

Ю. А. Хацринова, А. И. Хацринов

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ОТРАБОТАННОГО МОЛИБДЕН СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

*Ключевые слова: отработанный катализатор, молибден, кобальт, ИК-спектроскопия.**Изучены состав и свойства отработанного молибденсодержащего катализатора. Определен состав зеленых и синих гранул катализатора. Накоплен материал для разработки технологии разделения соединений молибдена и кобальта в отработанном катализаторе.**Keywords: spent catalyst, molybdenum, cobalt, infrared spectroscopy.**The composition and properties of the waste molybdenum catalyst. The composition of green and blue catalyst pellets. Accumulated material for the development of technologies for separation of molybdenum and cobalt compounds in the spent catalyst.*

Соединения кобальта и молибдена, в частности, их оксиды применяются во многих отраслях промышленности: химической, нефтехимической, металлургической и в машиностроении.

Объектом исследования в данной работе является катализатор (модифицированный ГО-70) процесса гидроочистки бензиновых, керосиновых, дизельных фракций и вакуумных газойлей от сераорганических примесей. Степень гидроочистки от сераорганических примесей на кобальтомолибденовых катализаторах оставляет не менее 99%. Катализатор представлял собой смесь гранул синего и зеленого цвета.

С целью получения информации об объекте исследования в работе был проведен дифференциально-термического, ИК-спектроскопического анализ зеленых и синих гранул отработанного кобальтомолибденного катализатора. Дифференциально-термический анализ проводили с помощью дериватографа ППЭ в интервале температур 20-1000°С при скорости нагрева 10 град/мин. Навеска образцов составила ~ 2 г. Точность определения весовых потерь  $\pm 0.5\%$ .

Кривые DTA синих и зеленых гранул различны. На кривой DTA зеленых гранул наблюдается два эндотермических максимума различной величины при температурах 120°С и 420°С, тогда как, на кривой DTA - один эндотермический максимум при температуре 130°С.

Образование эндоэффектов в интервале температур (100-160)°С на кривых DTA можно объяснить удалением адсорбционной влаги из исследуемых образцов в процессе нагревания.

Образование второго эндотермического эффекта на кривой DTA зеленых гранул можно объяснить удалением кристаллизационной воды из образца при температуре нагрева 400-430°С, количество которой можно определить по кривой TG.

Кривые TG синих и зеленых гранул в процессе нагревания различны и показывают уменьшение массы навески.

По полученным результатам дифференциально-термического анализа можно предположить следующее, что зеленые гранулы представляют собой кристаллогидрат, при нагревании которого происходит удаление кристаллизационной воды, сопровождающейся перестройкой структуры вещества.

Для подтверждения предположения, что зеленые гранулы представляют собой кристаллогидрат, был проведен ИК-спектроскопический анализ зеленых и синих гранул отработанного катализатора.

ИК-спектр зеленых гранул отработанного катализатора показал в области 3600-3200  $\text{см}^{-1}$  наличие ряда полос (3095, 3300, 3500) присущих валентным колебаниям О-Н и при 1630-1600  $\text{см}^{-1}$  полосы характерной для деформационного колебания Н-О-Н [1]. Тогда как ИК-спектр синих гранул в области 3600-3200  $\text{см}^{-1}$  имеет лишь одну широкую полосу, образование которой можно объяснить адсорбционной способностью вещества.

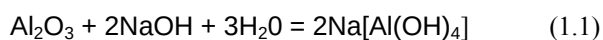
В области 1200-1000  $\text{см}^{-1}$  ИК-спектра зеленых гранул наблюдается полоса средней интенсивности, в ИК-спектре синих гранул она отсутствует.

Для объяснения данного явления было предложено провести нагрев зеленых и синих гранул при температурах 120, 350, 600°С в течении двух часов. При нагревании синих гранул при температурах 120, 350, 600°С никаких изменений в структуре не наблюдалось. Для зеленых видно, что при нагревании при температурах 120, 350, 600°С структура вещества изменялась, так, при температуре 350°С наблюдалась частичная аморфизация структуры и уменьшение интенсивности полосы в интервале 1100-950  $\text{см}^{-1}$ , при 600°С полоса полностью исчезла и структура вещества становилась полностью аморфной [1].

На основании полученных результатов дифференциально-термического и ИК-спектроскопического было сделано заключение, что зеленые гранулы представляют собой кристаллогидрат, который при нагревании с 400°С до 600°С полностью теряет воду. Потеря воды гранулами, характеризуется изменением цвета с зеленого на синий. Полученные данные соотносятся со свойствами соединений кобальта, в которых указывается на то, что в процессе нагревания на воздухе в интервале 400-600°С оксид кобальта (II) переходит в оксид кобальта (II,III) с изменением цвета оливково-зеленого на синий [2]. На основании этого факта нами разработана схема превращения соединений кобальта, полученных осаждением из раствора, при заданном температурном интервале в необходимые оксиды кобальта.

Отработанный катализатор представляет собой смесь синих и зеленых гранул, плохо растворимых в воде. На первом этапе синие и зеленые гранулы отделяются друг от друга, измельчаются и просеиваются через сито  $d=1$  мм. Далее отработанный катализатор сплавляется с гидроксидом натрия в массовом соотношении 1:6 и температуре  $330^{\circ}\text{C}$  при 120, 180, 240 минутах в электропечи SNOL 8.2 / 1100.

Условия проведения процесса: сплавляемый реагент, соотношение, температура были подобраны на основании физико-химических свойств компонентов состава катализатора:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MoO}_3$  и так далее. Так как основу катализатора представляет оксид алюминия (III) плохо растворимый в воде, то перевести его в растворенное состояние можно сплавлением со щелочами (гидроксидом натрия) с образованием растворимых в воде алюминатов:



Выбранная температура процесса -  $330^{\circ}\text{C}$  является температурой плавления гидроксида натрия и температурным барьером процесса возгонки оксида молибдена (VI) (возгонка оксида молибдена (VI) начинается свыше  $400^{\circ}\text{C}$ ) и образования молибдатов и алюминатов кобальта, плохо растворимых в воде.

Выбрав температуру процесса сплавления ( $330^{\circ}\text{C}$ ), теперь необходимо определить оптимальное время пребывания реагентов в печи для образования реакционноспособной массы. Для этого было решено провести обжиг плава при  $330^{\circ}\text{C}$  до установления его постоянной массы при различном времени нагрева (60, 120, 180, 240, 300 минут) в трех параллельных опытах. Результаты эксперимента приведены в таблице 1.1.

Зависимость изменения массы плава от времени нагрева показана на рисунке 1.1.

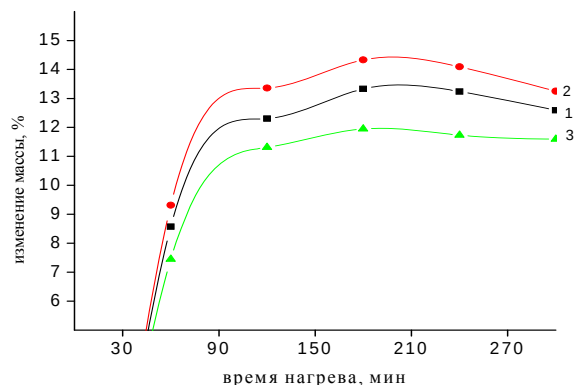
На основании полученных экспериментальных данных отработанный катализатор сплавляли с гидроксидом натрия в массовом соотношении 1:6 и температуре  $330^{\circ}\text{C}$  при 120, 180, 240 минутах в электропечи SNOL 8.2 / 1100. Результаты эксперимента приведены в таблице 1.2.

**Таблица 1.1 - Изменения массы плава от времени нагрева**

| Время нагрева, мин | Масса первого плава, г | Масса второго плава, г | Масса третьего плава, г | Изменение массы первого плава, % | Изменение массы второго плава, % | Изменение массы третьего плава, % |
|--------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| 30                 | 3.51                   | 3.51                   | 3.50                    | 0                                | 0                                | 0                                 |
| 60                 | 3.21                   | 3.18                   | 3.24                    | 8.57                             | 9.31                             | 7.44                              |
| 120                | 3.08                   | 3.04                   | 3.11                    | 12.29                            | 13.35                            | 11.30                             |
| 180                | 3.04                   | 3.01                   | 3.08                    | 13.33                            | 14.33                            | 11.94                             |
| 240                | 3.05                   | 3.02                   | 3.09                    | 13.23                            | 14.08                            | 11.73                             |
| 300                | 3.07                   | 3.05                   | 3.10                    | 12.58                            | 13.24                            | 11.58                             |

Из рис. 1.1 видно, что нагрев плава продолжительностью 60, 120, 180 минут характеризовался

уменьшением массы, однако, увеличение продолжительности нагрева до 240 минут привело к тому, что масса плава стала нарастать. При этом структура плава становилась все более разрыхленной.



**Рис. 1.1 - Зависимость изменения массы плава от времени нагрева: 1 – первый плав; 2 – второй плав; 3 – третий плав**

**Таблица 1.2 - Сплавление отработанного катализатора с гидроксидом натрия при различном времени**

| № плава | Время сплавления, т, мин | Реагенты сплавления           |                       | Плав, т, г |
|---------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------|------------|
|         |                          | Отработанный катализатор т, г | Гидроксид натрия т, г |            |
| 1       | 120                      | 0.50                          | 3.09                  | 3.36       |
| 2       | 120                      | 0.55                          | 3.37                  | 3.65       |
| 3       | 180                      | 0.50                          | 3.00                  | 3.29       |
| 4       | 180                      | 0.52                          | 3.11                  | 3.37       |
| 5       | 240                      | 0.51                          | 3.09                  | 3.45       |
| 6       | 240                      | 0.50                          | 3.00                  | 3.34       |

По результатам сплавления отработанного катализатора с гидроксидом натрия были получены следующие данные: при 120 минутах масса плава уменьшилась на 6.35 процентов, при 180 минутах на 6.92 процента и при 240 минутах на 4.48 процента от первоначальной. Следовательно, наименьшие потери при сплавлении отработанного катализатора с гидроксидом натрия будут наблюдаться при  $330^{\circ}\text{C}$  в течении 240 минут.

Полученные плавы растворили в воде ( $V=90$  мл), отфильтровали на вакуум-насосе от осадка серо-белого цвета. В образовавшихся растворах измерили pH среды. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.3.

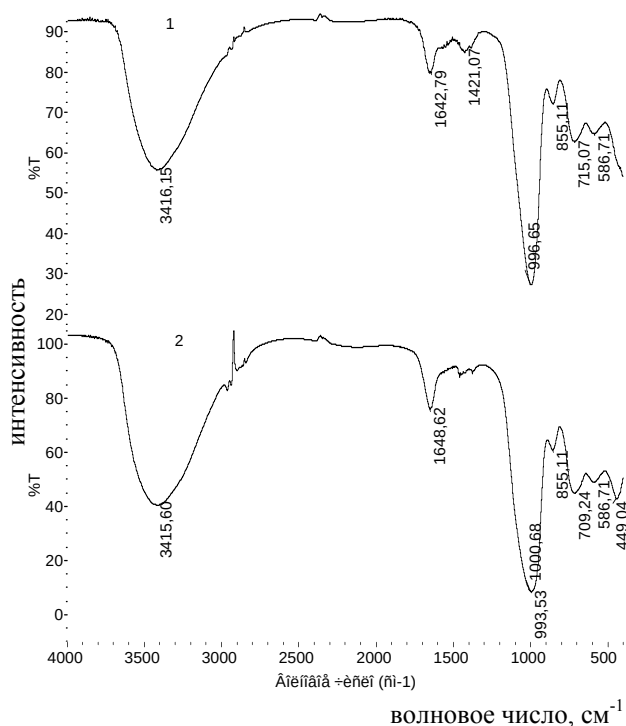
Из результатов таблицы следует, что при увеличении времени процесса сплавления, образуются плавы более разрыхленной структуры, которые легко подвергаются процессу растворения. При этом pH среды раствора повышается.

Для определения состава полученных осадков был снят их ИК-спектр (рис. 1.2). Из рисунка 1.2 видно, что данный спектр по сравнению с ИК-спектрами синих и зеленых гранул видоизменяется. Во-первых, уменьшается спектр полос кобальта и молибдена, на основании чего можно предполо-

жить, что данные металлы переходят в раствор. Вторых, в области  $1100-900\text{ см}^{-1}$  появляется интенсивная полоса, которую можно идентифицировать как полосу, характеризующую координационно-связанную воду с атомами металлов [5].

**Таблица 1.3 – Результаты растворения плава водой**

| № плава | Время сплавления, $\tau$ , мин | Масса осадка, $m$ , г | N раствора, |
|---------|--------------------------------|-----------------------|-------------|
| 1       | 120                            | 0.30                  | 13.52       |
| 2       | 120                            | 0.36                  | 13.43       |
| 3       | 180                            | 0.21                  | 13.64       |
| 4       | 180                            | 0.30                  | 13.51       |
| 5       | 240                            | 0.17                  | 13.72       |
| 6       | 240                            | 0.12                  | 13.81       |



**Рис. 1.2 – ИК-спектры нерастворимых осадков зеленых и синих гранул катализатора: 1- для зеленых гранул; 2 – для синих гранул**

Массовое соотношение реагентов (отработанный катализатор к гидроксиду натрия) было выбрано 1:6, что объясняется необходимостью образования нормальных молибдатов типа  $M_2MoO_4$ , также хорошо растворимых в воде.

Полученные плавы растворяют в воде ( $V=90$  мл) с последующим кипячением с 3% раствором пероксида водорода в течение 10 минут и отфильтровывают на вакуум-насосе от осадка серо-белого цвета. В полученных растворах измеряют pH среды.

Далее используют метод экстракции, извлекают из исследуемых растворов роданидные комплексы кобальта  $[Co(SCN)_n]^{n-}$  и молибдена  $[Mo(SCN)_n]^{n-}$ , образующиеся в присутствии роданида калия (KSCN) и хлорида олова (II) ( $SnCl_2$ ), и определяют содержание в них кобальта и молибдена.

Для совместной экстракции, используя свойства роданидных комплексов кобальта и молибдена, был подобран общий для них экстрагент – ацетон.

Предварительно, для совместного определения молибдена и кобальта в растворе строят градуировочные кривые смеси стандартных растворов молибдена и кобальта в присутствии роданида калия (KSCN) и хлорида олова (II) ( $SnCl_2$ ). Для построения градуировочных кривых смеси стандартных растворов молибдена и кобальта был использован диапазон длин волн  $400-670\text{ нм}$  фотоколориметра КФК-2. Из экспериментальных данных для смеси стандартных растворов определяют границы предельных концентраций для молибдена и кобальта, при которых методика их совместного определения не выполняется.

Далее, в исследуемых растворах, используя методику совместного определения и градуировочные кривые смеси стандартных растворов, определяют содержание в них кобальта и молибдена.

На основании полученных экспериментальных данных проводят расчет содержания молибдена и кобальта в исследуемых растворах.

Далее, к исследуемым растворам, содержащим роданидные комплексы кобальта и молибдена, небольшими порциями в объеме 1 мл добавляется 1М раствор гидроксида натрия, и измеряются значения pH растворов с помощью прибора pH-метра (pH-340).

После каждого выделения осадка, растворы фильтруют и снова добавляют 1М раствор гидроксида натрия до нового выделения осадка.

Добавление гидроксида натрия продолжается до полного осаждения кобальта и молибдена из раствора.

Из литературных данных было установлено, что осаждение гидроксида кобальта(II) начинается при  $Ph=7.8$  и завершается при  $Ph=10$  [3].

Для молибденовой кислоты литературные данные предела осаждения отсутствуют.

Затем, образовавшиеся осадки отделяют с помощью вакуум-насоса и высушивают при температуре  $\sim 130^\circ\text{C}$ .

Далее, в полученных осадках определяют состав методом ИК – спектроскопии и рентгенофлуоресценции.

Используя литературные данные свойств соединений молибдена и кобальта, подбирают условия перевода соединений молибдена и кобальта, полученных в результате осаждения, в необходимые нам оксиды.

В интервале температур  $270-310^\circ\text{C}$  происходит образование оксидов кобальта (II,III) из гидроксосоединений кобальта, тогда, как при температуре  $910-960^\circ\text{C}$  оксид кобальта (II,III) превращается в оксид кобальта(II) [2].

Для образования оксида молибдена (III) из соединений молибдена, полученных в результате осаждения, был выбран температурный интервал  $440-640^\circ\text{C}$ .

Объектом исследования в данной работе является катализатор (модифицированный ГО-70) процесса гидроочистки бензиновых, керосиновых,

дизельных фракций и вакуумных газойлей от сераорганических примесей. Степень гидроочистки от сераорганических примесей на кобальтомолибденовых катализаторах оставляет не менее 99% [4].

Катализатор гидроочистки имеет следующий химический состав, %:

- $\text{MoO}_3$  - 15,0-18,0;
- $\text{CoO}$  - 4,0 - 5,0;
- $\text{Na}_2\text{O}$  не более 0.08;
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не более 0.08;
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  все остальное

### Литература

1. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических соединений. – М.: Мир, 1991. – 411 с.

2. Химическая технология неорганических веществ: В 2 кн. Кн.2. Учеб.пособие / Т. Г. Ахметов, Р.Т. Порфирьева, Л.Г. Гайсин и др. – М.: Высш.шк., 2002. – 533 с.

3. Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. – Киев.: Изда-во АН Укр.ССР, 1955. – 328 с.

4. Хацринова Ю.А. Методика определения молибдена в продуктах реакции / Сб. матер. Открытого конкурса научных работ студентов и аспирантов им. Н.И.Лобачевского. – Казань, 2012: Издательство: Научный Издательский Дом. –С. 824с.

5. Хацринова Ю.А., Хацринов А.И. Способ разделения кобальта и молибдена в отработанных катализаторах // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т.15. №8. С.46-50.

---

© Ю. А. Хацринова – студ. КНИТУ, khatsrinova12@mail.ru; А. И. Хацринов - д.т.н., проф., зав. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ, khatsrinov@mail.ru.