УДК 661.877

Ю. А. Хацринова, А. И. Хацринов

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ключевые слова: молибденсодержащие катализаторы, структура, ИК-спектры, кристаллогидраты, регенерация.

Статья посвящена разработке схемы превращения соединений кобальта, полученных осаждением из раствора, при определенных температурах в оксиде кобальта. Это является основой для предложенной авторами методики регенерации молибденсодержащих катализаторов.

Keywords: molybdenum catalysts structure. IR spectra are hydrated regeneration.

The article is dedicated to develop a scheme for converting compounds of cobalt, prepared by precipitation from a solution at a certain temperature in the cobalt oxide. This is the basis for the proposed regeneration techniques authors molybdenum catalysts.

Введение

Молибденсодержащие катализаторы широко применяются в промышленности. Часто в этих катализаторах содержатся соединения кобальта. Для разработки эффективной технологии регенерации таких катализаторов необходимо изучить влияние в них соединений кобальта и молибдена. Этому и посвящена данная статья.

Экспериментальная часть

Отработанный катализатор гидроочистки ГО-70 представляет собой смесь синих и зеленых гранул, плохо растворимых в воде и имеет следующий химический состав, %:

- оксид молибдена (MoO_3) - 15,0-18,0;
- оксид кобальта (CoO) - 4,0 - 5,0;
- оксид натрия (Na_2O) не более 0.08;
- оксид железа (Fe2O3) не более 0.08;
- оксид алюминия (Al_2O_3) все остальное

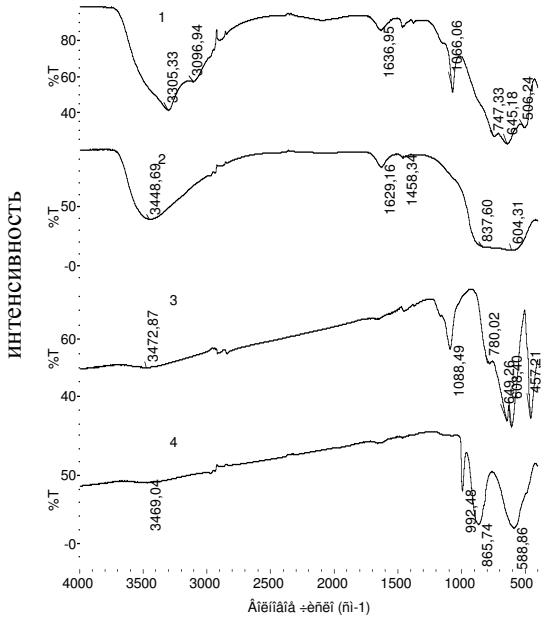
По результатам приведенными нами в статье [1], можно предположить следующее, что зеленые гранулы представляют собой кристаллогидрат, при нагревании которого происходит удаление кристаллизационной воды, сопровождающейся перестройкой структуры вещества.

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

Результаты ИК-спектроскопического анализа синих и зеленых гранул отработанного катализатора и входящих в его состав компонентов приведены на рисунке 1. Из рисунка 1 видно, что синие и зеленые гранулы отработанного катализатора имеют различный структурный состав.

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

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



волновое число, $см^{-1}$

Рис. 1 – ИК – спектр зеленых и синих гранул отработанного катализатора и входящих в его состав компонентов: 1 – зеленый отработанный катализатор; 2 – синий отработанный катализатор; 3 – оксид алюминия (III); 4 – оксид молибдена (VI)

Для объяснения данного явления было предложено провести нагрев зеленых и синих гранул при температурах 120, 350, 600°С в течении двух часов. ИК-спектры данных образцов приведены на рисунке 2 для синих гранул и на рисунке 3 для зеленых.

Из рис. 2 видно, что при нагревании синих гранул при температурах 120, 350, 600°С никаких изменений в структуре не наблюдалось. Для зеленых же гранул из рисунка 3 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 $см^{-1}$, при 600° С полоса полностью исчезла

и структура вещества становилась полностью аморфной [3].

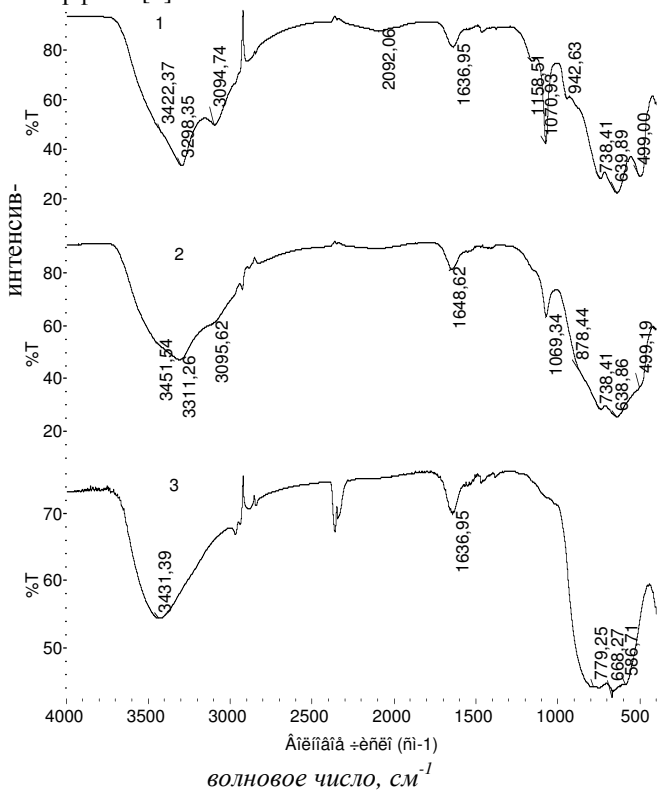


Рис. 2 – ИК-спектры зеленых гранул при различном времени нагрева: 1 – при 120° С; 2 – при 350° С; 3 - 600° С

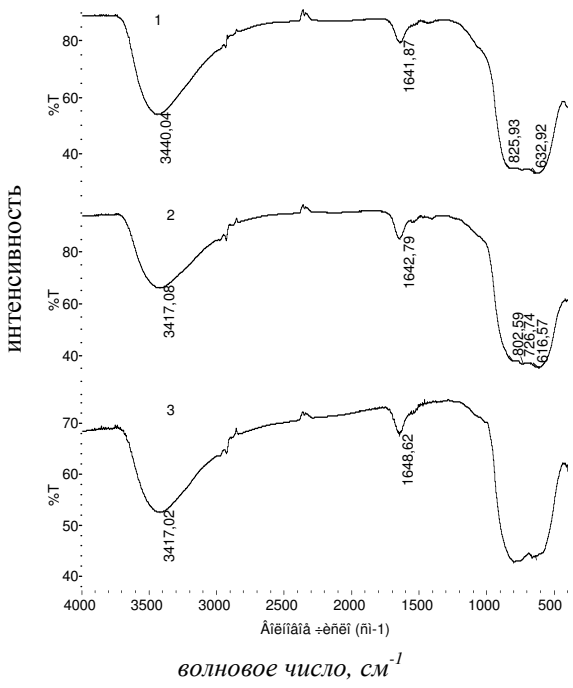


Рис. 3 – ИК-спектры синие гранул отработанного катализатора при различном времени нагрева: 1 – при 120° С; 2 – при 350° С; 3 - 600° С

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 предлагается схема превращения соединений кобальта, полученных осаждением из раствора, при заданном температурном интервале в оксиды кобальта.

Выбрав температуру процесса сплавления (330°С), необходимо определить оптимальное время пребывания реагентов в печи для образования реакционноспособной массы. Для этого было решено провести обжиг плава при 330° С до установления его постоянной массы при различном времени нагрева (60, 120, 180, 240, 300 минут) в трех параллельных опытах. Зависимость изменения массы плава от времени нагрева показана на рисунке 4 [4].

Из рисунка 4 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.

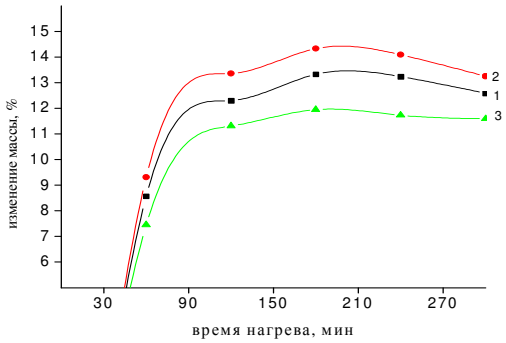


Рис. 4 - Зависимость изменения массы плава от времени нагрева: 1 – первый плав; 2 – второй плав; 3 – третий плав

На основании полученных экспериментальных данных отработанный катализатор сплавили с гидроксидом натрия в массовом соотношении 1:6 и температуре 330°С при 120, 180, 240 минутах в электропечи. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

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° С в течении 240 минут.

Таблица 1 - Сплавление отработанного катализатора с гидроксидом натрия при различном времени

№ плава	Температура сплавления, t°C	Время сплавления, τ, мин	Реагенты сплавления		Плав, m, г
			Отработанный катализатор m, г	Гидроксид натрия m, г	
1	330	120	0.5054	3.0909	3.3677
2		120	0.5561	3.3715	3.6597
3		180	0.5035	3.0083	3.2906
4		180	0.5282	3.1170	3.3714
5		240	0.5115	3.0925	3.4507
6		240	0.5045	3.0040	3.3436

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 таблицы 2.

Таблица 2 - Результаты растворения плава водой

№ плава	Температура сплавления, t°C	Время сплавления, τ, мин	Объем воды, v, мл	Масса осадка, m, г	PH раствора, моль/л
1	330°C	120	90	0.3081	13.52
2		120		0.3698	13.43
3		180		0.2135	13.64
4		180		0.3018	13.51
5		240		0.1756	13.72
6		240		0.1236	13.81

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

В результате анализа вышеприведенных данных предлагается следующая методика регенерации катализатора

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°C при 120, 180, 240 минутах в печи.

Условия проведения процесса: сплавляемый реагент, соотношение, температура были подобраны на основании физико-химических свойств компонентов состава катализатора: Al_2O_3, CoO, 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:

$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_20 = 2Na[Al(OH)_4].$$

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

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 серобелого 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. [5].

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 нм фотоколориметра. 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.

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

После каждого выделения осадка, растворы фильтруют и снова добавляют 1М раствор гидроксида натрия до нового выделение 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 [4].

Для молибденовой кислоты литературные данные предела осаждения отсутствуют.

Затем образовавшиеся осадки отделяют с помощью вакуум-насоса и высушивают при температуре ~ 130°С.

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

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°С происходит образование оксидов кобальта (II,III) из гидроксосоединений кобальта, при температуре 910-960°С 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°С [6].

Литература

1. Перельман Ф.М. Молибден и вольфрам / Ф.М. Перельман, А.Я. Зворыкин - М.: Наука. 1968. – 140с.
2. Химическая технология неорганических веществ: В 2 кн. Кн.2. Учебное пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Порфирьева, Л.Г. Гайсин и др. – М.: Высш..шк., 2002. – 533с.
3. Хацринова Ю.А., Хацринов А.И. Способ разделения кобальта и молибдена в отработанных катализаторах // Вестник Казанского технологического университета. Т.15. №8; 2012. С.46-50с.
4. Хацринова Ю.А., Хацринов А.И. Исследование состава отработанного молибден содержащего катализатора // Вестник Казанского технологического университета.Т.15.№8; 2013. С.46-50с.
5. Хацринова Ю.А. Методика определения молибдена в продуктах реакции / Сборник материалов Открытого конкурса научных работ студентов и аспирантов им. Н.И.Лобачевского. – Казань, 2012. Издательство: Научный Издательский Дом. – С. 824.
6. Хацринова Ю.А., Хацринов А.И. Разделение соединений кобальта и молибдена // Vydáno Publishing House «Education and Science», Frýdlanská 15/1314, Praha 8 Spolu s DSP SHID, Berdianskaja 61 Б, Dnepropetrovsk Materiály IX mezinárodní vědecko - praktická conference «Vědecký průmysl vropského kontinentu– 2013». - Díl 28. Biologické vědy.Chemie a chemická technologie.: Praha. Publishing House Education and Science» s.r.o - 104 stran, 2013. С.95-99с.

© **Ю. А. Хацринова** – студ. каф. ТНВиМ КНИТУ, khatsrinova12@mail.ru; **А. И. Хацринов** - д.т.н., профессор, зав. каф. ТНВиМ КНИТУ, khatsrinov@mail.ru.

.