

Извлечение и вторичное использование компонентов отработанных катализаторов является приоритетным направлением в химической промышленности в связи с развитием ресурсосберегающих и безотходных технологий. Вопросы утилизации и рекуперации катализаторов дегидрирования непредельных и ароматических углеводородов особенно актуальны в связи с тем, что объемы отработанных катализаторов ежегодно возрастают и в настоящее время только на ОАО «Нижекамскнефтехим» количество их достигает 340 - 360 т в год. Железокалиевые катализаторы используются в многотоннажном процессе получения изопрена путем дегидрирования изоамиленов по двухстадийной схеме [1-5]. В состав катализаторов, помимо оксидов железа входят в качестве активаторов и промоторов такие ценные компоненты, как молибден и церий. Ранее нами была показана возможность рекуперации молибдена из отработанного катализатора дегидрирования изоамиленов в изопрен [6]. Следует отметить, что самыми дорогостоящими компонентами в составе железокалиевого катализатора являются соединения церия, содержание которых в пересчете на CeO_2 достигает до 15% масс. и составляет около 70 % себестоимости катализатора, что делает извлечение соединений церия из отработанных катализаторов экономически выгодным. В лабораторных условиях нами была отработана технология извлечения церия из катализатора дегидрирования изоамиленов в изопрен. Целью настоящей работы являлось установление химического состава и исследование свойств полученного из отработанного катализатора церий-содержащего продукта.

Экспериментальная часть Для извлечения церия был использован отработанный железокалиевый катализатор, проработавший на установке дегидрирования изоамиленов в изопрен в ОАО «Нижекамскнефтехим» до необратимой потери своей каталитической активности. Рентгенофлуоресцентный анализ образцов проводили в соответствии с [7] по ГОСТ 28033-89 на рентгеновском спектрометре «СУР-02 Реном ФВ» фирмы ЗАО НТЦ «Экспертцентр». Источником излучения являлась рентгеновская трубка с Rh-анодом, максимальное напряжение 50 kV. Предел допускаемой аппаратурной погрешности составлял $\pm 1,5$ %. Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на синхронном термоанализаторе STA-409 PC Luxx (фирма «Netzsch», Германия) при непрерывном нагреве образцов на воздухе от 25 до 1100 °C при скорости нагрева 10 °C/мин. Съёмки термического анализа с инфракрасной спектроскопией газов проводили на базе STA-449 и ИК-Фурье спектрометра TENSOR™ -27 Bruker Optics, позволяющих синхронизировать исследования, происходящие одновременно в твердой и газовой фазах, в соответствии с ASTM E2105-00(2010). Летучие компоненты, выделяющиеся во время программного нагревания, регистрировали при соответствующем изменении массы до 0,01 % массы пробы. Распределение частиц по размерам определяли с помощью лазерного микроанализатора частиц Mastersizer-2000 (фирма «Malvern»,

Великобритания). Технология, применяемая в лазерном определителе частиц, основана на принципе анализа дифракционной картины и позволяет определять распределение размеров частиц от 0,02 до 2000 мкм. Насыпную плотность определяли в соответствии с ГОСТ 16190-70. За результат испытания принимали среднее значение из двух параллельных измерений, расхождение между которыми не превышало 0,100 г/см³. Суммарная погрешность результата измерения составляла 0,06 г/см³ при доверительной вероятности, равной 0,95. Потерю массы при прокаливании (п.п.п.) определяли в соответствии с ГОСТ 26318.14-84. Полученные результаты

Полученные в результате извлечения из отработанного катализатора церий-содержащие продукты были высушены при температуре 90 0С до постоянной массы, после чего определены насыпная плотность и потери при прокаливании. Продукты извлечения, предположительно оксалат церия, представляют собой легкие мелкодисперсные порошки белого цвета. Характеристики церий-содержащих продуктов, полученных по разработанной технологии, представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристики церий-содержащих растворов

Шифр образца	Насыпная плотность, г/см ³	п.п.п., %	Содержание CeO ₂ , % масс.
Э-1	0,745	53,00	14,32
Э-2	0,748	53,12	14,37
Э-3	0,749	53,05	14,44
Э-4	0,747	53,09	14,37
Э-5	0,760	53,55	14,50

На рисунке 1 приведено характерное для полученных порошков распределение частиц по размерам, из которого видно, что гранулометрический диапазон распределения частиц лежит в интервале от 1 мкм до 70 мкм. Следует также отметить очень узкий диапазон распределения - 95 % всех частиц имеет размеры в интервале от 1 до 15 мкм. Однородность распределения частиц в данном случае чрезвычайно важна, так как дисперсность влияет на формирование каталитической фазы при получении катализаторов дегидрирования [8].

Рис. 1 – Кривая распределения частиц по размерам церийсодержащего продукта

Для изучения чистоты просушенные продукты были прокалены в муфельной печи при 850 0С и проанализированы методом рентгенофлуоресцентного анализа. Согласно данным, представленным в таблице 2, образцы после прокаливании содержали в своем составе диоксида церия 98,50÷98,83 %, оксида железа III 0,65÷0,99 % и оксида кальция 0,48÷0,64%, что свидетельствует о достаточно высокой чистоте получаемого продукта и сходимости опытов по извлечению.

Таблица 2 – Результаты определения химического состава церий-содержащих продуктов

Шифр образца	Химический состав, % масс.	Fe ₂ O ₃	CeO ₂	CaO
Э-1	0,65	98,83	0,52	
Э-2	0,97	98,52	0,51	
Э-3	0,99	98,53	0,48	
Э-4	0,90	98,60	0,50	
Э-5	0,86	98,50	0,64	

С целью определения состава и термических свойств церий-содержащий продукт, высушенный при температуре 90 0С до постоянной массы, был исследован методами ДСК и ДТА в атмосфере аргона. Полученные термоаналитические зависимости и анализ температурных эффектов представлены на рис. 2 и в табл. 3.

Рис. 2 - Термоаналитические кривые нагревания церийсодержащего продукта

Из рисунка видно, что температурно-программированный нагрев сопровождается появлением на кривой ДТА четырех эндотермических эффектов, обусловленных термодесорбцией физически и химически связанной воды, выделением углекислого газа и полным разложением продукта до оксида в интервалах температур 117,200, 370,394,3, 394,3,531,5 и 531,5,639,2 °С с общей потерей массы 53,86 масс %. В инертной атмосфере разложение оксалата церия протекает по схеме: дегидратация до 405 °С и разложение до оксида до температуры 800 °С, тогда как в присутствии кислорода CeO_2 образуется уже при 300-400 °С [8-9].

Таблица 3 – Результаты анализа данных ДТА церийсодержащего продукта

Температурные интервалы °С	Потеря массы в интервале температур, Δm , %	фактическая %	расчетная %	ммоль	ммоль
117,200	24,34	1,35	24,84	1,36	370,394,3
370,394,3	29,52	0,64	28,15	0,67	394,3,531,5
531,5,639,2					

Первый сложный эффект с эндоминимумом при 161 °С характеризует удаление физически адсорбированной (до 100 °С) и химически связанной воды (117,200 °С). В связи с тем, что осадок был предварительно высушен при 90 °С до постоянной массы, можно предположить, что физически адсорбированная вода практически полностью удалена. Поэтому убыль массы в этом интервале температур можно отнести за счет удаления гидратной воды. На данном этапе образец теряет 24,34 масс %, что соответствует 1,35 ммоль H_2O на 100 мг осадка. Исходя из предположения, что церийсодержащий продукт представляет собой десятиводный оксалат церия, на основании данных термического анализа, был рассчитан фактический состав продукта. По данным рентгенофлуоресцентного анализа, в прокаленном осадке содержится 98,83% масс. диоксида церия, следовательно, в 100 мг осадка будет содержаться 98,83 мг соли церия, или 0,136 ммоль $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, соотношение между количеством соли церия и количеством удаленной воды составляет $0,136:1,35 = 1:10$ моль /моль, это доказывает, что состав соли представляет собой десятиводный оксалат церия. Следующие эндоэффекты с минимумами при 410, 503, 584 °С обуславливают разложение оксалата церия до оксида церия с выделением углекислого газа, на данном этапе образец теряет 29,52 масс %, или 0,67 ммоль CO_2 . После разложения остается диоксид церия, масса которого соответствует 47,48 % масс., или 0,26 ммоль CeO_2 на 100 мг осадка. Таким образом, из 1 моля $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при термическом разложении образуется 1,9 или ≈ 2 моля диоксида церия. Как видно из данных, представленных на рисунке 2 и в таблице 3, термическое поведение в инертной атмосфере продукта, полученного из отработанного катализатора дегидрирования ЖКД, не противоречит литературным данным [8-9] и соответствует составу десятиводного оксалата церия (III). Таким образом, с использованием методов термогравиметрии, дифференциально-сканирующей калориметрии, рентгенофлуоресцентного анализа доказано, что полученный в результате осаждения продукт представляет собой десятиводный оксалат церия,

содержащий не менее 98% масс. основного вещества. Полученный оксалат церия можно использовать как самостоятельный товарный продукт и как исходный компонент при приготовлении катализаторов ЖКД, поскольку примеси, содержащиеся в нем, не являются каталитическими ядами процесса дегидрирования изоамиленов в изопрен.