

УДК 549.461, 549.461, 546.654

DOI: 10.15372/ChUR2019193

Лантансодержащие катализаторы гидропереработки: новые возможности сырьевого обеспечения производства

А. Р. ОСИПОВ, В. А. БОРИСОВ, С. С. СИГАЕВА, Д. А. ШЛЯПИН, А. В. ЛАВРЕНОВ

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН,
Омск (Россия)**E-mail: dysprozii666@gmail.com*

Аннотация

Исследован процесс фторирования оксида лантана фторидом аммония. Из всех известных редкоземельных элементов оксид лантана наиболее часто используется в качестве стабилизирующего компонента катализатора, в том числе в реакции гидрирования гетероатомных соединений бионефти. Термодинамические и термogrавиметрические исследования указывают на многостадийность процесса фторирования La_2O_3 фторидом аммония. Установлено, что кинетика реакции достаточно точно описывается кинетическим уравнением “сокращающейся сферы” с энергией активации, равной 33.65 кДж/моль. Рентгенофазовый анализ кристаллической фазы после фторирования показал, что помимо основного продукта LaF_3 образуются примеси комплексных фторидов состава $(\text{NH}_4)_3\text{La}_2\text{F}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_3\text{LaF}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: фторирование, оксид лантана, катализатор крекинга

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) – важная и неотъемлемая часть многих современных технологий. Применение их в сплавах и соединениях может определить производительность сложных инженерных систем: автомобильные каталитические нейтрализаторы, катализаторы нефтепереработки, производство и полировка стекла, керамика, постоянные магниты, металлургические добавки и сплавы, а также люминофоры, мониторные панели, радиолокационные и рентгеновские усиливающие пленки [1–4].

Как в свободном, так и в оксидном состоянии РЗЭ активно исследуются в качестве структурных и электронных промоторов для улучшения активности, селективности и термической стабильности катализаторов [5–8].

Как отмечается в обзоре [9], оксид лантана La_2O_3 может выступать эффективным стабилизатором для никелевого или медного активного компонента катализатора гидродеоксигенации. В качестве катализаторов гидродеоксигенации также исследовали системы La-Ni-Mo-B [10].

Применение катализаторов, содержащих драгоценные и редкие элементы, осложняется их дезактивацией в процессе эксплуатации: уносом активного компонента, зауглероживанием. Некоторые процессы дезактивации развиваются таким образом, что не позволяют регенерировать катализатор, поэтому для извлечения РЗЭ из отработанных катализаторов требуется подбор и изучение различных методов их переработки.

Актуален и вопрос поиска источников сырьевых баз для получения РЗЭ. Мировой рынок соединений РЗЭ монополизирован Китаем, что вынуждает другие страны создавать и развивать собственные источники добычи и производства этих редких элементов. В качестве перспективных источников могут быть рассмотрены чулуконская руда [11] с содержанием оксидов РЗЭ до 6 мас. % и отработанный катализатор крекинга (ОКК) [12].

Известны различные методы для обработки сырья с высоким содержанием РЗЭ (≥ 3 мас. %), в том числе обработка серной кислотой при 155–230 °С [13], щелочное вскрытие с гидроксидом натрия при 140 °С [14], обжиг с карбонатом

натрия при 900 °С и с фторидом натрия при 800–825 °С [15]. Для поиска оптимальной технологии переработки необходимо понимание химизма взаимодействия отдельных компонентов и смеси в целом с перерабатываемым материалом. По большей части, соединения РЗЭ в руде содержатся в форме их оксидов. В качестве одного из материалов для извлечения РЗЭ (в частности, лантана) из сырья перспективно использовать фторид аммония [12]. NH_4F коммерчески доступен и не представляет особой опасности для окружающей среды. Образующийся фторид лантана легко может быть отделен, а затем переведен в оксид с высокой степенью чистоты, что важно при его дальнейшем использовании в качестве компонента катализатора гидрирования.

Основа переработки ОКК лежит в последовательном разделении основных компонентов катализатора: SiO_2 , Al_2O_3 и La_2O_3 [12]. Диоксид кремния при длительном нагревании с фторидом аммония сублимируется в виде $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Для более детального изучения возможности переработки ОКК необходимо понимание и исследование промежуточных процессов, проходящих в реакционной системе в момент фторирования.

Цель настоящей работы – исследование кинетики процесса взаимодействия оксида лантана с фторидом аммония (NH_4F) с целью получения чистого компонента для последующего использования в качестве стабилизирующего компонента катализатора гидрирования гетероатомных соединений бионефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбран оксид лантана (квалификации “х. ч.”) – наиболее широко применяемый оксид РЗЭ при создании каталитических систем. Кинетические исследования проводили в алюминиевом реакторе в диапазоне температур 100–130 °С с шагом в

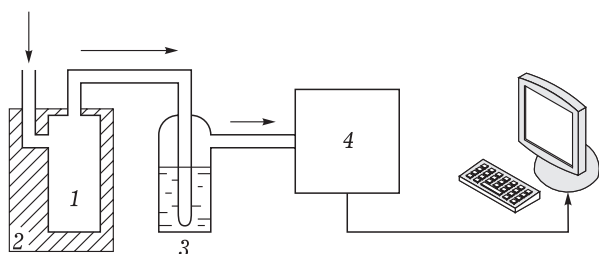


Рис. 1. Схема установки каталитических исследований процесса фторирования оксида лантана фторидом аммония: алюминиевый реактор (1), печь (2), склянка Дрекселя (3), хроматограф (4).

10 °С. Количество выделяющегося аммиака оценивали хроматографическим методом. Реакционную систему, состоящую из La_2O_3 и двукратного избытка NH_4F (квалификации “х. ч.”), тщательно перемешивали и помещали в реактор (рис. 1). Реактор в течение 10 мин продували аргоном со скоростью 40 мл/мин для удаления избытка воздуха, таким образом реакция протекала в атмосфере аргона. Выходящую из алюминиевого реактора газовую смесь пропускали через склянку Дрекселя, заполненную порошкообразным NaOH (квалификации “х. ч.”) для связывания избытка воды и фтороводорода. Далее анализируемая газовая смесь поступала в хроматограф для определения количества выделяющегося аммиака.

Динамические кривые линеаризовывались для определения степени превращения при помощи базовых моделей кинетических зависимостей твердофазных реакций [16]. Последующий расчет энергии активации проводился по уравнению Аррениуса.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, диапазон углов 2θ 5–70°, шаг 0.05°) при комнатной температуре и атмосферном давлении. Результаты экспериментов обрабатывали с помощью пакета программ PowderCell 2.4 и WINFIT 1.2.1. Фазовый состав исходных и полученных соединений устанавливали путем индиферирования порошковых рентгенограмм образцов по аналогии с теоретическими дифрактограммами. Для РФА фторированный образец готовили путем прокалывания смеси оксида лантана с фторидом аммония при 250 °С в течение 3 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный оксид лантана анализировали методом РФА для идентификации кристаллической фазы.

Видно (рис. 2), что используемый в работе оксид лантана однофазный: все пики на дифрактограмме соответствуют фазе оксида лантана (III) (номер карты 000-22-0369).

Для установления вероятностной последовательности реакции фторида аммония с оксидом лантана (III) на начальной стадии исследования проведен термодинамический анализ в диапазоне 300–1000 К, доказывающий принципиальную возможность протекания химического взаимодействия [17]. Также осуществлены термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференци-

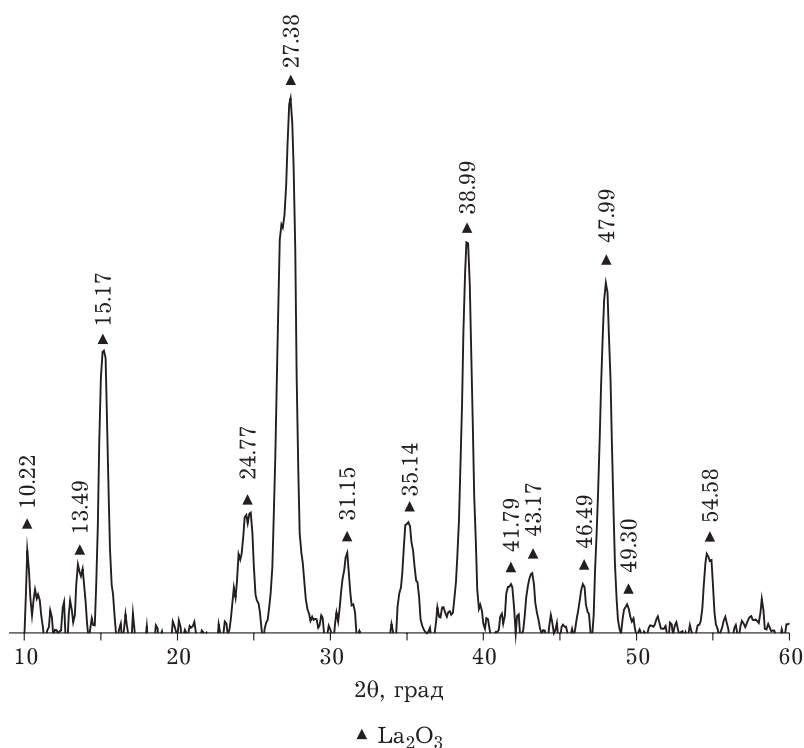


Рис. 2. Дифрактограмма исходного образца оксида лантана.

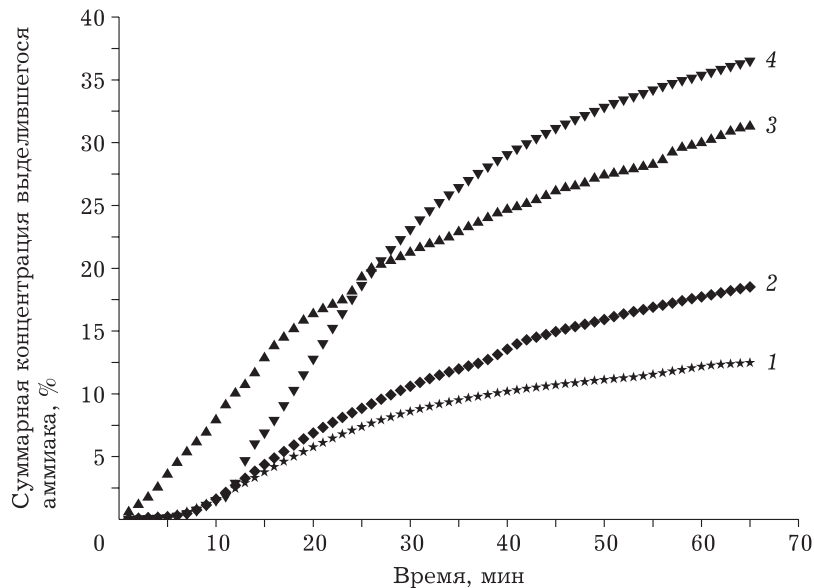
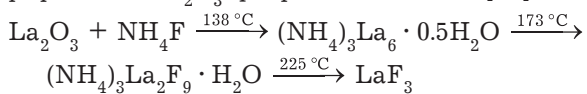


Рис. 3. Суммарная динамика выделения аммиака при температуре реакции, С°: 100 (1), 110 (2), 120 (3), 130 (4).

альная сканирующая калориметрия (ДСК), описанные в [17]. Можно представить следующую последовательность протекания реакции фторирования La_2O_3 фторидом аммония [17]:



Анализ кинетических кривых проводили с целью установления кинетической модели твердофазного взаимодействия La_2O_3 и NH_4F по предложенной методике.

На рис. 3 представлены кинетические кривые суммарной динамики выделения аммиака от времени. Математическая обработка эксперимен-

тальных данных взаимодействия оксида лантана с фторидом аммония была проведена по шести уравнениям: сокращающейся сферы, Яндера, Кранка–Гинстлинга–Броунштейна, Валенси–Картера, анти-Яндера и анти-Валенси–Картера. Применимость представленных уравнений определяли по максимальному коэффициенту корреляции зависимостей $k = f(\alpha, \tau)$ [16, 18, 19, 20]. На основании полученных зависимостей процент наибольшей линейзации (коэффициенты корреляции 0.95–0.98) зависимости степени превращения от времени при различных температурах для процесса фторирования оксида лантана (III) фторидом аммония соответствовал модели “сокращающейся сферы”. Далее была выведена зависимость степени превращения оксида лантана (α) от времени (τ , с) и температуры (T , К):

$$\alpha = 1 - \left(1 - 65.4e^{-\frac{33650}{8.314T}\tau} \right)^3 \quad (1)$$

Использование модели “сокращающейся сферы” позволило прийти к следующим выводам: энергия активации процесса равна 33.65 кДж/моль, лимитирующая стадия процесса – скорость химической реакции.

Оксид лантана в смеси с NH_4F прокачивали при 250 °С в течение 3 ч и далее подвергали рентгенофазовому анализу с целью идентификации образовавшихся компонентов.

Согласно результатам РФА (рис. 4), синтезированный образец трехкомпонентный: интенсивные пики области малых углов 2θ и пики в об-

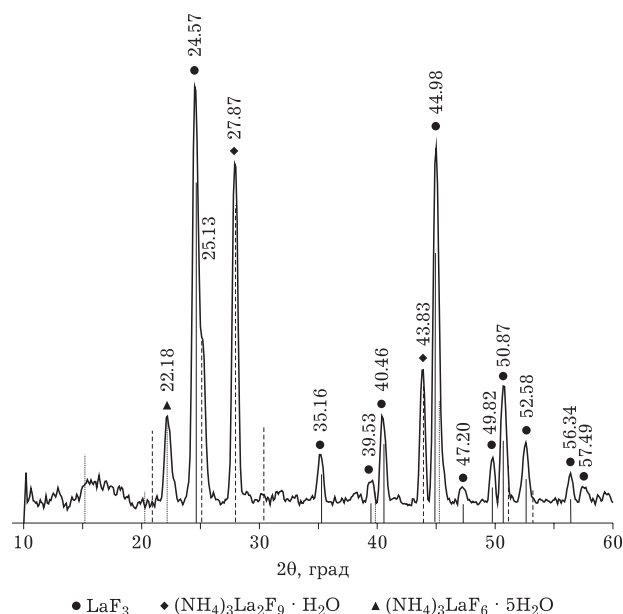


Рис. 4. Дифрактограмма образца, полученного в результате взаимодействия оксида лантана с фторидом аммония при 250 °С.

ласти больших углов 2θ на дифрактограмме соответствуют фазе LaF_3 (номер карты 000-08-0461), остальные пики соответствуют $(\text{NH}_4)_3\text{LaF}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_3\text{La}_2\text{F}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (номер карт 000-46-0079 и 000-28-0071 соответственно). Трехкомпонентный состав системы объясняет несовпадение теоретических и практических данных по уменьшению масс, наблюдаемого в ходе ТГА [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс фторирования оксида лантана фторидом аммония с целью определения кинетических особенностей их взаимодействия. Показано, что кинетика реакции описывается уравнением “сокращающейся сферы” с энергией активации процесса, равной 33.65 кДж/моль. Определена зависимость степени превращения оксида лантана от времени в температурном диапазоне 100–130 °С. Рентгенофазовый анализ конечной смеси указывает на наличие в кристаллической фазе помимо LaF_3 комплексных фторидов состава $(\text{NH}_4)_3\text{LaF}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_3\text{La}_2\text{F}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Работа выполнена в рамках государственного задания ЦНХТ ИК СО РАН в соответствии с программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг. по направлению V. 46, номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А19-119061490025-0.

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП “Национальный центр исследования катализаторов” Института катализа СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Swift T. K., Moore M. G., Rose-Glowacki H. R., Sanchez E. The economic benefits of the North American rare earths industry // *Rare Earth Technology Alliance*. 2014. Vol. 1. P. 817–824/
- Goonan T. G. Rare earth elements – end use and recyclability // *Scientific Investigations Report*. 2011. Vol. 5094. P. 1–12.
- Webster D. E. 25 Years of catalytic automotive pollution control: a collaborative effort // *Top. Catal.* 2001. Vol. 16. P. 33–38.
- Yung Y., Bruno K. Low rare earth catalysts for FCC operations: features including high zeolite and matrix stability and high accessibility architecture characterise a family of low rare earth FCC catalysts // *Petroleum Technology Quarterly* // 2012. Vol. 17, No. 1. P. 17–19.
- Trovarelli A., de Leitenburg C., Boaro M., Dolcetti G. The utilization of ceria in industrial catalysis // *Catal. Today*. 1999. Vol. 50, № 2. P. 353–367.
- Alonso E., Sherman A. M., Wallington T. J., Everson M. P., Field F. R., Roth R., Kirchain R. E. Evaluating Rare Earth Element Availability: A Case with Revolutionary Demand from Clean Technologies // *Environ. Sci. Technol.* 2012. Vol. 46, No. 6. P. 3406–3414.

- 7 Hatch G. P. Dynamics in the global market for rare earths // *Elements*. 2012. Vol. 8, No. 5. P. 341–346.
- 8 Vogt E. T. C., Weckhuysen B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis // *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44, No. 20. P. 7342–7370.
- 9 Arun N., Sharma R. V., Ajay K. Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development // *Energy Procedia*. 2015. Vol. 48. P. 240–255.
- 10 Яковлев В. А., Быкова М. В., Хромова С. А. Проблемы стабильности никельсодержащих катализаторов гидродеоксигенации продуктов пиролиза биомассы // *Катализ в пром-сти*. 2012. № 4. С. 48–66.
- 11 Merrit R. R. High temperature methods for processing monazite: I. Reaction with calcium chloride and calcium carbonate // *Less-Common Met.* 1990. Vol. 166, No. 2. P. 197–210.
- 12 Borisov V. A., Rozhkov N. N., Ponyatova S. S., Bogdanova A. O., Adeeva L. N., Krugley A. O. The recovery of rare earth concentrate from spent cracking catalyst // *AIP Conf. Proc.* 2019. Vol. 2141. P. 020025-1–020025-7.
- 13 Welt M. A., Smutz M. Processing methods of monazite sands // *JOM*. 1960. Vol. 19. P. 321–328.
- 14 Abdel-Rehim A. M. An innovative method for processing Egyptian monazite // *Hydrometallurgy*. 2002. Vol. 67. P. 9–17.
- 15 Doyle F. M., Duyvesteyn S. Aqueous processing of minerals, metals and materials // *Miner. Met. Mater. Soc.* 1992. Vol. 45, No. 4. P. 46–54.
- 16 Кнотько А. В., Пресняков И. А., Третьяков Ю. Д. *Химия твердого тела*. М.: Академия, 2006. 304 с.
- 17 Osipov A. R., Borisov V. A., Sigaeva S. S., Smorokov A. A., Kiselev A. D. Study of the interaction of lanthanum, neodymium and gadolinium oxides with ammonium fluoride // *AIP Conf. Proc.* 2019. Vol. 2143. P. 020039-1–020039-5.
- 18 Borisov V. A., D'yachenko A. N., Kraidenko R. I. Mechanism of reaction between cobalt (II) oxide and ammonium chloride // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 57, No. 7. P. 923–926.
- 19 Borisov V. A., D'yachenko A. N., Kraidenko R. I. Reaction of ammonium chloride with the copper (II) sulfide and oxide, and identification of the reaction products // *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. Vol. 81, No. 7. P. 1430–1433.
- 20 Osipov A. R., Kiselev A. D., Kraidenko R. I., Borisov V. A. A study on the interaction of manganese dioxide with ammonium chloride // *AIP Conf. Proc.* 2019. Vol. 2141. P. 020023–020028.