

УДК 66.074.7; 542.924

*К. Досумов, Д.Х. Чурина, Е.М. Тулибаев

Центр физико-химических методов исследования и анализа
Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы*Email: dossumov50@mail.ru**Оксидные катализаторы окисления ксилола**

Исследованы полиоксидные гранулированные катализаторы на основе переходных и редкоземельных металлов для окислительного превращения ксилола кислородом воздуха. Определено влияние состава и концентрации активной фазы оксидных катализаторов: Cu-Mn-Ln, Cu-Mn-Ce и Cu-Mn-Nd на направление реакции окисления о-ксилола. Найдено, что наибольшей активностью характеризуется Cu-Mn-Ce катализатор при концентрациях: меди – 3,0 %, марганца – 3,0 %, церия – 1,0 %.

Ключевые слова: катализатор, ксилол, окисление, активность, кислород.

K. Dossumov, D.H. Churina, E.M. Tulibaev
Oxide catalysts for oxidation of xylene

Polioxide granulated catalysts based on transition and rare earth metals for oxidative conversion of xylene by oxygen have been investigated. It was defined the effect of the composition and concentration of the active phase of oxide catalysts: Cu-Mn-Ln, Cu-Mn-Ce and Cu-Mn-Nd on the o-xylene oxidation. It was found that the Cu-Mn-Ce catalyst has the highest activity at the concentrations of metals: copper – 3.0%, manganese – 3.0%, cerium – 1.0%.

Keywords: catalyst, xylene, oxidation, activity, oxygen.

Қ. Досымов, Д.Х. Чурина, Е.М. Төлебаев
Ксилолды тотықтыратын оксидті катализаторлар

Полиоксидті түйіршіктелген тасымалдағыштарға құрамында сирек кездесетін және ауыспалы металдар негізіндегі катализаторлар ксилолды тотықтырғышқа айналдыру үшін зерттелді. О-ксилолды тотықтыру реакциясының бағытына Cu-Mn-Ln, Cu-Mn-Ce и Cu-Mn-Nd металл оксидтерінің катализаторларының белсенді фазаларының концентрациясы мен құрамының әсері анықталды. Мыс – 3,0 %, марганец – 3,0 %, церий – 1,0 %-тік концентрациядағы Cu-Mn-Ce катализаторы ең жоғары белсенділік көрсетті.

Түйін сөздер: катализатор, ксилол, тотықтыру, белсенділік, оттегі.

Введение

Следы органических растворителей в отходящих газах промышленных производств представляют угрозу для экологии и здоровья. Анализ публикаций по адсорбционно-каталитической очистке выбросных газов предприятий от примесей токсичных органических растворителей за последние 10 лет показал, что в Казахстане такие исследования практически не проводятся. Решением этих проблем занимаются крупнейшие международные фирмы и корпорации [1-5]. По оценкам специалистов содержание токсичных примесей в воздухе городов превышает пре-

дельно допустимые нормы в десятки раз, а локальные выбросы в промышленных центрах - в сотни раз. Для решения экологических проблем использование композиционных материалов в настоящее время определяет инновационное лидерство. В этой связи разработка научных основ и технологий приготовления новых сорбентов-катализаторов, обладающих уникальными физико-химическими свойствами, которые открывают большие перспективы для очистки выбросных газов от токсичных примесей, в частности от органических растворителей, является актуальной. Доступные технологии обезвреживания следов токсичных органических примесей

- каталитическое сжигание, вторичное сгорание, адсорбция и абсорбция. Каталитическое сжигание отличается от других технологий, поскольку обеспечивает полное окисление органики и поэтому широко используется в промышленности [6-9].

Летучие органические соединения, являющиеся воздушными загрязнителями с неблагоприятным медицинским воздействием, играют ключевую роль в формировании тропосферного озона и других окислителей в атмосфере. Бензол, толуол и ксилолы (известные как БТК) среди этих загрязнителей. БТК связаны с интенсивным движением в городских территориях и использованием органических растворителей и промышленных красок [1]. Среди различных технологий, позволяющих управлять газообразной эмиссией, адсорбция на пористых монолитных углеродистых аэрогелях весьма перспективна, т.к. она предлагает возможность восстановления ценных органических соединений. Однако микропористая структура адсорбентов должна быть тщательно оптимизирована, чтобы гарантировать и соответствующую адсорбционную способность и легкий процесс регенерации для восстановления загрязнителя и адсорбентов без потери их адсорбционных свойств. Для удаления БТК из потоков газа следует использовать адсорбирующие слоистые колонки, позволяющие обеспечить хорошее время контакта между адсорбентом и загрязнителем и снижение низкого давления через слой [5]. Это достигается при помощи монолитных адсорбентов, таких как монолитные углеродистые аэрогели (МУА). Это новый пористый углерод, чья сетевая структура сформирована связанными наноразмерными основными частицами. Микропоры находятся в пределах основных частиц, а мезопоры – в структуре межчастицы, что позволяет управлять концентрацией микропор и мезопор. Это является одним из преимуществ углеродистых аэрогелей, как пористых углеродистых материалов. Кроме того, они могут быть получены с высокой степенью чистоты и в форме монолитов, бусинок, порошков или тонких пленок. Эти уникальные свойства делают их многообещающими материалами для применения в адсорбции и катализе.

Адсорбционно-каталитический способ очистки отходящих газов от токсичных органических примесей [10, 11] основан на циклическом осуществлении процесса очистки в две по-

следовательные стадии. На первой стадии цикла происходит предварительное накопление за счет адсорбции и/или хемосорбции имеющихся в очищаемом газе токсичных примесей в слое катализатора. Вторая стадия цикла заключается в окислении адсорбированных в слое катализатора токсичных примесей, которое происходит при пропускании через слой катализатора воздуха, нагретого до температуры, выше характерной температуры начала глубокого окисления адсорбированных примесей. Этот способ обеспечивает высокую степень очистки отходящих газов с низкими исходными концентрациями примесей, при этом он существенно менее энергоемок по сравнению с другими. В то же время энергозатраты при проведении второй стадии цикла достаточно велики.

Таким образом, эффективное использование энергии при предварительном нагреве слоя катализатора до характерной температуры окисления адсорбированных примесей кислородом и прекращение нагрева по достижении этой температуры приводят к тому, что энергозатраты на осуществление очистки газов в целом значительно ниже, чем при использовании известных способов. На стадии окисления образуются нетоксичные вещества, такие, например, как диоксид углерода, молекулярный азот, пары воды и др., которые выбрасывают в атмосферу вместе с кислородсодержащим газом, а также происходит освобождение и реокисление активной поверхности катализатора.

Анализ литературных данных послужил основой для разработки новых адсорбентов и катализаторов для очистки от токсичных органических соединений. На первом этапе был произведен подбор углеродсодержащих (шунгит, саксаул) адсорбентов для адсорбции модельного вещества – ксилола. Настоящая статья посвящена второй стадии - разработке катализаторов для глубокого окисления ксилола кислородом воздуха.

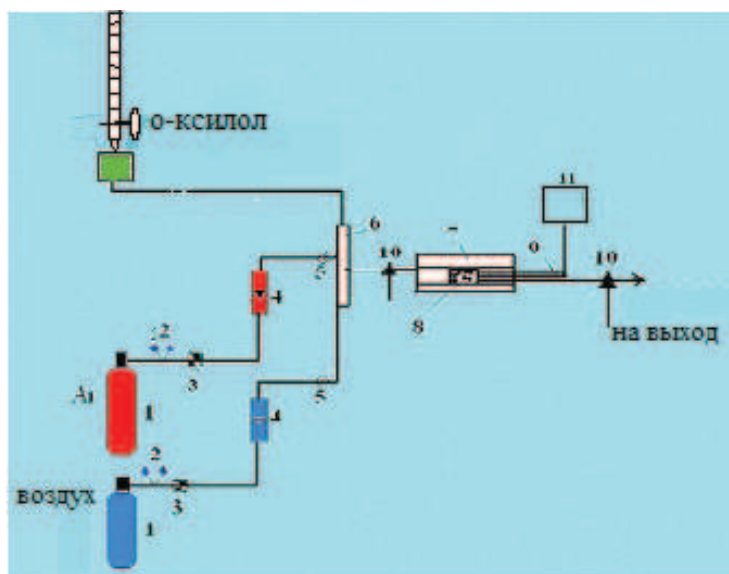
Эксперимент

Реакция окислительного превращения модельного вещества – ксилола кислородом воздуха исследовалась в проточной каталитической лабораторной установке (рисунок 1) на гранулированных нанесенных катализаторах в интервале температур 350-600°C, при объемных скоростях

400-1200 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Соотношение ксилол:воздух варьировалось в пределах от 6:3 до 3:3. Объем катализатора, нанесенного на шариковый носитель, составлял 2 мл.

Установка состоит из реактора (8), системы обогрева (7), смесителя (6) и контрольно-измерительных приборов. Воздух подается из бал-

лона, а ксилол с помощью дозирующего насоса в реометры (4), затем в смеситель, после чего смесь ксилола с воздухом поступает в реактор с катализатором (8). Температура измерялась в слое катализатора с помощью хромель-алюмелевых термопар на приборе КСП-3. Отбор пробы проводился до и после катализатора (10).



1 – Газовый баллон; 2 – Манометр; 3 – Вентиль тонкого регулирования; 4 – Ротаметр;
5 – Кран; 6 – Смеситель; 7 – Система обогрева; 8 – Катализатор; 9 – Термопара;
10 – Отборники проб до и после катализатора, 11 – КСП-3.

Рисунок 1 – Установка для окисления ксилола

Конструирование катализаторов с различной активной фазой, нанесенных на шариковый носитель

Конструирование катализаторов с различной активной фазой на основе оксидов никеля, марганца, меди, их бинарных смесей, а также при модифицировании редкоземельными элементами проводилось при нанесении их на шариковые носители различными методами. Катализаторы были приготовлены и исследованы в реакции полного окисления модельного вещества – о-ксилола. Лучший катализатор был промотирован оксидами редкоземельных металлов: церием, лантаном и неодимом. Катализаторы испытывали при температуре 300°C, объемной скорости – 1200 ч⁻¹, объем катализатора 2 мл, скорость подачи ксилола – 150 г/м³. Разработа-

ны новые составы оксидных катализаторов на основе переходных металлов.

Гранулированные катализаторы готовили путем пропитки из нитратных растворов по влагоемкости с последующей сушкой при 150°C в течение 2 часов и прокалкой при 600°C 4 часа в атмосфере воздуха. Метод приготовления катализаторов на гранулированном носителе включает следующие основные стадии:

- предварительная сушка носителей;
- определение их влагоемкости;
- проведение прокалики носителя;
- нанесение активной фазы на носитель методами совместной и последовательной пропитки;
- сушка и прокалка катализаторов;
- восстановление в водороде приготовленного катализатора.

В качестве носителя использовали сферическую окись алюминия диаметром 2,5 мм, удельная поверхность по БЭТ – 160 м²/г, насыпная плотность 0,88 кг/л.

Результаты и обсуждение

Первым этапом было приготовление монооксидных катализаторов: Ni-, Cu- и Mn. Катализаторы испытывали при температуре 300°C, объемной скорости – 1200 ч⁻¹, объем катализатора 2 мл, скорость подачи ксилола – 150 г/м³. Среди исследованных оксидов никеля, меди и марганца, наилучшим по активности оказался медный катализатор. Его активность в реакции полного окисления о-ксилола – 83 %, в то время как у никелевого катализатора – 69%, а у марганцевого – 78%.

Далее были приготовлены бинарные оксидные катализаторы: Ni-Cu, Cu-Mn и Mn-Ni. Среди них наибольшая активность (98%) характерна для Cu-Mn. Следующим этапом варьирования состава активной фазы оксидных катализаторов было модифицирование лучшего биоксидного катализатора оксидами редкоземельных металлов: церием, лантаном и неодимом. Лучший катализатор Cu-Mn был промотирован оксидами Ce, La и Nd. Из синтезированных новых составов оксидных катализаторов на основе переходных и редкоземельных металлов Cu-Mn-Ln, Cu-Mn-Ce и Cu-Mn-Nd наибольшую активность проявил Cu-Mn-Ce – катализатор.

Таким образом, приготовлены оксидные катализаторы с заданными свойствами путем варьирования состава активной фазы на основе металлов переменной валентности - Ni, Mn, и Cu и модифицирующих добавок редкоземельных элементов – Ce, La, Nd. Наибольшей активностью среди монооксидов характеризуется медный катализатор (83 %), среди биметаллических – Cu-Mn (98%). Модифицирование наиболее активного Cu-Mn биметаллического катализатора редкоземельными элементами Ce, La, Nd способствует усилению его активности. Макси-

мальную активность (100%) в реакции полного окисления о-ксилола проявил Cu-Mn-Ce – катализатор. Варьирование способа приготовления и состава активной фазы позволило синтезировать высокоэффективные катализаторы.

Таблица 1 – Сравнительная активность катализаторов полного окисления о-ксилола при условиях: Т – 300°C, объемная скорость кислорода – 1200 ч⁻¹, объем катализатора 2 мл, скорость подачи ксилола – 150 г/м³

Катализаторы	Активность, %
Ni	69
Cu	83
Mn	78
Ni-Cu	87
Cu-Mn	98
Mn-Ni	91
Cu-Mn-Ce	100
Cu-Mn-La	100

Исследование влияния концентрации составляющих металлов на активность Cu-Mn-Ce – катализаторов

Наиболее активный Cu-Mn-Ce – катализатор был испытан при варьировании концентрации меди. На рисунке 2 приведена зависимость активности Cu-Mn-Ce – катализаторов при различных температурах от концентрации меди в катализаторе. Как следует из данных рисунка 2, максимальная активность Cu-Mn-Ce – катализаторов во всем изученном интервале температур (150-350°C) наблюдается при концентрации меди в катализаторе, равной 3,0 %. Так при 150°C активность Cu-Mn-Ce – катализатора составляет при концентрации Cu-0,5% – 21, Cu-1% – 27, Cu-2% – 38, Cu-3% – 39%; при 200°C: Cu-0,5% – 62, Cu-1% – 73, Cu-2% – 78, Cu-3% – 81%; при 300°C: Cu-0,5% – 98, Cu-1% – 99, Cu-2% – 100, Cu-3% – 100%; при 350°C: Cu-0,5% – 100, Cu-1% – 100%.

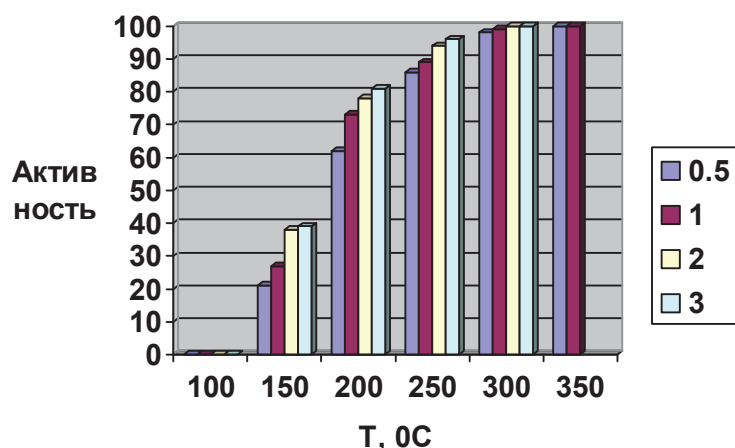


Рисунок 2 – Зависимость активности Cu-Mn-Ce – катализаторов при различных температурах от концентрации меди в катализаторе при объемной скорости газа 1200 ч⁻¹, скорость подачи о-ксилола 150 г/м³

Как показано выше, наибольшую активность (100%) в реакции глубокого окисления о-ксилола кислородом воздуха проявил Cu-Mn-Ce – катализатор при концентрации меди, равной 3,0 %. Далее был исследован Cu-Mn – катализатор, содержащий 3,0 % меди при изменении концентрации марганца в пределах: 1,0; 3,0 и 5,0 %. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнительная активность Cu-Mn катализаторов полного окисления о-ксилола при изменении концентрации марганца при условиях: Т – 300°C, объемная скорость кислорода – 1200 ч⁻¹, объем катализатора 2 мл, скорость подачи ксилола – 150 г/м³

Cu-Mn- катализаторы	Активность, %
Содержание Mn в катализаторе, %	
1,0	74
3,0	98
5,0	96

Исследование варьирования содержания марганца в Cu-Mn – катализаторах показало, что оптимальной концентрацией марганца, при которой наблюдается максимальная активность Cu-Mn-катализаторов является 3,0 %.

Далее изучалось влияние изменения концентрации церия в пределах: 0,5; 1,0 и 2,0 % в Cu-Mn-Ce катализаторах, содержащих 3,0 % меди и 3,0 % марганца (таблица 3).

Как следует из полученных результатов (таблица 3), наибольшей активностью характеризуется Cu-Mn-Ce катализатор при содержании церия 1,0%.

Таким образом, определено влияние состава активной фазы оксидного катализатора на направление реакции окисления о-ксилола. Наиболее активным из исследованных оксидов никеля, меди и марганца оказался медный катализатор (83 %), активность никелевого катализатора (69%), а марганцевого (78%).

Таблица 3 – Сравнительная активность Cu-Mn-Ce катализаторов полного окисления о-ксилола при изменении концентрации церия при условиях: Т-300°C, объемная скорость кислорода – 1200 ч⁻¹, объем катализатора 2 мл, скорость подачи ксилола – 150 г/м³

Cu-Mn-Ce катализаторы	Активность, %
Содержание Ce в катализаторе, %	
0,5	90
1,0	100
2,0	98-100

Среди биоксидных катализаторов: Ni-Cu, Cu-Mn и Mn-Ni наибольшей активностью (98%) характеризуется Cu-Mn.

Модифицирование биоксидных катализаторов редкоземельными элементами еще более повышает их активность. Так, максимальную

активность (100%) при глубоком окислении о-ксилола кислородом воздуха проявил Cu-Mn-Ce – катализатор.

Изучение варьирования концентрации составляющих активной фазы Cu-Mn-Ce – катализаторов позволило установить условия проявления максимальной активности реакции глубокого окисления о-ксилола: концентрация меди в катализаторе – 3,0 %, марганца – 3,0 %, церия – 1,0 %. В дальнейших исследованиях рассматривался Cu-Mn-Ce – катализатор такого состава.

Заключение

Разработаны составы и способы синтеза катализаторов на шариковых носителях для окислительного превращения о-ксилола кислородом воздуха.

Найдены новые составы активных катализаторов на основе переходных и редкоземельных металлов Cu-Mn-Ln, Cu-Mn-Ce и Cu-Mn-Nd, среди которых наиболее активен Cu-Mn-Ce катализатор.

Определена зависимость активности Cu-Mn-Ce катализатора от концентрации составляющих. Показано, что при содержании меди – 3,0%, марганца – 3,0 %, церия – 1,0 % в температурном интервале 150-350°C Cu-Mn-Ce катализаторы проявляют максимальную активность в глубоком окислении о-ксилола кислородом воздуха.

100% глубокое окисление ксилола на Cu-Mn-Ce катализаторе достигается при T – 150-350°C, объемной скорости воздуха до 1200 ч⁻¹, при концентрации ксилола в воздушной смеси – 150 г/м³.

Литература

- 1 Fairren-Jimenez D., Carrasco-Marrin F., and Moreno-Castilla C. Adsorption of Benzene, Toluene, and Xylenes on Monolithic Carbon Aerogels from Dry Air Flows // American Chemical Society, Langmuir. – 2007. – Vol. 23. – P. 10095-10101.
- 2 Lorimier C., Subrenat A., Le Coq L. and Le Cloirec P. Adsorption of toluene onto activated carbonfibre cloths and felts: application to indoorair treatment // Environmental Technology. – 2005. – Vol. 26. – P. 1217-1230.
- 3 Lebiguea C.J., Andriantsiferana C., Krou N'G., Ayrat C., Mohamed E., Wilhelmay A-M, Delmas H.i, Le Coq L., Gerente C., Smith K. M., Pullket S., Fowler G.D., Graham N.J.D. Application of sludge-based carbonaceous materials in a hybrid water treatment process based on adsorption and catalytic wet air oxidation // Journal of Environmental Management. – 2010. – Vol. 9. – P. 2432-2439.
- 4 Chianga H.L., Huangb C.P., Chiangc P.C., Youd J.H. Effect of metal additives on the physico-chemical characteristics of activated carbon exemplified by benzene and acetic acid Adsorption //Carbon. – 1999. – Vol. 37. – P. 1919-1928.
- 5 Lillo-Rordenas M.A., Cazorla-Amoror D., Linares-Solano A. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations // Carbon. – 2005. – Vol. 43. – P. 1758-1767.
- 6 Ming-Yen Wey, Wen-Yi Yang, and Hsing-Chung Huang, Jyh-Cherng Chen. Catalytic Oxidation of Organic Compounds in Incineration Flue Gas by a Commercial Palladium Catalyst // Journal of the Air & Waste Management Association. – 2002. – Vol. 52. – P. 198-207.
- 7 Керженцев М.А., Рогов В.А., Кириченко О.А. Исследование адсорбционных характеристик нанесенных оксидных катализаторов по отношению к органическим соединениям, присутствующим в газовых выбросах // В сб.: Дисперсные системы в природоохранных технологиях. – Минск, 1991. – С. 48-59.
- 8 Власенко В.М., Чернобровец В.Л., Курилец Я.П. Изучение сорбционно-каталитической очистки газов от эпихлоргидрина на оксиднохромовом и кобальтхромовом катализаторах // Журн. прикл. химии. – 1999. – №7. – С.1142-1147.
- 9 Трошина В.А. Разработка и исследование марганецалюмокальциевых катализаторов для процессов дожигания органических примесей в выбросных газах: автореф. канд. тех. наук: 05.17.01. – Москва, 2003. – 23 с.
- 10 Пат. США 4234549, МПК В 01 D 53/42.
- 11 Пат. - 97108848/12; заяв.: 1997.05.21; опубл.: 2000.04.20. Изобретение Российская Федерация. Способ очистки газов от токсичных примесей / Загоруйко А.Н.; Носков А.С.; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова РАН.

References

- 1 Fairren-Jimenez D., Carrasco-Marrin F., and Moreno-Castilla C. Adsorption of Benzene, Toluene, and Xylenes on Monolithic Carbon Aerogels from Dry Air Flows. [Adsorbsiya benzola, toluola i ksilolov na monolitnih ugolnih aerogelyah iz suhih vozdushnih potokov]. American Chemical Society, Langmuir, 2007, 23. P. 10095-10101.
- 8 Lorimier C., Subrenat A., Le Coq L. and Le Cloirec P. Adsorption of toluene onto activated carbonfibre cloths and felts: application to indoorair treatment. [Adsorbsiya toluola na aktivirovannoi uglevolokonnoi tkani i voiloke: primenenie dlya obrabotki vnutri doma]. Environmental Technology, 2005, 26. P. 1217-1230.

- 3 Lebiguea C.J., Andriantsiferana C., Krou N'G., Ayrat C., Mohamed E., Wilhelmay A-M, Delmas H.i, Le Coq L., Gerente C., Smith K. M., Pullket S., Fowler G.D., Graham N.J.D. Application of sludge-based carbonaceous materials in a hybrid water treatment process based on adsorption and catalytic wet air oxidation. [*Primenenie osadka na osnove uglerodsoderzhashih materialov v gibrinom processe ochistki vodi na osnove adsorbsii i kataliticheskogo okisleniya vlazhnim vozduhom*]. Journal of Environmental Management, 2010, 9. P. 2432-2439.
- 4 Chianga H.L., Huangb C.P., Chiange P.C., Youd J.H. Effect of metal additives on the physico-chemical characteristics of activated carbon exemplified by benzene and acetic acid Adsorption [*Vliyanie metallicheskih dobavok na fiziko-himicheskie harakteristiki aktivirovannogo ugleroda obrabotannogo adsorbtsiei benzola i uksusnoi kisloti*]. Carbon, 1999, 37. P. 1919–1928.
- 5 Lillo-Rordenas M.A., Cazorla-Amoror D., Linares-Solano A. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations. [*Povedenie aktivirovannogo ugleroda s razlichnim raspredeleniem razmera por i poverhnostnimi kislorodnimi gruppami pri adsorbtsii benzola i toluola pri nizkikh koncentraciyah*]. Carbon, 2005, 43. P.1758–1767.
- 6 Ming-Yen Wey, Wen-Yi Yang, and Hsing-Chung Huang, Jyh-Cherng Chen. Catalytic Oxidation of Organic Compounds in Incineration Flue Gas by a Commercial Palladium Catalyst [*Kataliticheskoe okislenie organicheskikh soedinenii pri szhiganii dimovih gazov na kommercheskom palladievom katalizatore*]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2002, 52. P. 198-207.
- 7 Kerzhensev M.A., Rogov V.A., Kirichenko O.A. Study of adsorption characteristics of supported oxide catalyst for organic compounds existing in exhaust gases. [*Issledovanie adsorbtsionnih harakteristik nanesennih oksidnih katalizatorov po otnosheniyu k organicheskim soedineniyam prisutstvuyushim v gazovih vibrosah*]. In digest: Disperse systems in environment protection technologies. Minsk, 1991. P. 48-59.
- 8 Vlasenko V.M., Chernobrivets V.L., Kurilets Ya.P. Study of sorption-catalytic purification of gases from epychlorhydrine over Cr oxide and Co-Cr catalysts. [*Izuchenie sorbtsionno-katalyticheskoi ochistki gazov ot epihlorgidrina na oksidnohromovom i kobalthromovom katalizatorah*]. Journ. Prikl. Khimii – Journal of Applied Chemistry, 1999, 7. P.1142-1147.
- 9 Troshina V.A. Design and study of Mn-Al-Ca catalysts for the process of burning of organic impurities in exhaust gases: author's Ph.D. thesis. [*Razrabotka i issledovanie marganetsalumokaltsievykh katalizatorov dlya dozhiganiya organicheskikh primesei v vibrosnih gazah: avtoreferat kand. disser*]. 05.17.01. Moscow, 2003. 23 p.
- 10 Pat. USA 4234549, МПК B 01 D 53/42. [Pat. SShA 4234549, МПК B 01 D 53/42].
- 11 Pat. - 97108848/12; declared: 1997.05.21; published: 2000.04.20. Patent of Russian Federation. The method of gases cleaning from toxic impurities. [*Sposob ochistki gazov ot toksichnykh primesei*]. Zagoruiko A.N., Noskov A.S.; the applicant and the patentee G.K.Boreskov Institute of Catalysis RAS.