

УДК 542.943.7; 547.533

К. ДОСУМОВ, А. К. УМБЕТКАЛИЕВ, З. Т. ЖЕКСЕНБАЕВА,
А. Т. ДУЙСЕНБАЕВА, С. Ж. ИСМАТУЛЛАЕВА

ГЛУБОКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТОЛУОЛА НА ПОЛИОКСИДНОМ НИКЕЛЬ-МЕДНО-ХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Представлены результаты глубокого окисления толуола на Ni-Cu-Cr катализаторе, нанесенном на носитель 2%Ce/ θ -Al₂O₃. Показано, что полиоксидный Ni-Cu-Cr катализатор, нанесенный на 2%Ce/ θ -Al₂O₃, в реакции окисления толуола при объемной скорости 5 тыс. ч⁻¹, температуре 450–500 °C и содержании толуола в исходной смеси воздуха, равном 320 мг/м³, обеспечивает 98,5% превращение толуола до CO₂.

В настоящее время охрана окружающей среды от вредных выбросов промышленных предприятий и автотранспорта остается актуальной проблемой.

Среди методов очистки вредных выбросов промышленных предприятий термокатализическая очистка отходящих газов находит все более широкое распространение [1–6].

К основным вредным выбросам промышленных предприятий (мебельный цех, лакокрасочное производство, кабельное предприятие, производство медицинских препаратов, полиграфическое предприятие и др.) относятся толуол, ксиол, стирол, этилацетат, бутилацетат, изобутанол, формальдегид, ацетон, этанол и др., которые оказывают сильное токсическое воздействие на живой организм.

Катализаторы на основе платиновых металлов обладают высокой активностью при низких температурах, долговечностью, термостойкостью и способностью работать устойчиво при высоких объемных скоростях.

В условиях дефицита и высокой стоимости металлов платиновой группы возникает необходимость разработки новых подходов к созданию высокоэффективных полиоксидных катализаторов, не содержащих благородных металлов, способных проявлять высокую термостабильность, ядоустойчивость и устойчивость при длительных сроках эксплуатации.

В настоящее время важной задачей является создание катализаторов газоочистки, не содержащих благородных металлов или содержащих их в малых количествах. Один из перспективных путей решения этой проблемы – возможное использование палладиевых катализаторов с малым содержанием металла или катализаторов на основе смешанных оксидов.

Катализатор готовился методом капиллярной пропитки смешанных водных растворов азотно-кислых солей металлов на оксид алюминия с последующей сушкой при 180–200 °C (4–5 ч) и прокаливанием при 600 °C (1–1,5 ч) в атмосфере воздуха. В качестве носителя использовался гранулированный θ -Al₂O₃ (S=100 м²/г), модифицированный 2%Ce, образующий поверхностный перовскит CeAlO₃, устойчивый до 1100 °C [7].

Активность катализатора определяли в реакции окисления толуола, который зачастую присутствует в промышленных газовых выбросах. Испытание катализатора Ni-Cu-Cr / 2%Ce/ θ -Al₂O₃ проводили при объемной скорости W=5000 ч⁻¹, в интервале температур 250–500 °C и концентрации толуола 320 мг/м³.

Содержание толуола до и после катализатора определяли на хроматографе «Кристалл 2000М» с пламенно-ионизационным детектором с капиллярной колонкой длиной 50 м.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 представлены результаты влияния температуры на степень окисления толуола на Ni-Cu-Cr / 2%Ce/ θ -Al₂O₃ катализаторе.

Как следует из рис. 1, по мере повышения температуры от 250 до 400 °C степень окисления толуола возрастает от 73,7 до 97,5% соответственно. Наиболее глубокое окисление толуола (до 98,5%) наблюдалось при температуре 450–500 °C.

В табл. 1 представлена зависимость степени окисления толуола от объемных скоростей на Ni-Cu-Cr/2%Ce/ θ -Al₂O₃ катализаторе при различных температурах.

Как видно, с увеличением объемной скорости от 5000 до 15000 ч⁻¹ степень окисления толуола уменьшается от 98,5 до 89,3% соответственно.

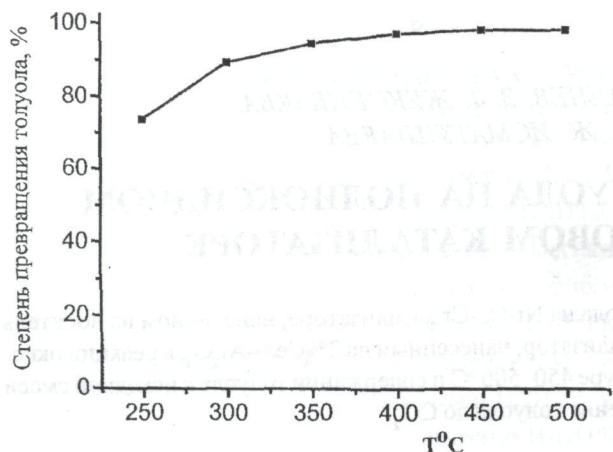


Рис. 1. Зависимость степени окисления толуола от температуры на $\text{Ni-Cu-Cr} / 2\% \text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе при объемной скорости 5 тыс. ч^{-1}

Таблица 1. Влияние температуры и объемной скорости на степень превращения толуола на $\text{Ni-Cu-Cr} / 2\% \text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе, где толуол в исходной смеси воздуха составляет 320 мг/м³

T, °C	Степень превращения толуола (α), %, при объемной скорости, тыс. ч^{-1}		
	5	10	15
250	73,7	81,0	82,1
300	89,5	85,7	83,8
350	94,7	90,5	85,7
400	97,5	91,5	89,3
450	98,5	93,5	89,3
500	98,5	95,2	89,3

Таким образом, на $\text{Ni-Cu-Cr}/2\% \text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 450–500 °C и объемной скорости 5 тыс. ч^{-1} степень превращения толуола до CO_2 достигает 97,5–98,5%.

В табл. 2 представлены результаты определения фазового состава исходного $2\% \text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Ni-Cu-Cr катализаторов на $2\% \text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, после приготовления ($T_{\text{прогрева}} = 600$ °C, 1 ч) и длительного прогрева (до 5 ч) на воздухе при повышении температуры от 600 до 1200 °C. В $2\% \text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, так же как в носителе, присутствуют рефлексы для $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и CeO_2 (количественную оценку проводили по рефлексам 2,31; 1,74; 1,91 соответственно).

На рис. 2 представлена зависимость интенсивности рефлекса CeO_2 (1,91 Å), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1,74 Å), $\text{Ni}(\text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$ (1,43 Å) и величин поверхности от температуры прогрева на воздухе катализатора $\text{Ni-Cu-Cr}/2\% \text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На рентгенограммах $\text{Ni-Cu-Cr}/2\% \text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, прогретого при 600 °C, кроме фаз CeO_2 , $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$,

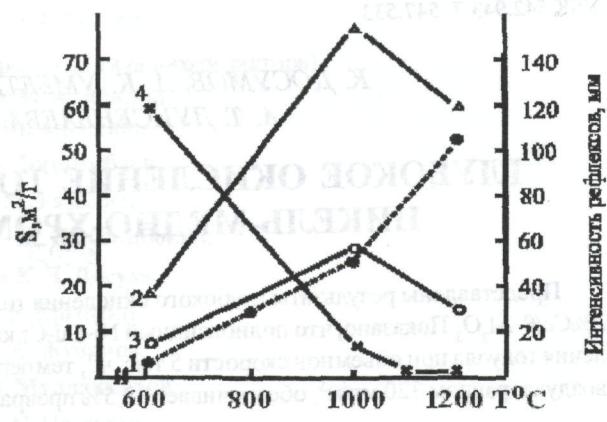


Рис. 2. Зависимость интенсивности рефлекса CeO_2 (1,91 Å), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1,74 Å), $\text{Ni}(\text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$ и величин поверхности от температуры прогрева на воздухе катализатора $\text{Ni-Cu-Cr}/2\% \text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. 1 – $\text{Cu}(\text{Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$ (рефлекс 1,43 Å); 2 – относительное содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рефлекс 1,74 Å); 3 – относительное содержание CeO_2 (рефлекс 1,91 Å); 4 – поверхность

наблюдаются интенсивные рефлексы для CuO и менее интенсивные для NiO . По мере прогрева $\text{Ni-Cu-Cr}/2\% \text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора происходит не только кристаллизация CeO_2 , но и начиная с 1000 °C резко увеличивается содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. За счет этого процесса по мере прогрева общая поверхность катализатора значительно уменьшается. Процесс кристаллизации CeO_2 идет в меньшей степени из-за малого содержания церия (только в носителе).

Таким образом, по данным РФА в процессе синтеза катализатора после прогрева при 600 °C на поверхности носителя зафиксировано наличие кристаллов CeO_2 и рентгеноаморфных кластеров ($d=20\text{--}100$ Å) оксидов металлов переменной валентности NiO , CuO , а также твердых растворов металлов CuO (NiO). При прогреве на воздухе выше 1000 °C в Ni-Cu-Cr катализаторе происходят фазовые превращения: оксиды металлов взаимодействуют с оксидом алюминия с образованием алюминатов типа MeAl_2O_4 с $d=200\text{--}1000$ Å и поверхность резко уменьшается до 2–5 м².

Установлено, что полиоксидный Ni-Cu-Cr катализатор, нанесенный на $2\% \text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (после прогрева при 600 °C, 1 ч) в реакции окисления толуола при объемной скорости 5 тыс. ч^{-1} , температуре 450–500 °C и содержании толуола в исходной смеси воздуха, равном 320 мг/м³, обеспечивает 98,5% превращение толуола до CO_2 .

Таблица 2. Рентгенофазовый анализ полиоксидных Ni-Cu-Cr катализаторов на 2%Ce/0-Al₂O₃

Катализатор	Промотор, %	T _{прогресс} , °C	CeO ₂ , 1,91 Å	0-Al ₂ O ₃ , 1,74 Å	0-Al ₂ O ₃ , 2,31	Al ₂ O ₄ CuAl ₂ O ₄ , 1,43 Å	Менее интенсивные фазы
2%Ce/0-Al ₂ O ₃		600	13	16	8		Ce ₆ O ₁₁ (2,80), Al ₅ Ce (2,42)
2%Ce/0-Al ₂ O ₃		1200	85	40	15	Al (2,32), Al ₂ O ₃ (2,12)	
9,5%Ni ₁ -Cu ₃ -Cr _{0,1}		600	13	37	10	Al ₂ O ₃ (2,12)	
9,5%Ni ₁ -Cu ₃ -Cr _{0,1}		1000	58	158	5	CuO (2,51; 2,31; 1,85)	
9,5%Ni ₁ -Cu ₃ -Cr _{0,1}		1200	30	120	3	NiO (2,08; 2,42; 1,48)	
9,5%Ni ₁ -Cu ₃ -Cr _{0,1}	0,3 Pt	600	10	9	22		
9,5%Ni ₁ -Cu ₃ -Cr _{0,1}	0,1 Pt	600	14	20	105		
9,5%Ni ₁ -Cu ₃ -Cr _{0,1}	0,1 Pt	800	26	20	10	CuO, Al ₂ O ₃ (2,12)	
9,5%Ni ₁ -Cu ₃ -Cr _{0,1}	0,3 Pt	1200	52	166	5	Ce ₆ O ₁₁ ; Cr ₅ O ₁₂ (3,57)	
9,5%Ni ₁ -Cu ₃ -Cr _{0,1}	0,05 Pd	600	20	13	70	CuO, NiO, Ce ₆ O ₁₁ , Al ₂ O ₃	
9,5%Ni ₁ -Cu ₃ -Cr _{0,1}	-/-	1000	45	148	2	CuO, Ce ₆ O ₁₁ , Al ₂ O ₃ (2,12)	
9,5%Ni ₁ -Cu ₃ -Cr _{0,1}	-/-	1200	60	177	5	Pd (2,25)	
					105		

ЛИТЕРАТУРА

1. Кисаров В.М. Современное состояние техники рекуперации летучих органических растворителей// Промышленная и санитарная очистка газов. Сер. хим.-14:/ ЦИНТИхимнефтемаш: ОИ. М., 1976. 48 с.

2. Разработка и внедрение термокатализитического реактора для очистки газовых выбросов производства облицовочных материалов. Отчет / НИИОГАЗ, Дзержинский филиал, рук. темы В.Ф.Прыгунов-3252-85-127; №ГР 01.85.0030577. Дзержинск, 1986. 87 с.

3. Попов Н.И., Качелина Т.А., Жданов В.А. Способы обезвреживания газовых выбросов от производств пластических масс// Пластические массы. 1986. №3. С.45-47.

4. Беляков Б.П., Исаков И.Г., Шейко В.А. Термические методы обезвреживания промышленных газообразных выбросов// Промышленная и санитарная очистка газов. Сер. хим.-14:/ ЦИНТИхимнефтемаш: ОИ. М., 1983. 21 с.

5. Ефремов В.Н., Голосман Е.З., Файнштейн В.И., Якерсон В.И. Промышленные катализаторы и хемосорбенты, не содержащие драгметаллы для очистки технологических газов и др. процессов. Сообщение 2. Эксплуатация никель-медных, никельмедьмарганцевых цементсодержащих катализаторов и хемосорбентов // Хим. пром. 1996. №2. С. 29-36; Сообщение 3. Эксплуатация никельмединых, медных, никельмедьмарганцевых цементсодержащих катализаторов // Хим. пром. 1996. №2. С. 11-18.

6. Голосман Е.З. Обезвреживание промышленных газовых выбросов и очистка технологических газов с использованием катализаторов, не содержащих драгоценные металлы // Катализаторы: Сб. мат-лов совещаний и информации предприятий отечественных и зарубежных фирм. Клуб научно-технической информации при международном общекхим. журнале «Химия и бизнес». М., 1999. С. 17-26.

7. Попова Н.М., Доссумов К., Сасс А.С., Салахова Р.Х. Исследование Ni-Cu-Cr катализатора на оксиде алюминия методами температурно-программированного восстановления, окисления и термодесорбции кислорода // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2003. №5. С. 50-59.

Резюме

$2\%Ce/\theta\text{-Al}_2O_3$ тасымалдағышындағы Ni-Cu-Cr катализаторында толуолдың толық тотыгуын зерттеу нәтижелері көлтірілген. Полиоксидті Ni-Cu-Cr/ $2\%Ce/\theta\text{-Al}_2O_3$ катализаторы толуолдың толық тотығу реакциясында 450–500 °C аралығында 5000 саг⁻¹ көлемдік жылдамдықта 97,–98,5% тотығуды қамтамасыз ететіндігі көрсетілді.

Институт органического
катализа и электрохимии
им. Д. В. Сокольского МОН РК,
г. Алматы

Поступила 12.02. 2007 г.