

АДСОРБЦИОННАЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АДСОРБЕНТА-КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СМЕШАННЫМИ ОКСИДАМИ Cr(III) И Cu(II)

© А.С.Панасюгин, А.И.Ратько, Г.В.Бондарева

Белорусская государственная политехническая академия, Минск
Институт общей и неорганической химии НАН Белоруссии, Минск

Поступило в Редакцию 5 апреля 2001 г.; после исправления в июне 2002 г.

Изучены адсорбционные свойства адсорбента-катализатора смешанного типа на основе высококремнеземного цеолита и монтмориллонита, модифицированного смешанными оксидами Cr(III) и Cu(II), по отношению к органическим соединениям разных классов. Определены оптимальные условия его работы как адсорбента-катализатора в динамических условиях.

Развитие промышленного производства, использующего органические растворители, порождает проблему, связанную с предотвращением их воздействия на окружающую среду. Применение большинства традиционных каталитических методов очистки газовых выбросов не всегда оправдано экономически, поскольку наряду с высокой стоимостью самих систем очистки требуется использование дорогостоящих катализаторов, а также сложного оборудования для их регенерации. Кроме того, такие методы наиболее эффективны при достаточно высокой концентрации органических веществ. Использование для этих целей адсорбентов-катализаторов позволяет на первоначальной стадии концентрировать вещества, находящиеся даже в количествах, близких к значениям ПДК, а затем производить периодическое беспламенное каталитическое их окисление до диоксида углерода и воды. Низкотемпературное ведение процесса, отсутствие трудоемких стадий регенерации, а также особенности технологического процесса, минимизирующего образование побочных продуктов, определяют перспективность адсорбционно-каталитического метода очистки газовых выбросов.

Анализ литературных данных показал, что для решения поставленной задачи наибольший интерес представляют адсорбенты-катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов (НЦВК). Для реализации глубокого окисления органических веществ до CO_2 и воды необходимо присутствие в их составе дополнительной каталитической фазы, носителем которой может стать слоистый материал монтмориллонит, традиционно используемый в качестве связующего при гранулировании цеолитов. Материалы слоистой структуры сравнительно легко поддаются модифицированию, заключающемуся в раздвижении слоев алюмосиликатов на определенное расстояние гидроксокомплексами многозарядных металлов, которые после прокаливании превращаются в кластеры окси-

дов, фиксирующие положение слоев глины и выполняющие в дальнейшем роль активной каталитической фазы [1, 2]. Межслоевое расстояние определяется как природой металла-комплексобразователя, так и способом получения гидроксокомплекса. По последним данным оно может достигать 2.5 нм, что открывает возможности для использования такого материала в сорбции крупных органических молекул [3].

По имеющимся в литературе сведениям слоистые алюмосиликаты, модифицированные гетероядерными полигидроксокомплексами [4, 5], оказываются более эффективными в каталитических процессах по сравнению с аналогичными минералами, спитыми гомоядерными полигидроксокомплексами [6, 7]. Одними из наиболее эффективных катализаторов глубокого окисления органических соединений, не содержащих дорогостоящие металлы, являются смешанные оксидные катализаторы Cr-Cu [8, 9]. Последнее обусловило выбор интеркалирующих агентов системы Cr-Cu в качестве объектов исследования.

Настоящая работа посвящена изучению адсорбционно-каталитических свойств композиционного материала, полученного на основе высококремнеземных цеолитов НЦВК и монтмориллонита, интеркалированного полигидроксокомплексами Cr-Cu.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья для получения слоистого столбчатого материала использовали монтмориллонитовую глину Асканского месторождения. Гетероядерные полигидроксокомплексы готовили путем направленного гидролиза хлорида хрома, для чего к раствору CrCl_3 концентрацией $0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ при интенсивном перемешивании с постоянной скоростью прибавляли 0.2 м. раствор NaOH таким образом, чтобы соотношение $\text{OH}^-/\text{Cr}^{3+}$ (степень основности) равнялось 2.0. Раствор выдерживали в течение 1 сут при

температуре 25°C, затем при перемешивании добавляли 0.2 м. раствор хлорида меди(II) в количестве, необходимом для создания соотношения Cr:Cu, равного 1:1. К полученному раствору полигидроксокомплексов Cr–Cu после выдерживания в течение 3 сут при температуре 25°C постепенно прибавляли суспензию монтмориллонита (3 мас%) в количестве, обеспечивающем поддержание соотношения 10 мг-экв ионов Cr(III) на 1 г монтмориллонита. Смесь выдерживали в течение 2 ч, после чего модифицированный монтмориллонит, фиксированный гетероядерными гидроксокомплексами Cr–Cu (Cr:Cu-ФМ), отделяли от раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой (6–7 раз). Полученную массу, тщательно перетирая, смешивали с цеолитом и аэросилом марки А-175) в пропорции 1:1:0.5. После подсушивания сыпучую массу гранулировали при помощи таблетировочной машины, позволяющей получать цилиндрические гранулы размером $d=1-4$ мм, которые сушили на воздухе и подвергали термообработке при температуре 500°C.

Удельную поверхность $S_{уд}$ образцов определяли по низкотемпературной сорбции азота на экспресс-анализаторе Micromeritics 2200. Значения первого базального отклонения d_{200} модифицированных глин определяли на дифрактометре Siemens 5000.

Для оценки адсорбционно-каталитических свойств полученных образцов использовали модельную воздушную смесь, состав которой аналогичен составу газовых выбросов лакокрасочного производства. Как видно из данных табл. 1, газовая смесь, приготовленная из реактивов марок х.ч. и ч.д.а., представлена соединениями, относящимися к различным классам органических веществ: предельным углеводородам, ароматическим углеводородам, спиртам.

Концентрации органических веществ определяли на газовом хроматографе «Цвет-100» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке ($d=0.5$ мм, $l=60$ м), заполненной карбоваксом-20. В качестве газа-носителя использовали азот марки о.с.ч. Содержание СО в отходящих газах определяли на газовом хроматографе НР-5710А с катарометром на колонке из фторопласта 4Д ($d=3.5$ мм, $l=2.5$ м), заполненной активированным углем АГ-3. В качестве газа-носителя использовали аргон. Интерпретацию полученных хроматограмм проводили с использованием программ «Мультихром 1.39».

Адсорбционно-каталитические свойства полученных образцов определяли статическим (эксикаторным) методом и в динамическом режиме на макетной установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. Атмосферный воздух, нагнетаемый вентилятором 1, поступает в устройство, регулирующее объемный расход газа, которое снабжено емкостью для обеспечения равномерности газового потока

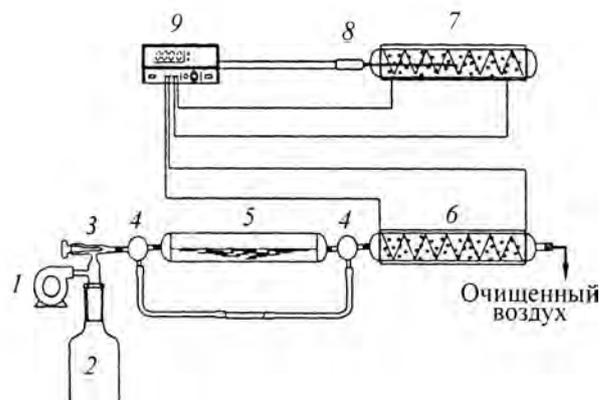


Рис. 1. Принципиальная схема макетной установки для изучения адсорбционно-каталитических свойств адсорбента. 1 – вентилятор, 2 – буферная емкость, 3 – регулятор расхода газа, 4 – трехходовые краны, 5 – емкость с модельной смесью, 6 – термокаталитический реактор, 7 – термокаталитический реактор сравнения, 8 – термопара, 9 – управляющий потенциометр.

Таблица 1

Состав модельной органической смеси

| Компонент | Содержание, мас% |
|-------------------|------------------|
| <i>n</i> -Пентан | 3.0 |
| <i>n</i> -Декан | 1.5 |
| Этилбензол | 12.0 |
| <i>n</i> -Ксилол | 12.0 |
| <i>m</i> -Ксилол | 41.0 |
| <i>o</i> -Ксилол | 21.0 |
| Изоамиловый спирт | 7.0 |
| Этилцеллозольв | 2.5 |

2. Попадая в проточный сосуд 3, содержащий модельную органическую смесь, воздух насыщается ее парами, содержание которых составляло 80–100 мг·м⁻³. Поглощение органических компонентов воздушной смеси происходит в реакторе 5 ($d=35$ мм, $l=650$ мм), заполненном цилиндрическими гранулами исследуемого адсорбента-катализатора. В эксперименте объем адсорбента-катализатора составлял 100 мл.

Эффективность поглощения органических соединений A (%) в динамических условиях синтезированным адсорбентом-катализатором рассчитывали по формуле

$$A = \frac{c_{вх} - c_{вых}}{c_{вх}} \cdot 100,$$

где $c_{вх}$ – суммарное содержание органических веществ в воздушной смеси перед подачей в реактор с адсорбентом, $c_{вых}$ – на выходе из реактора.

Таблица 2

Сорбция органических соединений и воды синтезированным адсорбентом-катализатором
и исходными составляющими

| Образец | Температура термообработки, °С | Сорбция, ммоль·г ⁻¹ | | | | |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|----------|----------|----------|
| | | вода | ацетон | этанол | бензол | толуол |
| Сг-Сu-ФМ | 120 | 7.50 | 2.64(35)* | 2.26(30) | 1.05(14) | 0.62(8) |
| | 500 | 4.62 | 2.10(45) | 1.67(36) | 1.20(26) | 1.09(24) |
| НЦВК | 200 | 7.80 | 2.62(33) | 2.30(29) | 1.16(15) | 0.70(9) |
| НЦВК-аэросил-Сг-Сu-ФМ | 500 | 4.46 | 2.66(59) | 2.54(57) | 1.75(39) | 1.24(28) |

* В скобках указаны значения сорбции по отношению к сорбции по воде, выраженные в процентах.

Сорбционные свойства смешанного адсорбента-катализатора и исходных компонентов (Сг-Сu-ФМ и высококремнеземного цеолита НЦВК) по отношению к ряду органических веществ, изученные в статических условиях, представлены в табл. 2. Как видно из приведенных данных, сорбционная способность исходных материалов по отношению к рассмотренным сорбатам имеет близкие значения. Прокаливание при 500°C приводит к значительному снижению сорбционной способности образца Сг-Сu-ФМ по отношению к воде – от 7.50 до 4.62 ммоль·г⁻¹, что является следствием уменьшения объема микропор [10]. В несколько меньшей степени термообработка уменьшает сорбцию ацетона (от 2.64 до 2.10 ммоль·г⁻¹) и этанола (от 2.26 до 1.67 ммоль·г⁻¹). Обращает на себя внимание повышение сорбционной способности прокаленного Сг-Сu-ФМ по отношению к бензолу (от 1.05 до 1.20 ммоль·г⁻¹) и толуолу (от 0.62 до 1.09 ммоль·г⁻¹). Последнее, по-видимому, связано с увеличением при прокаливании средней ширины пор синтезированных столбчатых глин [7], что отмечалось ранее при фиксировании монтмориллонита гидроксокатонами алюминия и, очевидно, является общей тенденцией для столбчатых глин [11].

Композиционный адсорбент-катализатор, прокаленный при 500°C, отличается по сорбционным свойствам как от Сг-Сu-ФМ, так и от НЦВК, особенно по отношению к ароматическим соединениям. Так, его сорбционная емкость по бензолу и толуолу составляет 1.75 и 1.24 ммоль·г⁻¹, в то время как для Сг-Сu-ФМ эти величины равны 1.20 и 1.09 ммоль·г⁻¹, для НЦВК – 1.16 и 0.70 ммоль·г⁻¹ соответственно.

Необходимо отметить, что смешанный адсорбент-катализатор характеризуется повышенным сродством к органическим молекулам, о чем можно судить по значениям сорбции, выраженным в процентах по отношению к сорбции воды (табл. 2). Это свойство является косвенным подтверждением его селективности и становится наиболее важным при осуществлении сорбции из влажного воздуха.

При изучении сорбционной способности смешанного адсорбента-катализатора в динамическом режиме варьировали объемную скорость подачи воздушной смеси и ее температуру.

На рис. 2 представлена зависимость эффективности поглощения органических примесей A (%) адсорбентом-катализатором, измеренная при 20°C, от скорости подачи V , выраженной в колоночных объемах в час. Концентрацию органических веществ на выходе воздушной смеси из реактора определяли после прохождения 100 колоночных объемов. Согласно полученным данным при объемной скорости менее 500 кол.об.·ч⁻¹ эффективность поглощения составляет 95%. При повышении скорости подачи воздушной смеси до 10 000 величина A резко снижается до 40%, дальнейшее повышение V снижает эффективность поглощения до 20%.

На рис. 3 представлено изменение эффективности поглощения изучаемым адсорбентом органических примесей в зависимости от продолжительности работы адсорбента (при $V=4800-5000$ кол.об.·ч⁻¹) для разной температуры. Характерно, что повышение температуры воздушной смеси приводит к существенному сокращению ресурса работы адсорбента. Так, при 20°C снижение эффективности поглощения ниже

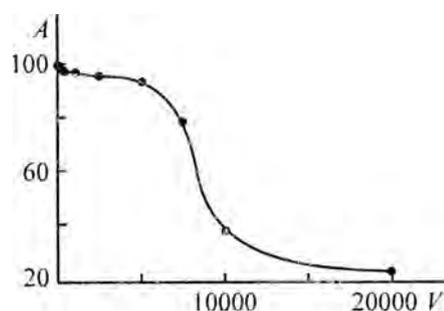


Рис. 2. Зависимость эффективности поглощения A (%) органических примесей из воздушной смеси от объемной скорости пропускания V (кол.об.·ч⁻¹) через реактор с адсорбентом.

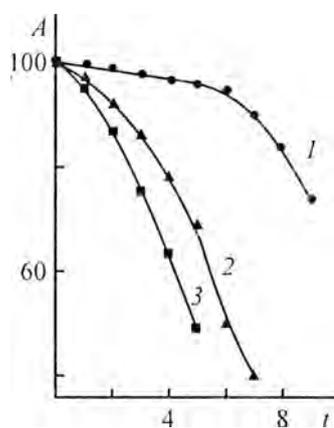


Рис. 3. Зависимость эффективности поглощения A (%) органических примесей из воздушной смеси от времени ее пропускания t (ч) через реактор с адсорбентом и катализатором.

Температура ($^{\circ}\text{C}$): 1 – 20, 2 – 40, 3 – 70.

95% наблюдается через 6 ч, в то время как при 30 $^{\circ}\text{C}$ снижение эффективности поглощения наблюдается уже через 2 ч.

После превышения суммарной концентрации органических веществ на выходе из реактора значения 5% от концентрации органических веществ в поступающей смеси подачу воздушной смеси прекращали, после чего реактор нагревали с постоянной скоростью (30 град/мин $^{-1}$) до температуры 200–400 $^{\circ}\text{C}$ при помощи электронагревателя, помещенного внутрь стеклянного кожуха реактора. Температуру и скорость нагрева внутренней зоны реактора контролировали управляющим потенциометром 9 (рис. 1). Для представления реальной картины изменения температуры внутри реактора и предотвращения возникающего при этом «проскока» загрязненной воздушной смеси термпару помещали в реактор, идентичный по размерам и конструкции реактору 7 (рис. 1), заполненный равным количеством исследуемого адсорбента-катализатора.

Нагревание проводили как без подачи воздуха в реактор, так и с поддувкой воздуха. При определенных значениях температуры отбирали пробы воздуха, выходящего из реактора, и анализировали его на содержание СО и органических веществ.

Согласно результатам анализа, приведенным в табл. 3, по мере повышения температуры катализатора уменьшается суммарное количество органических веществ, состоящих из частично окислившихся на катализаторе. Высокое содержание СО при температуре 200–250 $^{\circ}\text{C}$ (147–133 мг·м $^{-3}$) свидетельствует о неполном окислении органических веществ в условиях недостатка кислорода. Наиболее активно катализатор работает при температурах 300–400 $^{\circ}\text{C}$. Однако даже при этих температурах отходящие газы содержат помимо СО некоторое количество органи-

Таблица 3

Содержание органических веществ $a_{\text{орг}}$ и СО $a_{\text{СО}}$ в воздушной смеси, отходящей из реактора с отработанным адсорбентом-катализатором при его нагреве

| Т, $^{\circ}\text{C}$ | Без продувки воздухом | | С продувкой воздухом | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------|----------------------|-----------------|
| | $a_{\text{орг}}$ | $a_{\text{СО}}$ | $a_{\text{орг}}$ | $a_{\text{СО}}$ |
| | мг·м $^{-3}$ | | | |
| 200 | 43 | 147 | 41 | 43 |
| 250 | 30 | 133 | 22 | 22 |
| 300 | 22 | 29 | 12 | 1 |
| 350 | 11 | 1 | 0 | 0 |
| 400 | 6 | 0 | 0 | 0 |

ческих примесей. Пропускание воздуха даже с небольшой скоростью (1–2 л·мин $^{-1}$) обеспечивает полное окисление органических веществ до СО $_2$ при 350 $^{\circ}\text{C}$, причем содержание СО снижается до нуля.

Выводы

Синтезированный адсорбент-катализатор является перспективным для использования в различных отраслях производства для нейтрализации вредных компонентов отходящих газов, так как не только обладает высокими адсорбционными свойствами по отношению к органическим веществам различных классов, но и эффективен в реакции глубокого каталитического окисления органических молекул.

Список литературы

- [1] Розенгарт М.И., и Вьюнова Г.М., Исагуляц Г.В. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 2. С. 204–227.
- [2] Yi Ming-Yuan, Lie Zhonghui, Min Enze // Catal. Today. 1988. V. 2. P. 321–338.
- [3] Ocelli M.L., Rennard R.J. // Prep. Par. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. 1984. V. 29. P. 30–31.
- [4] Tzou M.S., Pinnavaia T.J. // Catal. Today. 1988. V. 2. P. 243–259.
- [5] Volzone C. // Clays Clay Miner. 1995. V. 43. N 3. P. 377–382.
- [6] Brandy S.M., Kydd R.A. // Catal. Lett. 1991. V. 8. N 4. P. 185–198.
- [7] Xu Wen-Yang, Xie Xian-mei, Yao Yi-zhao et al. // J. Catal. 1991. V. 12. N 1. P. 26–32.
- [8] Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М.: Химия. 1985. 186 с.
- [9] Rao R., Dandekar R., Baker R.T.K., Vanice M.A. // J. Catal. 1997. V. 171. N 2. P. 404–419.
- [10] Сычев М.В., Костоголод Н.Ю., Астрелин И.М. и др. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 1. С. 114–121.
- [11] Mokaya R., Jones W. // J. Catal. 1995. V. 153. N 1. P. 76–88.