



СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ
ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАННЫХ АДсорБЕНТОВ

Гуломов Ш.Т.^{1.}, Абдурахманова И.^{1.}, Ялгашев Э.Я.^{1.}, Шомуродов Д.Д.^{1.},
Мирзаева Е.И.²

Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. А.С. Султанова, г.Ташкент Республика Узбекистан., Алмалыкский филиал национального исследовательского технологического университета «МиСИС».

Abstract

Investigations revealed the possibility of 100% replacement of imported aluminum hydroxide in the composition $Al_2O_3-TiO_2$ of catalyst for complete oxidation of toxic emissions to the intermediate product of processing of spent alumina adsorbent, comprising a gel pseudoboehmite. The resulting catalyst has good mechanical strength, chemical and thermal resistance and enables high efficiency to neutralize combustible toxic substances in the composition of various gas emissions.

Keywords: copper-chromium catalysts, oxidation, adsorbents, purification of exhaust gases.[1]

В процессе переработки горючих полезных ископаемых (нефть, природный газ, сланцы, уголь) и органического синтеза химических продуктов на их основе всегда образуются газовые выбросы, такие как углеводороды различного строения, гетероорганические соединения, оксиды серы, азота и углерода. В окислительных процессах экологического направления хорошо зарекомендовали себя катализаторы на основе оксидов переходных металлов (Cu, Cr, Co, Ni, Mn) [1-4][2]. Они проявляют высокую активность в процессах глубокого окисления токсичных веществ, имеют большую термостабильность, механическую прочность и способность сохранять активность в присутствии агрессивного воздействия SO_x . На примере ряда промышленных предприятий Республики Узбекистан была доказана эффективность медьхромитного катализатора на алюмотитановом носителе, синтезированного из импортного сырья, в каталитическом превращении примесей ацетона, этилацетата, толуола, стирола, диоктилфталата и CO в составе газовых выбросов до менее токсичного CO_2 и паров воды. Настоящая работа посвящена решению двухсторонней экологической задачи: исследованию возможности квалифицированно использовать



твердые токсичные отходы нефте-газопереработки при синтезе катализаторов и адсорбентов, предназначенных для очистки технологических газов, обезвреживания газовых выбросов и сокращению эмиссии CO_2 в окружающую среду[4].

Методика эксперимента.

На первом этапе синтеза путем переработки алюмооксидных отходов, образующихся в процессе очистки раствора полиэтилена на Шуртанском ГХК (ОААШ) или обезвреживании отходящих газов риформинга на Бухарском НПЗ (ОААБ) [5], получали моногидроксид алюминия псевдобемитной модификации. Технология предусматривала: 1) растворение измельченного алюмооксидного отхода ОААШ или ОААБ при нагревании в азотной кислоте; 2) осаждение AlOOH из полученного раствора нитрата алюминия с помощью раствора аммиака при $\text{pH}=7-8$; 3) созревание осадка при $20-27^\circ\text{C}$; 4) фильтрацию и промывание осадка AlOOH ; 5) сушку порошка псевдобемита [6]. Синтез гранул свежего адсорбента осуществляли экструзией смеси псевдобемита с фракцией ОААШ $0.06-0.10\text{мм}$, пептизированной разбавленной азотной кислотой. При синтезе алюмотитанового носителя дополнительно вводили диоксид титана (25 % масс.). Гранулы сушили, а затем прокаливали при температуре $500-550^\circ\text{C}$. Медьхромитные катализаторы готовили пропиткой алюмотитанового носителя совместным раствором, полученным последовательным растворением оксида хрома (VI) и порошка $\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot\text{CuCO}_3$ в воде. Пропитанные образцы прокаливали при температуре $500-550^\circ\text{C}$. Цеолит типа NaX, эффективно поглощающий CO_2 из газовой фазы, получали гидротермальной кристаллизацией гранул, сформованных из отработанного цеолита NaA и каолина в растворе силиката натрия, предварительно полученного переработкой золы теплоэлектростанций.

Активность катализатора в промышленных условиях и на пилотной установке оценивали по изменению концентрации модельных веществ, до и после прохождения газовой смеси через слой нагретого катализатора и появлению продуктов окисления токсичных веществ. Об эффективности адсорбентов судили по изменению концентрации H_2O и CO_2 на входе и выходе из адсорбера. Объем медьхромитного катализатора -500 см^3 , высота слоя - 15 см. Температуру варьировали от 300 до 500°



С, а объемную скорость соответствующей паровоздушной смеси от 10000 до 50000 час⁻¹[3].

Экспериментальные результаты и их обсуждение.

Термограммы высушенных алюмооксидных адсорбентов и носителя катализаторов, приготовленные из отходов, отличались от аналогов на промышленном гидроксиде алюминия, появлением экзотермического эффекта от удаления хемосорбированных ионов NH_4^+ и NO_3^- в области 270°C, помимо глубокого эндотермического эффекта от превращения AlOOH в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Характер термограмм свидетельствовал об отсутствии химического взаимодействия AlOOH и TiO_2 при получении Al-Ti носителя для катализатора.

На термограмме носителя, пропитанного совместным раствором соединений хрома и меди, снятой после сушки при 100°, проявлялся малоинтенсивный эндотермический эффект при температуре 450°C, характерный и для упаренного совместного раствора, сопровождающийся потерей веса 26.2 % в результате реакции: $2\text{CuCrO}_4 \rightarrow 2\text{CuCr}_2\text{O}_4 + 2\text{CuO} + 3\text{O}_2$. Формирование фаз гидратированного и безводного хромата меди на промежуточной стадии термообработки при приготовлении катализаторов при температуре 300-330° С подтверждено появлением в дифрактограммах рефлексов с ($d=5.40; 4.90; 3.62; 3.43; 2.70; 2.57$ и 2.4Å) от $\text{CuCrO}_4 \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ($d=3.66; 3.575; 2.712; 2.625; 2.493; 2.231\text{ Å}$), соответствующих фазе CuCrO_4 . После заключительной прокалики катализаторов при 500 °С в дифрактограммах была зафиксирована смесь кристаллических фаз CuO и CuCr_2O_4 , помимо рефлексов от фаз анатаза ($d=3.52; 2.43; 2.38; 2.33; 1.892; 1.699; 1.666, 1.491, 1.480, 1.364, 1.337$ и 1.265 Å), рутила ($d=3.25; 2.49; 2.19; 1.687; \text{Å}$) и γ -оксида алюминия ($d=1.98$ и 1.39 Å).

Наиболее важным критерием отбора катализаторов, предназначенных для обезвреживания углеродсодержащих соединений в газовых выбросах, является глубина взаимодействия токсичных примесей с кислородом воздуха. Нами проведено испытание катализатора в процессе глубокого окисления индивидуальных тестовых веществ: СО, ацетона, ксилола, нафталина, стирола – наиболее часто встречающихся компонентов газовых выбросов промышленных предприятий. Кислородсодержащие



вещества окислялись до CO_2 и H_2O на медьхромитных катализаторах значительно легче, чем углеводороды. Степень превращения ацетона при условии исходной концентрации 60-200 мг/м³, расходе воздуха 20000-36000 час⁻¹ при температуре 250°C достигала (%): 94.5, при 270 °C – 97.9, а при 290 °C уже 99.9[5].

Выявлена сопоставимость каталитических, адсорбционных и физико-химических характеристик медьхромитных катализаторов и адсорбентов, приготовленных из промышленного гидроксида алюминия и псевдобемита, полученного из отходов ОААШ и ОААБ. На всех образцах медьхромитных катализаторов 99% степень превращения ксилола в углекислый газ и воду достигалась при температуре 425°C во всем изученном интервале объемных скоростей очищаемого воздуха. С понижением температуры процесса до 350°C степень превращения о-ксилола уменьшалась, к тому же в отходящем из каталитического реактора газе были зафиксированы СО, фталевый ангидрид и ряд других не идентифицированных продуктов неполного окисления ксилола.

В таблице представлены результаты определения степени каталитического превращения токсичных компонентов модельной смеси в CO_2 и H_2O , имитирующей типичный состав трудно очищаемых отходящих газов: асфальтосмесителей, окрасочных участков, получения электродного кокса и других. Доказана стабильная активность медьхромитных катализаторов в реакции глубокого окисления при высокой объемной скорости очищаемого воздуха, как приготовленных из промышленного гидроксида алюминия, так полученного из вторичного сырья. Химический анализ газовой фазы показал отсутствие соединений ванадия, хрома и меди среди газообразных продуктов окисления многокомпонентной смеси горючих веществ.

Таблица. Зависимость степени обезвреживания много компонентной смеси токсичных веществ на медьхромитных катализаторах, синтезированных на основе отходов ОААШ, ОААБ (*курсив*) и промышленного псевдобемита (в скобках).

Объемная скорость 50000 час⁻¹.



Компоненты модельной смеси	Концентрация в исходной смеси; мг/м ³	Степень превращения при температуре; °С	
		450	500
Оксид углерода	50	99.9; 99.9; (99.9)	99.9, 99.9; (99.9)
Гексан	300	93.6; 93.0; (93.2)	97.8; 97.6; (97.6)
Ксилол	1000	97.4; 96.8; (97.7)	99.3; 99.0; (99.2)
Толуол	1000	97.1; 96.8; (97.0)	99.2; 99.0; (99.0)
Нафталин	300	84.5; 84.0; (85.0)	98.2; 97.4; (98.3)
Бензол	200	25.2; 23.8; (25.4)	88.6; 86.2; (88.9)

При выборе схемы обезвреживания газовых выбросов следует учитывать специфику их формирования на промышленных предприятиях. В случае постоянного выделения достаточно большого количества смеси органических веществ, целесообразно осуществлять непрерывный каталитический процесс обезвреживания. Имеется положительный опыт промышленной эксплуатации разработанного медьхромитного катализатора в реверс-реакторе с теплоаккумулирующей насадкой при очистке газовых выбросов производства пластмассовых труб. Достоинством указанного способа является энергосбережение и низкая температура очищенного воздуха, что позволяет эффективно применять адсорбционные и абсорбционные методы улавливания CO₂ – основного продукта каталитической стадии. Известны производства, для которых характерны кратковременные (залповые по 10-20 минут) концентрированные выбросы токсичных веществ с малым значением предельно допустимой концентрации (ПДК = 10-0,2 мг/м³), на фоне систематического выделения смеси углеводородов и кислородсодержащих веществ с суммарной концентрацией менее 15 мг/м³. При этом степень глубокого окисления снижается, а энергозатраты растут. Однако, синтезированные медьхромитные катализаторы эффективно адсорбируют указанные вещества, в том числе стирола. ПДК стирола в воздухе населенных мест составляет 0.003 мг/м³, т.е. лишь в 3 раза меньше ПДК такого известного ядовитого вещества, как синильная кислота. Поэтому рационально сочетать адсорбционный и



каталитический процесс в одном аппарате на медьхромитном катализаторе. При реализации такого подхода очистка сначала осуществляется за счет хемосорбционного взаимодействия молекул органических веществ с поверхностью катализатора в условиях предкатализа при низкой температуре. Длительность периода адсорбционной стадии зависит от содержания примесей в очищаемом газе и адсорбционной емкости катализатора конкретным веществам. На следующей стадии происходит экзотермическая реакция глубокого окисления хемосорбированных веществ, при высокой температуре, обеспечивающей превращение в безвредные газообразные продукты реакции, происходит регенерация катализатора.

Таким образом, проведенные исследования выявили возможность 100 % замены импортного гидроксида алюминия в составе алюмотитанового носителя для медьхромитного катализатора полного окисления токсичных выбросов на полупродукт переработки отработанного алюмооксидного адсорбента. Из вторичного сырья получены адсорбенты, позволяющие снизить эмиссию CO₂ при функционировании термокatalитической установки обезвреживания газовых выбросов[6].

Список использованной литературы

- 1.Sajad Mobini, Fereshteh Meshkani, Mehran Rezaei. Synthesis and characterization of nanocrystalline copper-chromium catalyst and its application in the oxidation of carbon monoxide. //Process Safety and Environmental Protection. 2017. V. 107. P. 181-189. <https://doi.org/10.1016/j.psep>
- 2.Tolkyn S. Baizhumanova, Zauresh T. Zheksenbaeva, Svetlana A. Tungatarova, Rabiga O. Sarsenova, Marzhan A. Sadenova, Saule A. Abdulina. Appliation of oxide copper chromium catalysts for the purification of exhaust gases. //Chemical engineering transactions. 2016. V. 52. P. 715-720.DOI: 10.3303/CET 1652120.
3. Eunice Aparecida Campos, Rita de Cassia L. Dutra, Luis Claudio Rezende, Milton Faria Diniz, Wilma Massae Dio Nava, Koshun Iha. Performance evalution of commercial copper chromites as burning rate catalyst for solid propellants.// J. Aerosp. Technol. Manag., São Jose dos Campos. 2010. ,V. 2 . No. 3. P.323-330. Doi: 10.5028. 2010.02038010.



4. Ariëns, M.I., Chlan, V., Novak P, van de Water L.G.A, Dugulan A.I., Brück e, Hensen E.J.M. The role of chromium in iron-based high-temperature water-gas shift catalysts under industrial conditions. // Applied Catalysis B: Environmental. 2021. 297. DOI 10/1016/j.apcatb.2021. 120465.

5. Sukhrob Ibodullaev, Nurkhon Isaeva, Rustam Khodjiev, Elena Mirzaeva, Dilnoza Turdieva, Shukhrat Gulomov, Shavkat Mamatkulov. Complex Processing of Adsorbent Used in the Purification of Hydrogen-Containing Gas // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 2022, 17 (1) .P. 32-45

6. Мансурова М.С. , Тешабаев З.А, Ялгашев Э.Я, Исаева Н.Ф., Анненкова А.А.
Газни олтингугуртан тозалаш жарайони учун катализаторлар синтези ва уларнинг тадқиқи.//Наука и инновационное развитие, 1/2022, С. 139