

НАНЕСЕНИ ВЪРХУ γ - Al_2O_3 МЕД-ХРОМНИ КАТАЛИЗАТОРИ ЗА ОКИСЛЕНИЕ НА СО И ОРГАНИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ

Красимир Иванов и Димитър Димитров
Катедра „Обща химия“, Аграрен университет – Пловдив

ABSTRACT

The possibilities for using of supported on Al_2O_3 oxide catalysts from the system $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ for deep oxidation of carbon oxide and organic compounds are investigated. It was found that the highest activity possess the mixed $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ catalysts with CuO content from 80 to 90 wt. %.

Ключови думи: СО, органични съединения, окисление, $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ катализатори

ВЪВЕДЕНИЕ

Научната и патентната литература предлагат голям брой решения за каталитичното изгаряне на СО. Най-широко приложение са намерили оксидните катализатори на основата на CuO , често модифицирани с оксиди на други метали като Cr , Mn , Mo и други [1].

Каталитичното окисление на метанола върху оксидни катализатори е съпроводено с протичането на странични процеси, водещи до образуването на СО и диметилов етер (ДМЕ) [2]. Високата им концентрация в отпадните газове изисква допълнителен реактор за пълното им окисление [3]. Обикновено тези реактори са адиабатични и окислението се извършва върху оксидни катализатори, най-често нанесени на различни носители. Повишените изисквания към газовите емисии през последните години налагат търсенето на нови, по-ефективни решения, осигуряващи концентрация на СО, метанол и диметилов етер под ПДК.

Основната цел на изследването е да се оценят възможностите за използване на нанесени на Al_2O_3 катализатори от системата $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ за пълно окисление на СО и органични съединения, съдържащи се в отпадните газове при селективното окисление на метанол върху желязо-молибденови катализатори.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

За решаването на проблема бяха използвани два типа апаратури (i) поточна апаратура с изотермичен реактор, позволяваща прецизен контрол на процеса на окисление на метанол и образуването на странични продукти и (ii) поточна апаратура с адиабатичен реактор за допълнително пълно окисление на страничните продукти след адсорбцията на получения формалдехид. В първия реактор беше използван промишлен желязо-молибденов катализатор, произведен в НЕОХИМ АД [4], а във втория – нанесени чрез пропиване върху търговски γ - Al_2O_3 F-2000 катализатори от системата $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Основните параметри на процеса в първия и втория реактор са представени в табл. 1.

Таблица 1. Основни параметри на процеса.

Параметър	Първи реактор	Втори реактор
Газова смес:		
• Метанол	7,0 %	0,12 – 0,13 %
• Кислород	10,5 - 11,0 %	7,0 – 7,3 %
• Въглероден окис	0,0	0,9 – 1,0 %
• ДМЕ	0,0	0,3 %
• Вода	0,0	3,0 – 3,2 %
• Азот и други	до 100%	до 100%
Катализатор:		
• Количество	10 cm^3	7,0 cm^3
• Обемна скорост	15000 h^{-1}	5000 h^{-1}
• Контактно време	0,24 s	0,72 s
Температура:		
• Вход	320 - 330° C	190 - 320° C
• Изход	320 - 330° C	225 - 400° C

Съставът на излизащите от първата и втората апаратура газове се определяше газхроматографски с използването на пламъчно-йонизационен детектор и катарометър.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

В табл. 2 и 3, и на фиг. 1 и 2 са представени резултатите от изследване температурната зависимост на степента на окисление на CO , ДМЕ и метанол върху нанесени на носител CuO и Cr_2O_3 . Както се вижда от представените резултати и двата катализатора са достатъчно активни по отношение пълното окисление на метанола. По отношение окислението на другите компоненти обаче разликата е съществена. Докато CuO показва сравнително добра активност при окислението на метанола и незадоволителна при окислението на ДМЕ, то при Cr_2O_3 се наблюдава обратната тенденция, като при температура 320°С окислението на ДМЕ е практически пълно. Получените резултати дават основание да се очаква, че комбинирането на активните компоненти на двата катализатора - CuO и Cr_2O_3 , може да доведе до получаването на катализатор с

висока активност при пълното окисление на всички отпадни продукти при окислението на метанола върху оксидни катализатори. За целта бяха синтезирани нанесени на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатори от системата $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ в целия концентрационен интервал.

Таблица 2. Температурна зависимост на окислението на CO , ДМЕ и CH_3OH върху нанесен на алуминиев оксид CuO .

Температура, °C		Степен на превръщане на, %		
Вход	Изход	CO	ДМЕ	MeOH
190	232	32,4	13,4	75,0
200	240	43,2	12,0	83,3
220	272	55,4	12,9	91,7
240	304	71,6	21,7	100,0
260	326	78,4	34,1	100,0
280	352	82,4	40,0	100,0
300	378	85,1	53,1	100,0
320	398	87,8	60,3	100,0

Фигура 1. Температурна зависимост на окислението на CO , ДМЕ и CH_3OH върху нанесен на алуминиев оксид CuO .

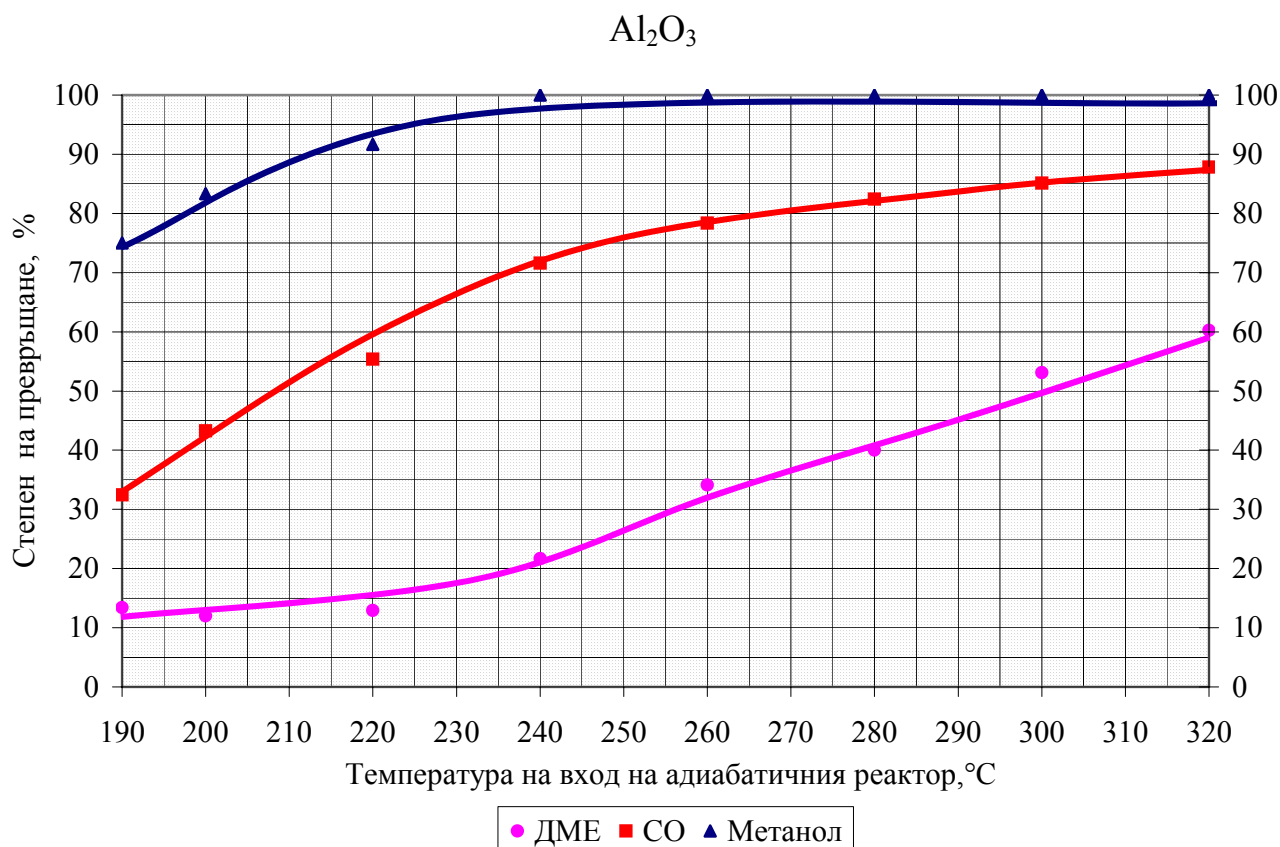
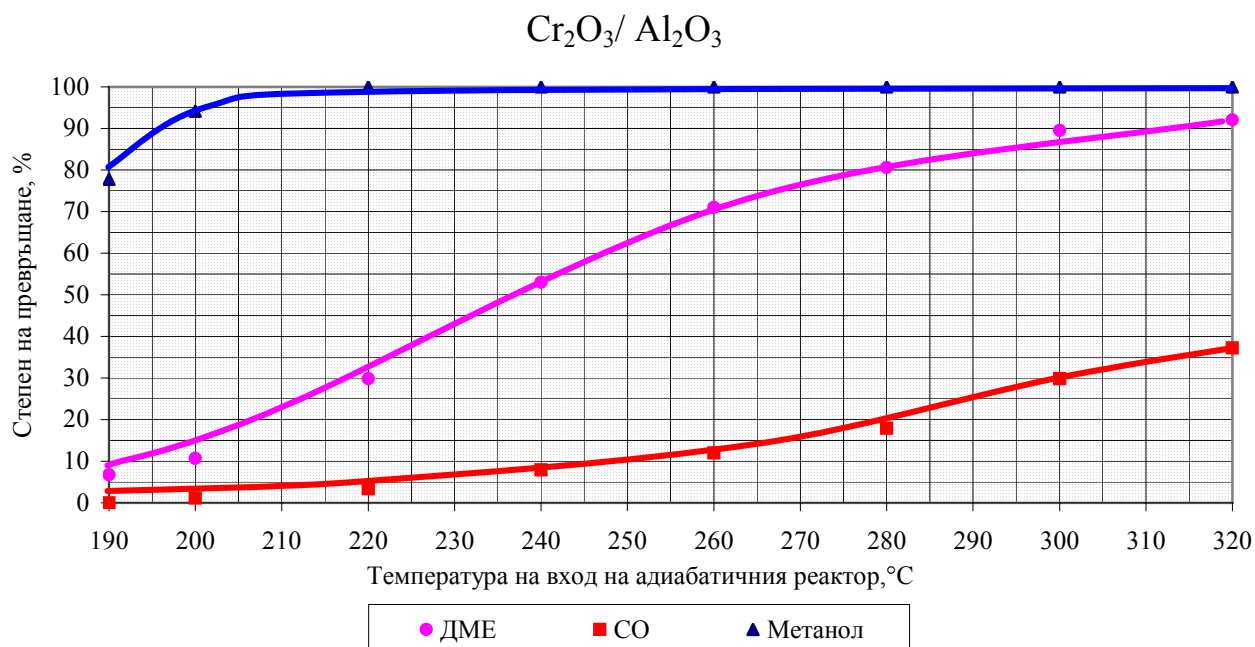


Таблица 3. Температурна зависимост на окислението на СО, ДМЕ и СН₃ОН върху нанесен на алуминиев оксид Cr₂O₃.

Температура, °С		Степен на превръщане на, %		
Вход	Изход	СО	ДМЕ	МеОН
190	228	0,0	22,0	100,0
200	240	2,0	30,1	100,0
220	266	5,4	46,8	100,0
240	288	7,9	58,9	100,0
260	315	14,9	74,5	100,0
280	342	20,2	84,8	100,0
300	366	29,9	93,3	100,0
320	388	34,9	99,8	100,0

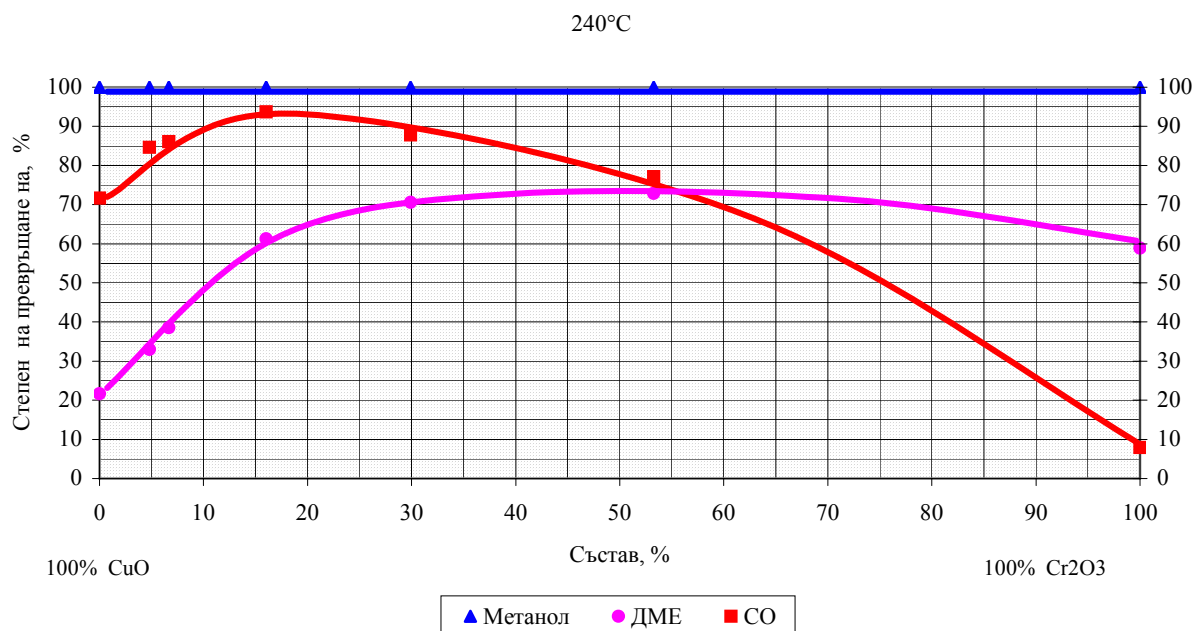
Фигура 2: Температурна зависимост на окислението на СО, ДМЕ и СН₃ОН върху нанесен на алуминиев оксид Cr₂O₃.



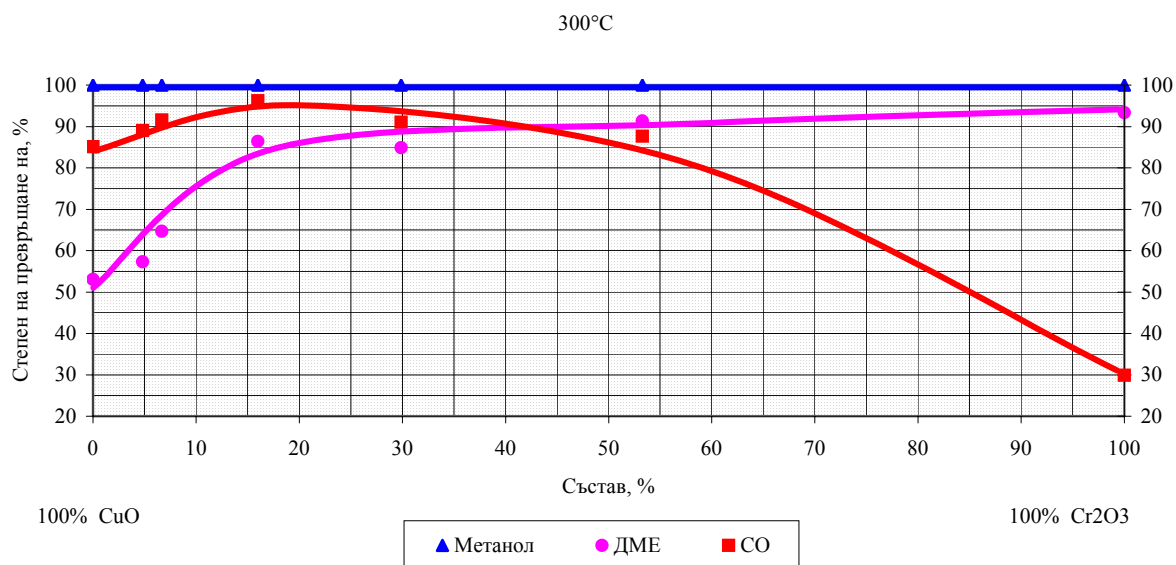
На фиг. 3 и 4 е представена зависимост на степента на окисление на СО, ДМЕ и СН₃ОН от състава на активния компонент при 240°C и 300°C. И при двете температури окислението на метанола е 100 %, докато окислението на СО и ДМЕ варира в широки граници в зависимост от състава на катализатора. Потвърждава се предположението, че смесените катализатори имат по-добри каталитични свойства от CuO и Cr₂O₃, като най-подходящи са образците със съдържание на CuO от 80 до 90 %. Вероятна причина за това е образуването на CuCr₂O₄. За да изясним този въпрос направихме рентгенофазов анализ на част от образците (фиг. 5). За съжаление не можахме да получим необходимата информация, тъй като всички образци, с изключение на чистия CuO, се оказаха рентгеноаморфни. Въпреки това обаче ние вярваме, че нарастването на активността на смесените катализатори е свързано именно с формирането на нова аморфна фаза - CuCr₂O₄. Основание за това ни дават и резултатите от

задълбоченото изследване на Chin-Cheng Chien и съавтори върху ефекта на термичната обработка върху състава и свойствата на нанесени върху $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ мед-хромни катализатори [5].

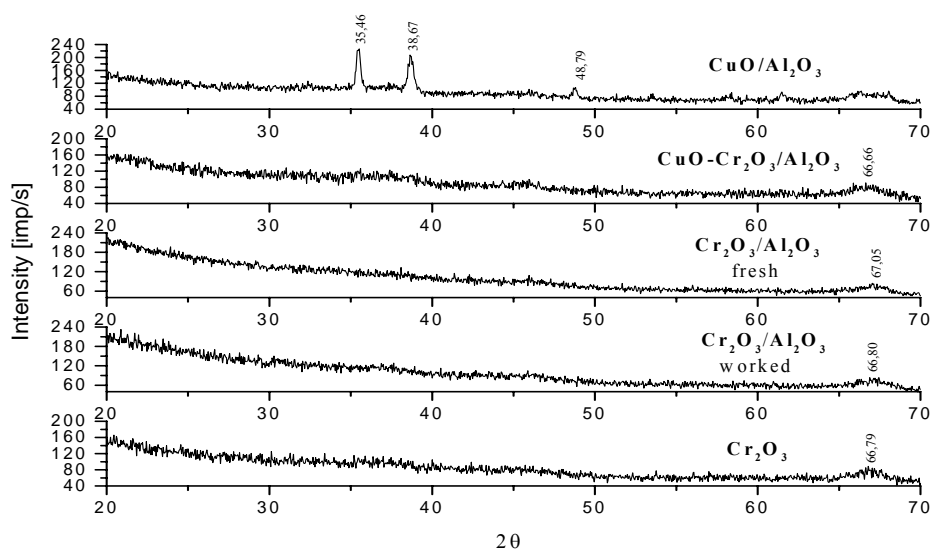
Фигура 3. Зависимост на степента на окисление на CO, ДМЕ и CH_3OH от състава на активния компонент при 240°C .



Фигура 4. Зависимост на степента на окисление на CO, ДМЕ и CH_3OH от състава на активния компонент при 300°C .



Фигура 5. Рентгенограма на нанесени върху γ - Al_2O_3 CuO , Cr_2O_3 и смесени CuO - Cr_2O_3 катализатори



ИЗВОДИ

Изследвана е каталитичната активност на нанесени върху алуминиев оксид катализатори от системата $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ по отношение пълното окисление на страничните продукти, получени при селективното окисление на метанол върху желязо-молибденови катализатори. Установено е, че:

1. Нанесеният върху алуминиев оксид Cr_2O_3 има висока активност по отношение окислението на метанола и ДМЕ, но ниска активност по отношение окислението на CO и не е подходящ катализатор за пълното окисление на страничните продукти, получени при селективното окисление на метанола.
2. Нанесеният върху алуминиев оксид CuO има висока активност по отношение пълното окисление на метанола и CO , но недостатъчно висока активност при окислението на ДМЕ.
3. Най-висока активност по отношение и на трите изследвани процеса притежават смесените $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ катализатори със съдържание на CuO от 80 до 90 %. Най-вероятната причина за това е взаимодействието между оксидите на медта и хрома при термичната обработка на катализаторите.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. R. Mechandjiev, P. G. Dimitrova, I. A. Tzolovski, A. B. Raevski, 2003, WO Patent 03061821.
2. J. M. Tatibouët, 1997, Appl. Cat. A: General, 148, p. 213.
3. M. C. Alvarez-Galvan, B. Pawelec, V. A. de la Pena O'Shea, J. L. G. Fierro and P. L. Arias, 2004, Applied Catalysis B: Environmental, 51, p.83–91.
4. К. Иванов, 1993, Патент на Република България No 60779 В₁.
5. Chin-Cheng Chien, Wen-Po Chuang, Ta-Jen Huang, 1995, Applied catalysis A: General, 131, p. 73-87.