JOURNAL OF FUTURE
Journal homepage: future-journal.uz

Original Research Article
Volume 2, Issue 7, 2026

Publisher: Uranium Publishing LLC

КАТАЛИЗАТОРЫ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

Жамшид Соатмумин угли Назиров [1,*], Элдор Эргашвой угли Машаев [1], Ойбек Юсупджанович Арипджанов [1], Феруз Утаганович Шапатов [2]

[1] Ташкентский химико-технологический институт, кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа», Ташкент, Узбекистан
[2] Университет Альфраганус, кафедра фармации и химии, Ташкент, Узбекистан

[*] Corresponding author: njamshid657@gmail.com | ORCID: Э.Э. Машаев — 0000-0003-4594-3670; О.Ю. Арипджанов — 0000-0002-6865-1358

ARTICLE INFO

Dates:
Received: 08.10.2026
Revised: 20.10.2026
Accepted: 30.10.2026

DOI:
10.66960/jof.3093-8899.00053

Copyright:
CC BY 4.0

ANNOTATSIYA

Gaz chiqindilarini termokatalitik zararsizlantirish katalizatorlari ishlab chiqildi, ularda tashuvchi ham, faol komponent ham O‘zbekiston Respublikasining mahalliy xomashyosi va ikkilamchi resurslaridan olingan. Angren kaolini va Keles bentonitidan peptizator sifatida nitrat kislota hamda g‘ovak hosil qiluvchi sifatida yog‘och qipig‘idan foydalangan holda ekstruziya usulida tashuvchilar olindi, ularning fizik-mexanik tavsiflari 600–1000 °C kuydirish haroratlari oralig‘ida o‘rganildi. Sof kaolindan olingan tashuvchi 850–950 °C da kuydirilgandan so‘ng mustahkamligi (18–21 kg/sm^2), suv yutuvchanligi (42–45 %) va solishtirma yuzasi (42–49 m^2/g) bo‘yicha gaz tozalash katalizatorlari tashuvchilariga qo‘yiladigan talablarga javob berishi, uning asosidagi mis katalizatori esa alyuminiy oksidi asosidagi etalon namunadan ustun ekanligi ko‘rsatildi: toluolning 50 %-li aylanish harorati $\approx$ 326 dan $\approx$ 311 °C gacha pasayadi. Mis manbalari sifatida Olmaliq KMK mis konsentrati, galvanik uchastkalar chiqindilari, mis kuyindisi va kabel ishlab chiqarishining sovun-moy emulsiyasi tadqiq etildi. Konsentrat Cu(I) va oltingugurtli birikmalar mavjudligi sababli yaroqsiz ekanligi, chiqindilardan olingan katalizatorlar (8 % mass. CuO) esa 450 °C da etalon darajasida toluolning 93–95 % aylanishini ta’minlashi aniqlandi; emulsiya uchun misni to‘g‘ridan-to‘g‘ri kislotali ajratib olish usuli taklif etildi. Ishlatilgan BP-5M palladiy katalizatoridan olingan katalizatorlar kaolinda 0,05 % Pd bo‘lgandayoq 300–350 °C da toluolning 90–98 % aylanishini ta’minlaydi. CuO ni marganets oksidi bilan promotirlash 300 °C da toluolning aylanishini 35 dan 85 % gacha oshiradi, xrom oksidi bilan promotirlash esa eng yuqori termobarqarorlikni ta’minlaydi (650 °C da o‘ta qizdirilgandan so‘ng 91,5 %).

Kalit so‘zlar: uchuvchan organik birikmalar, chuqur katalitik oksidlanish, toluol, mis katalizatori, kaolin, bentonit, tashuvchi, ikkilamchi xomashyo, galvanik chiqindilar, ishlatilgan palladiy katalizatori, promotirlash, termobarqarorlik.

АННОТАЦИЯ

Разработаны катализаторы термокаталитического обезвреживания газовых выбросов, в которых и носитель, и активный компонент получены из местного сырья и вторичных ресурсов Республики Узбекистан. Методом экструзии из ангренского каолина и келесского бентонита с использованием азотной кислоты в качестве пептизатора и древесных опилок в качестве порообразователя получены носители, физико-механические характеристики которых изучены в интервале температур прокалки 600–1000 °C. Показано, что носитель из чистого каолина после прокалки при 850–950 °C по прочности (18–21 кг/см^2), водопоглощению (42–45 %) и удельной поверхности (42–49 м^2/г) удовлетворяет требованиям к носителям катализаторов газоочистки, а медный катализатор на его основе превосходит эталонный образец на оксиде алюминия: температура 50 %-го превращения толуола снижается с $\approx$ 326 до $\approx$ 311 °C. В качестве источников меди исследованы медный концентрат Алмалыкского ГМК, отходы гальванических участков, медная окалина и мыльно-масляная эмульсия кабельного производства. Установлено, что концентрат непригоден из-за присутствия Cu(I) и сернистых соединений, тогда как катализаторы из отходов (8 % масс. CuO) обеспечивают 93–95 % превращения толуола при 450 °C на уровне эталона; для эмульсии предложен способ прямого кислотного извлечения меди. Катализаторы, полученные из отработанного палладиевого катализатора БП-5М, уже при 0,05 % Pd на каолине обеспечивают 90–98 % превращения толуола при 300–350 °C. Промотирование CuO оксидом марганца повышает превращение толуола при 300 °C с 35 до 85 %, а оксидом хрома — обеспечивает наибольшую термостабильность (91,5 % после перегрева при 650 °C).

Ключевые слова: летучие органические соединения, глубокое каталитическое окисление, толуол, медный катализатор, каолин, бентонит, носитель, вторичное сырьё, гальванические отходы, отработанный палладиевый катализатор, промотирование, термостабильность.

ABSTRACT

Catalysts for the thermocatalytic neutralization of gas emissions have been developed in which both the support and the active component are obtained from local raw materials and secondary resources of the Republic of Uzbekistan. Supports were prepared by extrusion from Angren kaolin and Keles bentonite using nitric acid as a peptizer and sawdust as a pore-forming agent, and their physico-mechanical characteristics were studied in the calcination temperature range of 600–1000 °C. It was shown that the support made of pure kaolin, after calcination at 850–950 °C, meets the requirements for gas-cleaning catalyst supports in terms of strength (18–21 kg/cm^2), water absorption (42–45 %) and specific surface area (42–49 m^2/g), and that the copper catalyst based on it outperforms the reference sample on alumina: the temperature of 50 % toluene conversion decreases from $\approx$ 326 to $\approx$ 311 °C. Copper concentrate of the Almalyk MMC, wastes from electroplating sections, copper scale and the soap-oil emulsion of cable production were investigated as copper sources. It was established that the concentrate is unsuitable owing to the presence of Cu(I) and sulfur compounds, whereas catalysts prepared from the wastes (8 wt.% CuO) provide 93–95 % toluene conversion at 450 °C, on a par with the reference; for the emulsion, a method of direct acid extraction of copper is proposed. Catalysts obtained from the spent BP-5M palladium catalyst provide 90–98 % toluene conversion at 300–350 °C already at 0.05 % Pd on kaolin. Promotion of CuO with manganese oxide increases toluene conversion at 300 °C from 35 to 85 %, while promotion with chromium oxide provides the highest thermal stability (91.5 % after overheating at 650 °C).

Keywords: volatile organic compounds, deep catalytic oxidation, toluene, copper catalyst, kaolin, bentonite, support, secondary raw materials, electroplating wastes, spent palladium catalyst, promotion, thermal stability.

How to cite:
Nazirov J.S., Mashaev E.E., Aripdjanov O.Y., Shapatov F.U. (2026). Catalysts for the deep oxidation of volatile organic compounds based on local mineral raw materials and metal-containing industrial wastes of the Republic of Uzbekistan. *Journal of Future*, 2(7), 20–28. https://doi.org/10.66960/jof.3093-8899.00053

1. Введение

1.1. Летучие органические соединения и методы их обезвреживания

Летучие органические соединения (ЛОС) — ароматические углеводороды, кетоны, сложные эфиры, спирты, альдегиды — относятся к наиболее массовым антропогенным загрязнителям атмосферы. Участвуя в фотохимических реакциях с оксидами азота, они приводят к образованию тропосферного озона и вторичных органических аэрозолей, а многие из них сами по себе токсичны или канцерогенны [1]. Основными источниками ЛОС являются предприятия нефтепереработки и нефтехимии, лакокрасочные и полимерные производства, типографии и другие отрасли, использующие органические растворители. Для удаления ЛОС из газовых выбросов применяют рекуперационные методы — абсорбцию, адсорбцию, конденсацию, мембранное разделение — и деструктивные методы: термическое и каталитическое окисление, биологическую очистку, фото- и плазмокатализ [2, 3].

Среди деструктивных методов наибольшее распространение получило каталитическое (термокаталитическое) окисление, при котором органические вещества окисляются кислородом воздуха до нетоксичных CO_2 и H_2O по суммарной реакции $C_nH_mO_k + (n + m/4 - k/2)\,O_2 \rightarrow n\,CO_2 + (m/2)\,H_2O$. По сравнению с термическим дожиганием процесс протекает при значительно более низких температурах (250–450 °C вместо 700–1000 °C), что снижает энергозатраты и практически исключает образование оксидов азота [4]. Степень очистки достигает 95–99 %, а сравнительная простота аппаратурного оформления и эксплуатации делает метод экономичнее адсорбционных при обезвреживании многокомпонентных выбросов [4, 5]. Закономерности окисления ЛОС различных классов и источников систематизированы в ряде обзоров [6, 7].

В Республике Узбекистан термокаталитический метод применяется, в частности, на СП «Совпластитал» и ПО «Навоиазот» для обезвреживания смесей, содержащих ацетон, бутилацетат, ксилол и формальдегид. Первоначально на этих установках использова-

лись импортные катализаторы на основе палладия и платины, нанесённых на оксид алюминия; позднее были разработаны катализаторы на основе оксидов меди, хрома и марганца, получаемые пропиткой алюмооксидного носителя растворами нитратов с последующей прокалкой, а для снижения стоимости часть оксида алюминия была заменена более дешёвым глинозёмом (α-Al_2O_3). Тем не менее и носитель, и соли активных компонентов по-прежнему завозятся из-за рубежа.

1.2. Катализаторы глубокого окисления: благородные металлы и оксиды переходных металлов

Катализаторы глубокого окисления ЛОС делят на две группы — на основе благородных металлов (Pt, Pd, Au, Rh) и на основе оксидов переходных металлов (Cu, Mn, Co, Cr, Fe, Ce). Нанесённые благородные металлы проявляют наибольшую удельную активность и низкие температуры зажигания, однако их применение ограничивается высокой стоимостью, склонностью к спеканию и отравлению хлор- и серосодержащими соединениями [8–10]. Оксиды переходных металлов уступают им по активности, но значительно дешевле и устойчивее к отравлению [11]. Среди них одними из наиболее активных в окислении ароматических углеводородов являются нанесённые оксиды меди [12]; введение CeO_2 и выбор подходящего носителя позволяют существенно повысить активность медных катализаторов, поскольку от носителя зависят дисперсность, восстанавливаемость меди и подвижность кислорода [13, 14].

Глубокое окисление на оксидных катализаторах, как правило, описывается окислительно-восстановительным механизмом Марса–ван Кревелена: молекула органического вещества окисляется решёточным кислородом катализатора, а образовавшаяся вакансия заполняется кислородом газовой фазы [15]. Поэтому эффективность оксидного катализатора определяется прежде всего лёгкостью отщепления и восполнения решёточного кислорода. Этим объясняется высокая активность оксидов марганца, в которых активность в окислении ЛОС прямо связана с подвижностью решёточного кислорода и смешанной валентностью Mn [16–18]. Сочетание меди и марганца в одной оксидной системе даёт синергический эффект: смешанные Cu–Mn-катализаторы, полученные из гидротальцитов или золь-гель методом, обеспечивают 95 %-ное превращение толуола уже при 400 °C [19, 20].

Активность медных катализаторов глубокого окисления определяется состоянием меди на поверхности носителя. Наиболее активны высокодисперсные частицы CuO и поверхностные ионы Cu^{2+}, легко восстанавливающиеся до Cu^{+} и вновь окисляющиеся кислородом газовой фазы; именно окислительно-восстановительная пара Cu^{2+}/Cu^{+} обеспечивает перенос кислорода к адсорбированной молекуле органического вещества [12–14]. Крупные кристаллиты CuO и прочно связанные с носителем алюминаты меди менее активны. Поэтому на активность катализатора существенно влияют исходное соединение меди, способ его нанесения и условия термообработки, а присутствие в исходном сырье восстановленных форм меди или анионов, образующих с медью устойчивые соединения (сульфидов, сульфатов, хлоридов), может резко снизить активность. Последнее особенно важно при использовании вторичного сырья, состав которого заранее не регламентирован.

Сравнение двух классов катализаторов показывает, что выбор между ними определяется не только активностью, но и составом обезвреживаемых выбросов, температурным режимом установки и экономикой процесса. Благородные металлы позволяют снизить температуру процесса и объём катализатора, но чувствительны к хлор- и серосодержащим соединениям и дороги; оксидные катализаторы требуют более высоких температур, но устойчивы к перегревам и ядам и могут изготавливаться из доступного сырья [8, 11]. С практической точки зрения целесообразно иметь в распоряжении обе группы катализаторов, приготовленных из местного сырья, и выбирать их применительно к конкретным выбросам.

1.3. Носители катализаторов газоочистки

Носитель определяет механическую прочность, пористую структуру, удельную поверхность и термостабильность катализатора, а также дисперсность нанесённого активного компонента. Традиционным носителем является оксид алюминия, свойства поверхности которого определяются набором гидроксильных групп и координационно ненасыщенных катионов Al^{3+} [21]. Синтетический оксид алюминия, однако, является дорогостоящим продуктом. В качестве альтернативы активно исследуются природные алюмосиликаты — глины, цеолиты, диатомиты. Так, медьоксидные катализаторы на модифицированной глине проявляют высокую активность в сжигании толуола, причём свойства катализатора определяются способом введения меди и состоянием её на поверхности глинистого носителя [22]. Ранее возможность замены гидроксида алюминия бентонитами и каолинами изучалась для катализаторов гидроочистки и конверсии углеводородов, однако полученные носители не обладали необходимой прочностью, пористостью и удельной поверхностью. Вместе с тем реакция глубокого окисления значительно менее селективна, чем процессы тонкого органического синтеза, что снижает требования к чистоте носителя и открывает возможность использования природных материалов.

1.4. Вторичные ресурсы как источники активных компонентов

Наряду с носителем значительную долю стоимости катализатора составляют соли активных компонентов. Вовлечение в производство катализаторов металлсодержащих отходов позволяет одновременно снизить стоимость катализатора и решить задачу утилизации отходов. Гальванические шламы содержат значительные количества меди, никеля, хрома и цинка и рассматриваются как вторичное сырьё для извлечения металлов [23]. Отработанные катализаторы являются важным вторичным источником металлов платиновой группы; в частности, для извлечения платины из отработанных катализаторов разработаны гидрометаллургические методы выщелачивания [24]. Ранее нами показана возможность извлечения ценных компонентов из технологических отходов металлургических производств [25], охарактеризованы углеводородные побочные продукты нефтехимии [26] и продукты термоокислительного пиролиза изношенных шин [27] как вторичное сырьё. При использовании отходов необходимо учитывать присутствие в них примесей, в первую очередь соединений серы, являющихся сильными каталитическими ядами для оксидных и металлических катализаторов [28].

1.5. Цель работы

Цель работы — разработка катализаторов глубокого окисления ЛОС, в которых носитель получен из местного минерального сырья (каолинов и бентонитов), а активный компонент — из металлсодержащих отходов предприятий Республики Узбекистан, и оптимизация состава активной фазы путём промотирования. Для этого решались следующие задачи: (1) разработка технологии экструзионного носителя из каолина и бентонита и изучение влияния пептизатора, порообразователя и температуры прокалки на его свойства; (2) оценка активности медных катализаторов на новых носителях в окислении толуола, ацетона, бутилацетата и циклогексанона; (3) оценка пригодности медного концентрата, гальванических отходов, медной окалины и мыльно-масляной эмульсии в качестве источников меди; (4) получение палладиевых катализаторов из отработанного катализатора БП-5М; (5) изучение влияния промоторов Cr_2O_3, MnO_2 и Fe_2O_3 на активность и термостабильность.

2. Материалы и методы

Общая схема исследования приведена на рис. 1.

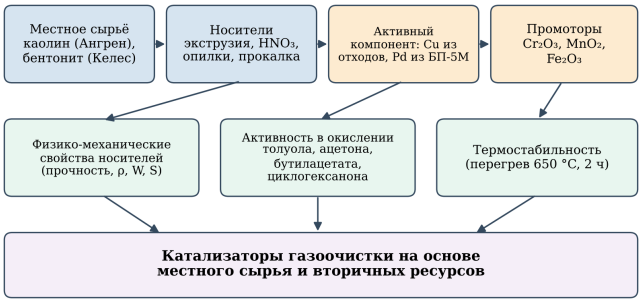


Рис. 1. Схема исследования: от местного сырья и отходов к носителям, активным компонентам и промоторам, оценке их свойств и созданию катализаторов газоочистки

2.1. Сырьё для носителей

Для приготовления носителей использовали природные глины Республики Узбекистан — келесский бентонит и ангренский каолин, химический состав которых приведён в табл. 1. Бентонит отличается высоким содержанием SiO_2 (71,1 %) и щелочноземельных и щелочных оксидов ($CaO + MgO + Na_2O = 7{,}3$ %), каолин — повышенным содержанием Al_2O_3 (22 %) и присутствием TiO_2 (0,5 %); содержание Fe_2O_3 в обеих глинах близко (2,0–2,4 %). Для сравнения готовили алюмооксидный носитель из 50 % масс. гидроксида алюминия и 50 % масс. глинозёма. В ряде составов к глинам добавляли гидроксид алюминия.

Таблица 1. Химический состав природных глин, % масс.

Глина	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	ППП
Келесский бентонит	71,1	12,2	2,0	—	1,6	2,5	—	3,2	2,1	5,3
Ангренский каолин	60,5	22,0	2,4	0,5	0,9	0,1	1,0	0,1	12,0	10,2

ППП — потери при прокаливании.

2.2. Приготовление носителей

Глины хорошо смачиваются водой с образованием пластичных масс, что позволяет формовать носитель методом экструзии на стандартном оборудовании. Технология включала сушку сырья, помол, смешение компонентов, экструзию, провяливание, сушку и прокалку. Поскольку исходные глины агломерированы в крупные куски с переменной влажностью, перед помолом их сушили до остаточной влажности не более 0,5 % масс. Помол проводили в шаровых мельницах; наиболее гомогенная масса достигалась при продолжительности помола 3–4 ч. В качестве пептизаторов испытывали воду и 10 %-ную азотную кислоту, в качестве порообразующих (выгорающих) добавок — древесную муку (опилки), натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы и карбонат аммония. Носители прокаливали при 600, 800, 900 и 1000 °C. Условные обозначения и составы носителей приведены в табл. 2.

Таблица 2. Обозначения и состав носителей

Обозначение	Состав, % масс.	Характеристика
АО	глинозём 50, $Al(OH)_3$ 50	эталонный алюмооксидный носитель
КБ	бентонит 100	келесский бентонит
КБ-ГА	бентонит 50, $Al(OH)_3$ 50	бентонит с гидроксидом алюминия
АК	каолин 100	ангренский каолин
АК-ГА20	каолин 80, $Al(OH)_3$ 20	каолин с гидроксидом алюминия
АК-КБ	каолин 80, бентонит 20	смешанный глинистый
АК-ГА50	каолин 50, $Al(OH)_3$ 50	каолин с гидроксидом алюминия

Механическую прочность гранул определяли на раздавливание по образующей (кг/см^2) как среднее по 20 гранулам. Насыпную плотность находили взвешиванием мерного цилиндра, заполненного гранулами. Водопоглощение определяли по привесу гранул после насыщения водой; определяли также удельную поверхность носителей.

2.3. Источники активных компонентов и приготовление катализаторов

Эталонные медные катализаторы готовили пропиткой носителей раствором нитрата меди (обозначение Cu(Р)/носитель). В качестве вторичных источников меди использовали: медный концентрат Алмалыкского горно-металлургического комбината (≈ 18 % масс. соединений меди в виде оксидов, сульфидов и других соединений в составе породы) — Cu(К); отходы гальванических участков СП «Совпластитал» (70–80 % Cu, 20–25 % CuO, примеси оксидов хрома и железа) — Cu(Г); медную окалину (≈ 70 % Cu), образующуюся при термической прокатке проволоки на АК «Узбеккабель», — Cu(О); медьсодержащую мыльно-масляную эмульсию холодного проката медной проволоки того же предприятия (28–30 % соединений меди, хлопковое масло, мыло, вода) — Cu(Э). Отходы растворяли в азотной кислоте, полученные растворы сопоставляли спектрофотометрически с раствором нитрата меди и использовали для пропитки носителя АК. Содержание CuO в нанесённых катализаторах составляло 8 % масс. (в опытах по выбору носителя — 10 % масс. активного компонента).

Медный концентрат использовали двумя способами: пропиткой носителя азотнокислым раствором концентрата и механическим смешением концентрата с каолином или бентонитом с последующей термообработкой (катализаторы М-1…М-5, содержание активного компонента в пересчёте на CuO 9–14 % масс.). Для повышения активности катализаторов из концентрата проводили их восстановление водородом либо окисление воздухом при 600 °C.

Палладиевые катализаторы готовили смешением отработанного катализатора БП-5М (палладий на активном угле, Навоийский электрохимический завод) с оксидом алюминия или каолином и последующей прокалкой при 600–900 °C для выжигания угля и адсорбированных органических веществ. Содержание палладия в катализаторах составляло 0,05; 0,1 и 0,2 % масс.

Промотированные катализаторы готовили на носителе АК с использованием медного раствора из эмульсии; в качестве промоторов вводили оксиды хрома, марганца и железа в количестве 1–4 % масс. при общем содержании активных компонентов 8 % масс. Термостабильность оценивали по степени превращения толуола при 350 °C после перегрева катализатора при 650 °C в течение 2 ч.

2.4. Каталитические испытания

Активность катализаторов определяли на лабораторной проточной установке (рис. 2) по степени превращения органических веществ в CO_2 и H_2O. Паровоздушную смесь (ПВС) готовили дозированием паров окисляемого вещества в поток воздуха; смесь подогревали и подавали в кварцевый реактор со слоем катализатора фракции 1,0–1,6 мм, размещённый в трубчатой печи. Температуру слоя контролировали термопарой, состав газа на входе и выходе из реактора — хроматографически. Подходы к построению и эксплуатации подобных установок описаны нами ранее [29, 30]. Испытания в окислении толуола проводили при его концентрации в ПВС 3 г/м^3, объёмной скорости $25 \cdot 10^3$ ч$^{-1}$ и температурах 300–450 °C. Окисление ацетона (5,6–5,8 г/м^3), бутилацетата (2,5–2,8 г/м^3) и циклогексанона (3,2–3,5 г/м^3) изучали при 250–450 °C на катализаторах, содержащих 8 % CuO. По кривым зажигания методом линейной интерполяции рассчитывали температуры 50 %- и 90 %-ного превращения (T_{50} и T_{90}).

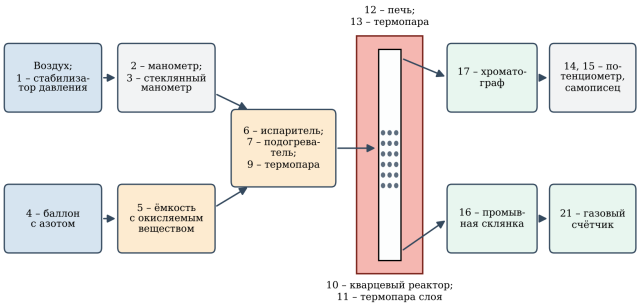


Рис. 2. Принципиальная схема лабораторной установки для испытания катализаторов: 1 — стабилизатор давления воздуха; 2 — манометр; 3 — стеклянный манометр; 4 — баллон с азотом; 5 — ёмкость с окисляемым веществом; 6 — испаритель; 7 — подогреватель; 9, 11, 13 — термопары; 10 — кварцевый реактор со слоем катализатора; 12 — трубчатая печь; 14, 15 — потенциометр и самописец; 16 — промывная склянка; 17 — хроматограф; 21 — газовый счётчик

3. Результаты и обсуждение

3.1. Выбор сырья и пептизатора для экструзионного носителя

Сопоставление химического состава глин (рис. 3) показывает, что каолин содержит почти вдвое больше Al_2O_3, чем бентонит, и отличается присутствием TiO_2, тогда как бентонит богаче SiO_2, оксидами щелочноземельных металлов и натрия. Оксиды железа и титана, присутствующие в каолине, сами проявляют активность в реакциях окисления, а щелочные и щелочноземельные оксиды бентонита при высокотемпературной прокалке могут способствовать спеканию и снижению пористости носителя.

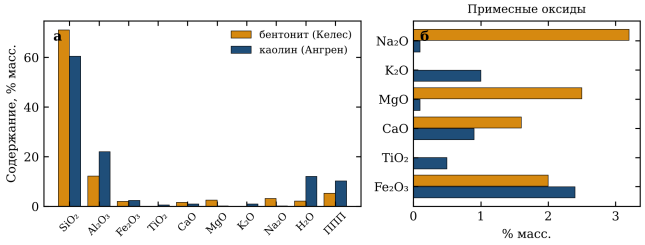


Рис. 3. Химический состав келесского бентонита и ангренского каолина: а — основные компоненты; б — примесные оксиды

Для придания прочности экструдированным носителям обычно применяют пептизирующие добавки — аммиак, азотную или уксусную кислоту. Их действие основано на частичной аморфизации поверхности частиц при химическом взаимодействии с кислотой или щёлочью, что усиливает сцепление частиц после сушки и прокалки. Сравнительные испытания показали, что наибольшую прочность обеспечивает 10 %-ная азотная кислота (табл. 3, рис. 4).

Таблица 3. Влияние пептизатора на физико-механические свойства носителей (прокалка при 850 °C)

Состав формовочной массы	Прочность, кг/см^2	Нас. плотн., кг/дм^3	Водопоглощение, %
Бентонит + H_2O	27	1,03	19,5
Бентонит + HNO_3 (10 %)	65	1,20	17,1
Каолин + H_2O	10	0,85	29,0
Каолин + HNO_3 (10 %)	27,6	0,96	21,0

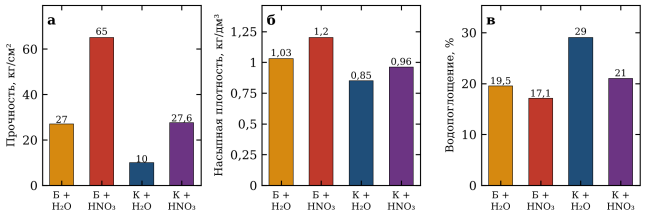


Рис. 4. Влияние пептизатора (Б — бентонит, К — каолин) на прочность (а), насыпную плотность (б) и водопоглощение (в) носителей

Применение азотной кислоты повышает механическую прочность носителей в 2,4 (бентонит) и 2,8 раза (каолин). Однако одновременно возрастает насыпная плотность (на 12–17 %) и снижается водопоглощение (с 19,5 до 17,1 % для бентонита и с 29 до 21 % для каолина). Оба эффекта нежелательны: уменьшение водопоглощения ограничивает количество активного компонента, которое можно ввести за одну пропитку, а рост насыпной плотности увеличивает массу загружаемого в реактор катализатора. Поэтому для восстановления пористой структуры в состав формовочной массы вводили выгорающие добавки. Наилучшие результаты дали древесные опилки и натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы; с учётом стоимости и доступности в качестве порообразователя выбраны древесные опилки.

3.2. Влияние состава и температуры прокалки на свойства носителей

Физико-механические характеристики носителей, полученных с 10 %-ной HNO_3 и древесными опилками, в зависимости от температуры прокалки представлены в табл. 4, 5 и на рис. 5. Введение порообразователя увеличивает водопоглощение носителя из чистого каолина с 21 до 42 %, а из бентонита — с 17 до 30 %, при этом возрастает и удельная поверхность. Повышение пористости сопровождается некоторым снижением механической прочности, однако оно невелико, и прочность образцов удовлетворяет требованиям к носителям катализаторов газоочистки.

Таблица 4. Насыпная плотность и механическая прочность носителей в зависимости от температуры прокалки

Носитель	ρ, 600 °C	ρ, 800 °C	ρ, 1000 °C	П, 600 °C	П, 800 °C	П, 900 °C	П, 1000 °C
АО	0,64	0,75	0,85	13,6	19,5	23,0	38,8
КБ	0,62	0,75	0,90	33,1	45,0	61,1	44,0
КБ-ГА	0,58	0,70	0,59	20,0	25,0	28,2	12,3
АК	0,70	0,72	0,75	12,8	18,0	20,7	36,0
АК-ГА20	0,69	0,74	0,69	14,3	17,1	19,6	28,5
АК-КБ	0,73	0,72	0,76	16,7	18,4	23,7	30,2
АК-ГА50	0,60	0,66	0,69	10,7	12,3	15,1	16,2

ρ — насыпная плотность, кг/дм^3; П — прочность на раздавливание по образующей, кг/см^2.

Таблица 5. Водопоглощение и удельная поверхность носителей в зависимости от температуры прокалки

Носитель	W, 800 °C	W, 900 °C	W, 1000 °C	S, 600 °C	S, 800 °C	S, 900 °C	S, 1000 °C
АО	50,1	42,2	36,3	63,1	94,0	64,6	21,8
КБ	30,1	25,1	11,5	29,0	27,2	24,0	16,1
КБ-ГА	45,0	40,8	38,5	45,6	45,0	45,2	37,8
АК	42,2	44,7	42,8	42,2	42,5	48,9	30,3
АК-ГА20	44,6	62,2	42,0	46,2	44,3	47,0	33,2
АК-КБ	42,2	41,3	37,8	35,1	39,0	42,4	31,7
АК-ГА50	45,8	48,6	53,6	56,3	62,1	49,3	43,9

W — водопоглощение, %; S — удельная поверхность, м^2/г.

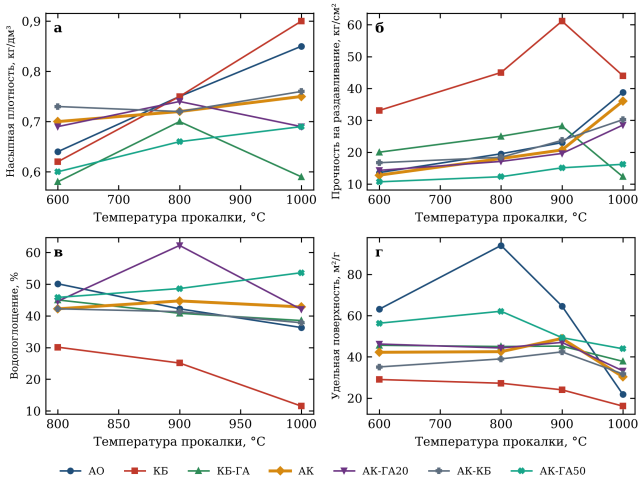


Рис. 5. Зависимость насыпной плотности (а), механической прочности (б), водопоглощения (в) и удельной поверхности (г) носителей от температуры прокалки. Жирной линией выделен носитель АК из чистого каолина

Носители разных типов существенно различаются по характеру изменения свойств с температурой. Бентонитовый носитель КБ обладает наибольшей прочностью (33–61 кг/см^2), но наименьшей удельной поверхностью (16–29 м^2/г) и водопоглощением, причём при 1000 °C водопоглощение падает до 11,5 %, а прочность снижается — признак интенсивного спекания с участием щелочных и щелочноземельных оксидов. Каолиновый носитель АК сохраняет водопоглощение (42–45 %) и удельную поверхность (42–49 м^2/г) практически постоянными в интервале 800–900 °C, а его прочность монотонно растёт с температурой — с 12,8 до 36 кг/см^2. Эталонный носитель АО имеет максимальную удельную поверхность при 800 °C (94 м^2/г), однако при 1000 °C она снижается до 21,8 м^2/г вследствие фазовых превращений оксида алюминия.

Введение гидроксида алюминия в состав каолиновых носителей (АК-ГА20, АК-ГА50) несколько улучшает пористую структуру и удельную поверхность (до 56–62 м^2/г для АК-ГА50), но снижает механическую прочность (до 10,7–16,2 кг/см^2 для АК-ГА50). С учётом высокой стоимости гидроксида алюминия его использование в качестве дополнительного компонента нецелесообразно. Анализ совокупности физико-механических характеристик показал, что оптимальная температура прокалки носителя из бентонита составляет 600–650 °C, а из каолина — 850–950 °C.

3.2.1. Физико-химические превращения глин при термообработке

Различие в поведении каолиновых и бентонитовых носителей объясняется различием кристаллохимии исходных минералов. Основной минерал каолина — каолинит $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ — относится к слоистым силикатам типа 1 : 1. При нагревании до 450–600 °C каолинит теряет структурные гидроксильные группы с образованием рентгеноаморфного метакаолина; именно дегидроксилированием обусловлены высокие потери при прокаливании (10,2 %) и содержание воды (12 %) в исходном каолине (табл. 1). Метакаолин сохраняет развитую пористость и реакционноспособную поверхность, поэтому в интервале 600–900 °C удельная поверхность носителя АК остаётся практически постоянной (42–49 м^2/г). При дальнейшем повышении температуры начинаются перестройка метакаолина в шпинелеподобную фазу и муллитизация, сопровождающиеся спеканием, ростом прочности (до 36 кг/см^2 при 1000 °C) и снижением удельной поверхности до 30 м^2/г. Этим определяется верхняя граница оптимального интервала прокалки каолинового носителя (850–950 °C).

Бентонит, основным минералом которого является монтмориллонит — слоистый силикат типа 2 : 1 с обменными катионами Na^+, Ca^{2+} и Mg^{2+} в межслоевом пространстве, ведёт себя иначе. Высокое содержание оксидов натрия, кальция и магния (в сумме 7,3 %) снижает температуру образования жидкой фазы при обжиге, поэтому уже при 900–1000 °C бентонитовый носитель интенсивно спекается: водопоглощение падает до 11,5 %, а удельная поверхность — до 16 м^2/г. Высокая прочность бентонитового носителя при 600–900 °C также является следствием раннего спекания. Добавка гидроксида алюминия (носитель КБ-ГА) разбавляет плавни и препятствует спеканию, однако при 1000 °C и у этого носителя прочность резко снижается (до 12,3 кг/см^2), что, по-видимому, связано с фазовыми превращениями оксида алюминия и различием коэффициентов усадки компонентов.

Эталонный носитель АО, приготовленный из глинозёма и гидроксида алюминия, имеет максимальную удельную поверхность при 800 °C (94 м^2/г), что соответствует образованию высокодисперсных переходных форм оксида алюминия с развитым гидроксильным покровом [21]. При 1000 °C начинается переход в низкоповерхностные формы, и удельная поверхность снижается более чем вчетверо. Следовательно, по термостабильности пористой структуры каолиновый носитель не уступает алюмооксидному, а при температурах выше 900 °C даже превосходит его.

3.3. Активность медных катализаторов на разработанных носителях

Влияние природы носителя на каталитическую активность оценивали по окислению толуола на катализаторах, содержащих 10 % масс. активного компонента и приготовленных по единой рецептуре. Кривые зажигания и рассчитанные температуры T_{50} и T_{90} представлены в табл. 6 и на рис. 6.

Таблица 6. Степень превращения толуола (%) на медных катализаторах с различными носителями и характеристические температуры ($V = 25 \cdot 10^3$ ч$^{-1}$, $C = 3$ г/м^3)

Катализатор	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	T_{50}, °C	T_{90}, °C
Cu(P)/АО	22,7	75,0	92,0	94,5	326	394
Cu(P)/КБ	—	9,4	31,5	35,7	не дост.	не дост.
Cu(P)/КБ-ГА	10,5	41,2	87,0	92,0	360	430
Cu(P)/АК	40,0	86,6	93,6	95,8	311	374
Cu(P)/АК-ГА20	10,0	79,0	91,2	93,6	329	395
Cu(P)/АК-КБ	20,0	70,4	90,0	94,4	330	400
Cu(P)/АК-ГА50	42,8	87,5	94,2	96,3	308	369

Cu(P) — медь из реактива $Cu(NO_3)_2$; T_{50}, T_{90} — температуры 50 %- и 90 %-ного превращения, рассчитанные линейной интерполяцией; «не дост.» — значение не достигается в исследованном интервале.

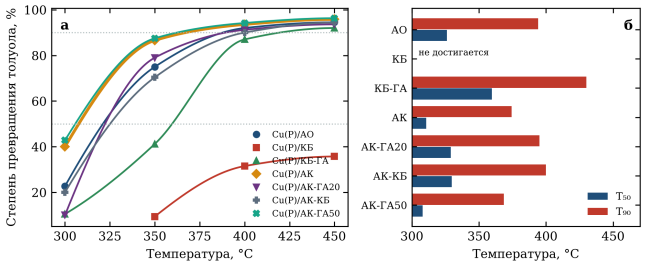


Рис. 6. Окисление толуола на медных катализаторах с различными носителями: а — кривые зажигания; б — характеристические температуры T_{50} и T_{90}

Наименьшей активностью обладает катализатор на бентоните Cu(P)/КБ: при 450 °C степень превращения толуола не превышает 36 %, т.е. 50 %-ное превращение в исследованном интервале не достигается. Это согласуется с низкой удельной поверхностью и спеканием бентонитового носителя. Добавка гидроксида алюминия к бентониту (КБ-ГА) резко повышает активность, но T_{50} остаётся высокой (≈ 360 °C). Наиболее активны катализаторы на каолиновых носителях: на чистом каолине АК температура 50 %-ного превращения составляет ≈ 311 °C, а 90 %-ного — ≈ 374 °C, что на 15–20 °C ниже, чем на эталонном катализаторе Cu(P)/АО (≈ 326 и ≈ 394 °C). Близкие показатели имеет катализатор на АК-ГА50 (≈ 308 и ≈ 369 °C), однако этот носитель содержит 50 % дорогостоящего гидроксида алюминия и уступает АК по прочности.

Повышенную активность медного катализатора на каолине мы связываем с присутствием в составе носителя оксидов железа и титана, способных активировать реакции глубокого окисления, а также с благоприятной пористой структурой каолинового носителя. Таким образом, замена дорогостоящего гидроксида алюминия природным каолином позволяет не только сохранить физико-механические характеристики носителя, но и повысить активность катализатора.

3.4. Окисление кислородсодержащих органических соединений

Помимо ароматических углеводородов, в выбросах промышленных предприятий Республики Узбекистан широко представлены кетоны и сложные эфиры. Поэтому активность катализаторов изучена также в окислении ацетона, бутилацетата и циклогексанона (табл. 7, рис. 7).

Таблица 7. Степень превращения (%) кислородсодержащих ЛОС на медных катализаторах (8 % CuO)

Катализатор	Компонент ПВС	C, г/м^3	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C
Cu(P)/АО	ацетон	5,6	83,1	92,8	97,8	99,0	99,8
Cu(P)/АО	бутилацетат	2,5	60,7	88,2	95,5	98,3	99,0
Cu(P)/АО	циклогексанон	3,2	56,7	87,6	94,1	97,0	98,0
Cu(P)/АК	ацетон	5,8	82,8	92,0	97,2	98,6	99,8
Cu(P)/АК	бутилацетат	2,8	58,7	87,4	96,0	98,2	99,5
Cu(P)/АК	циклогексанон	3,5	52,3	86,9	94,8	97,5	98,2
Cu(P)/КБ	ацетон	5,6	13,6	48,7	60,4	85,1	90,1
Cu(P)/КБ	бутилацетат	2,6	6,8	16,3	50,9	74,4	82,3
Cu(P)/КБ	циклогексанон	3,5	—	11,6	23,1	49,2	69,5

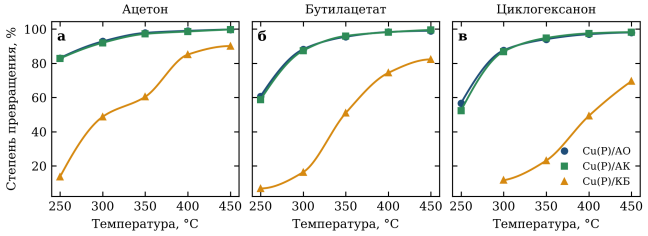


Рис. 7. Окисление ацетона (а), бутилацетата (б) и циклогексанона (в) на медных катализаторах с носителями АО, АК и КБ

Кислородсодержащие соединения окисляются значительно легче толуола: на катализаторах Cu(P)/АО и Cu(P)/АК уже при 250 °C превращение ацетона составляет 83 %, бутилацетата — 59–61 %, циклогексанона — 52–57 %, а при 350 °C для всех трёх веществ превышает 94 %. Реакционная способность убывает в ряду

ацетон > бутилацетат > циклогексанон. Кривые зажигания катализаторов на каолине и оксиде алюминия практически совпадают, т.е. каолиновый носитель полностью заменяет алюмооксидный. Катализатор на бентоните и в этих реакциях существенно уступает: при 450 °C превращение циклогексанона составляет лишь 69,5 %.

3.5. Медный концентрат как источник активного компонента

Результаты испытаний катализаторов, приготовленных с использованием различных источников меди, приведены в табл. 8 и на рис. 8. Катализатор Cu(К)/АК, полученный пропиткой каолинового носителя азотнокислым раствором медного концентрата, значительно уступает эталону: при 400 °C превращение толуола составляет 43,1 % против 93,8 %.

Таблица 8. Степень превращения толуола (%) на нанесённых катализаторах с различными источниками меди (8 % CuO; $V = 25 \cdot 10^3$ ч$^{-1}$, $C = 3$ г/м^3)

Катализатор	Источник меди	Обработка	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C
Cu(Р)/АО	$Cu(NO_3)_2$ (эталон)	исходный	23,4	71,0	91,5	94,0
Cu(Р)/АК	$Cu(NO_3)_2$ (эталон)	исходный	27,9	73,6	93,8	95,4
Cu(К)/АК	медный концентрат АГМК	исходный	15,4	29,6	43,1	80,7
Cu(К)/АК	медный концентрат АГМК	восст. H_2	—	22,0	42,2	68,0
Cu(К)/АК	медный концентрат АГМК	окисл., 600 °C	—	25,5	42,0	79,2
Cu(Г)/АК	гальванический отход	исходный	32,6	69,5	92,3	93,1
Cu(О)/АК	медная окалина	исходный	36,0	72,1	93,5	94,6
Cu(Э)/АК	мыльно-масляная эмульсия	исходный	35,1	72,5	92,8	94,0

Источник меди: Р — реактив $Cu(NO_3)_2$; К — медный концентрат; Г — гальванический отход; О — медная окалина; Э — мыльно-масляная эмульсия.

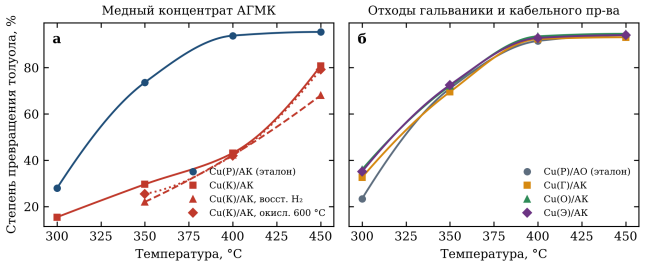


Рис. 8. Окисление толуола на катализаторах из медного концентрата (а) и из отходов гальванического и кабельного производств (б) в сравнении с эталонными образцами

Низкая активность катализатора из концентрата имеет две причины. Во-первых, часть меди в азотнокислых растворах концентрата находится в одновалентном состоянии: спектры поглощения этих растворов не совпадают со спектром раствора $Cu(NO_3)_2$, а их максимумы смещены в длинноволновую область. Во-вторых, катализатор отравляется сернистыми соединениями, переходящими из сульфидных минералов концентрата: при восстановлении азотнокислых растворов выделяется жёлтый осадок серы, а при термообработке и восстановлении катализатора водородом — SO_2 или H_2S. Отравление оксидных катализаторов соединениями серы, образующими поверхностные сульфаты и сульфиды, является одним из основных механизмов их дезактивации [28]. Попытки перевести Cu(I) в Cu(II) и удалить серу окислением воздухом при 600 °C или восстановлением водородом существенного результата не дали (табл. 8).

Не дали положительного результата и попытки использовать концентрат для приготовления смешанных катализаторов (табл. 9, рис. 9). Даже при 75 % концентрата в смеси с каолином превращение толуола при 450 °C не превышает 55 %, а на образцах с бентонитом — 36 %. При смешении концентрата с глиной и последующей термообработке пористая структура контактов резко ухудшается по сравнению с нанесёнными образцами, а все сернистые и другие примеси концентрата непосредственно переходят в катализатор. Поэтому медный концентрат АГМК на данном этапе нецелесообразно использовать в качестве сырья для активного компонента.

Таблица 9. Степень превращения толуола (%) на смешанных катализаторах ($V = 25 \cdot 10^3$ ч$^{-1}$, $C = 3$ г/м^3)

Кат.	Состав, % масс.	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C
М-1	CuO 10; MnO 10; бентонит 80	—	5,0	12,5	15,0
М-2	медный концентрат 50; бентонит 50	—	3,2	15,5	36,0
М-3	медный концентрат 50; каолин 50	—	4,0	28,0	44,0
М-4	медный концентрат 60; каолин 40	13,5	20,4	31,3	45,9
М-5	медный концентрат 75; каолин 25	22,4	31,0	42,7	55,0

М — катализаторы, полученные механическим смешением компонентов с последующей термообработкой.

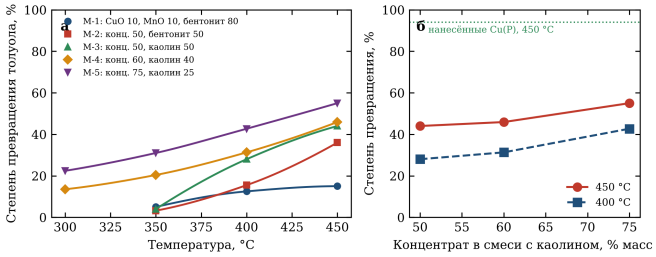


Рис. 9. Смешанные катализаторы: а — кривые зажигания; б — зависимость превращения толуола при 400 и 450 °C от доли медного концентрата в смеси с каолином (пунктиром показан уровень нанесённых катализаторов на основе $Cu(NO_3)_2$)

3.6. Катализаторы из гальванических отходов и отходов кабельного производства

В отличие от концентрата, гальванические отходы и медная окалина хорошо растворяются в азотной кислоте, а спектры полученных растворов практически совпадают со спектром раствора нитрата меди. Это позволило готовить катализаторы методом пропитки непосредственно из азотнокислых растворов отходов. Как видно из табл. 8 и рис. 8, б, катализаторы Cu(Г)/АК и Cu(О)/АК обеспечивают при 450 °C превращение толуола 93,1 и 94,6 % соответственно, что соответствует активности эталонных катализаторов на основе нитрата меди (94,0–95,4 %). При 300 °C катализаторы из отходов даже несколько активнее эталона на оксиде алюминия (32,6–36,0 против 23,4 %). Присутствующие в гальванических отходах примеси оксидов хрома и железа, по-видимому, не оказывают отрицательного влияния на активность.

Отдельной задачей является извлечение меди из мыльно-масляной эмульсии, содержащей, помимо соединений меди, хлопковое масло, мыло и воду. Сопоставлены три способа (рис. 10, табл. 10). Термическая обработка эмульсии на воздухе при 600 °C для удаления органической части с последующим растворением остатка в азотной кислоте сопровождается образованием большого количества дымовых газов, требующих обезвреживания, а образующиеся углеродистый остаток и продукты уплотнения органики затрудняют растворение и фильтрацию. Предварительная отмывка эмульсии от мыла, предпринятая для удаления органической части и ионов натрия и снижения расхода кислоты, даёт большой объём стоков и изменяет консистенцию эмульсии, затрудняя её отделение от промывного раствора.

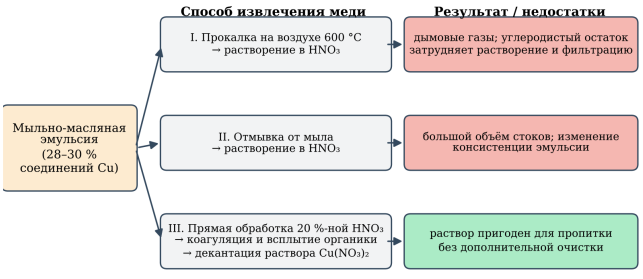


Рис. 10. Сравнение способов извлечения меди из мыльно-масляной эмульсии кабельного производства

Таблица 10. Сравнительная характеристика способов извлечения меди из мыльно-масляной эмульсии

Способ	Вторичные отходы	Технологичность	Качество раствора
I. Прокалка при 600 °C + HNO_3	дымовые газы	низкая: затруднены растворение и фильтрация	требует фильтрации
II. Отмывка от мыла + HNO_3	промывные стоки	низкая: изменение консистенции	приемлемое
III. Прямая обработка 20 %-ной HNO_3	коагулированная органическая фаза	высокая: отделение декантацией	пригоден для пропитки

Наиболее технологичной оказалась прямая обработка эмульсии 20 %-ной азотной кислотой. При этом органическая часть коагулирует и всплывает на поверхность, а раствор нитрата меди легко отделяется декантацией и может непосредственно использоваться для пропитки носителя. Катализатор Cu(Э)/АК, приготовленный из такого раствора, обеспечивает 94,0 % превращения толуола при 450 °C, т.е. не уступает катализаторам из гальванических отходов и окалины. С точки зрения опытно-промышленной технологии наиболее предпочтительным сырьём является именно эмульсия: она не утилизируется, имеет низкую стоимость, относительно постоянный состав и образуется непрерывно в процессе холодного проката медной проволоки.

3.7. Палладиевые катализаторы из отработанного катализатора БП-5М

В качестве палладийсодержащего отхода использован отработанный катализатор восстановления нитросоединений БП-5М (палладий на угле). Анализ показал, что он содержит 1,93–2,05 % масс. Pd, остальное — активный уголь с небольшим количеством диаминотриэтилбензола; из-за отсутствия технологии извлечения палладия этот отход находится в отвалах. Катализаторы готовили смешением БП-5М с каолином или оксидом алюминия с последующей прокалкой. Полное выгорание угля достигается при 750 °C, поэтому образцы прокаливали при 750 и 900 °C. Результаты испытаний приведены в табл. 11 и на рис. 11.

Таблица 11. Степень превращения толуола (%) на палладиевых катализаторах, полученных из отработанного БП-5М

Катализатор	Состав, % масс.	$T_{прок}$, °C	300 °C	350 °C	400 °C
Pd 0,1 %/AO	Al_2O_3 99,9; Pd 0,1	750	94,1	98,0	99,0
Pd 0,1 %/AO	Al_2O_3 99,9; Pd 0,1	900	96,3	98,4	98,9
Pd 0,05 %/AK	каолин 99,95; Pd 0,05	750	77,3	96,3	98,9
Pd 0,05 %/AK	каолин 99,95; Pd 0,05	900	90,2	98,1	98,2
Pd 0,1 %/AK	каолин 99,9; Pd 0,1	750	93,5	97,0	98,6
Pd 0,1 %/AK	каолин 99,9; Pd 0,1	900	92,4	97,9	99,0
Pd 0,2 %/AK	каолин 99,8; Pd 0,2	750	93,8	99,0	99,2
Pd 0,2 %/AK	каолин 99,8; Pd 0,2	900	95,1	99,0	99,4

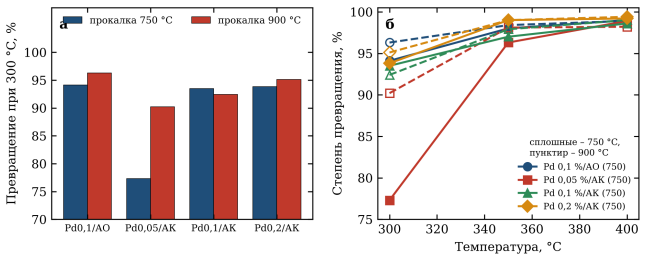


Рис. 11. Палладиевые катализаторы из отработанного БП-5М: а — превращение толуола при 300 °C в зависимости от состава и температуры прокалки; б — кривые зажигания (сплошные линии — прокалка при 750 °C, пунктир — при 900 °C)

Палладиевые катализаторы значительно активнее медных: при 300 °C превращение толуола на них составляет 77–96 % против 23–40 % на медных образцах, а при 350 °C на всех палладиевых катализаторах превышает 96 %. Даже при содержании 0,05 % Pd на каолине после прокалки при 900 °C превращение толуола при 300 °C достигает 90,2 %. Повышение температуры прокалки с 750 до 900 °C особенно благоприятно для образца с минимальным содержанием палладия (рост с 77,3 до 90,2 % при 300 °C), что может быть связано с более полным удалением углеродистых остатков и органических примесей. Катализатор с 0,2 % Pd на каолине по активности не уступает образцу с 0,1 % Pd на оксиде алюминия. Эти результаты подтверждают целесообразность использования отработанного БП-5М как сырья для катализаторов, содержащих благородные металлы. Вместе с тем окончательный выбор между медными и палладиевыми катализаторами для промышленного применения должен основываться на сопоставлении технологических и эксплуатационных затрат.

3.8. Промотирование медных катализаторов оксидами Cr, Mn и Fe

Для промышленных установок требуется степень обезвреживания 98–99 % при объёмных скоростях $(10–25)\cdot10^3$ ч$^{-1}$ и температурах 350–400 °C. Как следует из литературных данных, повысить активность медных катализаторов можно введением оксидов переходных металлов, прежде всего марганца [16–20]. В качестве промоторов изучены оксиды хрома, марганца и железа. Оксид хрома, согласно имеющимся данным, повышает термостабильность катализатора и его устойчивость к отравлению хлор- и серосодержащими соединениями, оксид марганца позволяет снизить температуру процесса, а оксид железа повышает дисперсность меди при нанесении на носитель. Содержание промоторов варьировали от 1 до 4 % масс. при общем содержании активных компонентов 8 % масс. Свойства оптимальных образцов приведены в табл. 12 и на рис. 12.

Таблица 12. Активность и термостабильность промотированных катализаторов на носителе АК ($V = 25\cdot10^3$ ч$^{-1}$, $C = 3$ г/м^3)

Катализатор	Активная фаза	300 °C	350 °C	400 °C	Термостаб.*, %
Cu(Э)/АК	CuO	35,1	72,5	92,8	56,3
Cu–Cr(Э)/АК	CuO–Cr_2O_3	47,2	92,4	98,6	91,5
Cu–Mn(Э)/АК	CuO–MnO_2	85,2	94,5	99,0	85,3
Cu–Fe(Э)/АК	CuO–Fe_2O_3	37,3	73,0	94,1	60,2

* Степень превращения толуола при 350 °C после перегрева катализатора при 650 °C в течение 2 ч.

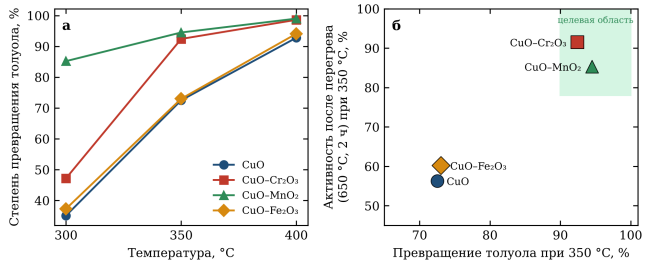


Рис. 12. Промотированные катализаторы: а — кривые зажигания; б — соотношение активности при 350 °C и термостабильности (выделена целевая область)

Наибольший эффект даёт оксид марганца: превращение толуола при 300 °C возрастает с 35,1 до 85,2 %, при 350 °C — с 72,5 до 94,5 %, а при 400 °C — с 92,8 до 99,0 %, т.е. требования промышленных установок выполняются уже при 400 °C. Такое действие марганца согласуется с представлениями о высокой подвижности решёточного кислорода в оксидах марганца и синергизме Cu–Mn-систем [16–20]. Оксид хрома повышает активность в меньшей степени, особенно при 300 °C (47,2 %), однако обеспечивает наибольшую термостабильность: после перегрева при 650 °C в течение 2 ч превращение толуола при 350 °C сохраняется на уровне 91,5 % против 56,3 % для непромотированного катализатора и 85,3 % для марганецсодержащего. Оксид железа практически не влияет ни на активность, ни на термостабильность.

Таким образом, выбор промотора следует проводить с учётом состава выбросов: для газов, содержащих каталитические яды (хлор- и серосодержащие соединения), а также для режимов с возможными перегревами целесообразно использовать оксид хрома, а для многокомпонентных паровоздушных смесей, содержащих легкоокисляемые органические вещества, — оксид марганца, обеспечивающий наибольшую активность при пониженных температурах.

3.9. Сопоставление с литературными данными

Полученные значения активности согласуются с данными для медных и медь-марганцевых катализаторов, описанных в литературе. Медь, нанесённая на оксид алюминия, по данным [12], является

одним из наиболее активных оксидов переходных металлов в окислении ароматических углеводородов; активность медных катализаторов существенно зависит от природы носителя, определяющей дисперсность и восстанавливаемость меди [13, 14]. Наши результаты показывают, что природный каолин в качестве носителя меди не уступает, а по температуре 50 %-ного превращения толуола даже превосходит синтетический оксид алюминия. Это согласуется с данными о высокой активности медьоксидных катализаторов на глинистых носителях в сжигании толуола [22].

Для Cu–Mn-катализатора, полученного золь-гель методом, 50 %-ное превращение толуола достигается при 263 °C, а 95 %-ное — при 400 °C [20]. Разработанный нами катализатор CuO–MnO_2 на каолине обеспечивает 85,2 % превращения уже при 300 °C и 99 % при 400 °C, т.е. по активности находится на уровне лучших описанных Cu–Mn-систем, но приготовлен из местного сырья и отходов. Промотирующее действие марганца объясняется высокой подвижностью решёточного кислорода в оксидах марганца, участвующего в окислении по механизму Марса–ван Кревелена [15–17].

Палладиевые катализаторы, полученные из отработанного БП-5М, по активности сопоставимы с промышленными катализаторами на основе благородных металлов, для которых характерны низкие температуры зажигания и высокая степень превращения при 250–350 °C [8–10]. Существенно, что высокая активность достигается при весьма малом содержании палладия (0,05–0,2 %), а сам палладий поступает из отходов, что снимает основное ограничение применения благородных металлов — их стоимость. Вместе с тем палладиевые катализаторы чувствительны к отравлению хлор- и серосодержащими соединениями [8, 28], поэтому область их применения должна определяться составом обезвреживаемых выбросов.

3.10. Ресурсный и экологический аспекты

Предложенный подход решает одновременно три задачи. Во-первых, импортируемый гидроксид алюминия и глинозём заменяются местным каолином, запасы которого в Ангренском месторождении значительны. Во-вторых, импортируемые соли меди заменяются медью, извлекаемой из отходов, которые в настоящее время не утилизируются и представляют экологическую проблему: гальванические отходы содержат тяжёлые металлы, а мыльно-масляная эмульсия образуется непрерывно и в значительных объёмах [23]. В-третьих, отработанный палладиевый катализатор, находящийся в отвалах, возвращается в производственный цикл, что соответствует принципам рециклинга металлов платиновой группы [24]. Использование вторичных ресурсов в производстве катализаторов является частным случаем более общей стратегии комплексной переработки техногенных отходов, развиваемой нами применительно к металлургическим и нефтехимическим отходам [25–27].

При этом необходимо учитывать, что состав вторичного сырья может колебаться. Опыт с медным концентратом показывает, что решающее значение имеет не содержание меди как таковое, а её химическое состояние и присутствие каталитических ядов. Поэтому при организации производства катализаторов из отходов обязателен входной контроль сырья, включающий спектрофотометрическую оценку состояния меди в азотнокислых растворах и контроль содержания серы. Для мыльно-масляной эмульсии, имеющей относительно постоянный состав, такой контроль может быть упрощён, что является дополнительным аргументом в пользу её выбора в качестве основного сырья.

3.11. Обобщение результатов и практические рекомендации

Полученные результаты показывают, что катализатор газоочистки может быть полностью изготовлен из местного сырья и вторичных ресурсов: носитель — из ангренского каолина, медный активный компонент — из мыльно-масляной эмульсии, гальванических отходов или медной окалины, промоторы — из доступных соединений марганца или хрома. Каолиновый носитель обеспечивает активность, превосходящую эталонный алюмооксидный носитель, а активность катализаторов из отходов соответствует уровню катализаторов, приготовленных из реактивных солей меди. Сводное сравнение активности разработанных катализаторов при 300 и 350 °C приведено на рис. 13, а рекомендации по выбору компонентов катализатора обобщены в табл. 13.

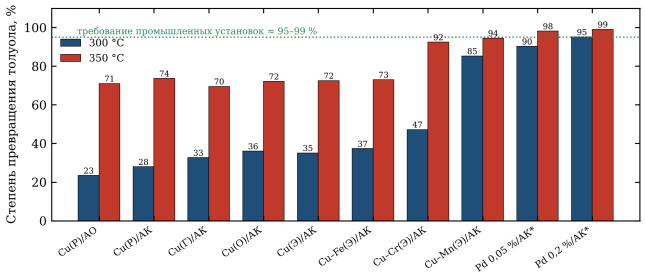


Рис. 13. Сводное сравнение степени превращения толуола при 300 и 350 °C на разработанных катализаторах (* — палладиевые катализаторы, прокалка при 900 °C)

Таблица 13. Рекомендации по выбору сырья и состава катализаторов газоочистки

Компонент	Результат исследования	Рекомендация
Носитель	АК: $S = 42$–49 м^2/г, $W = 42$–45 %, П $= 18$–21 кг/см^2 при 800–900 °C; T_{50} толуола ≈ 311 °C	каолин + 10 % HNO_3 + древесные опилки, прокалка 850–950 °C
Бентонит	высокая прочность, но низкие S и W; низкая активность катализатора	не рекомендуется как основной компонент носителя
Источник Cu	концентрат АГМК — Cu(I) и сера; отходы гальваники, окалина, эмульсия — активность на уровне эталона	мыльно-масляная эмульсия (прямая обработка 20 %-ной HNO_3)
Источник Pd	отработанный БП-5М: 1,93–2,05 % Pd; 0,05–0,2 % Pd на каолине — 77–96 % при 300 °C	прокалка при 750–900 °C; применение — по технико-экономическому сравнению
Промотор	MnO_2 — максимальная активность; Cr_2O_3 — максимальная термостабильность	MnO_2 — для легкоокисляемых ПВС; Cr_2O_3 — для ПВС с ядами и при перегревах

4. Выводы

1. Разработана технология экструзионного носителя для катализаторов газоочистки на основе ангренского каолина с использованием 10 %-ной HNO_3 в качестве пептизатора и древесных опилок в качестве порообразователя. Азотная кислота повышает прочность носителей в 2,4–2,8 раза, а порообразователь увеличивает водопоглощение каолинового носителя с 21 до 42 %. Оптимальная температура прокалки составляет 850–950 °C для каолина и 600–650 °C для бентонита.

2. Медный катализатор на носителе из чистого каолина превосходит эталонный катализатор на оксиде алюминия: T_{50} и T_{90} окисления толуола снижаются с $\approx$ 326 и $\approx$ 394 °C до $\approx$ 311 и $\approx$ 374 °C; в окислении ацетона, бутилацетата и циклогексанона катализаторы на каолине и оксиде алюминия равноценны (превращение > 94 % при 350 °C). Катализатор на бентоните малоактивен вследствие низкой удельной поверхности и спекания носителя.

3. Медный концентрат АГМК непригоден в качестве источника активного компонента из-за присутствия одновалентной меди и сернистых каталитических ядов; смешанные катализаторы на его основе обеспечивают не более 55 % превращения толуола при 450 °C.

4. Катализаторы, приготовленные из азотнокислых растворов гальванических отходов, медной окалины и мыльно-масляной эмульсии (8 % CuO), обеспечивают 93,1–94,6 % превращения толуола при 450 °C на уровне эталонных образцов. Для извлечения меди из эмульсии предложен способ прямой обработки 20 %-ной азотной кислотой с отделением раствора декантацией.

5. Отработанный катализатор БП-5М (1,93–2,05 % Pd) пригоден для получения палладиевых катализаторов глубокого окисления: при содержании 0,05–0,2 % Pd на каолине и прокалке при 750–900 °C превращение толуола составляет 77–95 % при 300 °C и превышает 96 % при 350 °C.

6. Промотирование медного катализатора оксидом марганца повышает превращение толуола при 300 °C с 35,1 до 85,2 % и обеспечивает 99 % при 400 °C, а оксидом хрома — сохраняет 91,5 % превращения при 350 °C после перегрева при 650 °C. Для выбросов, содержащих каталитические яды, рекомендован промотор Cr_2O_3, для многокомпонентных смесей легкоокисляемых веществ — MnO_2.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x // Atmospheric Environment. — 2000. — Vol. 34, No. 12–14. — P. 2063–2101. — DOI: https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00460-4.

[2] Khan F.I., Ghoshal A.K. Removal of volatile organic compounds from polluted air // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. — 2000. — Vol. 13, No. 6. — P. 527–545. — DOI: https://doi.org/10.1016/S0950-4230(00)00007-3.

[3] Kamal M.S., Razzak S.A., Hossain M.M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) — A review // Atmospheric Environment. — 2016. — Vol. 140. — P. 117–134. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.031.

[4] Everaert K., Baeyens J. Catalytic combustion of volatile organic compounds // Journal of Hazardous Materials. — 2004. — Vol. 109. — P. 113–139. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.03.019.

[5] Spivey J.J. Complete catalytic oxidation of volatile organics // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 1987. — Vol. 26, No. 11. — P. 2165–2180. — DOI: https://doi.org/10.1021/ie00071a001.

[6] He C., Cheng J., Zhang X., Douthwaite M., Pattisson S., Hao Z. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review based on pollutant sorts and sources // Chemical Reviews. — 2019. — Vol. 119, No. 7. — P. 4471–4568. — DOI: https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00408.

[7] Huang H., Xu Y., Feng Q., Leung D.Y.C. Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review // Catalysis Science & Technology. — 2015. — Vol. 5, No. 5. — P. 2649–2669. — DOI: https://doi.org/10.1039/C4CY01733A.

[8] Liotta L.F. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals // Applied Catalysis B: Environmental. — 2010. — Vol. 100. — P. 403–412. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.08.023.

[9] Heck R.M., Farrauto R.J. Automobile exhaust catalysts // Applied Catalysis A: General. — 2001. — Vol. 221, No. 1–2. — P. 443–457. — DOI: https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00818-3.

[10] Kim H.-S., Kim H.-J., Kim J.-H., Kim J.-H., Kang S.-H., Ryu J.-H., Park N.-K., Yun D.-S., Bae J.-W. Noble-metal-based catalytic oxidation technology trends for volatile organic compound (VOC) removal // Catalysts. — 2022. — Vol. 12, No. 1. — Art. 63. — DOI: https://doi.org/10.3390/catal12010063.

[11] Li W.B., Wang J.X., Gong H. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts // Catalysis Today. — 2009. — Vol. 148. — P. 81–87. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.007.

[12] Kim S.C. The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide // Journal of Hazardous Materials. — 2002. — Vol. 91. — P. 285–299. — DOI: https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00396-X.

[13] Kim S.C., Shim W.G. Complete oxidation of volatile organic compounds over Ce/Cu/γ-Al_2O_3 catalyst // Environmental Technology. — 2008. — Vol. 29, No. 5. — P. 535–542. — DOI: https://doi.org/10.1080/09593330801984845.

[14] Konsolakis M., Carabineiro S.A.C., Marnellos G.E., Asad F., Soares O.S.G.P., Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L. Volatile organic compounds abatement over copper-based catalysts: effect of support // Inorganica Chimica Acta. — 2017. — Vol. 455. — P. 473–482. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.07.059.

[15] Mars P., van Krevelen D.W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts // Chemical Engineering Science. — 1954. — Vol. 3, Suppl. 1. — P. 41–59. — DOI: https://doi.org/10.1016/S0009-2509(54)80005-4.

[16] Santos V.P., Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L. The role of lattice oxygen on the activity of manganese oxides towards the oxidation of volatile organic compounds // Applied Catalysis B: Environmental. — 2010. — Vol. 99. — P. 353–363. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.007.

[17] Kim S.C., Shim W.G. Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. — 2010. — Vol. 98. — P. 180–185. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.027.

[18] Wang J., Zhao H., Song J., Zhu T., Xu W. Structure-activity relationship of manganese oxide catalysts for the catalytic oxidation of (chloro)-VOCs // Catalysts. — 2019. — Vol. 9, No. 9. — Art. 726. — DOI: https://doi.org/10.3390/catal9090726.

[19] Aguilera D.A., Perez A., Molina R., Moreno S. Cu–Mn and Co–Mn catalysts synthesized from hydrotalcites and their use in the oxidation of VOCs // Applied Catalysis B: Environmental. — 2011. — Vol. 104, No. 1–2. — P. 144–150. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.019.

[20] Lou J.-C., Yang H.-W., Lin C.-H. Preparing copper/manganese catalyst by sol–gel process for catalytic incineration of VOCs // Aerosol and Air Quality Research. — 2009. — Vol. 9. — P. 435–440. — DOI: https://doi.org/10.4209/aaqr.2009.05.0027.

[21] Knözinger H., Ratnasamy P. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites // Catalysis Reviews: Science and Engineering. — 1978. — Vol. 17, No. 1. — P. 31–70. — DOI: https://doi.org/10.1080/03602457808080878.

[22] Natkański P., Rokicińska A., Wach A., Drozdek M., Dudek B., Lityńska-Dobrzyńska L., Kuśtrowski P. Physicochemical properties of hydrogel template-synthesized copper(II) oxide-modified clay influencing its catalytic activity in toluene combustion // RSC Advances. — 2016. — Vol. 6, No. 102. — P. 100373–100382. — DOI: https://doi.org/10.1039/C6RA16278A.

[23] Guo S., Wang H., Liu X., Zhang Z., Liu Y. Approaches for the treatment and resource utilization of electroplating sludge // Materials. — 2024. — Vol. 17, No. 7. — Art. 1707. — DOI: https://doi.org/10.3390/ma17071707.

[24] Jha M.K., Lee J.-c., Kim M.-s., Jeong J., Kim B.-S., Kumar V. Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review // Hydrometallurgy. — 2013. — Vol. 133. — P. 23–32.

[25] Khojakulov A., Ruziyev U., Boymurodov N., Shernazarov I., Mashaev E., Shoyimova K. Research and determination of parameters for extracting valuable components from technological waste // BIO Web of Conferences. — 2024. — Vol. 149. — Art. 01049. — DOI: https://doi.org/10.1051/bioconf/202414901049.

[26] Mashaev E.E., Xudoyberdiyev A.I., Talipova I.E., Lukasheva D.E., Mezentseva Y.Y., Urakov X.B., Pardayeva M.S. Characterization of hydrocarbon liquid by-product from polyethylene wax production: GC–MS composition and fuel property evaluation // Journal of Future. — 2026. — Vol. 2, Iss. 2. — P. 13–26. — DOI: https://doi.org/10.66960/jof.3093-8899.00022.

[27] Juraev V.N., Mirzaakbarov R.M., Makhsumov A.G., Mashaev E.E. Thermal-oxidative pyrolysis of waste tires: product characterization and potential for resource recovery and bitumen modification // Journal of Future. — 2026. — Vol. 2, Iss. 1. — P. 32–40. — DOI: https://doi.org/10.66960/jof.3093-8899.00017.

[28] Bartholomew C.H. Mechanisms of catalyst deactivation // Applied Catalysis A: General. — 2001. — Vol. 212, No. 1–2. — P. 17–60. — DOI: https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7.

[29] Nazirov J.S., Urazov F.B., Ismailov B.M., Mashaev E.E. Development of a laboratory setup for assessing the activity of synthesized copper-containing catalysts // Muhandislik va iqtisodiyot. — 2026. — № 10. — P. 206–214.

[30] Dadamirzaev H.S., Obidov S.B., Rakhimov H.N., Mashaev E.E. Development of a laboratory installation for syngas production from ethanol via catalytic reforming // Development of Science. — 2026. — Vol. 2, No. 3. — P. 34–48.