

УДК 544.47:543.51:167(045)

## ПРОГРАМОВАНА ТЕРМОДЕСОРБЦІЯ ХЛОРБЕНЗОЛУ НА ОКСИДНОМУ ХРОМОВОМУ КАТАЛІЗАТОРІ

Білокопитов Ю.В., Бурлаченко Є.С., Гаєвська Т.А.

Національний авіаційний університет  
bilokoputov@ukr/net

*У статті досліджено механізм реакції глибокого гетерогенно-каталітичного окиснення хлорбензолу за допомогою методу програмованої термодесорбції з використанням мас-спектрометричного аналізу. Зроблено припущення, що глибоке окиснення хлорбензолу відбувається так: після дисоціативної адсорбції хлорбензолу з утворенням фенільного залишку (маса 77), відбувається його окиснення киснем поверхні з утворенням форміатних, карбоксилатних та різних карбонатних структур.*

*In work mechanism of deep heterogeneous-catalytic oxidation of chlorobenzene by method of programmable thermodesorbition with the use of mas-spectrometric analysis is investigated. The conducted researches enable to assume that deep oxidation of chlorobenzene occurs as follows: after dissociative adsorption of chlorobenzene with formation of fenil group (mass 77), its oxidation by oxygen of surface with formation of formicate, carbocilate and various carbonate structure takes place.*

### Вступ

Проблема переробки та утилізації відходів хлорорганічних виробництв, зокрема утилізація хлорароматичних сполук, сьогодні не вирішена. Основними джерелами забруднень є газові викиди, стічні води, а також побічні продукти виробництв, які не знаходять кваліфікованого застосування.

Технології, що сьогодні використовують для знешкодження хлорвмісних ароматичних сполук у викидах, вимагають значних енергетичних витрат і можуть призвести до утворення високотоксичних побічних продуктів, таких як бензофурані та діоксини, внаслідок неповного спалювання у відкритому полум'ї. Отже, постає необхідність кваліфікованої переробки надзвичайно токсичних ароматичних сполук, які містять промислові викиди.

### Сучасний стан проблеми

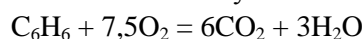
Патентний та літературний пошук з переробки та знешкодження хлорароматичних сполук дає змогу виділити наступні групи процесів, що використовуються з цією метою: хлороліз, біотехнологічні методи, методи дехлорування, процеси гідрогенлізу, спалювання в повітрі. Однак найбільш раціональним шляхом утилізації відходів хлорорганічних сполук є їх глибоке каталітичне окиснення. Використання каталітичних методів дає можливість здійснити практично повну дефіксацію хлору з хлорвуглеводнів та уникнути потрапляння шкідливих викидів в атмосферу.

Глибоке окиснення ароматичних вуглеводнів на гетерогенних каталізаторах усебічно вивчалось у небагатьох роботах [1—3], а що стосується окиснення хлорбензолів, то вони практично не проводились. А.С. Дряхловим та С.Л. Кіперма-ном [3] досліджено кінетику глибокого окиснення малих кількостей бензолу (0,001—0,3 моль/л) в повітрі на алюмоплатиновому каталізаторі АП-56 в межах температур 373—623К та показано, що реакція зароджується на поверхні і

триває в об'ємі, тобто є гетерогенно-гомогенною. Окиснення п-ксилолу та стиrolу [2] на цьому ж каталізаторі проходить аналогічно, але реакційна здатність (P3) вказаних речовин вища у 2—4 рази від P3 бензолу. Результати роботи В.Я. Вольф-сона [4] щодо глибокого окиснення бензолу на паладіймарганцевому каталізаторі показують, що активація молекули проходить на активних центрах, які містять паладій, тоді як акцепторна стадія зберігається за MnO<sub>2</sub>. Саме таким механізмом автори пояснюють різке збільшення швидкості реакції глибокого окиснення вуглеводнів на MnO<sub>2</sub> при додаванні до його складу невеликої кількості паладію. Показано, що паладіймарганцевий каталізатор має енергетично неоднорідну поверхню, на якій при температурах, нижчих за 483 К, бензол адсорбується незворотно, а при вищих за вказану температуру досягаються умови, коли блокування частини поверхні каталізатора знімається і працює вся поверхня контакту. Окиснення бензолу на MnO<sub>2</sub> здійснюється через утворення поверхневих сполук та лімітуються стадією їх окиснення. В.В. Поповським [5] проточно-циркуляційним методом вивчено глибоке окиснення бензолу на різних оксидах металів і показано, що питома швидкість реакції при

573 К зменшується в такій послідовності:  
Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > CuO > MnO<sub>2</sub> > Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > NiO > V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > TiO<sub>2</sub> > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ZnO

Цей ряд активності в основному узгоджується з даними праці [6], де глибоке окиснення бензолу вивчалось у проточному диференційному реакторі. Ентальпія утворення бензолу, води та діоксиду вуглецю при температурі 573 К, згідно з [7], відповідно дорівнюють: 18,56; -58,04 та -94,07 ккал/моль. Тепловий ефект реакції ( $\Delta H^{573}$ ) глибокого окиснення бензолу



при температурі 573 К становить:

$$\Delta H^{573} = 6(-94,07) + 3(-58,04) - 18,56 = 720 \text{ ккал/моль або } 48 \text{ ккал/г-атом кисню.}$$

Згідно з сучасними уявленнями [8], найактивнішим у реакції глибокого окиснення бензолу повинен бути каталізатор, для якого енергія зв'язку кисню з поверхнею дорівнює половині теплового ефекту реакції, тобто у випадку бензолу — 24 ккал/г-атом кисню.

Ця величина найближча до теплоти утворення ( $q_s$ )  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , який справді є найактивнішим каталізатором глибокого окиснення бензолу. Аналогічний розрахунок теплового ефекту для реакції глибокого окиснення хлорбензолу, який було обрано за модельну молекулу з ряду хлорбензолів



Величина дорівнює 714 ккал/моль або 51 ккал/г-атом кисню. Видно, що це значення близьке до такої величини для бензолу.

Виходячи з наведеного вище, найактивніші каталізатори окиснення хлорбензолу потрібно шукати серед оксидів кобальту, міді, хрому, марганцю та заліза, оскільки значення  $q_s$  для них близькі до половини величини теплового ефекту реакції глибокого окиснення хлорбензолу.

Отже, каталітичне окиснення є однією з найперспективніших технологій знешкодження хлорвмісних ароматичних сполук, що має ряд важливих переваг перед методами вогневого знешкодження: високий ступінь деструкції перероблювання відходів, менші капітальні витрати, менша витрата додаткового палива, можливість придушення утворення високотоксичних продуктів у відхідних газах, м'які умови проведення процесів. Каталітичний ефект на реакції повного окиснення хлорбензолу дає змогу значно (на 500—800°C) знизити температуру процесів, що у свою чергу, значно знижує витрати на додаткове паливо або дає можливість зовсім відмовитися від нього. Унаслідок зниження температури процесів каталітичного спалювання значно сповільнюється корозія устаткування, стає можливим використання дешевших конструкційних матеріалів. Таким чином, це дає додаткову економію капітальних та експлуатаційних витрат. Також зниженню капітальних витрат сприяє висока продуктивність каталітичних процесів, завдяки чому необхідний ступінь перетворення відходів забезпечується на менших реакційних об'ємах, що значно здешевлює вартість установки.

Серед хлорорганічних сполук хлорвмісні ароматичні сполуки вимагають особливої уваги через їх токсичність, високу стабільність і широке застосування у промисловості. Каталітичне окиснення може стати вигідною альтернативою термічному знешкодженню, оскільки його перевагами є значно нижчі температури проведення процесу (< 500°C), низькі енерговитрати й уникнення утворення небажаних побічних продуктів. Для

кваліфікованого керування процесом необхідно знати механізм реакції, за яким вона відбувається.

**Метою** дослідження було провести систематичні дослідження механізму реакції глибокого окиснення хлорароматичних сполук на прикладі хлорбензолу, які досі практично не проводились.

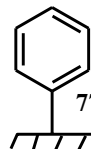
### Результати дослідження

За модельну молекулу було обрано найпростішу хлорароматичну сполуку — хлорбензол, який адсорбували на хромовому каталізаторі при різних температурах, нижчих за температуру, при якій помітно виділення продуктів реакції з поверхні каталізатора в об'єм, з подальшою десорбцією при лінійному підвищенні температури та мас-спектрометричним аналізом продуктів реакції на мас-спектрометрі МХ 7304А.

Каталізатор готували так: на носій з питомою поверхнею 166 м<sup>2</sup>/г, який виготовляється на Калуському дослідному заводі Інституту хімії поверхні НАН України способом спікання кварцового скла й аеросилу, методом просочування наносили азотнокислу сіль хрому. Кількість солі брали такою, щоб концентрація  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на поверхні складала приблизно 5 % мас. Пізніше сушили, а потім прожарювали, з тим щоб одержати  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Одержаний порошок таблетували, подрібнювали й відбирали фракцію 0,25—0,50 мм.

Програмовану термодесорбцію хлорбензолу, адсорбованого на поверхні оксидного хромового каталізатора досліджували в мас-спектрометричній установці з використанням мас-спектрометра МХ7304А. Адсорбцію хлорбензолу на поверхні каталізатора вивчали при температурах 20, 223 та 293 °С. Аналіз продуктів, що десорбуються, проводили в діапазоні мас 2—250. Перед адсорбцією хлорбензолу каталізатор прогрівали в кисні повітря при температурі 800 °С для очищення поверхні каталізатора від карбонатів та адсорбованої води. Після такої попередньої обробки у мас-спектрах програмованої термодесорбції в діапазоні підвищення температур від 20 до 800 °С ніяких продуктів, крім адсорбованого кисню помічено не було. Після проведення адсорбції хлорбензолу при кімнатній температурі, та подальшого вакуумування при цій же температурі протягом 2 год підвищували температуру зразка зі швидкістю 5°C/хв і одночасно записували на мас-спектрометрі маси продуктів, що виділяються. Результати експерименту наведено на рис. 1.

Як видно з рис. 1, у мас-спектрометрії присутні маси 77 та 44, які можна відповідно віднести



до фенільного залишку (M = 77) та

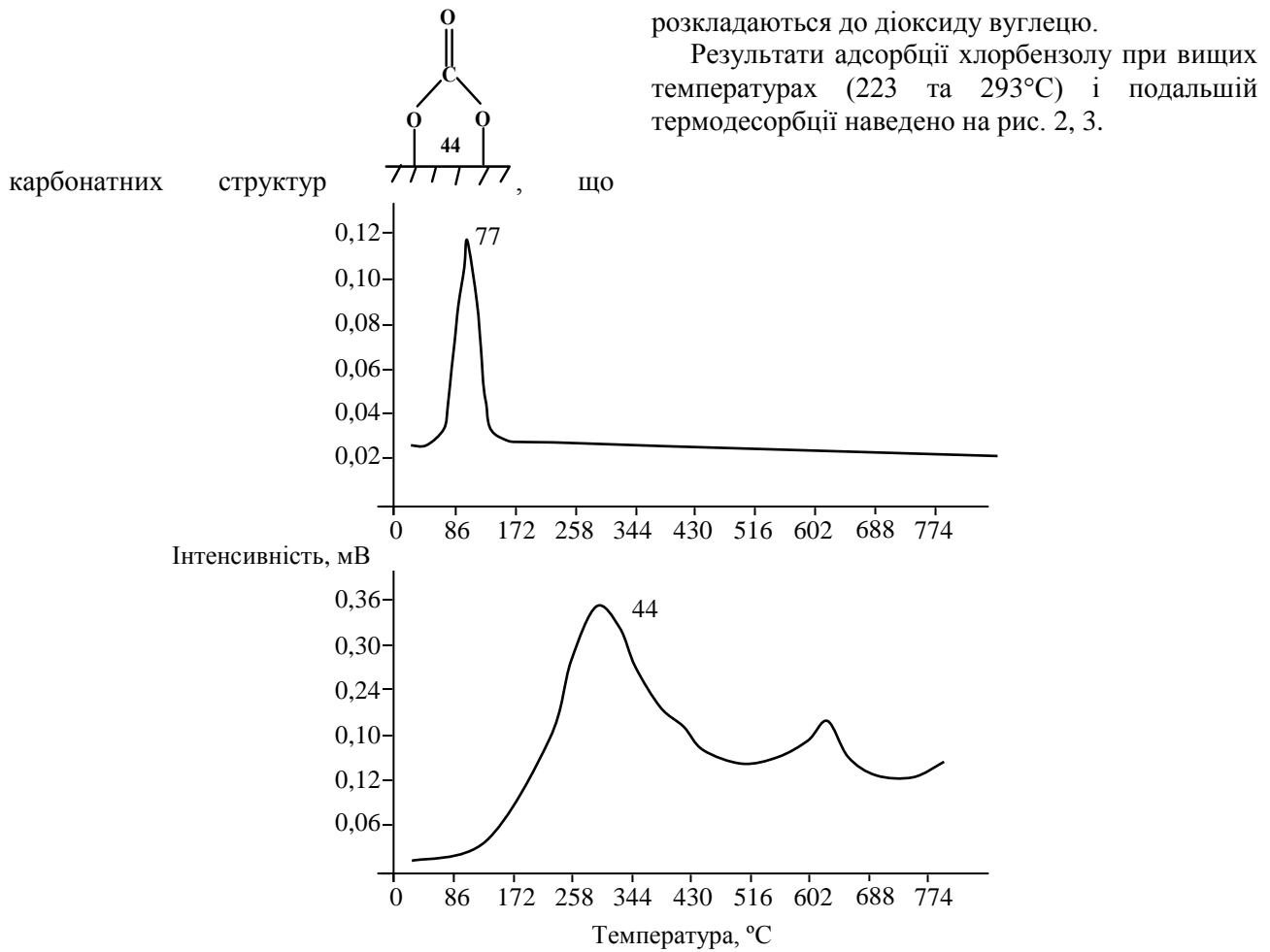


Рис. 1. Спектри програмованої термодесорбції хлорбензолу, адсорбованого на катализаторі  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{A}$  при 20°C, з подальшим вакуумуванням протягом 2 год (швидкість підвищення температури 5°C/хв)

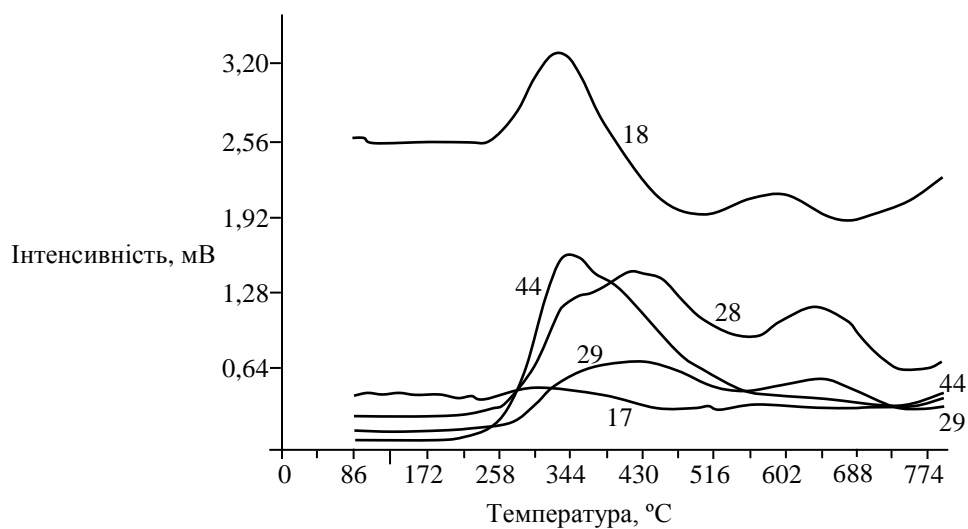


Рис. 2. Спектри програмованої термодесорбції хлорбензолу, адсорбованого на катализаторі  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{A}$  при 223°C, з подальшим вакуумуванням протягом 2 год (швидкість підвищення температури 5°C/хв)

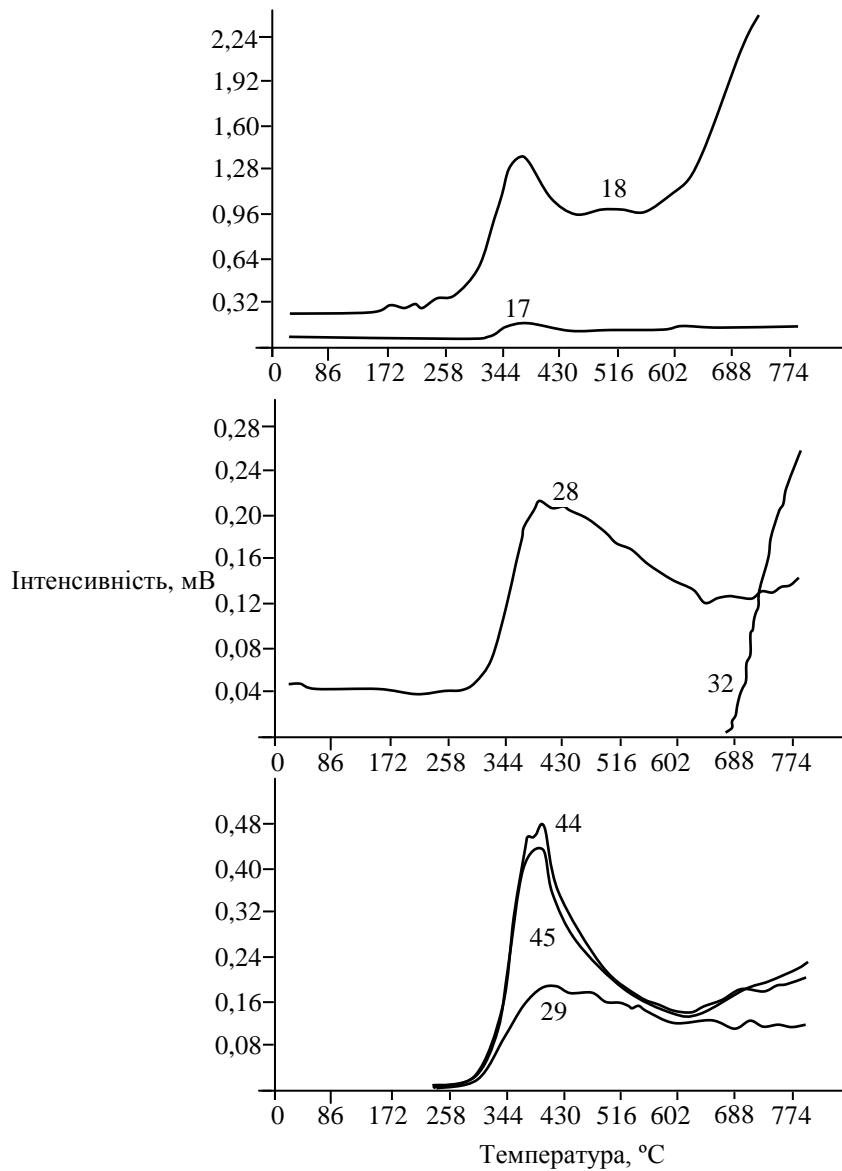
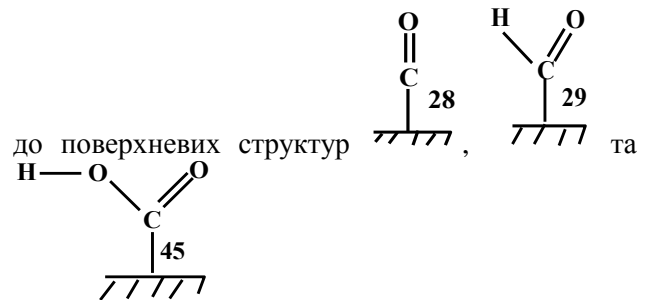


Рис. 3. Спектри програмованої термодесорбції хлорбензолу, адсорбованого на катализаторі  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}$  при  $293^\circ\text{C}$ , з подальшим вакуумуванням протягом 2 год (швидкість підвищення температури  $5^\circ\text{C}/\text{хв}$ )

Видно, що при вищих температурах у спектрах програмованої термодесорбції з'являються інтенсивніші піки з масою 44, які можна віднести до діоксиду вуглецю, а також маси 28, 29 та 45 які можна віднести відповідно



З рис. 2 видно, що маси 28 та 29 мають три максимуми. Це дає можливість припустити, що ці проміжні сполуки утворюються з різних поверхневих сполук, якими є форміатні, карбоксилатні та карбонатні структури. Відомо, що серед них найлегше розкладаються форміатні структури і найважче — карбонатні.

Проведені дослідження дають можливість припустити, що глибоке окиснення хлорбензолу відбувається так: після дисоціативної адсорбції хлорбензолу з утворенням фенільного залишку (маса 77), відбувається його окиснення киснем поверхні з утворенням форміатних, карбоксилатних та різних карбонатних структур (молекулярні маси 29, 45 та 28, 44 відповідно).

На жаль, на основі тільки одержаних результатів неможливо зробити однозначний кінцевий висновок про структуру поверхневих комплексів, тому в подальшому планується провести дослідження ІЧ спектрів хлорбензолу на цьому каталізаторі.

**Висновок.** Аналіз спектрів програмованої термодесорбції свідчить про те, що проходить дисоціативна адсорбція хлорбензолу з утворенням фенільного залишку (маса 77), в подальшому відбувається його окиснення киснем поверхні з утворенням форміатних, карбоксилатних та різних карбонатних структур.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Busca G. Fourier transform infrared study of the adsorption on unsaturated and aromatic hydrocarbons on the surface of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. II. Benzene // J. Catal / G. Busca, T. Zerlia, V. Lorenzelli, A. Girrelli. — 1984. — V. 88. — № 1. — P. 131—136.

2. Дряхлов А.С. Кинетика глубокого окисления малых количеств ароматических углеводородов: ТЭХ. / А.С. Дряхлов, Н.Н. Голубева, С. Л. Киперман, — 1983. — Т. 19. — № 2 — С. 178—187.

3. Дряхлов А.С. Кинетика глубокого окисления малых количеств бензола в воздухе на платиновом каталиторе // Кинетика и катализ / А.С. Дряхлов, С.Л. Киперман. — 1981. — Т. 22, № 1. — С. 188—192, 193—201.

4. Заневская О.С. Кинетика глубокого окисления микропримеси бензола, пропилена, ацетелена и пропана в воздухе на палладиймарганцевом каталиторе // Кинетика и катализ / О.С. Заневская, В. Я. Вольфсон, О.Т. Чугуева. — 1977. — Т. 18. — № 4. — С. 940—947.

5. Поповский В.В. Кинетика процессов глубокого окисления веществ на твердых окисных катализаторах / в кн: Процессы глубокого окисления // Всесоюзная конференция по кинетике каталитических реакций: под ред. О.В. Крылова. — Новосибирск, 1973. — С. 23—34.

6. Germain J.E., Langier R. Cine'tique de l'oxydation catalytique des hydrocarbures aromatiques. VI. Specters d'activite et de selectivite' des oxides metalliques simples dans l'oxydation du benzene // Bull. Soc. chim. France. — 1972, № 7. — P. 2910—2915.

7. Сталл Д. Химическая термодинамика органических соединений / Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. — М. : Мир, 1971. — 807 с.

8. Соловьев С.А. Исследование кинетических закономерностей глубокого окисления бензола на палладиймедном каталиторе / С.А. Соловьев, В.Я. Вольфсон, В.М. Власенко // Кинетика и катализ. — 1981. — Т. 22, № 3. — С. 638—643.

Стаття надійшла до редакції 20.03.09