

УДК 620.197.6.547.1.13

## НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ НА МЕДНО-ЦИНКОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННЫМ СПОСОБОМ

Ф.В.Гаджиева\*, Ш.Ж.Жоробекова, У.С.Кадыркулов, Н.С.Дильдаев,  
В.В.Прохоренко

\*Бакинский государственный университет

AZ 1148 Баку, ул. 3.Халилова, 23 Email: [flora\\_1985@mail.ru](mailto:flora_1985@mail.ru)

Институт химии и химической технологии Национальной АН Киргизской Республики

*Проведено исследование нейтрализации акролеина из отходящих газов, образующихся при переработке растительных масел, с получением аллилового спирта путем жидкофазного гидрирования на электроэрозионных порошках медно-цинкового сплава.*

**Ключевые слова:** медно-цинковый сплав, глицерин, электроэрозия, акролеин.

В технологии художественных красок в качестве связующего масляных и темперных красок, рельефных паст как разбавитель красок для художественно-живописных работ широко используют полимеризованные растительные масла, получаемые путем их термической обработки при 200-250°C.

Кроме того, в последнее время [1] особое внимание уделяется разработке технологии очистки отходов растительного масла с целью защиты окружающей среды и для их последующего использования в техническом или кормовом производствах. При этом предлагаются в основном способы очистки, основанные на различных вариантах обработки сырья щелочным раствором, добавлении кислот, сушке от воды, обработке различными адсорбентами и перегонке с водяным паром.

Процесс термической полимеризации и обработки щелочами с целью получения быстровысыхающих олиф сопровождается образованием легких и летучих побочных продуктов: альдегидов, кислот, эфиров, углеводов, из которых наиболее вредным и плохо пахнущим является акролеин (пропен-2-аль), относящийся к 1-му классу опасности загрязняющих веществ окружающей среды.

В патенте [2] для очистки отработанных масел с целью снижения антропогенного влияния выбросов газов

на окружающую среду предлагается значительное снижение температуры обработки сырья в основной фазе технологического процесса до 35°C и добавление щелочи в количестве, достаточном для нейтрализации свободных жирных кислот. Недостатками данного способа являются увеличение длительности процесса и необходимость точного анализа содержания свободных кислот.

В работе [2] предложено производить адсорбцию акролеина на алюмохромовых и алюмохроммедных катализаторах. Показана возможность проведения низкотемпературного процесса каталитической очистки газов от акролеина путем полимеризации непредельного соединения на поверхности гранул. К недостаткам предложенной схемы нейтрализации отходящих газов следует также отнести периодичность действия катализатора, необходимость его регенерации путем отжига и вследствие этого загрязнение воздуха, хотя и значительно менее токсичными, но все-таки загрязняющими веществами.

В данной работе нами предложено исследовать возможность применения медно-цинковых катализаторов, полученных электроэрозионным способом [3] в различных средах (вода, этанол, керосин), для жидкофазной нейтрализации акролеина из отходящих газов путем гидрирования с получением аллилового спирта.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований нами была создана модельная схема проведения процесса обработки растительных масел при температуре до 250°C на лабораторной установке с поглощением отходящих газов жидкими растворителями (вода, изопропанол) в 3-х последовательных ловушках.

В качестве исходного реагента для получения акролеина использовали растительное масло. В реактор заливали 100 мл растительного масла и нагревали при температуре 250°C в течение 1 часа, отходящие газы продували водородом в ловушки с поглотителем.

В качестве поглотителя отходящих газов использовали дистиллированную воду. Отобранные пробы анализировали хроматографическим методом. В газожидкостной хроматографии (рис.1а) из всех ловушек акролеин определяется только в первой ловушке. После проведения холостого опыта аналогично получали акролеин из растительного масла, продувая реактор водородом. В первую ловушку вместе с поглотителем помещаем микропорошковый цинково-медный сплав для гидрирования акролеина. Процесс гидрирования проводили в течение 1 ч при интенсивном перемешивании. Затем катализат отфильтровывали и анализировали методом газожидкостной хроматографии (рис.1б).

Поскольку источником выделения акролеина при термической и химической обработке масел является глицерин, по аналогичной схеме были проведены эксперименты по разложению глицерина с фосфорной кислотой в диапазоне температур 195-205°C и нейтрализации выделившихся при этом газов на медно-цинковых порошках.

В холостом опыте все ловушки

заполнялись чистым растворителем абсорбентом – дистиллированной водой.

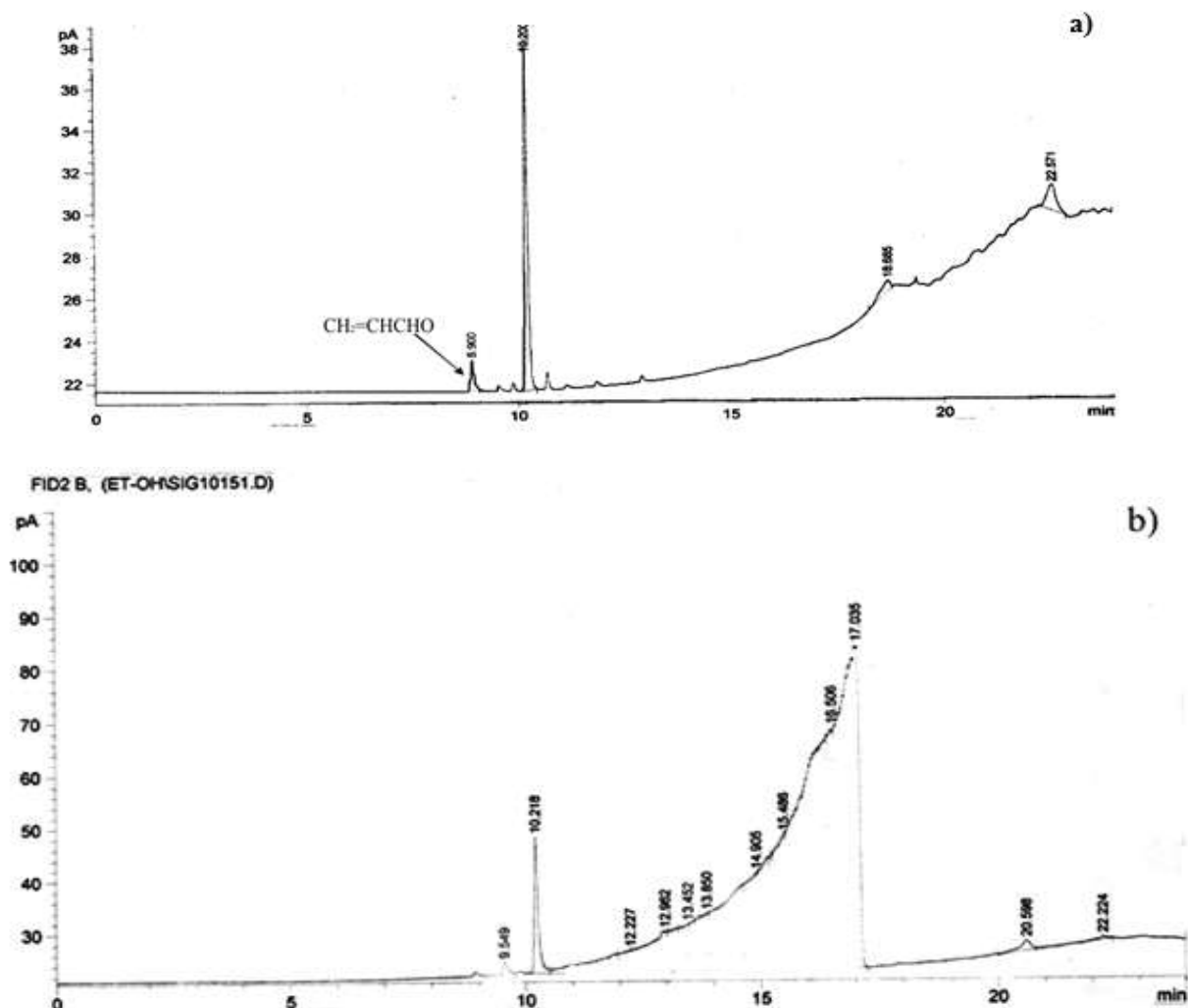
При проведении каталитической реакции, в первую ловушку с абсорбентом помещали микропорошковый медно-цинковый катализатор.

Далее из всех ловушек отбирались пробы и анализировались методом газожидкостной хроматографии и капельного качественного химического анализа с применением смеси свежеприготовленного 20%-ного водного раствора морфолина и 5%-ного водного раствора нитропрусида натрия (индикатор для качественного обнаружения акролеина - динатриевая соль пентакис(циано-С) нитрозилфerrата (2-)дигидрат  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \times 2\text{H}_2\text{O}$ ). В присутствии акролеина – синее окрашивание. Чувствительность метода обнаружения акролеина - 1мкг.

Высота пиков соответствует концентрации вещества в смеси, по оси абсцисс определялись индивидуальность детектируемых веществ.

Были изучены следующие варианты осуществления процесса:

- Реактор продувался водородом, отходящие газы поглощались растворителем без участия медно-цинкового катализатора.
- Отбор отходящих газов с продувкой реактора водородом попадал в ловушку с суспензированным медно-цинковым катализатором.
- Реактор продувался аргоном для сравнения результатов влияния продувки реактора водородом и возможного протекания восстановительных процессов непосредственно в реакторе без участия медно-цинкового катализатора.
- Отбор отходящих газов с продувкой реактора аргоном, поглощенные растворителем газы гидрированы на медно-цинковом катализаторе отдельно.



**Рис. 1.** Хроматограммы акролеина и катализата

а) Акролеин (из растительного масла), поглощенный дистиллированной водой (продувка реактора водородом). б) Катализат акролеина.

(Газовый хроматограф HP 6890 Series GCSystem. Газ носитель – азот).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При термической обработке хлопкового масла щелочью и глицерина с фосфорной кислотой качественных различий в отходящих газах не обнаруживается, происходит интенсивное выделение акролеина.

При проведении холостых опытов с различными вариантами продувки рабочего реактора для обработки хлопкового масла установлено, что продувка водородом не приводит к протеканию восстановительных процессов непосредственно

в реакторе. Иначе говоря, высокая температура и наличие щелочи при обработке хлопкового масла или кислоты при обработке глицерина в реакторе не обеспечивают их теоретически возможного каталитического действия.

Хроматограммы имеют практически идентичный вид, как и в случае продувки реактора, водородом (Рис. 2а) и фиксируется пик акролеина со временем удержания 8.880 минут.

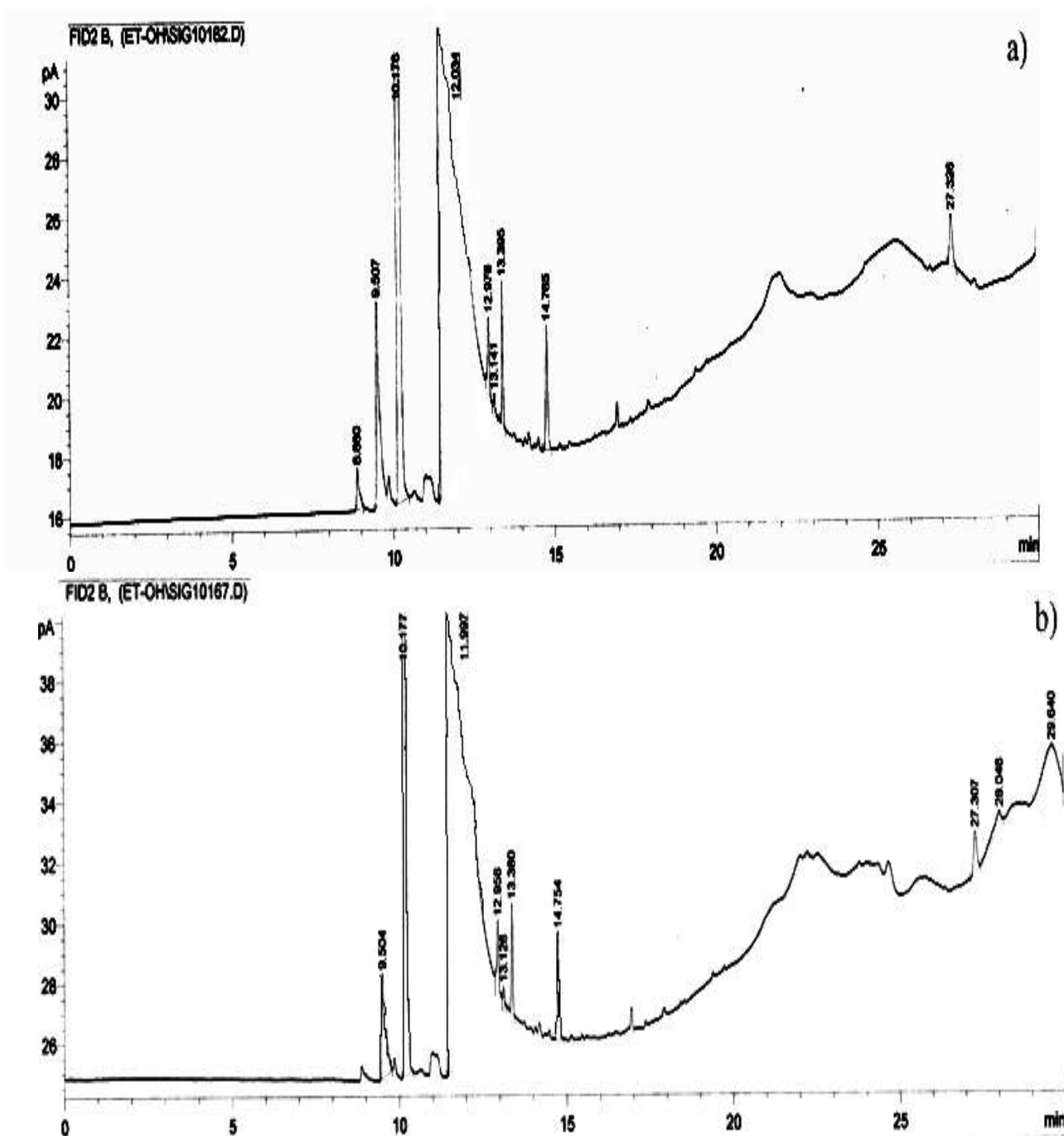


Рис. 2. Хроматограммы акролеина и катализата

а) Акролеин в изопропаноле (Продукта реактора аргонем). б) Катализат акролеина в изопропаноле. Газовый хроматограф HP 6890 Series GCSystem, газ носитель – азот).

Исследование катализатов, полученных в результате гидрирования отходящих газов, содержащих акролеин, на микропорошковых медно-цинковых сплавах, полученных электроэрозией порошков латуни в различных средах (вода, этанол, керосин), показало их высокую каталитическую активность в гидри-

ровании акролеина до аллилового спирта. Хроматографическим методом установлено, что в продуктах гидрирования акролеин не обнаруживается.

Далее исследовали влияния температуры на процесс гидрирования акролеина, так как при выходе из реактора горячих газов и паров воды температура в

ловушке с катализатором поднимается до ~50°C.

При охлаждении её до комнатной температуры с помощью водяной бани со льдом, медно-цинковый сплав, полученный электроэрозией в этаноле [4], сохраняет высокую активность (рис. 2b) и обеспечивает полное превращение акролеина в аллиловый спирт.

Однако качественная капельная реакция в случае применения порошков латуни, полученных электроэрозией в воде и керосине, все же показывает

наличие малых концентраций акролеина в катализате.

Таким образом, проведенное исследование позволило установить, что медно-цинковый порошковый сплав, полученный электроэрозией латуни в этаноле, обладает высокой каталитической активностью уже при комнатной температуре в процессе жидкофазного гидрирования акролеина и эффективен для нейтрализации промышленных отходящих газов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Логинов С.В. Автореф. Дисс канд. техн. наук: Санкт-Петербург. 2007. Санкт-Петербургский государственный университет (СПГУ).
2. Пат. №2039796 (РФ) Опубликовано 20.07. 1995
3. Пат. №785 (Киргизская Республика) Зарегистр. 31.05.05
4. Кадыркулов У.С. Материалы XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007» Москва. Изд-во МГУ. 2007. С. 430.

#### ***ELEKTROEROZIYA ÜSULU İLƏ ALINMIŞ Cu-Zn KATALİZATORLARDA TULLANTI QAZLARININ NEYTRALLAŞDIRILMASI***

***F.V.Hacıyeva, Ş.J.Jorobekova, U.S.Kadırkulov, N.S.Dildayev, V.V.Proxorenko***

*Elektroeroziya üsulu ilə alınmış Cu-Zn ərintisi üzərində maye-faza hidrogenləşməsi yolu ilə allil spirti alınmaqla akroleinin tullantı qazlardan neytrallaşdırılması aparılmışdır.*

***Açar sözlər:*** *mis-sink ərintisi, qliserin, elektroeroziya, akrolein*

#### ***NEUTRALIZATION OF WASTE GASES IN Cu-Zn CATALYSTS OBTAINED BY ELECTROEROSION***

***F.V.Gadjieva, Sh.J.Jorobekova, U.S.Kadyrkulov, N.S.Dildaev, V.V.Prohorenko***

*Neutralization of acrolein obtained from waste gases arising from recycling vegetable oils to obtain allyl alcohol by means of liquid-phase hydrogenation on the basis of electro-erosive Cu-Zn alloy powders.*

***Keywords:*** *copper-zinc alloy, glycerin, electro-erosion, acrolein*

*Поступила в редакцию 25.12.2011*