



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-4-28-32>
УДК 541.183

Поступила 20.09.2021
Received 20.09.2021

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ПАРОВ РАСТВОРИТЕЛЯ 650 АДСОРБЦИОННО–КАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*А. С. ПАНАСЮГИН, Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: nilogaz@tut.by*

*Н. Д. ПАВЛОВСКИЙ, Гродненский государственный медицинский университет,
г. Гродно, Беларусь, ул. Горького, 80. E-mail: pavlovskij-nic@mail.ru*

Н. П. МАШЕРОВА, А. Р. ЦЫГАНОВ, И. И. КУРИЛО, Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь, ул. Свердлова, 13а. E-mail: masherova.nat@mail.ru

Целью данной работы является изучение процесса нейтрализации паров смешанного растворителя марки 650 адсорбционно-каталитическим методом. Сущность метода состоит в концентрировании компонентов растворителя на сорбенте, термической десорбции с последующим периодическим беспламенным каталитическим окислением накопленных органических веществ до диоксида углерода и воды. В качестве сорбента был использован синтетический цеолит марки NaX, в качестве катализатора – пористый материал на основе пенокерамики состава Al_2O_3/SiO_2 с высоко-развитой модифицированной поверхностью с нанесенной активной каталитической фазой. Смешанный растворитель содержит ксилолы, этилцеллозол, n-бутанол. Показано, что на величину сорбционного объема цеолита для каждого класса рассмотренных соединений оказывают влияние определенные факторы: длина и строение углеродного скелета, положение гидроксильной группы (для спиртов и эфиров), количество метильных групп в составе молекул (для производных бензола). Степень конверсии компонентов смешанного растворителя составила 65,4–90,1%.

Ключевые слова. Адсорбционно-каталитический метод, смешанный растворитель, обезвреживание паров органических веществ, ксилолы, n-бутанол, этилцеллозол.

Для цитирования. Панасюгин, А. С. Обезвреживание паров растворителя 650 адсорбционно-каталитическим методом / А. С. Панасюгин, Н. Д. Павловский, Н. П. Машерова, А. Р. Цыганов, И. И. Курило // *Литье и металлургия*. 2021. № 4. С. 28–32. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-4-28-32>.

NEUTRALIZATION OF SOLVENT VAPORS OF BRAND 650 BY THE ADSORPTION–CATALYTIC METHOD

*A. S. PANASYUGIN, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave.
E-mail: nilogaz@tut.by*

*N. D. PAVLOVSKIY, Grodno State Medical University, Grodno, Belarus, 80, Gorkogo str.
E-mail: pavlovskij-nic@mail.ru*

*N. P. MASHEROVA, A. R. TSYGANOV, I. I. KURILO, Belarusian State Technological University,
Minsk, Belarus, 13a, Sverdlova str. E-mail: masherova.nat@mail.ru*

The purpose of this work is to study the process of neutralization of vapors of a mixed solvent of the brand 650 by the adsorption-catalytic method. The essence of the method consists in the concentration of solvent components on the sorbent, thermal desorption followed by periodic flameless catalytic oxidation of accumulated organic substances to carbon dioxide and water. Synthetic zeolite of the NaX brand was used as a sorbent, and a porous material based on foam ceramics of the Al_2O_3/SiO_2 composition with a highly developed modified surface with an active catalytic phase was used as a catalyst. The mixed solvent contains, xylenes, ethylcellosol, n-butanol. It is shown that the value of the sorption volume of zeolite for each class of the considered compounds is influenced by certain factors: the length and structure of the carbon skeleton, the position of the hydroxyl group (for alcohols and esters), the number of methyl groups in the composition of molecules (for the production of benzene). The conversion rate of the mixed solvent components was 65.4–90.1%.

Keywords. Adsorption-catalytic method, mixed solvent, neutralization of organic matter vapors, xylenes, n-butanol, ethylcellosol,

For citation. Panasyugin A. S., Pavlovskiy N. D., Masherova N. P., Tsyganov A. R., Kurilo I. I. Neutralization of solvent vapors of brand 650 by the adsorption-catalytic method. *Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 4, pp. 28–32. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-4-28-32>.

Введение

Многокомпонентные (смесевые) растворители представляют собой смеси индивидуальных химических соединений, обычно значительно отличающихся как по химической природе, так и по полярности. Очень часто многокомпонентные растворители, как правило, содержат в своем составе как активный компонент, так и скрытые растворители и разбавители, причем содержание последних может достигать 50 об. % и выше. Введение скрытых растворителей (например, спиртов) и разбавителей снижает стоимость растворителя и позволяет использовать в качестве пленкообразующего смесь двух и более типов различных по природе полимеров, так как разбавитель для одного типа полимера может быть активным растворителем для другого.

В качестве одного из компонентов смесевых растворителей широко применяется этилцеллозольв. Он является компонентом таких растворителей, как Р-649, Р-650, Р-40, РМЛ, РМЛ-315, РЭ-3, входит в состав разбавителя Р-197 и многих других. Такое широкое использование этилцеллозольва получил благодаря своей исключительной растворяющей способности, так как с ним смешиваются практически все известные органические растворители (спирты, гликоли, диэтиловый эфир, ацетон, хлороформ, ксилолы) даже при комнатной температуре и в то же время он хорошо растворим в воде и обеспечивает смешение с водой неспособных к этому веществ. Этилцеллозольв используют для растворения старых покрытий (краска, нагар), химической чистки одежды, для обезжиривания, растворения лакокрасочных материалов любого типа, включая полиэфирные, эпоксидные, мочевиноформальдегидные, винифлекс, используется в производстве фото- и киноплёнок. Способность этилцеллозольва образовывать однородные растворы с водой и органическими растворителями применяется в его использовании в качестве присадки для авиационного топлива. Этилцеллозольв повышает растворимость воды в нефтепродуктах за счет образования однородной тройной системы нефтепродукт-вода-этилцеллозольв, что предотвращает образование кристаллов льда при низких температурах.

Ранее было показано [1–5], что при низких концентрациях органических газовых выбросов рациональнее использовать адсорбционно-каталитический метод, сущность которого состоит в концентрировании веществ на сорбенте с последующим периодическим беспламенным каталитическим окислением накопленных органических веществ до диоксида углерода и воды. Низкотемпературное осуществление процесса окисления, отсутствие трудоемких стадий регенерации, а также особенности технологического процесса, позволяющие минимизировать образование продуктов неполного сгорания соединений углерода, являются несомненными достоинствами адсорбционно-каталитического метода очистки газовых выбросов.

В указанных выше работах приведены результаты исследований по нейтрализации паров фенола, формальдегида, триэаноламина, производных бензола, предельных углеводородов нормального и циклического строения, пропилен гликолей, сложных эфиров уксусной кислоты, одноатомных спиртов.

Однако материалы, в которых в качестве растворителя используются индивидуальные вещества, встречаются достаточно редко, в большинстве случаев применяют смесевые составы.

Цель данной работы – изучение процесса нейтрализации паров смесевых растворителей марки 650 (ГОСТ 18188–72)¹ адсорбционно-каталитическим методом. Компонентный состав растворителя 650 следующий: массовые доли ксилолов – 50 %, этилцеллозольва – 20 %, бутанола-1 – 30 %.

Методика эксперимента

Для решения поставленной задачи в качестве сорбента был выбран синтетический цеолит марки NaX, представляющий собой сферические гранулы диаметром 2,5–3,5 мм. В качестве катализатора глубокого окисления использовали пористые материалы с высокоразвитой модифицированной поверхностью на основе пенокерамики состава Al_2O_3/SiO_2 с нанесенной активной каталитической фазой, имеющие на поверхности пенокерамики сформированный буферный слой, содержащий 11,1 мас. % $\gamma-Al_2O_3$, и обладающие удельной поверхностью 15,6 м²/г [1, 6].

Схема модельной установки нейтрализации паров адсорбционно-каталитическим методом, принцип ее работы детально описаны в работе [1]. Алгоритм работы установки основан на полициклическом принципе:

- 1 – цикл адсорбции паров органических соединений на поверхности сорбента;
- 2 – цикл термической десорбции паров органических соединений в адсорбционном реакторе;
- 3 – цикл глубокого каталитического окисления паров органических веществ.

¹ ГОСТ 18188–72 Растворители марок 645, 646, 647, 648 для лакокрасочных материалов. Технические условия.

Для измерения скорости движения газового потока использовали дифференциальный манометр Testo 512 и датчик скорости движения воздуха Testo 425 производства Германии.

Определение концентрации органических веществ осуществляли с помощью газового хроматографа «Цвет-106», оснащенного пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Интерпретацию полученных хроматограмм производили с использованием программы «Мультихром 1.39».

Процесс адсорбции проводили до проскока 10%-ного суммарного состава всех компонентов растворителя.

Компонентный состав растворителя марки 650 представлен различными классами органических веществ: спирты нормального строения (бутанол), производные бензола (ксилолы), эфиры (этилцеллозольв).

Порядок выхода компонентов смесового растворителя марки 650 и степень конверсии определяли на основании дискретных значений, полученных при анализе газовых проб, которые отбирали с интервалом в 1 мин.

Полноту каталитического окисления органических соединений оценивали по показателям газоанализатора Dräger MSI 150 EURO, который оснащен датчиками, позволяющими оценить количественное и качественное содержание в составе газовых выбросов CO и CO₂.

Степень конверсии (S_c) после десорбции газов из сорбционной колонки прохождения через каталитический реактор определяли по формуле:

$$S_c = \frac{C_n - C_k}{C_n} \cdot 100\%,$$

где C_n – концентрация паров загрязняющих веществ на входе в каталитический реактор; C_k – концентрация паров загрязняющих веществ на выходе из каталитического реактора.

Результаты и обсуждение

Адсорбция

Ранее было установлено, что оптимальными условиями проведения сорбционного процесса является высота слоя сорбента не более 20 см при загрузке в реактор диаметром 40 мм и высотой 250 мм 275 г цеолита NaX [1].

Компоненты растворителя 650 имеют достаточно близкие физико-химические характеристики (табл. 1). Так, различие в размерах посадочной площадки и температурах кипения не превышает 17%, различие в плотностях – менее 13%.

Таблица 1. Физико-химические свойства компонентов растворителя P650

Адсорбат	Брутто-формула	Молярная масса, г/моль	Температура кипения, °C	Плотность ρ , г/см ³	Посадочная площадка ω , мм ²
Ксилолы	C ₈ H ₁₀	106,16	138,4–144,4	0,8802	0,387
Этилцеллозольв	C ₄ H ₁₀ O ₂	90,12	135	0,9331	0,3355
Бутанол-1	C ₄ H ₁₀ O	74,12	117,9	0,8098	0,322

Сорбционные характеристики цеолита по отношению к индивидуальным компонентам растворителя 650 отличаются существенно (табл. 2).

Таблица 2. Сорбционные характеристики цеолита NaX по отношению к индивидуальным компонентам растворителя P650

Адсорбат	Сорбционный объем V_s		Сорбционный объем V_s , на 275 г		Степень сорбции S
	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г	
Ксилолы	1,98	208,8	542	57425	90,1
Этилцеллозольв	0,44	39,6	121	10890	86,7
Бутанол-1	1,43	105,8	393	29095	85,9

Как было установлено в ходе исследования, сорбционный объем ксилолов превышает сорбционный объем этилцеллозольва в 4,5 раза, хотя размер посадочной площадки ксилолов больше в 1,1535 раза посадочной площадки этилцеллозольва. Размер посадочной площадки бутанола-1 в 1,042 раза меньше посадочной площадки этилцеллозольва, но сорбционный объем спирта больше в 3,25 раза сорбционного объема этилцеллозольва. Эти факты свидетельствуют о значительных затруднениях при адсорбции этилцеллозольва на сорбционных центрах NaX.

При совместной сорбции компонентов растворителя Р650 на цеолите NaX было отмечено снижение сорбционных объемов всех трех компонентов, причем примерно в одинаковой степени для всех – на 25 % (табл. 3).

Т а б л и ц а 3 . Сорбционные характеристики цеолита NaX по отношению к парам растворителя Р650

Адсорбат	Сорбционный объем, V_S		Сорбционный объем V_S , на 275 г		Степень сорбции S
	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г	
Ксилолы	1,48	156,6	406,5	43089	90,1
Этилцеллозольв	0,33	29,7	90,75	8168	86,7
Бутанол-1	1,07	79,35	294,75	21821	87,3

Снижение сорбционных объемов компонентов растворителя Р650 по сравнению с сорбционными объемами индивидуальных компонентов вероятнее всего обусловлено процессами конкурирующей сорбции или образованием сольватов, затрудняющую сорбцию индивидуальных веществ.

Десорбция

Установлено, что десорбция компонентов растворителя Р650 заканчивается в течение 19 мин (рис. 1). Десорбция ксилолов достигала максимума на 13-й минуте и завершалась на 17-й минуте. Десорбция этилцеллозолява и бутанола-1 достигала максимума соответственно на 15-й и 16-й минутах, практически завершаясь на 19-й минуте.

Конверсия

Каталитическое окисление паров компонентов растворителя происходит практически одновременно с их десорбцией и завершается в течение 20 мин (рис. 2). На рисунке показаны результаты конверсии компонентов растворителя Р650, полученные при анализе газовых проб, отбиравшихся с интервалом в 1 мин.

Выводы

В результате проведенных исследований установлено следующее: на величину сорбционного объема (V_S) цеолита марки NaX для каждого класса рассмотренных соединений оказывают влияние свои лимитирующие параметры: для спиртов – длина углеродного скелета и положение гидроксильной группы; для производных бензола – количество метильных групп в составе молекул; для эфиров уксусной кислоты – увеличение длины углеводородного радикала на метиленовую группу CH_2 и конформация углеводородного радикала спирта; для этилцеллозолява – строение углеродного скелета и положение гидроксильной группы.

В случае смесевых растворителей, имеющих в своем составе органические соединения различных классов, на кривой десорбции присутствует ряд пиков, на время выхода которых определяющее значение оказывают их физико-химические свойства.

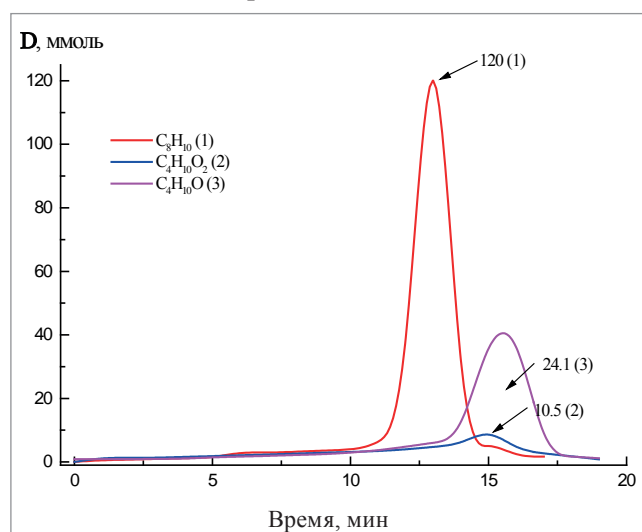


Рис. 1. Графики десорбции:
1 – ксилолы; 2 – этилцеллозольв; 3 – бутанол-1

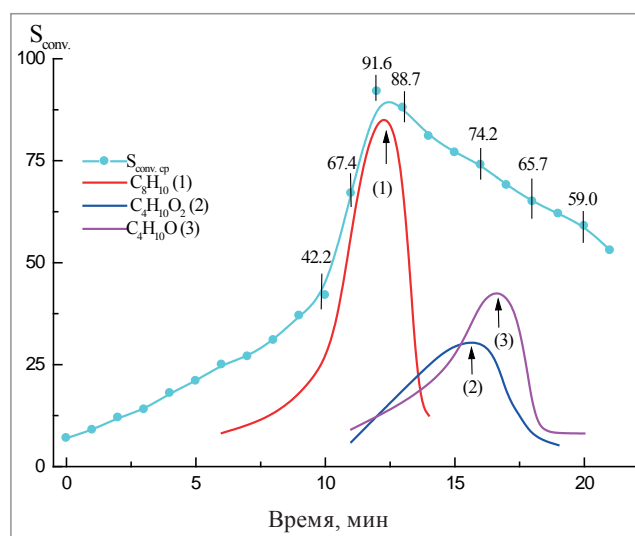


Рис. 2. Графики конверсии:
 $S_{\text{conv, cp}}$ – интегральная кривая суммарной конверсии компонентов растворителя Р650; 1 – паров ксилолов; 2 – паров этилцеллозолява; 3 – паров бутанола-1

Степень конверсии компонентов смесевых растворителей составляет 65,4–90,1%, несмотря на то что концентрации веществ, поступающих в каталитический реактор на заключительной стадии термодесорбции, имеют относительно низкие значения. За счет инерционности процесса разогрева в объеме катализатора создается зона высокотемпературного горения, где в автокаталитическом режиме реализуется процесс каталитического разложения паров.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Панасюгин, А.С.** Использование адсорбционно-каталитического метода для очистки вентиляционных выбросов формовочных участков литейных цехов от паров фенола и формальдегида / А.С. Панасюгин, В.А. Ломоносов, О.Л. Сморяго // *Литье и металлургия*. 2014. № 2. С. 19–25.
2. **Панасюгин, А.С.** Использование адсорбционно-каталитического метода для очистки вентиляционных выбросов, образующихся при использовании азотсодержащих формовочных смесей / А.С. Панасюгин, В.А. Ломоносов, О.Л. Сморяго // *Литье и металлургия*. 2014. № 2. С. 26–29.
3. **Панасюгин, А.С.** Использование адсорбционно-каталитического метода для очистки выбросов в атмосферу, образующихся при использовании антипригарных покрытий, содержащих этиловый спирт / А.С. Панасюгин, В.А. Ломоносов, О.Л. Сморяго // *Литье и металлургия*. 2014. № 4. С. 44–46.
4. **Панасюгин, А.С.** Обезвреживание паров пропанола и изопропанола адсорбционно-каталитическим методом / А.С. Панасюгин и [др.] // *Литье Украины*. 2017. № 3. С. 2–5.
5. **Панасюгин, А.С.** Обезвреживание паров одноатомных спиртов C1-C5 адсорбционно-каталитическим методом / А.С. Панасюгин и [др.] // *Литье Украины*. 2017. № 7. С. 2–8.
6. **Lomonosov V.A., Panasyugin A.S., Smorygo O.L., Mikutskii V.A. et al.** Pd/g-Al₂O₃ catalysts on cellular supports for VOC vapor neutralization // *Catalysis in Industry*. 2010. Vol. 2. No 4. P. 387–392..

REFERENCES

1. **Panasyugin A.S., Lomonosov V.A., Smorygo O.L.** Ispolzovanie adsorbtsionno-kataliticheskogo metoda dlya ochistki ventilyatsionnykh vybrosov formovochnykh uchastkov liteynykh uchastkov ot parov fenola i formaldegida [The use of the adsorption-catalytic method for purification of ventilation emissions of moulding sections of foundries from phenol and formaldehyde vapors]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2014, no. 2, pp. 19–25.
2. **Panasyugin A.S., Lomonosov V.A., Smorygo O.L.** Ispolzovanie adsorbtsionno-kataliticheskogo metoda dlya ochistki ventilyatsionnykh vybrosov, obrazuyuschikhsya pri ispolzovanii azotsoderzhaschikh formovochnykh smesey [The use of the adsorption-catalytic method for purification of ventilation emissions forming under use of nitrogen containing molding mixtures]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2014, no. 2, pp. 26–29.
3. **Panasyugin A.S., Lomonosov V.A., Smorygo O.L.** Ispolzovanie adsorbtsionno-kataliticheskogo metoda dlya ochistki vybrosov v atmosferu, obrazuyuschikhsya pri ispolzovanii antiprigarnykh pokrytyi, soderzhaschikh etilovyy spirt [The use of the adsorption-catalytic method for purification of air emissions generated under use of non-stick coatings containing ethyl alcohol]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2014, no. 4, pp. 44–46.
4. **Panasyugin A.S., Tsyganov A.R., Grigoriev S.V. et. al.** Obezvrezhivanie parov propanola i izopropanola adsorbtsionno-kataliticheskim metodom [Neutralization of propanol and isopropanol vapors by the adsorption-catalytic method]. *Lit'e Ukrainy = Ukraine Foundry Production*, 2017, no. 3, pp. 2–5.
5. **Panasyugin A.S., Tsyganov A.R., Grigoriev S.V. et. al.** Obezvrezhivanie parov odnoatomnykh spirtov C1-C5 adsorbtsionno-kataliticheskim metodom [Neutralization of vapors of monohydric alcohols C1-C5 by the adsorption-catalytic method]. *Lit'e Ukrainy = Ukraine Foundry Production*, 2017, no. 7, pp. 2–8.
6. **Lomonosov V.A., Panasyugin A.S., Smorygo O.L., Mikutskii V.A. et al.** Pd/g-Al₂O₃ catalysts on cellular supports for VOC vapor neutralization. *Catalysis in Industry*, 2010, vol. 2, no. 4, pp. 387–392.