

WPLYW ZAWARTOŚCI TLENU NA STOPIEŃ PRZEMIANY
WYBRANYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH W PROCESIE
KATALITYCZNEGO SPALANIA

WALTER MUCHA, JAN KONIECZYŃSKI

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Ochrony Powietrza
ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice

Keywords: catalytic incineration, conversion degree, oxidation catalysts, oxygen content, flue gases purification.

INFLUENCE OF OXYGEN CONCENTRATION ON SELECTED ORGANIC COMPOUNDS
CONVERSION DEGREE IN CATALYTICAL OXIDATION PROCESS

Laboratory works on combustion of some organic compounds as air pollutants in presence of platinum, palladium and manganese catalysts at various oxygen concentrations were carried out. Several mixtures of nitrogen and oxygen contained vapours of hexane, isooctane, methanol, acetone ethyl acetate and toluene were examined. The experimental results show that conversion efficiency of 95% might be reached, despite of oxygen concentration decreasing to 5%.

Streszczenie

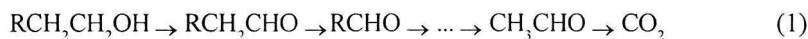
Przeprowadzono badania nad wpływem stężenia tlenu w gazach oczyszczanych metodą katalitycznego spalania domieszek na skuteczność procesu oczyszczania, stosując katalizatory: platynowy, palladowy i manganowy. Modelowym gazem była mieszanina azotu i tlenu z zawartością domieszek w postaci par: heksanu, izooktanu, metanolu, acetonu, octanu etylu i toluenu. Stwierdzono, że 95% konwersję domieszek można osiągnąć pomimo zmniejszenia zawartość tlenu w oczyszczanych gazach nawet do 5% (obj.).

WSTĘP

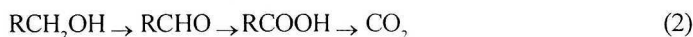
Zanieczyszczenie powietrza parami związków organicznych jest istotnym problemem w ochronie środowiska. Podstawowym źródłem tych zanieczyszczeń są przemysłowe procesy malarskie i lakiernicze, stosowane powszechnie, podczas ostatniej fazy produkcji – wykańczania gotowych produktów. Lotne związki organiczne (LZO) są też emitowane z procesów technologicznych towarzyszących produkcji i przetwarzaniu tworzyw sztucznych, syntezie produktów i półproduktów chemicznych, produkcji środków farmaceutycznych, paliw płynnych i wielu innych. Najczęściej spotykane w atmosferze LZO to pary

rozpuszczalników, w których skład wchodzi węglowodory i ich pochodne tlenowe: alkohole, estry, ketony oraz organiczne połączenia chloru [3, 7]. Ponieważ te związki i produkty ich przemian w atmosferze są szkodliwe dla ludzi stosuje się różne metody ograniczania emisji poprzez oczyszczanie gazów odlotowych. Są to: absorpcja, adsorpcja na węglu aktywnym, biodegradacja, termiczne i katalityczne spalanie. Ta ostatnia metoda jest znacznie mniej energochłonna i z tego powodu zasługuje na szczególne zainteresowanie.

Heterofazowa reakcja katalitycznego spalania zanieczyszczeń organicznych może mieć różny przebieg: poprzez bezpośrednie utlenianie do obojętnych produktów końcowych – dwutlenku węgla i pary wodnej, poprzez pośrednie produkty utleniania, lub polimeryzację pierwotnej substancji zanieczyszczającej. Jak wykazały badania reakcji utleniania alkoholi na katalizatorach tlenkowych wykonane za pomocą atomów znaczonych ^{14}C , w początkowej fazie powstają cząsteczki aldehydu zawierającego tę samą liczbę atomów tlenu, który poprzez etap reakcji następczych przechodzi przemiany w aldehydy o mniejszych łańcuchach aby w końcowym etapie ulec utlenieniu do CO_2 :



Podobne badania przeprowadzone na katalizatorze platynowym wykazały, że reakcja przebiegała poprzez tworzenie kwasów organicznych [8]:



Coraz częściej badania nad utlenianiem substancji zanieczyszczających powietrze skierowane są nie tylko na ocenę aktywności kontaktów, ale również ich selektywności. Produkty niepełnego spalania wykrywane są w gazach poreakcyjnych zarówno z procesów spalania połączeń tlenopochodnych, jak i utleniania innych grup związków, np. połączeń chloroorganicznych. Dotyczy to zarówno katalizatorów platynowych jak i tlenkowych [2]. Typowymi produktami niepełnego spalania są aldehydy. Charakteryzują się one przykrym zapachem i właściwościami drażniącymi górne drogi oddechowe. Ponieważ próg ich wyczuwalności zapachowej jest zwykle niższy niż estrów lub ketonów, dlatego nawet w niewielkich stężeniach w gazach poreakcyjnych mogą być bardzo uciążliwe. Z tego względu doskonalą się katalizatory i poszukuje optymalnych warunków ich pracy. Należą do nich: temperatura pracy katalizatora, dopuszczalne stężenia domieszek w oczyszczanych gazach i minimalna zawartość tlenu w gazach. [1, 2, 9].

Zazwyczaj przyjmuje się, że proces katalitycznego spalania, ze względu na niskie stężenia lotnych związków organicznych w oczyszczanych gazach zachodzi przy znacznym nadmiarze tlenu w stosunku do zapotrzebowania stechiometrycznego i co za tym idzie szybkość reakcji katalitycznego spalania w takich przypadkach jest niezależna od stężenia tlenu [4]. Zdarza się jednak, że gazami zanieczyszczonymi są gazy technologiczne, w których zawartość tlenu jest bardzo niska lub tlen w nich nie występuje wcale. W takich przypadkach katalityczne spalanie wymaga dodania tlenu do technologicznych gazów odlotowych – poprzez domieszanie dodatkowego strumienia powietrza. Powoduje to zwiększenie strumienia objętości oczyszczanych gazów i tym samym wzrost kosztów katalitycznego oczyszczania, przede wszystkim wskutek zwiększenia kosztu podgrzania tych gazów do temperatury reakcji. W oczywisty sposób wzrost strumienia oczyszczanych gazów spowodowany wprowadzeniem dodatkowego strumienia powietrza jako źródła tlenu, powoduje konieczność

stosowania reaktora katalitycznego i innych elementów instalacji o większej przepustowości, a więc odpowiednio większe koszty inwestycyjne. Zwiększenie stężenia tlenu np. z 2% do 15% poprzez wprowadzenie dodatkowego strumienia powietrza przyczynia się do wzrostu kosztów ruchowych nawet trzykrotnie. Zasadnicze znaczenie w procesie spalania domieszek ma więc określenie niezbędnej ilości tlenu w gazach wprowadzanych do reaktora katalitycznego.

CEL I ZAKRES BADAŃ

Celem pracy, której rezultaty są przedstawione w niniejszym artykule, było wyznaczenie niezbędnego stężenia tlenu w gazach, aby skutecznie oczyścić je z domieszek LZO metodą katalitycznego spalania. W zakres badań wchodziła ocena wpływu temperatury pracy katalizatora i zawartości tlenu w gazach, na skuteczność spalania domieszek, na przykładzie heksanu, izooktanu, metanolu, acetonu, octanu etylu i toluenu w obecności katalizatorów platynowego, palladowego oraz tlenkowego (manganowego) [6].

SPOSÓB PRZEPROWADZENIA BADAŃ

Badania zostały wykonane w specjalnie do tego celu zaprojektowanym i zbudowanym zestawie, którego schemat przedstawia rysunek 1. Zestaw wyposażony jest w reaktor ze szkła kwarcowego w postaci u-rurki (13) z warstwą katalizatora, umieszczonego w piecu ogrzewanym elektrycznie (14). Pomiar temperatury pieca jak i samego złoża katalizatora odbywał się za pomocą elektronicznego miernika temperatury z termoparami (9, 11). Gazy uczestniczące w reakcji katalitycznego spalania domieszek doprowadzano z dwóch butli. Jedna zawierała mieszaninę czystego azotu i tlenu w odpowiedniej proporcji odpowiadającej składowi powietrza, druga zawierała azot. Gazy mieszano w odpowiednich proporcjach za pomocą zaworów iglicowych (2). Domieszkę w ciekłej postaci (1) wkraplano do odparownika za pomocą pompy perystaltycznej (3). Odparownik stanowiła rura szklana wypełniona pierścieniami szklanymi (4). W zestawie wykorzystano produkowane w Polsce katalizatory.

We wszystkich pomiarach zastosowano metodę chromatograficzną. Analizy przeprowadzono stosując chromatograf CHROM 5 Laboratorni Pristroje Praha wyposażony w:

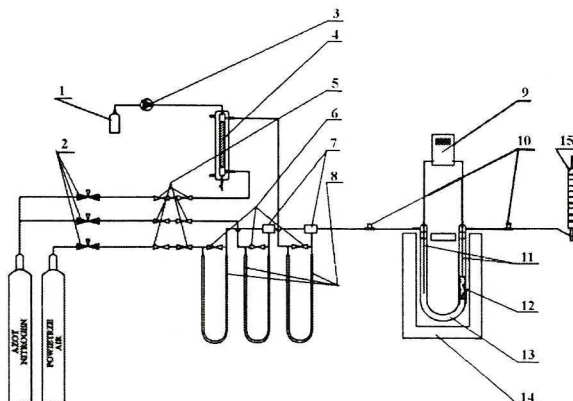
- detektor płomieniowo-jonizacyjny,
- kolumnę szklaną, wypełnioną żywicą silikonową OU-225 naniesioną w ilości 10% na adsorbent Gas-chrom Q o uziarnieniu 100/120 mesh.

Warunki analizy dobrano tak, aby uzyskać dobry rozdział pików dla każdego analizowanego związku, z uwzględnieniem ewentualnych pośrednich produktów spalania. Oznaczalność analitów wynosiła 0,3 mg/m³.

Badano następujące katalizatory:

- platynowy Pt-1,
- palladowy Pd-1,
- manganowy (tlenkowy) AM1.

Ich charakterystykę przedstawiono w tabeli 1.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego
Scheme of experimental setup

1 – pojemnik z badanym związkim, container with investigated compound, 2 – iglicowe zawory redukcyjne, reduction valve, 3 – pompa perystaltyczna, peristaltic pump, 4 – odparownik, evaporative column, 5 – kapilarne kryzy stabilizujące przepływ, flow stabilization orifices, 6 – kapilarne kryzy pomiarowe, measurement capillary orifices, 7 – mieszalniki gazów, gas mixers, 8 – u-rurki pomiarowe, measurement u-tubes, 9 – termometr cyfrowy, digital thermometer, 10 – trójniki z membranami pomiarowymi, measurement point, 11 – termopary, thermocouples, 12 – złożo katalizatora, catalyst bed, 13 – kwarcowa u-rurka, quartz u-tube, 14 – termostat automatycznie sterowany, thermostat, 15 – przepływomierz z roztworem środka powierzchniowocznego, flow measurement unit

Tabela 1. Charakterystyka katalizatorów
Characteristics of catalysts

Typ katalizatora Catalysts	Platynowy Platinum Pt-1	Palladowy Palladium Pd-1	Manganowy (tlenkowy) Manganese AM1
Składnik aktywny Active component	Pt 0,05%, Ni 0,05%	Pd 0,10%	MnO ₂ 4,4%
Nośnik Carrier	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃
Powierzchnia całkowita, m ² /g Total surface area, m ² /g	328,0	302,4	291,1
Objętość całkowita, cm ³ /g Total volume, cm ³ /g	0,366	0,401	0,379
Średnica porów, nm Pore diameter, nm			
Średnia, average	4,466	17,7	5,21
Dominująca, dominant	3,75	10,01	3,7

Złoże katalizatora o objętości $0,5 \text{ cm}^3$ zapewniało stałą temperaturę w całej objętości. Badania przeprowadzono przy temperaturze złoża od 320 do 773 K, obciążenie katalizatorów było stałe i wynosiło 36000 h^{-1} , również stałe było stężenie domieszek w gazach i wynosiło 10 g/m^3 . Natomiast stężenie tlenu w gazach było różne i w czterech seriach badań wynosiło odpowiednio 21, 10, 5 i 2% obj. Obciążenie katalizatora jak i stężenie domieszki zostały dobrane doświadczalnie. Stężenie tlenu w gazach mierzono za pomocą analizatora gazów spalinowych TESTO 350, wyposażonego w elektrochemiczne ogniwa pomiarowe do pomiaru: O_2 , CO , NO , NO_2 , SO_2 , dokładność pomiaru stężenia tlenu wynosi $\pm 0,2\%$ [5].

WYNIKI BADAŃ

Wyniki badań katalitycznego spalania domieszek przedstawiono na rysunkach 2–9 z wykresami zmian stopnia przemiany domieszek w funkcji temperatury złoża katalizatora.

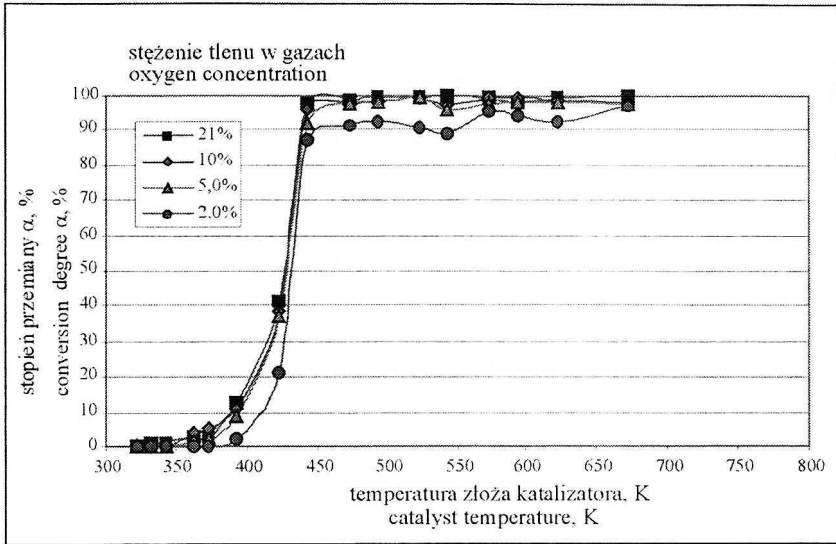
Stopień przemiany domieszki α przedstawiono na rysunkach jako stosunek różnicy strumieni masowych domieszki wprowadzonej (\dot{m}_{dw}°) i opuszczającej reaktor (\dot{m}_{do}°) do strumienia masowego domieszki wprowadzonej do reaktora.

$$\alpha = \frac{\dot{m}_{dw}^{\circ} - \dot{m}_{do}^{\circ}}{\dot{m}_{dw}^{\circ}} \quad (3)$$

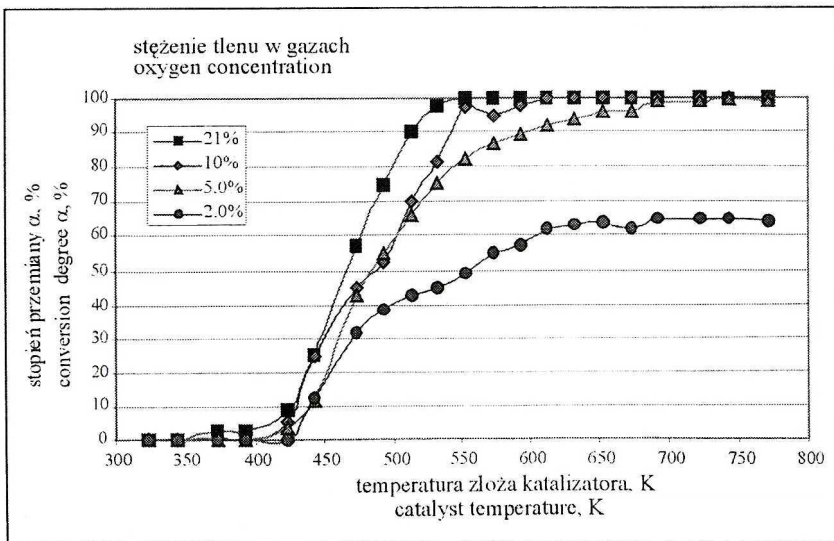
W tabeli 2 zestawiono temperatury, przy których stopień konwersji wszystkich badanych domieszek z pominięciem toluenu przekraczał 95%, a na rysunku 10 przedstawiono temperatury procesu katalitycznego spalania, przy których stopień konwersji wynosi 50%, co pozwala porównać podatność na katalityczne utlenianie w obecności katalizatora platynowego, przy 21% stężeniu tlenu.

Tabela 2. Minimalne temperatury procesu katalitycznego spalania domieszek ze stopniem konwersji 95% dla katalizatora platynowego przy stężeniu tlenu 21%
Catalytical oxidation minimal temperature for 95% conversion of contaminants with use of platinum catalyst and 21% oxygen concentration

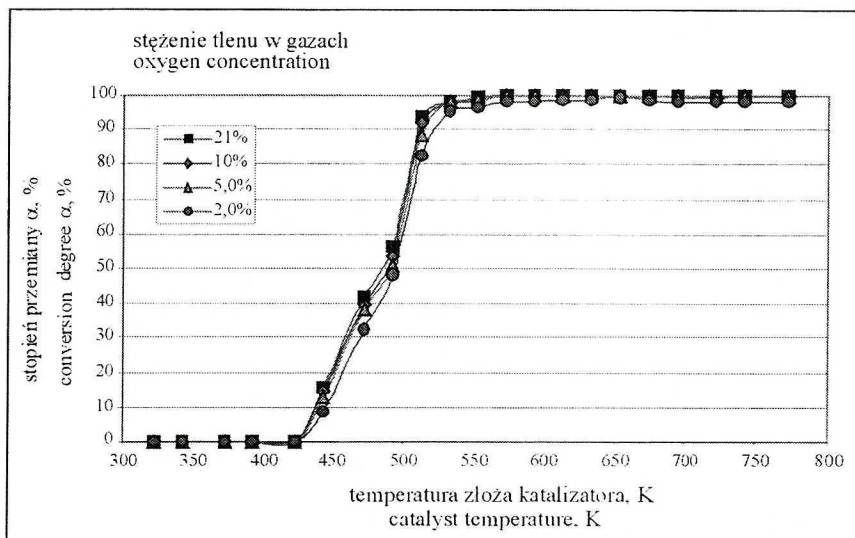
Domieszki Contaminants	Temperatura procesu, K Reaction temperature, K
Heksan Hexane	443
Izooktan Isooctane	533
Aceton Acetone	533
Metanol Methanol	533
Octan etylu Ethyl acetate	573



Rys. 2. Zależność stopnia przemiany heksanu na katalizatorze platynowym od temperatury i stężenia tlenu
Hexane conversion degree with use of platinum catalyst as a function of reaction temperature and oxygen concentration

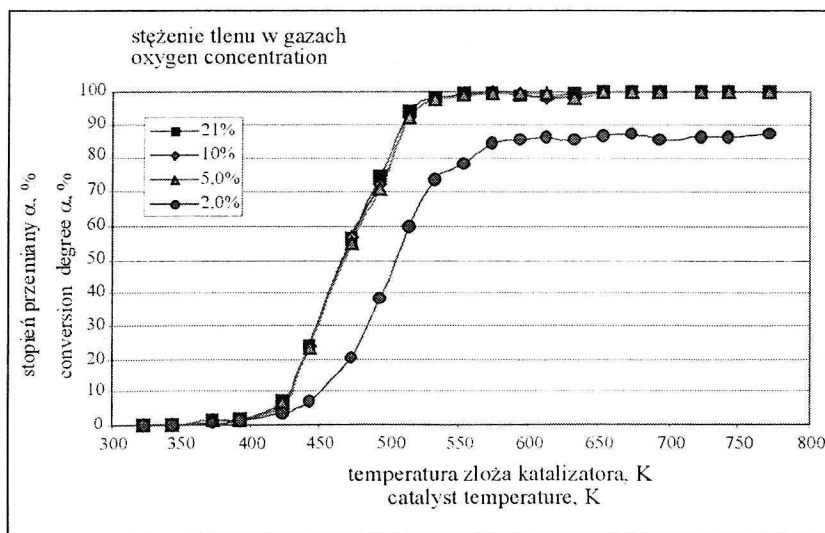


Rys. 3. Zależność stopnia przemiany izooktanu na katalizatorze platynowym od temperatury i stężenia tlenu
Isooctane conversion degree with use of platinum catalyst as a function of reaction temperature and oxygen concentration



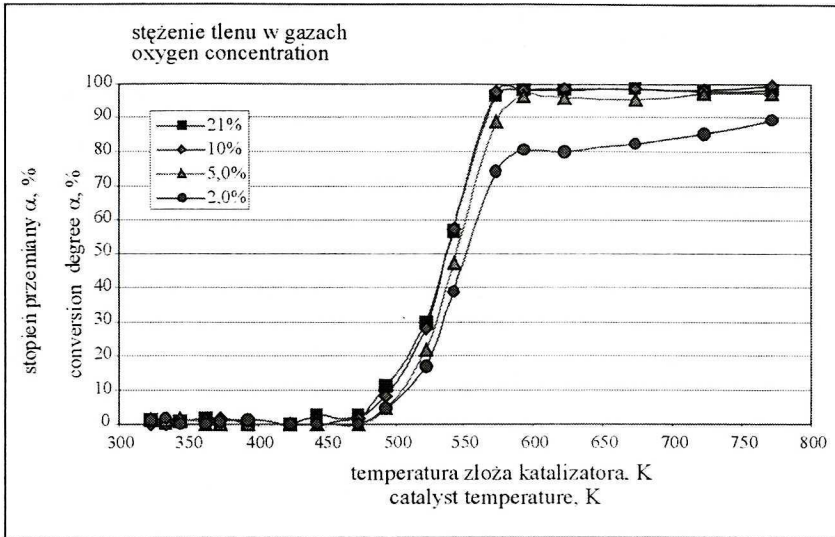
Rys. 4. Zależność stopnia przemiany metanolu na katalizatorze platynowym od temperatury i stężenia tlenu

Methanol conversion degree with use of platinum catalyst as a function of reaction temperature and oxygen concentration

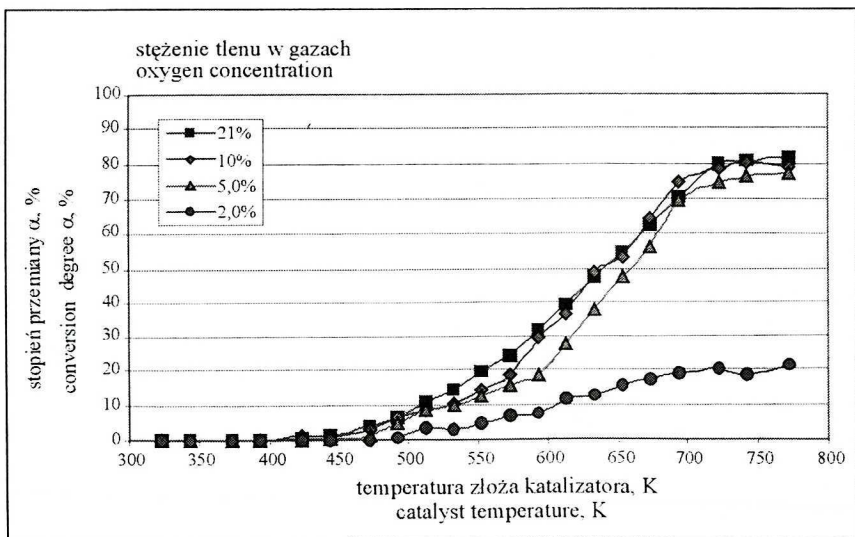


Rys. 5. Zależność stopnia przemiany acetonu na katalizatorze platynowym od temperatury i stężenia tlenu

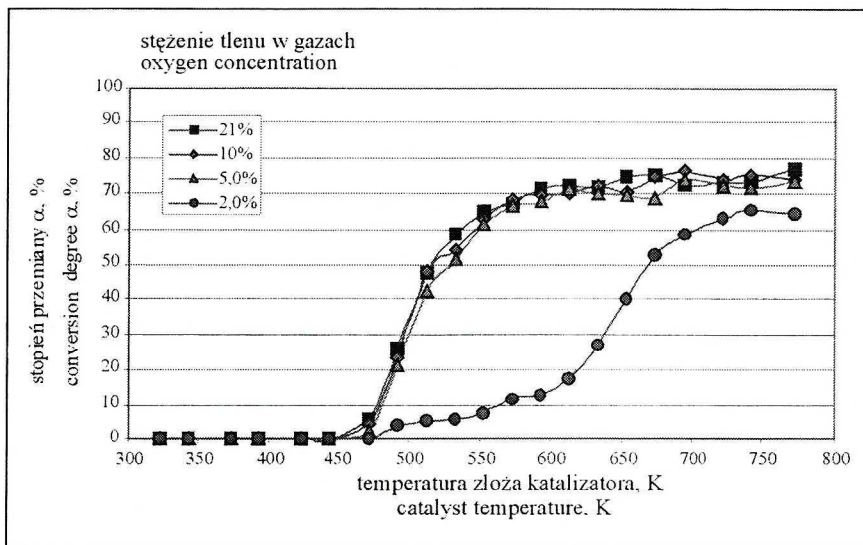
Acetone conversion degree with use of platinum catalyst as a function of reaction temperature and oxygen concentration



Rys. 6. Zależność stopnia przemiany octanu etylu na katalizatorze platynowym od temperatury i stężenia tlenu
Ethyl acetate conversion degree with use of platinum catalyst as a function of reaction temperature and oxygen concentration

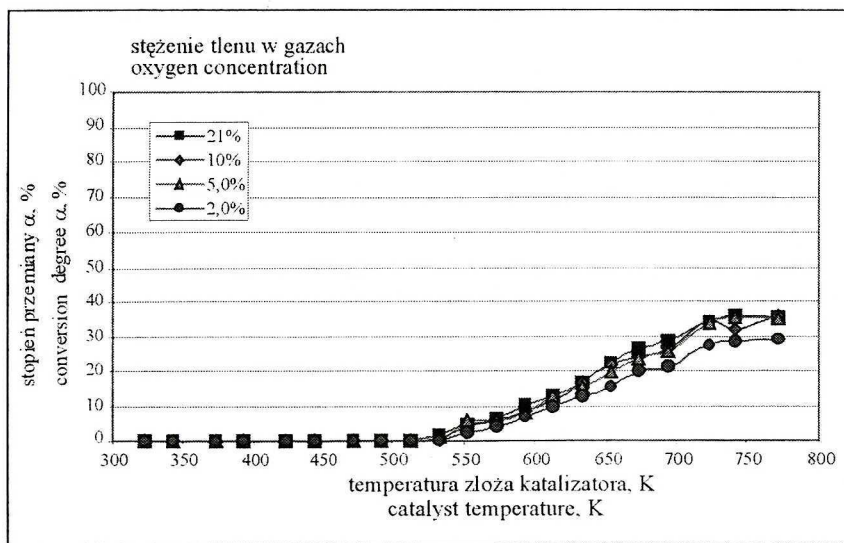


Rys. 7. Zależność stopnia przemiany toluenu na katalizatorze platynowym od temperatury i stężenia tlenu
Toluene conversion degree with use of platinum catalyst as a function of reaction temperature and oxygen concentration



Rys. 8. Zależność stopnia przemiany toluenu na katalizatorze palladowym od temperatury i stężenia tlenu

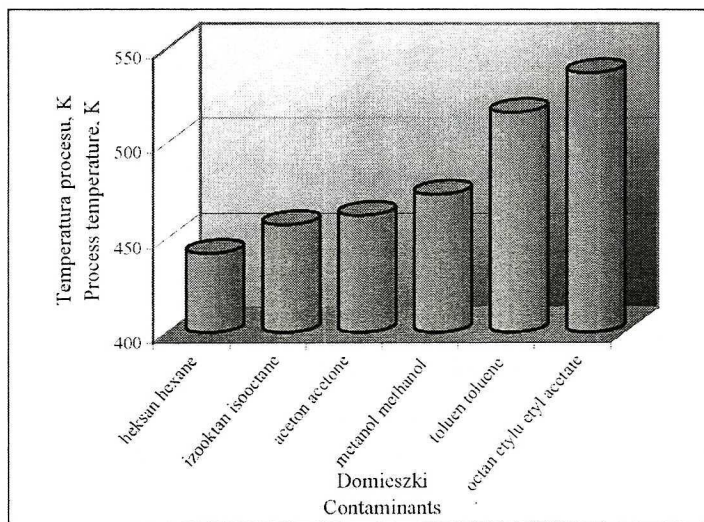
Toluene conversion degree with use of palladium catalyst as a function of reaction temperature and oxygen concentration



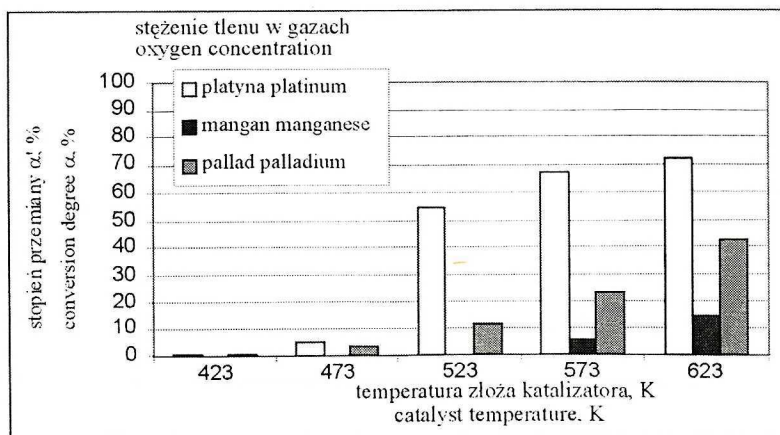
Rys. 9. Zależność stopnia przemiany toluenu na katalizatorze manganowym (tlenkowym) od temperatury i stężenia tlenu

Toluene conversion degree with use of manganese catalyst as a function of reaction temperature and oxygen concentration

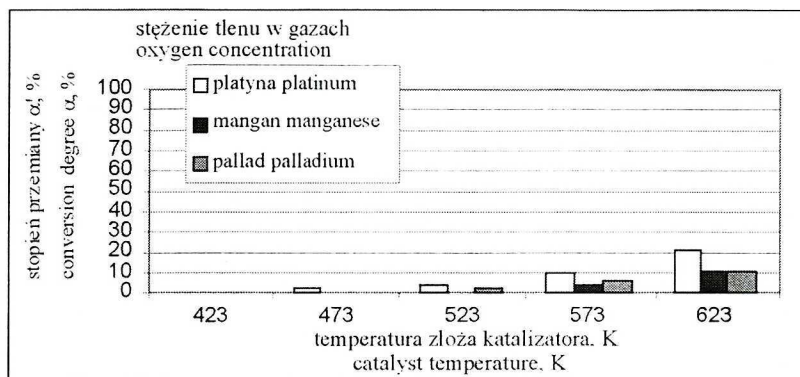
W przypadku toluenu przeprowadzono doświadczenia dla porównania aktywności trzech katalizatorów: platynowego, palladowego i manganowego. Aby ułatwić bezpośrednie porównanie mierzonej przemianą toluenu aktywności badanych trzech katalizatorów przedstawiono kolejno wykresy (Rys. 11, 12). Obrazują one stopień konwersji domieszki w funkcji temperatury procesu, przy właściwej dla powietrza i obniżonej zawartości tlenu gazach.



Rys. 10. Temperatury procesów katalicznego spalania sześciu domieszek w obecności katalizatora platynowego, przy których stopień przemiany wynosi 50%
Catalytical oxidation process temperature for six contaminants, corresponding to conversion degree of 50%



Rys. 11. Stopień przemiany toluenu w zależności od temperatury: dla katalizatora platynowego, palladowego i manganowego (tlenkowego) przy 21% zawartości tlenu w gazach
Degree of toluene conversion as a function of temperature; for platinum, palladium and manganese catalyst and 21% oxygen concentration



Rys. 12. Stopień przemiany toluenu w zależności od temperatury: dla katalizatora platynowego, palladowego i manganowego (tlenkowego) przy 2% zawartości tlenu w gazach
Degree of toluene conversion as a function of temperature: for platinum, palladium and manganese catalyst and 2% oxygen concentration

OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Przeprowadzone badania katalitycznego spalania domieszek w postaci par heksanu, izooktanu, metanolu, acetonu, octanu etylu i toluenu w modelowej mieszaninie gazów potwierdziły wysoką aktywność katalizatora platynowego w porównaniu z katalizatorem palladowym i manganowym (tlenkowym). W przypadku katalizatora platynowego, już przy temperaturze 573 K stopień przemiany badanych domieszek, z wyjątkiem toluenu, przekraczał 95%. Badania wykazały, że stosując aktywny katalizator można uzyskać wysoką skuteczność spalania par heksanu, izooktanu, metanolu, acetonu i octanu etylu nawet wtedy, kiedy stężenie tlenu w oczyszczanych gazach nie przekracza 5% obj. Występujące różnice w podatności na utlenianie poszczególnych indywidualów chemicznych, można skompensować podnosząc temperaturę procesu, zawsze jednak znacznie poniżej tej, przy której realizuje się termiczne spalanie domieszek. Stosując katalizator platynowy nie stwierdzono obecności w oczyszczonych gazach substancji stanowiących produkty pośrednie spalania domieszek. Z badanych domieszek toluen okazał się najmniej podatny na proces katalitycznego spalania. Choć w obecności katalizatora palladowego uzyskano 80% stopień przemiany toluenu to jednak wymagało to temperatury procesu około 850 K. W obecności katalizatora manganowego (tlenkowego) nie osiągnano nawet 35% stopnia przemiany.

WNIOSK KOŃCOWY

Dla osiągnięcia satysfakcjonującej z punktu widzenia ochrony powietrza skuteczności katalitycznego spalania domieszek w postaci LZO wystarcza 5% obj. zawartość tlenu w gazach. Można więc uzyskać znaczną oszczędność energii w przypadku oczyszczania gazów technologicznych o zerowej lub bardzo niskiej zawartości tlenu mieszając je z niewielkim dodatkiem powietrza.

LITERATURA

- [1] Bonacci J.C., R.J. Farrauto, R.M. Heck: *Catalytic Incineration of Hazardous Wastes*, Ed. Gulf Publishing, Houston 1989.
- [2] Heck R.M., R.J. Farrauto: *Catalytic Air Pollution Control*, Van Nostrand Reinhold 1995.
- [3] Koniecznyński J.: *Oczyszczanie gazów odlotowych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1993.
- [4] Koniecznyński J., J. Rzepa, M. Sajewicz, J. Szulik: *Produkty częściowego utleniania w procesach katalitycznego oczyszczania gazów odlotowych*, *Ochr. Pow.*, **15**, 2, 41–46, 1981.
- [5] Mucha W., J. Koniecznyński: *Einfluß der Prozeßparameter bei der katalytischen Verbrennung von Dämpfen organischer Verbindungen am Beispiel von 1-Butanol und Butylacetat*, *Gefahrstoffe. Reinhaltung der Luft*, **64**, 1/2, 53–57, 2003.
- [6] Mucha W.: *Wpływ wybranych parametrów procesowych w metodzie katalitycznego spalania na przemiany lotnych związków organicznych występujących w oczyszczanych gazach* (praca doktorska), Politechnika Śląska w Gliwicach, Katedra Ochrony Powietrza, 2002.
- [7] Musialik-Piotrowska A., K. Syczewska: *Noble metal catalysts for total oxidation*, *Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej*, **56**, 9, 107–113, 1999.
- [8] Musialik-Piotrowska A., K. Syczewska: *Volatile organic compounds oxidation over metal oxide catalysts*, *Environment Protection Engineering*, **25**, 3, 105–114, 1999.
- [9] Straszko J.: *Modelowanie kinetyki procesów kontaktowych*, *Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej*, 1979.

Wpłynęło: 6 listopada 2003, zaakceptowano do druku: 21 czerwca 2004.