

Angelika Lenc

„Angelika Lenc” <201048@edu.p.lodz.pl>

Institut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Kontrola aktywności katalizatora o nośniku z węgliku krzemu

Wstęp

W Polsce utylizacja ciekłych odpadów chloroorganicznych przy braku ich recyklingu jest realizowana metodą spalania w temperaturze około 1350°C z zapewnieniem czasu reakcji 2-3 s i innych, szczególnych warunków procesu, zwłaszcza intensywnej nebulizacji substratu przed spaleniem oraz szybkiego schładzania spalin [1, 2]. Warunki te mają na celu zapewnienie całkowitego utlenienia odpadów, ale także uniknięcie powstawania i emisji toksycznych związków, takich jak tlenek węgla, aldehydy czy polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i polichlorowane dibenzofurany (PCDD/Fs) [2-5].

Alternatywą dla spalania wysokotemperaturowego jest utlenianie katalityczne, skuteczne przy utylizacji związków organicznych, w tym także zawierających atomy chloru w cząsteczkach, powstających w różnych przemianach przemysłowych. Proces ten polega na zastosowaniu katalizatora. Dzięki temu możliwe jest nawet trzykrotne obniżenie temperatury realizowanej reakcji względem wartości 1350°C [2, 5-15]. Katalizatory to substancje, które przyspieszają kinetykę reakcji, obniżając jednocześnie temperaturę realizacji procesu. Zmieniają one drogę reakcji, dzięki przejściowemu oddziaływaniu z substratem i tworzeniu kompleksu aktywnego. Katalizator obecny w układzie reagującym nie zużywa się i nie jest brany pod uwagę w równaniu stechiometrycznym reakcji [15, 16].

Odczynniki i Metody Badawcze

Przedmiotem badań był roztwór wodny kwasu dichlorooctowego (kwasu DChO) o wzorze sumarycznym $C_2H_2Cl_2O_2$. Zastosowany związek wykazuje liczne niebezpieczne właściwości względem organizmów żywych [17]. Celem badań było określenie wpływu temperatury w zakresie 300-600°C na aktywność dwóch prób (porcji) katalizatora monolitycznego (pierwszego, tzw. **świeżego** oraz drugiego określanego jako **użytkowany**), w badaniach aktualnie i uprzednio

realizowanych w sumarycznym czasie 800 h, w procesach utleniania organicznych związków chloru (wodzian chloralu i kwasy chlorooctowe, tj. mono- i DChO) [18, 19]. Zadaniem było także porównanie krzywych uzyskanych z udziałem obu porcji katalizatorów, aby móc wnioskować o stabilności ich właściwości katalitycznych. Roztwór wodny modelowy kwasu DChO (substratu) o stężeniu 50 g/l (Sigma Aldrich, $\geq 99,9\%$), dozowano do odparownika, do którego tłoczono także powietrze. Odparowany kwas DChO osiągał w fazie gazowej stężenie 4000 ± 200 mg/m³. Katalizator spiekowy z węgliku krzemu – SiC, czyli handlowy filtr sadzy stosowany w komunikacji (fot. 1), został wyprodukowany w firmie Zakład Produkcji Katalizatorów „JMJ” Puchalski i Krawczyk w Kotowiecku koło Kalisza i przekazany do badań w Politechnice Łódzkiej. Kontakt ten zawierał metale aktywne: 0,13% Pd, 0,02% Pt i 0,02% Rh na warstwie pośredniej będącej mieszaniną: $\gamma-Al_2O_3$, SiO_2 i ZrO_2 (*wash coat*), osadzonej na nośniku z węgliku krzemu (SiC). Powierzchnia właściwa (BET) katalizatora fabrycznego oznaczona metodą niskotemperaturowej sorpcji/desorpcji azotu za pomocą aparatu ASAP 2020 firmy Micrometrics wynosiła 8,316 m²/g.

Obydwa katalizatory (fot. 2) składały się z trzech analogicznie umieszczonych jeden na drugim walców o średnicy 24,5 mm każdy i wysokości 25 mm, razem mających wysokość warstwy 75 mm. Kształtki spiekowego kontaktu z SiC zostały wycięte z oryginalnego bloku fabrycznego. Katalizatory przed pracą były aktywowane parą wodną i powietrzem w temperaturze 500°C w okresie 4 h. W wyniku procesu termokatalitycznego utleniania kwasu DChO w każdej temperaturze realizowanego co najmniej dwukrotnie, otrzymywano próby kondensatu wodnego oraz schłodzonych gazów spalinowych, które poddawano analizie. W spalinach oznaczano stężenia następujących produktów reakcji: chloru metodą kolorymetryczną [21], formaldehydu metodą kolorymetryczną z zastosowaniem chlorowodoru fenylohydrazyny [22], tlenku węgla, tlenu i ditlenku węgla za pomocą automatycznego analizatora gazów firmy Madur GA-20. W kondensacie m. in. oznacza-



no: stężenie jonów chlorkowych metodą miareczkowania argentometrycznego [23], stężenie formaldehydu metodą kolorymetryczną z chlorowodorkiem fenylhydrazyny i ogólny węgiel organiczny (OWO) za pomocą analizatora TOC 5050A firmy Shimadzu.

Doświadczenia były realizowane w aparaturze służącej do badań procesów termokatalitycznego utleniania związków chloroorganicznych zamieszczonej, m. in. w mojej pracy inżynierskiej [15] oraz w publikacji [20]. Czas kontaktu reagentów z katalizatorami wynosił 0,36 s, podobnie jak w wielu uprzednio realizowanych badaniach [13, 19, 20]. Natężenie dozowania roztworu utlenianego do odparownika wynosiło $29,0 \pm 1,5$ g/h, a objętościowe natężenie tłoczenia powietrza do tej części aparatury 340 dm³/h.



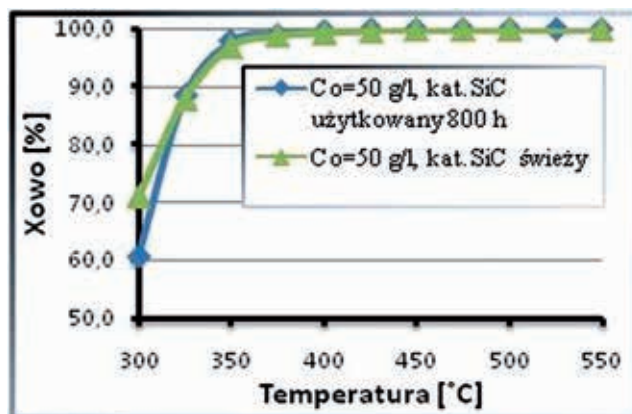
Fot. 1. Fragment powierzchni katalizatora o nośniku z SiC otrzymanego z firmy JMJ Puchalski i Krawczyk



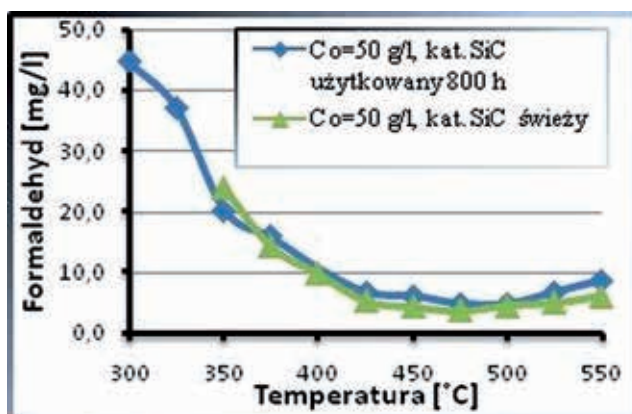
Fot. 2. Próby katalizatora o nośniku z SiC stosowane w badaniach reakcji utleniania kwasu dichlorooctowego; a) świeży, b) użytkowany przez 800 h pracy

Wyniki i Dyskusja

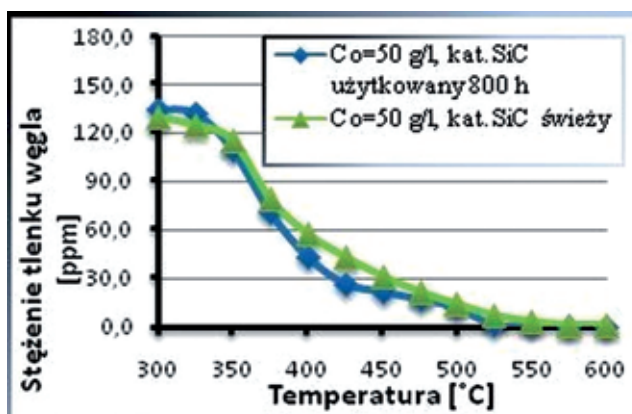
Ważniejsze rezultaty wykonanych doświadczeń w zakresie oceny aktywności katalizatora użytkowanego i świeżego o nośniku z węgliku krzemu (SiC) w procesie utleniania par kwasu DChO zamieszczono na rysunkach 1 – 3.



Rys. 1. Wpływ temperatury na stopień utlenienia węgla organicznego (Xowo) w procesie utleniania kwasu DChO o stężeniu 50 g/l, przy udziale badanych próbek katalizatora z SiC z zachowaniem czasu kontaktu 0,36 s i przepływu powietrza 340 dm³/h



Rys. 2. Wpływ temperatury na zmianę stężenia formaldehydu w kondensacie w procesie utleniania kwasu DChO o stężeniu 50 g/l z udziałem badanych próbek katalizatora z SiC



Rys. 3. Wpływ temperatury na stężenie tlenku węgla w spalinach podczas utleniania kwasu DChO o stężeniu 50 g/l (4000 mg/m³), z udziałem badanych próbek katalizatora z SiC

Proces utleniania substratu tlenem z powietrza realizowano oddzielnie w obecności każdej z dwóch próbek katalizatora o nośniku z SiC. Na rys. 1 przedstawiono wpływ temperatury na stopień utlenienia ogólnego węgla organicznego

(Xowo) kwasu DChO o stężeniu wlotowym w fazie gazowej około 4000 mg/m³, uzyskiwanego w wyniku odparowywania roztworu wodnego tego związku o stężeniu 50 g/l oraz początkowym OWO mieszczącym się w zakresie 9408-9586 [mgC/l]. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że wartość stopnia utlenienia substratu w temperaturach 300 i 325°C była mniejsza od 90% zarówno dla procesu prowadzonego przy użyciu świeżej, jak i użytkowanej porcji katalizatora. Świadczy to o niepełnym przereagowaniu substratu w powyższych temperaturach. Jednak stopień utlenienia kwasu DChO rósł wraz ze wzrostem temperatury, a najkorzystniejsze wyniki w utlenianiu kwasu DChO otrzymano w jej zakresie 500-600°C, zapewniającej przereagowanie węgla w około 99,9%.

Na rys. 2 przedstawiono wpływ temperatury na stężenie formaldehydu – jednego z produktów pośrednich reakcji, odbieranego w zasadniczej części wraz z kondensatem, ale obecnego także w spalinach. Uzyskano porównywalne krzywe w procesie utleniania kwasu DChO z udziałem świeżej i użytkowanej porcji katalizatora SiC. Stężenie formaldehydu wykazywało tendencję spadkową w zakresie temperatury 300-475°C, w 500°C utrzymywało się na poziomie około 5 mg/l. Natomiast w granicach temperatury 525-550°C zawartość formaldehydu nieznacznie zwiększała się, co wymaga dodatkowych badań sprawdzających to zjawisko. Ponadto stężenie formaldehydu oznaczanego w spalinach przyjmowało wartości śladowe, nieprzekraczające 1 mg/l.

W pracy [15] stwierdzono również wpływ temperatury na stężenie jonów chlorkowych w otrzymanych kondensatach w zakresie 300-350°C i brak tego zjawiska powyżej 375°C. Podczas utleniania kwasu DChO zarówno przy udziale świeżej, jak i użytkowanej porcji katalizatora, otrzymane krzywe częściowo pokrywały się.

Na rys. 3 przedstawiono wpływ temperatury na stężenie tlenku węgla w spalinach w zakresie 300-600°C. Podczas utleniania kwasu DChO przy udziale użytkowanej porcji katalizatora stężenie tlenku węgla malało wraz ze wzrostem temperatury pieca reakcyjnego. W tym przypadku stwierdzono maksymalną wartość – 135 ppm w temperaturze 300°C, a w temperaturze powyżej 525°C tlenku węgla już nie wykrywano. Stężenie tego zanieczyszczenia w spalinach uzyskanych w obecności świeżej porcji katalizatora osiągnęło najwyższą wartość – 130 ppm w temperaturze 300°C, po czym malało wraz ze wzrostem intensywności ogrzewania pieca aż do zakresu 1 – 2 ppm w temperaturach 575 i 600°C. Jednak analizując krzywą powstałą z użyciem świeżej porcji katalizatora można stwierdzić, że wykazywał on nieco niższą aktywność powyżej temperatury 350°C w porównaniu do użytkowanej porcji kontaktu. Zapewne jest to efekt dobrego

„wpracowania się” katalizatora użytkowanego w okresie 800 h w reakcjach katalitycznego utleniania organicznych związków chloru. Dostawcą nośników i producentem katalizatorów monolitycznych na osnowie z kordierytu i SiC, są m.in. firmy ZPK „JMJ” Puchalski i Krawczyk z Kotowiecka koło Kalisza [26] oraz NGK Ceramics Polska Sp z o.o. z Gliwic [27].

Wnioski

Wykonane badania pozwoliły na wyciągnięcie poniższych wniosków.

1. Próba katalizatora, tzw. użytkowanego – na osnowie z SiC pomimo około 800 h pracy w procesach utleniania organicznych związków chloru, wodzianu chloralu [18] i kwasu monochlorooctowego [19], wykazywała aktywność porównywalną ze świeżą porcją tegoż kontaktu. Stwierdzono, że katalizator tzw. użytkowany zastosowany w badaniach objętych zakresem mojej pracy dyplomowej [15] i doświadczeń realizowanych uprzednio w IChOIe nie uległ procesowi dezaktywacji [18, 19].
2. Najkorzystniejsze wyniki w utlenianiu kwasu DChO otrzymano w zakresie temperatury 500-600°C – zapewniającej przereagowanie węgla w około 99,9%.
3. Wraz ze wzrostem temperatury obniżało się stężenie produktów pośrednich reakcji zawierających węgiel. Zastosowanie SiC jako nośnika może mieć znaczenie aplikacyjne, dzięki odporności termicznej oraz chemicznej tegoż materiału [24, 25], ważnej w procesach termicznego unieszkodliwiania organicznych związków chloru.
4. Metoda termokatalitycznego utleniania po uprzednich, pomyślnych testach w skali powiększonej, może pozwolić na korzystne ekonomicznie unieszkodliwianie ciekłych odpadów chloroorganicznych, m. in. w dużych zakładach syntezy organicznej, jak np. Anwil S.A. (Włocławek) czy PCC Rokita (Brzeg Dolny).

Literatura

- [1] Lewandowski G., Milchert E., Doroczyński A., 2005, Spalanie odpadowych chloro pochodnych organicznych z odzyskiem chlorowodoru, *Przem. Chem.*, 84(7), 516-519.
- [2] Żarczyński A., Stopczyk A., Zaborowski M., Gorzka Z., Kaźmierczak M., 2010, Możliwość usuwania związków chloroorganicznych ze ścieków przemysłowych ze szczególnym uwzględnieniem metody termokatalitycznego utleniania, *Ochr. Środowiska*, 34(1), 49-54.
- [3] Żarczyński A., Gorzka Z., Kaźmierczak M., Misiak M., 2002, Emisja dioksyn z procesów termicznych i jej przeciwdziałanie, *Przem. Chem.*, 81(9), 596-601.
- [4] Żarczyński A., Zaborowski M., Gorzka Z., Kaźmierczak M., 2013, Utilization of light ends of chloroorganic wastes from PVC production with application of ferric-chromic catalyst – dioxins hazard, *Ecol. Chem. Eng. S*, 20(1), 109-116.



- [5] Finocchio E., Busca G., Notaro M., 2006, A review of catalytic processes for the destruction of PCDD and PCDF from waste gases, *Appl. Catal. B: Environmental*, 62, 12-20.
- [6] Agarwal S. K., Spivey J. J., Butt J. B., 1992, Catalyst deactivation during deep oxidation of chlorohydrocarbons. *Appl. Catal., A: General*, 82(2), 259-275.
- [7] Forzatti P., Letti L., 1999, Catalyst Deactivation, *Catal. Today*, 52, 165-181.
- [8] Musiałik-Piotrowska A., Mendyka B., 2004, Catalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in two-component mixtures with selected VOCs, *Catal. Today*, 90, 139-144.
- [9] Żarczyński A., Gorzka Z., Kaźmierczak M., 2005, Utlenianie tetrachlorometanu w obecności katalizatorów monolitycznych, *Przem. Chem.* 84(12), 943-945.
- [10] Szyrkowska M., Wojciechowska E., Węglińska A., Paryjczak T., 2008, Katalizatory stosowane w reakcji utlenienia związków złownonnych. *Przem. Chem.*, 87(8), 834-843.
- [11] Żarczyński A., Gorzka Z., Zaborowski M., Kaźmierczak M., Ciesielski R., 2009, Utlenianie mieszaniny aceton-woda (1:5) zawierającej kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy z udziałem katalizatora monolitycznego platynowo-rodowego, *Ecol. Chem. Eng. S*, 16(S1), 107-113.
- [12] Żarczyński A., Kaźmierczak M., Zaborowski M., Gorzka Z., Paryjczak T., Ramadas D., 2010, Optymalizacja parametrów katalitycznego utleniania dichlorohydryny propylenowej. Wpływ temperatury i stężenia. *Przem. Chem.*, 89(8), 1092-1096.
- [13] Gorzka Z., Żarczyński A., Zaborowski M., Paryjczak T., Kaźmierczak M., 2011, Utlenianie związków chloroorganicznych występujących w ciekłych odpadach przemysłowych w obecności katalizatora palladowego, *Rocz. Ochr. Środ.*, 13, 557-570.
- [14] Pitkääho S., Nevanperä T., Matejova L., Ojala S., Keiski R.L., 2013, Oxidation of dichloromethane over Pt, Pd, Rh, and V₂O₅ catalysts supported on Al₂O₃, Al₂O₃-TiO₂ and Al₂O₃-CeO₂. *Appl. Catal. B: Environmental* 138-139, 33-42.
- [15] Lenc A., 2015, Aktywność katalizatora z węgliku krzemu w aspekcie przeciwdziałania emisji do środowiska szkodliwych produktów utleniania kwasu dichlorooctowego. Praca inżynierska, IChOIe PŁ, Łódź.
- [16] Murzin D. Yu., *Engineering Catalysis*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston 2013.
- [17] Dichloroacetic acid. W: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. T. 84: Some Drinking-water Disinfectants and Contaminants, including Arsenic. Lyon: International Agency for Research on Cancer, 2004, ISBN 9283212843.
- [18] Pudłowska K., 2013, Ocena aktywności katalizatora monolitycznego w reakcji utleniania wybranego związku chloroorganicznego, Praca dyplomowa magisterska, IChOIe PŁ, Łódź.
- [19] Świerka M., 2014, Oznaczanie produktów ubocznych w reakcji katalitycznego utleniania kwasu monochlorooctowego, Praca dyplomowa magisterska, IChOIe PŁ, Łódź.
- [20] Żarczyński A., Kaźmierczak M., Gorzka Z., Zaborowski Z., 2005, Dioksyny w procesie utleniania 1,1,2,2-tetrachloroetanu w obecności wybranych katalizatorów, *Chem. Inż. Ekol.*, (12)S1, 113-122.
- [21] PN-75/Z-04037/03. Oznaczanie chloru na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną z oranżem metylowym, PKN, Warszawa 1975.
- [22] PN-76/Z-04045/02. Oznaczenie formaldehydu na stanowisku pracy metodą kolorymetryczną z fenolohydrazyną, PKN, Warszawa 1976.
- [23] PN-ISO 9297. Jakość wody. Oznaczanie chlorków. Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (metoda Mohra), PKN, Warszawa 1994.
- [24] Ledoux M. J., Pharm-Huu C., 2001, Silicon Carbide: A Novel Catalyst Support for Heterogenous Catalysis, *Cattech*, 5(4), 226-246.
- [25] Kurcz M., Huczko A., 2012, Węglik krzemu, *Wczoraj, dziś, jutro*, *Przem. Chem.* 91(6), 1152-1159.
- [26] Zakład Produkcji Katalizatorów „JMJ” Puchalski i Krawczyk, Kotowiecko, <http://www.jmj.com.pl/?lang=pl&page=oferta>, 02.07.2015.
- [27] NGK Ceramics Polska Sp z o.o., DPf z węgliku krzemu, http://www.ngk.com.pl/index.php?page_id=10, 02.07.2015. ●

Aleksandra Smejda-Krzewicka, Anna Olejnik, Paulina Dmowska-Jasek

aleksandra.smejda-krzewicka@p.lodz.pl

Institut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Przegląd metod recyklingu opon

Wstęp

Przemysł gumowy jest dynamicznie rozwijającą się gałęzią przemysłu samochodowego. Wielkość produkcji przemysłu gumowego szacuje się na około 22,5 mln ton rocznie, a znaczący jego udział stanowią opony. Na polski rynek trafia około 180 tys. ton. Według danych Krajowego Planu Gospodarki Odpadami wynika, że w 2014 roku masa zużytych opon wynosiła 196,2 tys. ton. W tym roku ma to

być 198,1 tys. ton, natomiast w 2016, 199,4 tys. ton. Za kilka lat liczba ta będzie oscylowała wokół 212,4 tys. ton.

[1]. W krajach Unii Europejskiej, jak również w Polsce zużyte opony stanowią około 80 % poużytkowych wyrobów gumowych. Ustawa z 2001 roku o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej i depozytowej nakłada na nie obowiązek odzysku aż 75 % tonażu wprowadzonych na rynek opon [2].