

Anna SZCZOTKA¹, Grażyna BARTELMUS¹, Tomasz KRÓTKI²

e-mail: szlemp@iich.gliwice.pl

¹Institut Inżynierii Chemicznej, Polska Akademia Nauk, Gliwice²Katedra Inżynierii Procesowej, Wydział Przyrodniczo-Techniczny, Uniwersytet Opolski, Opole

Katalityczne utlenianie fenolu w reaktorze trójfazowym ze stałym złożem pracującym przy periodycznie zmiennym zraszaniu

Wstęp

Wśród licznych związków organicznych fenol jest jednym z najczęściej spotykanych składników zanieczyszczeń ścieków przemysłowych. Ze względu na swą wysoką toksyczność jest on także jednym z najbardziej niebezpiecznych zanieczyszczeń, stanowiącym poważne zagrożenie dla życia wodnego. Normy dotyczące emisji fenolu są więc bardzo restrykcyjne. Zmusza to do opracowywania coraz efektywniejszych, a zarazem opłacalnych ekonomicznie metod usuwania fenolu z zanieczyszczonej wody. Na ekonomikę całego procesu decydujący wpływ ma dobór metody odpowiedniej do rodzaju i stężenia zanieczyszczenia oraz do wielkości strumienia ścieków kierowanych do oczyszczenia. Katalityczne utlenianie w fazie ciekłej, (*Catalytic Wet Air Oxidation*, CWAO), jest metodą atrakcyjną dla stężeń fenolu w ściekach zbyt wysokich by zastosować oczyszczanie biologiczne oraz zbyt niskich by metoda termicznego spoielania była ekonomiczna. Metoda ta polega na utlenianiu, z udziałem katalizatora, rozpuszczonego lub zawieszonego w fazie ciekłej zanieczyszczenia poprzez zastosowanie tlenu lub powietrza.

Heterogeniczne katalizatory stosowane w procesach mokrego utleniania można podzielić na 2 grupy: metale szlachetne na nośniku oraz tlenki metali i ich mieszaniny. Głównym problemem jest tu brak dostatecznej stabilności katalizatorów. W ostatnich latach zwrócono uwagę na węgiel aktywny, nie tylko jako nośnik, ale również jako katalizator. Wykazano, że sam węgiel, bez dodatków wykazuje aktywność katalityczną w utlenianiu fenolu [2–4], która może być nawet większa niż konwencjonalnego katalizatora w postaci tlenku miedzi [3, 5]. Węgiel aktywny jest interesującym katalizatorem ze względu na niski koszt, stabilność zarówno w kwaśnym jak i zasadowym środowisku oraz brak negatywnego wpływu na środowisko.

Proces mokrego utleniania fenolu z zastosowaniem heterogenicznego katalizatora może być realizowany w reaktorze zawieszinowym bądź też w reaktorze trójfazowym ze stałym złożem. Badania wykazały [6], że podczas utleniania fenolu w reaktorze zawieszinowym, który charakteryzuje się dużym stosunkiem objętościowym cieczy do katalizatora, w znacznym stopniu zachodzą homogeniczne reakcje polimeryzacji, których produkty adsorbują się nieodwracalnie na katalizatorze, powodując jego dezaktywację. W reaktorze TBR reakcje te odgrywają drugorzędą rolę, ponieważ stosunek objętości cieczy do katalizatora jest dużo mniejszy. Reaktor trójfazowy ze stałym złożem jest więc najkorzystniejszym typem reaktora dla procesu katalitycznego utleniania fenolu w fazie ciekłej.

W ostatnich latach zwrócono uwagę na możliwość pracy reaktora TBR w tzw. wymuszonym przepływie pulsacyjnym, polegającym na periodycznej zmianie natężenia przepływu jednego z mediów. Taki sposób prowadzenia procesu pozwala uniknąć wad związanych z wolnymi procesami transportu w tego typu reaktorze, a co się z tym wiąże, znacznie usprawnić jego pracę.

Celem niniejszej pracy były badania procesu oczyszczania wody z fenolu metodą katalitycznego utleniania i wpływu sposobu zasilania reaktora fazą ciekłą na przebieg procesu. Badania prowadzone były w reaktorze trójfazowym ze stałym złożem katalizatora, pracującym w tradycyjnym reżimie przepływu strużkowego oraz przy modulowanym przepływie cieczy. Przepływ modulowany był metodą *on-off*, polegającą na cyklicznej zmianie natężenia przepływu od pewnej wartości niezerowej do wartości równej zero. Taki sposób prowadzenia procesu jest szczególnie korzystny dla procesów, których szybkość limitowana jest transportem masy gazowego reagenta. Dzięki chwilowemu zatrzy-

maniu przepływu fazy ciekłej możliwy jest bezpośredni dostęp gazowego reagenta do powierzchni katalizatora. W kolejnym cyklu puls cieczy przemywa powierzchnię katalizatora, dostarczając nową porcję ciekłego reagenta i usuwając produkty reakcji.

W badaniach, jako katalizator zastosowany został węgiel aktywny.

Przegląd literatury

W literaturze dostępne są dwie prace [7, 8], których autorzy opisują wyniki eksperymentów katalitycznego mokrego utleniania fenolu przy periodycznie zmiennym zasilaniu złoża cieczą. W obu przypadkach przepływ cieczy modulowany był metodą *on-off*. Tukač i in. [7] prowadzili eksperymenty w reaktorze trójfazowym stosując jako katalizator węgiel aktywny, przy czym wysokość złoża była mniejsza niż 0,2 m. Stwierdzili oni, że periodyczne zmiany natężenia przepływu cieczy powodują znaczący wzrost konwersji fenolu w porównaniu z eksperymentami prowadzonymi w stanie ustalonym. Badając wpływ długości cyklu na otrzymywane wyniki zauważyli, że najlepsze rezultaty są otrzymywane dla długości cykli porównywalnych z rzeczywistym czasem przebywania cieczy w złożu, wyznaczonym na podstawie pomiaru czasu ociekania złoża po zatrzymaniu przepływu.

Massa i in. [8] prowadzili badania utleniania fenolu w temperaturze 140°C i przy ciśnieniu cząstkowym tlenu $P_{O_2} = 7$ atm na katalizatorze miedziowym stosując cykle 3, 6 i 10 min. Dla każdej długości cyklu przebadane zostały różne wielkości współczynnika podziału, tj. stosunku czasu trwania cyklu zasilania do czasu trwania całego cyklu (1/6, 1/3 i 1/2). Stwierdzono, że modulowanie przepływu cieczy nie prowadzi do znaczącej poprawy konwersji, a nawet przy długich cyklach obserwowano spadek tego parametru w porównaniu z eksperymentami w stanie ustalonym. Jedynie dla najkrótszego, 3 min cyklu konwersje uzyskiwane przy przepływie modulowanym były wyższe niż przy ciągłym przepływie cieczy. Autorzy zauważyli natomiast korzystny wpływ, szczególnie przy długich cyklach, wymuszonego przepływu pulsacyjnego na selektywność S procesu, bowiem gdy zatrzymywany jest przepływ wówczas nielotne produkty pośrednie pozostają na katalizatorze i są dalej utleniane.

Część eksperymentalna

W niniejszej pracy proces katalitycznego mokrego utleniania fenolu realizowany był w reaktorze trójfazowym ze stałym złożem, który stanowiła kolumna o średnicy $D_k = 0,02$ m, wykonana ze stali kwasoodpornej. Kolumna wypełniona była granulakami węgla aktywnego o średnicy $d_p = 1,5$ mm, zakupionego w firmie *Merck*. Masa katalizatora wynosiła 120g, co dawało wysokość złoża równą 0,7 m. Reaktor pracował pod ciśnieniem 1,85 MPa w temperaturze 140 lub 160°C.

Fazę ciekłą stanowił wodny roztwór fenolu o stężeniu 5 g/l, natomiast fazą gazową było powietrze. Przed wejściem na kolumnę gorące powietrze było nasycone parą wodną aby zapobiec odparowaniu fazy ciekłej w samej kolumnie. Natężenia przepływu fazy gazowej i ciekłej regulowane były za pomocą termicznego masowego regulatora przepływu gazu firmy *Bronkhorst* oraz masowego regulatora przepływu cieczy z czujnikiem *Coriolisa*, również firmy *Bronkhorst*, który umożliwił programowanie czasowych zmian natężenia przepływu cieczy. Dzięki temu możliwa była praca reaktora w reżimie wymuszonego metodą *on-off* przepływu cieczy. Faza ciekła i gazowa były wstępnie podgrzewane do temperatury, w której prowadzona była reakcja, a sama kolumna umieszczona była w piecu podgrzewanym do tej samej temperatury. Po

opuszczeniu kolumny i ochłodzeniu mieszanina reakcyjna kierowana była do separatora gaz-ciecz.

W trakcie procesu regularnie pobierano próbki ochłodzonej fazy ciekłej, które analizowano metodą HPLC. W ten sposób oznaczane było stężenie (C) fenolu oraz niektórych produktów pośrednich jego utleniania. Wyznaczano również chemiczne zapotrzebowanie tlenu ($ChZT$) strumienia cieczy na wlocie i wylocie reaktora. W tym celu stosowano testy probówkowe firmy *Lovibond*. Umożliwiało to wyznaczenie wydajności (W) CO_2 oraz selektywności (S) procesu wyrażonej jako stosunek wydajności CO_2 do stopnia konwersji (X) fenolu:

$$S = \frac{W_{CO_2}}{X_{fenolu}}, \quad (1)$$

$$W_{CO_2} = \frac{ChZT_0 - ChZT_k}{ChZT_0} 100\%, \quad (2)$$

$$X_{fenolu} = \frac{C_{0, fenolu} - C_{k, fenolu}}{C_{0, fenolu}} 100\%, \quad (3)$$

gdzie indeksy dolne 0 i k odnoszą się odpowiednio do wlotu i wylotu reaktora.

Każdy eksperyment prowadzony był do uzyskania stanu ustalonego, kiedy wyniki z kilku kolejnych próbek mieściły się w granicach błędu pomiarowego (co najmniej kilkadziesiąt godzin).

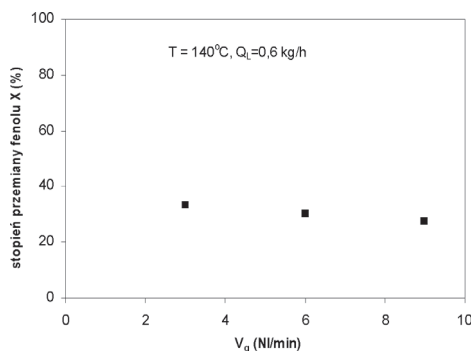
W pierwszej kolejności, aby sprawdzić możliwość przebiegu reakcji bez udziału katalizatora, przeprowadzono proces stosując jako wypełnienie inertne kulki szklane o średnicy $d_p = 1,5$ mm. Otrzymane wyniki sugerują, że przy zastosowanych warunkach ($t = 160^\circ C$, $p = 1,85$ MPa) proces bezkatalizacyjny nie zachodzi. Następnie przeprowadzono szereg eksperymentów z udziałem węgla aktywnego, zmieniając natężenia przepływu fazy ciekłej ($Q_L = 0,2-2$ kg/h) i gazowej ($V_g = 3-9$ NI/min). Eksperymenty prowadzone były w reżimie przepływu strzykowego oraz przy okresowym zmiennym zasilaniu złoża cieczą. Wykonując pomiary przy modulowanym przepływie cieczy stosowano takie natężenia przepływu fazy ciekłej aby średnia prędkość cieczy była równa prędkości stosowanej w reżimie przepływu strzykowego. Stąd prędkość cieczy w reżimie przepływu strzykowego (w_{LS}) i prędkość cieczy w cyklu *on* (w_{Lon}) związane były następującą zależnością:

$$w_{LS} = s w_{Lon}, \quad (4)$$

gdzie s – stosunek czasu trwania cyklu *on* (t_{on}) do czasu trwania całego cyklu (t_c). Stosowano cykle symetryczne (tzn. takie, gdzie czas trwania cyklu *on* i cyklu *off* (t_{off}) są sobie równe, czyli $s = 1/2$).

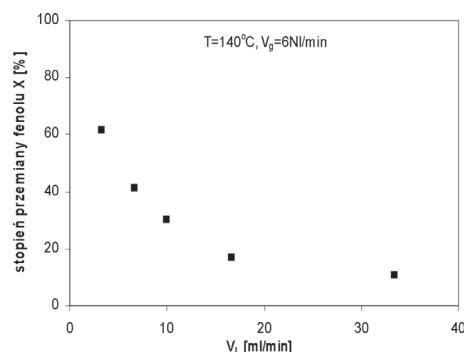
Wykonując serię pomiarów w temperaturze $160^\circ C$ zaobserwowano silną dezaktywację katalizatora. Dlatego też zdecydowano się obniżyć temperaturę pracy reaktora do $140^\circ C$ pomimo, że spowodowało to obniżenie stopnia konwersji fenolu.

Zbadano wpływ natężenia przepływu obu faz na uzyskiwane wyniki. Prowadząc proces przy różnych natężeniach przepływu gazu stwierdzono brak wyraźnego wpływu tego parametru na stopień konwersji fenolu (Rys. 1).



Rys. 1. Wpływ natężenia przepływu gazu na stopień przemiany fenolu

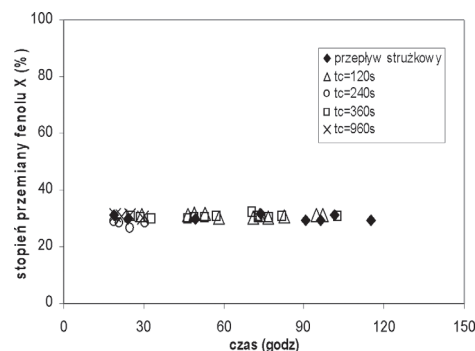
Na rys. 2 przedstawiono wyznaczony w reżimie przepływu strzykowego wpływ natężenia przepływu fazy ciekłej na stopień przemiany fenolu. Na wykresie widać wyraźny wzrost stopnia konwersji fenolu wraz ze spadkiem natężenia zraszania. Taki kształt krzywej może być spowodowany łatwiejszym transportem gazowego reagenta do powierzchni katalizatora



Rys. 2. Zależność stopnia konwersji fenolu od natężenia przepływu cieczy

lizatora wraz ze zmniejszeniem natężenia przepływu fazy ciekłej i stopnia zmożenia katalizatora a także wzrostem czasu przebywania cieczy.

Porównując wyniki uzyskiwane w reżimie przepływu strzykowego i przy okresowym zmiennym przepływie cieczy nie zaobserwowano jednak wpływu sposobu zasilania reaktora cieczą na stopień konwersji fenolu ani na selektywność procesu. Przykładowe wyniki zamieszczono na rys. 3.



Rys. 3. Stopień przemiany fenolu dla $t = 140^\circ C$, $Q_L = 0,6$ kg/h, $V_g = 6$ NI/min i różnych sposobów zasilania złoża cieczą

Wnioski

W przeciwieństwie do danych literaturowych [7] w żadnym przypadku nie uzyskano wyników potwierdzających pozytywny wpływ okresowo zmiennego przepływu cieczy na badany proces, pomimo stosowania szerokiego zakresu zmian parametrów pracy reaktora. Dla stosowanych natężeń przepływu cieczy, obliczony z korelacji *Al-Dahhana* i *Dudukoviča* [9] stopień zmożenia złoża mieścił się w granicach 0,4–0,56. Prawdopodobnie przy tak niskim stopniu zmożenia możliwy był bezpośredni dostęp gazu do powierzchni katalizatora, stąd stosowanie okresowego przepływu cieczy nie przyniosło poprawy. Konieczne byłoby zastosowanie wyższych natężeń zraszania. Jednakże prowadząc proces przy $Q_L = 4$ kg/h (co odpowiada stopniu zmożenia 0,88) nie zaobserwowano znaczącego stopnia przemiany, ze względu na zbyt krótki czas przebywania.

LITERATURA

- [1] A. Cybulski, J. Trawczyński: Appl. Cat. B: Environ. **47**, 1 (2004).
- [2] V. Tukač, J. Hanika: J. Chem. Technol. Biotechnol. **71**, 262 (1998).
- [3] V. Tukač, J. Vokal, J. Hanika: J. Chem. Technol. Biotechnol. **76**, 506 (2001).
- [4] A. Santos, P. Yustos, S. Gomis, G. Ruiz, F. Garcia-Ochoa: Ind. Eng. Chem. Res. **44**, 3869 (2005).
- [5] A. Fortuny, J. Font, A. Fabregat: Appl. Cat. B: Environ. **24**, 79 (1998).
- [6] F. Strüber, I. Polaert, H. Delmas, J. Font: J. Chem. Technol. Biotechnol. **76**, 743 (2001).
- [7] V. Tukač, J. Hanika, V. Chyba: Catal. Today **79-80**, 427 (2005)
- [8] P. Massa, M.A. Ayude, F. Ivorra, R. Fenoglio, P. Haure: Catal. Today **107-108**, 630 (2005).
- [9] M.H. Al-Dahhan, M.P. Duduković: Chem. Eng. Sci. **50**, 2377 (1995).

Pracę wykonano w ramach projektu badawczego nr 3 T09C 009 29 finansowanego przez MNiSW.