

Jerzy STRASZKO¹, Wiesław PARUS¹, Wojciech PATERKOWSKI²

e-mail: wieslaw.parus@zut.edu.pl

¹ Instytut Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin² Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

Kinetyka reakcji spalania domieszek organicznych na katalizatorach niskotemperaturowych

Wstęp

Katalityczne spalanie domieszek organicznych powietrza jest powszechnie stosowaną metodą oczyszczania gazów [Koniecznyński, 1992]. Podstawą projektowania reaktorów katalitycznych są dane kinetyczne [Szarawara i Skrzypek, 1980]. W pracach [Parus i in., 2009; 2011] opisano kinetykę procesów spalania domieszek organicznych na katalizatorach tradycyjnych. Obecnie są znane katalizatory niskotemperaturowe [Straszko i in., 2012].

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące kinetyki spalania domieszek organicznych na katalizatorach niskotemperaturowych. Katalizatory te otrzymano we własnym laboratorium.

Podstawy teoretyczne

W procesach katalitycznego spalania domieszek organicznych są stosowane katalizatory porowate. W tym przypadku szybkość procesu zwykle zależy także od transportu masy i transportu ciepła w ziarnie katalizatora [Satterfield i Sherwood, 1963; Peterson, 1965; Satterfield, 1970]. Wpływ transportu jest do pominięcia jeśli reakcja przebiega w obszarze kinetycznym (proszek katalizatora o odpowiedniej wielkości ziaren) [Parus i in., 2009; 2011].

Spalanie domieszek w powietrzu najczęściej przebiega jako reakcja I rzędu [Straszko, 1979; Koniecznyński, 1992]. Jej szybkość opisuje się następująco:

$$r = -\frac{dc_i}{dt} = k_v(T)c_i \quad (1)$$

Funkcję $k(T)$ opisuje się równaniem Arrheniusa

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

Po wprowadzeniu stopnia przemiany i podstawieniu równ. (2) do równ. (1) otrzymano

$$\frac{d\alpha}{dT} = k(T)(1 - \alpha) \quad (3)$$

Równ. (3) opisuje przebieg reakcji w obszarze kinetycznym. Wpływ transportu w ziarnie katalizatora ujmuje się za pomocą współczynnika wykorzystania powierzchni η . Znając szybkość reakcji w obszarze kinetycznym r i współczynnik wykorzystania powierzchni η oblicza się obserwowaną szybkość procesu r^* ze wzoru

$$r^* = \eta r \quad (4)$$

Dla reakcji I rzędu, przebiegającej izotermicznie, znana jest analityczna postać równania opisującego współczynnik wykorzystania powierzchni. Dla ziarna sferycznego i reakcji I rzędu ma ono postać

$$\eta_{K,I} = \frac{3}{\Phi_{K,I}} \left(\frac{1}{\tanh \Phi_{K,I}} - \frac{1}{\Phi_{K,I}} \right) \quad (5)$$

Dla reakcji innych rzędów i warunków nie izotermicznych nie są znane pełne równania analityczne opisujące współczynnik wykorzystania powierzchni η . Stosuje się rozwiązania asymptotyczne [Peterson, 1965; Straszko, 1979].

Badania kinetyki procesów katalitycznego spalania domieszek organicznych w powietrzu zwykle prowadzi się stosując instalacje przepływowe z mikro reaktorem rurowym. Równanie projektowe idealnego reaktora rurowego ma postać [Straszko, 1979]

$$\frac{dm_K}{\dot{F}_{ov}} = \frac{d\alpha}{k(1 - \alpha)} \quad (6)$$

stąd

$$k = \frac{\dot{F}_{ov}}{m_K} [-\ln(1 - \alpha)] \quad (7)$$

Stała szybkości reakcji k ma wymiar $[m^3/(kg_k \cdot s)]$. Współczynniki A i E równania Arrheniusa wyznacza się metodami regresji liniowej ze wzoru

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

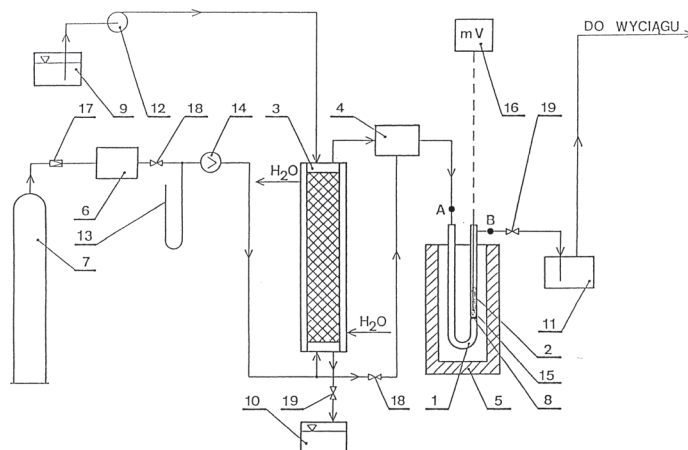
Badania doświadczalne

Synteza katalizatorów

Otrzymano katalizatory mieszane $MnO_2 - CuO$; $MnO_2 - Fe_2O_3$ i $MnO_2 - Fe_2O_3 - CuO$. Jako prekursorzy stosowano $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$; $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ i $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ firmy Chempur. Wodorotlenki strącano 10% roztworem NaOH. W końcowym etapie dodawano niewielką ilość 20% roztworu Na_2CO_3 . Sole rozpuszczano w dejonizowanej wodzie. Roztwór ogrzewano do $80^\circ C$. W tej temperaturze strącano wodorotlenki. Roztwór NaOH dodawano małymi porcjami z wkraplacza. Strącanie trwało około 2 h. Po strąceniu osad stabilizowano przez 2 h w $80^\circ C$. Po ochłodzeniu układu do temperatury pokojowej, najpierw przemycano kilkakrotnie osad przez dekantację, a potem strącone wodorotlenki oddzielano na sączku. Masę suszono w $110^\circ C$. Wysuszony materiał kalcynowano w powietrzu w $400^\circ C$ przez 2 h.

Badania kinetyczne

Pomiary przeprowadzono w instalacji pokazanej na rys. 1.



Rys. 1. Schemat instalacji pomiarowej: 1 – reaktor rurowy, 2 – katalizator, 3 – kolumna nasycająca, 4 – mieszalnik gazów, 5 – piec elektryczny, 6 – blok oczyszczania powietrza, 7 – butla z powietrzem, 8 – ruszt, 9 – zbiornik cieczy zasilającej, 10 – zbiornik cieczy wyczerpanej, 11 – zbiornik wyrównawczy, 12 – pompa perystaltyczna, 13 – manometr rtęciowy, 14 – przepływomierz cieczowy, 15 – termopara, 16 – miliwoltomierz, 17 – zawór redukcyjny, 18 – zawór iglicowy, 19 – zawór teflonowy, A, B – punkty poboru próbek do analizy

Część strumienia powietrza z butli, regulowaną zaworem – 18, kierowano do wypełnionej szklanymi pierścieniami kolumny – 3, zraszanej związkami organicznymi. W kolumnie powietrze nasycało się parami tego związku. Po nasyczeniu wprowadzano je do mieszalnika – 4. Drugą część strumienia powietrza kierowano bezpośrednio do mieszalnika – 4. Sumaryczny przepływ powietrza mierzono przepływomierzem cieczowym – 14. Uzyskaną mieszaninę wprowadzano do mikroreaktora

rurowego – 1, ogrzewanego w piecu – 5. Temperaturę mierzono w złożu katalizatora termoparą – 15. Stosowano 0,5 g katalizatora. Wielkość cząstek katalizatora dobierano według zasad opisanych w pracy [Straszko, 1979]. Frakcje proszków rozdzielano na sitach. Przepływ powietrza wynosił 20 Ndm³/h, co w przeliczeniu na 1 g katalizatora daje obciążenie 40 Ndm³/g_k·h. Próbki do analizy pobierano na wlocie i wylocie z reaktora. Oznaczenia wykonano na chromatografie Chrom 5.0 (produkcji czeskiej). Na podstawie wyników analiz obliczano stopień przemiany ze wzoru

$$\alpha_i = 1 - \frac{c_i}{c_{oi}} \quad (9)$$

Należy dodać, że wynikająca z przebiegu reakcji zmiana objętościowego przepływu gazu wynosiła maksymalnie 0,4%. Pozwalało to przyjmując $\dot{F}_{ov} = \dot{F}_v \text{ const}$ i uzasadniało zastosowanie wzoru (9).

Wyniki i dyskusja

Na rys. 2a przedstawiono zależności stopnia przemiany acetonu od temperatury uzyskane na różnych katalizatorach. Stosowano początkowe stężenia acetonu z zakresu: 3,48÷6,9 g/m³. Natomiast na rys. 2b pokazano wykresy $\ln k - 1000/T$ uzyskane na podstawie tych wyników.

W układzie współrzędnych $\ln k - 1000/T$ otrzymano proste. Współczynniki równania Arrheniusa wyznaczono metodą regresji liniowej wykorzystując program Statistica 6.0. Wyniki podano w tab. 1.

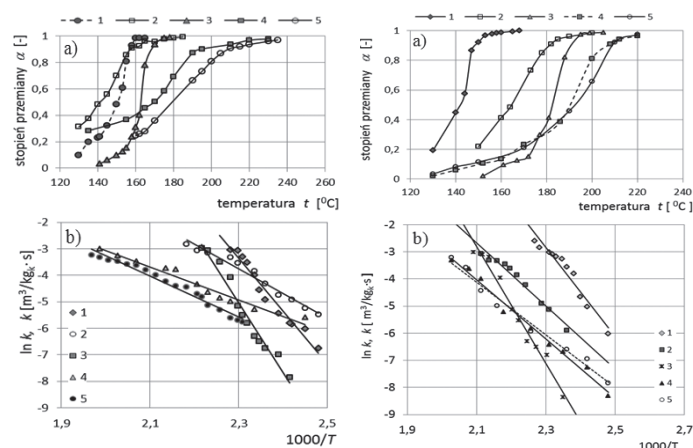
Tab. 1. Zestawienie współczynników równania Arrheniusa. Spalanie acetonu na katalizatorach tlenkowych

Katalizator	A Nm ³ /kg _k ·s	E kJ/mol	R ²
65% mas MnO ₂ + 35% mas CuO	3,23·10 ¹⁸	166,16	0,966
45% mas MnO ₂ + 55% mas CuO	4,59·10 ⁷	77,36	0,970
45% mas + 35% mas Fe ₂ O ₃ + 20% mas CuO	1,61·10 ²⁴	220,09	0,967
60% mas MnO ₂ + 40% mas CuO	1,17·10 ⁴	51,66	0,963
65% mas MnO ₂ + 35% mas Fe ₂ O ₃	1,19·10 ⁵	64,26	0,972

Uzyskane wyniki pokazują, że spalanie acetonu na niskotemperaturowych katalizatorach tlenkowych przebiegało według kinetyki reakcji I rzędu.

Na rys. 3a przedstawiono wykresy $\alpha(T)$ dla procesów spalania domieszek modelowych na katalizatorze 60% mas MnO₂ + 40% mas CuO.

Dla porównania zamieszczono również wykres dotyczący spalania octanu n-butyli na katalizatorze 45% mas MnO₂ + 35% mas Fe₂O₃ + 20% mas CuO (krzywa 3). Natomiast na rys. 3b zamieszczono wykresy $\ln k - 1000/T$ uzyskane dla rozpatrywanych przypadków. W układzie współrzędnych $\ln k - 1000/T$ otrzymano proste. Wyznaczone na tej podstawie współczynniki równania Arrheniusa podano w tab. 2.



Rys. 2. Zależności stopni przemiany od temperatury i wykresy $\ln k - 1000/T$. Spalanie acetonu na katalizatorach: 1 – 65% mas MnO₂ + 35% mas CuO; 2 – 45% mas MnO₂ + 55% mas CuO; 3 – 45% mas MnO₂ + 35% mas Fe₂O₃ + 20% mas CuO; 4 – 60% mas MnO₂ + 40% mas CuO; 5 – 65% mas MnO₂ + 35% mas Fe₂O₃

Rys. 3. Zależności stopnia przemiany od temperatury i wykresy $\ln k - 1000/T$. Spalanie na katalizatorze 60% mas MnO₂ + 40% mas CuO: 1 – acetonu; 2 – octanu n-butyli; 4 – p-ksylenu; 5 – toluenu i octanu n-butyli na katalizatorze 45% mas + 35% mas Fe₂O₃ + 20% mas CuO (krzywa 3)

Tab. 2. Zestawienie współczynników równania Arrheniusa. Spalanie domieszek modelowych na katalizatorze 60% mas MnO₂ + 40% mas CuO

Domieszka	A Nm ³ /kg _k ·s	E kJ/mol	R ²
aceton	1,54·10 ¹⁵	136,68	0,942
octan n-butyli	2,81·10 ⁹	96,73	0,968
octan n-butyli*	3,05·10 ¹⁸	179,59	0,976
p-ksylen	1,62·10 ⁸	90,81	0,988
toluen	1,11·10 ⁷	80,55	0,980

* na katalizatorze 45% mas + 35% mas Fe₂O₃ + 20% mas CuO

Spalanie domieszek modelowych przebiegało również według kinetyki reakcji I rzędu.

Podsumowanie i wnioski

W pracy badano kinetykę spalania domieszek modelowych na niskotemperaturowych katalizatorach tlenkowych. Opisano metodę otrzymania tych katalizatorów.

Badania kinetyczne przeprowadzono na aparaturze przepływowej z mikroreaktorem rurowym.

Wykazano, że spalanie domieszek modelowych na niskotemperaturowych katalizatorach tlenkowych przebiegało według kinetyki reakcji I rzędu. Dla rozpatrywanych układów wyznaczono współczynniki równania Arrheniusa A i E.

Oznaczenia

- A, E – współczynniki w równ. Arrheniusa (8)
- c_i – stężenie domieszki, [g/m³]
- \dot{F}_{ov} , \dot{F}_v – objętościowy przepływ gazu odpowiednio na wlocie i wylocie z reaktora, [Ndm³/h]
- m_k – masa katalizatora, [g]
- k_v – stała szybkości reakcji, [1/s]
- k – stała szybkości reakcji odniesiona do jednostkowej masy katalizatora, [Nm³/kg_k·s]
- r – szybkość reakcji w obszarze kinetycznym, [1/s]
- r* – obserwowana szybkość procesu, [1/s]
- R – stała gazowa, [kJ/mol·K]
- t, T – temperatura odpowiednio, [°C], [K]
- α – stopień przemiany
- τ – czas, [h], [s]
- η – współczynnik wykorzystania powierzchni dla ziana o symetrii sferycznej i reakcji I rzędu
- $\Phi_{K,I} = R_0 \sqrt{\frac{k_v}{D_i}}$ – moduł Thielego dla ziarna o symetrii sferycznej i reakcji I rzędu

LITERATURA

Koniecznyński J, 1992. *Oczyszczanie gazów odlotowych*. Wyd. Pol. Śląskiej, Gliwice

Parus W., Paterkowski W., 2009. Catalytic oxidation of organic pollutants. *Polish J. Chem. Technol.*, **11**, nr 4, 30-37

Parus W., Paterkowski W., 2011. Spalanie domieszki octanu etylu w powietrzu na katalizatorach tlenkowych. *Przem. Chem.*, **90**, nr 4, 574-579

Peterson E.E., 1965. *Chemical reaction analysis*, New Jersey

Satterfield C.N., 1970. *Mass transfer in heterogeneous catalysis*. II. Massachusetts

Satterfield C.N., Sherwood T. K., 1963. *The role of diffusion in catalysis*. Addison-Wesley, Massachusetts

Straszko J., Parus W., Paterkowski W., 2012. *Niskotemperaturowe katalizatory procesów ochrony powietrza* [w:] Musiałik-Piotrowska A., Rutkowski J.D., (red.) *Ochrona powietrza atmosferycznego, wybrane zagadnienia*. PZITS, Wrocław, nr 898, 283-292

Straszko J., 1979. *Modelowanie kinetyki procesów kontaktowych*. Wyd. Pol. Szczecińskiej, Szczecin

Szarawara J.J., Skrzypiek J., 1980. *Podstawy inżynierii reaktorów chemicznych*. WNT, Warszawa

Praca była finansowana ze środków na naukę w latach 2011-2013 przyznanych na realizację projektu rozwojowego nr 14011610.