

Magdalena Majewska
174841@edu.p.lodz.pl

Institut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Badania wpływu temperatury na skład produktów utleniania kwasu trichlorooctowego z udziałem katalizatora rodowego

Wstęp

Unieszkodliwianie lotnych związków chloroorganicznych oraz ciekłych odpadów przemysłowych zawierających różne substancje z tej grupy, przy braku możliwości ich recyklingu jest realizowane w Polsce metodą spalania w temperaturze około 1350°C. W procesie zapewnia się czas reakcji 2-3 s i inne, szczególne warunki technologiczne, zwłaszcza intensywne rozpylenie substratu przed spaleniem w piecu wtryskowym oraz szybkie schładzanie spalin [1-4]. Warunki te mają na celu zapewnienie całkowitego utlenienia odpadowych substratów, ale także uniknięcie powstawania i emisji toksycznych związków, takich jak tlenek węgla, aldehydy czy polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i polichlorowane dibenzofurany (PCDD/Fs) [2-7].

Alternatywą dla spalania wysokotemperaturowego jest utlenianie katalityczne, skuteczne przy utylizacji związków organicznych powstających w różnych przemianach przemysłowych, w tym także zawierających w cząsteczkach atomy chloru. Proces ten polega na zastosowaniu katalizatora, dzięki któremu możliwe jest nawet trzykrotne obniżenie stosowanej temperatury reakcji z wartości 1350°C, najczęściej do zakresu 400-500°C [4, 8-19]. Wskazują na to rezultaty badań uzyskane w różnych ośrodkach naukowych, w tym liczne wcześniejsze doświadczenia wykonywane w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej (IChOiE PŁ) [7, 10, 11, 13-18, 20-22]. Wskazują na to również wyniki mojej pracy inżynierskiej [23]. Istotnym jest, aby proces destrukcji i utlenienia substratu następował praktycznie całkowicie, tj. był nie mniejszy od 99,5%.

Katalizatory kontaktowego utlenienia heterogenicznego to substancje stałe, ziarniste lub monolityczne, które przyspieszają kinetykę reakcji utleniania poprzez obniżenie energii aktywacji zachodzącego procesu. Możliwe jest to poprzez zmianę drogi reakcji, dzięki oddziaływaniu centrów aktywnych na powierzchni kontaktu z substratem i tworzeniu kompleksu aktywnego. Katalizator obecny

w układzie reagującym nie zużywa się i nie jest brany pod uwagę w równaniu stechiometrycznym reakcji. W wielu ośrodkach naukowych wykonywane są badania, m. in. nad preparatyką i właściwościami monolitycznych katalizatorów zawierających metale szlachetne [12-17, 19-25]. Kontakty te charakteryzują się zwykle dużą aktywnością w reakcjach utleniania związków organicznych i tlenku węgla, stabilnością, odpornością na dezaktywację i powstawanie depozytu węglowego. Katalizatory zawierające platynę i/lub pallad, a także dodatek rodu są stosowane do dopalania toksycznych składników spalin samochodowych [12-14, 19, 21-25]. Rod w wielu kompozytach katalitycznych pełni rolę składnika zapobiegającego powstawaniu tlenków azotu [14, 19].

Kwas trichlorooctowy w laboratorium i syntezie organicznej

Przedmiotem badań był roztwór wodny kwasu trichlorooctowego (TCA, łac. *acidum trichloroaceticum*), związku o wzorze sumarycznym $C_2H_1Cl_3O_2$ – trichloropochodnej kwasu octowego należącej do grupy kwasów chlorooctowych. Związek ten podobnie jak i pozostałe kwasy chlorooctowe wykazuje wysoce niebezpieczne właściwości względem człowieka i innych organizmów żywych, podczas oddziaływania inhalacyjnego oraz w środowisku wodnym [23, 26, 27]. Ważniejsze właściwości fizykochemiczne TCA zebrano w tabeli 1, natomiast porównanie wybranych danych tego związku z kwasem octowym i pozostałymi kwasami chlorooctowymi na łamach Elikssiru przedstawiły Staniaszek i Stępień [27].

Kwas TCA stosuje się w wielu dziedzinach gospodarki, a zwłaszcza:

- w laboratorium:
 - do procesów mineralizacji i odbiałczania,
 - jako produkt pośredni w syntezach organicznych i nieorganicznych,



Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne kwasu TCA [23, 26]

Właściwość lub cecha TCA	Charakterystyka właściwości
Forma	Ciało stałe
Kolor	Bezbarwny
Zapach	Ostry
Ciężar cząsteczkowy	163,39 g/mol
Temperatura topnienia	54-58°C
Temperatura wrzenia	197°C > rozkład
Temperatura zapłonu	>110°C
Gęstość	1,63 g/cm ³
Ciśnienie par	1 hPa (20°C)
Rozpuszczalność w wodzie	1600 g/l (20°C)
Dobra rozpuszczalność w wybranych chemikaliach	Aceton, metanol, etanol, o-ksylen, eter dietylowy
Oddziaływanie na człowieka	Drażniący i żrący względem skóry oraz błon śluzowych, powoduje oparzenia i uszkodzenia wzroku

- jako ligand w związkach kompleksowych wybranych metali ciężkich [28] oraz lantanowców [29];
- w przemyśle jako:
 - środek żrący podczas powierzchniowej obróbki metali,
 - rozpuszczalnik wyrobów o strukturze plastików,
 - dodatek polepszający właściwości wysokociśnieniowe smarów mineralnych;
- w rolnictwie sól sodową tego kwasu jako selektywny herbicyd;
- w medycynie jako środek ściągający i antyseptyczny;
- w analityce medycznej do odbiałczania krwi lub surowicy przed oznaczaniem glukozy;
- w dermatologii i kosmetyce jako peeling chemiczny, który niweluje zmarszczki, zaburzenia pigmentacyjne i blizny po trądziku. Przydatny jest także do usuwania tatuaży [23, 26, 27].

Odczynniki i metody badawcze

Celem doświadczeń było zbadanie aktywności rodowego katalizatora monolitycznego w reakcji utleniania kwasu TCA. Badano wpływ temperatury w zakresie 250-550°C na proces utleniania roztworu substratu o stężeniu 50 g/l w wodzie, dozowanym do odparownika ze średnim natężeniem masowym około 28 g/h. Stosowano objętościowy przepływ powietrza 280 l/h i czas kontaktu 0,36 s. Katalizator był uprzednio spreparowany metodą impregnacji mokrej z zamiarem sprawdzenia jego aktywności w reakcjach utleniania wybranych organicznych związków chloru (wodzianu chloralu i kwasów chlorooctowych),

które występują jako składniki ciekłych odpadów przemysłowych. Stosowany w badaniach monolit był walcem o średnicy 21 mm i długości 90 mm. Miał on szkielet wykonany z kordierytu ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) charakteryzujący się gęstością cel – 600 cel/cal² (cps), pokryty warstwą pośrednią (*washcoat*) z naniesionym rodem w ilości 1,0% [30]. Katalizator przed pracą był aktywowany parą wodną i powietrzem w temperaturze 500°C w okresie 4 h. Proces termokatalitycznego utleniania kwasu TCA realizowano metodą ciągłą w każdej temperaturze co najmniej dwukrotnie, w rezultacie czego otrzymywano próby kondensatu wodnego oraz schłodzonych gazów spalinowych, które poddawano analizie [23]. W kondensacie m. in. oznaczano: stężenie jonów chlorkowych (C_{Cl^-}) metodą miareczkowania argentometrycznego, stężenie formaldehydu (C^{f}) metodą kolorymetryczną z chlorowodorkiem fenylhydrazyny i ogólnego węgla organicznego (OWO_x) za pomocą analizatora TOC 5050A firmy Shimadzu [21, 23]. W spalinach oznaczano stężenia następujących produktów reakcji: chloru (C_{chloru}) metodą kolorymetryczną z modyfikacją stosowaną w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej, formaldehydu (C^{f}) metodą kolorymetryczną z zastosowaniem chlorowodorku fenylhydrazyny [21, 23], tlenku węgla (C_{CO}) i tlenu (C_{tlenu}) za pomocą automatycznego analizatora gazów firmy Madur GA-20. Doświadczenia były realizowane w aparaturze służącej do badań procesów termokatalitycznego utleniania związków chloroorganicznych zamieszczonej, m. in. w pracy inżynierskiej [23] oraz w publikacji [10].



Wyniki i dyskusja

Rezultaty dotyczące aktywności próby badanego katalizatora monolitycznego w procesie utleniania par kwasu TCA w fazie gazowej, w zakresie temperatury 250-550°C zamieszczono w tabeli 2 (analiza kondensatu) oraz w tabeli 3 (analiza spalin).

Tabela 2. Wyniki średnie analizy kondensatów zebranych podczas katalitycznego utleniania kwasu TCA o stężeniu 50 g/l

T [°C]	OWO _k [mgC/l]	X _{owo} [%]	C _f ^k [mg/l]	C _{Cl} ⁻ [g/l]
250	188,95	98,50	34,78	27,0
275	128,60	98,98	75,44	25,9
300	79,78	99,37	52,48	25,6
325	33,00	99,74	19,14	25,8
350	11,58	99,91	1,97	27,8
375	11,54	99,91	1,36	27,8
400	9,67	99,92	0,0	29,6
450	11,90	99,91	0,0	30,6
475	6,56	99,95	0,0	28,7
500	4,30	99,97	0,0	30,0
525	3,42	99,97	0,0	29,7
550	4,07	99,97	0,0	32,9

Tabela 3. Wyniki średnie analizy spalin pobranych podczas katalitycznego utleniania kwasu TCA o stężeniu 50 g/l

T [°C]	C _{chloru} [mg/m ³]	C _f ^s [mg/m ³]	C _{CO} [ppm]	C _{tleniu} [%]
250	–	1,72	485	20,9
275	0,82	2,98	380	20,9
300	1,75	2,08	325	20,9
325	1,23	1,12	171	20,9
350	1,45	0,0	70,5	20,9
375	2,23	0,0	23,3	20,9
400	7,76	0,0	21,3	20,9
450	86,6	0,0	4,75	20,9
475	122	0,0	1,50	20,9
500	694	0,0	0,25	20,9
525	809	0,0	0,00	20,9
550	900	0,0	0,00	20,9

Wyniki analizy kondensatu zamieszczono w tabeli 2. Badania wykazały, że temperatura ma istotny wpływ na wartość OWO kondensatu oraz stopień utlenienia tego wskaźnika (X_{owo}), obliczony względem roztworu substratu o stężeniu 50 g/l oraz średnim początkowym OWO_o (7154 mgC/l), dozowanego do odparowalnika. Stężenie wlotowe kwasu TCA w fazie gazowej wynosiło około 4000 mg/m³, uzyskiwane w wyniku odparowywania roztworu wodnego tego

związku. Wartość stopnia utlenienia substratu już w temperaturze 350°C przekroczyła aż 99,90% i wzrosła do 99,97% w temperaturze 500°C i wyższych.

Stężenie formaldehydu – jednego z produktów pośrednich reakcji, odbieranego w zasadniczej części wraz z kondensatem, było maksymalne w temperaturze 275°C zarówno w tym medium (75,44 mg/l), jak i w spalinach (2,98 mg/m³), po czym obniżało się do zera już w temperaturze 400°C. W tabeli 2 zamieszczono także stężenie jonów chlorkowych w zebranych kondensatach. Proces całkowitego odchlórowania substratu następował już poniżej temperatury 250°C, na co wskazuje w przybliżeniu stałe stężenie tych jonów w kondensacie w badanym zakresie temperatury.

W tabeli 3 przedstawiono wyniki oznaczania tlenku węgla (ppm) i tlenu (mg/m³), otrzymane w badanym procesie. Podczas utleniania kwasu TCA w obecności testowanej porcji katalizatora stężenie tlenku węgla znacząco malało wraz ze wzrostem temperatury pieca reakcyjnego. Najwyższą wartość stężenia CO w spalinach, tj. 485 ppm stwierdzono w temperaturze 250°C oraz tylko 4,75 ppm w 450°C, natomiast w temperaturze powyżej 525°C tlenku węgla już nie wykryto. Z kolei stężenie tlenu było w przybliżeniu stałe – 20,9%, bowiem ubytek tego pierwiastka ze względu na istniejący nadmiar powietrza był zbyt mały, aby mógł być zarejestrowany za pomocą analizatora spalin Madur GA-20.

Wnioski

Wykonane badania pozwoliły na wyciągnięcie poniższych wniosków.

Monolityczny katalizator zawierający 1% Rh skutecznie utleniał agresywny kwas TCA, dozowany jako model ścieku zawierającego 50 g/l tego związku w wodzie.

W procesie utleniania substratu m. in. powstawały: chlorowodór odbierany jako roztwór wodny kwasu solnego, para wodna, formaldehyd, tlenek i ditlenek węgla oraz chlor.

Wraz ze wzrostem temperatury powyżej 275°C zmniejszało się stężenie organicznych produktów pośrednich reakcji, tj. składników OWO, formaldehydu, a także tlenku węgla.

Stwierdzono wzrost stężenia chloru w spalinach wraz ze wzrostem temperatury utleniania TCA, zwłaszcza powyżej wartości 450°C. Z kolei stężenie jonów chlorkowych w kondensacie było w zakresie 26,6-32,9 g/l, ale wykazywało tendencję nieznacznego wzrostu wraz z podwyższaniem temperatury badanego procesu.

Najkorzystniejsze wyniki w utlenianiu kwasu TCA otrzymano w zakresie temperatury 400-450°C – zapewniającej przereagowanie węgla z substratu w ponad 99,9% oraz śladową emisję produktów niepełnego utleniania, natomiast w wyższej temperaturze istotnie zwiększało się stężenie



chloru w spalinach, co oprócz zagrożenia dla środowiska może pogorszyć aktywność katalizatora w dłuższym przedziale czasowym.

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 S.A. (Brzeg Dolny).

Literatura

- [1] Przondo J., Rogala J., 1996, Przemysłowa instalacja spalania ciekłych odpadów chloroorganicznych w Z. Ch. „Rokita” S.A., *Przem. Chem.*, 75(3), 98-101.
- [2] Chudzik M., Żarczyński A., 2002, Źródła związków chloroorganicznych zanieczyszczających środowisko, *Aura*, 1, 4-7.
- [3] Lewandowski G., Milchert E., Doroczyński A., 2005, Spalanie odpadowych chloroorganicznych z odzyskiem chlorowodoru, *Przem. Chem.*, 84(7), 516-519.
- [4] 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. Środ.*, 34(1), 49-54.
- [5] Milchert E., Technologie produkcji chloroorganicznych. Utylizacja odpadów, Wyd. Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1997.
- [6] Makles Z., Świątkowski A., Grybowska S., Niebezpieczne dioksyny, Wydawnictwo Arkady, Warszawa 2001.
- [7] Żarczyński A., Gorzka Z., Kaźmierczak M., Misiak M., 2002, Emisja dioksyn z procesów termicznych i jej przeciwdziałanie, *Przem. Chem.*, 81(9), 596-601.
- [8] 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.
- [9] Musialik-Piotrowska A., Mendyka B., 2004, Catalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in two-component mixtures with selected VOCs, *Catal. Today*, 90, 139-144.
- [10] 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.
- [11] Zaborowski M., Kaźmierczak M., Gorzka Z., Żarczyński A., 2006, Unieszkodliwianie chlorohydryny propylenowej metodami termicznymi, *Przem. Chem.*, 85(8-9), 1092-1094.
- [12] 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.
- [13] Żarczyński A., Zaborowski M., Paryjczak T., Gorzka Z., Kaźmierczak M., 2007, Application of catalysts in treatment of selected waste chloroorganic compounds, *Pol. J. Chem. Tech.*, 9(2), 61-64.
- [14] 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.
- [15] Gorzka M., Żarczyński A., Paryjczak T., Kaźmierczak M., Zaborowski M., 2009, Całkowite utlenianie katalityczne lotnych chloroorganicznych występujących w ciekłych odpadach przemysłowych z syntezy organicznej, *Rocz. Ochr. Środ.*, 11, 439-448.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] Murzin D. Yu., *Engineering Catalysis*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston 2013.
- [20] Żarczyński A., Zaborowski M., Kaźmierczak M., Maj K., 2017, Porównanie aktywności katalizatora żelazowo-chromowego z palladowym w procesie utleniania wodzianu chloralu, *Przem. Chem.*, 96(5), 1075-1079.
- [21] Lenc A., 2015, Kontrola aktywności katalizatora o nośniku z węgliku krzemu, *Eliksir*, 2, 9-12.
- [22] Szykowska M., Wojciechowska E., Węglińska A., Paryjczak T., 2008, Katalizatory stosowane w reakcji utleniania związków złowonnych, *Przem. Chem.*, 87(8), 834-843.
- [23] Majewska M., 2018, Badania parametrów wpływających na skład produktów utleniania kwasu trichlorooctowego z udziałem katalizatora rodowego, Praca dyplomowa inżynierska, Politechnika Łódzka, IChOIe, Łódź.
- [24] Paryjczak T., Lewicki A., Zaborski M., *Zielona chemia*, PAN, Oddział w Łodzi, Łódź 2005.
- [25] Wołowicz A., 2013, Zastosowanie palladu i jego związków ze szczególnym uwzględnieniem katalizy, *Przem. Chem.*, 92(7), 1237-1245.
- [26] Jankowska A., Bystry K., Czerczak S., 2011, Kwas trichlorooctowy. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego, *Podst. Met. Oceny Środ. Pracy*, 3(69), 133-154.
- [27] Staniaszek M., Stępień A., 2016, Kwasy chlorooctowe jako interesujące ligandy, *Eliksir*, 1(3), 9-10.
- [28] Czyłkowska A., Raducka A., Mierczyński P., 2017, Synthesis, thermal study and some properties of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) compounds with mono-, di- and trichloroacetates, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 128(2), 937-946.
- [29] Czyłkowska A., 2012, New complexes of heavy lanthanides with 4,4'-bipyridine and trichloroacetates: Synthesis, thermal and other properties, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 110(3), 1299-1308.
- [30] Żarczyński A., Bojarska J., Maniukiewicz W., Ratajczyk P., Zaborowski M., Szykowska M. I., Mierczyński P., Kaźmierczak M., Ciesielski R., Kędziora A., Badania katalizatorów rodowych metodą XRD & SEM-EDS, 57 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 24-26 VI 2015 r., B-5, 194-195, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu oraz Komitet Krystalografii PAN, <http://www.intibs.pl/kk2017/archiwum/57KK2015book.pdf>, 03.11.2017.

