Měření kinetiky oxidace VOC na poškozeném sypaném katalyzátoru Pt-Pd/Al₂O₃

Brummer Vladimir¹, Jecha David¹, Osička Tomáš¹, Leštinský Pavel^{1,2}

¹ Ústav procesního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně,Technická 2896/2, 616 69 Brno, Česká republika; e-mail: brummer@fme.vutbr.cz

² VŠB – Technická univerzita Ostrava, Institut environmentálních technologií, 17. listopadu 15/2172, 708 00 Ostrava-Poruba, Česká republika

Souhrn

An experimental unit for testing of catalytic oxidation on sprinkled and monolithic catalysts was designed and implemented with operating capacity in the ratio 1:1000 to industrial applications with treated gas flow around 15 m_N^3 /h. After initial tuning of artificially polluted flue gas creation and the VOC addition, the kinetics were measured using the commonly used solvents in the industry (ethanol, acetone, toluene) on partially damaged catalyst Pt-Pd/Al₂O₃ - EnviCat® VOC-5565 with conversion of VOC around the 70 %.

Klíčová slova: VOC, catalytic oxidation, kinetics, catalyst, solvent

Úvod

Zneškodňování odpadních plynů obsahujících těkavé organické látky (dále jen VOC) tvoří spolu se zneškodňováním kapalných a tuhých paliv, jednu z důležitých aktivit pro ochranu životního prostředí. V posledních letech dochází k zpřísňování emisních limitů pro plynné polutanty v rámci změn legislativních předpisů, které reflektují celosvětovou snahu o redukci emisí, které se promítá i na úroveň EU a jednotlivých států včetně ČR. V rámci těchto zpřísnění existuje tlak i na snížení emisí pro VOC (Monks et al., 2009).

V průmyslu emise VOC vznikají zejména při zpracování organických látek, např. při výrobě barev a laků, rozpouštědel, při výrobě a manipulaci s palivy, při výrobě čisticích prostředků apod. (Heck et al., 2002) Vzhledem k tomu, že průmyslová výroba tohoto typu je plošně rozšířená a potřebná, je obtížné redukovat emise VOC snížením výroby a primárními opatřeními. Spíše je snaha redukovat emise dalším zpracováním a zneškodňováním odpadních proudů z výrob sekundárními opatřeními.

Změnou technologického řešení odstraňování průmyslových odplynů z technologie termické oxidace na technologii s katalytickým reaktorem je možné dosáhnout výrazných úspor paliva pro spalování a zároveň splnit zpřísňující se emisní limity. Katalytická oxidace je modernější variantou termické oxidace, kde pro snížení teploty spalování je použit katalyzátor. Koncentrační rozsah použitelnosti katalytické oxidace je položen níž, než rozsah pro termickou oxidaci.

Materiál a metody

Experimentální jednotka a zvolený katalyzátor

Pro měření kinetiky bylo využito navržené a realizované zařízení - experimentální jednotka, ve které se simulují reálné průmyslové podmínky vytvořením spalin znečištěných polutanty. Pro vytvoření potřebného množství spalin pro reaktor byla navržena spalovací jednotka s injektorovým hořákem s max. výkonem 12 kW. Spaliny ze spalovací komory jsou vedeny měřící tratí. Průtok procházejících spalin je počítán z hodnoty tlakové diference na cloně. Do spalin je nastřikováno dávkovacím čerpadlem vybrané rozpouštědlo. Dojde k odpaření rozpouštědla a dokonalému promíchání VOC ve spalinách. Před vstupem do reaktoru je měřena koncentrace VOC analyzátorem s FID detekcí. Teplota je měřena před a za ložem s reaktorem a je měřena i tlaková ztráta lože s katalyzátorem. Katalyzátor je uložen ve vnitřních vestavbách určených pro katalyzátor v reaktoru ve dvou ložích na kovových mřížkách. Hmotnost katalyzátoru je 0,675 kg a hmotnostní rozdělení katalyzátoru v jednotlivých ložích je v poměru 1:3.

Na výstupu z reaktoru jsou instalována odběrová místa pro připojení analytické techniky (analyzátor VOC s FID detekcí, spalinový analyzátor s IČ detekcí pro většinu složek a elektromagnetickou detekcí

pro O₂). Je měřena teplota ochlazených spalin do komína, která nesmí přesáhnout 200 °C, spaliny jsou chlazeny naředěním vzduchem pomocí ejektoru. Podtlak na spalinové trase je vytvářen přívodem tlakového vzduchu do ejektoru. Data nejdůležitějších měřených veličin pro proces (diferenční tlaky, teploty a složení plynu) jsou ukládány průběžně do PC. Uspořádání technologie a měření a regulace jsou znázorněny na obr. 1. Vizualizace a průřez reaktorem jsou znázorněny na obr. 2.



Obr. 1: Technologické schéma - Uspořádání hlavní části technologie a měření a regulace



Obr. 2: Vizualizace a průřez reaktorem

Pro měření byl zvolen katalyzátor EnviCat[®]VOC-5565 firmy Südchemie – dnes již Clariant. Jedná se o sypaný směsný Pt-Pd katalyzátor na nosiči Al₂O₃ s přídavkem CeO₂ ve formě kuliček. Katalyzátory daného typu se běžně používají v průmyslu pro čištění plynů obsahujících VOC a CO (Cordi and Falconer, 1996). Parametry použitého katalyzátoru jsou shrnuty v tab 1. Podrobné složení katalyzátoru a FE-SEM obrázky byli již publikované (Matějová et al., 2012).

Tab.	1:	Parametry	r katal	yzátoru	EnviCat®	VOC-5565
				/		

Startovací teplota katalyzátoru	290-340	[°C]
Minimální teplota na výstupu z reaktoru	550	[°C]
Maximální pracovní teplota katalyzátoru	680	[°C]
Prostorová rychlost pro návrh katalytického lože (GHSV)	10 000	$[h^{-1}]$
Lineární rychlost pro návrh katalytického lože	0,56	$[m_{N}.s^{-1}]$
Měrná hmotnost katalyzátoru	600	[kg.m ⁻³]
Výrobcem garantovaná výstupní hodnota emisí VOC	20	$[mg/m_N^3]$
Výrobcem garantovaná výstupní hodnota emisí CO	100	$[mg/m_N^3]$
Doba garance vlastností katalyzátoru	12 000 h	
-	nebo 2 roky	

Kinetická měření

Kinetická měření se obvykle uskutečňují v laboratorním měřítku na "mikro reaktorech", kde katalyzátor je umístěn v kolonách o průměru v řádu mm s chlazením a hmotnost katalyzátoru je maximálně v řádu mg. Katalyzátor je pro toto použití namletý na prášek, tj. není již v podobě kuliček, jak se používá v provozních jednotkách. Výhodou tohoto uspořádání je to, že zvolený režim téměř úplně odpovídá izotermickému, se kterým se jednoduše pracuje a vyhodnocení změřených dat je jednoduché. Pokud se použije větší zařízení, nachází se naopak katalyzátor v podmínkách, které se blíží reálnému nasazení v praxi, tj. je ve formě kuliček a můžou se uplatňovat vnější i vnitřní difuze, přenos tepla, tepelné ztráty a

neideality toku v reaktoru, ale režim již nebude dobře kopírovat izotermický. Bude posazen někde mezi modelovými situacemi izotermického a adiabatického reaktoru. Pak je otázkou, zda pro popis použít izotermický nebo adiabatický reaktor. Kinetika poškozeného katalyzátoru není obvykle zkoumána, proto padlo rozhodnutí proměřit kinetiku běžně používaných a dostupných VOC zastupujících různé chemicky odlišné látky jako jsou etanol, aceton, a toluen. Katalyzátor byl před testováním poškozen pravděpodobně polymerací v porézní struktuře a vykazuje pouze sníženou konverzi VOC na úrovni zhruba 70 %. Po získání dat i z měření nepoškozeného katalyzátor.

Z naměřených dat byl vypočítán adiabatický ohřev podle vztahu:

$$\Delta T_{ad} = \cdot \frac{T - T_0}{x_a} \tag{1}$$

Byla určena střední teplota v reaktoru (T_s) a stupeň konverze:

$$x_{a} = \frac{c_{a0} - c_{a}}{c_{a0}}$$
(2)

Vzhledem k tomu, že polutanty (VOC) jsou v odpadním plynu v nízké koncentraci a ve spalinách je výrazný stechiometrický nadbytek kyslíku, je možné považovat oxidaci VOC za rovnici 1. řádu vzhledem k VOC a 0. řádu vzhledem ke kyslíku pokud je použit mocninový kinetický model. Podle publikované literatury (Behar et al. 2015) je takováto volba řádů reakce nejvhodnější pro kinetické studie totální oxidace VOC. Jedná se o monomolekulární nevratnou reakci jedné složky. S použitým zjednodušením má kinetická rovnice s mocninovým vyjádřením následující tvar:

$$r = k \cdot c_a$$

(3)

Mocninový kinetický model je výhodné použít pro rychlé porovnání kinetického chování různých katalyzátorů (Hu 2011).

Byla určena rychlostní konstanta pro izotermní reakci 1. řádu pro každý měřený režim:

$$k_{(T)} = \frac{\ln(1 - x_A)}{\frac{-W}{F}} \tag{4}$$

Z lineární části grafické závislosti In $k_T = f (1/T_s)$ byla určena aktivační energii E_a a frekvenční faktor A s využitím Arrheniovy rovnice:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \Longrightarrow \ln k_{(T)} = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$
(5)

Před samotním měřením byla testovací jednotka vyhřáta bez dávkování VOC pouze hořákem na zemní plyn tak, aby teplota před katalytickým ložem dosáhla minimální doporučenou startovací teplotu pro katalyzátor, tj. 290 - 300 °C. Byly zvoleny různé režimy pro testování s lišícím se průtokem spalin, který byl nastaven rozdílnými tlaky tlakového vzduchu do ejektoru, a dále dávkovaným množstvím rozpouštědel nastavením dávkovacího čerpadla. Měřené veličiny byly ukládány v intervalu 1 s. Z dat byly pro vyhodnocení počítány minutové mediány, aby se omezil vliv zpoždění analyzátorů, nerovnoměrnosti v nástřiku VOC a kolísání hodnot v čase. Pro různé režimy - průtoky spalin byla vypočtena prostorová rychlost – GHSV:

$$GHSV = \frac{V_{sp,N}}{V_{kat}}$$
(6)

Při nižších průtocích spalin (na úrovni 10 m_N³/h) docházeno často k nestabilitě a zhasínaní plamene hořáku, proto byli pak voleny spíš vyšší průtoky a tím pádem byla často překročena i návrhová GHSV katalyzátoru.

Různé režimy byly proměřeny pro tři rozpouštědla, které zastupují různé chemicky odlišné skupiny, tj. toluen (aromatické uhlovodíky), aceton (ketony), etanol (alkoholy).

Výsledky a diskuze

Na obr. 3, obr. 4 a obr. 5 jsou znázorněny závislosti ln k_T na převrácené hodnotě střední teploty v reaktoru pro různé režimy a testované rozpouštědla. Jsou zobrazeny pouze body měření, které byly

použity pro lineární regresi. Je uvažován izotermický režim a řád reakce 1 vzhledem k VOC. V tab 2., tab 3 a tab 4 jsou shrnuty podmínky měřených režimů pro toluen, aceton a etanol. Dávkování VOC dávkovacími čerpadly vykazuje odchylku od skutečnosti, proto bylo dávkování přepočítáno z odezvy analyzátoru VOC s FID detekcí. Dávkování VOC je dále propočítáno na miligramy uhlíku na normální metr krychlový spalin. Byla vypočítaná prostorová rychlost pro jednotlivé režimy vypočtena aktivační energie a předexponenciální faktor.

Aktivační energie získané pro mocninový model a oxidaci VOC na katalyzátorech s obsahem aktivní složky ve formě oxidů přechodných kovů nebo drahých kovů se podle publikované literatury (Behar et al. 2015, Hu 2011, Masui et al. 2010) pohybují zhruba v oblasti 40-150 kJ/mol s relativní odchylkou stanovení obvykle na úrovni do 10 %. Takto získané hodnoty byly naměřeny za jiných podmínek v mikro reaktorech. Námi naměřené hodnoty se pohybují do 10 kJ/mol, je to tedy značně méně, než by se dalo očekávat podle jiných studií. Intervaly spolehlivosti v této studii jsou až na úrovni 50 % relativních, tj. je možno říct, že vykonávat kinetické měření na reaktoru v použitém měřítku není vhodné, což se dalo očekávat.

Jednotka je spíše využitelná pro testování konverze zvolených katalyzátorů na odpadních plynech různého složení před plně-provozním nasazením.

Dále se plánuje využití adiabatického režimu pro výpočet, proměření kinetiky oxidačních reakcí na nepoškozeném katalyzátoru obdobného složení (EnviCat® 55068 SPH 4-6mm) a porovnání získaných aktivačních energií na těchto katalyzátorech a eventuálně získání "light off" křivek pro zvolené VOC a zatížení reaktoru, které by bylo možné použit pro ověření zvoleného kinetického modelu.



Obr. 3: Toluen - Závislost In kT na 1/Ts (izotermický režim)

Tab. 2: Toluen - Výsledky měření různých režimů

látka	nástřik VOC - čerpadlo	nástřik VOC - dle FID	nástřik VOC - dle FID	průtok spalin (norm.)	dávkování VOC na spaliny	prostorová rychlost	předexp. faktor	aktivační energie
	V_{voc}	$V_{\text{VOC},\text{FID}}$	$V_{\text{VOC,FID}^{\star}}$	$V_{\sf sp}$	$V_{\text{VOC,sp}}$	GHSV	Α	Ea
[-]	[ml/h]	[ml/h]	$[mg C/m_N^3]$	[m _N ³ /h]	[ml/m _N ³]	[h⁻¹]	[mol/kg/s]	[J/mol]
toluen	220	161	7282	17,6	9,2	15637	2,88	7646
toluen	250	230	8822	20,7	11,1	18408	2,93	7293
toluen	280	264	9401	22,2	11,9	19761	1,32	3019
toluen	200	149	6977	16,9	8,8	14979	1,41	4300
toluen	190	165	12338	10,5	15,6	9368	2,23	8189
toluen	170	142	10429	10,9	13,1	9660	1,07	4454
průměr	218	185	9208	16	12	14636	2,0	5817
směr. odch.	37	45	1833	4	2	3961	0,7	1964
IS	28	34	1358	3	2	2934	0,6	1571



Obr. 4: Aceton - Závislost In kT na 1/Ts (izotermický režim)

Tab. 3: Aceton - Výsledky měření různých režimů

látka	nástřik VOC	nástřik VOC - dle FID	nástřik VOC - dle FID	průtok spalin (norm.)	dávkování VOC na spaliny	prostorová rychlost	předexp. faktor	aktivační energie
	V _{voc}	$V_{\text{VOC,FID}}$	$V_{\text{VOC},\text{FID}^*}$	V_{sp}	$V_{\text{VOC,sp}}$	GHSV	Α	Ea
[-]	[ml/h]	[ml/h]	$[mg C/m_N^3]$	[m _N ³ /h]	[ml/m _N ³]	[h⁻¹]	[mol/kg/s]	[J/mol]
aceton	450	405	14384	13,8	29,3	12296	1,04	4137
aceton	350	309	11962	12,8	24,1	11409	0,53	808
aceton	220	181	7128	12,2	14,9	10841	5,41	12915
aceton	300	257	8176	15,5	16,6	13754	0,98	3510
aceton	350	313	9223	16,7	18,8	14817	0,78	2035
aceton	360	315	7636	20,2	15,6	17934	1,12	3504
aceton	430	383	8091	23,3	16,5	20685	2,00	6165
průměr	351	309	9514	16	19	14534	1,7	4725
směr. odch.	72	70	2473	4	5	3349	1,6	3685
IS	53	51	1832	3	4	2481	1,2	2730



Obr. 5: Etanol - Závislost In kT na 1/Ts (izotermický režim)

Tab. 4: Etanol - Výsledky měření různých režimů

látka	nástřik VOC	nástřik VOC - dle FID	nástřik VOC - dle FID	průtok spalin (norm.)	dávkování VOC na spaliny	prostorová rychlost	předexp. faktor	aktivační energie
	V _{voc}	$V_{\text{VOC,FID}}$	$V_{\text{VOC,FID}^{\star}}$	V_{sp}	$V_{VOC,sp}$	GHSV	Α	Ea
[-]	[ml/h]	[ml/h]	[mg C/m _N ³]	[m _N ³ /h]	[ml/m _N ³]	[h⁻¹]	[mol/kg/s]	[J/mol]
etanol	450	390	7630	21,2	18,4	18834	5,37	10069
etanol	380	339	8763	15,9	21,3	14152	0,48	1403
etanol	400	377	10857	14,4	26,2	12820	1,27	3877
etanol	350	331	10348	13,4	24,7	11892	1,06	3223
etanol	320	294	9351	12,8	23,0	11385	3,41	9538
etanol	250	243	9204	10,9	22,2	9750	3,89	10690
průměr	358	329	9359	15	23	13139	2,6	6467
směr. odch.	63	50	1048	3	2	2877	1,8	3722
IS	50	40	838	3	2	2302	1,4	2978

Závěr

Byla navržena a postavena experimentální jednotka pro zkoušení oxidace VOC na sypaných i monolitických katalyzátorech. Na této jednotce byla proměřena kinetika oxidace v průmyslu běžně používaných rozpouštědel (etanol, aceton, toluen) na částečně poškozeném sypaném katalyzátoru Pt-Pd/Al₂O₃ - EnviCat® VOC-5565 s konverzí VOC zhruba 70 %. Pro izotermický režim byly vypočteny následné průměrné hodnoty aktivačních energií a předexponenciálních faktorů: toluen $E_a = 5817 \pm 1571$ J/mol a A = 2,0 ± 0,6 mol.kg⁻¹.s⁻¹, aceton $E_a = 4725 \pm 2730$ J/mol a A = 1,7 ± 1,2 mol.kg⁻¹.s⁻¹ a etanol $E_a = 6467 \pm 2978$ J/mol a A = 2,6 ± 1,4 mol.kg⁻¹.s⁻¹. V porovnání s jinými studiemi na mikroreaktorech jsou naměřené hodnoty značně nízké a intervaly spolehlivosti značně široké, proto není možno doporučit jednotku dané velkosti pro měření kinetiky reakcí.

Poděkování

Tento článek byl vytvořen v rámci projektu LO1202 za finanční podpory MŠMT v rámci Národního programu udržitelnosti I, ve spolupráci na projektu Centrum kompetence pro energetické využití odpadů TE0200023.

Literatura

BEHAR, Siham, Noel-Andrés GÓMEZ-MENDOZA, Miguel-Ángel GÓMEZ-GARCÍA, Dariusz ŚWIERCZYŃSKI, Françoise QUIGNARD a Nathalie TANCHOUX. 2015. Study and modelling of kinetics of the oxidation of VOC catalyzed by nanosized Cu–Mn spinels prepared via an alginate route. *Applied Catalysis A: General.* 504, 203-210. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.12.021. ISSN 0926860x.

CORDI, Eric M a John L FALCONER. Oxidation of Volatile Organic Compounds on Al2O3, Pd/Al2O3, and PdO/Al2O3Catalysts. Journal of Catalysis. 1996, vol. 162, issue 1, s. 104-117. DOI: 10.1006/jcat.1996.0264.

HECK, Ronald M., Robert J. FARRAUTO a Suresh T. GULATI. *Catalytic technology for air pollution control*. New York (USA): Wiley-Interscience, c2002. 2nd ed. ISBN 0-471-43624-0.

HU, Chaoquan. 2011. Catalytic combustion kinetics of acetone and toluene over Cu0.13Ce0.87Oy catalyst. *Chemical Engineering Journal*. 168(3), 1185-1192. DOI: 10.1016/j.cej.2011.02.006. ISSN 13858947.

MASUI, Toshiyuki, Hayato IMADZU, Naoto MATSUYAMA a Nobuhito IMANAKA. 2010. Total oxidation of toluene on Pt/CeO2–ZrO2–Bi2O3/γ-Al2O3 catalysts prepared in the presence of polyvinyl pyrrolidone. *Journal of Hazardous Materials*. 176(1-3), 1106-1109. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.108. ISSN 03043894.

MATĚJOVÁ, Lenka, Pavel TOPKA, Květuše JIRÁTOVÁ a Olga ŠOLCOVÁ. Total oxidation of model volatile organic compounds over some commercial catalysts. Applied Catalysis A: General. 2012, 443-444, s. 40-49. DOI: 10.1007/s11244-011-9747-1.

MONKS, P.S., C. GRANIER, S. FUZZI et al. Atmospheric composition change – global and regional air quality. *Atmospheric Environment*. 2009, vol. 43, issue 33, s. 5268-5350. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.08.021.