

Agnieszka BORZĘCKA, Anna MUSIALIK-PIOTROWSKA\*

## **WPLYW CZASU KONTAKTU NA AKTYWNOŚĆ KATALIZATORA PLATYNOWEGO W REAKCJI UTLENIANIA WYBRANYCH LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH**

W artykule przedstawiono preparatykę monolitycznych katalizatorów na bazie Pt oraz wyniki badań ich aktywności w reakcji utleniania wybranych lotnych związków organicznych. Badania skuteczności utleniania LZO prowadzono na pojedynczej kształtce katalizatora przy obciążeniu  $10000 \text{ h}^{-1}$  oraz na dwóch monolitach ułożonych szeregowo jeden na drugim przy obciążeniu  $10000$  i  $5000 \text{ h}^{-1}$ . Dla tego samego czasu kontaktu, niezależnie od sposobu prowadzenia reakcji – na jednym lub dwóch monolitach, uzyskano podobne przereagowanie n-heptanu, acetonu i octanu etylu. Reakcja spalania toluenu przebiegała łatwiej na dwóch kształtkach katalizatora i była niezależna od czasu kontaktu, co można tłumaczyć odmiennym mechanizmem utleniania tego związku od pozostałych.

### 1. WSTĘP

Utlenianie katalityczne stanowi jeden ze skuteczniejszych sposobów usuwania lotnych związków organicznych (LZO) z gazów odlotowych zarówno ze źródeł stacjonarnych jak i spalin silnikowych. W skład LZO oprócz węglowodorów aromatycznych i alifatycznych często wchodzi związki tlenopochodne – aldehydy, ketony, alkohole, estry. Najwyższą aktywność w tych procesach wykazują katalizatory bazujące na metalach szlachetnych (szczególnie platynie) nanoszonych w niewielkich ilościach (max. 1% mas.) na nośniki, najczęściej  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [1].

Reakcja katalityczna zachodzi na miejscach aktywnych zlokalizowanych w strukturze porowatej warstwy pośredniej. Na etapy procesu katalizy heterogenicznej na kontaktach porowatych składają się reakcje chemiczne i procesy fizyczne [2]. Są to:

- dyfuzja substratów ze strumienia gazów do powierzchni katalizatora (dyfuzja zewnętrzna);
- dyfuzja substratów do wnętrza porów (dyfuzja wewnętrzna);

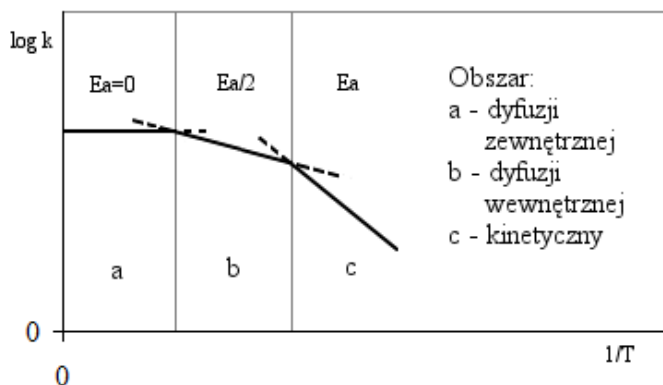
---

\* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, pl. Grunwaldzki 9, 50-377 Wrocław

- adsorpcja substratów na miejscach aktywnych;
- reakcja chemiczna;
- dyfuzja produktów ze struktury porowatej do powierzchni zewnętrznej katalizatora;
- dyfuzja produktów z powierzchni katalizatora do strumienia gazów.

Aktywność katalizatorów powinna być badana w takich warunkach, aby szybkość reakcji katalitycznej nie była zależna od wpływu procesów fizycznych (przenoszenia masy i ciepła), lecz była równa szybkości reakcji chemicznej zachodzącej na centrach aktywnych [3].

Parametrami procesu, które wpływają na to, czy zachodzi on w obszarze dyfuzyjnym, w którym dyfuzja reagentów ogranicza ogólną szybkość reakcji, czy w obszarze kinetycznym są strumień objętości gazów, stopień wymieszania reagentów, wielkość ziaren katalizatora, czas kontaktu, temperatura oraz reakcje uboczne, konkurencyjne w stosunku do oczekiwanych [3, 4]. Jeżeli proces prowadzony jest przy małych prędkościach przepływu gazu może to prowadzić do niewystarczającego wymieszania reagentów, co utrudnia ich efektywny transport do centrów aktywnych katalizatora. Również zbyt krótki czas kontaktu między reagentami, a katalizatorem wpływa niekorzystnie na przenoszenie substratów w głąb porów. Na rys. 1 przedstawiono typową zależność stałej szybkości reakcji od temperatury procesu.



Rys. 1. Wykres Arrheniusa dla różnych obszarów reakcji;  $E_a$  – energia aktywacji

Na wykresie Arrheniusa (rys. 1) można zauważyć wzrost wpływu dyfuzji ze wzrostem temperatury reakcji [5]. W obszarze dyfuzji zewnętrznej (a) szybkość reakcji jest praktycznie równa szybkości dyfuzji i jest niezależna od temperatury ( $E_a=0$ ) [3]. Jedynie w niższych temperaturach, w obszarze, gdzie wpływ dyfuzji zewnętrznej i wewnętrznej jest pomijalnie mały (c) można stosować równanie Arrheniusa do obliczeń energii aktywacji reakcji katalitycznej.

Problem dyfuzji wewnętrznej związany jest z koniecznością wykorzystania wszystkich miejsc aktywnych, nawet tych znajdujących się wewnątrz struktury porowatej nośnika. W przypadku katalizatorów monolitycznych grubość warstwy pośredniej ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) stanowiącej właściwy nośnik katalizatora, w której zlokalizowane są centra aktywne, jest bardzo mała (10–50  $\mu\text{m}$ ) [5]. Można przyjąć, że wpływ dyfuzji wewnętrznej w reakcji głębokiego utleniania na katalizatorach monolitycznych jest niewielki.

Wadą katalizatorów monolitycznych jest zwykle laminarny charakter ruchu gazu, co może utrudniać proces wymiany masy – transport reagentów ze strumienia gazu do powierzchni katalizatora.

Obszar wpływu dyfuzji zewnętrznej można określić w testach, w których strumień objętości gazu przepływającego przez reaktor zwiększa się proporcjonalnie do objętości katalizatora, w taki sposób, aby czas kontaktu katalizatora z substratami pozostał stały. W wyniku otrzymuje się zależność konwersji utlenianego związku dla różnych objętości katalizatora przy stałym obciążeniu. Przy braku ograniczeń dyfuzyjnych należy spodziewać się niezmiennych wartości konwersji i szybkości reakcji dla tego samego czasu kontaktu [3, 4].

## 2. ZAKRES I METODYKA BADAŃ

### 2.1. PREPARATYKA KATALIZATORÓW

Do badań wykonano dwa katalizatory monolityczne, zawierające ten sam czynnik aktywny katalitycznie – platynę. Szkielet katalizatorów wykonano ze stali żaroodpornej typu 00H20J5 o grubości 0,05 mm. Gładkie i plisowane folie zwinięto w walce o średnicy 21 mm i wysokości 20 mm, długość boku kanaliku wynosiła 2 mm. Następnie nośnik odtłuszczono i trawiono w 10% roztworze kwasu siarkowego (VI). Jako warstwę pośrednią zastosowano  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , który nanoszono metodą zol–żel. Następnie nośniki suszono w 120 °C przez 1h i kalcynowano w 400 °C przez 3h. Ilość  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  wynosiła ok. 1,7% mas.

Również platynę nanoszono metodą zol–żel. Jako prekursor zastosowano azotan platyny, a jego ilość dobrano w taki sposób, aby zawartość platyny w gotowym katalizatorze wynosiła 0,05% mas. Po naniesieniu czynnika aktywnego katalizatory suszono w 120 °C przez 1 h i kalcynowano w 500 °C przez 3 h.

### 2.2. TESTY AKTYWNOŚCI KATALIZATORÓW

Aktywność wykonanych katalizatorów przebadano w reakcji utleniania wybranych LZO w reaktorze kwarcowym o średnicy 21 mm ogrzewanym elektrycznie. Jako

przedstawiciela węglowodorów alifatycznych wybrano n-heptan, aromatycznych – toluen, a związków tlenopochodnych – aceton i octan etylu. Stężenie utlenianego związku wynosiło  $1 \text{ g/m}^3 (\pm 0,2 \text{ g/m}^3)$ , temperaturę reakcji zmieniano w zakresie  $180\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$ , a obciążenie katalizatora wynosiło  $10000$  lub  $5000 \text{ h}^{-1}$ .

Stężenie utlenianych związków analizowano chromatograficznie na GC Perkin–Elmer 3920 z detektorem typu FID. Warunki analizy dobrano tak, aby wykryć ewentualne produkty pośrednie reakcji, głównie aldehyd octowy.

Testy składały się z trzech etapów:

1. przebadanie skuteczności utleniania wytypowanych związków na każdej kształtce katalizatora osobno przy obciążeniu  $10000 \text{ h}^{-1}$  ( $\dot{V}_1 = 70 \text{ dm}^3/\text{h}$ ), co odpowiada czasowi kontaktu  $\tau = 0,356 \text{ s}$ ;

2. przebadanie skuteczności przereagowania każdego ze związków na dwóch katalizatorach równocześnie, umieszczonych szeregowo, co przy podwojeniu strumienia objętości gazów ( $\dot{V}_2 = 2\dot{V}_1$ ), gwarantowało zachowanie tego samego czasu kontaktu  $\tau = \tau^*$ ;

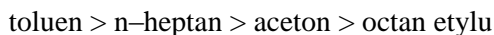
3. przebadanie skuteczności przereagowania każdego związku na dwóch katalizatorach (jak w p. 2) przy podwojeniu czasu kontaktu ( $2\tau^*$ ) uzyskanego przez obniżenie strumienia objętości gazów do  $\dot{V}_1$ , co powodowało również zmianę obciążenia do  $5000 \text{ h}^{-1}$ .

### 3. WYNIKI BADAŃ

W badaniach wstępnych stwierdzono, że obydwa katalizatory platynowe wykazują bardzo zbliżoną aktywność w utlenianiu wszystkich wybranych LZO.

Wyniki badań skuteczności przereagowania węglowodorów i pochodnych tlenowych przedstawiono odpowiednio na rys. 2 i 3, natomiast w tabeli 1 zestawiono temperatury 50 i 90% konwersji utlenianych związków.

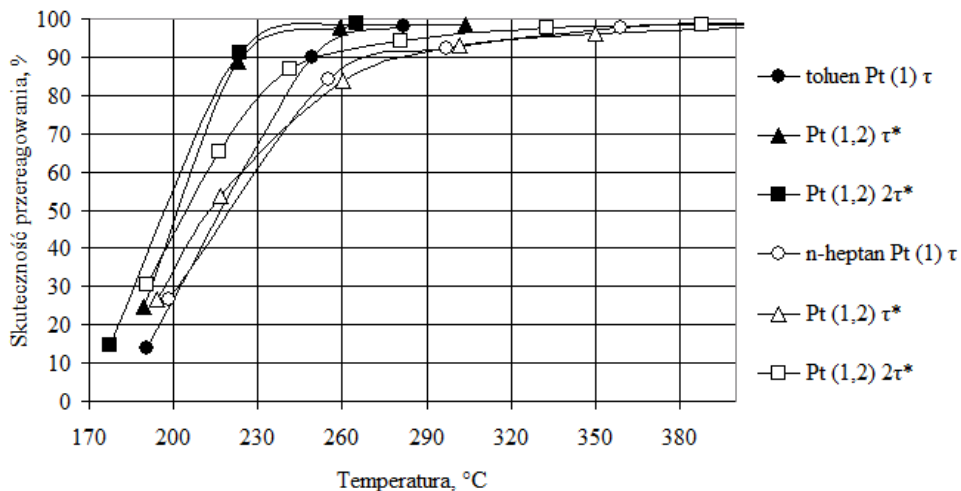
Katalizatory wykazały wyższą aktywność w utlenianiu obu węglowodorów niż pochodnych tlenowych, co jest cechą charakterystyczną dla platyny [6]. Reaktywność spalanych związków malała zgodnie z szeregiem:



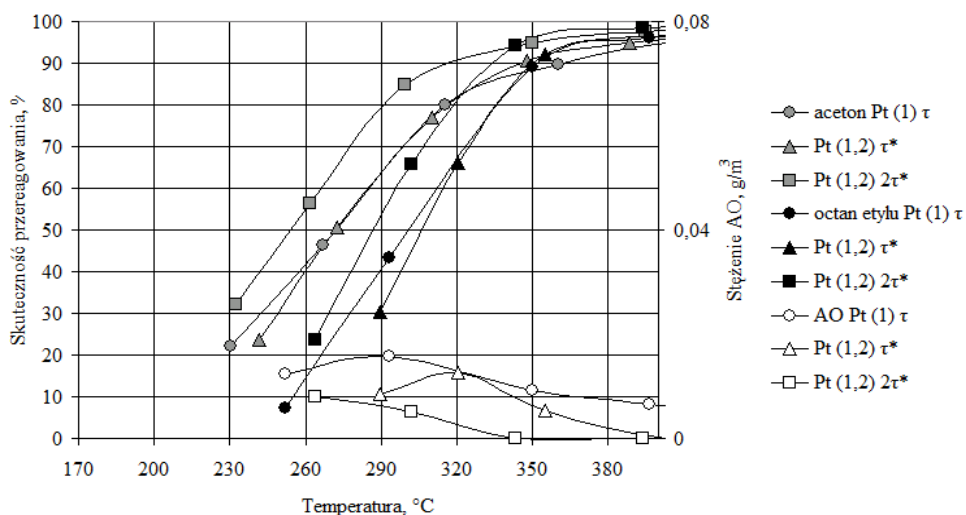
Najłatwiej utleniającym się związkiem był toluen. W najmniej korzystnych warunkach prowadzenia reakcji – na pojedynczej kształtce przy obciążeniu wynoszącym  $10000 \text{ h}^{-1}$  –  $T_{50\%}$  i  $T_{90\%}$  wynosiły odpowiednio  $215$  i  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Wydłużenie drogi przepływu reagentów poprzez dołożenie drugiej kształtki katalizatora spowodowało wzrost skuteczności układu. Niezależnie od obciążenia i czasu kontaktu temperatury

50 i 90% przereagowania były niższe niż dla pojedynczego katalizatora i wynosiły odpowiednio 200 i 225 °C (rys. 2). Dwukrotny wzrost czasu kontaktu, uzyskany poprzez zmniejszenie obciążenia katalizatora do 5000 h<sup>-1</sup> nie spowodował obniżenia tych temperatur. Może to sugerować, że na przebieg reakcji utleniania toluenu większy wpływ ma powierzchnia kontaktu, niż czas. Należy podkreślić laminarny charakter przepływu gazu przez kanaliki monolitu (dla strumienia objętości gazu 70 dm<sup>3</sup>/h liczba Reynoldsa wynosi 85). Taki przebieg reakcji może sugerować, że toluen reaguje z fazy gazowej z tlenem zaadsorbowanym na miejscach aktywnych katalizatora, co stwierdzono również w innych badaniach [7].

W przypadku pozostałych związków obserwowano odmienny niż dla toluenu przebieg procesu. Nie stwierdzono zmiany skuteczności konwersji w badaniach prowadzonych przy tym samym czasie kontaktu ( $\tau = \tau^*$ ). Jego podwojenie do  $2\tau^*$ , uzyskane poprzez zmniejszenie obciążenia do 5000 h<sup>-1</sup>, spowodowało obniżenie temperatury zainicjowania reakcji (wyrażanej jako  $T_{50\%}$ ) o 10–15 deg zarówno dla n-heptanu, jak i obu pochodnych tlenowych, a  $T_{90\%}$  o 15–35 deg. Na utlenianie tych związków istotny wpływ ma czas kontaktu, co może sugerować mechanizm utleniania ich poprzez reakcję zaadsorbowanych reagentów na miejscach aktywnych katalizatora.



Rys. 2. Zależność skuteczności przereagowania toluenu oraz n-heptanu od temperatury reakcji dla różnych czasów kontaktu  $\tau$

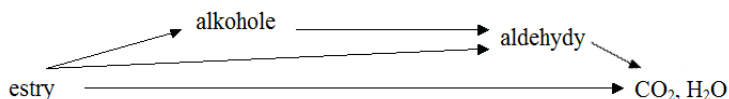


Rys. 3. Zależność skuteczności przereagowania acetonu oraz octanu etylu od temperatury reakcji dla różnych czasów kontaktu  $\tau$ ; stężenie aldehydu octowego w gazach poreakcyjnych (produkt uboczny utleniania octany etylu)

Tabela 1. Temperatury (°C) 50% i 90% konwersji LZO na wykonanych katalizatorach

Związek \ Czas kontaktu	Aceton		Octan etylu		Toluen		n-Heptan	
	T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>	T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>	T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>	T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>
$\tau$	270	360	300	350	215	250	215	275
$\tau^*$	270	350	300	350	200	225	215	275
$2\tau^*$	255	315	285	335	200	225	205	250

Jedynie utlenianie octanu etylu przebiegało z wytworzeniem aldehydu octowego, typowego produktu niepełnego spalania, szczególnie połączeń tlenopochodnych (rys. 3) [8, 9]. Aldehyd może tworzyć się bezpośrednio z octanu, bądź w wyniku częściowej hydrolizy z wytworzeniem alkoholu etylowego, który następnie utleniany jest poprzez aldehyd octowy (AO) do CO<sub>2</sub> i wody wg schematu [10]:



W temperaturze 90% konwersji octanu etylu (T<sub>90%</sub>= 350°C) stężenia aldehydu octowego w gazach poreakcyjnych dla czasu kontaktu  $\tau = \tau^*$  wyniosły 0,010 i 0,006 g/m<sup>3</sup> odpowiednio na jednym i dwóch katalizatorach. Różnica stężeń

AO, pomimo tych samych wartości czasu kontaktu, może być tłumaczona większą powierzchnią kontaktu, a co za tym idzie, większą dostępnością miejsc aktywnych dla reagentów. Wydłużenie czasu kontaktu do  $2\tau^*$  spowodowało obniżenie stężeń AO w całym zakresie przebadanych temperatur. W warunkach 90% przereagowania octanu etylu ( $T_{90\%} = 335\text{ }^\circ\text{C}$ ) aldehydu nie wykryto, jego najwyższe stężenie  $0,008\text{ g/m}^3$  stwierdzono w najniższej przebadanej temperaturze  $265\text{ }^\circ\text{C}$  w warunkach 25% przereagowania octanu, a powyżej  $340\text{ }^\circ\text{C}$  nie wykrywano go w gazach poreakcyjnych.

#### 4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że podczas utleniania par acetonu, octanu etylu i n-heptanu wydłużony czas kontaktu powoduje zwiększenie aktywności katalizatora i obniżenie temperatury zarówno zainicjowania reakcji, jak też 90% konwersji. Utlenianie tych związków na jednej bądź dwóch kształtkach, ale z zachowaniem jednakowego czasu kontaktu nie zmieniło przereagowania związku. Wyniki badań wskazują na niewielki wpływ dyfuzji zewnętrznej na ogólną szybkość reakcji utlenianych związków.

Odmienny przebieg ma utlenianie toluenu. Przypuszczalnie reaguje on z fazy gazowej z tlenem zaadsorbowanym na miejscach aktywnych katalizatora, wg mechanizmu Rideal–Eley’a, co znajduje potwierdzenie w literaturze [7, 11].

#### LITERATURA

- [1] BOHNET M., Ullmann's *encyclopedia of industrial chemistry*, wydanie VI, Weinheim: Wiley-VCH (2003) Vol. 4 Automobile Exhaust Control 225-239, Vol. 27 Platinum Group Metals and Compounds – Heterogeneous Catalysts 674–677.
- [2] KLAEWKLA R., AREND M., HOELDERICH W., A Review of Mass Transfer Controlling the Reaction Rate in Heterogeneous Catalytic Systems, *Mass Transfer - Advanced Aspects* (2011) InTech.
- [3] GRZYBOWSKA-ŚWIERKOSZ B., *Elementy Katalizy Heterogenicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2003).
- [4] NAJBAR M., *Fizykochemiczne metody badań katalizatorów kontaktowych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków (2000).
- [5] JOSHI S. Y., HAROLD M., BALAKOTIAH V., Overall mass transfer coefficients and controlling regimes in catalytic monoliths, *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 1729–1747.
- [6] MUSIALIK-PIOTROWSKA A., Wpływ platyny na aktywność perowskitu  $\text{LaMnO}_3$  w utlenianiu mieszanin lotnych związków organicznych, *Ochrona powietrza w teorii i praktyce*, wyd. IPIŚ PAN Zabrze (2008) 143–150.
- [7] BURGOS N., PAULIS M., ANTJUSTEGI M., MONTES M., Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  monoliths, *Applied Catalysis B: Environmental* 38 (2002) 251–258.

- [8] BORZĘCKA A., MUSIALIK-PIOTROWSKA A., Badania aktywności monolitycznego katalizatora perowskitowego  $\text{LaMnO}_3$  w reakcji utleniania wybranych lotnych związków organicznych, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* (2013) R. 52, nr 5, s. 399-400.
- [9] SAHEB V., HOSSEINI S., Theoretical studies on the kinetics and mechanism of multi-channel gas-phase unimolecular reaction of ethyl acetate, *Computational and Theoretical Chemistry* (2013) 1009, 43–49.
- [10] BLASIN-AUBE V., BELKOUCH J., MONCEAUX L., General study of catalytic oxidation of various VOCs over  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$  perovskite catalyst—influence of mixture, *Applied Catalysis B: Environmental* 43 (2003) 175–186.
- [11] AGUERO F., BARBERO B., GAMBARO L., CADUS L., Catalytic combustion of volatile organic compounds in binary mixtures over  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) 108–112.

#### EFFECT OF THE CONTACT TIME ON THE ACTIVITY OF PLATINUM CATALYSTS IN THE OXIDATION OF SELECTED VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS

The article presents the preparations of monolithic catalysts based on Pt and their activity in the oxidation of chosen volatile organic compounds. The tests were carried out on the single catalyst with a load of  $10000 \text{ h}^{-1}$  and the two monoliths laid one above the other with a load of  $10000$  and  $5000 \text{ h}^{-1}$ . Regardless of whether the reaction was conducted on one or two monoliths, the same contact time resulted the similar activity of n-heptane, acetone and ethyl acetate. The reaction of toluene combustion proceeded more easily on two catalyst and was independent from the contact time. It could be explained by a different mechanism of oxidation of this compound from others.