

Metanolio ir metilacetato garų desorbcija nuo katalizatoriaus CuO / NaX paviršiaus

A. Urbutis, S. Kitrys

Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas aurimas.urbutis@gmail.com

Gauta 2010 m. balandžio 29 d.; priimta spaudai 2010 m. gegužės 20 d.

Nustatyti metanolio ir metilacetato garų desorbcijos nuo adsorbento–katalizatoriaus CuO / NaX paviršiaus kinetiniai rodikliai. Įkrova 25 °C temperatūroje daugiausiai adsorbavo 151 mg/g metanolio ir 186 mg/g metilacetato. Desorbcijos kinetiniai parametrai priklauso nuo desorbcijos trukmės ir paviršiaus užpildymo adsorbatais laipsnio. 200 °C temperatūroje didžiausias desorbcijos greičio koeficientas k metanoliiui lygus $0,147 \text{ min}^{-1}$, metilacetatui – $0,168 \text{ min}^{-1}$.

Įvadas

Lakiems organiniams junginiams (LOJ) šalinti naudojami adsorbentai–katalizatoriai turi pasižymėti didele LOJ adsorbcine geba, išvystytu savitu paviršiumi, stabiliu kataliziniu aktyvumu, terminiu ir mechaniniu atsparumu. Šiuose procesuose aktyviuoju komponentu naudojami taurieji metalai arba pereinamųjų metalų oksidai, savo paviršiuje gebantys adsorbuoti didelį kiekį deguonies radikalų. Tai jūdri radikalai, lengvai dalyvaujantys organinių adsorbatų visiško oksidavimo reakcijose, susidarant CO, CO₂ ir H₂O garams [1–3]. Priešingai, redukuoti metalai katalizatorių paviršiuje aukštesnėse temperatūrose fiksuoja deguonį, dėl to mažėja katalizatoriaus aktyvumas. CuO aktyvumą organinių junginių adsorbcinio–katalizinio oksidavimo procesuose patvirtina ir Kauno technologijos universiteto Fizikinės chemijos katedroje atlikti tyrimai [4–7]. Labai efektyvūs yra sluoksniniai „sandwich type“ adsorbentai–katalizatoriai, pagaminti įvairiais būdais disperguojant CuO ant nešiklių ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ir ceolitų NaA, NaX, CaA, CaX). 230–320 °C temperatūroje adsorbuoti alkoholiai ir acetatai visiškai oksiduojami į CO₂ ir H₂O garus. Buvo nustatyta [4, 5], kad didinant prisotinto adsorbato katalizatoriaus temperatūrą, tarpusavyje konkuruoja du procesai: adsorbuotų garų fizikinė desorbcija ir katalizinė oksidavimo reakcija. Fizikinė desorbcijos aktyvacijos energija paprastai yra maža (dešimtys kJ/mol), todėl procesas vyksta žemoje temperatūroje. Priešingai, adsorbato katalizinio oksidavimo aktyvacijos energija yra kur kas didesnė, ir reakcija vyksta tik viršijus jos energetinį barjerą (reakcijos pradžios temperatūrą). Desorbcijos ir katalizinio oksidavimo procesų santykis yra svarbus parametras šalinant LOJ. Jei proceso metu vyraus desorbcija, adsorbuoti LOJ paliks katalizatoriaus paviršių nesureagavę ir bus išmesti į aplinkos orą.

Šio darbo tikslas – nustatyti metanolio ir metilacetato desorbcijos parametrus sluoksninio adsorbento–katalizatoriaus CuO / NaX paviršiuje, desorbciją atliekant inertinėje atmosferoje, t. y. nesant terpėje deguonies, reikalingo oksidacijos reakcijoms.

Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika

Darbe naudotos medžiagos buvo chemiškai arba analitiškai grynai prekybiniai reagentai. Analitiškai grynas firmos PENTA (Čekija) metanolis (grynumas $\geq 99,8 \%$) bei analitiškai grynas firmos SIGMA–ALDRICH (Vokietija) metilacetatas (grynumas $\geq 99,0 \%$). Inertinės dujos buvo azotas (grynumas $\geq 99,99 \%$). Naudotas sluoksninis adsorbentas–katalizatorius CuO / NaX pagal [4] metodiką pagamintas iš firmos POCH S.A. (*Polskie odczynniki chemiczne*) (Lenkija) Cu(NO₃)₂·3H₂O ir iš „Химреактив-комплект“ gamykloje (Rusija) pagaminto NaX ceolito. Aktyvaus komponento CuO kiekis katalizatoriuje 9,61 %. Paviršiaus plotas $S_{\text{BET}} = 540,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Vyraujančios poros 2,0–2,3 nm. Sočių garų slėgis $p_{0,i}$ (mmHg) virš skysčio 25 °C temperatūroje apskaičiuotas pagal Antuano [8] lygtį:

$$\lg p_{0,i} = A - B / (C + t).$$

Adsorbtivo koncentracija C_i (g/m³) skaičiuojama pagal formulę:

$$C_i = \frac{16 \cdot p_{0,i} \cdot M_i}{(273 + t) \cdot 133,3};$$

čia $p_{0,i}$ – sočių garų slėgis virš skysčio, Pa, M_i – medžiagos molinė masė, t – temperatūra, °C.

1 lentelė. Antuano lygties koeficientai

Medžiaga	A	B	C	t , °C
Metanolis	8,3490	1835	273	25
Metilacetatas	7,0049	1130	217	25

Apskaičiuota metanolio ir metilacetato garų koncentracija virš skysčio 25 °C temperatūroje atitinkamai lygi 267,9 ir 863,2 g/m³.

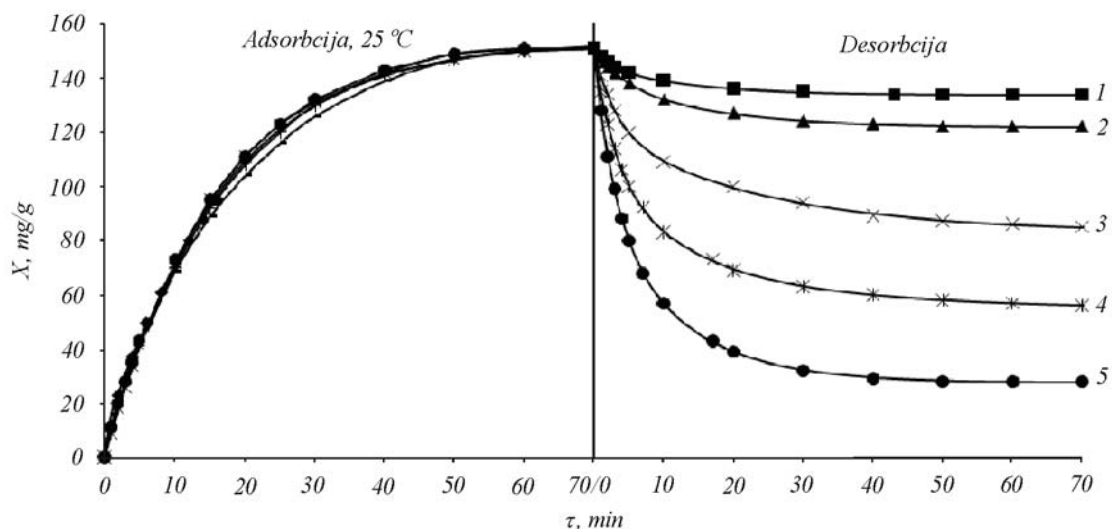
Adsorbcijos ir desorbcijos tyrimai atlikti pusiausvyrinių procesų stendinėje aparatūroje [9]. Sluoksnio adsorbentas–katalizatorius CuO / NaX buvo patalpintas į

tinklinę kiuvetę. Panaudoto CuO / NaX paviršius buvo regeneruojamas inertinėje azoto dujų aplinkoje, iškaitinant 300 °C temperatūroje iki pastovios masės. Adsorbicija vykdyta izoterminėmis statinėmis sąlygomis, tinklinę kiuvetę su adsorbentu pakabinus virš gryno metanolio ar metilacetato, kuris supiltas į 25 °C temperatūroje termostatuojamą (termostatas „Tamson TC6B“) cilindrinį indą. CuO / NaX paviršiuje adsorbavęsi garai buvo desorbuoti termostatuojamame inde, kuriame, išvengiant oksidacijos reakcijų, buvo sudaryta inertinė azoto dujų aplinka. Adsorbuotų ir desorbuotų metanolio ar metilacetato garų kiekis CuO / NaX paviršiuje nustatytas gravimetriniu

metodu. Desorbicijos greičiai apskaičiuoti naudojantis „OriginPro 7.5“ programine įranga.

Rezultatai ir jų aptarimas

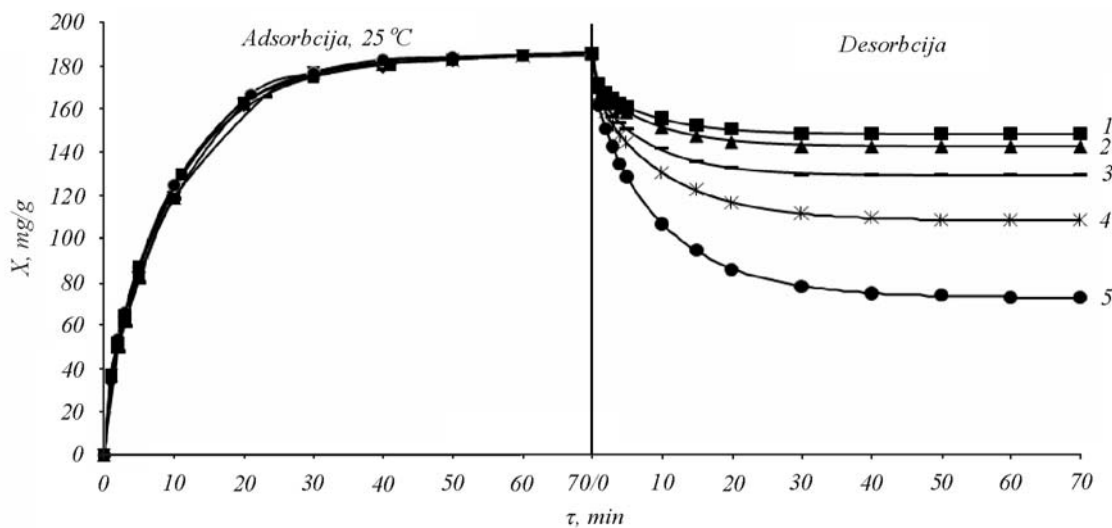
Žinoma, kad sluoksninis adsorbentas–katalizatorius CuO / NaX efektyviai šalina metanolio ir metilacetato garus mišinyje su atmosferos oru, pradėdamas veikti 180–260 °C temperatūroje [4, 7]. Aplinkos sąlygomis koncentruojant adsorbtyvų garus įkrovos paviršiuje, jų katalizinio oksidavimo reakcijos prasideda pakėlus temperatūrą iki ~200 °C. Todėl adsorbatų desorbicijos inertinėje terpėje parametrai buvo matuojami 30–200 °C temperatūroje.



1 pav. Metanolio garų adsorbicijos–desorbicijos pusiausvirieji rodikliai. Desorbicijos temperatūra t_d (°C): 1 – 30, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200

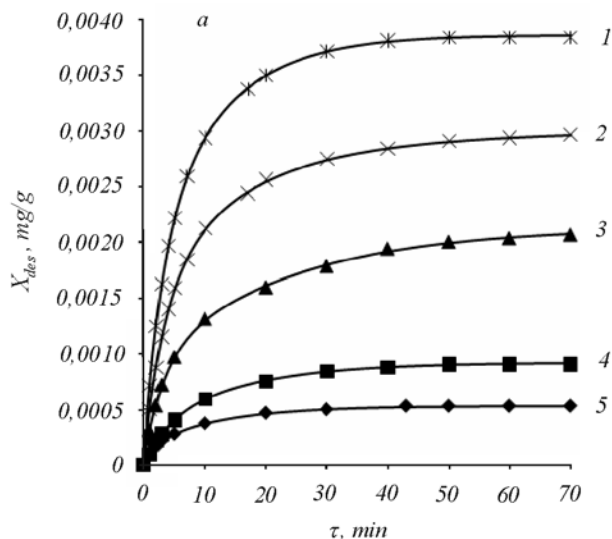
Pirmiausia, esant 25 °C temperatūrai, CuO / NaX paviršius buvo visiškai prisotintas adsorbtyvų garais, pasiekiant užpildymo adsorbatais laipsnį $\theta = 1$. Šiomis sąly-

gomis buvo adsorbuota 151 mg/g metanolio ir 186 mg/g metilacetato (1 ir 2 pav.). Adsorbicijos pusiausvyra pasiekama per 60–70 minučių.

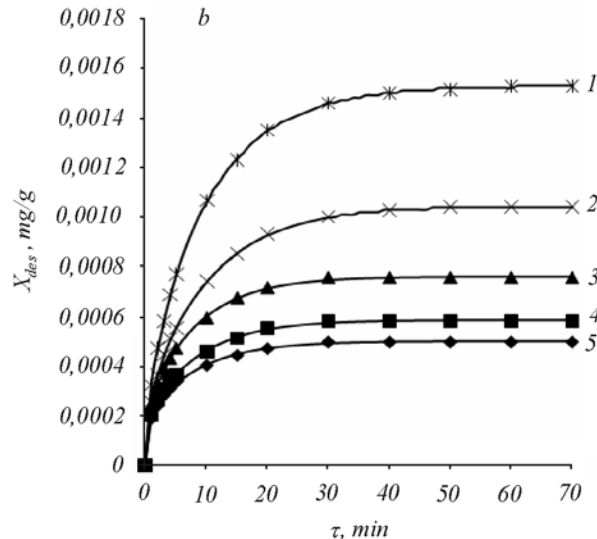


2 pav. Metilacetato garų adsorbicijos–desorbicijos pusiausvirieji rodikliai. Desorbicijos temperatūra t_d (°C): 1 – 30, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200

Patalpinus adsorbatais prisotintas įkrovas azoto aplinkoje, nustatyta, kad 30–200 °C temperatūroje CuO / NaX paviršiuje lieka metanolio ir metilacetato. Paviršiuje likęs adsorbato kiekis mažėja didėjant temperatūrai. Po valandos, esant 30 °C temperatūrai, paviršiuje lieka 134 mg/g metanolio ir 149 mg/g metilacetato. Esant 200 °C temperatūrai, likęs adsorbatų kiekis sumažėja atitinkamai iki 28 mg/g ir 73 mg/g.

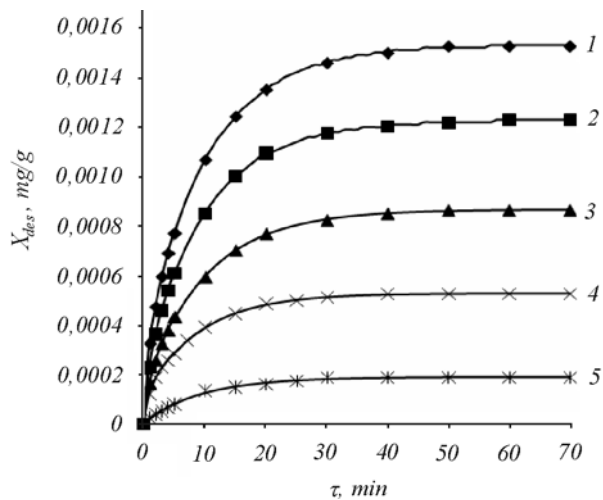
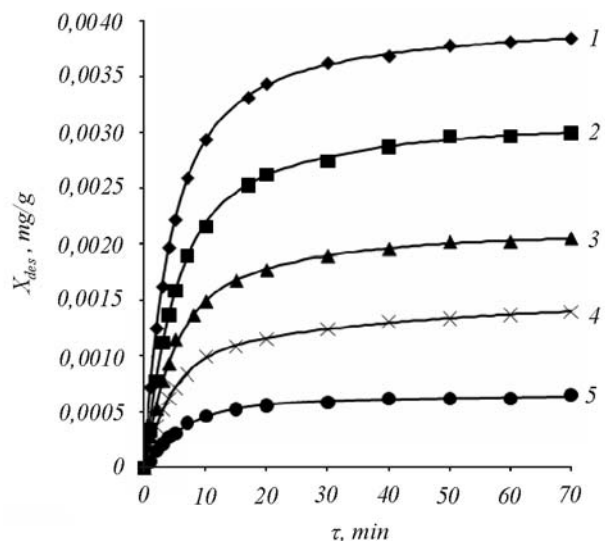


Adsorbatų desorbcijos kinetiniai rezultatai (3 pav.) rodo, kad, esant maksimaliam paviršiaus užpildymo adsorbatais laipsniui ($\theta = 1$), sparčiausiai procesas vyksta per pirmąsias 20 minučių. Toliau proceso greitis visame temperatūrų intervale smarkiai sumažėja. Tai leidžia teigti, kad adsorbatų desorbcijos greičiui turi įtakos jų difuzija nuo vidinio paviršiaus į aplinką. Adsorbento–katalizatoriaus CuO / NaX vyraujančios poros yra 2,0–2,3 nm skersmens, ir jis yra artimas smulkiaporėms medžiagoms [4].



3 pav. Metanolio (a) ir metilacetato (b) desorbcijos kinetinės kreivės temperatūroje t_d (°C): 1 – 200, 2 – 150, 3 – 100, 4 – 50, 5 – 30

Desorbcijos kinetinius parametrus lemia tiek proceso temperatūra, tiek CuO / NaX paviršiaus užpildymo adsorbatais laipsnis. Didėjant paviršiaus užpildymo laipsniui θ (4 ir 5 pav.), desorbcijos greitis taip pat didėja. Esant skirtingoms pradinėms adsorbatų koncentracijoms CuO / NaX paviršiuje, desorbcijos procesas sparčiausiai vyksta per pirmąsias 20 min, kaip ir desorbcijos priklausomybės nuo temperatūros atveju.



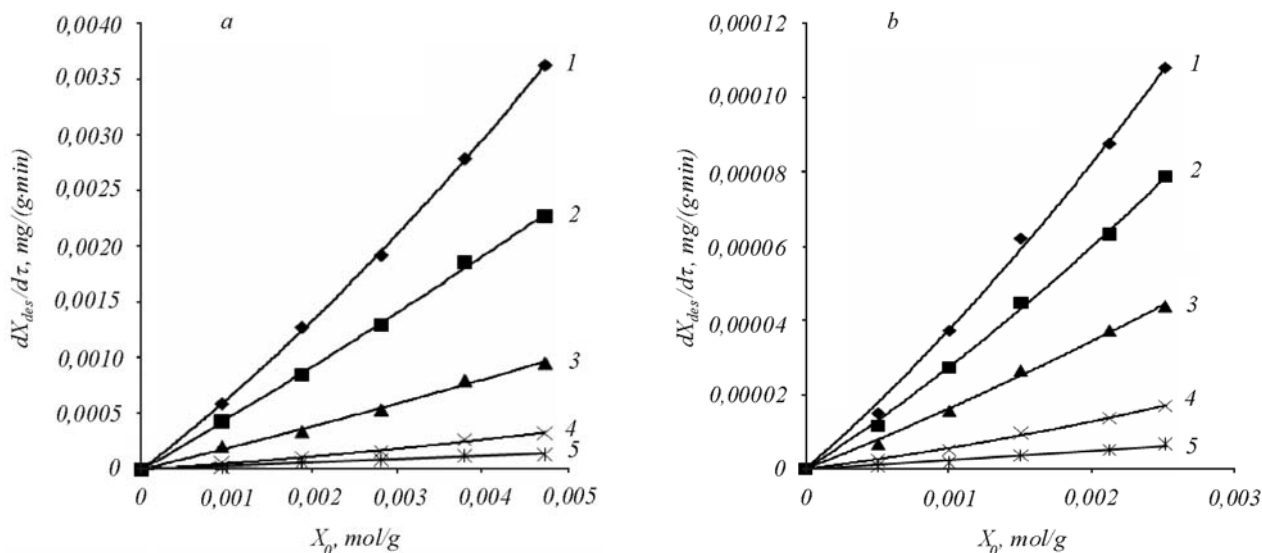
5 pav. Metilacetato desorbcijos kinetinės kreivės 200 °C temperatūroje, kai pradinis CuO / NaX paviršiaus užpildymo laipsnis θ lygus: 1 – 1, 2 – 0,844, 3 – 0,597, 4 – 0,398, 5 – 0,199

Desorbcijos kinetiniai parametrai buvo apskaičiuoti pagal lygtį:

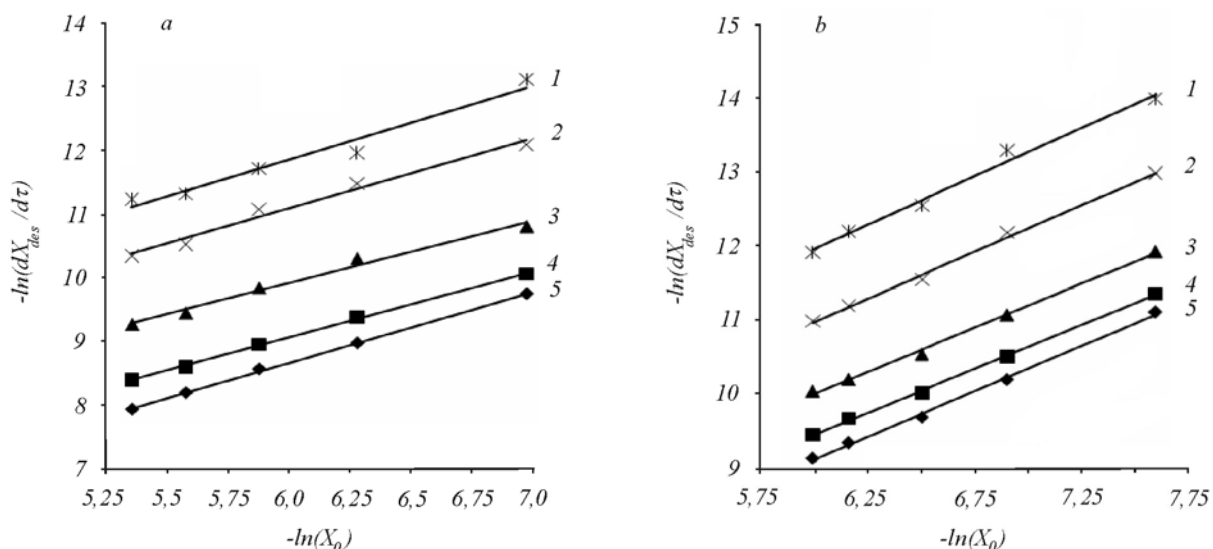
$$\frac{dX_{des}}{d\tau_d} = kX_0^B = kX_0^n$$

4 pav. Metanolio desorbcijos kinetinės kreivės 200 °C temperatūroje, kai pradinis CuO / NaX paviršiaus užpildymo laipsnis θ lygus: 1 – 1, 2 – 0,801, 3 – 0,594, 4 – 0,397, 5 – 0,199

ir 6 paveikslu duomenis. Adsorbatų desorbcijos greitis logaritminėse koordinatėse parodytas 7 paveiksle.



6 pav. Metanolio (a) ir metilacetato (b) desorbcijos greitis 200 °C temperatūroje, esant proceso trukmei τ_d , min: 1 – 3, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 30



7 pav. Metanolio (a) ir metilacetato (b) desorbcijos greitis 200 °C temperatūroje logaritminėse koordinatėse, esant proceso trukmei τ_d , min: 1 – 30, 2 – 20, 3 – 10, 4 – 5, 5 – 3

Gauti eksperimentiniai rezultatai aprašomi logaritminėse koordinatėse lygtimi:

$$\ln\left(\frac{dX_{des}}{d\tau_d}\right) = \ln(k) + B \ln(X_0);$$

čia greičio koeficiento logaritmas $\ln(k)$ yra ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis, o koeficientas B yra tiesės polinkio kampo tangentas abscisų ašies atžvilgiu. Koeficientas k yra artimas tariamajai greičio konstantai, o koeficientas $n = B^{-1}$ yra artimas desorbcijos laipsniui. Apskaičiuoti desorbcijos proceso kinetiniai parametrai pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. Desorbcijos kinetinių parametų rezultatai

Medžiaga	Desorbcijos trukmė τ_d , min	Tariamasis desorbcijos greičio koeficientas k , min^{-1}	$B = n^{-1}$	Tariamasis proceso laipsnis n	Reikšmingumo koeficientas R^2	
	1	2	3	4	5	6
Metanolis	3	0,147	1,117	0,90	0,999	
	5	0,059	1,040	0,96	0,999	
	10	0,018	0,985	1,02	0,986	
	20	0,012	1,110	0,90	0,982	

2 lentelė. (Tęsinys)

1	2	3	4	5	6
Metanolis	30	0,008	1,167	0,86	0,963
Metilacetatas	3	0,168	1,223	0,82	0,998
	5	0,090	1,174	0,85	0,999
	10	0,054	1,181	0,85	0,998
	20	0,030	1,248	0,80	0,997
	30	0,016	1,303	0,77	0,990

Iš rezultatų matyti, kad desorbcijos greičio koeficientai didžiausi proceso pradžioje ir yra $0,147 \text{ min}^{-1}$ metanolui ir $0,168 \text{ min}^{-1}$ metilacetatui. Ilgėjant desorbcijos trukmei koeficientai k mažėja. Proceso laipsnis nepriklauso nuo desorbcijos trukmės ir yra lygus vidutiniškai $0,93$ metanolui ir $0,82$ metilacetatui.

Išvados

1. Adsorbento–katalizatoriaus CuO / NaX paviršiuje $25 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje adsorbuojasi 151 mg/g metanolio ir 186 mg/g metilacetato. Azoto aplinkoje $30\text{--}50 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje adsorbato nuostoliai dėl desorbcijos proceso yra nedideli. Didėjant temperatūrai iki $200 \text{ }^\circ\text{C}$ adsorbatų desorbcijos greitis didėja.
2. $200 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje didžiausias metanolio desorbcijos greičio koeficientas k yra lygus $0,147 \text{ min}^{-1}$, metilacetato – $0,168 \text{ min}^{-1}$.

Literatūra

1. **Greene H. L., Prakash D. S., Athona K. V., Atwood G. A., Vogel C. A.** // Catalysis Today. 1996. Vol. 27. P. 289–296.
2. **Greene H. L.** // Combined sorbent / catalyst system. US Patent 5414201. 1995–05–09.
3. **Миначев Х. М., Харламов В. В.** Окислительно–восстановительный катализ на цеолитах. Москва, 1990.
4. **Brazlauskas M.** Sluoksniniai CuO / (NaA, NaX, CaA, CaX) adsorbentai–katalizatoriai: sintezė ir savybės (daktaro disertacija). Kaunas, 2009.
5. **Čičinskas K.** Sluoksniniai $\text{Me}_x\text{O}_y / \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ adsorbentai–katalizatoriai alkoholių garų šalinimo technologijose (daktaro disertacija). Kaunas, 2004.

6. **Galeckas V.** Ventiliacijos išmetimų nukenksminimo nuo kai kurių organinių teršalų katalizatoriais ir adsorbentais tyrimai (daktaro disertacija). Kaunas, 1999.
7. **Jaskūnas A., Kitrys S.** // Cheminė technologija. 2010. Nr. 1 (54). P. 36–40.
8. **Тищенко Н. Ф.** Охрана атмосферного воздуха. Москва, 1991.
9. **Dabrilaitė G.** $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}_{\text{akt}}\text{--Me}_x\text{O}_y$ adsorbentai–katalizatoriai: sintezė, savybės ir panaudojimas (daktaro disertacija). Kaunas, 2004.

A. Urbutis, S. Kitrys

METHANOL AND METHYL ACETATE VAPOUR DESORPTION FROM THE SURFACE OF CuO / NaX CATALYST

S u m m a r y

Kinetic parameters for the process of methanol and methyl acetate vapour desorption from the surface of adsorbent–catalyst CuO / NaX were determined. Two processes – desorption and catalytic reaction – are known to take place simultaneously on the surface of adsorbent–catalyst during the catalytic oxidation of volatile organic compounds.

Adsorption capacities for the load are 151 mg/g of methanol and 186 mg/g of methyl acetate. Adsorption equilibrium is reached within 60–70 minutes.

During one hour of desorption process in the temperature range $30\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$, not all methanol and methyl acetate leave the surface of the adsorbent–catalyst. The process is influenced by a slow diffusion of adsorbates from the internal surface. The diameter of the majority of pores is the adsorbent–catalyst CuO / NaX range within 2.0 and 2.3 nm, and specific surface area $S_{\text{BET}} = 540.8 \text{ m}^2/\text{g}$. The highest apparent desorption rate coefficient is 0.147 min^{-1} for methanol and 0.168 min^{-1} for methyl acetate in isothermal conditions ($200 \text{ }^\circ\text{C}$). The apparent level of desorption on the average is equal to 0.93 for methanol and 0.82 for methyl acetate.