

Sluoksninio adsorbento-katalizatoriaus CuO / NaX technologiniai rodikliai šalinant 1-butilacetato garus

A. Jaskūnas, S. Kitrys

Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas andrius.jaskunas@ktu.lt

crossref <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.57.1-2.547>

Gauta 2011 m. balandžio 29 d.; priimta spaudai 2011 m. birželio 6 d.

Nustatytas 1-butilacetato oksidavimo laipsnis sluoksninio adsorbento-katalizatoriaus CuO / NaX paviršiuje. 1-Butilacetatas pirmiausia buvo adsorbuojamas iš oro srauto 21 °C aplinkos temperatūroje ir tada oksiduojamas keliant reaktoriaus temperatūrą iki 350 °C. Iki oksidavimo reakcijų pradžios, keliant temperatūrą, dėl desorbcijos yra prarandami nedideli kiekiai acetato, kurie tiesiogiai priklauso nuo adsorbato kiekio katalizatoriaus paviršiuje. Nepaisant to, 1-butilacetato oksidavimo laipsniai yra pakankamai aukšti (98,8–90,4 %). Katalizinio oksidavimo reakcijos prasideda, esant 170 °C reaktoriaus temperatūrai, ir reaguojančių medžiagų bei reakcijos produktų mišinyje randama CO ir tarpinių junginių: 1-butanolio, 2-butenio, furano, benzeno ir tetrahidrofurano. Nuo 12-os proceso minutės (290 °C) prasideda visiško katalizinio oksidavimo reakcijos ir išeinančiame reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų sraute vyrauja CO₂ ir vandens garai.

Įvadas

Lakiomis organinėmis medžiagomis (LOJ) yra vadinamos bet kurios medžiagos, kurių virimo temperatūra yra žemesnė nei 250 °C arba parcialinis garų slėgis 25 °C temperatūroje didesnis nei 102 kPa. Tai labai plačiai paplitę teršalai, kurių didžiausi šaltiniai yra pramonėje naudojami įvairūs tirpikliai [1–3]. Nors šių medžiagų toksinis poveikis nėra ūmus, tačiau daugelio šalių aplinkosaugos ir sveikatos apsaugos organizacijos ėmėsi kontroliuoti jų emisijas į aplinką ir tirti žalingą poveikį aplinkai.

Ekonomiškai tikslingiausia yra taikyti katalizinius LOJ šalinimo metodus, nes jie leidžia procesus vykdyti žemesnėse temperatūrose. Jeigu LOJ koncentracija dujų srautuose yra palyginti maža, arba laikui bėgant kinta, naudojamas adsorbentinis-katalizinis teršalų šalinimo būdas, kuris apjungia dvi stadijas: teršalų adsorbciją aplinkos temperatūroje ir jų katalizinę oksidaciją 250–400 °C temperatūroje [4, 5]. Tokiu būdu yra patogiau naudoti sluoksninius „sandwich-type“ adsorbentus-katalizatorius, kurie būna pagaminti disperguojant kataliziškai aktyvų komponentą ant nešiklio, pasižyminčio adsorbentinėmis savybėmis [6].

LOJ šalinimui gali būti panaudoti sintetinių ceolitų katalizatoriai [7]. Kaip adsorbentas čia naudojami ceolitai – kristaliniai aliumosilikatai, turintys molekulinį dydžių poras ir pasižymintys reikiamu terminiu stabilumu. Kai kuriuose procesuose ceolitai yra pakankamai aktyvūs ir be promotorių pagalbos, tačiau šiuolaikiniai ceolitiniai katalizatoriai yra kompozitinės sistemos, susidedančios iš dviejų ar daugiau komponentų. Kaip aktyvūs komponentai didžiausiu kataliziniu aktyvumu pasižymi platinos grupės metalai, nors dėl didelės kainos gali būti pakeisti kintamo valentingumo metalais ir jų oksidais [8].

Tęsiant anksčiau Kauno technologijos universiteto Fizikinės chemijos katedroje pradėtus tyrimus [9], buvo naudotas katalizatoriaus nešiklis – ceolitas NaX, pasižymintis hidrofilinėmis savybėmis. Aktyviuoju komponentu

buvo naudotas CuO, kuris pasižymi dideliu aktyvumu pirminių alkoholių ir acetatų šalinimo reakcijose. Šio darbo tikslas – nustatyti CuO / NaX adsorbento-katalizatoriaus technologinius rodiklius šalinant 1-butilacetato garus.

Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika

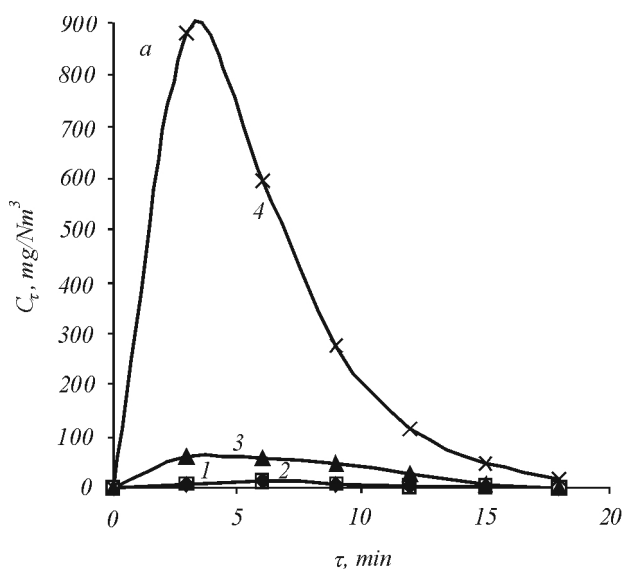
Adsorbento-katalizatoriaus gamybai naudotas „Chim-reaktivkomplekt“ gamykloje (Rusija) pagamintas granuliuotas ceolitas NaX, kuris buvo iškaitintas 350 °C temperatūroje ir 2 h impregnuotas 50 g/l vario(II) nitrato tirpalu. Tada sluoksninis adsorbentas-katalizatorius buvo džiovinamas 1 h ir kaitinamas 6 h 450 °C temperatūroje. Tokiu būdu katalizatoriuje yra suformuojamas 1 mm storio CuO sluoksnis. Adsorbento-katalizatoriaus paviršiaus plotas $S_{BET} = 520,8 \text{ m}^2/\text{g}$.

Adsorbento-katalizatoriaus CuO / NaX technologiniai rodikliai šalinant 1-butilacetato garus buvo tirti naudojant standinę aparatūrą [10], kurioje pagrindinė dalis yra kvarcinis reaktorius su apačioje įlydyta perforuota pertvara. Kvarcinis reaktorius yra patalpintas į termokamerą. Eksperimentams buvo naudotas chemiškai grynas Sigma-Aldrich firmos 1-butilacetatas (99,0 %). Pradinės 1-butilacetato garų koncentracijos sraute buvo 336–459 mg/Nm³. Bendras acetato srautas su oru į reaktorių tiekiamas 3 000 cm³/min debitu. Adsorbentas-katalizatorius CuO / NaX 1-butilacetato garais sotinamas 21 °C aplinkos temperatūroje ir, atsižvelgus į adsorbcijos trukmę (15–120 min), sorbuoti skirtingi kiekiai adsorbato – nuo 0,533 iki 4,742 mg/g. Terminė adsorbento-katalizatoriaus regeneracija buvo vykdoma keliant temperatūrą kameroje maksimaliu, 100 °C/min, greičiu iki 350 °C temperatūros. Tokiu būdu termokameroje galutinė temperatūra yra pasiekama per 7–8 min. Taip išvengiama nereaguojančio acetato desorbcijos nuo katalizatoriaus paviršiaus dar neprasidėjus katalizinio oksidavimo reakcijoms.

Pradinė 1-butilacetato koncentracija bei reakcijos produktų koncentracijos buvo nustatytos naudojant *Perkin Elmer Clarus 500* dujų chromatografo ir masių spektrometro sistemą su *COL-ELITE 5MS* 30 m ilgio, 0,25 mm vidinio skersmens bei 0,25 μm adsorbento sluoksnio storio universalia nepoline kapiliarine kolonėle. Reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų sraute CO koncentracija nustatyta prietaisu *TESTO 445* su prijungtu CO matavimo zondų.

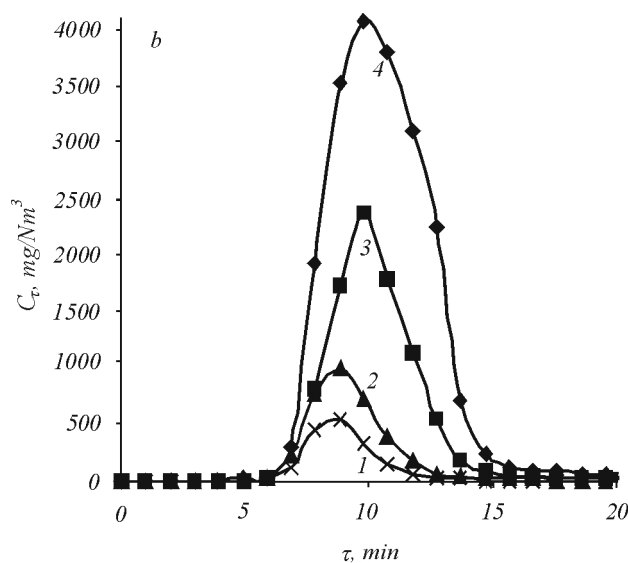
Rezultatai ir jų aptarimas

Panašiai kaip ir prieš tai atliktuose tyrimuose [11], 1-butilacetato garų šalinime galima išskirti keturias pa-



grindines proceso vyksmo sritis: 1 – acetato ir vandens garų adsorbcijos, 2 – nereaguojančio adsorbato desorbcijos nuo adsorbento-katalizatoriaus paviršiaus, 3 – nevisiško 1-butilacetato oksidavimo, susidarant CO ir tarpinių junginių priemaišoms, 4 – visiško 1-butilacetato oksidavimo. Apskritai acetato šalinimo metu yra pageidautinos atrankios adsorbcijos reakcijos į CO₂ ir vandens garus.

1-Butilacetato adsorbcija vyko 21 °C aplinkos temperatūroje sotinant adsorbentą-katalizatorių CuO / NaX. Šio proceso metu įkrovos temperatūra pakilo iki 30–38 °C ir priklausė nuo sotinimo trukmės. Kartu su adsorbcija viena pirmųjų terminės regeneracijos makrostadijų yra nereaguojančio adsorbato desorbcija, kuri vis intensyviau kylant reaktoriaus temperatūrai.



1 pav. 1-Butilacetato garų (a) ir anglies monoksido (b) koncentracijos reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų sraute, esant skirtingam adsorbato kiekiui katalizatoriaus paviršiuje, mg/g: 1 – 0,533, 2 – 0,868, 3 – 1,996, 4 – 4,742

Iš gautų duomenų matyti (1 pav.), kad 1-butilacetato desorbcijos greitis priklauso nuo jo prisotinimo laipsnio adsorbento-katalizatoriaus CuO / NaX paviršiuje. Prisotinus iki 1 mg/g 1-butilacetato, kylant reaktoriaus temperatūrai, pamažu randami nedideli jo kiekiai išeinančiame reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų sraute, kol 6-ą minutę yra aptinkama didžiausia acetato koncentracija – apie 12 mg/Nm³. Tokiomis sąlygomis nešiklis NaX efektyviai sulaiko adsorbentą savo paviršiuje. Tuo tarpu prisotinus 2 mg/g ir daugiau 1-butilacetato, matyti staigi jo desorbcija nuo adsorbento-katalizatoriaus paviršiaus jau 3-ią minutę (tai atitinka apie 50 °C reaktoriaus temperatūrą). Esant adsorbato kiekiui 1,996 mg/g, 1-butilacetato koncentracija 3-ią minutę pasiekia 61 mg/Nm³, o acetato kiekiui esant 4,742 mg/g adsorbento-katalizatoriaus paviršiuje, jo koncentracija reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų sraute pasiekia net 880 mg/Nm³.

Nors šiuo atveju 1-butilacetato koncentracija tampa dvigubai didesne nei pradinė, tai trunka neilgai – apie 1-ą minutę, ir labai didelis nesureagavusio acetato kiekis nėra prarandamas. Tai galėtų būti susiję su dar nespėjusiu adsorbuotis adsorbcijos, esančiu nešiklio NaX porose arba

laisvajame tūryje tarp įkrovos granulių, nes esant ilgam sotinimo procesui adsorbcijos greitis sumažėja. Dėl šios priežasties pagrindinis technologinis 1-butilacetato garų šalinimo rodiklis yra jo oksidavimo laipsnis α . Oksidavimo laipsnis apskaičiuojamas pagal nesureagavusio 1-butilacetato dalį visame adsorbato kiekyje. Iš gautų rezultatų matyti, kad 1-butilacetato oksidavimo laipsnis nelygiai priklauso nuo jo kiekio adsorbento-katalizatoriaus paviršiuje. Net esant 4,742 mg/g acetato, kai stebima staigi jo desorbcija, oksidavimo laipsnis yra pakankamai aukštas – 90,4 %. 1-Butilacetato garų oksidavimo laipsnis pateiktas 1 lentelėje.

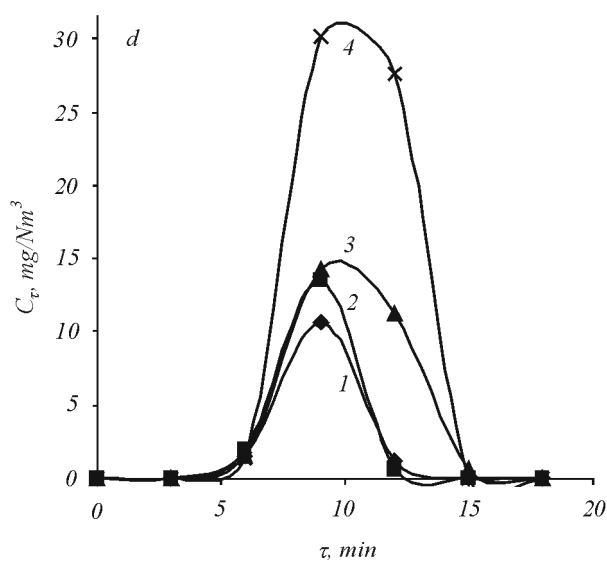
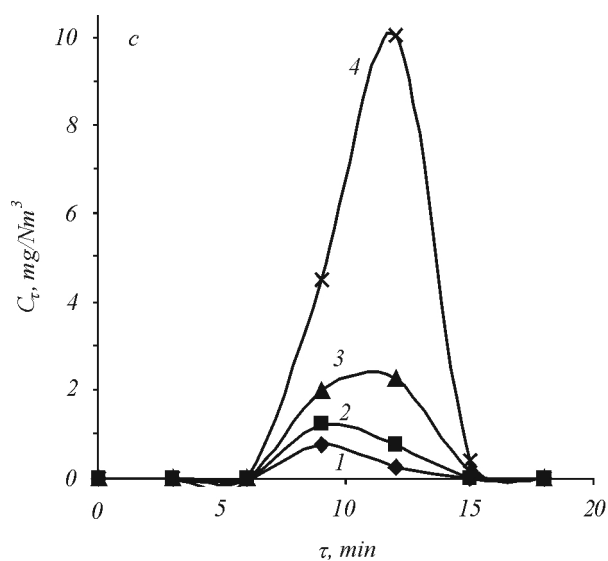
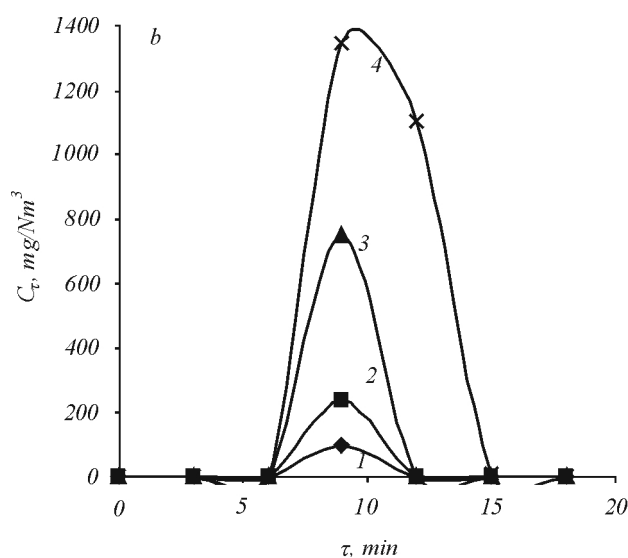
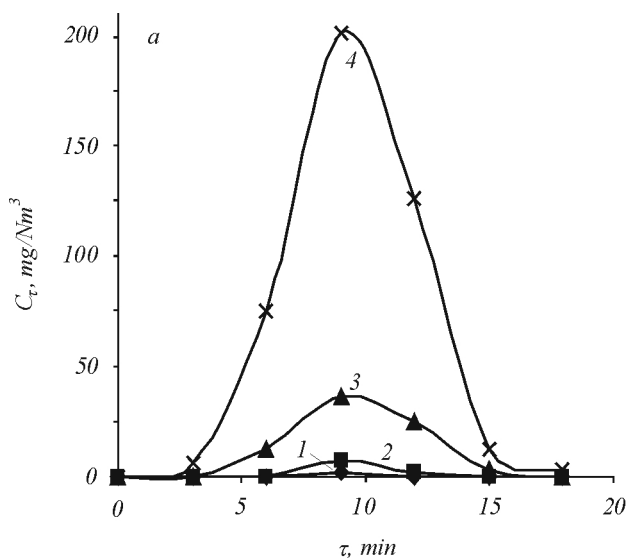
Kai temperatūra reaktoriuje pasiekia 170 °C, reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų sraute atsiranda CO mikro priemaišos. Tai rodo katalizinio oksidavimo reakcijų pradžią, ir acetato kiekis išeinančiame sraute pradeda mažėti. Procesas pereina į nevisiško 1-butilacetato katalizinio oksidavimo sritį. Nevisiško katalizinio oksidavimo srityje yra pastebimas temperatūros reaktoriuje kilimo sulėtėjimas, tai rodo endoterminių procesų vyksmą. Šis efektas ryškiausiai matomas, kai 1-butilacetato kiekis adsorbento-katalizatoriaus paviršiuje yra 4,742 mg/g. Tai

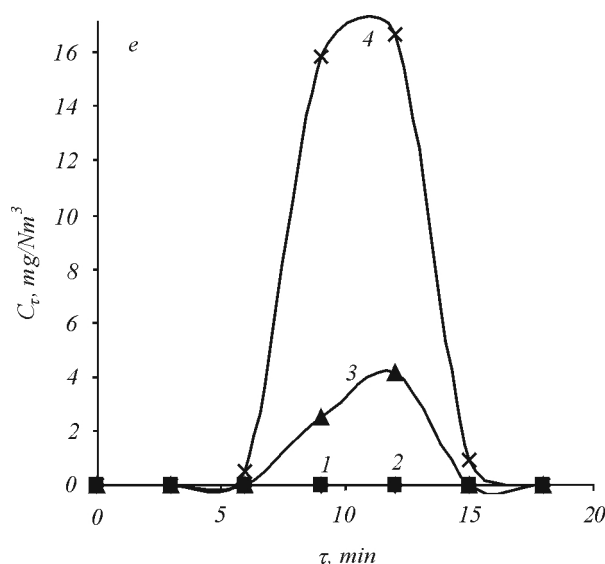
1 lentelė. 1-Butilacetato garų oksidavimo parametrai

Adsorbcijos trukmė τ_{ads} , min	1-Butilacetato garų koncentracija C_0 , mg/Nm ³	Adsorbuotas 1-butilacetato kiekis ΣX_{ads} , mg/g	Nsureaguavęs 1-butilacetato kiekis ΣX_{des} , mg/g	1-Butilacetato garų oksidavimo laipsnis α , %
15	413	0,533	0,010	98,1
30	336	0,868	0,010	98,8
60	387	1,996	0,048	97,6
120	459	4,742	0,455	90,4

sąlygojama greitos adsorbato desorbcijos nuo nešiklio NaX paviršiaus ir lydimų reakcijų į tarpinius produktus. Išsiskyrusio CO kiekis priklauso nuo adsorbato 1-butilacetato kiekio adsorbento-katalizatoriaus CuO / NaX paviršiuje ir jam didėjant didėja. CO kiekis reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų sraute didėja ir kylant reaktoriaus temperatūrai. Pažymėtina, kad dėl adsorbento-katalizatoriaus prisotinimo laipsnio nevienodu laiku CO koncentracija pasiekia maksimalią vertę reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų sraute. Tokiu būdu CO

koncentracija būna didžiausia 8–10 minutę ir tai atitinka apie 240 °C temperatūrą. Galima daryti išvadą, kad didėjant adsorbato kiekiui adsorbento paviršiuje nevisiško katalizinio oksidavimo trukmė pailgėja. Kartu su CO temperatūrų srityje tarp 170 ir 280 °C reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų sraute randama ir 1-butilacetato katalizinio oksidavimo šalutinių junginių – 1-butanolio, 2-buteno, furano, benzeno ir tetrahidrofurano (2 pav.).





2 pav. 1-Butilacetato oksidavimo metu susidariusių tarpinių junginių – 1-butanolio (a), 2-buteno (b), benzeno (c), furano (d) ir tetrahidrofurano (e) koncentracijos reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų sraute, esant skirtingam adsorbato kiekiui katalizatoriaus paviršiuje, mg/g: 1 – 0,533, 2 – 0,868, 3 – 1,996, 4 – 4,742

Šių junginių susidarymas taip pat priklauso nuo 1-butilacetato kiekio adsorbento-katalizatoriaus CuO / NaX paviršiuje. Didžiausios šių medžiagų koncentracijos, kaip ir CO, susidaro apie 9–12 minutę (230–280 °C) ir kinta

nuo 10 mg/Nm³ benzenui iki 1354 mg/Nm³ 2-butenui. Proceso metu išsiskyrusių tarpinių junginių kiekiai pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. 1-Butilacetato garų oksidavimo proceso metu susidariusių tarpinių junginių kiekiai

Adsorbcijos trukmė τ_{ads} , min	Tarpinių junginių kiekiai ΣX , mg/g					
	1-butanolis	CO	2-butenas	furanas	benzenas	tetrahidrofuranas
15	0,001	0,136	0,023	0,003	0,0002	0
30	0,002	0,276	0,056	0,004	0,0005	0
60	0,018	0,718	0,178	0,007	0,0010	0,002
120	0,101	1,617	0,583	0,014	0,0035	0,008

Nuo 12 minutės visų nevisiško katalizinio oksidavimo produktų kiekis gerokai sumažėja – prasideda pasuktinė – visiško katalizinio oksidavimo stadija. Ši sritis prasideda autoterminiu temperatūros pakilimu reaktoriuje ir tai gerai pastebima esant didesniems adsorbato kiekiams katalizatoriaus paviršiuje. Joje vyrauja du tiksliniai katalizinio oksidavimo produktai – CO₂ ir H₂O.

na, kad šioje stadijoje vyksta endoterminiai procesai.

- Nustatyta, kad maždaug nuo 290 °C temperatūros prasideda 1-butilacetato visiškas katalizinis oksidavimas į tikslinius produktus – CO₂ ir H₂O.

Išvados

- 1-Butilacetato oksidavimo laipsnis α sluoksninio adsorbento-katalizatoriaus CuO / NaX paviršiuje yra pakankamai aukštas ir nedaug priklauso nuo adsorbato kiekio. Oksidavimo laipsnis kinta tarp 98,8 ir 90,4 %.
- Nustatyta, kad 1-butilacetato oksidavimo reakcijos prasideda reaktoriaus temperatūrai pakilus iki 170 °C. Nevisiško katalizinio oksidavimo srityje atsiranda tarpinių junginių – CO, 1-butanolio, 2-buteno, furano, benzeno ir tetrahidrofurano. Taip pat pažymėti

Literatūra

- Лазарев Н. В.** Вредные вещества в промышленности. Справочник в 3-х ч. Ленинград, 1976.
- Сагип И. Н.** Лакокрасочные материалы. Сырье и полупродукты. Справочник. Москва, 1982.
- Доронин А.** Синтетические смолы в деревообработке. Справочник. Москва, 1982.
- Greene H. L., Prakash D. S., Athona K. V., Atwood G. A., Vogel C. A.** // *Catalysis Today*. 1996. Vol. 27. P. 289–296.
- Guillemot M., Mijoin J., Mignard S., Magnoux P.** // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2002. Vol. 75. P. 249–255.
- Greene H. L.** Combined sorbent / catalyst system. US Patent 5414201, 1995.

7. **Стайлз Э. Б.** Носители и нанесенные катализаторы. Перевод с англ. Москва, 1991.
8. **Мухленов И. П.** Технология катализаторов. 2-ое изд. Ленинград, 1976.
9. **Brazlauskas M.** Sluoksniniai CuO / (NaA, NaX, CaA, CaX) adsorbentai-katalizatoriai: sintezė ir savybės (daktaro disertacija). Kaunas, 2009.
10. **Čičinskas K.** Sluoksniniai $Me_xO_y / \gamma Al_2O_3$ adsorbentai-katalizatoriai alkoholių garų šalinimo technologijose (daktaro disertacija). Kaunas, 2004.
11. **Jaskūnas A., Kitrys S.** // Cheminė technologija. 2010. Nr. 1 (54). P. 36–40.

A. Jaskūnas, S. Kitrys

SANDWICH-TYPE CuO / NaX ADSORBENT-CATALYST TECHNOLOGICAL PARAMETERS IN REMOVAL OF 1-BUTYLACETATE VAPOUR

Summary

The adsorbent-catalyst CuO / NaX was saturated at an ambient temperature of 21 °C with 1-butylacetate vapour. Depending on the duration of adsorption and initial concentration,

different amounts of acetate (from 0.533 mg/g to 4.742 mg/g) were adsorbed on the surface of the catalyst. Thermal regeneration was carried out by raising the temperature of CuO / NaX adsorbent-catalyst up to 350 °C at a maximum rate of 100 °C/min. Because of the desorption process with the increase of temperature in the catalyst bed, small amounts of non-reacted 1-butylacetate were detected in the outgoing gas stream. In order to evaluate the technological parameters of acetate vapour removal, the oxidation degree α was calculated. Despite desorption, the oxidation degree of 1-butylacetate is rather high – from 98.8 to 90.4%, depending on the amount of adsorbate. Experimental data show that the catalytic oxidation of adsorbate begins at 170 °C. At this point, small impurities of carbon monoxide were detected. The amount of formed CO directly depends on the amount of 1-butylacetate adsorbed on the surface of the CuO / NaX adsorbent-catalyst. Also, other intermediate products of 1-butylacetate oxidation, such as 1-butanol, 2-butene, benzene, furane and tetrahydrofurane were found in the outgoing gases. The further increase of temperature leads to a decrease of the amount of acetate in the outgoing stream. Complete catalytic oxidation of 1-butylacetate begins when the temperature of the catalyst bed reaches 290 °C. In such conditions, no intermediate products of catalytic oxidation were found, and the outgoing gases mainly consisted of two target products – CO₂ and H₂O vapour.