

KATALYTICKÉ SPALOVÁNÍ SMĚSÍ ORGANICKÝCH EMISÍ

JIŘÍ MALECHA, LENKA MELENOVÁ
a SERGEJ SKOBLJA

Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: Jiří.Malecha@vscht.cz, Lenka.Melenova@vscht.cz, Sergej.Skoblja@vscht.cz

Došlo dne 5.X.2000

Klíčová slova: ochrana ovzduší, katalytické spalování, těkavé organické látky

1. Úvod

Životní prostředí je neustále ohrožováno lidskou činností. Jedním z velkých zdrojů znečištění je uvolňování uhlovodíků do ovzduší při používání rozpouštědel. V současné době je snaha minimalizovat používání těchto látek, ale pro své velmi dobré vlastnosti se zatím nedají plně nahradit. Je tedy nutné přistoupit k následné likvidaci škodlivin ještě před vypouštěním do atmosféry.

Jednou z užívaných metod je katalytické spalování organických látek¹. Katalytického spalování se využívá především proto, že kromě účinné sanace, která vede k přeměně organické látky až na CO₂ a H₂O, vychází vstříc i ekonomickým problémům chemických výrobn. Méně známé a minimálně studované jsou vzájemné vlivy složek směsí organických rozpouštědel, jež se dají metodou katalytického spalování eliminovat až na přijatelné a legislativou povolené emisní limity². K co nejbližšímu přiblížení se realitě byly ke studiu vzájemného ovlivňování složek směsí vybrány pro katalytické spalování podobné nebo identické látky obsažené v komerčně dostupných ředidlech.

2. Experimentální část

2.1. Použité látky

Pro analýzu a následné spalování byla použita komerčně běžně dostupná rozpouštědla: NITRO ředidlo označené 6000; syntetická ředidla s označením 6001, 6005 a 6006; epoxidové ředidlo 6300 a univerzální ředidlo 6500. Na základě provedené GC-MS analýzy používaných technických rozpouštědel byly dále zvoleny čisté organické látky: aceton, toluen, xylén, *n*-heptan a butyl-acetát, které se kromě samotného spalování použily i pro přípravu dvousložkových směsí. K testování byl také použit syntetický denaturovaný alkohol (ethanol + 5 hm.% methanolu) – dále v textu je uveden pouze jako alkohol. Připravené směsi: *n*-heptan + alkohol (objemově 2:1), *n*-heptan + toluen (obj. 1:1), toluen + butyl-acetát (obj. 1:1), toluen + aceton (obj. 7:3).

Pro testování byly vybrány dva typy katalyzátorů. První byl komerčně vyrobený katalyzátor na bázi platiny a paladia

na korundovém nosiči o průměru kuliček 4 mm – označen Pt/Pd (0,1:0,1 hm.%). Jako druhý se použil katalyzátor s aktivními složkami mědi a manganu ve formě oxidů – označen Cu/Mn. Tento katalyzátor byl připraven v naší laboratoři a má složení 3 hm.% Cu a 2 hm.% Mn na kuličkové alumině o průměru 4 mm.

2.2. Přístrojová technika

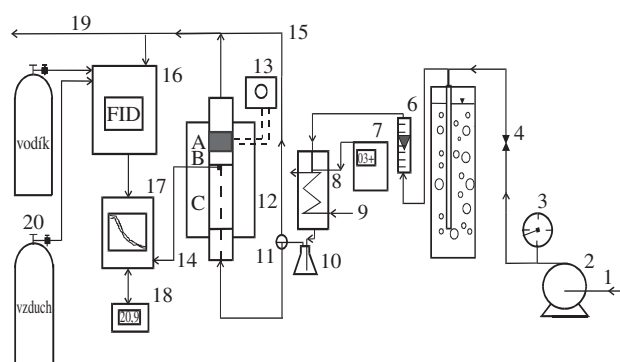
K testování byla sestavena aparatura, jež dovozovala zjišťovat aktivitu katalyzátoru při proměnné teplotě za konstantního průtoku vzduchu (400 l.hod⁻¹) a obsahu dávkované látky (čistá látka nebo směs) v rámci možného nastavení koncentrace 4 g.m⁻³. Při měření bylo vždy použito 9 g katalyzátoru, což odpovídá 15 ml. Prostorové zatížení katalyzátoru tedy bylo vypočítáno na 26 667 hod⁻¹ (cit.^{4,5}). Na začátku pokusu byla nastavena teplota v reaktoru na 100 °C a po ustálení koncentrace na výstupu se začalo měření zvyšováním teploty rychlostí 3 °C.min⁻¹. Vzestup teploty se zastavil po dosažení konverze nad 95 %, anebo teploty 700 °C, pak reaktor volně chladl.

Průběh pokusu byl zaznamenán na XY zapisovači, kde osa x byla teplota a osa y byla výstup z analyzátoru. Vyhodnocení se provedlo ze záznamu výpočtem stupně konverze jako poměru aktuální výšky signálu k signálu bez konverze (při teplotě 100 °C). Schéma aparatury je uvedeno na obr. 1.

Hrubý rozbor používaných komerčních ředidel byl proveden na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem (GC-MS technika). K analýze byl použit plynový chromatograf HP 6890 s elektronickou regulací průtoku (EPS) opatřený hmotnostním detektorem HP MSD 5973 (Hewlett Packard). Byla použita kapilární kolona s nepolárním filmem XTI-5.

Pro studium složení organických látek vznikajících během spalování testovaných vzorků na výstupu z reaktoru byly odebrány vzorky plynu. Odběr se prováděl při různých teplotách (v okolí 10, 50 a 95 % konverze) na aktivní uhlí v trubičkách. Z aktivního uhlí se pak provedla extrakce sirouhlíkem.

Analýzou bylo zjištěno, že ředidla se vyrábí z různých destilačních podílů a vzhledem k mnohdy širokému množství složek byly vybrány jen dominantní látky se zastoupením nad 5 hm.% (cit.⁶). Zjištěné složení je uvedeno v tabulce I.



Obr. 1. Schéma použité aparatury; 1 – vstup vzduchu, 2 – čerpadlo, 3 – manometr, 4 – redukční membránový ventil, 5 – manostat, 6 – průtokoměr vzduchu, 7 – HPP dávkovač, 8 – průtočný ohřívák, 9 – termostatovaná voda, 10 – vyrovnávací láhev, 11 – trojcestný kohout, 12 – reaktor, A vrstva katalyzátoru, B keramická vložka, C vrstva křemenné drti, 13 – regulátor teploty, 14 – termočlánek, 15 – obtok, 16 – plameno-ionizační detektor, 17 – zapisovač, 18 – digitální teploměr, 19 – výstup odpadního plynu, 20 – tlakové lahve vodíku a vzduchu

Tabulka I

Přibližné složení komerčních ředidel (uvedeny látky nad 5 hm.%)

Ředidlo	Složka	Retenční čas [min]	Zastoupení [%]
6000	toluen	2,72	76,9
	2-methylpropan-1-ol	1,88	7,9
	aceton	1,59	7,8
	ethyl-acetát	1,84	7,1
6001	toluen	2,71	33,2
	<i>n</i> -dekan	5,47	6,2
	<i>n</i> -nonan	4,07	5,9
6005	<i>m</i> - a <i>p</i> -xylen	3,77	41,1
	<i>o</i> -xylen	4,08	9,8
	toluen	2,71	31,4
	ethylbenzen	3,68	17,6
6006	destilační frakce benzinu C ₈ –C ₁₁ v rozmezí bodu varů 125–195 °C při norm. tlaku, největší zastoupení:		
	<i>n</i> -nonan	4,08	10,3
	<i>n</i> -dekan + trimethylbenzen	5,48	8,8
	<i>m</i> - a <i>p</i> -xylen	3,77	39,2
6300	<i>o</i> -xylen	4,08	10,2
	2-methylpropan-1-ol	1,87	17,5
	ethylbenzen	3,68	12,2
	2-methylbutyl-acetát	3,82	6,3
6500	toluen	2,99	24,0
	<i>m</i> - a <i>p</i> -xylen	4,30	17,8
	ethyl-acetát	1,84	16,9
	butan-1-ol	2,10	12,1
	ethylbenzen	4,19	6,8

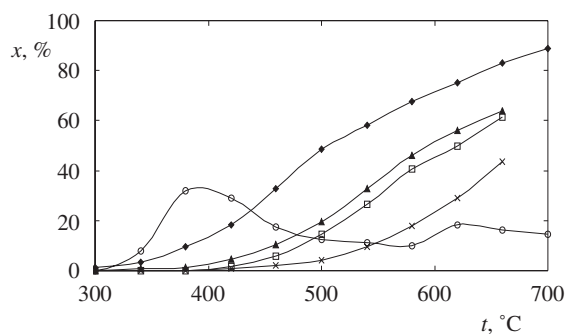
3. Výsledky a diskuse

Všechny testované látky byly spalovány v integrálním trubkovém reaktoru jednak bez katalyzátoru, jednak na Pt/Pd a Cu/Mn katalyzátoru o stejné sypné hmotnosti.

3.1. Spalování čistých látek

Ze spalování čistých látek v nepřítomnosti katalyzátoru vyplývá, že ani jedna látka nedosahuje v teplotním intervalu do 700 °C 90 % konverze. Nejlépe se spaloval aceton, který dosáhl 80 % konverze při 644 °C. Z proměřených látek se nejdříve začal přeměňovat *n*-heptan, ale v okolí teploty 350 °C docházelo ke krakování, tvorbě sazí a zápachu. Tvorba následných produktů vedla ještě ke snížení konverze než byla před krakováním. Průběh konverzních křivek bez přítomnosti katalyzátoru je znázorněn na obr. 2.

Spalování s Pt/Pd katalyzátorem bylo vzhledem k dosažení konverzí při nižších teplotách účelné pro všechny organické látky. Nejlépe se spaloval toluen a xylen, hůře naopak aceton a butyl-acetát. K 90 % konverzi docházelo u toluenu při 221 °C. Xylen naopak dosáhl nejdříve 100 % přeměny při 400 °C. Nejhorší se spaloval *n*-heptan, neboť během přeměny docházelo



Obr. 2. Závislost konverze (x) spalování čistých látek bez přítomnosti katalyzátoru na teplotě (t); ○ *n*-heptan, ◆ aceton, ▲ xylen, □ toluen, × butyl-acetát

Tabulka II

Aktivity katalyzátorů při spalování čistých látek

Katalyzátor	Konverze	Spalovaná látka				
		aceton	toluen	xylen	<i>n</i> -heptan	butyl-acetát
Pt/Pd	T ₁₀ [°C]	169	172	183	169	200
	T ₅₀ [°C]	278	189	202	237	253
	T ₉₀ [°C]	324	221	222	291	308
Cu/Mn	T ₁₀ [°C]	171	223	205	232	199
	T ₅₀ [°C]	240	291	279	301	257
	T ₉₀ [°C]	273	344	321	397	292

lo ke vzniku sazí a dehtu, jež se usazovaly ve všech spojích aparatury. Též vznikal dosti znatelný zápach. Po proměření této látky musela být aparatura rozebrána a vyčištěna.

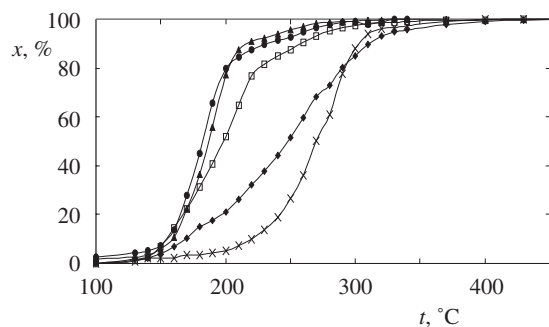
Oxidický katalyzátor z Cu/Mn se ukázal pro spalování kyslíkatých sloučenin lepší než Pt/Pd katalyzátor. Nejlépe se spaloval aceton a butyl-acetát. Aceton dosáhl i 100 % konverze při 370 °C. Nejhorší se naopak spaloval *n*-heptan. Při spalování *n*-heptanu na tomto katalyzátoru již nedocházelo k tak velkému vzniku sazí jako u předchozího spalování s Pt/Pd katalyzátorem, nebo i bez použití katalyzátoru. Aparatura po měření zůstala čistá.

Teploty při kterých bylo dosaženo 10, 50 a 90 % konverze během spalování čistých látek za použití Pt/Pd a Cu/Mn katalyzátorů udává tabulka II.

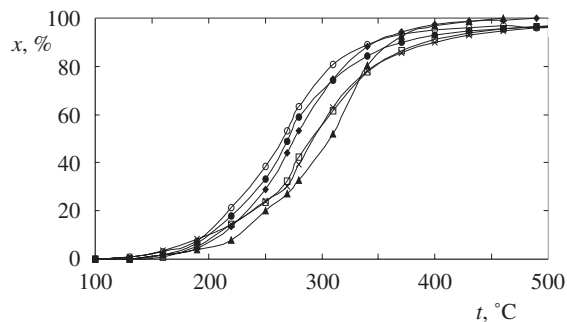
3.2. Spalování připravených směsí

Při testování připravených směsí bez použití katalyzátoru byla nejlépe spalována směs ethanolu a methanolu.

Při spalování směsí na Pt/Pd katalyzátoru se nejlépe chovaly ty, jež obsahovaly toluen. Úplného spálení (100 % konverze) dosáhla směs toluenu s butyl-acetátem při 330 °C. Tato směs v poslední fázi přeměny předčila i připravenou směs z toluenu a acetonu, která se z 90 % přeměnila téměř o 20 °C dříve. Všechny ostatní směsi dosáhly 100 % konverze do teploty 460 °C. Nejhorší se spaloval *n*-heptan s alkoholem, ale oproti spalování čistého *n*-heptanu se již tolik netvořily saze a dehet. Porovnat aktivitu Pt/Pd katalyzátoru při spalování jednotlivých připravených směsí lze z obr. 3.



Obr. 3. Závislost konverze spalování směsí na Pt/Pd katalyzátoru na teplotě: ● toluen + butyl-acetát, ▲ toluen + aceton, □ *n*-heptan + toluen, ◆ alkohol, × *n*-heptan + alkohol



Obr. 4. Závislost konverze spalování komerčních ředidel na Cu/Mn katalyzátoru na teplotě: ○ 6300, ● 6500, ◆ 6000, □ 6001, × 6006, ▲ 6005

Průběh spalování směsí na Cu/Mn katalyzátoru probíhal téměř u všech látek stejně. Nejlépe, s rozdílem 50 °C, se oproti ostatním směsím spalovala směs alkoholu.

3.3. Spalování technických rozpouštědel

Nekatalytické spalování technických rozpouštědel probíhalo lépe než u použitých čistých látek a připravených směsí, nejlépe bylo spalováno ředidlo 6005 a nejhůře 6006.

Velmi vhodné se ukázalo použití Pt/Pd katalyzátoru, s nímž všechna rozpouštědla dosáhla 90 % konverze do teploty 264 °C.

Při spalování ředidel na Cu/Mn katalyzátoru bylo nutné zvýšit teplotu zhruba o 50 °C, aby bylo dosaženo stejných konverzí jako u Pt/Pd katalyzátoru, který byl tedy pro použitá ředidla aktivnější. Průběh spalování všech ředidel byl na oxidickém katalyzátoru (obr. 4) méně strmý než na katalyzátoru ze vzácných kovů, což svědčí o jeho nižší aktivitě.

3.4. Vliv složení spalovaných látek na jejich přeměnu

Při spalování testovaných organických látek bylo zjištěno, že některé látky mohou pozitivně, ale i negativně ovlivnit destrukci jiných látek. Vzájemné ovlivnění spalovaných laboratorně připravených směsí a komerčních ředidel proti příslušné čisté látce, která byla prioritní složkou směsi, ukazuje tabulka III.

Tabulka III

Vzájemné ovlivňování spalovaných směsí či ředidel proti spalované čisté látce při 10, 50 a 90 % konverzi

Čistá látka	Příměs nebo ředidlo	Výsledný efekt na konverzi ^a								
		bez kat.			Pt/Pd			Cu/Mn		
		T ₁₀	T ₅₀	T ₉₀	T ₁₀	T ₅₀	T ₉₀	T ₁₀	T ₅₀	T ₉₀
Toluen	aceton	+	–		+	0	+	+	+	–
	butyl-acetát	–	–		+	+	+	+	+	0
<i>n</i> -Heptan	toluen	–			+	+	+	+	0	0
	alkohol	–			–	–	+	+	+	–
Toluen	6000	+	+		+	0	0	+	+	0
	6001	+	+		+	+	+	+	0	–
	6005	+	+		0	0	+	–	–	–
	6500	+	+		+	0	–	+	+	–
Xylen	6005	+	+	+	+	+	+	–	–	–
	6300	+	+		+	+	–	+	+	–

^a + = zlepšení, – = zhoršení, 0 = neovlivněno, prázdné místo v tabulce = konverze nebyla dosažena

Na základě 90 % konverze spalování organických látek při použití určitého katalyzátoru byla vytvořena řada testovaných látek podle stoupající teploty spalování (klesající aktivita):

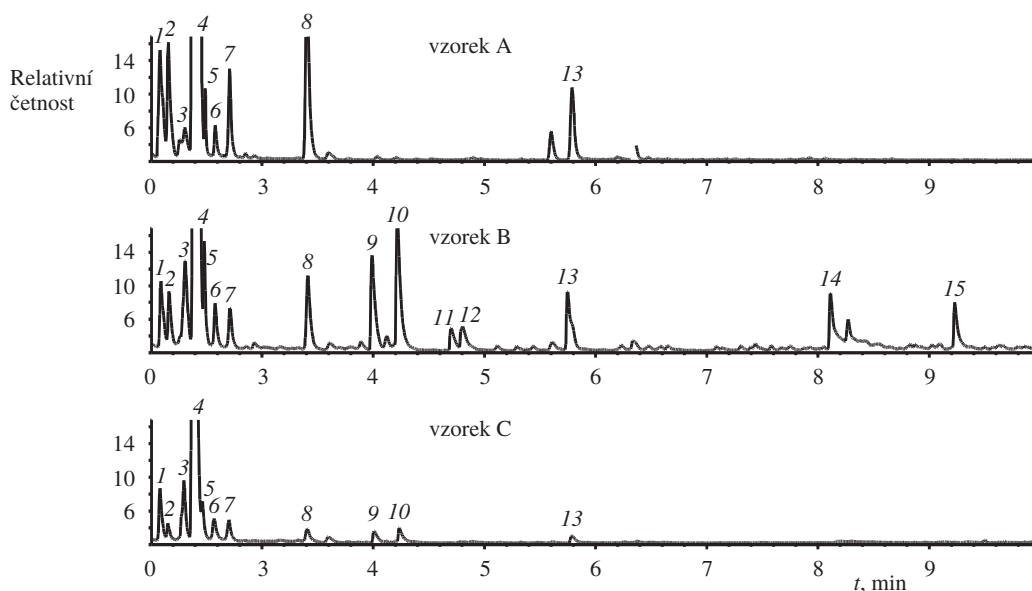
- Pt/Pd katalyzátor – 6005 (při 207 °C) > 6006 > 6001 > směs toluen + aceton > toluen > xylen > 6000 > směs toluen + butyl-acetát > 6300 > směs *n*-heptan + toluen > 6500 > *n*-heptan > směs *n*-heptan + alkohol > butyl-acetát > alkohol > aceton (při 324 °C),
- Cu/Mn katalyzátor – aceton (při 273 °C) > alkohol > butyl-acetát > xylen > 6300 ≡ směs toluen + butyl-acetát ≡ toluen > 6000 > směs toluen + aceton > 6005 > 6500 > 6001 > *n*-heptan > 6006 ≡ směs *n*-heptan + toluen > směs *n*-heptan + alkohol (při 430 °C).

Při měření bylo tedy zjištěno, že aceton, směs alkoholů a butyl-acetát dosáhly na Cu/Mn katalyzátoru 90 % konverze při nižších teplotách než na Pt/Pd katalyzátoru. Ostatní testované látky se lépe spalovaly na Pt/Pd katalyzátoru.

3.5. Složení reakční směsi v průběhu katalytického testu

Při interpretaci výsledků chromatografické analýzy byly sečteny plochy chromatografických pásů všech organických látek nalezených ve vzorku. Pro zjednodušení bylo předpokládáno, že všechny přítomné látky mají stejné odezvy v TIC modu. Celkové množství organických látek na výstupu lze odhadnout z hodnoty konverze pro danou teplotu. Protože v některých případech spalování vznikalo velké množství obtížně identifikovatelných meziproductů přítomných v nízkých koncentracích, bylo rozhodnuto zaměřit se hlavně na látky s obsahem větším než 1 hm.%. Některé nalezené organické látky nepatřily k meziproductům odbourávání a transformace, ale byly již přítomné v původním rozpouštědle (methylcyklohexan, heptan, benzen, ethylbenzen, cyklohexany atd.).

S rostoucí teplotou klesá celkové množství organických



Obr. 5. Záznam chromatografických analýz vzorků plynu ze spalování směsi *n*-heptanu s alkoholem na Cu/Mn katalyzátoru; vzorek A o celkové integrační ploše $9,15 \cdot 10^8$ (odběr při 230–260 °C, 10 litrů), vzorek B o integrační ploše $9,58 \cdot 10^8$ (odběr při 278–318 °C, 10 litrů), vzorek C o integrační ploše $4,01 \cdot 10^8$ (odběr při 560–62 °C, 20 litrů), rel. četnost je na obr. uvedena v hodnotách $\times 10^3$, Identifikované látky – 1: 2-methylhexan + cyklohexan + benzen; 2: 3-methylhexan; 3: 1-propoxypropan + hepten; 4: *n*-heptan; 5: hept-2-en; 6: hepten + oxosloučenina; 7: methylcyklohexan; 8: toluen; 9: 5-ethyl-2,5-dihydrofuran-2-on; 10: alkyltetrahydrofuran; 11: alkyloxiran; 12: alkyloxiran + alkohol; 13: tetrahydrofurfurylalkohol; 14: heptan-2,4-dion; 15: 5-ethyl-5-methyl-2,5-dihydrofuran-2-on

látek na výstupu z reaktoru, což se projevuje snížením plochy chromatografických pásů. V některých případech se s teplotou měnil poměr mezi příměsí a majoritní spalovanou látkou. Tento fakt prokazuje různou stabilitu odlišných typů látek vůči danému katalyzátoru.

Z hlediska tvorby produktů nedokonalého spalování byly nejhorší výsledky naměřeny při spalování *n*-heptanu, zvláště na Cu/Mn katalyzátoru (obr. 5). V tomto případě byla pozorována tvorba značného množství, mnohdy těžko identifikovatelných kyslíkatých sloučenin (alkoholy, aldehydy, ketony, oxirany), které způsobovaly nepříjemný pach.

4. Závěr

Na základě pokusů bylo dokázáno rozdílné chování různých typů látek na klasickém Pt/Pd a oxidovém Cu/Mn katalyzátoru. Dále bylo zjištěno, že aromatické uhlovodíky a komerční ředidla se lépe spalují na kovovém katalyzátoru, kyslíkaté látky naopak na oxidovém katalyzátoru. Nejhorší se ze spalovaných látek choval *n*-heptan, kdy jeho spalováním vznikaly různé meziproducty, saze a dehtovité látky. Měřením byla prokázána možnost sledování vznikajících meziproductů, produktů dokonalého i nedokonalého spalování a jejich úbytek pomocí GC-MS techniky. Analýze předcházela adsorpce na aktivní uhlí s desorpcí rozpouštědlem. Pro studium plyných meziproductů by bylo vhodnější použít termickou desorpci v on-line provedení.

LITERATURA

1. Kuraš M.: *Odpady, jejich využití a zneškodňování*. VŠCHT, Praha 1994.

2. Jiráková K., Morávková L., Círová A., Říčanek M.: Chem. Prum. 5, 136 (1995).
3. Pokorná Š.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 1998.
4. Muchlenov I. P., Dobkinová J. I., Derjužkinová V. I., Sokoro V. J.: *Technologie katalyzátorů*. SNTL, Praha 1985.
5. Koubek J., Kraus M., Schneider P.: *Technická katalýza*, 1. díl. VŠCHT, Praha 1990.
6. Melenová L.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 2000.
7. Barresi A., Baldi G.: Ind. Eng. Chem. Res. 33, 2964 (1994).
8. Rajesh H., Okzan U. S.: Ind. Eng. Chem. Res. 32, 1622 (1993).

J. Malecha, L. Melenová, and S. Skoblja (Department of Gas Manufacture, Coke Chemistry and Atmosphere Protection, Institute of Chemical Technology, Prague): **Catalytic Combustion of Organic Compound Mixtures**

The restriction of emission of volatile organic compounds from industry, production and consumption and solvents is often based on combustion processes. The total combustion of organic mixtures to CO₂ and H₂O at high temperatures increases the costs of the burning. The problem can be partly solved by the use of a suitable catalyst allowing perfect incineration at lower temperatures. The catalyst efficiency is different for various types of organic compounds and depends on the mechanism of reactions occurring on the catalyst surface. The combustions of compound mixtures and commercial thinners were measured and two types of platinum and oxide catalysts were tested. Monitoring of concentration of organic compounds was carried out by continuous recording with a FID detector and by GC-MS analysis of intermediate combustion products.