

## Κατεργασία πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC's) από απαέρια βιομηχανίας παραγωγής χρωμάτων με καταλυτική οξείδωση

Υποψήφιος Διδάκτορας : Τζωρτζάτου Κατερίνα , Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ

Συμβουλευτική Επιτροπή: Ε. Γρηγοροπούλου, Αναπλ.Καθηγήτρια ΕΜΠ (επιβλέπουσα)  
, Κ. Φιλιπόπουλος, Αναπλ. καθηγητής ΕΜΠ ,  
Παπαγιαννάκος , Καθηγητής ΕΜΠ

Ημερομηνία Εναρξης: 2 Νοεμβρίου 2005

### 1. Αντικείμενο και στόχοι

Το αντικείμενο του έργου είναι η μείωση της εκπομπής αέριων ρύπων από παραγωγική διαδικασία που κάνει χρήση διαλυτών, μέσω καταλυτικής οξείδωσης αυτών. Στόχος του έργου είναι η ανάπτυξη καταλυτών και ο σχεδιασμός συστήματος αντιδραστήρων κατάλληλων για ασφαλή και οικονομική αντιρρυπαντική διεργασία, ώστε να καλύπτονται οι απαιτήσεις εκπομπών για προστασία της ατμόσφαιρας. Θα εξετασθούν εμπορικοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται ήδη στην οξείδωση συναφών πτητικών οργανικών ενώσεων, και θα αναπτυχθούν νέοι καταλύτες με στόχο την εκλεκτικότητα της οξείδωσης και την ελαχιστοποίηση της θερμοκρασίας έναρξης ενός αυτοθερμικού συστήματος. Η έρευνα θα επικεντρωθεί στους χρησιμοποιούμενους οργανικούς διαλύτες (ορθοξυλένιο, παραξυλένιο, ακετόνη, αίθυλοβενζόλιο, μέθυλο αίθυλο κετόνη(MEK), τολουόλιο,) για τους οποίους διατίθενται λίγες πληροφορίες περί καταλυτικής οξείδωσης στην αέρια φάση σε χαμηλές συγκεντρώσεις όπως αυτές που αναμένονται στους χώρους του Φορέα Συγχρηματοδότησης.

### 2. Το σημερινό επίπεδο γνώσεων

Πολλές τεχνολογίες έχουν αναπτυχθεί για τη μείωση των ΠΟΕ όπως η θερμική και η καταλυτική οξείδωση. Η θερμική οξείδωση απαιτεί θερμοκρασίες πάνω από 750°C, που μεταφράζεται σε μεγάλο ενεργειακό κόστος και παράγει ανεπιθύμητα προϊόντα (όπως CO και NO<sub>x</sub>) [2, 3]. Αντίθετα η καταλυτική οξείδωση πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για τη μείωση των ΠΟΕ χωρίζονται κυρίως σε δύο κατηγορίες: στα ευγενή μέταλλα (παλλάδιο, πλατίνα) και στα οξειδία βασικών μετάλλων. Γενικά οι καταλύτες από ευγενή μέταλλα έχουν μεγαλύτερη ενεργότητα και εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε δηλητηρίαση [4]. Πιο συγκεκριμένα ο συνδυασμός καταλύτη Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με αντιδραστήρα μεμβράνης οδηγεί σε πλήρη οξείδωση ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες (150-200°C) και υψηλές συγκεντρώσεις (έως 5100 ppm) [5]. Επιπλέον το παλλάδιο σε φορέα ανοξειδωτού χάλυβα δημιουργεί ταπείνωση της θερμοκρασίας έναρξης οξείδωσης του ξυλενίου κατά περίπου 200°C [6, 7]. Παρά το γεγονός ότι τα οξειδία των βασικών μετάλλων είναι λιγότερο ενεργά, έχουν μικρότερο κόστος και επιτρέπουν τη χρήση μεγαλύτερων ποσοτήτων δημιουργώντας έτσι μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια στην κλίνη [8, 9]. Αναλυτικότερα, τα CuO σε φορέα γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, NaHy σε υδροταλκίτη και σε άνθρακα έχουν δείξει πολύ καλή συμπεριφορά και ελάττωση της θερμοκρασίας έναρξης για αύξηση

του περιεχομένου σε χαλκό. Η σύγκριση δε του χαλκού με άλλα μέταλλα όπως Co, Fe, Mn σε φορέα TiO<sub>2</sub> ή Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έδειξε σαφή υπεροχή του χαλκού [1, 10, 11].

### 3. Χρονοδιάγραμμα κυριότερων φάσεων διατριβής

Το χρονοδιάγραμμα των φάσεων αυτής της διατριβής παρουσιάζεται στον Πίνακα 1 . Πιο συγκεκριμένα κάθε φάση περιλαμβάνει τα ακόλουθα:

Φάση 1<sup>η</sup> : Συνεχής και εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση . Μετρήσεις συχνότητας εμφάνισης καθώς και επιπέδων συγκέντρωσης αερίων διαλυτών σε βιομηχανία παρασκευής χρωμάτων

Φάση 2<sup>η</sup> : Παρασκευή και χαρακτηρισμός καταλυτών

Φάση 3<sup>η</sup> : Συγκριτική μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς .

Φάση 4<sup>η</sup> : Ανάπτυξη κινητικού μοντέλου για τις αντιδράσεις οξείδωσης

Φάση 5<sup>η</sup> : Πρόταση λειτουργικού συστήματος

Φάση 6<sup>η</sup> : Συγγραφή διδακτορικής διατριβής

Εξάμηνο	1	2	3	4	5	6
Φάση						
I	■	■	■	■	■	■
II	■	■				
III			■	■		
IV					■	■
V						■
VI						■

### 4. Προόδος κατά το προηγούμενο έτος

Κατά την διάρκεια του περασμένου έτους πραγματοποιήθηκε :

- ανασκόπηση και αφομοίωση της βιβλιογραφίας σε όλα τα σχετικά πεδία έρευνας
- προσαρμογή του ήδη υπάρχοντος εργαστηριακού εξοπλισμού και κατασκευή πρόσθετων εξαρτημάτων για την αναβάθμιση και αυτοματοποίηση της εργαστηριακής μονάδας
- Παρασκευή και χαρακτηρισμός καταλυτών CuO/ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε περιεκτικότητες 6,9% κ.β. , 13,4% κ.β. , 14,2% κ.β. και στις εξής κοκκομετρίες <90 μm , 90-212 μm , 212 – 315 μm
- Πραγματοποίηση εργαστηριακών πειραμάτων καταλυτικής οξείδωσης με καταλύτη 6,9% κ.β. CuO/ γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε κοκκομετρία 212-315 μm σε συνδιασμό με αραιωτικό μέσο (SiO<sub>2</sub> κοκκομετρίας 315- 400 μm) στις παρακάτω ΠΟΕ : ακετόνη , ορθοξυλένιο , αίθυλοβενζόλιο , μεταξυλένιο και τολουόλιο σε συγκεντρώσεις 900 ppmV σε συνολικές παροχές 200 ml/min και 250 ml/min και παροχή O<sub>2</sub> 10% v/v.
- Πραγματοποίηση εργαστηριακών πειραμάτων καταλυτικής οξείδωσης με καταλύτη 6,9% κ.β. CuO/ γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε κοκκομετρία 212-315 μm σε συνδιασμό με αραιωτικό μέσο (SiO<sub>2</sub> κοκκομετρίας 212- 300 μm) στις παρακάτω ΠΟΕ : ακετόνη , ορθοξυλένιο ,

αίθυλοβενζόλιο , μεταξυλένιο και τολουόλιο σε συγκεντρώσεις 900 ppmV σε συνολικές παροχές 100 ml/min και 250 ml/min και παροχή O<sub>2</sub> 10% v/v.

- στ) Πραγματοποίηση εργαστηριακών πειραμάτων καταλυτικής οξειδωσης με καταλύτη 6,9% κ.β. CuO/ γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε κοκκομετρία 212-90 μm σε συνδιασμό με αραιωτικό μέσο (SiO<sub>2</sub> κοκκομετρίας 212- 300 μm) στις παρακάτω ΠΟΕ : ακετόνη , ορθοξυλένιο , αίθυλοβενζόλιο , μεταξυλένιο και τολουόλιο σε συγκεντρώσεις 900 ppmV με συνολική παροχή 250 ml/min και παροχή O<sub>2</sub> 10% v/v.
- ζ) Επεξεργασία των παραπάνω πειραματικών δεδομένων και ανάπτυξη κινητικού μοντέλου

## 5. Συνοπτικά αποτελέσματα

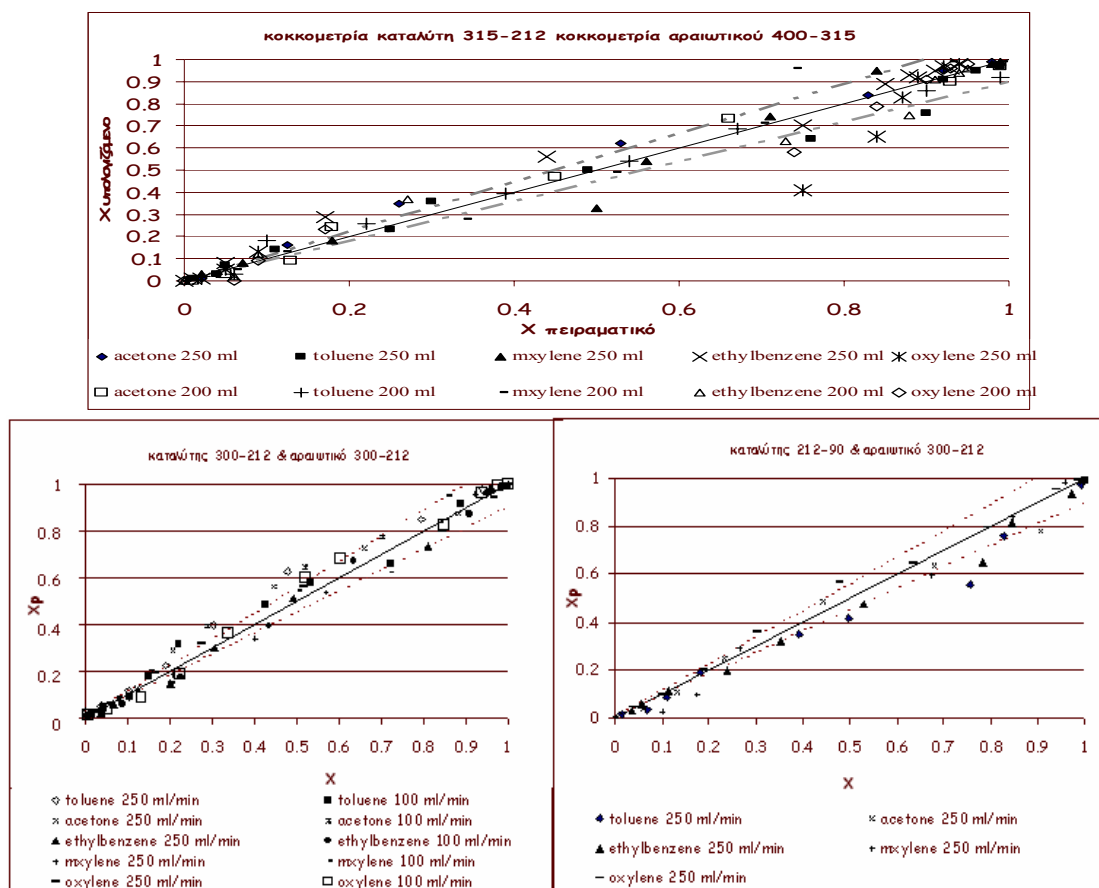
Μετά από επεξεργασία των πειραματικών μετρήσεων, προσδιορίστηκαν η τάξη της αντίδρασης και η ενέργεια ενεργοποίησης για κάθε οργανική ένωση. Αναλυτικότερα έγινε έλεγχος για κινητική νιοστής τάξης του τύπου  $r = k_0 \cdot \exp(-E / RT) \cdot C^n$  και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 1 & 2.

Πτητική οργανική ένωση	Τάξη αντίδρασης n (250 ml/min)	Ενέργεια ενεργοποίησης E (kJ/mol) (250 ml/min)	Τάξη αντίδρασης n (200 ml/min)	Ενέργεια ενεργοποίησης E (kJ/mol) (200 ml/min)
Τολουόλιο	1,3	61,2	1,3	59,5
Ορθοξυλένιο	1,7	141	1,8	142
Μεταξυλένιο	1,2	66,2	1,2	66,2
Ακετόνη	1,2	66,1	1,2	68,2
Αίθυλοβενζόλιο	3,1	137	3,1	137

**Πίνακας 1.** Τάξη και ενέργεια ενεργοποίησης της καταλυτικής οξειδωσης ΠΟΕ με χρήση αραιωτικού κοκκομετρίας 400-315 μm

Πτητική οργανική ένωση	Τάξη αντίδρασης n (250 ml/min) (κοκκομετρία καταλύτη 212-315 μm)	Ενέργεια ενεργοποίησης E (kJ/mol) (250 ml/min) (κοκκομετρία καταλύτη 212-315 μm)	Τάξη αντίδρασης n (100 ml/min) (κοκκομετρία καταλύτη 212-315 μm)	Ενέργεια ενεργοποίησης E (kJ/mol) (100 ml/min) (κοκκομετρία καταλύτη 212-315 μm)	Τάξη αντίδρασης n (250 ml/min) (κοκκομετρία καταλύτη 90-212 μm)	Ενέργεια ενεργοποίησης E (kJ/mol) (250 ml/min) (κοκκομετρία καταλύτη 90-212 μm)
Τολουόλιο	0.7	55.8	1.1	59,5	1.1	71
Ορθοξυλένιο	1.1	75.7	0.9	142	0.7	55.9
Μεταξυλένιο	1.1	56	1.1	66,2	1.6	98.4
Ακετόνη	0.6	59.1	0.8	68,2	0.7	60.
Αίθυλοβενζόλιο	1.1	70.2	1.4	137	0.7	45.9

**Πίνακας 2.** Τάξη και ενέργεια ενεργοποίησης της καταλυτικής οξειδωσης ΠΟΕ με χρήση αραιωτικού κοκκομετρίας 212-300 μm



ΣΧΗΜΑ 1 . Προσομοίωση κινητικής με τα πειραματικά δεδομένα

Συμπεραίνοντας για κοκκομετρία καταλύτη 212-315  $\mu\text{m}$  και κοκκομετρία αραιωτικού 400-315  $\mu\text{m}$  η κινητική νιοστής τάξης δεν φαίνεται να συμφωνεί ικανοποιητικά με όλα τα πειραματικά αποτελέσματα (αποκλίσεις >10%) ενώ ο ρυθμός οξειδωσης φαίνεται να είναι απαλλαγμένος από τα εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας αλλά όχι από τα εσωτερικά. Εν αντιθέσει η προσομοίωση κινητικής των πειραματικών δεδομένων με κοκκομετρίες καταλύτη 90-212  $\mu\text{m}$  και 212-315  $\mu\text{m}$  και κοκκομετρία αραιωτικού 300-212  $\mu\text{m}$  μοιάζουν να έχουν καλύτερα αποτελέσματα ενώ ο ρυθμός οξειδωσης παρουσιάζει εξωτερικά και εσωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας .

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Kim, S.C., 2002. The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide. J. Hazard. Mater. B 91, 285–299.
- [2] Choi, B.S.; Yi, J. Chemical Engineering Journal 76(2) (2000) 103-114
- [3] Donley, E.; Lewandowski, D. Metal Finishing 98(6) (2000) 446-447
- [4] Pope, D.; Walker, D.S.; Moss, R.L. Atmospheric Environment 12(9) (1978) 1921-1927
- [5] Pina, M.P.; Menendez, M.; Santamaria, J. Applied Catalysis B: Environmental 11(1) (1996) L19-L27
- [6] Borko, L.; Schay, Z.; Gucci, L. Applied Catalysis A: General 130(2) (1995) 157-174
- [7] Kiperman, S.L.; Gaidai, N.A.; Nekrasov, N.Y.; Botavina, M.A.; Duisenbaev, Sh.E. Chemical Engineering Science 54 (1999) 4305-4314
- [8] Heyes, C.J., Irwin, J.G., Johnson, H.A., Moss, R.L., 1982. The catalytic oxidation of organic air pollutants part 1. Single metal oxide catalysts. J. Chem. Technol. Biotechnol. 32, 1025–1033.
- [9] Rajesh, H., Ozkan, U.S., 1993. Complete oxidation of ethanol, acetaldehyde and ethanol/methanol mixtures over copper oxide and copper–chromium oxide catalysts. Ind. Eng. Chem. Res. 32 (8), 1622–1630.
- [10] Larsson, P.-O.; Berggren, H.; Andersson, A.; Augustsson, O. Catalysis Today 35(1-2) (1997) 137-144
- [11] Wang, Ch.-H. Chemosphere 55(1) (2004) 11-17