



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

Andrius Tunaitis

**(CeO₂-CuO)/NaX KATALIZATORIAI: SAVYBĖS IR
TAIKYMAS**

Baigiamasis magistro darbas

Vadovas

prof. dr. Saulius Kitrys

Kaunas, 2015

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
FIZIKINĖS IR NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA

TVIRTINU

Katedros vedėja

prof. dr. Ingrida Ancutienė

**(CeO₂-CuO)/NaX KATALIZATORIAI: SAVYBĖS IR
TAIKYMAS**

Baigiamasis magistro darbas

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Darbą atliko

Andrius Tunaitis

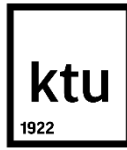
Vadovas

prof. dr. Saulius Kitrys

Recenzentas

lekt. dr. Aurimas Urbutis

Kaunas, 2015



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Andrius Tunaitis

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Baigiamojo darbo „(CeO₂-CuO)/NaX katalizatoriai: savybės ir taikymas“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2015 m. gegužės mėn. 19 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, Andriaus Tunaičio, baigiamasis darbas tema „(CeO₂-CuO)/NaX katalizatoriai: savybės ir taikymas“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

(parašas)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
Prof. E.Valatka

Dekano įsakymas Nr. ST17-F-02-3
2015 m. balandžio mėn. 16 d.

Suderinta:
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros vedėja
prof. dr. Ingrida Ancutienė

2015 m. vasario mėn. 02 d.

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentui (-ei) **Andriui Tunaičiui**

1. Darbo tema: (CeO₂-CuO)/NaX katalizatoriai: savybės ir taikymas
2. Darbo tikslas ir uždaviniai:
 1. Pagaminti užneštinių (CeO₂-CuO)/NaX katalizatorių pavyzdžius, turinčius didelį aktyviųjų komponentų kiekį;
 2. Nustatyti pagamintų katalizatorių sudėtį, aktyviųjų komponentų kiekį katalizatoriuje, granulių stiprį;
 3. Nustatyti (CeO₂-CuO)/NaX katalizatorių aktyvumą benzeno garų visiško oksidavimo reakcijose;
 4. Nustatyti (CeO₂-CuO)/NaX katalizatorių aktyvumą N₂O šalinimo reakcijose;
 5. Įvertinti katalizatorių technologines panaudojimo galimybes.
3. Darbo sudėtinės dalys:
 - 3.1. Įvadas
 - 3.2. Literatūros apžvalga
 - 3.3. Metodinė dalis
 - 3.4. Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas
 - 3.5. Technologinės rekomendacijos
 - 3.6. Išvados
 - 3.7. Literatūros sąrašas
 - 3.8. Priedai
 - 3.9. Grafinė dalis:

Darbo rezultatų paveikslai, schemas.

Užduoties išdavimo data: 2015 m. vasario mėn. 02 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas: 2015 m. gegužės 19 d.

Vadovas: prof. dr. Saulius Kitrys
(vardas, pavardė)
Užduotį gavau: Andrius Tunaitis
(studento vardas, pavardė)

2015-02-02 _____
(parašas, data)
2015-02-02 _____
(parašas, data)

TURINYS

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS	7
LENTELIŲ SĄRAŠAS	8
SANTRAUKA.....	9
SUMMARY.....	10
ĮVADAS	11
1. LITERATŪROS APŽVALGA	13
1.1. CeO ₂ turintys katalizatoriai ir jų savybės	13
1.2. CeO ₂ turinčių katalizatorių naudojimas lakiųjų organinių junginių (LOJ) šalinimo technologijose.....	15
1.2.1. LOJ oksidavimo reakcijos ir mechanizmai.....	16
1.2.2. LOJ šalinimo technologijos	19
1.3. CeO ₂ turintys N ₂ O šalinimo katalizatoriai.....	23
1.3.1. N ₂ O katalizinio šalinimo reakcijos ir mechanizmai	24
1.3.2. N ₂ O kiekio išmetamosiose dujose mažinimo technologijos.....	25
2. METODINĖ DALIS.....	28
2.1. Naudotos medžiagos	28
2.2. Benzeno garų katalizinio oksidavimo tyrimų aparatūra	28
2.3. N ₂ O katalizinio šalinimo tyrimų aparatūra	29
2.4. CO ₂ adsorbcijos rodiklių nustatymo aparatūra	30
2.5. Dujinių terpių sudėties analizė.....	32
2.5.1. Benzeno garų koncentracijos dujinėse terpėse nustatymas	32
2.5.2. N ₂ O koncentracijos dujinėse terpėse nustatymas	33
2.5.3. CO ₂ ir CO koncentracijos dujinėse terpėse nustatymas	34
2.6. Katalizatorių savybių matavimo metodai ir prietaisai	35
2.6.1. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė	35

2.6.2. Rentgeno spinduliuotės fluorescensinė analizė	35
2.6.3. Optinė mikroskopija	35
2.6.4. Granulių stiprio matavimas.....	35
3. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	36
3.1. (CeO ₂ -CuO)/NaX katalizatorių gamyba.....	36
3.2. (CeO ₂ -CuO)/NaX katalizatorių savybės.....	36
3.3. (CeO ₂ -CuO)/NaX katalizatorių aktyvumas benzeno garų oksidavimo oro deguonimi reakcijose.....	39
3.4. (CeO ₂ -CuO)/NaX katalizatorių aktyvumas N ₂ O šalinimo reakcijose	43
3.5. (CeO ₂ -CuO)/NaX katalizatorių talpa CO ₂ adsorbcijos atžvilgiu.....	47
4. TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS	50
4.1. (CeO ₂ -CuO)/NaX katalizatorių panaudojimo technologinės rekomendacijos benzeno garų kataliziniam oksidavimui dujinėse išlakose	50
4.2. (CeO ₂ -CuO)/NaX katalizatorių naudojimo N ₂ O kataliziniam šalinimui technologinės rekomendacijos.....	53
IŠVADOS	55
LITERATŪROS SĄRAŠAS	56
CV.....	59
PRIEDAI.....	60

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1.1 pav. Heterogeninių katalizinių reakcijų mechanizmai.....	17
2.1 pav. Benzeno garų katalizinio oksidavimo tyrimų aparatūra	29
2.2 pav. N ₂ O katalizinio šalinimo tyrimų aparatūra	30
2.3 pav. CO ₂ adsorbcijos tyrimų aparatūra	31
2.4 pav. Tipinė CO ₂ adsorbcijos ceolitu NaX diferencinė kinetinė kreivė.....	31
2.5 pav. Benzeno garų koncentracijos gradavimo grafikas	32
2.6 pav. Tipinės benzeno garų chromatogramos ir masių spektrai.....	33
2.7 pav. Tipinė chromatograma su N ₂ O dujų mišinyje.....	34
3.1 pav. Katalizatorių rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatai	37
3.2 pav. Katalizatorių paviršiaus ir skerspjūvio nuotraukos	38
3.3 pav. Pradinio dujų mišinio chromatograma ir masių spektras.....	40
3.4 pav. Benzeno garų dujose po oksidavimo reaktoriaus smailė ir masių spektras	41
3.5 pav. Benzeno garų oksidavimo laipsnio (α) priklausomybė nuo temperatūros.....	41
3.6 pav. Katalizatorių po benzeno garų oksidavimo eksperimento rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatai	43
3.7 pav. Būdingos N ₂ O smailės ir jų plotai.....	44
3.8 pav. N ₂ O katalizinio šalinimo sureagavimo laipsnio priklausomybė nuo temperatūros	44
3.9 pav. N ₂ O sureagavimo laipsnio priklausomybė nuo O ₂ koncentracijos valomosiose dujose skirtingose temperatūrose.....	46
3.10 pav. Katalizatorių po N ₂ O šalinimo eksperimento rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatai	46
3.11 pav. Ceolito NaX paviršiuje adsorbuoto CO ₂ kiekio (ΣX) kinetinės kreivės	47
3.12 pav. III katalizatoriaus paviršiuje adsorbuoto CO ₂ kiekio (ΣX) kinetinės kreivės	48
3.13 pav. III katalizatoriaus CO ₂ adsorbcijos diferencinė kinetinė kreivė.....	49
4.1 pav. Benzeno garų katalizinio oksidavimo viename reaktoriuje principinė schema	50
4.2 pav. Nekoncentruotos azoto rūgšties gamybos agregato UKL 7 NH ₃ oksidavimo į NO kontaktinis aparatas	54

LENTELIŲ SĄRAŠAS

2.1 lentelė. Analizatorių TESTO 445 parametrai	34
3.1 lentelė. Katalizatorių sudėtys	36
3.2 lentelė. Ceolito ir katalizatorių granulių stiprio tyrimo rezultatai	39
3.3 lentelė. Benzeno garų katalizinio oksidavimo reakcijos tyrimo duomenys.....	42
4.1 lentelė. Šilumos kiekių Q_1 , Q_2 ir ΔQ_{21} priklausomybė nuo benzeno garų koncentracijos valomajame ore	51
4.2 lentelė. Poreakcinių dujų temperatūros T_3 , oksidavimo reakcijos šilumos ir rekuperaciniame šilumokaityje suteikiamo šilumos kiekio priklausomybė nuo benzeno garų koncentracijos valomajame oro sraute	52
4.3 lentelė. Šilumos mainų paviršiaus ploto priklausomybė nuo benzeno garų koncentracijos pradiniame valomajame ore	53

Tunaitis, A. (CeO₂-CuO)/NaX katalizatoriai: savybės ir taikymas. *Magistro* baigiamasis darbas / vadovas prof. dr. Saulius Kitrys; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, fizikinės ir neorganinės chemijos katedra.

Kaunas, 2015. 61 psl.

SANTRAUKA

Šio tiriamojo darbo tikslas – ištirti (CeO₂-CuO)/NaX katalizatorių savybes ir įvertinti jų pritaikymą. Šie katalizatoriai turi daugybę galimų panaudojimo būdų, šiame darbe tirtos dvi perspektyvios (CeO₂-CuO)/NaX katalizatorių panaudojimo sritys: katalizinis benzeno garų oksidavimas ir N₂O šalinimas. Šie du procesai yra aktualūs, nes sprendžia aplinkos apsaugos problemas. Tyrimo metu buvo pagaminti trys skirtingos sudėties užneštiniai (CeO₂-CuO)/NaX katalizatoriai, turintys didelius aktyvaus komponento kiekius. Esant 400 °C temperatūrai, benzeno garų sureagavimo laipsniai priklausomai nuo katalizatoriaus sudėties buvo atitinkamai: 6,52 % CeO₂ ir 15,3 % CuO – 94,2 %; 16,2 % CeO₂ ir 8,85 % CuO – 94 %; 23,2 % CeO₂ ir 3,62 % CuO – 93 %. 561 °C temperatūroje katalizatorius, turintis 6,52 % CeO₂ ir 15,3 % CuO, pasiekė 97,98 % N₂O šalinimo laipsnį, 16,2 % CeO₂ ir 8,85 % CuO turintis katalizatorius – 99,2 % N₂O šalinimo laipsnį, o 23,2 % CeO₂ ir 3,62 % CuO turintis katalizatorius – 83,5 %. Nustatyta, kad abiejuose procesuose geriausiai dirba katalizatorius, turintis 6,52 % CeO₂ ir 15,3 % CuO. Toliau buvo pasiūlytos geriausio katalizatoriaus technologinės rekomendacijos benzeno garų oksidavimo ir N₂O šalinimo procesams. Darbo rezultatai apibendrinti 5 išvadomis.

Tunaitis, A. (CeO₂-CuO)/NaX catalysts: properties and application. *Master's thesis* / supervisor prof. dr. Saulius Kitrys; Kaunas university of technology, Faculty of chemical technology, Department of physical and inorganic chemistry.

Kaunas, 2015. 61 p.

SUMMARY

The object of this research work – (CeO₂-CuO)/NaX catalyst properties and their application. These catalysts have many potential areas of use, this work tested two promising (CeO₂-CuO)/NaX catalyst uses: catalytic oxidation of benzene and catalytic N₂O decomposition. These two processes are important because they solve environmental problems. Three different composition impregnated (CeO₂-CuO)/NaX catalysts containing large quantities of active component were produced. At 400 °C 6,52 % CeO₂ and 15,3 % CuO containing catalyst reached 94,2 % benzene conversion; 16,2 % CeO₂ and 8,85 % CuO containing catalyst reached 94 % conversion; 23,2 % CeO₂ and 3,62 % CuO containing catalyst reached 93 % benzene conversion. At 561 °C catalyst with 6,52 % CeO₂ and 15,3 % CuO reached 97,98 % N₂O conversion; catalyst with 16,2 % CeO₂ and 8,85 % CuO reached 99,2 % N₂O conversion; catalyst with 23,2 % CeO₂ and 3,62 % CuO reached 83,5 % N₂O conversion. Based on the results it was concluded that catalyst containing 6,52 % CeO₂ and 15,3 % CuO performs best in both processes. Technology recommendations using the best catalyst for benzene oxidation and N₂O decomposition were proposed. Finally the results were summarized in 5 conclusions.

IVADAS

Temos aktualumas. Cerio oksido turintys katalizatoriai yra laikomi labai perspektyviais dėl daugybės galimų jų panaudojimo sričių ir naudingų savybių gausos. Šie katalizatoriai yra naudojami įvairių medžiagų hidrinimo, dehidrinimo, polimerizacijos, izomerizacijos, oksidacijos ir kituose procesuose. Cerio priedas didina katalizatorių aktyvumą įvairiais būdais: padidina katalizatorių paviršiaus plotą, atrankumą, kitų metalų dispersiškumą katalizatoriuje, skatina deguonies mobilumą ir kita.

Viena iš perspektyvių cerio oksido turinčių katalizatorių naudojimo sričių – lakiųjų organinių junginių (LOJ) oksidavimas į CO_2 ir H_2O garus. LOJ yra kenksmingi žmonių sveikatai ir patekę į atmosferą neigiamai veikia oro kokybę. Dėl šių priežasčių LOJ emisijos yra griežtai kontroliuojamos. Taigi LOJ šalinimo technologijos yra labai svarbios aplinkosaugos atžvilgiu. Cerio oksido priedas LOJ oksidavimo katalizatoriams suteikia daug teigiamų savybių, padidinančių bendrą katalizatorių aktyvumą.

Dar viena galima cerio oksido turinčių katalizatorių panaudojimo sritis – azoto(I) oksido (N_2O) katalizinis šalinimas. Azoto(I) oksidas – šiltnamio efektą sukeliančios dujos. N_2O atmosferoje sulaiko šilumą apie 310 kartų geriau nei CO_2 . Jų gyvavimo laikas yra apie 120 metų. Dėl šių priežasčių N_2O emisijos – aktuali aplinkos apsaugos problema ir yra vykdoma griežta šių dujų emisijų kontrolė. Vienas iš azoto(I) oksido emisijų mažinimo būdų – katalizinis šalinimas. Šiam procesui yra naudojami įvairių metalų katalizatoriai. Šių katalizatorių sudėtyje dažnai naudojamas cerio oksido priedas.

Šio **darbo tikslas** – pagaminti $(\text{CeO}_2\text{-CuO})/\text{NaX}$ katalizatorius, ištirti jų savybes, nustatyti jų aktyvumą benzeno garų oksidavimo ir N_2O šalinimo reakcijose ir pateikti technologines panaudojimo rekomendacijas. Darbo tikslui pasiekti reikėjo išspręsti šias **užduotis**:

1. Pagaminti užneštinių $(\text{CeO}_2\text{-CuO})/\text{NaX}$ katalizatorių pavyzdžius, turinčius didelį aktyviųjų komponentų kiekį.
2. Nustatyti pagamintų katalizatorių sudėtį, aktyviųjų komponentų kiekį katalizatoriuje, granuliu stiprį.
3. Nustatyti $(\text{CeO}_2\text{-CuO})/\text{NaX}$ katalizatorių aktyvumą benzeno garų visiško oksidavimo reakcijose.
4. Nustatyti $(\text{CeO}_2\text{-CuO})/\text{NaX}$ katalizatorių aktyvumą N_2O šalinimo reakcijose.
5. Įvertinti katalizatorių technologines panaudojimo galimybes.

Mokslinis naujumas ir praktinė reikšmė. Eksperimentiškai nustatytas $(\text{CeO}_2\text{-CuO})/\text{NaX}$ katalizatorių su dideliu aktyviųjų komponentų kiekiu aktyvumas bei atrankumas benzeno garų

oksidavimo ir N₂O katalizinio šalinimo reakcijose. Įvertintas jų tinkamumas benzeno ir N₂O priemaišų pramonės išlakose šalinimui.

Darbo apimtis. Baigiamąjį darbą sudaro įvadas, literatūros apžvalga, metodinė dalis, tyrimo rezultatai ir jų aptarimas, technologinės rekomendacijos, išvados, 36 šaltinių literatūros sąrašas ir priedai. Darbo apimtis – 61 puslapis, kuriuose yra 7 lentelės, 23 paveikslai ir 3 priedai.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. CeO₂ turintys katalizatoriai ir jų savybės

Cerio iš visų retųjų žemės elementų yra gausiausiai. Beveik 50 % visų prieinamų retųjų žemės elementų žaliavų, yra sudarytos iš cerio oksido. Ceris yra vienintelis iš retųjų žemės elementų, kurį galima lengvai atskirti iš jų mišinio, taikant paprastus cheminius metodus. Ceris yra atskiriamas nuo kitų retųjų žemės elementų, oksiduojant tirpalus, gautus iš monacito ir kitų mineralų. Oksidatoriumi gali būti vandenilio peroksidas, hipochloritas, atmosferos deguonis arba gali būti taikoma anodinė oksidacija. Ceris nusėda kaip cerio(IV) oksido hidratas. Pavyzdžiui cerio(III) ir kitų retųjų žemės elementų oksidų hidratas yra išdžiovinamas ir oksiduojamas oru iki cerio(IV) oksido hidrato. Oksiduotas hidratas tada yra ištirpinamas azoto rūgštyje ir susidaręs tirpalas yra lėtai neutralizuojamas. Cerio(IV) oksido hidratas surenkamas filtruojant. Pradiniame lantanoidų oksidų mišinyje, 45–50 % yra CeO₂. Taikant oksidavimą pasiekama 95 % cerio oksido koncentracija produkte.

Taikant kitokį procesą žaliavinė rūda sukonzentruojama, sukepama ir ceris oksiduojamas oro deguonimi. Sukepta medžiaga yra apdorojama druskos rūgštimi, siekiant atskirti lantaną, neodimį, prazeodimį ir kitus lantanoidus. Tada pH palaikomas iki 4 ir filtracijos būdu surenkamos gausiai cerio (~90%) turinčios nuosėdos. Ši medžiaga turi didelį fluorido kiekį ir blogą tirpumą. Norint gauti tirpias cerio druskas, šią medžiagą toliau reikia apdoroti sieros rūgštimi arba natrio šarmu.

Cerio druskos iš retųjų žemės elementų turinčių tirpalų yra išgaunamos, taikant skystis – skystis ekstrakciją. Ceris gali būti ekstrahuotas cerio(IV) nitrato kompleksu, iš cerio nitrato – azoto rūgšties tirpalo, tributil fosfatu. Tada šis kompleksas atskiriamas nuo trivalenčių lantanoidų, kurie sudaro mažiau stabilius nitratų kompleksus. Tokiu būdu galima lengvai pasiekti 99,99 % grynumą.

Ceris, kaip ir kiti cheminiai elementai, turi daug panaudojimo būdų. Jo junginiai gali būti naudojami poliravimo medžiagose, stiklo gamyboje, elektrodų, dažų, lakų sudėtyse. Cerio junginiai gali būti naudojami kaip priedai kurui. Taip pat ceris įeina į daugelio įvairių procesų katalizatorių sudėtį [1].

Cerio junginiai, naudojami kaip silikonų priedai, padidina jų terminį stabilumą. Taip pat cerio(IV) oksidas yra naudojamas kaip katalizatorius savaime išsivalančiose orkaitėse.

Ceris yra naudojamas daugelio katalizatorių sudėtyje. Pagrindinės sritys: amoniako sintezė, hidrinimas, dehidrinimas, polimerizacija, izomerizacija, oksidacija, emisijų kontrolė, automobilių katalizatoriai.

Automobilių katalizatoriai dažniausiai yra dviejų tipų: dviejų reakcijų ir trijų reakcijų. Pirmieji oksiduoja anglies monoksidą į anglies dioksidą ir nesudegusius angliavandenilius į CO₂ ir H₂O. Trijų reakcijų katalizatoriai be išvardintų reakcijų taip pat redukuoja azoto oksidus į azotą ir deguonį. Šios reakcijos pavaizduotos (1.1–1.4 reakcijų lygtyse).



Šiuose katalizatoriuose esantis CeO₂ kartu su ZrO₂ padidina struktūrinių defektų kiekį. Tokiu būdu pakyla Ce³⁺/Ce santykis ir deguonis pasidaro judresnis. Taip padaugėja deguonies vakansijų ir labiau išsibalansuoja katalizatoriaus paviršiaus krūviai. Šių pokyčių rezultatas – pagerinta NO konversija (90% NO sureagavimo laipsnis pasiekiamas 174 °C temperatūroje), o tai padaro bendrą katalizatoriaus veikimą dar geresnį [2].

Amoniakos sintezės katalizatoriuose ceris yra naudojamas kaip promotorius. Karolewska su bendraautorais nustatė, kad ceriu promotuotų katalizatorių aktyvumas yra didesnis nei tokių pačių, bet neturinčių cerio katalizatorių. Tyrimų metu buvo naudotas 0,074 mmol/g C+Co cerio priedas. Taip pat pastebėta, kad katalizatorių, turinčių cerio, naudojimas padidina amoniako koncentraciją poreakcinėse dujose [3].

Cerio turintys katalizatoriai yra naudojami įvairių medžiagų hidrinimo reakcijose. Tokios medžiagos gali būti alkoholiai, aldehidai, CO₂, acetilenas, fenolis ir kitos.

Alkoholių hidrinimo reakcijos katalizatoriuje ceris yra naudojamas kaip promotuojantis priedas. Li su kolegomis tyrė šios reakcijos Ni-B katalizatorius ir naudojo cerio priedą. Buvo nustatyta, kad Ce padidina katalizatoriaus paviršiaus plotą, o taip pat aktyvuoja ryšį anglis – deguonis. Ni-B katalizatoriaus paviršiaus plotas, pridėjus cerio, padidėjo nuo 20,7 m²/g iki 25,7 m²/g, o kai kurių katalizatorių atveju – net iki 51,1 m²/g. Tokiu būdu padidinamas bendras katalizatoriaus aktyvumas [4].

Aldehidų hidrinimo reakcijoje cerio priedas padidina katalizatoriaus atrankumą [5]. Benzono hidrinimo reakcijoje cerio priedas pagerino katalizatoriaus hidrofiliškumą, o tai lėmė padidėjusį atrankumą [6]. Fenolio hidrinimo reakcijoje cerio pridėjimas padidina katalizatoriaus atrankumą ir aktyvumą, taip pat, katalizatoriaus deaktyvacija pasireiškia 5 kartus lėčiau [7]. Anglies dioksido hidrinimo į metanolį reakcijoje cerio priedas sumažina redukcijos temperatūrą ir padidina vario dispersiją [8].

Ceris taip pat naudojamas kaip promotorius įvairių medžiagų dehidrinimo reakcijose. Ceris naudojamas kaip priedas propano dehidrinimo į propileną reakcijoje. Ce naudojimas katalizatoriui suteikia stabilumo aukštose temperatūrose. Yu su kolegomis nustatė, kad naudojant cerio ir alavo priedą, katalizatorius tampa atsparesnis anglies susidarymui. Jų tirtas platinos katalizatorius tyrimų metu išskyrė 5,3 mg anglies vienam gramui katalizatoriaus, o promotuotas ceriu ir alavu – 1,6 mg C/g katalizatoriaus. Tai galima sieti su nešiklio struktūros stabilizavimu [9]. Etilbenzeno dehidrinimo reakcijoje cerio priedas padidino V_2O_5 katalizatoriaus aktyvumą [10].

Cerio oksidas yra naudojamas įvairių medžiagų oksidavimo reakcijose. Tokios medžiagos: NO, CO, toluenas, benzenas ir kitos.

Prie NO oksidavimo katalizatoriaus pridėjus cerio oksido, įvyksta jo ir kobalto oksido sąveika, dėl to pagerėja deguonies mobilumas ir katalizatoriaus aktyvumas [11].

Tolueno oksidavimo reakcijoje yra pastebima naudinga cerio ir kobalto oksidų sąveika. Dėl jos geriau disperguojasi oksidai binarinėje katalizatoriaus sistemoje. Taip padidėja katalizatoriaus paviršiaus plotas ir jis lengviau redukuojasi. Dėl visų šių priežasčių didėja katalizatoriaus aktyvumas ir pilnas tolueno suoksidavimas gali būti pasiektas net 251 °C temperatūroje [12].

1.2. CeO_2 turinčių katalizatorių naudojimas lakiųjų organinių junginių (LOJ) šalinimo technologijose

Lakūs organiniai junginiai – tai organinės cheminės medžiagos, kurios turi aukštą garų slėgį, esant normalioms sąlygoms. Šių junginių garų slėgis yra aukštas dėl žemos virimo temperatūros. Dėl šios priežasties didelis kiekis molekulių garuoja arba sublimuojasi iš skystos ar kietos fazės ir patenka į aplinkos orą.

Yra daugybė lakiųjų organinių junginių šaltinių. LOJ galima rasti dažuose, oro gaivikliuose, spausdinimo reikmenyse, cheminio valymo medžiagose, tirpikliuose, aerozoliuose, klijuose, valymo chemikaluose ir daug kitur [13].

Vienas iš pagrindinių LOJ yra benzenas. Šiandien benzenas yra gaminamas daugiausiai iš naftos. Dėl plataus jo panaudojimo benzenas JAV yra tarp 20 chemikalų, kurių yra pagaminama daugiausiai. Pramonėje benzenas naudojamas tokiems chemikalams kaip stirenas, kumenas, cikloheksanas gauti. Iš jo taip pat gaminami tepalai, gumos, dažai, plovikliai, vaistai ir pesticidai.

Natūraliai aplinkoje benzenas atsiranda išmetamose dujose iš vulkanų ir miško gaisrų. Šio aromatinio angliavandenilio taip pat yra naftos žaliavoje.

Benzenas – bespalvis skystis, turintis salstelnantį kvapą. Jis greitai išgaruoja ore ir šiek tiek tirpsta vandenyje. Taip pat benzenas yra labai degus. Dauguma žmonių benzeną pradeda užuosti nuo 60 ppm (milijoninės dalys), o atpažinti nuo 100 ppm. Benzenas yra aptinkamas ore, vandenyje ir dirvožemyje. Šis aromatinis angliavandenilis atsiranda tiek iš natūralių šaltinių, tiek iš pramonės.

Benzeno poveikio sveikatai pobūdis ir padarinių sunkumas priklauso nuo kelių faktorių. Tai nulemia benzeno kiekis, kuriuo yra veikiamas žmogus, ir to veikimo trukmė. Trumpalaikis poveikis (5–10 minučių) didelėmis benzeno koncentracijomis ore (10000–20000 ppm) gali lemti žmogaus mirtį. Žemesnės koncentracijos (700–3000 ppm) trumpalaikis poveikis gali sukelti mieguistumą, galvos svaigimą, širdies pulso paspartėjimą, galvos skausmą, drebulį ar sąmonės praradimą. Dažniausiai šie simptomai praeina, kai žmogus nebėra veikiamas benzeno garais ir pradeda kvėpuoti grynu oru [14].

Suvalgius maisto ar išgėrus skysčio, turinčio didelį kiekį benzeno, žmogus gali pradėti vemti, jausti galvos svaigimą, mieguistumą, jam gali prasidėti traukuliai. Sunkiais atvejais tai gali sukelti komą ar mirtį. Benzenui patekus ant odos, jis gali sukelti paraudimą ar opą, o patekus į akis – dirginimą ar ragenos pažeidimus.

Ilgalaikis benzeno poveikis gali sukelti įvairias su krauju susijusias problemas. Sunkesniais atvejais žmogus gali susirgti leukemija. Taip pat benzenas kenkia nėščiosioms ir yra žalingas vaisingumui [14].

1.2.1. LOJ oksidavimo reakcijos ir mechanizmai

Lakiųjų organinių junginių oksidacijos reakcijoms pradėti reikia tam tikros aktyvacijos energijos. Šios energijos dydis priklauso nuo ryšių tarp anglies ir vandenilio atomų stiprumo. Tai reiškia, kad reikiamos reakcijos temperatūros kinta priklausomai nuo LOJ prigimties.

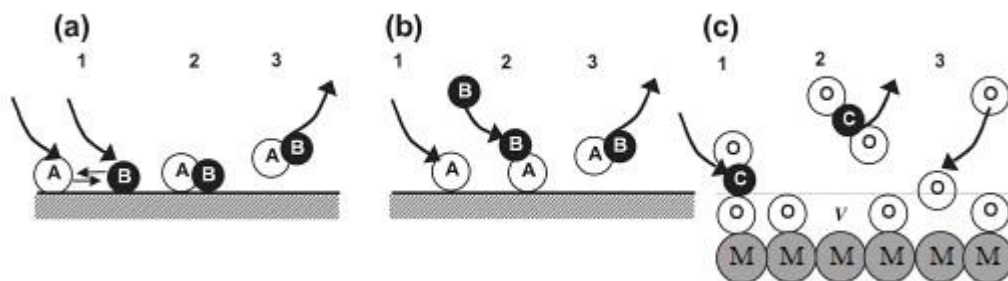
Terminės oksidacijos reakcijos prasideda pasiekus apie 600 °C temperatūrą. Iš pradžių reakcijos greitis didėja lėtai, pasiekus 800 °C temperatūrą – greitis stipriai didėja. Kuo didesnė temperatūra, tuo efektyviau ir greičiau vyksta oksidacijos reakcija. Terminės LOJ oksidacijos reakcijos maksimali temperatūra yra limituojama dėl susidarančių azoto oksidų (NO_x). Kuo aukštesnė temperatūra, tuo stipriau reaguoja azotas ir deguonis, esantis ore. Dėl to proceso temperatūra turi būti laikoma kuo mažesnė. Tokiu atveju turi būti didinamas išbuvimo reaktoriuje laikas. CO kiekio didėjimas poreakiniame mišinyje yra pirmasis nepilnos angliavandenilių oksidacijos ženklas [15].

Katalizatorius ženkliai sumažina aktyvacijos energiją, reikalingą oksidacijos reakcijai. Reakcijos prasideda nuo 150 °C ir greitėja iki 300 °C. Po to reakcijos greitis lėtai didėja iki 800 °C. Katalizinę reakciją galima suskirstyti į stadijas:

1. Reagentų difuzija iš terpės per išorinį katalizatoriaus sluoksnį;
2. Reagentų difuzija katalizatoriaus porose, kuriose yra išsidėstę aktyvieji centrai;
3. Reagentų adsorbicija ant aktyviųjų centrų;
4. Paviršiuje vykstanti reakcija;
5. Susidariusių produktų desorbicija;
6. Produktų difuzija katalizatoriaus porose;
7. Produktų difuzija į terpę.

Visos šios stadijos vyksta vienu metu. Lėčiausia stadija limituoja proceso greitį. 1 ir 7 stadijos gali būti pagreitintos, padarant srautą turbulentinu. Reaguojančių medžiagų virsmas į produktus (3–5 stadijos) priklauso nuo temperatūros. 2 ir 6 stadijos, difuzija porose, priklauso nuo porų skersmens, didesnės poros lemia geresnę difuziją [16].

Heterogeninės katalizinės reakcijos, idealiai, gali vykti pagal vieną iš trijų mechanizmų: Langmuir-Hinshelwood, Eley-Rideal arba Mars-van Krevelen. Šių mechanizmų schemas parodytos 1.1 paveiksle.



1.1 pav. Heterogeninių katalizinių reakcijų mechanizmai: a – Langmuir-Hinshelwood; b – Eley-Rideal; c – Mars-van Krevelen; A ir B – reaguojančios medžiagos; AB – reakcijos produktas

Pagal Langmuir-Hinshelwood mechanizmą katalizatoriaus paviršiuje adsorbuojasi abu reakcijoje dalyvaujantys komponentai, jie sureaguoja ir desorbuojasi. Šios reakcijos gali būti aprašomos 1.5–1.8 lygtimis.





Pagal Eley-Rideal mechanizmą ant katalizatoriaus paviršiaus adsorbuojasi vienas komponentas, o reakcija vyksta tarp adsorbuoto ir dujinėje fazėje esančio komponento. Toliau vyksta susidariusio produkto desorbicija nuo paviršiaus. Šie vyksmai aprašomi 1.9–1.11 lygtimis.



Mars-van Krevelen mechanizmas dažniausiai taikomas oksidavimo reakcijoms. Remiantis šiuo mechanizmu deguonies šaltinis yra metalo oksido kristalo gardelė. Manoma, kad procesą sudaro redokso ciklo stadijos, parodytos 1.12–1.13 lygtyse.



Šiose lygtyse r-kat ir o-kat atitinka redukuotas ir oksiduotas katalizatoriaus sritis. LOJ oksidavimo reakcijos greitis r_{LOJ} pagal Langmuir-Hinshelwood, Eley-Rideal ir Mars-van Krevelen mechanizmus yra atitinkamai:

$$r_{LOJ} = \frac{k p_{O_2} p_{LOJ}}{(1 + K_{O_2} p_{O_2}) + (1 + K_{LOJ} p_{LOJ})} \quad (1.14)$$

$$r_{LOJ} = \frac{k K_{O_2} p_{O_2} p_{LOJ}}{1 + K_{O_2} p_{O_2}} \quad (1.15)$$

$$r_{LOJ} = \frac{k_1 k_2 p_{O_2} p_{LOJ}}{k_1 p_{O_2} + \nu k_2 p_{LOJ}} \quad (1.16)$$

čia: k , k_1 ir k_2 – reakcijos greičio konstantos; p_{O_2} ir p_{LOJ} – deguonies ir LOJ slėgis, Pa; K_{O_2} ir K_{LOJ} – deguonies ir LOJ adsorbicijos pusiausvyros koeficientai; ν – oksidavimo reakcijos stochiometrinis koeficientas, nusakantis deguonies kiekį, reikalingą suoksiduoti vienam moliui LOJ.

CeO₂-CuO katalizatorių veikimą LOJ oksidavimo reakcijose skirtingi autoriai aprašo nevienodais mechanizmais. Todėl dar nėra aišku, koks yra tikslus šio katalizatoriaus veikimo mechanizmas [16].

1.2.2. LOJ šalinimo technologijos

Yra daugybė LOJ šalinimo metodų. LOJ gali būti valomi adsorbcijos, koncentravimo, kondensavimo, biofiltracijos, membraninės separacijos, terminės oksidacijos, katalizinės oksidacijos ir kitais būdais [17].

LOJ šalinimui taikant adsorbciją, sistemos parametrai priklauso nuo LOJ cheminių savybių, fizikinių adsorbento savybių ir įeinančių dujų temperatūros, slėgio bei srauto. Fizikinė adsorbcija yra egzoterminis procesas, kuris efektyviai vyksta siaurame temperatūrų ir slėgio tarpe.

Tipinėje adsorbcijos schemoje valomos dujos prieš adsorberį yra tiekiamos per filtrus. Tokiu būdu yra apsaugoma nuo suodžių, dervų ir kitų dalelių pernešimo. Dujos yra ataušinamos, siekiant palaikyti optimalią temperatūrą bei išvengti angliavandenilių polimerizacijos. Kai įkrova prisotinama, LOJ turinčių dujų tiekimas nutraukiamas. Regeneracija vykdoma, keliant temperatūrą arba vakuuojant. Įvykus desorbcijai, įkrova ataušinama ir išdžiovinama prapučiant oru. Desorbavę garai yra tiekiami į kondensatorių ar distiliacijos koloną. Adsorbentas yra periodiškai pakeičiamas, nes, bėgant laikui, mažėja jo adsorbcinė talpa. Pramoninėse sistemose dažnai naudojami adsorbentai yra aktyvinta anglis, ceolitai ir polimeriniai adsorbentai [17].

Koncentravimo metodas yra skirtas mažos LOJ koncentracijos dujoms valyti. Šis metodas skirtas pakelti LOJ koncentraciją dujose, kad po to būtų galima taikyti labiau ekonomiškai apsimokantį būdą. Šis procesas yra vykdomas rotorinėse karuselėse. Vienu metu vienoje dalyje vyksta adsorbcija, o kitoje – regeneracija. Šiuo metodu koncentraciją galima padidinti 1000 kartų. Naudojant koncentratorius sutaupoma vietos ir galima pasiekti 90–98 % išvalymą [17].

Medžiagų atskyrimą, vykdant kondensaciją, galima atlikti didinant slėgį (kompresinė kondensacija) arba žeminant temperatūrą, esant pastoviam slėgiui (kondensacija šaldant). Dažniausiai pramonėje yra taikoma pastaroji. LOJ pradeda kondensuotis tada, kai jo dalinis slėgis yra lygus jo garų slėgiui. Pagrindinė reikalinga įranga: kondensatorius, šaldymo įrenginys ir papildomi aparatai. Kondensavimas labai tinka mažiems srautams, kurių koncentracija didelė (>2500 ppm). Jei LOJ turi aukštą užšalimo temperatūrą ant kondensatoriaus sienelių gali užšalti komponento dalelės. Tai sumažina šilumos perdavimą ir taip mažėja šalinimo efektyvumas [17].

Dar vienas LOJ šalinimo metodas – biofiltracija. Esminis biofiltracijos komponentas yra biofilto įkrova, kuri yra sudaryta iš natūralių medžiagų (komposto, dirvožemio, žievės) ir palaikoma drėgna vandens purkštukais. Drėgmės kiekis yra labai svarbus parametras šiam procesui, nes biofiltre vykstančios egzoterminės reakcijos džiovina įkrovą. Organiniai teršalai, esantys dujose, ištirpsta vandenyje ir yra konvertuojami bioorganizmų, esančių filtre. Reikalingas bioorganizmų tipas priklauso nuo to, koks LOJ yra valomas. Daugumai mikroorganizmų yra

reikalingas neutralus pH. Mikroorganizmams reikalingas maisto medžiagas tiekia biofiltro natūralios medžiagos (substratai). Substratas parenkamas taip, kad jo dalelės turėtų didelį absorbuojantį paviršių, bet nesudarytų didelio pasipriešinimo srautui [17]. Biofiltracijai labiausiai tinka junginiai, turintys mažą molekulinę masę, gerai tirpstantys vandenyje ir turintys deguonies. Tokios medžiagos yra aldehidai, ketonai, alkoholiai, esteriai ir organinės rūgštys. Skaidant šiuos junginius galima pasiekti aukštesnį nei 90 % šalinimo laipsnį. Dėl biologinio proceso neaiškumų, norint taikyti šią technologiją, reikalinga atlikti pilotinius tyrimus, kad būtų išsiaiškinti reikalingi parametrai [17].

Taikant membraninę separaciją separatoriuje išmetamųjų dujų srautas tiekiamas į membranų modulių masyvą, kur organiniai tirpikliai atrankiai skverbiasi pro membraną. Organiniai junginiai iš besiskverbiančio srauto kondensuojami, o susidaręs skystis pašalinamas perdirbimui ir regeneracijai. Išgrynintas dujų srautas pašalinamas kaip liekana. Judėjimas pro membraną yra sukeliamas palaikant slėgių skirtumą skirtingose membranos pusėse, t. y. garų slėgis besiskverbiančiame sraute turi būti mažesnis nei tiekiamose dujose esančių garų slėgis. Kai kuriais atvejais, norint palaikyti šią varomąją jėgą, reikalingi vakuuminiai siurbiai. Junginio skvarbos pro membraną greitis priklauso nuo membranos medžiagos pralaidumo ir dalinio slėgio varančiosios jėgos. Kai kuriose sistemose tiekiamų dujų srautas suspaudžiamas padavimo pusėje, siekiant sumažinti slėgį membranoje ir / ar vykdyti tirpiklio kondensaciją aukštesnėje temperatūroje. Pro membraną prasiskverbusiame sraute LOJ dažniausiai yra 5–20 kartų didesnės koncentracijos nei tiekiamosiose dujose. Membranų moduliai gali būti arba tuščiavidurio pluošto arba spiralinės formos. Membraninės separacijos sistemos gali būti arba vienos stadijos, arba daugiastadijinės priklausomai nuo norimo pasiekti išvalymo laipsnio. Didžioji dalis membranų yra gaminamos iš sintetinių polimerų, tačiau kai kurie gamintojai siūlo neorganines medžiagas, tokias kaip keramika, didesnio tikslumo reikalaujantiems procesams. Membranos yra plonos, daugiasluoksnės plėvelės, gaunamos padengiant nešančiąją membraną labai plona, tankia plėvele. Nešančioji membrana suteikia reikiamą mechaninį stiprumą, tuo tarpu plėvelė atlieka separacijos procesą. Kuo plonesnės plėvelės, tuo didesnis skvarbos greitis [17]. Šios membranos įtraukiamos į modulius galinčius atlaikyti iki 60 °C temperatūrą. Membranos darbo laikas trunka iki trijų metų. Membraninė separacija turėtų būti taikoma mažo srauto aukštos koncentracijos dujų valymui, kur kondensacija ar adsorbcija yra neekonomiška ar nepajėgi pasiekti reikiamą išvalymo laipsnį.

Terminis oksidavimas arba terminis sudeginimas yra procesas, kurio metu medžiagos yra suoksiduojamos, pakeliant temperatūrą ir išlaikant ją pakankamai ilgai, kad baigtųsi reakcija, kurios produktai yra anglies dioksidas ir vanduo. Terminio oksidavimo efektyvumui įtakos turi proceso trukmė, temperatūra, maišymas ir deguonies kiekis. Šie faktoriai yra pagrindiniai LOJ

oksidacijos parametrai. Saugumo sumetimais LOJ koncentracija valomosiose dujose turi būti mažesnė už žemutinę sprogimo ribą. Jei reikia sumažinti koncentraciją, dujos gali būti praskiestos oru. Deginimo krosnyje yra degikliai, palaikantys liepsną, kurioje sudega valomosios dujos, kuras ir papildomas oras. Reaktoriaus temperatūra priklauso nuo reikalingo kontaktavimo laiko – kuo jis trumpesnis, tuo aukštesnė temperatūra turi būti reaktoriuje. Dauguma sudeginimo krosnių yra suprojektuotos taip, kad kontaktavimo laikas nesiekia vienos sekundės. Tipinės terminio oksidavimo temperatūros kinta nuo 650 °C iki 1100 °C. Norint pasiekti 98 % angliavandenilių suoksidavimą, reikalinga 870 °C temperatūra ir 0,75 s kontaktavimo reaktoriuje laikas [17].

Yra trys terminio oksidavimo tipai: tiesioginės liepsnos, rekuperacinis ir regeneruojantis. Jie skiriasi šilumos utilizavimo pobūdžiu. Pirmuoju atveju šilumos utilizavimas nėra vykdomas. Rekuperaciniu metodu valomosios dujos yra pašildomos, naudojant katilo utilizatoriaus šilumą, kuris ją gauna iš poreakcinio mišinio. Taikant regeneracinį būdą reaktoriai yra užpildyti didelio tankio keramine įkrova, kuri būna dar šilta po praėjusio ciklo ir pašildo įeinančias LOJ turinčias dujas.

Terminė oksidacija yra geras metodas LOJ ir kitiems pavojingiems oro teršalams šalinti. Terminiai oksidavimo reaktoriai gali būti naudojami šalinant LOJ iš beveik visų šaltinių. Tačiau šis metodas nėra labai tinkamas valyti srautus, kurie labai kinta, nes dėl to krenta reaktoriaus temperatūra ir mažėja valymo efektyvumas [17].

Katalizinio oksidavimo reaktoriai veikia panašiai kaip ir terminio oksidavimo krosnys. Pagrindinis skirtumas yra tas, kad valomos dujos praeina katalizatoriaus įkrovą. Katalizatorius padidina oksidavimo reakcijos greitį, dėl to ji gali vykti žemesnėje temperatūroje, lyginant su terminiu oksidavimu. Prieš katalizatoriaus įkrovą valomosios dujos yra pakaitinamos iki 320–430 °C temperatūros. Po katalizatoriaus sluoksnio dujų temperatūra siekia 540–675 °C. Dėl mažesnių reikalingų temperatūrų kataliziniai oksidatoriai yra mažesni už terminius. LOJ šalinimui naudojami metalų oksidų ar tauriųjų metalų (platinos ir paladžio) katalizatoriai. Pastarieji yra brangesni, tačiau jų darbo laikas ilgesnis ir jie atsparesni apnuodijimui. Katalizatorius gali būti apnuodytas, jei valomose dujose yra sieros, fosforo, arseno ar sunkiųjų metalų [17].

Katalizinio oksidavimo reaktoriuje dujos yra tiekiamos į sumaišymo kamerą, kurioje taip pat ir pašildomos iki reikiamos temperatūros. Dažniausiai dujos pašildomos katilais utilizatoriais, kurie atiduoda poreakcinių dujų šilumą. Tada pašildytos dujos yra tiekiamos per katalizatoriaus sluoksnį. LOJ ir deguonis migruoja prie katalizatoriaus paviršiaus difuzijos būdu, adsorbuojasi ant aktyvių centrų, kur vyksta oksidacijos reakcija. Pasibaigus reakcijai, jos produktai desorbuojasi nuo aktyvių centrų ir difunduoja atgal į dujų srautą [17].

Katalizinis LOJ oksidavimas turi daug privalumų. Kataliziniam oksidavimui yra reikalinga žemesnė temperatūra ir sunaudojama mažiau kuro, lyginant su terminiu oksidavimu. Taip pat susidaro mažiau teršalų ir reikia mažiau izoliacijos. Tačiau, renkantis katalizinę oksidaciją, reikia kruopščiai įvertinti jautrumą valomų medžiagų koncentracijai, dujų srauto savybes ir katalizatoriaus dezaktyvaciją.

KTU fizikinės katedros mokslininkų atlikti darbai parodė, kad CuO yra vienas iš aktyviausių LOJ katalizinio oksidavimo komponentų. Apibendrinant visus katedros darbus, efektyviausi LOJ oksidavimo reakcijoje buvo CuO katalizatoriai, kurių nešikliai – ceolitai. CuO kiekis šiuose katalizatoriuose sudarė ~ 10 % [18–22].

Wang su kolegomis tyrė CeO₂ LOJ oksidavimo katalizatorius. Cerio katalizatoriai buvo pagaminti, remiantis keturiomis skirtingomis paruošimo metodikomis. Tyrėjai lygino gautus katalizatorius tarpusavyje, o taip pat su CuO, Fe₂O₃, V₂O₅, ZrO₂, TiO₂, ir γ -Al₂O₃ katalizatoriais. Iš visų šių oksidų CeO₂ pademonstravo aukščiausią aktyvumą. Cerio katalizatorius pilnai suoksidavo tolueną, esant 240 °C temperatūrai. Esant tokioms pat sąlygoms benzeno oksidavimas vyko šiek tiek blogiau, bet buvo pasiektas ~ 90 % konversijos laipsnis. Geriausiai pasirodęs cerio katalizatorius buvo tas, kuris turėjo didžiausią paviršiaus plotą ir mažiausio dydžio kristalus. Mokslininkai taip pat pastebėjo, kad, esant didesnėms koncentracijoms ir tūriniam greičiams, norint pasiekti pilną suoksidavimą, yra reikalinga aukštesnė temperatūra [23].

Abbasi ir bendraautoriai atliko bandymus su Pt/Al₂O₃-CeO₂ katalizatoriais LOJ šalinimui. Šiam tyrimui jie susintetino 5 nanostruktūros katalizatorius. Buvo nustatyta, kad ceris pagerina platinos redukavimą. Iš visų geriausiai pasirodė Pt(1 %)/Al₂O₃-CeO₂(30 %) katalizatorius. Esant 250 °C temperatūrai, buvo pasiekti aukšti benzeno ir ksileno šalinimo laipsniai, o toluenas buvo suoksiduotas pilnai [24].

Varma ir kiti tyrė benzeno oksidavimą Pt-Rh/Al₂O₃ katalizatoriais. Buvo pagaminti katalizatoriai, besiskiriantys platinos ir rodžio kiekiais, o taip pat vienas katalizatorius turėjo CeO₂ priedą. Buvo nustatyta tokia katalizatoriaus aktyvumo eilė: 0,1 % Rh < 0,1 % Pt < 1 % Pt < 1 % Pt-Rh. Prie aktyviausio Pt-Rh/Al₂O₃ katalizatoriaus mokslininkai pridėjo 5 % CeO₂. Atlikus tolimesnius tyrimus, buvo nustatyta, kad cerio oksido priedas sumažino visiško suoksidavimo temperatūrą nuo 300 °C iki 270 °C [25].

Liu su kolegomis atliko Ce-Mn oksidų kaip benzeno oksidavimo katalizatorių tyrimą. Iš viso buvo susintetinti 9 katalizatoriai: grynas Mn₃O₄, grynas CeO₂ ir oksidų mišiniai, besiskiriantys Ce:Mn santykiu (1:7, 1:3, 3:5, 1:1, 5:3, 3:1 ir 7:1). Aukščiausią aktyvumą pademonstravo katalizatorius, kurio cerio ir mangano santykis yra 1:7. Šis katalizatorius 260 °C temperatūroje pasiekė labai aukštą sureagavimo laipsnį (> 98 %). Mokslininkai pastebėjo, kad rezultatai yra

geresni nei kituose šaltiniuose pateikti duomenys. Šie aukštesni rodikliai buvo priskirti cerio ir mangano sinergijai bei mažam katalizatoriaus dalelių dydžiui [26].

Liu ir bendraautorai vėliau atliko dar vieną benzeno oksidavimo katalizatorių tyrimą. Jie susintetino $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ katalizatorius, kur $x=1-10\%$. Atlikus bandymus, buvo nustatyta, kad aukščiausią aktyvumą turi $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{MnO}_3$ katalizatorius. Mokslininkai padarė išvadą, kad La^{3+} pakeitimas Ce^{4+} padidino paviršiaus $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ santykį ir sumažino $O_{\text{ads}}/O_{\text{pav.}}$ santykį. Šie pokyčiai lemia katalizatoriaus aktyvumo padidėjimą [27].

1.3. CeO_2 turintys N_2O šalinimo katalizatoriai

Azoto rūgštis patenka į penketuką daugiausiai gaminamų neorganinių chemikalų pasaulyje [28]. Pagrindinis aplinkosauginis klausimas azoto rūgšties gamyboje yra susidariusių azoto oksidų (NO_x ir N_2O) kiekis išmetamosiose dujose. Priklausomai nuo proceso stabilaus darbo metu N_2O emisijos gali kisti 300–3500 ppm ribose.

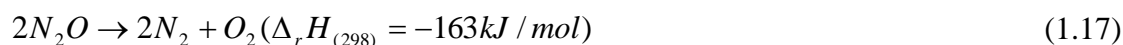
N_2O susidaro amoniako oksidavimo metu. Susidaręs azoto(I) oksido kiekis priklauso nuo įvairių faktorių. Įtakos turi oksidavimo slėgis ir temperatūra, katalizatoriaus sudėtis, sandara ir tarnavimo laikas.

Azoto(I) oksidas reaguoja su angliavandeniliais ir taip susidaro fotocheminis smogas. Pagrindiniai žmogaus sukelti N_2O šaltiniai yra dirvožemio apdirbimas, gyvulių mėšlo tvarkymas, nuotekų valymas, kuro deginimas, adipo ir azoto rūgšties gamyba. Žmogaus veiklai priskiriama apie 40 % viso susidarančio N_2O . Natūraliai azoto(I) oksidas išskiriamas iš daugybės biologinių šaltinių. Tai galima sieti su azoto ciklu. Viena iš azoto formų cikle yra azoto(I) oksidas. Didžiąją dalį natūralių N_2O emisijų sukelia bakterijos, skaidydamos azotą dirvožemyje ir vandenynuose. Azoto(I) oksidas pašalinamas iš atmosferos, kai jis yra absorbuojamas tam tikrų rūšių bakterijų, sunaikinamas UV spinduliuotės ar cheminių reakcijų [29].

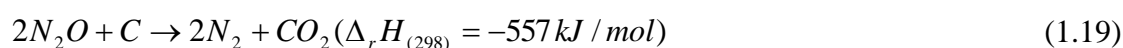
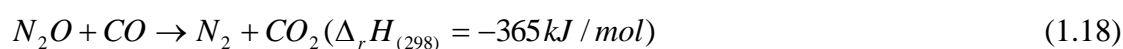
Daugelyje pramonėje taikomų procesų neįmanoma išvengti N_2O susidarymo, todėl katalizė yra tinkamas sprendimas azoto(I) oksido kiekio mažinimui. Tai galima daryti, gerinant katalizatorių atrankumą arba tiesiogiai skaidant oksidą į azotą ir deguonį.

1.3.1. N₂O katalizinio šalinimo reakcijos ir mechanizmai

Asimetrinėje azoto(I) oksido molekulėje labiau tikėtina pirmiau nutraukti N–O ryšį. Šio ryšio terminio skilimo aktyvacijos energija yra 250–270 kJ/mol, o išmatuojamoms konversijoms pasiekti, reikalinga 900 K temperatūra [30].

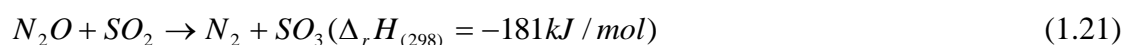
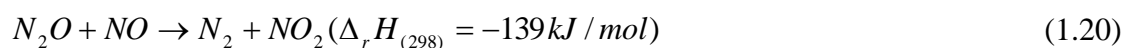


Principinę katalizinę reakciją gali sukelti krūvio atidavimas kitai orbitalei, taip susilpninant N–O ryšį ir pažeminant aktyvacijos energiją ir reakcijos temperatūrą. Siekiant skaidyti azoto(I) oksidą, galima naudoti redukuojančias medžiagas, tokias kaip vandenilis, anglies monoksidas, angliavandeniliai ir anglis [30]:



Anglis pati reaguoja su N₂O, kai temperatūra didesnė už 600 K, tačiau pridėjus šarminių ar žemės šarminių elementų, sureagavimas žymiai padidėja. Deja, tai tinka tik tais atvejais, kai deguonies nėra arba jo koncentracija labai maža [30].

Priklausomai nuo dujų, turinčių N₂O, sudėties ir katalizatoriaus parametrų gali vykti ir kitos reakcijos:



Šios reakcijos yra negrįžtamos ir egzoterminės. Esant didelėms azoto(I) oksido koncentracijoms, galima tikėtis didelių temperatūros kilimų, o tai reikalautų gero terminio katalizatorių atsparumo [30].

Paprastai reakcija gali būti apibūdinta kaip N₂O adsorbicija ant aktyvaus centro, dažniausiai koordinatiškai neprisotinto paviršiaus pereinamojo metalo jono. Vėliau seka skilimo reakcija, susidarant azotui ir paviršiaus deguoniui. Šis susidaręs paviršiaus deguonis gali desorbuotis arba susijungdamas su kitu deguonies atomu, arba reaguodamas su N₂O molekule. Šios stadijos pateikiamos reakcijų 1.22–1.25 lygtyse:





kur * žymi laisvą aktyvų centrą, o N_2O^* ir O^* – ant aktyviojo centro adsorbuotus atitinkamai azoto(I) oksido molekulę ir deguonies atomą.

1.22 ir 1.24 reakcijos gali būti grįžtamosios. Įdomiausia sąveika yra tarp molekulinio deguonies ir katalizatoriaus paviršiaus. Yra katalizatorių, kurie nukenčia dėl deguonies inhibicijos, tačiau ne visi. Kai kuriais atvejais šis neigiamas reiškinys stiprėja iki tam tikros deguonies koncentracijos, kurią pasiekus N_2O sureagavimas nebemažėja [30].

Inhibicija deguonimi gali būti priskirta arba disociatyviai deguonies adsorbacijai (1.24 reakcija iš dešinės į kairę), arba molekulinio deguonies adsorbacijai ant metalo paviršiaus (1.26 lygtis).



Ant oksidų paviršiaus ši molekulinė adsorbacija gali vykti susidarant O_2^- , kuris gali reaguoti su $2O^-$. Didėjant temperatūroms šis O^- darinys gali transformuotis į stipriau surištą O^{2-} . Šios transformacijos priklauso nuo temperatūros, pereinamojo metalo jono, jo koncentracijos paviršiuje ir deguonies judrumo [30].

Esant mažoms pereinamojo metalo jono koncentracijoms, kai jis gali būti laikomas izoliuotu, jo aktyvumas yra labai aukštas ir mažėja, didėjant koncentracijai [30].

1.3.2. N_2O kiekio išmetamosiose dujose mažinimo technologijos

Azoto rūgšties gamyboje yra trys galimi N_2O kiekio kontrolės būdai: pirminis, antrinis ir tretinis [36]. Pirminis – sumažina susidarančio N_2O kiekį, kuris susidaro oksiduojant amoniaką. Tai galima atlikti modifikuojant NH_3 oksidavimo į NO katalizatorių ir keičiant proceso sąlygas. Antrinis – N_2O kiekis sumažinamas iš karto po jo susidarymo amoniako oksidavimo stadijoje. Tretinis – N_2O kiekis sumažinamas kataliziniame reaktoriuje, kuris yra įtaisytas po amoniako oksidavimo.

Vienas iš N_2O šalinimo būdų yra amoniako oksidavimo reaktoriaus prailginimas. Ši technologija paremta 3 m ilgio tuščia erdve tarp platinos katalizatoriaus ir katilo utilizatoriaus. Dėl to dujų srautas prabūna reaktoriuje 1–3 sekundėmis ilgiau ir pasiekama 70–85 % azoto(I) oksido redukcija. Dėl ekonominių niuansų ši technologija yra tinkama naujiems agregatams.

Kitas iš N_2O šalinimo būdų yra katalizinio oksidavimo reaktoriaus naudojimas. Taikant šį metodą katalizatorius yra patalpinamas iš karto po amoniako oksidavimo stadijos. N_2O iš karto yra suskaidomas:



Ši technologija nereikalauja esminių amoniako oksidavimo reaktoriaus modifikacijų, o katalizatorius neturi įtakos amoniako konversijai į NO. Vidutinis tokio katalizatoriaus darbo laikas – 4 metai. Pasiekiamas 90 % sumažinimas ir 130–400 ppm N₂O emisijos. Teigiama, kad šis azoto(I) oksido kiekio mažinimo būdas yra pigiausias, nes reikalauja minimalių modifikacijų.

Azoto rūgšties gamyboje dažnai taikoma neatranki katalizinė redukcija. Naudojant gamtines dujas ar vandenilį N₂O suredukuojamas į N₂ ir vandenį. Dažniausiai naudojami katalizatoriai yra pagaminti platinos, vanadžio pentoksido, geležies oksido ir titano pagrindu. Šiuo būdu pasiekama 80–95 % N₂O redukcija.

Katalizinis N₂O šalinimas gali būti taikomas tiek aukštoje, tiek žemoje temperatūroje ir nereikia jokių papildomų reagentų, taip pat nesusidaro nepageidaujamų šalutinių produktų. Vykdoma N₂O šalinimo reakcija, susidarant N₂ ir O₂. Katalizatorius dirba stabiliai, esant NO_x ar amoniako priemaišoms. Katalizės metu iš dujų srauto gali būti pašalinta 99 % N₂O.

Zhang su kolegomis tyrė N₂O šalinimo katalizatorius. Tam tikslui buvo pagaminti Mg/Zn-Ce-Co katalizatoriai, besiskiriantys sudėtimis. Atlikę tyrimus, mokslininkai padarė išvadą, kad CeO₂ priedas padidino kobalto katalizatoriaus aktyvumą. Iš visų tirtų katalizatorių geriausią aktyvumą pademonstravo Zn_{0,5}-Ce_{0,05} katalizatorius. Šio katalizatoriaus 50 % ir 90 % konversijos temperatūros yra 390 °C ir 521 °C atitinkamai. Šarminių metalų, tokių kaip K ar Na, priedai paskatino Co³⁺ redukciją į Co²⁺ ir taip pagerino katalizatoriaus aktyvumą N₂O šalinimo reakcijoje. Kalio priedas turėjo didesnę įtaką aktyvumui lyginant su natrio priedu. Kai katalizatorius turėjo 2 % K₂O, buvo pasiektas aukščiausias aktyvumas. Kalio priedas Zn-Ce-Co katalizatoriui 50 % ir 90 % konversijos temperatūras sumažino 57 °C ir 186 °C atitinkamai [31].

Esteves ir bendraautoriai tyrė termiškai atsparius azoto(I) oksido konversijos katalizatorius. Tyrimo metu buvo pagaminti šeši skirtingų sudėčių cerio – cirkonio oksidų katalizatoriai. Katalizatorių Ce_xZr_{1-x}O₂ aktyvumas buvo geresnis, lyginant su atskirais Ce ir Zr oksidais. Šis aktyvumo pakilimas buvo priskirtas didesniai paviršiaus plotui. Bandymai parodė, kad optimaliausiai dirba katalizatorius, kurio x=0,32–0,52. Daugiau cerio turinčių katalizatorių aktyvumas mažesnis. Šį sumažėjimą tyrėjai priskyrė CeO₂ segregacijai, nes dėl to katalizatorius yra labiau linkęs sukepti [32].

Iwanek ir kiti atliko N₂O šalinimo CoO_x-CeO₂ katalizatoriais tyrimą. Buvo lyginami kobalto ir cerio bei priedų neturintys kobalto katalizatoriai. CoO_x-CeO₂ katalizatorių aktyvumas buvo didesnis nei kobalto katalizatorių. Taip pat buvo nustatyta, kad katalizatoriai, kurių Co/(Co+Ce) santykis yra nedidesnis nei 0,64, sukepa mažiau, nei turintys daugiau kobalto. Tyrėjai didesni katalizatorių aktyvumą priskyrė kobalto oksido sąveikai su CeO₂. Pradinėse dujose esant

deguonies, katalizatorių, turinčių iki 64 % kobalto, aktyvumas nepakito visame tyrimų temperatūrų diapozone. Likusių katalizatorių aktyvumas didėjo, didėjant kobalto kiekiui. Pastebėta, kad didėjant kobalto kiekiui, silpnėja naudinga kobalto oksido ir CeO_2 sąveika [33].

Zabilskiy su kolegomis tyrė CuO-CeO_2 katalizatorius azoto(I) oksido šalinimui. Iš paruoštų katalizatorių CuCe-40 pademonstravo aukščiausią deguonies judrumą ir geriausiai redukovosi. Geriausią aktyvumą pademonstravo 40 % vario turintis katalizatorius. Taip pat buvo tirta H_2O ir NO įtaka N_2O šalinimo reakcijai. Buvo nustatyta, kad kai pradinėse dujose yra H_2O ar NO , konversijos laipsnis būna mažesnis. Tai tyrėjai paaiškino tuo, kad aktyvūs centrai užblokuojami dėl konkuruojančios adsorbcijos [34].

Zabilskiy ir bendraautoriai vėliau atliko dar vieną tyrimą. Šį kartą jie tyrė taip pat CuO-CeO_2 katalizatorius, tačiau CuO mažomis grupelėmis buvo nusodintos ant CeO_2 nanosferų. Geriausius aktyvumo rezultatus pademonstravo katalizatorius, turintis 10 % vario oksido. Šis katalizatorius turi didžiausią kiekį mažų CuO grupelių. Šios grupelės yra mažesnio nei 5 nm dydžio ir sudaro 39 % viso CuO kiekio katalizatoriuje. Ištyrus tolimesnį vario kiekio didinimą iki 15 %, buvo pastebėtas aktyvumo sumažėjimas [35].

CeO_2 turintys katalizatoriai gali būti naudojami įvairiuose procesuose. Tokie svarbūs procesai yra LOJ oksidavimas ir N_2O šalinimas. Šie kenksmingų medžiagų emisijų mažinimo procesai buvo ir yra aktualios ir vis dar tyrinėjamos temos. Remiantis literatūros šaltiniais, cerio oksido priedas įvairiems katalizatoriams suteikia eilę naudingų savybių. Dėl šio priedo padidėja kai kurių katalizatorių paviršiaus plotas, aktyvumas ir atrankumas. Pastebima naudinga cerio ir kitų metalų sąveika, taip pat cerio oksido priedas padidina kitų metalų dispersiškumą. Be to, ceris padidina deguonies mobilumą. LOJ oksidavimo ir N_2O šalinimo reakcijose gerus rezultatus rodo CuO turintys katalizatoriai (benzenas visiškai suoksiduojamas 350–370 °C temperatūroje, o N_2O aukštas šalinimo laipsnis pasiekiamas 400–500 °C temperatūroje. Dėl visų šių priežasčių šio darbo tikslas – susintetinti $(\text{CeO}_2\text{-CuO})/\text{NaX}$ katalizatorius, turinčius didelį aktyvių komponentų kiekį, nustatyti jų savybes ir aktyvumą benzeno garų ir N_2O priemaišų šalinimo procesuose.

2. METODINĖ DALIS

2.1. Naudotos medžiagos

Tiriamajame darbe buvo naudotos šios medžiagos:

Granuliuotas sintetinis NaX ceolitas, Sigma-Aldrich, Vokietija;

Ce(NO₃)₃·6H₂O, 99%, Sigma-Aldrich, Vokietija;

Cu(NO₃)₂·3H₂O, 99%, Penta, Čekija;

C₆H₆, 99,8%, Reachem, Slovakija;

N₂O, 99%, AGA, Lietuva;

N₂, 99,99%, AGA, Lietuva.

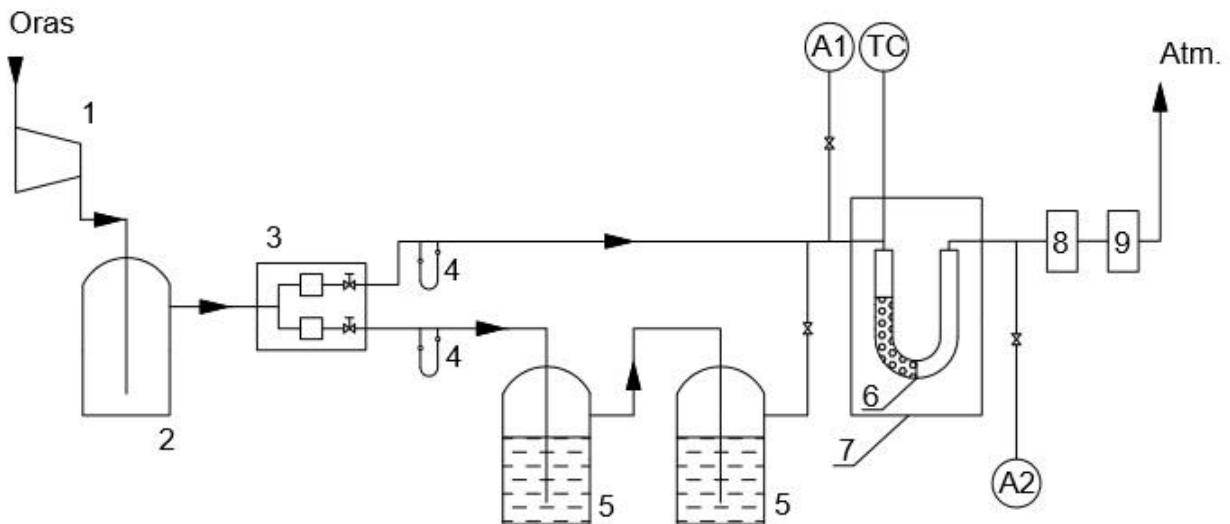
2.2. Benzeno garų katalizinio oksidavimo tyrimų aparatūra

Benzeno garų katalizinio oksidavimo tyrimai buvo atlikti naudojant aparatūrą, pavaizduotą 2.1 paveiksle. Šią aparatūrą sudaro trys pagrindinės dalys: benzeno garų ir oro mišinio paruošimo blokas, termokamera su reaktoriumi, kuriame patalpintas tiriamasis katalizatorius, ir dujinių terpių analizės zondai. Dalis oro srauto leidžiama per skruberius, kurie yra užpildyti benzenu. Pagrindinis oro srautas ir benzeno garais prisotintas oro srautas reguliuojami slėgio reguliavimo bloke ir taip gaunamas tiriamasis mišinys. Šis mišinys leidžiamas per kvarcinio stiklo reaktorių, kurio skersmuo $d=16$ mm, o aukštis $h=165$ mm. Reaktorius užpildytas 4 g tiriamojo katalizatoriaus, kuris sudaro 40 mm storio sluoksnį. Reaktorius yra patalpintas į termokamerą. Temperatūra reaktoriaus viduje matuojama termopora.

Poreakcinis dujų mišinys analizuojamas CO₂ ir CO zondais ir po to išmetamas į atmosferą. Prieš ir po reaktoriaus esančiuose analizės taškuose paimami dujiniai bandiniai. Tada užrašomos jų chromatogramos ir apskaičiuojamos benzeno garų koncentracijos. Gautos reikšmės įstatomos į 2.1 lygtį ir apskaičiuojamas benzeno sureagavimo laipsnis α .

$$\alpha = \frac{c_{0,b} - c_{1,b}}{c_{0,b}} \cdot 100, \% \quad (2.1)$$

čia: $c_{0,b}$ – pradinė benzeno garų koncentracija ore, g/m³; $c_{1,b}$ – benzeno garų koncentracija dujose po reaktoriaus, g/m³.



2.1 pav. Benzeno garų katalizinio oksidavimo tyrimų aparatūra: 1 – oro kompresorius; 2 – buferinis slėgio indas; 3 – oro slėgio reguliavimo blokas; 4 – reometrai; 5 – benzeno skruberiai; 6 – reaktorius su katalizatoriumi; 7 – termokamera; 8 – anglies dioksido koncentracijos matavimo zondas; 9 – anglies monoksido koncentracijos matavimo zondas; A1 ir A2 – bandinių paėmimo taškai; TC – termopora

2.3. N₂O katalizinio šalinimo tyrimų aparatūra

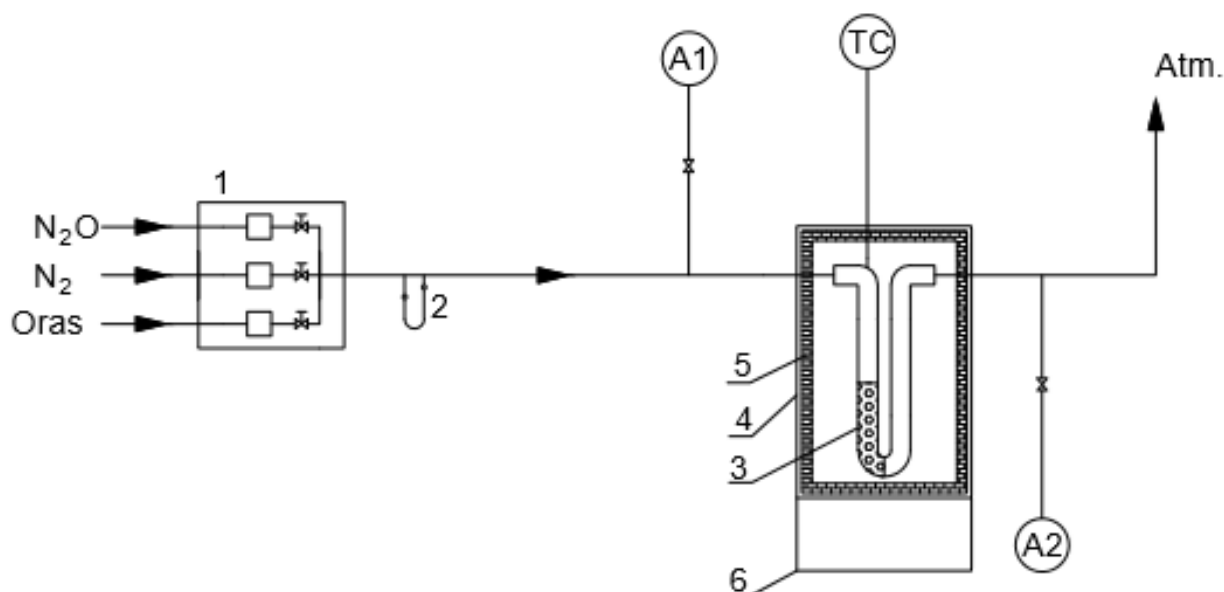
Azoto(I) oksido katalizinio šalinimo tyrimų aparatūros pagrindinės dvi dalys yra dujinio mišinio paruošimo blokas ir automatinė krosnis su joje patalpintu katalizatoriumi užpildytu reaktoriumi. Tyrimų aparatūros schema yra parodyta 2.2 paveiksle.

Pasitelkus paruošimo bloką, gaunami reikiamos sudėties dujiniai mišiniai. Toks mišinys leidžiamas 100 cm³/min srautu į reaktorių. Kvarcinio reaktoriaus aukštis h=310 mm, o skersmuo d=16 mm. Reaktorius užkrautas 2,09 g tiriamo katalizatoriaus, kuris sudaro 30 mm storio sluoksnį. Visas reaktorius patalpintas į automatinę krosnį, o temperatūra reaktoriaus viduje matuojama termopora. Iš reaktoriaus išeinantis poreakcinis mišinys išmetamas į atmosferą.

Azoto(I) oksido sureagavimo laipsniui nustatyti imami dujinių mišinių mėginiai prieš ir po reaktoriaus. Žinant pradinę azoto(I) oksido koncentraciją, pasitelkus dujų chromatografiją, nustatoma N₂O koncentracija poreakcinėse dujose. Sureagavimo laipsnis α apskaičiuojamas pagal 2.2 lygtį.

$$\alpha = \frac{c_{0,sub.} - c_{1,sub.}}{c_{0,sub.}} \cdot 100, \% \quad (2.2)$$

čia: $c_{0,sub}$ – azoto(I) oksido koncentracija pradiniam mišinyje, g/m^3 ; $c_{1,sub}$ – azoto(I) oksido koncentracija dujose po reaktoriaus, g/m^3 .

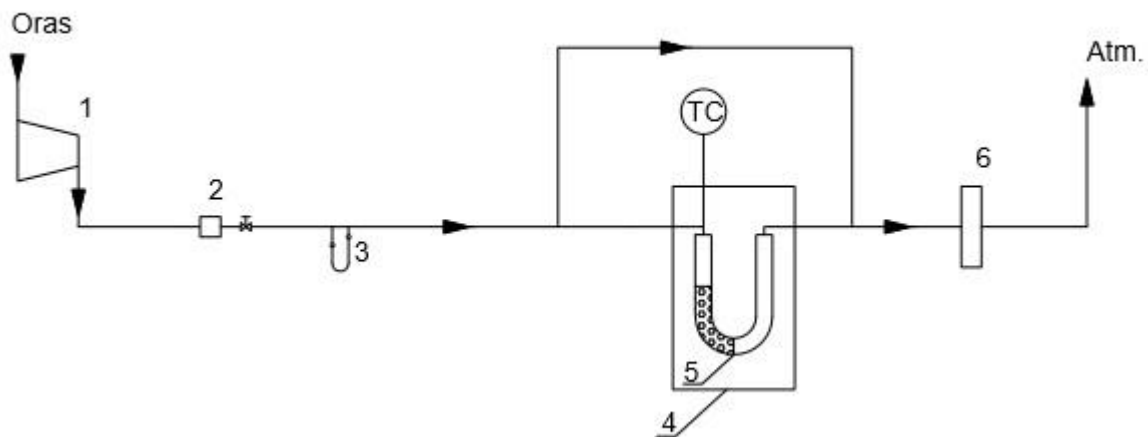


2.2 pav. N₂O katalizinio šalinimo tyrimų aparatūra: 1 – dujų mišinio paruošimo blokas; 2 – reometras; 3 – reaktorių su katalizatoriumi; 4 – automatinė krosnis; 5 – futeruotė; 6 – temperatūros reguliavimo blokas; A1 ir A2 – bandinių paėmimo taškai; TC – termopora

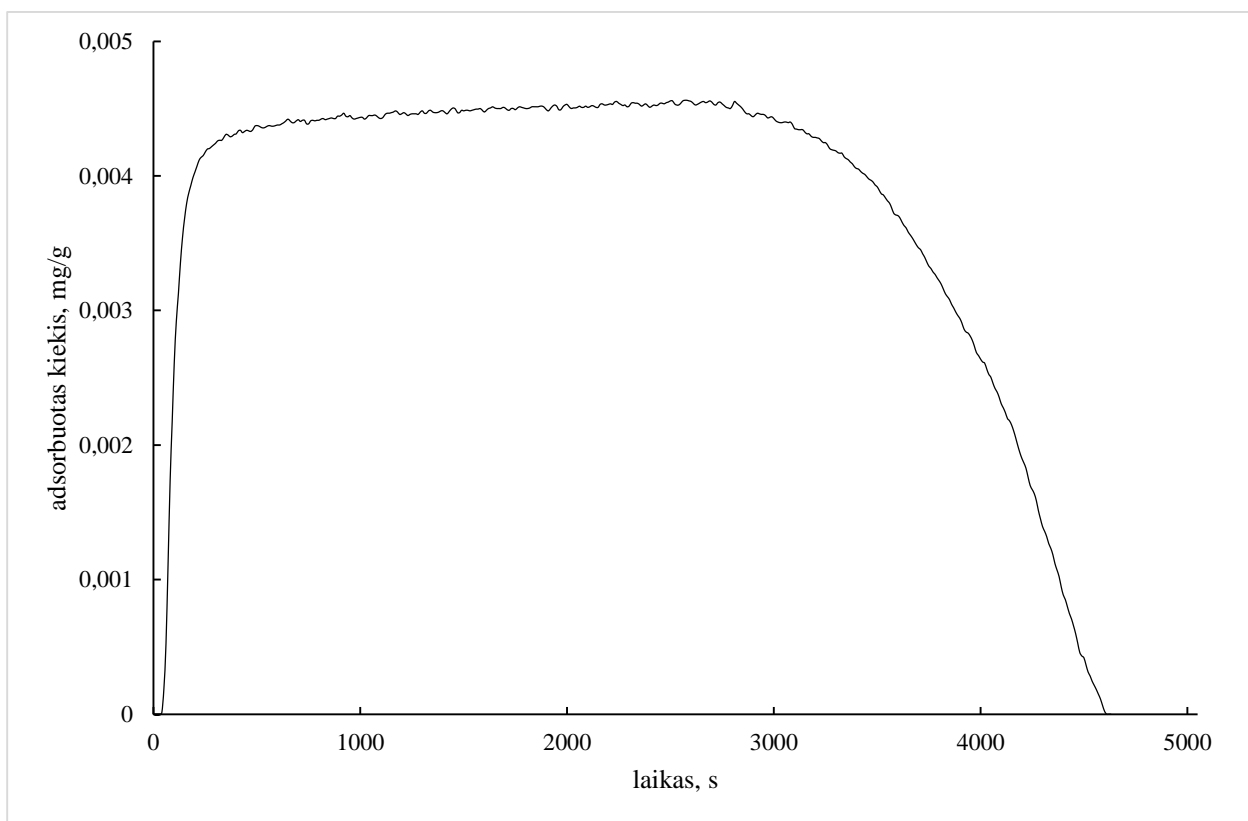
2.4. CO₂ adsorbcijos rodiklių nustatymo aparatūra

Katalizatorių ir jų nešiklio talpa CO₂ adsorbcijos atžvilgiu buvo tirta, naudojant aparatūrą, pavaizduotą 2.3 paveiksle. Anglies dioksidas buvo adsorbuojamas iš atmosferos oro. Kompresoriumi suslėgtas oras 100 cm³/min srautu tiekiamas į reaktorių, užkrautą tiriamuoju katalizatoriumi arba ceolitu. Kvarcinio stiklo reaktoriaus aukštis $h=165$ mm, o skersmuo $d=16$ mm. Reaktorių užkraunamas 3,7 g tiriamos medžiagos, kuri sudaro 37 mm storio sluoksnį. Reaktorių yra patalpintas į termokamerą, kuri palaiko stabilią temperatūrą. Temperatūra katalizatoriaus sluoksnyje matuojama termopora. Po reaktoriaus tekančios dujos analizuojamos CO₂ zondų. Galiausiai dujos išmetamos į atmosferą.

Eksperimentas pradamas atkaitinant tiriamą medžiagą, kad desorbuotųsi drėgmė ir kitos medžiagos. Tada, pasiekus stabilią bandymo temperatūrą, per tiriamąją medžiagą reaktoriuje pradamas leisti oras. CO₂ kiekio pokyčiai fiksuojami zondų parodymais. Tipinė CO₂ adsorbcijos ceolitu diferencinė kinetinė kreivė pateikta 2.4 paveiksle.



2.3 pav. CO₂ adsorbcijos tyrimų aparatūra: 1 – oro kompresorius; 2 – slėgio reguliavimo blokas; 3 – reometras; 4 – termokamera; 5 – reaktorius su katalizatoriumi; 6 – CO₂ koncentracijos matavimo zondas; TC – termopora



2.4 pav. Tipinė CO₂ adsorbcijos ceolitu NaX diferencinė kinetinė kreivė

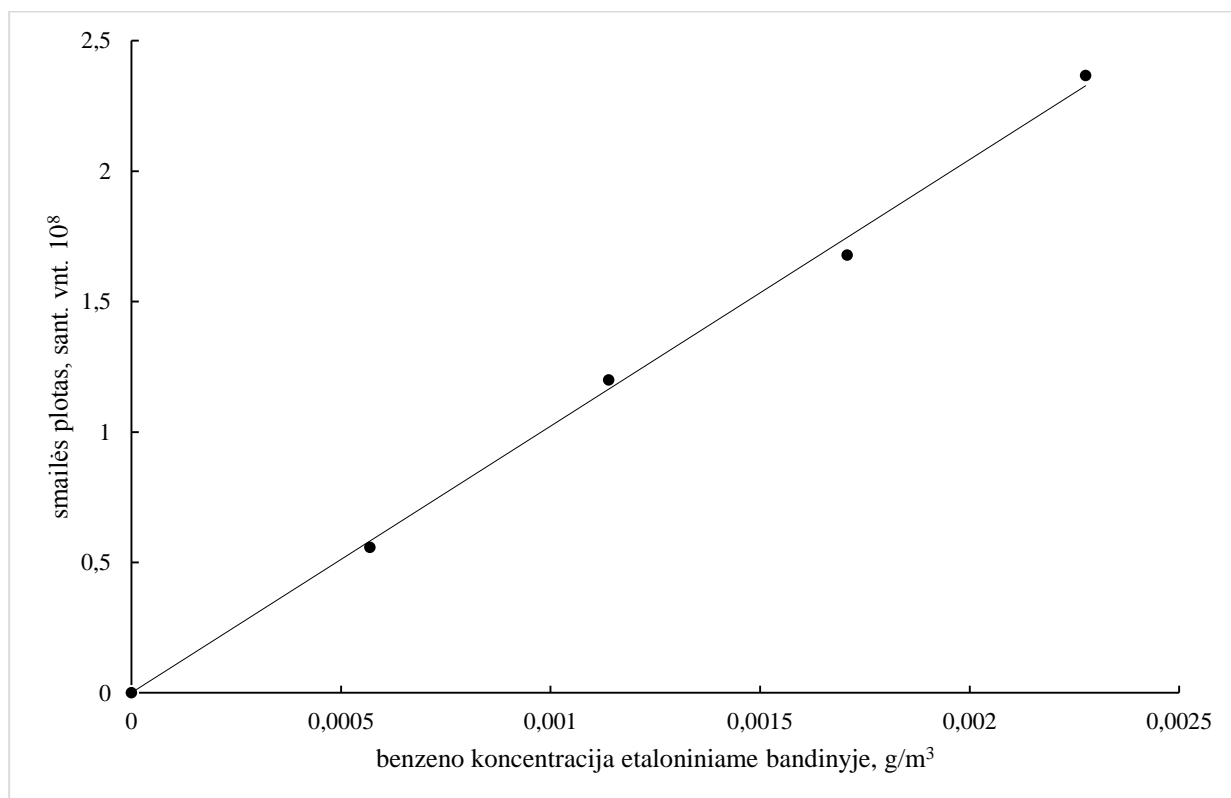
Pradžioje anglies dioksido koncentracija po reaktoriaus pradeda greitai mažėti. Vėliau CO₂ koncentracija nustoja kristi ir stabilizuojasi. Galiausiai anglies dioksido koncentracijos reikšmė

ima kilti, kol nusistovi pastovi. Tai indikuoja adsorbcijos pabaigą. Toliau bandymai kartojami, keičiant reaktoriaus temperatūrą ar tiriamąją medžiagą.

2.5. Dujinių terpių sudėties analizė

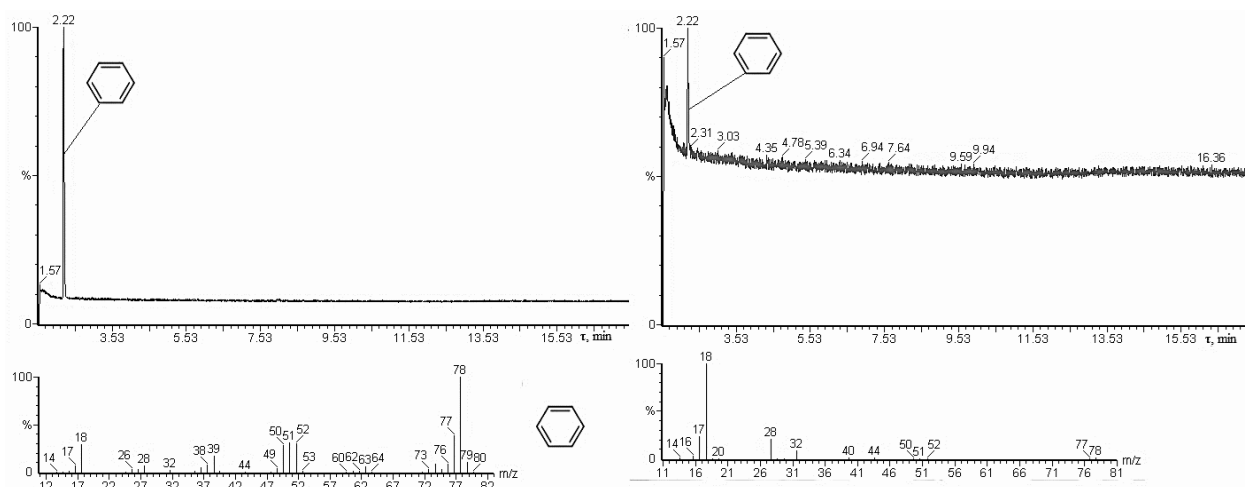
2.5.1. Benzeno garų koncentracijos dujinėse terpėse nustatymas

Benzeno garų koncentracijos dujinėse terpėse buvo nustatytos Perkin Elmer Clarus 500 GC/MS sistema, susidedančia iš dujų chromatografo ir masių spektrometro, veikiančio kaip detektorius. Naudota 30 m ilgio Perkin Elmer Elite-5MS kapiliarinė kolonėlė, kurios vidinis diametras – 0,25 mm, o adsorbento sluoksnio storis – 0,25 μm . Vykiant analizę, įvedama 1 cm^3 dujinio bandinio. Pradinė kolonėlės temperatūra – 50 $^{\circ}\text{C}$ – išlaikoma 3 minutes, o po to temperatūra keliami 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ greičiu iki 240 $^{\circ}\text{C}$ ir išlaikoma 5 minutes. Įleidimo temperatūra – 250 $^{\circ}\text{C}$, o detektoriaus – 180 $^{\circ}\text{C}$. Dujos nešėjos – He. Benzeno garų koncentracijoms dujinėse terpėse nustatyti buvo sudarytas gradavimo grafikas. Tam tikslui buvo paruošti 4 etaloniniai bandiniai, užrašytos chromatogramos ir apskaičiuoti smailių plotai, pagal kuriuos sudarytas gradavimo grafikas, pavaizduotas 2.5 paveiksle.



2.5 pav. Benzeno garų koncentracijos gradavimo grafikas

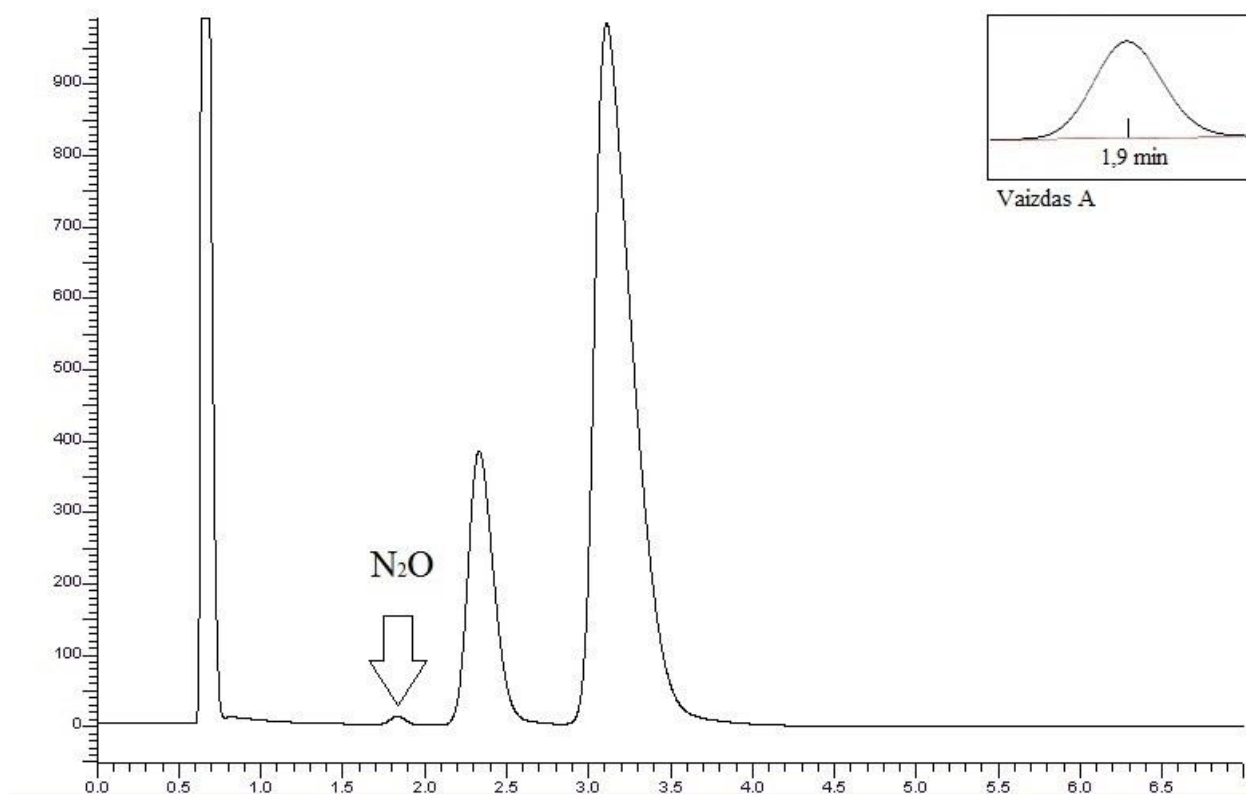
Tipinės benzeno garų ore ir dujose po reaktoriaus chromatogramos ir masių spektrai yra pateikti 2.6 paveiksle. Benzeno smailė chromatogramoje fiksuojama ties 2,22 min reikšme.



2.6 pav. Tipinės benzeno garų chromatogramos ir masių spektrai: kairėje – pradiniam mišinijje, dešinėje – dujose po reaktoriaus

2.5.2. N₂O koncentracijos dujinėse terpėse nustatymas

Azoto(I) oksido koncentracijos buvo nustatytos Perkin Elmer Clarus 500 GC dujų chromatografu su šiluminio laidumo detektoriumi (katarometru). Analizėje naudojama Alltech CTR I kolonėlė, kurios ilgis – 1,8 m. Kolonėlė yra dvigubo sluoksnio. Vidinė 0,32 cm skersmens dalis yra užpildyta porinio polimero mišiniu, o išorinė 0,64 cm skersmens dalis yra pripildyta aktyvuotu ceolitu. Analizės metu inžektoriaus ir kolonėlės temperatūra buvo 50 °C, detektoriaus – 100 °C, o jo srovės stipris – 120 μA. Įleidžiamo bandinio tūris – 0,5 cm³, dujos nešėjos – He, kurių greitis 30 ml/min. Tipinė N₂O chromatograma dujų mišinijje yra pateikta 2.7 paveiksle. N₂O smailės vieta yra ties 1,9 min reikšme. Chromatogramoje aplink azoto(I) oksido smailę yra ir kitų medžiagų. Apie 0,7 min fiksuojamas iš vidinės kolonėlės dalies išeinantis oras, ties 2,4 min reikšme – iš išorinės kolonėlės dalies išeinantis deguonis, o ties 3,1 min – iš išorinės dalies išeinantis azotas.



2.7 pav. Tipinė chromatograma su N₂O dujų mišinyje. N₂O smailė buvo padidinta, naudojant prietaiso programinę įrangą (vaizdas A)

2.5.3. CO₂ ir CO koncentracijos dujinėse terpėse nustatymas

Benzeno garų katalizinio oksidavimo metu susidariusių CO₂ ir CO koncentracijos nustatomos dujų analizatoriumi TESTO 445. Proceso metu išmetamos dujos po reaktoriaus matuojamos analiziniais zondais. Šių zondų matavimo ribos ir tikslumai pateikti 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Analizatorių TESTO 445 parametrai

Analizinis zondas	Matavimo ribos	Matavimo tikslumas
CO ₂	0–10000 m.d.	± 50 m.d. (0–5000 m.d.) ± 100 m.d. (5001–10000 m.d.)
CO	0–500 m.d.	± 5 m.d. (0–100 m.d.) ± 2% (100–500 m.d.)

2.6. Katalizatorių savybių matavimo metodai ir prietaisai

2.6.1. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA) buvo atlikta D8 Advance (Bruker AXS, Vokietija) difraktometru. Analizės metu naudota CuK_α spinduliuotė, 0,02 mm Ni filtras, o detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02 °. Analizė atlikta intervale $2\theta=3\text{--}90$ °, matuojant intensyvumą 6°/min greičiu. Anodinė įtampa $U_a=40$ kV, o srovės stipris $I=40$ mA.

2.6.2. Rentgeno spinduliuotės fluorescensinė analizė

Bandinių sudėčiai nustatyti buvo pasitelkta rentgeno spinduliuotės fluorescensinė analizė. Naudotas Bruker X-ray S8 Tiger WD spektrometras su Rh vamzdeliu. Anodinė įtampa U_a iki 60 kV, o srovės stipris I iki 190 mA. Bandiniai buvo supresuoti ir atlikti matavimai, naudojant apsauginę Myllar 3,6 μm plėvelę helio atmosferoje. Analizė atlikta naudojant SPECTRA Plus QUANT EXPRESS metodą.

2.6.3. Optinė mikroskopija

Katalizatoriaus ($\text{CeO}_2\text{-CuO}$)/NaX granulės paviršiaus ir skerspjūvio nuotraukos buvo padarytos optiniu mikroskopu Zeiss SteREO Discovery.V12. Katalizatoriaus aktyviųjų komponentų sluoksnio storis nustatytas esant 30, 66, 112,5 kartų didinimui.

2.6.4. Granulių stiprio matavimas

Statinis granulių stipris buvo matuojamas prietaisu IPG-2. Šio aparato matavimo ribos 5–200 N, o ribinė paklaida yra $\pm 2\%$ nuo viršutinės ribos, kai temperatūra 20 ± 5 °C. Buvo imami 10 vienodo dydžio bandinių ir apskaičiuojamas gniuždymo jėgos aritmetinis vidurkis.

3. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. (CeO₂-CuO)/NaX katalizatorių gamyba

Tyrimams buvo planuota pagaminti tris katalizatorius, besiskiriančius aktyviųjų komponentų (CeO₂ ir CuO) kiekiais. Visi katalizatoriai paruošti taikant tą pačią metodiką. Katalizatoriaus nešikliu naudojamas ceolitas NaX. Ceolito granulės buvo susmulkintos ir atskirta 2–3 mm frakcija katalizatoriaus ruošimui. Kiekvieno katalizatoriaus partijai pasverta po 50 gramų pasirinktos frakcijos ceolito. Katalizatorius buvo gaminamas impregnuojant trimis skirtingų sudėčių tirpalais. Pirmasis buvo impregnuojamas 40g/l cerio(III) nitrato heksahidrato ir 200g/l vario(II) nitrato trihidrato tirpalu. Antrasis – 120g/l cerio(III) nitrato heksahidrato ir 120g/l vario(II) nitrato trihidrato tirpalu. Trečiasis – 200g/l cerio(III) nitrato heksahidrato ir 40g/l vario(II) nitrato trihidrato tirpalu. Visais atvejais impregnavimas vykdomas dvi valandas. Tolimesniame gamybos žingsnyje pašalinamas tirpalo perteklius. Tada katalizatoriai dvi valandas džiovinami 120 °C temperatūroje. Galiausiai išdžiovinti katalizatoriai kaitinami 450 °C temperatūroje šešias valandas. Po šių procedūrų katalizatoriaus gamyba yra baigta.

3.2. (CeO₂-CuO)/NaX katalizatorių savybės

Tyrimų pradžioje buvo nustatomos įvairios susintetintų katalizatorių savybės. Pirmiausia išsiaiškintos katalizatorių sudėtys. Šiam tikslui buvo atlikta rentgeno spinduliotės fluorescensinė analizė. Tokiu būdu paaiškėjo katalizatorių cheminė sudėtis. Katalizatorių aktyviųjų komponentų kiekiai procentais yra pateikti 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Katalizatorių sudėtys

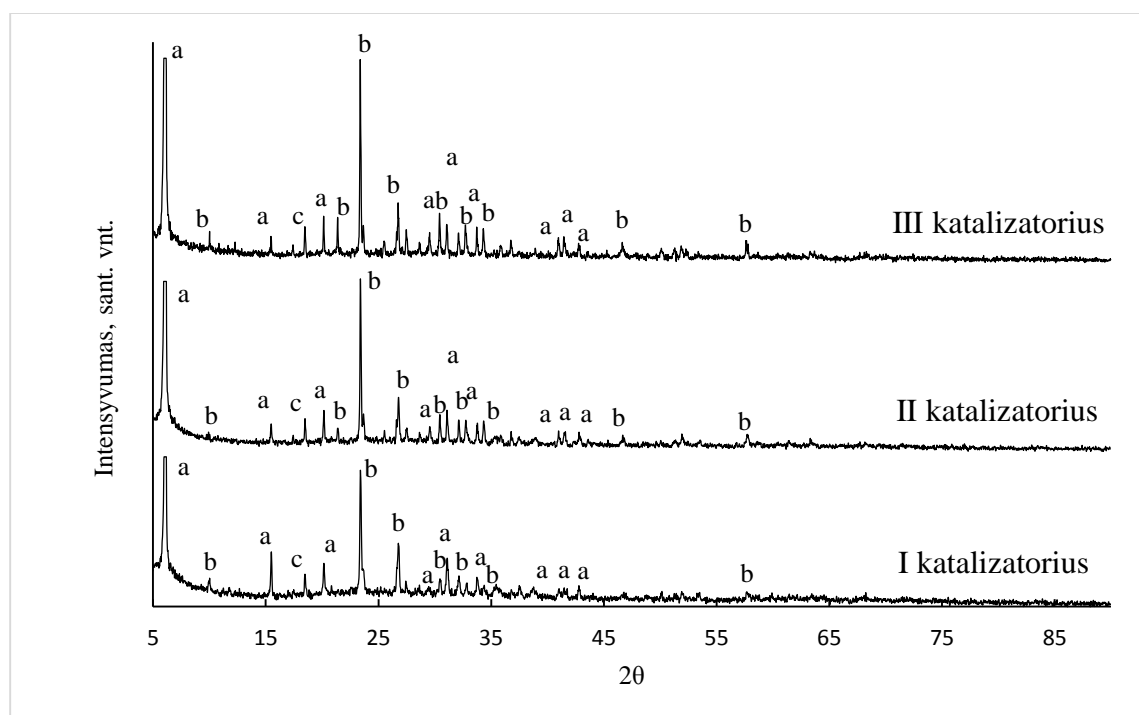
Katalizatorius	CeO ₂ , %	CuO, %
I	6,52	15,3
II	16,2	8,85
III	23,2	3,62

Kaip matome iš rezultatų, pirmasis katalizatorius, palyginus su CeO₂, turi didesnę CuO kiekį. Priešingai nei pirmasis, antrasis ir trečiasis katalizatoriai savo sudėtyje turi didesnę CeO₂ kiekį. Taip pat galima pastebėti nevienodą aktyviųjų komponentų kiekių sumą. Mažiausią aktyviųjų

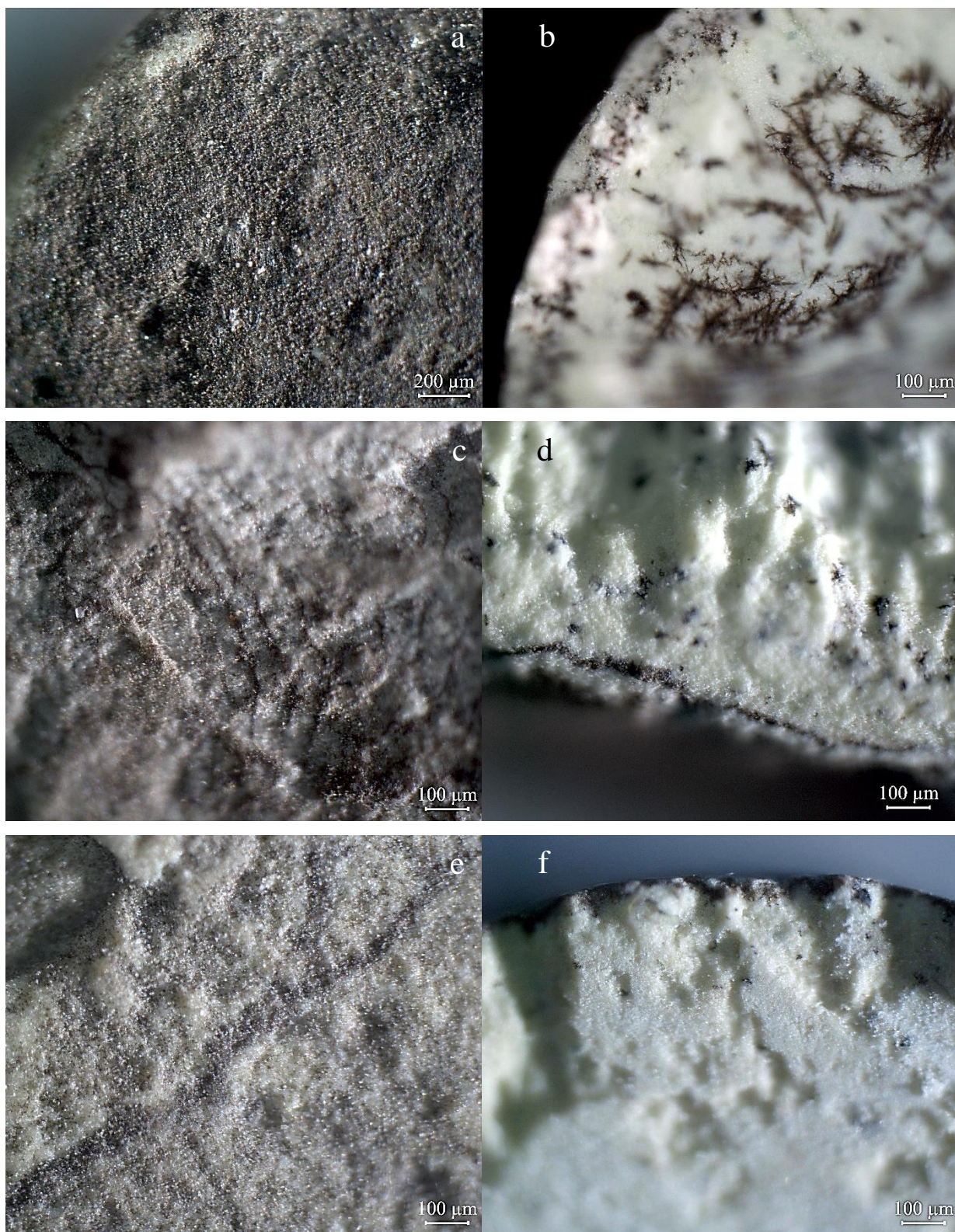
komponentų kiekių sumą turi pirmasis katalizatorius (21,82 %), antrasis daugiau – 25,05 %, o trečiasis daugiausiai – 26,82 %. Šią tendenciją galima susieti su didėjančiu cerio(IV) oksido kiekiu.

Nešiklis ir pagaminti katalizatoriai taip pat ištirti, taikant rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę. Palyginus nešiklio ir katalizatorių rentgenogramas, buvo nustatyta, kad impregnuotant, kaitinant ir džiovinant NaX nešiklį, katalizatoriaus gamybos metu, jo struktūra nepakito. Rentgenogramų smailės buvo priskirtos etaloninių junginių tipinėms smailėms. Nustatyta, kad varis ir ceris katalizatoriuje yra vario ir cerio oksidų formoje. Katalizatorių rentgenogramos yra pateiktos 3.1 paveiksle.

Susintetintų katalizatorių savybės taip pat tirtos, naudojant optinę mikroskopiją. Katalizatorių nuotraukos yra pateiktos 3.2 paveiksle. Buvo padarytos paviršiaus ir skerspjūvio nuotraukos. Kaip matome, katalizatorių paviršius nėra visiškai lygus, o šiek tiek grublėtas. Katalizatoriaus paviršiaus spalva skiriasi nuo ceolito spalvos dėl spalvotų vario junginių. Iš katalizatorių skerspjūvių nuotraukų matyti, kad didžioji dalis aktyviųjų komponentų yra granulės paviršiuje ir sudaro vientisą sluoksnį. Pasitelkus programinę įrangą buvo išmatuoti šių sluoksnių storiai. Visų katalizatorių aktyviųjų komponentų sluoksniai buvo panašaus storumo – pirmojo katalizatoriaus – 35,17 μm , antrojo katalizatoriaus – 35,99 μm , o trečiojo – 34,28 μm .



3.1 pav. Katalizatorių rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatai. a – ceolitas NaX; b – CeO_2 ; c – CuO



3.2 pav. Katalizatorių paviršiaus ir skerspjūvio nuotraukos. Čia: a – I katalizatoriaus paviršius, b – I katalizatoriaus skerspjūvis, c – II katalizatoriaus paviršius, d – II katalizatoriaus skerspjūvis, e – III katalizatoriaus paviršius, f – III katalizatoriaus skerspjūvis

Tiriant katalizatoriaus savybes buvo atlikta granuliu stiprio analizė. Atrinkta po 10 vienodo dydžio ir formos ceolito ir katalizatorių granuliu, tada jos suardytos spaudžiant ir užrašyta jėgos reikšmė. Galiausiai išvedamas jėgos reikšmių vidurkis. Tyrimo rezultatai pateikti 3.2 lentelėje. Iš rezultatų matyti, kad ceolito granulės stipris – 25,5 N. Katalizatorių granuliu stiprio vidurkiai mažai skiriasi – pirmojo – 26,8 N, antrojo – 22,6 N, o trečiojo – 25,2 N. Galima daryti išvadą, kad granulės stipris, gaminant katalizatorių, nesumažėjo ir katalizatorių stipris liko toks pat, kaip ir ceolito.

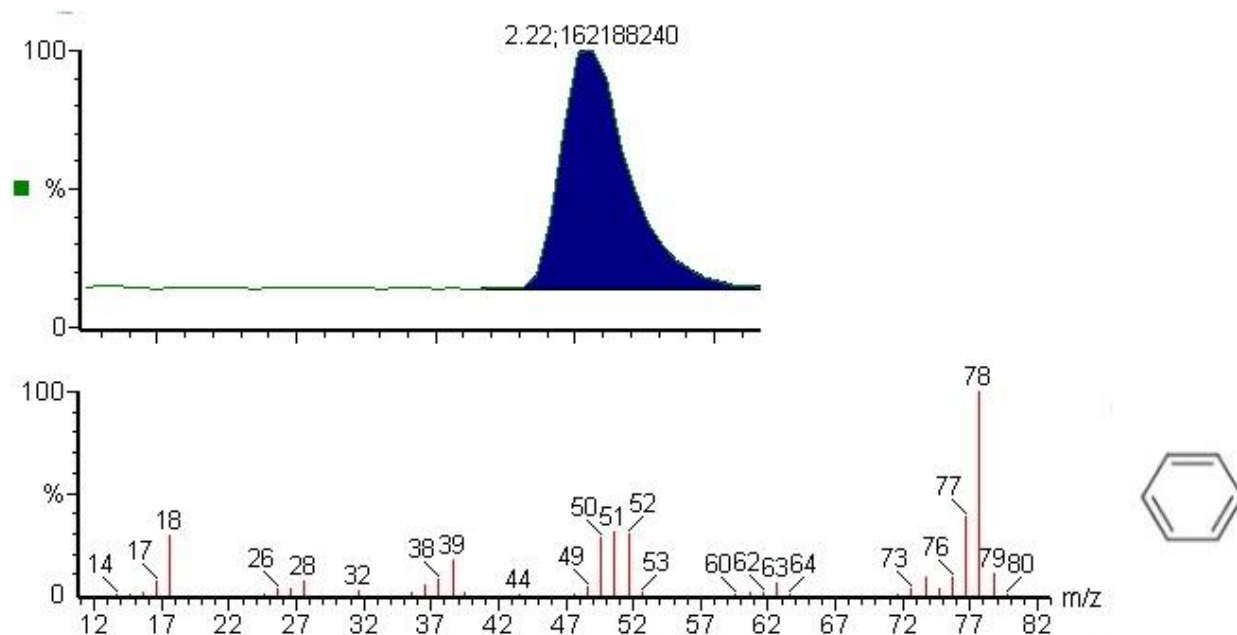
3.2 lentelė. Ceolito ir katalizatorių granuliu stiprio tyrimo rezultatai

	Granuliu stipris, N			
	Ceolitas	I katalizatorius	II katalizatorius	III katalizatorius
1	26	33	15	26
2	25	30	37	24
3	41	21	24	28
4	20	31	21	19
5	27	29	25	24
6	23	23	22	22
7	27	25	17	29
8	19	26	23	30
9	26	23	25	24
10	21	27	17	26
Vidurkis	25,5	26,8	22,6	25,2

3.3. (CeO₂-CuO)/NaX katalizatorių aktyvumas benzeno garų oksidavimo oro deguonimi reakcijose

Benzeno garų oksidavimo tyrimui buvo pasverta po 4 gramus kiekvieno katalizatoriaus ir atlikti bandymai reaktoriuje. Bandymo metu reaktoriuje palaikoma 300 °C, 350 °C ir 400 °C temperatūra. Per reaktorių leidžiamas pagrindinis oro srautas (1l/min) ir benzeno garais prisotintas šalutinis srautas. Sumaišyto srauto koncentracija nustatyta, paimant dujinės terpės mėginį. Šis mėginys tada tiriamas dujų chromatografijos metodu. Pradinio mišinio chromatogramos benzeno garų smailė ir masių spektras yra parodytas 3.3 paveiksle. Pirmojo katalizatoriaus tyrimo metu nustatyta pradinė benzeno garų koncentracija buvo 1,56 g/m³. Bandymų su antruoju

katalizatoriumi metu pradinė benzeno garų koncentracija buvo 1,84 g/m³. Tiriant trečiąjį katalizatorių, pradinė benzeno garų koncentracija valomosiose dujose buvo 1,72 g/m³.



3.3 pav. Pradinio dujų mišinio chromatograma ir masių spektras

Vykdam oksidavimo reakciją, buvo nuolat sekamos CO₂ ir CO koncentracijos poreakcinėse dujose. Tokiu būdu buvo sekami susidarantys produktai. Visų bandymų metu buvo aptikti labai maži CO kiekiai, o tai reiškia, kad benzeno garų oksidavimo reakcija vyko nesusidarant tarpiniais produktams (3.1 reakcijos lygtis).



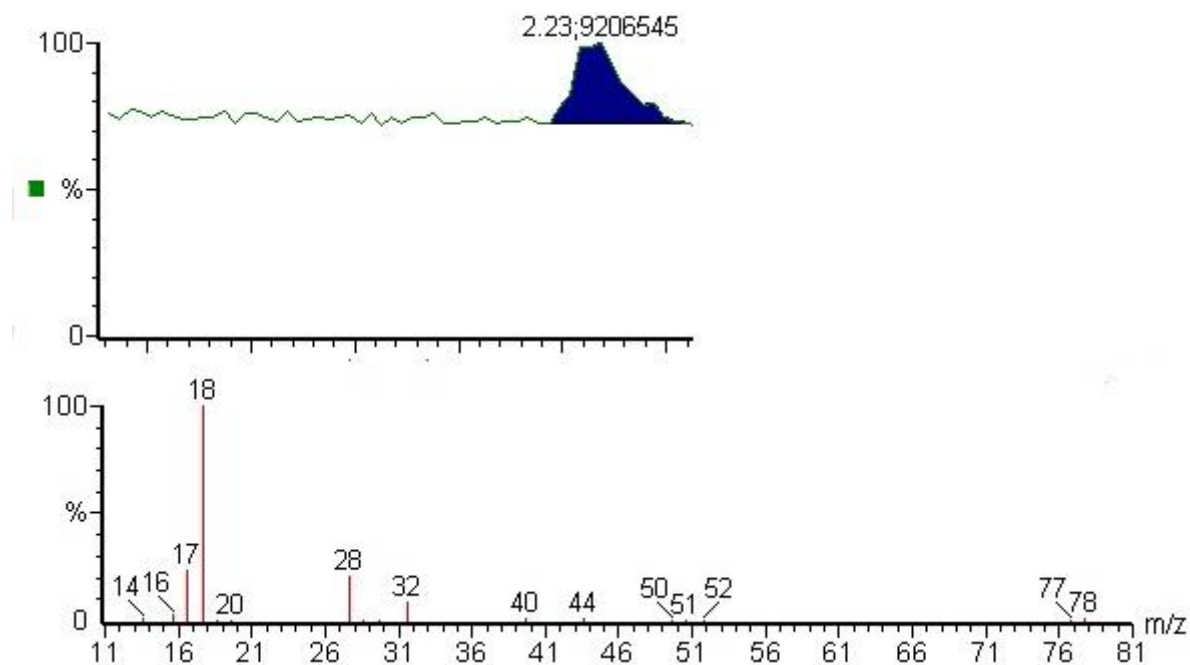
Kai produktų koncentracijos stabilizuodavosi, buvo imami poreakcinių dujų mėginiai. Likusių benzeno garų koncentracija dujose nustatyta dujų chromatografijos – masių spektrometrijos metodu. Benzeno garų dujose po oksidavimo reaktoriaus chromatogramos smailė ir masių spektras yra parodytas 3.4 paveiksle.

Nustačius benzeno garų koncentracijas valomosiose ir poreakcinėse dujose, apskaičiuojami benzeno konversijos laipsniai α .

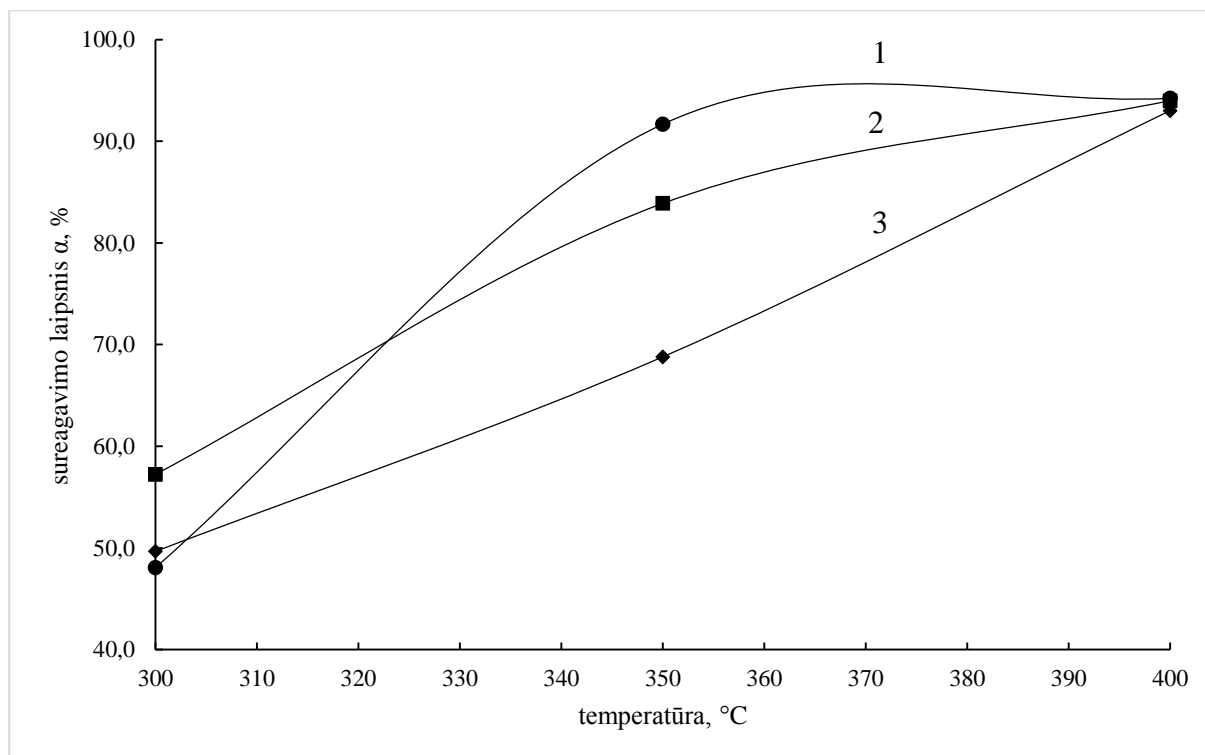
Benzeno garų oksidavimo tyrimo rezultatų grafikas yra pateiktas 3.5 paveiksle. Matome, kad esant 300 °C temperatūrai nėra pasiekiami aukšti sureagavimo laipsniai. Šie sureagavimo laipsniai yra 48,1 %, 57,2 % ir 49,7 %. Šioje temperatūroje geriausiai pasirodė II katalizatorius (57,2 %), turintis 16,2 % CeO₂ ir 8,85 % CuO.

Pakėlus temperatūrą iki 350 °C, katalizatorių aktyvumas padidėjo. Mažiausiai padidėjo III katalizatoriaus, turinčio 23,2 % CeO₂ ir 3,62 % CuO, pasiekiamas sureagavimo laipsnis (68,8 %).

Geresnius rezultatus parodė II katalizatorius, kuris šioje temperatūroje pasiekė 83,9 % sureagavimo laipsnį. Geriausią aktyvumą 350 °C temperatūroje pademonstravo I katalizatorius, turintis 6,52 % CeO₂ ir 15,3 % CuO, pasiekęs 91,7 % sureagavimo laipsnį.



3.4 pav. Benzeno garų dujose po oksidavimo reaktoriaus smailė ir masių spektras



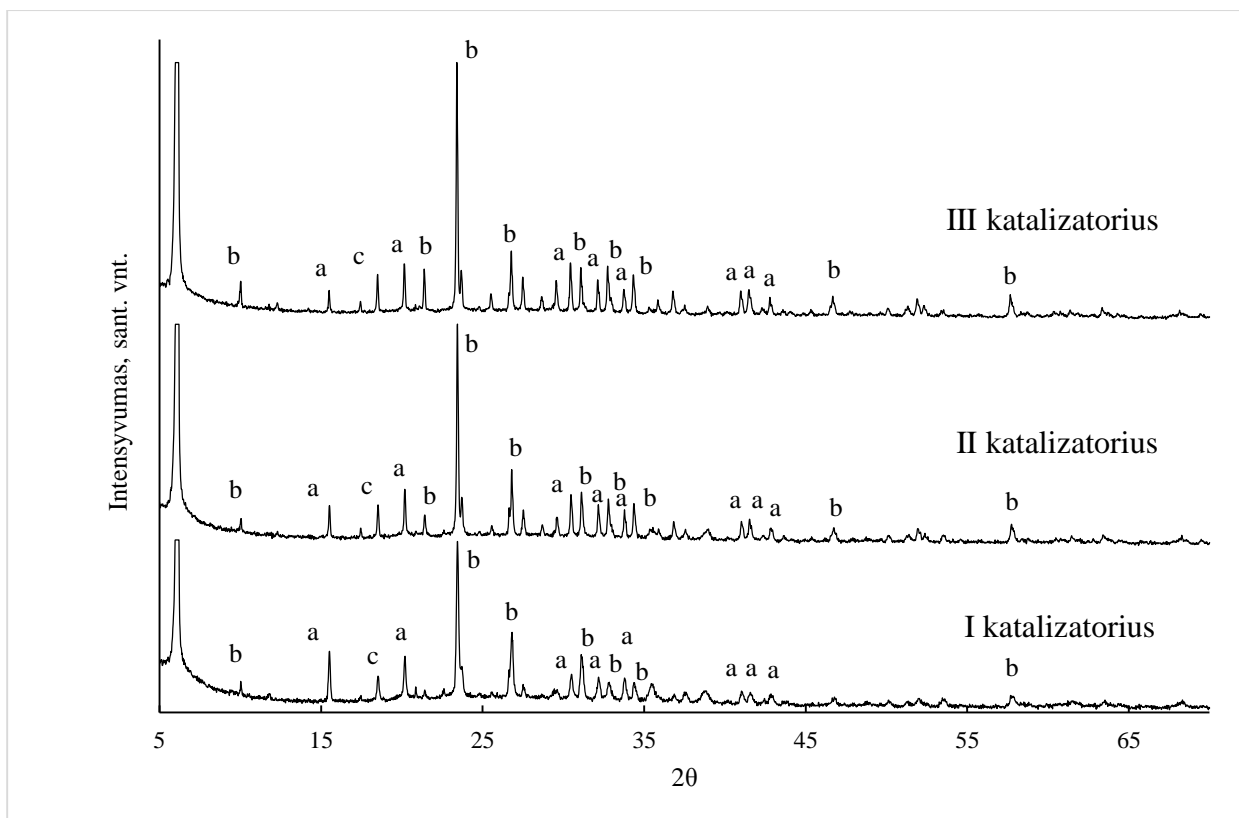
3.5 pav. Benzeno garų oksidavimo laipsnio (α) priklausomybė nuo temperatūros, kur 1 – I katalizatorius, 2 – II katalizatorius, 3 – III katalizatorius (lentelė 3.1)

Padidinus temperatūrą iki 400 °C, visų katalizatorių aktyvumai didėjo toliau. Pirmojo katalizatoriaus pasiektas sureagavimo laipsnis padidėjo mažiausiai, tačiau išliko didžiausias – 94,2 %. Antrojo katalizatoriaus sureagavimo laipsnis pakilo iki 94 %. Trečiojo katalizatoriaus sureagavimo laipsnis padidėjo daugiausiai, bet buvo mažiausias iš visų trijų – 93 %. Bandymo duomenys pateikti 3.3 lentelėje.

3.3 lentelė. Benzeno garų katalizinio oksidavimo reakcijos tyrimo duomenys

Katalizatorius	Temperatūra , °C	Pradinė benzeno garų koncentracija, mg/m ³	Tarpiniai junginiai, ppm		Benzeno garų koncentracija po reaktoriaus, mg/m ³	Sureagavimo laipsnis α, %
			CO	Kiti organiniai junginiai		
I	300	1,56	1	-	0,81	48,1
I	350	1,56	1	-	0,13	91,7
I	400	1,56	1	-	0,09	94,2
II	300	1,84	1	-	0,79	57,2
II	350	1,84	1	-	0,30	83,9
II	400	1,84	1	-	0,11	94,0
III	300	1,72	1	-	0,87	49,7
III	350	1,72	1	-	0,54	68,8
III	400	1,72	1	-	0,12	93,0

Apibendrinant, galima teigti, kad esant 400 °C temperatūrai, katalizatorių aktyvumas buvo beveik vienodo dydžio. Žiūrint į aukštesnių temperatūrų (350 °C ir 400 °C) rezultatus, galima teigti, kad blogiausiai dirba trečiasis katalizatorius, turintis 23,2 % CeO₂ ir 3,62 % CuO. Geriausias iš visų rezultatus pademonstravo I katalizatorius. Šis katalizatorius savo sudėtyje turi daugiausiai vario oksido – 15,3 %, o cerio oksido jame yra 6,52 %. Atlikus dirbusių katalizatorių rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę, nebuvo pastebėta jokių struktūros pokyčių (3.6 paveikslas).



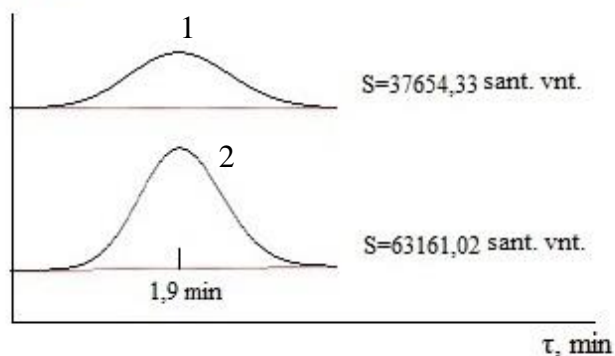
3.6 pav. Katalizatorių po benzeno garų oksidavimo eksperimento rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai. a – ceolitas NaX; b – CeO₂; c – CuO

3.4. (CeO₂-CuO)/NaX katalizatorių aktyvumas N₂O šalinimo reakcijose

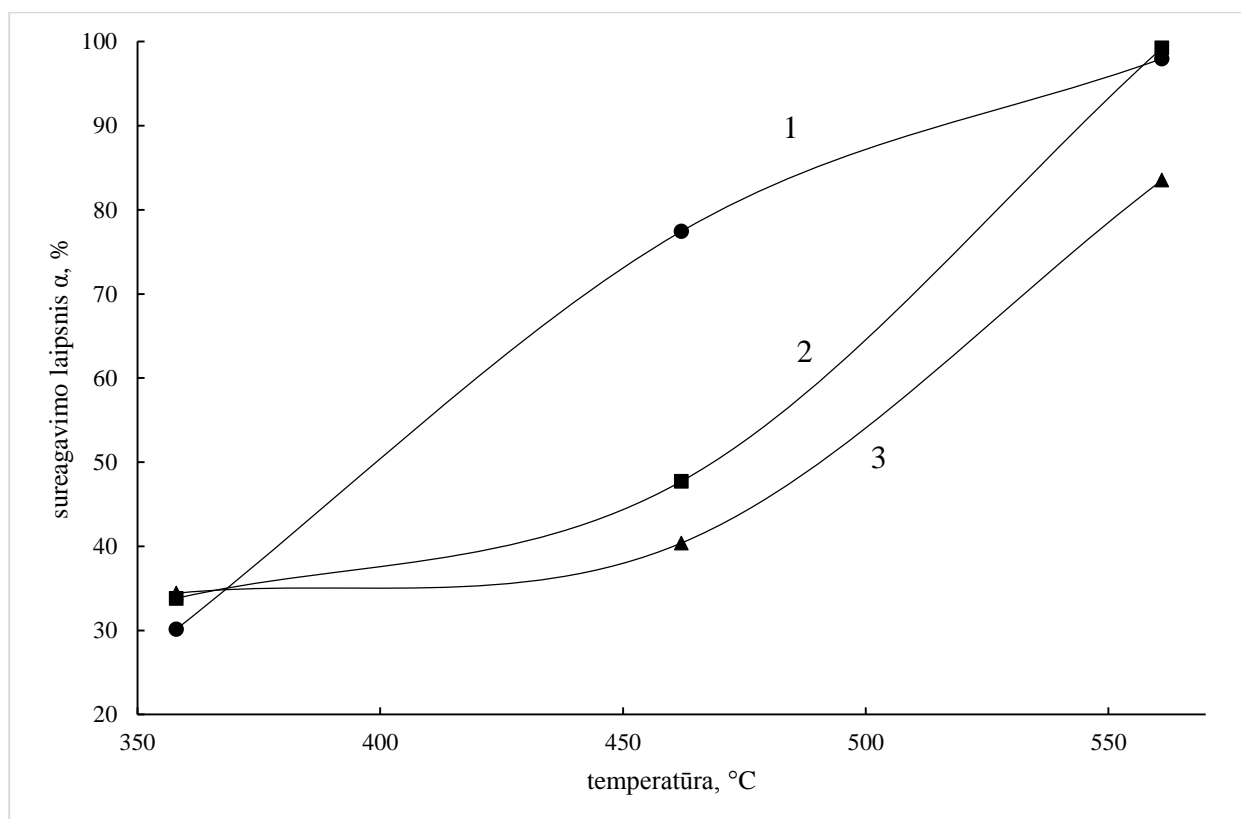
Šioje dalyje tirta (CeO₂-CuO)/NaX katalizatorių įtaka N₂O šalinimo reakcijai. Tyrimo metu į reaktorių buvo įkrauta 2,09 g katalizatoriaus. Per reaktorių 100 cm³/min srautu buvo leidžiamos valomosios dujos. Dujų mišinio sudėtis: 1 % N₂O, 21 % O₂ ir 78 % N₂. Tirtos trys temperatūros: 358 °C, 462 °C ir 561 °C. Dujos per reaktorių buvo leidžiamos 1 valandą. Pasibaigus šiam laikui paimti dujų, ištekančių iš reaktoriaus, mėginiai. Azoto(I) oksido koncentracija šiuose mėginiuose buvo nustatyta dujų chromatografijos metodu. 3.7 paveiksle palyginami N₂O smailių plotai prieš ir po rektoriaus.

Nustačius N₂O koncentracijas valomosiose ir poreakcinėse dujose, apskaičiuoti sureagavimo laipsniai. Tyrimo rezultatų grafikas yra pateiktas 3.8 paveiksle. Esant 358 °C temperatūrai, nepasiekiami aukšti N₂O sureagavimo laipsniai. Šioje temperatūroje aukščiausią sureagavimo laipsnį (34,4 %) pasiekė trečiasis katalizatorius, kurio CeO₂:CuO santykis yra 6,4:1, mažiausią (30,1 %) – pirmasis katalizatorius, kurio CeO₂:CuO santykis yra 1:2,35.

Intensyvumas,
sant. vnt.



3.7 pav. Būdingos N_2O smailės ir jų plotai: 1 – dujose po reaktoriaus, 2 – pradiniame dujų mišinyje



3.8 pav. N_2O katalizinio šalinimo sureagavimo laipsnio priklausomybė nuo temperatūros, kur 1 – I katalizatorius, 2 – II katalizatorius, 3 – III katalizatorius (lentelė 3.1)

Pakėlus temperatūrą iki 462 °C, katalizatorių aktyvumas padidėjo. Mažiausią aktyvumą pademonstravo trečiasis katalizatorius – 40,4 %. Šio katalizatoriaus $CeO_2:CuO$ santykis yra 6,4:1. Katalizatoriaus, turinčio 16,2 % CeO_2 ir 8,85 % CuO , aktyvumas šiek tiek aukštesnis – 47,7 %. Labiausiai šioje temperatūroje išsiskiria pirmasis katalizatorius, kurio $CeO_2:CuO$ santykis yra 1:2,35, jo pasiekiamas sureagavimo laipsnis padidėjo daugiau nei dvigubai – iki 77,4 %.

Toliau keliant temperatūrą iki 561 °C, aktyvumas taip pat augo. Žemiausias sureagavimo laipsnis vėl priklauso trečiajam katalizatoriui ir siekia tik 83,5 %. Likusių dviejų katalizatorių rezultatai skiriasi nedaug. Pirmojo katalizatoriaus aktyvumas – 97,98 %, o antrojo šiek tiek aukštesnis – 99,2 %.

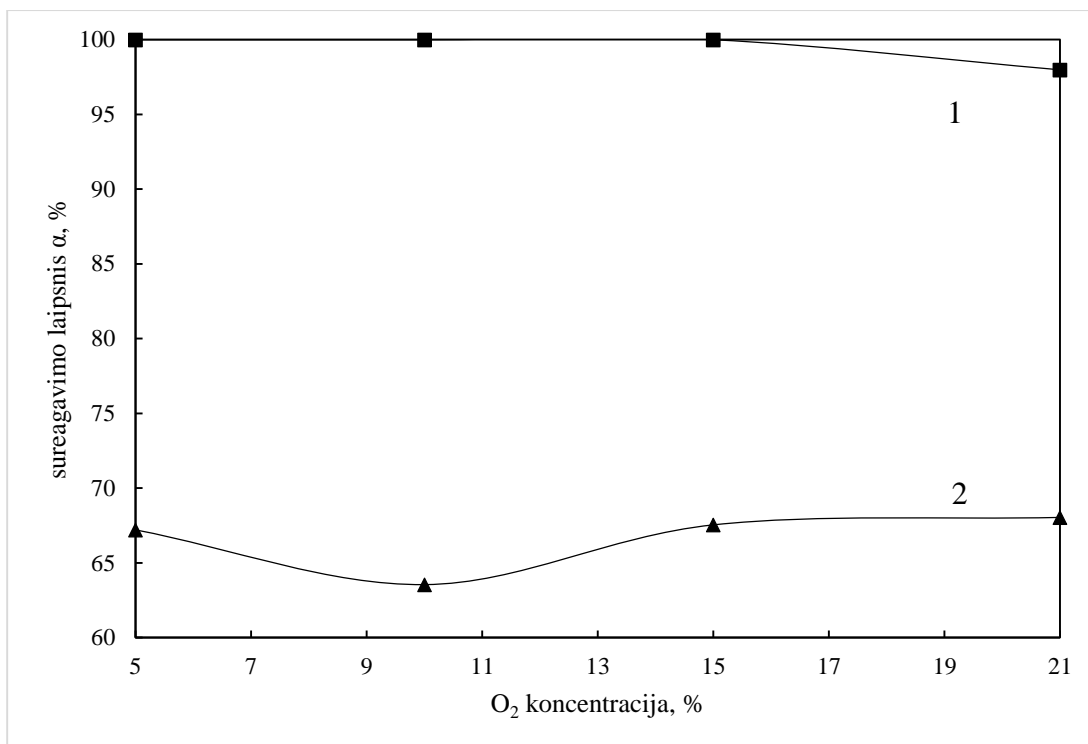
Apibendrinant šiuos rezultatus, darytina išvada, kad blogiausias katalizatorius N₂O šalinimo reakcijoje yra trečiasis, o geriausias – pirmasis, nors jo aktyvumas 561 °C temperatūroje šiek tiek mažesnis už antrojo, bet jis žymiai aukštesnis 462 °C temperatūroje.

Tolimesnis tyrimų etapas, išsiaiškinus geriausią N₂O šalinimo katalizatorių, buvo sureagavimo priklausomybės nuo deguonies koncentracijos valomosiose dujose bandymai. Šiam tikslui per katalizatorių buvo leidžiami dujų mišiniai, turintys 1 % N₂O, bet besiskiriantys deguonies koncentracija (5 %, 10 %, 15% ir 21 %). Likusi dujų mišinio dalis – N₂.

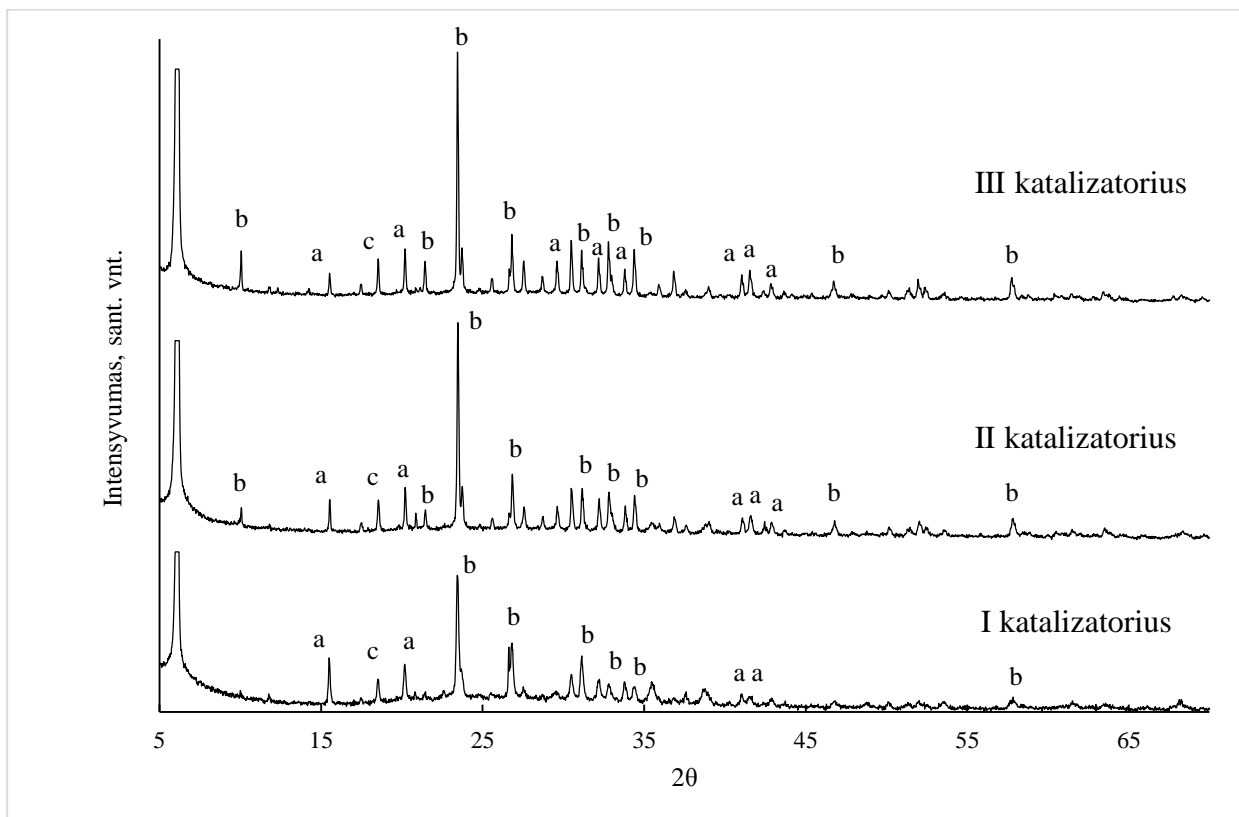
Atlikus bandymus 561 °C temperatūroje, visais atvejais N₂O pilnai arba beveik visiškai sureagavo ir priklausomybės nuo deguonies koncentracijos nebuvo pastebėta.

Sumažinus bandymo temperatūrą iki 402 °C, katalizatoriaus pasiekiamas sureagavimo laipsnis sumažėjo iki ~ 67 %. Rezultatai minimaliai keitėsi, keičiant deguonies koncentraciją. Šių bandymų metu buvo tirtos 4 skirtingos deguonies koncentracijos: 5 %, 10 %, 15 % ir 21 %. Nustatyta sureagavimo laipsnio priklausomybė nuo deguonies koncentracijos valomosiose dujose parodyta 3.9 paveiksle. Matyti, kad kintant deguonies koncentracijai, sureagavimo laipsnio reikšmė mažai keitėsi.

Atlikus dirbusių katalizatorių rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę, nebuvo pastebėta jokių struktūros pokyčių (3.10 paveikslas).



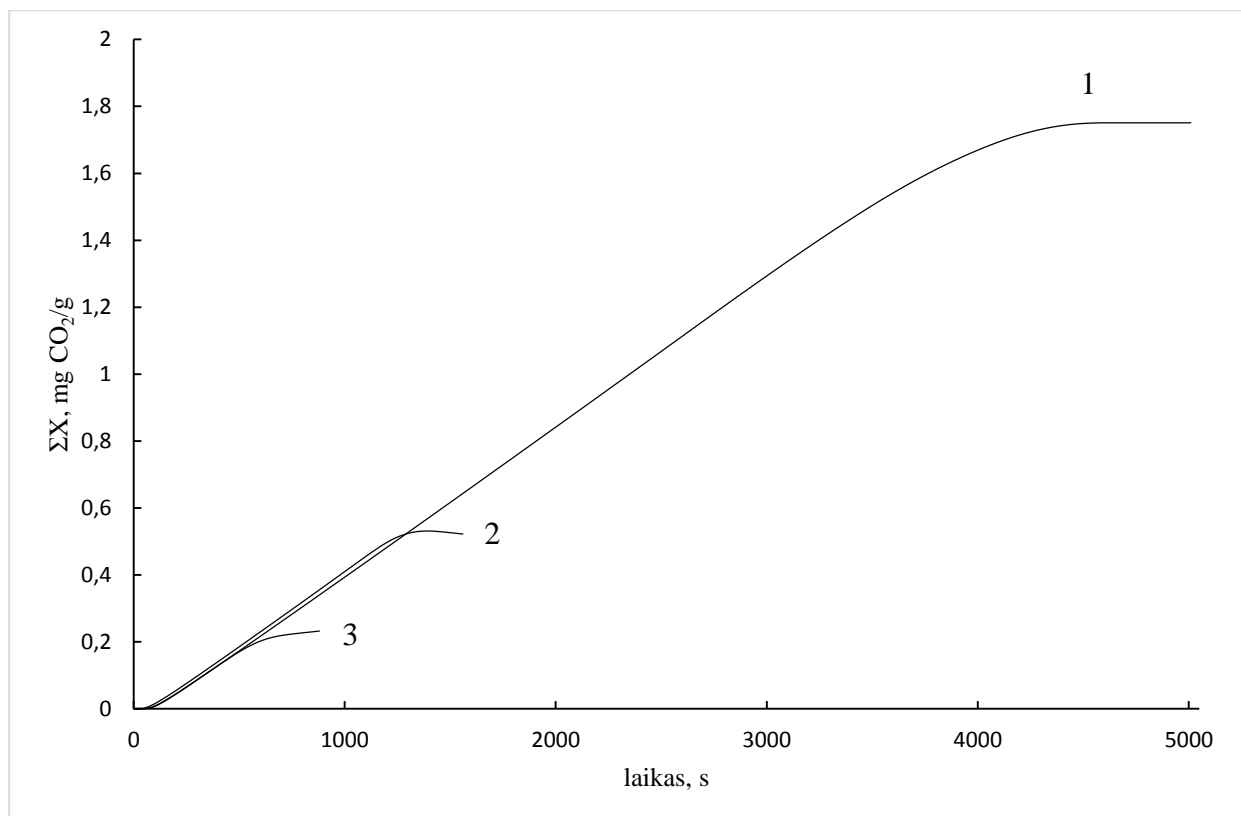
3.9 pav. N₂O sureagavimo laipsnio priklausomybė nuo O₂ koncentracijos valomosiuose dujose skirtingose temperatūrose (°C): 1 – 561, 2 – 402



3.10 pav. Katalizatorių po N₂O šalinimo eksperimento rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai. a – ceolitas NaX; b – CeO₂; c – CuO

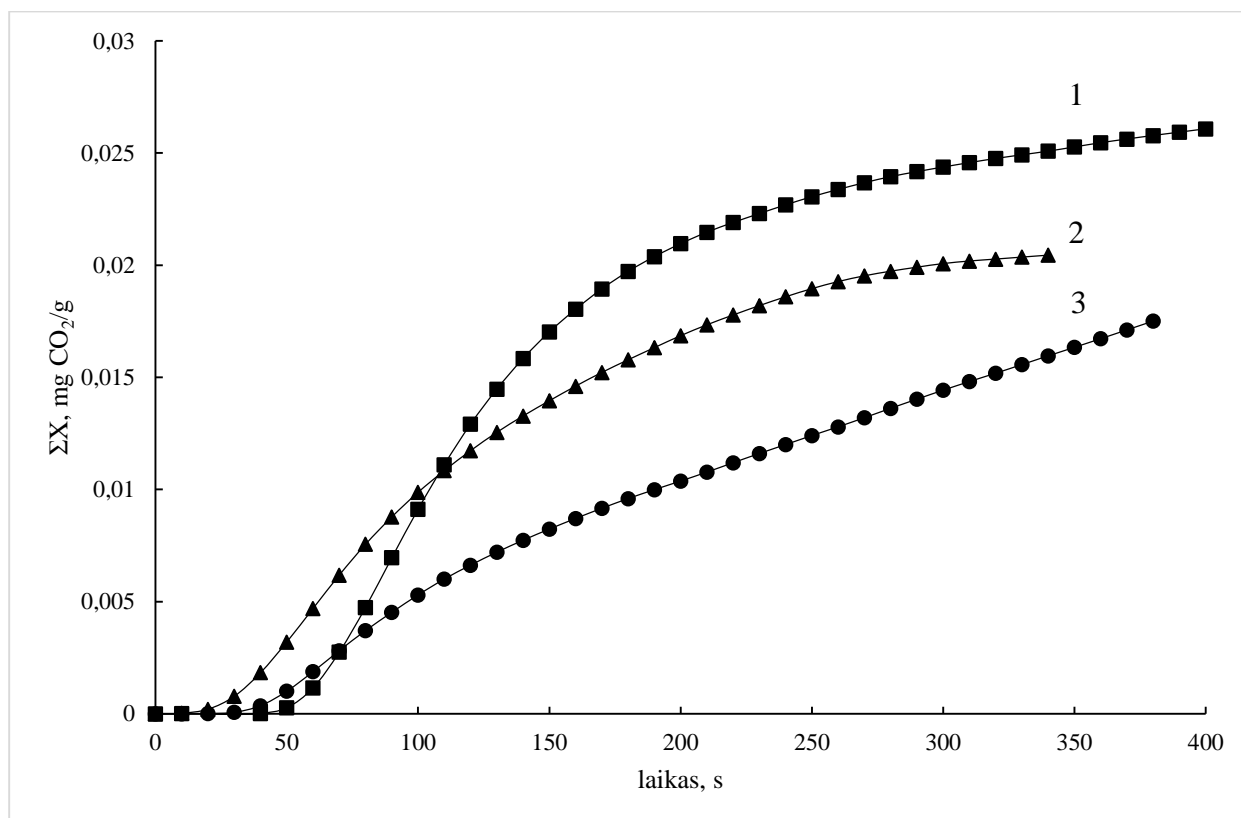
3.5. (CeO₂-CuO)/NaX katalizatorių talpa CO₂ adsorbcijos atžvilgiu

CO₂ yra vienas iš LOJ visiško oksidavimo produktų. Jis įtakoja katalizatorių aktyvumą dėl galimybės proceso metu blokuoti jų aktyviuosius centrus. Todėl buvo įvertinti CO₂ adsorbcijos įvairiose temperatūrose (CeO₂-CuO)/NaX paviršiuje rodikliai, naudojant oro ir jame esančio anglies dioksido mišinius. CO₂ adsorbcijos rodiklių tyrimas buvo atliktas leidžiant orą 100 cm³/min srautu. Pradinė CO₂ koncentracija tirtame ore kito nuo 614 ppm iki 711 ppm. Iš pradžių tirta ceolito CO₂ adsorbcija. Šiam tikslui pasverta 3,7 g ceolito, kuris buvo atkaitintas 400 °C temperatūroje. Toks ceolitas tiriamas 150 °C, 250 °C ir 300 °C temperatūrose. Apdorojus gautus rezultatus, apskaičiuota adsorbuoto CO₂ kiekiai. Esant 150 °C temperatūrai, ceolitas adsorbavo apie 1,7 mg CO₂/gramui, 250 °C temperatūroje – apie 0,5 mg CO₂/gramui, o 300 °C temperatūroje – apie 0,23 mg CO₂/gramui (3.11 paveikslas). Matyti, kad, kylant temperatūrai, mažėja adsorbuojamo anglies dioksido kiekis vienam gramui ceolito. Ilgiausiai vyko adsorbcija, esant 150 °C temperatūrai, trumpiausiai – 300 °C. Iš adsorbcijos rodiklių pokyčių, kylant temperatūrai, galima spręsti, kad vyksta fizikinė adsorbcija.



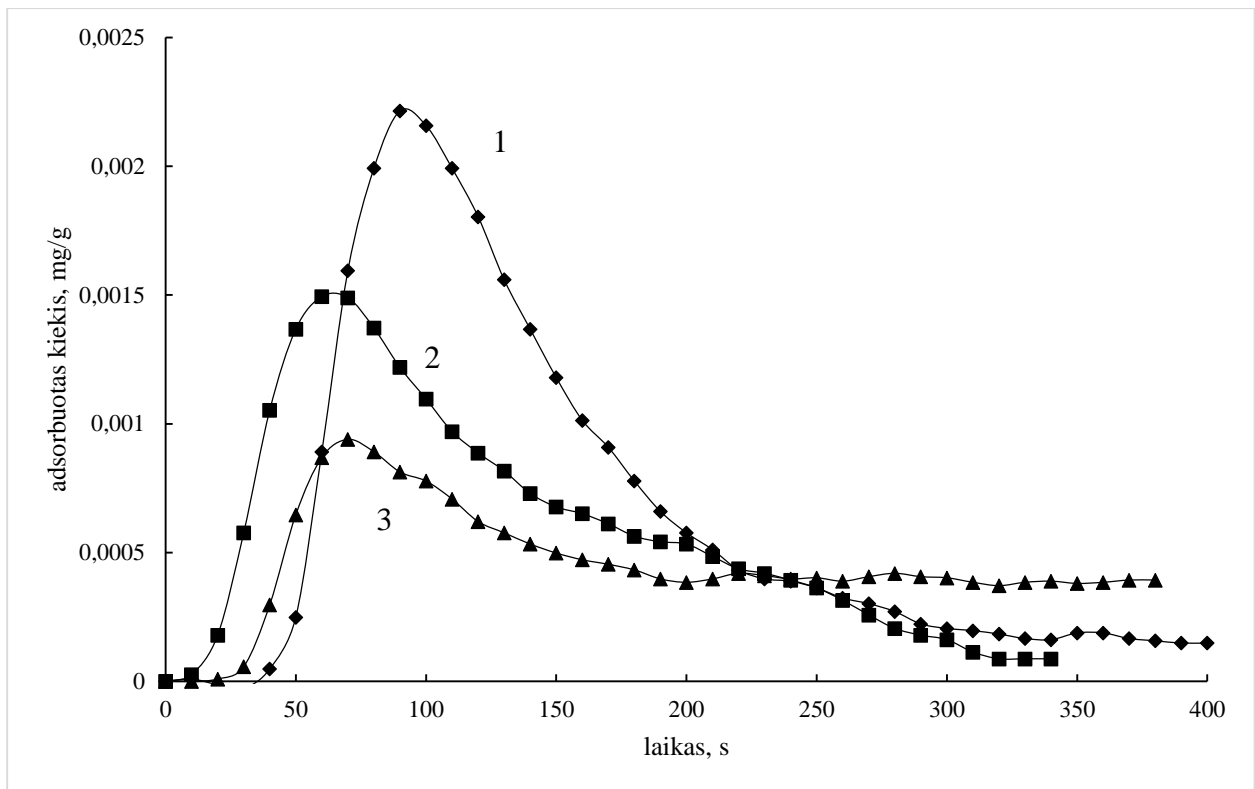
3.11 pav. Ceolito NaX paviršiuje adsorbuoto CO₂ kiekio (ΣX) kinetinės kreivės, esant temperatūrai (°C): 1 – 150, 2 – 250, 3 – 300

Toliau buvo tirta III katalizatoriaus CO₂ adsorbcija. Grafikas su adsorbuotu CO₂ kiekiu yra pateiktas 3.12 paveiksle. Pirmiausia galima pastebėti, kad, lyginant su ceolitu, adsorbcija, visais atvejais, baigėsi greičiau. Esant 150 °C temperatūrai adsorbcija katalizatoriumi nusistovėjo apie 10 kartų greičiau, nei naudojant ceolitą. 250 °C temperatūroje adsorbcija nusistovėjo apie 5 kartus greičiau. O esant 300 °C temperatūrai, adsorbcija baigėsi dvigubai greičiau.



3.12 pav. III katalizatoriaus paviršiuje adsorbuoto CO₂ kiekio (ΣX) kinetinės kreivės, esant temperatūrai (°C): 1 – 150, 2 – 250, 3 – 300

Taip pat nustatyta, kad adsorbcija, naudojant III katalizatorių, nusistovėjo per panašų laiką (5 minutes), nepriklausomai nuo temperatūros. Katalizatoriaus CO₂ adsorbcijos diferencinės kinetinės kreivės parodytos 3.13 paveiksle. Adsorbuoti CO₂ kiekiai, naudojant katalizatorių kaip adsorbentą, yra mažesni, nei dirbant su ceolitu. III katalizatorius, esant 150 °C temperatūrai, adsorbavo apie 0,026 mg CO₂/gramui, 250 °C temperatūroje adsorbavo apie 0,02 mg CO₂/gramui, o 300 °C temperatūroje – apie 0,017 mg CO₂/gramui. Matyti, kad adsorbuotas kiekis žymiai sumažėjo, lyginant su ceolito rezultatais. Galima daryti išvadą, kad ceolito paviršius ir poros buvo užkimštos aktyviuoju komponentu, katalizatoriaus gamybos metu.

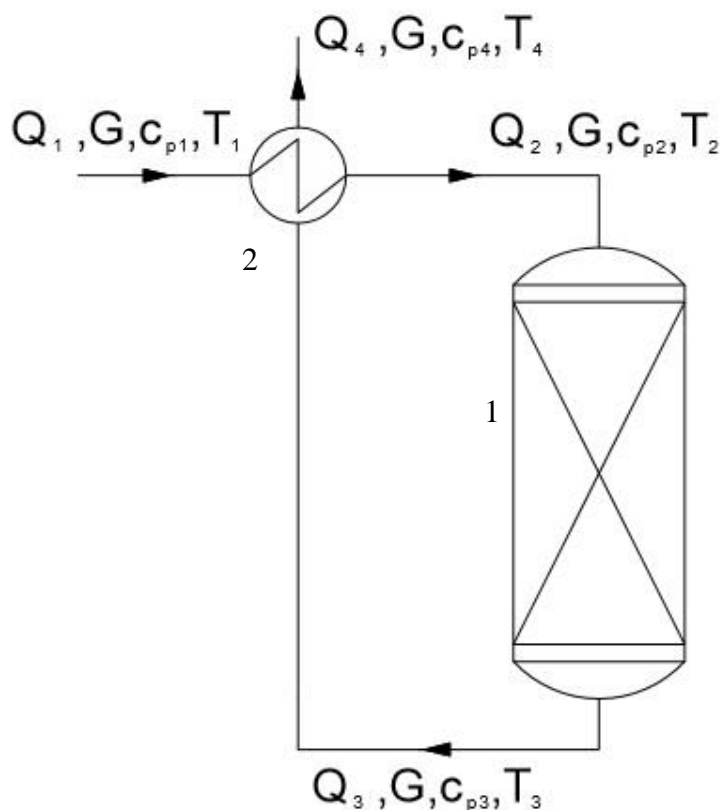


3.13 pav. III katalizatoriaus CO₂ adsorbcijos diferencinės kinetinės kreivės, esant temperatūroms (°C): 1 – 150, 2 – 250, 3 – 300

4. TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS

4.1. $(\text{CeO}_2\text{-CuO})/\text{NaX}$ katalizatorių panaudojimo technologinės rekomendacijos benzeno garų kataliziniam oksidavimui dujinėse išlakose

Benzeno garų katalizinis oksidavimas gali būti atliktas viename reaktoriuje, kuriame yra 1000 kg $(\text{CeO}_2\text{-CuO})/\text{NaX}$ katalizatoriaus, tada valomo oro srautas – apie 5000 m³/h. Benzeno garų koncentracija valomajame ore – nuo 1 iki 8 g/m³. Priimta visiško benzeno garų suoksidavimo temperatūra – 425 °C, valomo oro pradinė temperatūra – 25 °C, o dujų po rekuperacinio šilumokaičio temperatūra – 150 °C. Skaičiavimų tikslas – išsiaiškinti, kokioms sąlygoms esant, procesas gali vykti autotermiškai, kai poreakcinės dujos pašildo pradinį valomą orą. Skaičiavimams atlikti pasitelksime benzeno garų katalizinio oksidavimo schemą, pateiktą 4.1 paveiksle ir panaudotą [16] darbe.



4.1 pav. Benzeno garų katalizinio oksidavimo viename reaktoriuje principinė schema: 1 – katalizinio oksidavimo reaktorius; 2 – rekuperacinis šilumokaitis

Šilumos kiekiai $\Delta Q_{21}=Q_2-Q_1$, reikalingi įkaitinti valomajam orui, apskaičiuoti, naudojant 4.1 lygtį.

$$\Delta Q_{21} = Q_2 - Q_1 = G \cdot c_{p2} \cdot T_2 - G \cdot c_{p1} \cdot T_1 \quad (4.1)$$

čia: G – valomo oro debitas, kg/s; c_{p2} ir c_{p1} – valomo oro savitosios šilumos talpos J/(kg·K), atitinkamose temperatūrose; T_2 ir T_1 – pašildyto ir pradinio valomo oro temperatūros, K.

$$\Delta Q_{21} = Q_2 - Q_1 = G \cdot c_{p2} \cdot T_2 - G \cdot c_{p1} \cdot T_1 = 1,8 \cdot 1088 \cdot 698 - 1,8 \cdot 1008 \cdot 298 = 824,57 \text{ kJ/s.}$$

Gauti rezultatai yra pateikti 4.1 lentelėje.

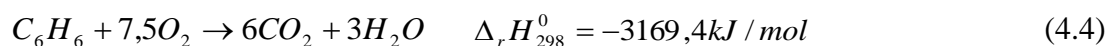
4.1 lentelė. Šilumos kiekių Q_1 , Q_2 ir ΔQ_{21} priklausomybė nuo benzeno garų koncentracijos valomajame ore

Benzeno garų koncentracija, g/m ³	Šilumos kiekis Q_1 , kJ/s	Šilumos kiekis Q_2 , kJ/s	Šilumos kiekis ΔQ_{21} , kJ/s
1	539,41	1363,98	824,57
2	539,42	1364,40	824,98
3	539,43	1364,81	825,38
4	539,43	1365,23	825,80
5	539,44	1365,65	826,21
6	539,45	1366,07	826,62
7	539,46	1366,48	827,02
8	539,47	1366,90	827,43

Benzeno garų oksidavimo reakcijos šiluma, pagal 4.4 reakcijos lygtį, buvo apskaičiuota naudojant Kirchhoffo dėsnį (4.2).

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r c_p dT, \quad (4.2)$$

$$\text{kur } \Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \quad (4.3)$$



Oksidavimo reakcijos metu išsiskyręs šilumos kiekis $Q_{oks.}$ skaičiuojamas pagal lygtį:

$$Q_{oks.} = \Delta_r H_T \cdot G_{benz.} \quad (4.5)$$

čia: $\Delta_r H_T$ – benzeno garų oksidavimo reakcijos šiluma, kJ/kg; $G_{benz.}$ – benzeno debitas, kg/s.

Poreakcinių dujų temperatūra T_3 buvo apskaičiuota pagal lygtį:

$$T_3 = \frac{(Q_2 + Q_{oks.}) \cdot \eta}{c_{p3} \cdot G} \quad (4.6)$$

čia: η – šilumos nuostolius įvertinantis koeficientas, lygus 0,95; c_{p3} – poreakcinių dujų savitoji šiluminė talpa, kJ/(kg·K); G – poreakcinių dujų debitas.

Oksidavimo reakcijos šilumos, poreakcinių dujų temperatūros, šilumos kiekiai Q_3 ir šilumos kiekiai, suteikiami rekuperaciniame šilumokaityje $\Delta Q_{34}=Q_3-Q_4$ yra pateikti 4.2 lentelėje.

4.2 lentelė. Poreakcinių dujų temperatūros T_3 , oksidavimo reakcijos šilumos ir rekuperaciniame šilumokaityje suteikiamo šilumos kiekio priklausomybė nuo benzeno garų koncentracijos valomajame oro sraute

Benzeno garų koncentracija, g/m ³	Šilumos kiekis $Q_{oks.}$, kJ/s	Temperatūra T_3 , °C	Šilumos kiekis ΔQ_{34} , kJ/s
1	56,48	417,3	559,11
2	112,96	444,5	612,71
3	169,44	471,6	666,31
4	225,92	498,7	719,92
5	282,40	525,8	773,52
6	338,88	552,8	827,12
7	395,36	579,8	880,72
8	451,85	606,7	934,33

Katalizinis oksidavimas gali vykti autotermiškai tada, kai patenkinama sąlyga $\Delta Q_{34} > \Delta Q_{21}$. Iš gautų rezultatų, matyti, kad be papildomo šilumos šaltinio oksidavimo reakcija gali vykti, kai benzeno garų koncentracija valomajame ore yra 6 g/m³ ir daugiau. Kai benzeno garų koncentracija pradiniam valomajame ore yra 1–5 g/m³, papildomai reikalingi šilumos kiekiai atitinkamai yra 265,46 kJ/s; 212,27 kJ/s; 159,07 kJ/s; 105,88 kJ/s ir 52,69 kJ/s.

Esant pakankamoms benzeno koncentracijoms pradiniam ore (6–8 g/m³), skaičiuojamas rekuperacinio šilumokačio šilumos mainų paviršiaus plotas F (m³):

$$F = \frac{\Delta Q_{21}}{K \cdot \Delta T} = \frac{\Delta Q_{21}}{K \cdot \left(\frac{(T_3 - T_2) - (T_4 - T_1)}{\ln((T_3 - T_2)/(T_4 - T_1))} \right)} \quad (4.7)$$

čia: K – šilumos perdavimo koeficientas, lygus 25 W/(m²·K); ΔT – logaritminis vidutinis temperatūrų skirtumas.

$$F = \frac{\Delta Q_{21}}{K \cdot \Delta T} = \frac{\Delta Q_{21}}{K \cdot \left(\frac{(T_3 - T_2) - (T_4 - T_1)}{\ln((T_3 - T_2)/(T_4 - T_1))} \right)} = \frac{826620}{25 \cdot \left(\frac{(825,8 - 698) - (423 - 298)}{\ln((825,8 - 698)/(423 - 298))} \right)} = 261,6 \text{ m}^2.$$

Šilumos mainų ploto skaičiavimų rezultatai pateikti 4.3 lentelėje.

4.3 lentelė. Šilumos mainų paviršiaus ploto priklausomybė nuo benzeno garų koncentracijos pradiniam valomajame ore

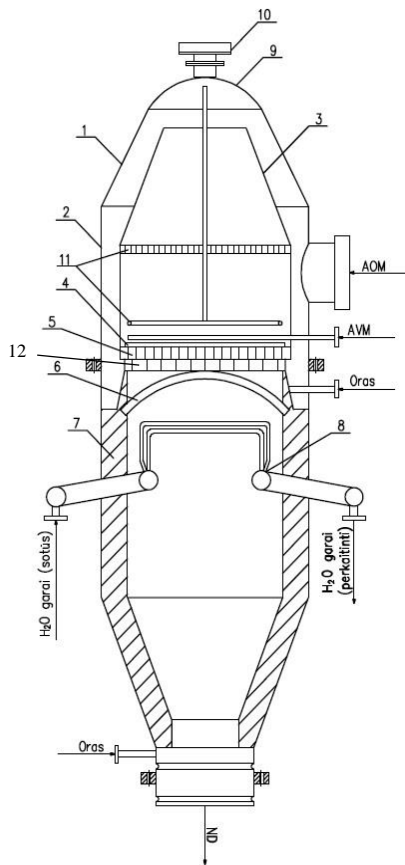
Benzeno garų koncentracija, g/m ³	Šilumos mainų paviršiaus plotas F, m ²
6	261,60
7	237,37
8	218,31

4.2. (CeO₂-CuO)/NaX katalizatorių naudojimo N₂O kataliziniam šalinimui technologinės rekomendacijos

Pagamintas (CeO₂-CuO)/NaX katalizatorius, kuris beveik visiškai pašalina azoto(I) oksidą, kai temperatūra yra ~ 560 °C. Norint panaudoti šį katalizatorių N₂O šalinimui HNO₃ gamybos schemoje, reikia integruoti atskirą katalizinį reaktorių arba rasti vietą, kur yra pasiekama reikalinga temperatūra. Pirmasis sprendimas yra mažiau ekonomiškai patrauklus. Todėl reikia ieškoti vietų, kur įtaisyti katalizatoriaus sluoksnį egzistuojančiose schemose.

Šiam sprendimui buvo pasirinktas UKL 7,3 agregatas. Šioje schemoje sintezės dujos praeina katalizatoriaus sluoksnį ir nitrozinių dujų temperatūra būna ~ 890–910 °C. Tame pačiame kontaktiniame aparate žemiau yra įtaisytas garo perkaitintuvas, po kurio nitrozinių dujų temperatūra jau tik 250 °C.

Kaip matome, reikiamos temperatūros (560 °C) nitrozinės dujos nagrinėjamoje schemoje išbūna trumpą laiką. Taigi, norint šalinti azoto(I) oksidą iš nitrozinių dujų, šalinimo katalizatorių reikia įtaisyti tarp platinos katalizatoriaus tinklų ir garų perkaitintuvo. Kontaktinio aparato schema parodyta 4.2 paveiksle.



4.2 pav. Nekoncentruotos azoto rūgšties gamybos agregato UKL 7 NH_3 oksidavimo į NO kontaktinis aparatas: 1 – išorinis kūgis; 2 – korpusas; 3 – vidinis kūgis; 4 – katalizatoriaus tinklai; 5 – katalizatoriaus laikiklis; 6 – skliautinis katalizatoriaus laikiklis; 7 – futeruotė; 8 – garo perkaitintuvas; 9 – elipsinis dugnas; 10 – sprogstama membrana; 11 – dujų srauto paskirstymo sistema; 12 – N_2O šalinimo katalizatorius; AOM – amoniako – oro mišinys; AVM – azoto – vandenilio mišinys; ND – nitrozinės dujos

IŠVADOS

1. Nustatyti pagamintų katalizatorių ($\text{CeO}_2\text{-CuO}$)/NaX aktyviųjų komponentų kiekiai yra: pirmajame pavyzdyje – 6,52 % cerio(IV) oksido ir 15,3 % vario(II) oksido; antrajame – 16,2 % cerio(IV) oksido ir 8,85 % vario(II) oksido; trečiajame – 23,2 % cerio(IV) oksido ir 3,62 % vario(II) oksido.
2. Tyrimams naudotų katalizatorių aktyvieji komponentai pagal rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės duomenis yra CuO ir CeO_2 . Šie komponentai dengia išorinį katalizatoriaus granuliu paviršių.
3. Nustatyti katalizatorių pasiekiami sureagavimo laipsniai benzeno garų oksidavimo reakcijoje, kai temperatūra yra 300–400 °C. 400 °C temperatūroje pasiekti sureagavimo laipsniai: katalizatoriaus, kurio $\text{CeO}_2\text{:CuO}$ santykis yra 1:2,35, – 94,2 %; 1,83:1 $\text{CeO}_2\text{:CuO}$ santykį turinčio katalizatoriaus – 94 %; katalizatoriaus, kurio $\text{CeO}_2\text{:CuO}$ santykis yra 6,4:1, – 93 %.
4. N_2O šalinimo laipsnis didėja, didėjant temperatūrai. Esant apie 560 °C, nustatyti šie sureagavimo laipsniai: kai $\text{CeO}_2\text{:CuO}=1:2,35$ – 97,98 %, kai $\text{CeO}_2\text{:CuO}=1,83:1$ – 99,2 %, kai $\text{CeO}_2\text{:CuO}=6,4:1$ – 83,5 %. Šioje temperatūroje katalizatoriaus aktyvumas mažai priklauso nuo deguonies koncentracijos valomosiose dujose, jei pastaroji kinta tarp 5 ir 21 %.
5. Aktyviausias benzeno garų oksidavimo ir N_2O šalinimo reakcijose yra katalizatorius, turintis 6,52 % CeO_2 ir 15,3 % CuO. Kataliziniu oksidavimu 425 °C temperatūroje valant 5000 m^3/h oro srautą, kuriame yra benzeno garų, naudojant 1000 kg ($\text{CeO}_2\text{-CuO}$)/NaX katalizatoriaus ir rekuperacinį šilumokaitį, autoterminis procesas yra įmanomas, kai benzeno garų koncentracija ore yra didesnė nei 6 g/m^3 . Šilumokaičio šilumos mainų plotai, esant 6 g/m^3 , 7 g/m^3 ir 8 g/m^3 benzeno garų koncentracijai, yra atitinkamai: 261,6 m^2 , 237,37 m^2 ir 218,31 m^2 .

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- 1) Ulmann's Encyclopedia of industrial Chemistry, Weinheim, 2005.
- 2) Shang H. Catalytic performance of Pt-Rh/CeZrYLa+LaAl with stoichiometric natural gas vehicles emissions. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015.
- 3) Karolewska M. Ammonia synthesis over Ba and Ce-promoted carbon-supported cobalt catalyst. Effect of the cerium addition and preparation procedure. *Journal of Catalysis*, 2013.
- 4) Li H. A Ce-promoted Ni-B amorphous alloy catalyst (Ni-Ce-B) for liquid-phase furfural hydrogenation to furfural alcohol. *Materials Letters*, 2004.
- 5) Bachiller-Baeza B. Influence of Mg and Ce addition to ruthenium based catalysts used in the selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes. *Applied Catalysis*, 2000.
- 6) Liu J. Ce-promoted Ru/SBA-15 catalysts prepared by a "two solvents" impregnation method for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene. *Applied Catalysis*, 2008.
- 7) Li H. Liquid-phase selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over the Ce-doped Pd-B amorphous alloy catalyst. *Materials Letters*, 2007.
- 8) Zhan H. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over La-M-Cu-Zn-O (M=Y,Ce,Mg,Zr) catalysts derived from perovskite-type precursors. *Journal of Power Sources*, 2013.
- 9) Yu C. Effects of Ce addition on the Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ catalyst for propane dehydrogenation to propylene. *Applied Catalysis*, 2006.
- 10) Wang C. The dehydrogenation of ethylbenzene with CO₂ over V₂O₅/Ce_xZr_{1-x}O₂ prepared with different methods. *Journal of Molecular Catalysis*, 2010.
- 11) Shang D. High performance of NO oxidation over Ce-Co-Ti catalyst: The interaction between Ce and Co. *Applied Surface Science*, 2014.
- 12) Carabineiro S. Catalytic oxidation of toluene on Ce-Co and La-Co mixed oxides synthesized by exotemplating and evaporation methods. *Catalysis Today*, 2014.
- 13) Common VOCs and VOCs sources [interaktyvus] [žiūrėta 2015 04 02]. Prieiga per internetą: <http://vocprotection.com/sources.html>.
- 14) Toxicological profile for benzene [interaktyvus] [žiūrėta 2015 04 02]. Prieiga per internetą: <http://www2.epa.gov/foia/toxicological-profile-benzene>.
- 15) Thermal or catalytic voc oxidation [interaktyvus] [žiūrėta 2015 04 04]. Prieiga per internetą: <http://formiasmartvoc.com/thermal-or-catalytic-voc-oxidation>.

- 16) Urbutis A. Katalizatorių CuO-(CeO₂, La₂O₃)/nešiklis sintezė, savybės ir taikymas lakiųjų aromatinių junginių šalinimo technologijose: daktaro disertacija. 2014, Kaunas, p. 106.
- 17) Reduce VOC and HAP emissions [interaktyvus] [žiūrėta 2015 04 10]. Prieiga per internet: <http://people.clarkson.edu/~wwilcox/Design/emisredn.pdf>.
- 18) Galeckas V. Ventiliacijos išlakų kai kurių organinių teršalų nukenksminimo katalizatoriais ir adsorbentais tyrimai: daktaro disertacija. 1999: Kaunas. p. 118.
- 19) Čičinskas K. Me_xO_y/γAl₂O₃ adsorbentai-katalizatoriai alkoholių garų šalinimo technologijose: daktaro disertacija. 2004: Kaunas. p. 116.
- 20) Dabrilaitė G. γAl₂O₃-C_{akt}-Me_xO_y adsorbentai-katalizatoriai: sintezė, savybės ir panaudojimas: daktaro disertacija. 2004: Kaunas. p. 104.
- 21) Brazlauskas M. Sluoksniniai CuO/(NaA, NaX, CaA, CaX) adsorbentai-katalizatoriai: sintezė ir savybės: daktaro disertacija. 2009: Kaunas. p. 98.
- 22) Jaskūnas A. Kai kurių organinių adsorbantų oksidavimas CuO/NaX adsorbento-katalizatoriaus įkrovoje: daktaro disertacija. 2012: Kaunas. p. 115.
- 23) Wang C. Preparing an active cerium oxide catalyst for the catalytic incineration of aromatic hydrocarbons. *Applied Catalysis*, 2004.
- 24) Abbasi Z. Synthesis and physicochemical characterizations of nanostructured Pt/Al₂O₃-CeO₂ catalysts for total oxidation of VOCs. *Journal of Hazardous Materials*, 2010.
- 25) Varma P. Catalytic incineration of benzene using Pt-Rh/Al₂O₃ and effect of addition of ceria. *Journal of Environmental Research And Development*, 2007.
- 26) Liu G. Catalytic oxidation of benzene over Ce-Mn oxides synthesized by flame spray pyrolysis. *Particology*, 2013.
- 27) Effects of cerium incorporation on the catalytic oxidation of benzene over flame-made perovskite La_{1-x}Ce_xMnO₃ catalysts. *Particology*, 2014.]
- 28) Inorganic basic chemicals [interaktyvus] [žiūrėta 2015 04 01]. Prieiga per internetą: <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals.html>.
- 29) Health and environmental effects of acid plant emissions [interaktyvus] [žiūrėta 2015 04 03]. Prieiga per internetą: <http://www2.epa.gov/enforcement/acid-plant-new-source-review-enforcement-initiative>.
- 30) Kapteijn F. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide. *Applied Catalysis*, 1996.

- 31) Zhang J. N₂O decomposition over K/Na-promoted Mg/Zn-Ce-cobalt mixed oxides catalysts. *Journal of Environmental Sciences*, 2014.
- 32) Esteves P. Ceria-zirconia mixed oxides as thermal resistant catalysts for the decomposition of nitrous oxide at high temperature. *Catalysis Today*, 2010.
- 33) Iwanek E. Direct nitrous oxide decomposition with CoO_x-CeO₂ catalysts. *Applied Catalysis*, 2011.
- 34) Zabilskiy M. Ordered mesoporous CuO-CeO₂ mixed oxides as an effective catalyst for N₂O decomposition.
- 35) Zabilskiy M. Small CuO clusters on CeO₂ nanospheres as active species for catalytic N₂O decomposition. *Applied Catalysis*, 2014.
- 36) Available and emerging technologies for reducing greenhouse gas emissions from the nitric acid production industry [interaktyvus] [žiūrėta 2015 04 04]. Prieiga per internetą: <http://www.epa.gov/nsr/ghgdocs/nitricacid.pdf>.

CV

Andrius Tunaitis

Gimė 1990 m. lapkričio 27 d. Kaune

1997–2001 m. Kauno m. Julijanavos pradinė mokykla

2001–2009 m. Kauno raj. Garliavos Juozo Lukšos gimnazija

2009–2013 m. Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas,
bakalauro studijos

2013–2015 m. Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas, magistro
studijos

PRIEDAI

1 priedas. Chromatogramų N₂O smailių plotai pradiniuose mišiniuose ir poreakcinėse dujose

Katalizatorius	Temperatūra, °C	O ₂ koncentracija, %	Pradinio mišinio N ₂ O smailės plotas, sant. vnt.	Poreakcinių dujų N ₂ O smailės plotas, sant. vnt.
I	358	21	70093,58	48960,84
I	462	21	55912,7	12618,72
I	561	21	56149,09	1135,39
II	358	21	76595,16	50698,26
II	462	21	50641,23	26476,25
II	561	21	63363,28	484,97
III	358	21	64228,82	42120,13
III	462	21	63161,02	37654,33
III	561	21	62767,76	10343,48
I	561	21	56149,09	1135,39
I	561	15	82163,56	0
I	561	10	84480,65	0
I	561	5	85430,85	0
I	402	5	80338,11	26344,21
I	402	10	78301,17	28542,12
I	402	15	82338,23	26722,09
I	402	21	77825,9	24870,96

2 priedas. Pradinių mišinių chromatogramų benzeno garų smailių plotai ir koncentracijos

Bandymas	Benzeno garų smailės plotas, sant. vnt.	Benzeno garų koncentracija, g/m ³
c _{0,I}	159304656	1,56
c _{0,II}	187926128	1,84
c _{0,III}	176079312	1,72

3 priedas. Poreakcinių mišinių chromatogramų benzeno garų smailių plotai ir koncentracijos

Katalizatorius	Temperatūra, °C	Benzeno garų smailės plotas, sant. vnt.	Benzeno garų koncentracija, g/m ³
I	300	82707560	0,81
I	350	13253256	0,13
I	400	9206545	0,09
II	300	80352952	0,79
II	350	30281426	0,30
II	400	11298597	0,11
III	300	88636376	0,87
III	350	54937968	0,54
III	400	12309432	0,12