

Anna Musialik-Piotrowska, Krystyna Syczewska, Bożena Mendyka

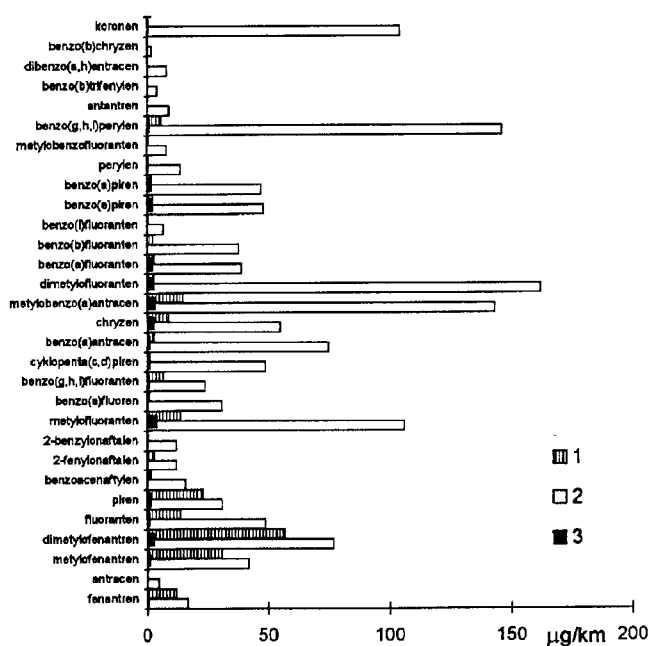
Katalityczne spalanie par naftalenu w powietrzu

Od wielu lat prowadzone są badania nad określeniem korelacji pomiędzy ekspozycją ludzi na działanie określonych grup zanieczyszczeń powietrza i wody a zachorowaniami na choroby nowotworowe. Jedną z grup takich zanieczyszczeń tworzą wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) oraz ich azoto-, chloro- i tlenopochodne. Nie wszystkie z nich charakteryzują się jednakową szkodliwością. Do związków o małym potencjale rakotwórczym zalicza się lżejsze węglowodory, takie jak naftalen oraz szereg od fluorantenu do pirenu, a z cięższych – benzo(ghi)perylen, jednak i one są zaliczane bądź do promotorów nowotworów, bądź też do kokancerogenów z benzo(a)pirenem. Do najbardziej aktywnych biologicznie zalicza się przede wszystkim benzo(a)piren, 7,12-dimetylobenzo(a)antracen oraz 5-metylochryzen [1].

WWA stanowią integralny element środowiska naturalnego, są też produktem naturalnych przemian i procesów biochemicznych organizmów żywych oraz przemian zachodzących w atmosferze, glebie i wodach. Antropogennym źródłem WWA są przede wszystkim procesy wysokotemperaturowego spalania paliw (węgiel, ropa naftowa i jej pochodne), przy czym rodzaj i ilość powstających WWA zależą przede wszystkim od warunków panujących w strefie popłomiennej. Istotnym źródłem WWA mogą też być domowe paleniska oraz kominki opalane węglem. I tak, na skutek zmiany systemu ogrzewania z węglowego na elektryczne, stężenia WWA w powietrzu notowane w latach 90. w Londynie zmalały o dwa rzędy wielkości, w porównaniu do lat 50., pomimo znacznego wzrostu stopnia motoryzacji, uważanego obecnie za jedno z głównych źródeł emisji tych związków. Jak szkodliwe mogą być składniki emitowane w spalinach palenisk węglowych może świadczyć fakt, że już w roku 1775 zwrócono uwagę na zwiększoną zachorowalność na raka wśród londyńskich kominarzy [2].

Obecnie głównym źródłem tego typu zanieczyszczeń powietrza, szczególnie w atmosferze miast, jest motoryzacja. Emisja WWA związana jest z rodzajem paliwa, a przede wszystkim z zawartością w nim ciężkich węglowodorów aromatycznych. Jakkolwiek mechanizm tworzenia WWA nie został jeszcze jednoznacznie określony, to jednak powszechnie uważa się, że powstałe w wyniku spalania rodniki organiczne wchodzić we wzajemne reakcje, tworząc związki o coraz większej liczbie pierścieni. WWA mogą występować w fazie gazowej lub kondensować na cząstkach pyłu, np. sadzy. W spalinach silnikowych w fazie gazowej w znaczących ilościach występuje jedynie najlżejszy z WWA – naftalen, zaś pozostałe związki z tej frupy zaadsorbowane są na pyłach [3].

Emisja WWA jest szczególnie wysoka w przypadku spalania benzyn bezołowiowych w silnikach iskrowych bez dopalacza katalitycznego. Ciężkie węglowodory aromatyczne kumulują się również w oleju smarowniczym silnika i spalane wraz z nim emitowane są do atmosfery. Na rysunku 1 przedstawiono emisję WWA w spalinach pochodzących z różnych silników [4].



Rys. 1. Emisja WWA w spalinach (1 – silniki Diesla dużej mocy, 2 – silniki o zapłonie iskrowym bez katalizatora, 3 – silniki o zapłonie iskrowym z katalizatorem) [4]

Badając skład spalin z silnika Diesla zasilanego paliwem o małej ($<4 \text{ mg}/\text{dm}^3$) zawartości ciężkich węglowodorów aromatycznych stwierdzono o 80% mniejsze stężenia WWA, w porównaniu ze spalinami pochodzącymi ze spalania paliwa o dużej ($>1 \text{ g}/\text{dm}^3$) zawartości tych węglowodorów [5]. Szczególną rolę w spalinach z silników Diesla odgrywają cząstki sadzy, które w ponad 50% składają się z węgla elementarnego łatwo sorbującego węglowodory, w tym również WWA [6].

Ponieważ od kilku lat autorzy niniejszej pracy zajmują się wytworzeniem wysokoaktywnego katalizatora do dopalania zanieczyszczeń w spalinach silnikowych, dlatego też celem podjętych badań było określenie możliwości spalania najlżejszego związku spośród WWA – naftalenu – na typowych katalizatorach wytwarzanych do dopalaczy silnikowych. Wybór tego związku, jako reprezentanta grupy WWA, podyktowany był faktem, że jako najmniejszy z tej grupy może stanowić – wraz z wolnymi rodnikami organicznymi, w myśl proponowanych teorii tworzenia WWA – prekursor związków o wyższej liczbie pierścieni.

Zakres i metodyka badań

Do badań przygotowano trzy katalizatory: dwa na metalicznym nośniku monolitycznym, jeden na ceramicznym. Nośnik metaliczny stanowiła folia ze stali żaroodpornej z dodatkami, natomiast nośnik ceramiczny – kordieryt. Oba nośniki charakteryzują się małą powierzchnią właściwą i dlatego też konieczne było naniesienie warstwy pośredniej – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – umożliwiającej umieszczenie czynnika aktywnego w żądanej ilości. Nanoszenie warstwy pośredniej metodą zanurzania w roztworze umożliwiło naniesienie jej w ilości około 1% masy nośnika. Taką też techniką wykonano katalizatory M-6 oraz KOR-4. Malowanie folii metalowych rotworem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pozwala natomiast na naniesienie grubszej warstwy pośredniej – do 1,5% masy nośnika – i taką techniką wykonano katalizator M-9. Katalizator KOR-4 wykonano na nośniku w kształcie pierścieni Raschiga pokruszonych do średnicy zastępczej około 2,5 mm. Z identycznej masy ceramicznej wytłaczane są kształtki monolityczne. Katalizator KOR-4 zawierał platynę (0,07% mas.), pallad (0,04% mas.) i rod (0,01% mas.). Badano próbkę katalizatora o objętości 10 cm^3 . Charakterystykę katalizatorów na nośnikach monolitycznych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka katalizatorów monolitycznych

Parametr, jednostka	M-6	M-9
Kształt komórek, –	trójkątny	trójkątny
Gęstość komórek, $1/\text{cm}^2$	350	600
Długość boku komórki, mm	0,9	0,7
Grubość ścianki, mm	0,05	0,05
Wolny przekrój, %	84	80
Powierzchnia geometr., m^2/m^3	6.625	6.936
Czynnik aktywny, ilość, %mas.	Pt, 0,015 Rh, 0,024	Pt, 0,04 Rh, 0,04
Wymiary, mm	$\phi=21$, $h=70$	$\phi=21$, $h=70$

Badania wykonano w reaktorze szklanym typu „rura w rurze”, ogrzewanym elektrycznie, w zakresie temperatur $150\text{--}350^\circ\text{C}$ i obciążeniach katalizatora $10.000/\text{h}$ i $20.000/\text{h}$. Temperaturę gazów mierzono na wlocie do katalizatora oraz w jego warstwie. Odrębny problem stanowiło wytworzenie mieszaniny reakcyjnej. Ponieważ WWA należą do związków o wysokich temperaturach wrzenia (naftalen, najlżejszy spośród WWA, wrze w temp. 218°C), stąd też wytwarzanie par naftalenu techniką odparowania narażało wiele problemów, krystalizował on bowiem na ściankach szklanego mieszalnika oraz w przewodach. Pary naftalenu wytwarzano w ogrzewanym dozowniku, a jego stężenia utrzymywano na poziomie $0,1\text{--}0,3\text{ g/m}^3$. Wykonano również serię badań dla mieszaniny naftalenu i etanolu. Oba związki odparowywano z jednego dozownika – stężenie par naftalenu wynosiło wówczas około $0,02\text{--}0,08\text{ g/m}^3$, a etanolu około 15 g/m^3 . Dla porównania aktywności badanych katalizatorów w spalaniu typowego lekkiego węglowodoru aromatycznego, wykonano na nich również testy spalania par toluenu, który stanowi składnik typowych rozpuszczalników, ale również jest jednym z głównych organicznych zanieczyszczeń powietrza emitowanych w spalinach silnikowych. Toluenu należy do łatwiej spalających się połączeń na katalizatorach platynowych.

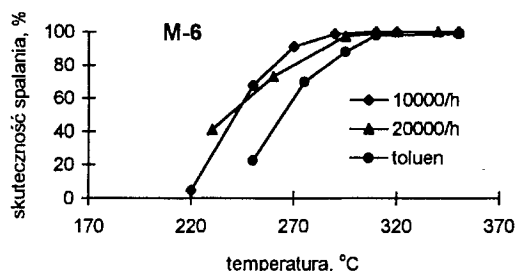
Stężenia spalanych związków analizowano na chromatografie gazowym Hewlett-Packard 5980 seria II, z komputerową obróbką wyników. Warunki analizy dobrano tak, aby uzyskać dobry rozdział ewentualnych produktów niepełnego spalania, przede wszystkim zaś aldehydów.

Dyskusja wyników

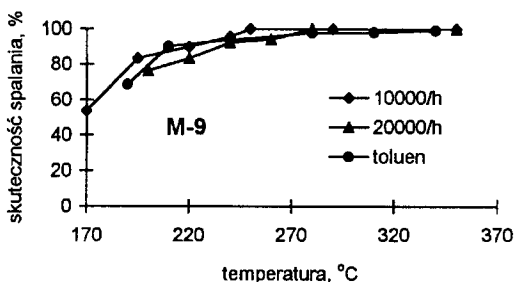
Wyniki badań spalania naftalenu przedstawiono na rysunkach 2–4. Dla porównania na wykresach umieszczono również wyniki spalania par lekkiego węglowodoru aromatycznego – toluenu.

Najwyższą aktywność w spalaniu par naftalenu wykazał katalizator KOR-4. Niezależnie od obciążenia katalizatora, 90% przereagowanie naftalenu uzyskano w temperaturze 210°C , a począwszy od 220°C spalał się on całkowicie. Tak wysoką aktywność katalizatora w spalaniu naftalenu tłumaczyć można największą zawartością czynnika aktywnego (0,07% mas. platyny i dodatki Pd i Rh). Ponadto, jako kontakt ziarnisty o nieregularnych kształtach, ma on bardzo korzystne upakowanie złoża, sprzyjające częstości zderzeń reagenta z miejscami aktywnymi katalizatora.

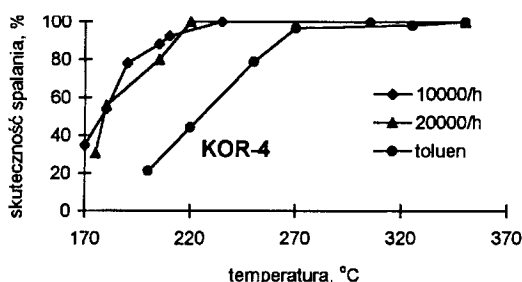
Następny pod względem aktywności katalizator M-9 charakteryzował się nieco wyższą zawartością czynnika aktywnego niż katalizator M-6 oraz większą powierzchnią geometryczną. 90% spalanie naftalenu uzyskano na katalizatorze M-9 w temperaturach 220 i 230°C , natomiast całkowite spalanie zachodziło w temperaturach 250 i 280°C , odpowiednio dla obciążeń $10.000/\text{h}$ i $20.000/\text{h}$. Na katalizatorze M-6 90% spalanie naftalenu uzyskano w temperaturach 270 i 285°C , odpowiednio dla obciążeń $10.000/\text{h}$ i $20.000/\text{h}$, natomiast jego całkowite utlenienie nastąpiło w temperaturze



Rys. 2. Skuteczność spalania par naftalenu przy obciążeniu katalizatora $10.000/\text{h}$ i $20.000/\text{h}$ oraz toluenu na katalizatorze M-6



Rys. 3. Skuteczność spalania par naftalenu przy obciążeniu katalizatora $10.000/\text{h}$ i $20.000/\text{h}$ oraz toluenu na katalizatorze M-9



Rys. 4. Skuteczność spalania par naftalenu przy obciążeniu katalizatora $10.000/\text{h}$ i $20.000/\text{h}$ oraz toluenu na katalizatorze KOR-4.

320 °C, niezależnie od obciążenia katalizatora. W gazach poreakcyjnych w warunkach prowadzenia procesu spalania nie stwierdzono obecności produktów pośrednich, czy też produktów niepełnego spalania.

Testy spalania naftalenu w mieszaninie z etanolem wykazały, że na wszystkich katalizatorach reakcja utleniania rozpoczynała się już w najniższych temperaturach gazów reakcyjnych – około 170 °C. Wysokie stężenie etanolu powodowało gwałtowne rozgrzanie miejsc aktywnych katalizatorów i praktycznie w temperaturze 200 °C spalanie naftalenu było całkowite na wszystkich kontaktach. Różnice w aktywnościach katalizatorów uwidoczniły się w reakcji spalania etanolu, który najłatwiej spalał się na kontakcie KOR-4. 90% przereagowanie etanolu uzyskano w temperaturze 265 °C, a powyżej temperatury 300 °C przekraczało ono 98%. Na katalizatorze M-9 etanol spalał się trudniej, jego 90% przereagowanie uzyskano w 300 °C, a w najwyższej przebadanej temperaturze 440 °C wynosiło ono 97%. Natomiast 90% przereagowanie etanolu na katalizatorze M-6 uzyskano dopiero w temperaturze około 390 °C, a w najwyższej przebadanej temperaturze – 495 °C – nieznacznie przekroczyło ono 96%. W gazach poreakcyjnych po spalaniu mieszaniny naftalenu z etanolem stwierdzono obecność produktów pośrednich reakcji utleniania etanolu, tj. aldehydów oraz węglowodorów lekkich (metan–butan).

Wnioski

◆ Przebadane katalizatory, typowe do unieszkodliwiania zanieczyszczeń w spalinach silnikowych, wykazały wysoką aktywność w spalaniu par naftalenu. Najwyższą aktywność wykazał katalizator KOR-4 na ziarnistym nośniku kordierytowym, na którym całkowite utlenienie naftalenu przy obu obciążeniach katalizatora uzyskano już w temperaturze 220 °C.

◆ Spośród katalizatorów monolitycznych na nośniku metalicznym wyższą aktywność wykazał kontakt M-9, o większej powierzchni geometrycznej i wyższej zawartości czynnika aktywnego. Przy obciążeniu 20.000/h 90% przereagowanie naftalenu uzyskano już w temperaturze 230 °C, a powyżej temperatury 280 °C spalał się on całkowicie.

◆ Spalanie naftalenu w obecności znacznych stężeń etanolu przebiegało z wyższą skutecznością niż bez dodatku etanolu. W gazach poreakcyjnych pojawiały się jednak typowe produkty niepełnego spalania etanolu – aldehydy, a także węglowodory lekkie (od metanu do butanu).

◆ Naftalen na badanych katalizatorach spalał się podobnie, a nawet lepiej (kontakty KOR-4 i M-6) niż toluen, uważany za związek łatwo utleniany na katalizatorach platynowych. Należy jednak zaznaczyć, że uzyskane bardzo obiecujące wyniki muszą zostać zweryfikowane w spalaniu WWA w rzeczywistych gazach silnikowych. W zależności bowiem od fazy jazdy, a przede wszystkim od obciążenia silnika, również obciążenie katalizatora może być wielokrotnie wyższe. Jednak wzrasta wtedy zwykle temperatura spalin, a co za tym idzie i temperatura katalizatora, co z kolei zwiększa efektywność jego pracy.

Praca została wykonana w ramach grantu finansowanego przez KBN – projekt nr 4 S401 005 06.

LITERATURA

1. W. SOLARSKI: Zastosowanie kapilarnej chromatografii gazowej do analizy policyklicznych węglowodorów aromatycznych. Mat. konf. „Metody analityczne i ocena jakości powietrza atmosferycznego w imisji”. Komitet Chemii Analitycznej PAN, Katowice 1988, ss. 1–9.
2. C.J. HASALL et.al.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in UK urban air. Environ. Sci. Technol., 1994, Vol. 28, pp. 2380–2386.
3. L. WEN-YHY et.al.: PAH characteristics in the ambient air of traffic source. Sci. Total Environ., 1995, Vol. 159, pp. 185–200.
4. W.F. ROGGE et.al.: Sources of fine organic aerosol. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty Diesel trucks. Environ. Sci. Technol., 1993, Vol. 27, pp. 636–651.
5. R. WESTERHOLM et.al.: A multivariate statistical analysis of fuel-related PAH emissions from heavy-duty Diesel vehicles. Environ. Sci. Technol., 1994, Vol. 28, pp. 965–972.
6. S.R. McDOW et.al.: Effect of composition and state of organic components on PAHs decay in atmospheric aerosol. Environ. Sci. Technol., 1994, Vol. 28, pp. 2147–2153.

Catalytic Oxidation of Naphthalene in Air

The aim of the study was to find out whether or not naphthalene is prone to catalytic oxidation in air. Naphthalene is the simplest compound in the group of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Airborne PAHs come predominantly from car emissions. For the purpose of the study three typical automotive catalysts were prepared with platinum and rhodium as active ingredients: two of them on metallic monolithic supports, M-6 (0.015 wt.% + 0.024 wt.%) and M-9 (Pt + Rh in the same

proportion of 0.04 wt.%), and one of them on the cordierite support, KOR-4. The catalysts under study showed high activity in the process of naphthalene oxidation. In the presence of the most active catalyst, KOR-4, complete oxidation of naphthalene was achieved at the temperature of 220 °C. Of the monolithic catalysts M-9 (with a higher Pt and Rh content) was more active. In the presence of M-9, complete oxidation of naphthalene was achieved at temperatures higher than 280 °C.