

# Test katalityczny - Rozkład N<sub>2</sub>O

Małgorzata Rutkowska, Paweł Boroń

## Wstęp:

### 1. Szkodliwy wpływ N<sub>2</sub>O na środowisko

Podtlenek azotu, znany również jako „gaz rozweselający” przez długi czas uznawany był za substancję obojętną dla środowiska naturalnego i nie był przedmiotem zainteresowania naukowców czy też inżynierów. Jednakże w latach osiemdziesiątych dwudziestego wieku stwierdzono szkodliwe działanie tego tlenku w atmosferze poprzez:

#### a. Zwiększanie efektu cieplarnianego

N<sub>2</sub>O obecny w atmosferze absorbuje promieniowanie podczerwone, przez co zwiększa efekt cieplarniany. Wkład tego tlenku w globalne ocieplenie może stanowić ok. 6%. Tlenek azotu(I) charakteryzuje się bardzo długim czasem życia w atmosferze, wynoszącym ok. 150 lat. Jego wskaźnik GWP (z ang. Global Warming Potential) jest 310 razy większy od jednego z najpopularniejszych gazów cieplarnianych, jakim jest CO<sub>2</sub>.

#### b. Niszczanie warstwy ozonowej

Wpływ N<sub>2</sub>O na warstwę ozonową nie jest bezpośredni. W wyniku reakcji zachodzących w wyższych warstwach stratosfery z gazu tego powstają inne tlenki azotu, które reagują z ozonem niszcząc powłokę ochronną.

Do połowy 20 wieku stężenie tej substancji w atmosferze utrzymywało się na stałym poziomie (270 ppb) natomiast w kolejnych latach stężenie N<sub>2</sub>O w atmosferze wzrastało o około 0.2-0.3% rocznie.

W związku z szybkim tempem zmian klimatu na konferencji UNFCCC (z ang. United Nations Framework on Climate Change ) w Kyoto w 1997 zatwierdzono wytyczne dotyczące redukcji sześciu najniebezpieczniejszych gazów cieplarnianych (CO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, HFC, PFC, SF<sub>6</sub>) w latach 2008-2012. Pierwszy etap do 2010 r. obejmował 8% -ową redukcję poziomu N<sub>2</sub>O z roku 1990.

## 2. Źródła emisji N<sub>2</sub>O

Do wzrostu emisji N<sub>2</sub>O przyczyniają się zarówno źródła naturalne jak i antropogeniczne. Do źródeł naturalnych możemy zaliczyć: procesy biologiczne zachodzące w glebach i oceanach oraz procesy chemiczne zachodzące w atmosferze.

Antropogeniczne źródła emisji podtlenku azotu można podzielić na dwie grupy:

- a. Źródła emitujące gazy o dużej zawartości N<sub>2</sub>O. Przykładem może być instalacja do produkcji kwasu adypinowego (gazy poprocesowe zawierają około 20% podtlenku azotu). W tym przypadku poszukuje się technologii wykorzystującej N<sub>2</sub>O jako „łagodny” utleniacz. Jedną z takich technologii, opracowaną w USA dotyczyła zastosowania odpadowego podtlenku azotu jako utleniacza w procesie konwersji benzenu do fenolu.
- b. Źródła emitujące gazy o małej zawartości N<sub>2</sub>O (poniżej 0.5%). Przykładem mogą być instalacje przemysłowe, w których utleniany jest amoniak, a jako produkt uboczny tej reakcji powstaje N<sub>2</sub>O (produkcja nawozów sztucznych, kwasu azotowego(V)). W tym przypadku najbardziej obiecującą metodą obniżenia emisji N<sub>2</sub>O do atmosfery jest jego katalityczny rozkład do produktów bezpiecznych dla środowiska - azotu i tlenu (1).



## 3. Katalizatory – rodzaje oraz warunki pracy

Reakcję tą można prowadzić zarówno w warunkach wysokotemperaturowych (zbliżonych do temperatur utleniania amoniaku 800-950°C), jak i w znacznie niższych temperaturach (250-450°C) tuż przed odprowadzeniem gazów poprocesowych do atmosfery.

W przypadku procesów wysokotemperaturowych od katalizatorów, oprócz wysokiej aktywności katalitycznej, wymaga się również dużej stabilności termicznej (praca katalizatora w bardzo wysokich temperaturach 800-950°C). Wśród materiałów spełniających te wymagania wymienia się perowskity, majenit i różnego rodzaju układy spinelowe.

Wśród katalizatorów badanych w procesie niskotemperaturowego rozkładu N<sub>2</sub>O można wyróżnić trzy podstawowe typy materiałów katalitycznych:

- Metale szlachetne zwykle osadzone na wysokopowierzchniowych nośnikach (Rh, Pt, Pd na nośnikach - ZnO, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZSM-5).
- Tlenki metali przejściowych, ze szczególnym uwzględnieniem układów tlenkowych zawierających kobalt. W tej grupie katalizatorów szczególną rolę odgrywa spinel

kobaltowy  $\text{Co}_3\text{O}_4$  rozproszony na różnych nośnikach ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_x\text{O}_y$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ).

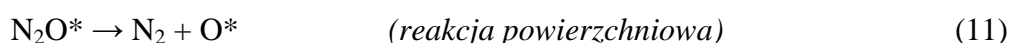
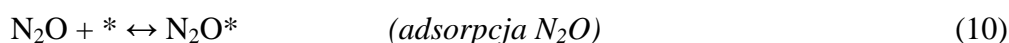
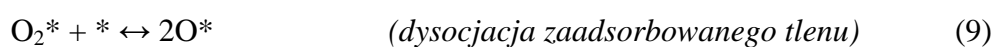
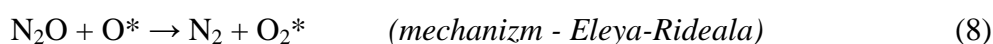
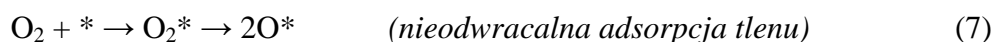
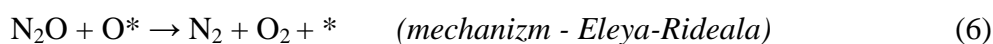
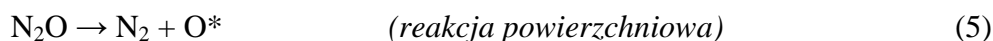
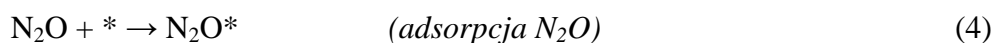
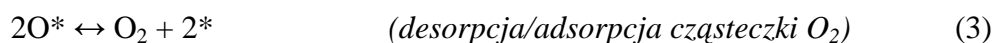
- Zeolity, ze szczególnym uwzględnieniem zeolitów modyfikowanych żelazem: ZSM-5, ZSM-12, Y, Beta.

Niezależnie od temperatury pracy katalizatora użyty materiał musi być aktywny katalitycznie w obecności wszystkich składników gazów poprocesowych (np.  $\text{NO}$  (10%),  $\text{H}_2\text{O}$  (16%),  $\text{O}_2$  (7%)) oraz nie wykazywać aktywności katalitycznej w reakcji rozkładu  $\text{NO}$  (pożądanego produktu procesu utleniania amoniaku).

Bez użycia katalizatora rozkład  $\text{N}_2\text{O}$  z mierzalną konwersją zaczyna zachodzić w temperaturach powyżej  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Dlatego prowadzone są badania nad opracowaniem katalizatora umożliwiającego rozkład  $\text{N}_2\text{O}$  w niższej temperaturze i z większą wydajnością, albo materiału katalitycznego, którego struktura będzie stabilna w znacznie wyższych temp. (w procesie rozkładu wysokotemperaturowego).

#### 4. Mechanizm rozkładu $\text{N}_2\text{O}$

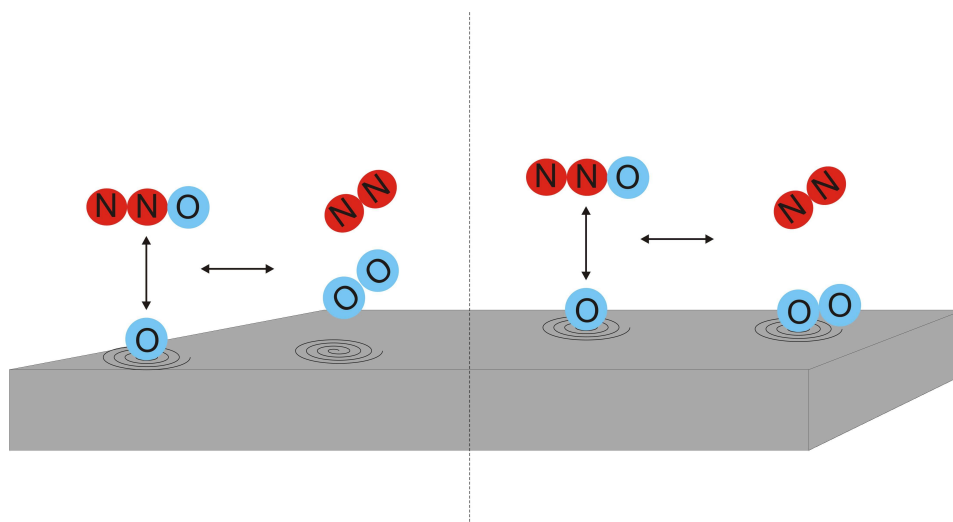
Reakcje elementarne rozważane jako składowe rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$  przedstawione są za pomocą równań 2-9. Według najczęściej rozważanych hipotez pierwszym etapem rozkładu jest chemisorpcja  $\text{N}_2\text{O}$  na powierzchni katalizatora (równanie 2), po którym następuje desorpcja cząsteczki  $\text{O}_2$  (równanie 3). W literaturze pojawiają się również koncepcje zakładające adsorpcję  $\text{N}_2\text{O}$  (równanie 9) i reakcję powierzchniową, w wyniku której powstaje cząsteczkowy azot (równanie 10). Jednak zdecydowana większość naukowców zgodna jest, co do tego, że zaadsorbowana cząsteczka  $\text{N}_2\text{O}$  nie bierze udziału w rozkładzie.



\* - centrum aktywne

Etapem limitującym szybkość reakcji jest proces desorpcji tlenu z powierzchni katalizatora, przy czym desorpcja poprzez rekombinację dwóch atomów tlenu zaadsorbowanych na powierzchni katalizatora (wzór 3) jest pomijalna w stosunku do mechanizmu zobrazowanego równaniem 7.

Tlen powstały w wyniku rozkładu  $N_2O$  opuszcza powierzchnię katalizatora, głównie w wyniku reakcji zachodzącej wg. mechanizmu Eleya-Rideala (ER). Mechanizm ten zakłada, że w trakcie reakcji chemicznej tylko jeden z reagentów jest zaadsorbowany na powierzchni katalizatora, a drugi obecny jest w fazie gazowej. Mechanizm ten na przykładzie reakcji opisanych równaniami 6 i 8 przedstawiono schematycznie na rysunku 1.



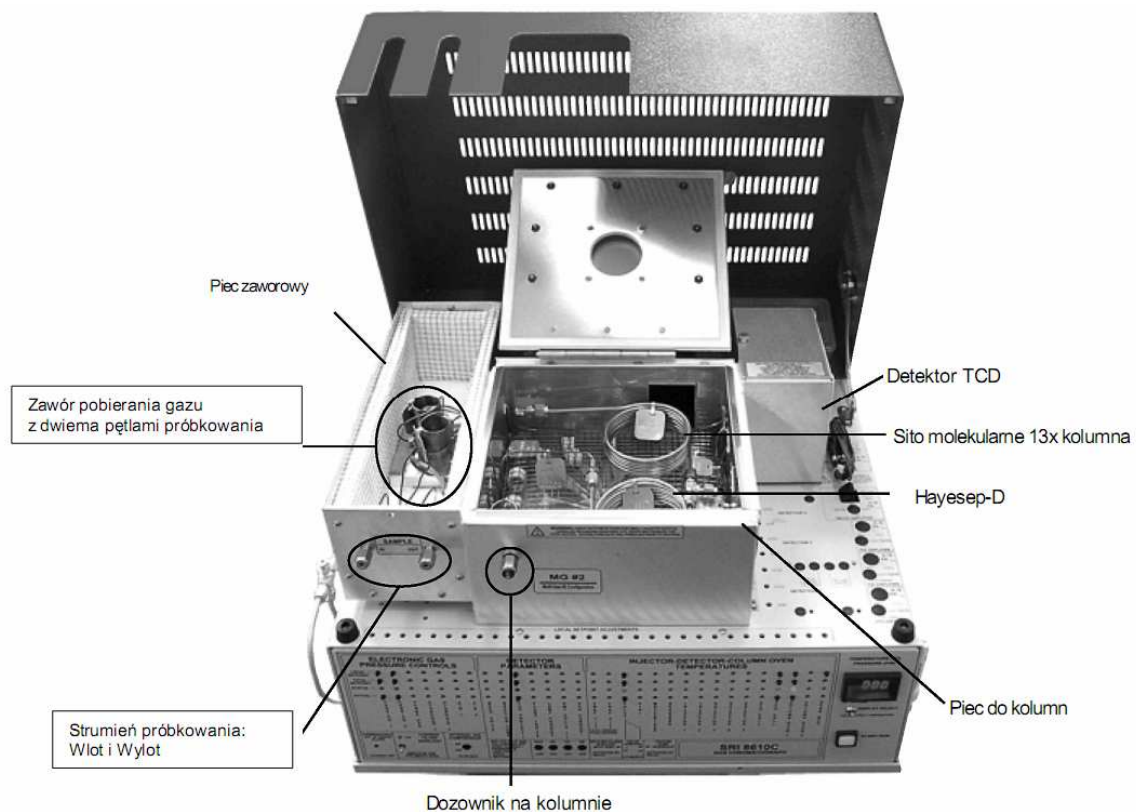
**Rysunek 1 Schemat wybranych etapów rozkładu  $N_2O$**

**wg. mechanizmu Eleya-Rideala**

Innym mechanizmem reakcji katalitycznej jest mechanizm Langmuira-Hinshelwooda, w którym obie cząsteczki reagentów adsorbują na powierzchni. W wyniku zderzeń poruszających się cząsteczek powstają produkty reakcji, które desorbują z powierzchni.

Tlen obecny w gazach poprocesowych, działa jako inhibitor reakcji rozkładu  $N_2O$ . W wyniku molekularnej adsorpcji i dysocjacji, zajmuje centra aktywne katalizatora i zmniejsza jego aktywność (równanie 3 i 9).

## Detekcja produktów rozkładu N<sub>2</sub>O za pomocą chromatografu gazowego (Rys. 2):



Rysunek 2 Chromatograf gazowy SRI 8610C

### 1. Zasada działania chromatografu gazowego

- Gaz nośny ze zbiornika przepływa przez regulator przepływu, osuszacz, odtleniacz oraz przepływomierz do dozownika, a następnie przez kolumnę i detektor. Najczęściej stosowanymi gazami nośnymi są wodór, azot, argon i hel. Przy wyborze gazu nośnego należy kierować się następującymi zasadami:
  - brakiem reaktywności w stosunku do składników analizowanej próbki;
  - wymaganiami związanymi z rodzajem stosowanego detektora;
  - stopniem czystości gazu (duża wykrywalność tylko przy użyciu gazu o dużej czystości)
  - dostępnością i ceną
- Substancje badane do dozownika (gazy, ciecze i roztwory ciał stałych) wprowadzane są strzykawką lub zaworem dozującym. Za pomocą dozownika próbka wstrzykiwana jest do strumienia gazu nośnego.

- Składniki badanej próbki przenoszone są w strumieniu gazu nośnego do kolumny, gdzie następuje rozdzielanie składników. Kolumna chromatograficzna umieszczona jest w termostacie, a temperatura dozownika, kolumny oraz detektora regulowana jest za pomocą odpowiednich regulatorów.

W kolumnie chromatograficznej przebiega właściwy proces rozdzielania składników badanej mieszaniny, dlatego wybór jej wypełnienia ma decydujący wpływ na jakość wyniku analizy. Rozróżniamy następujące rodzaje kolumn:

- pakowane (średnica wewnętrzna: 2-6mm ; długość: 1-3 metrów)
- mikropakowane (0,8-1,2mm ; kilkanaście metrów)
- kapilarne (0,2-0,6mm ; kilkadziesiąt metrów)
- preparatywne (ponad 6mm ; kilka metrów)
- mikrokapilarne (poniżej 0,1mm ; kilkadziesiąt metrów)

Rurki kolumn są wytwarzane z materiałów nieaktywnych chemicznie i katalitycznie w stosunku do wypełnienia kolumn i chromatografowanych substancji (stal nierdzewna, szkło, rzadziej miedź i aluminium). Do analizy gazów stosuje się kolumny wypełnione adsorbentami. Można w nich analizować substancje o małych masach cząsteczkowych i dużej lotności.

Wpływ wypełnienia kolumny na rozdział chromatograficzny jest czynnikiem determinującym efektywność tego procesu. Dodatkowo efektywność rozdziału chromatograficznego zależy od rodzaju fazy nieruchomej i warunków chromatografowania (**temperatura kolumny, natężenie przepływu gazu nośnego**).

Adsorbenty, z punktu widzenia ich zastosowania w chromatografii gazowej, można podzielić na: **nieorganiczne, polimerowe, organiczne i węglowe** (Tab. 1). Główne cechy adsorbentów stosowanych jako wypełnienia kolumnowe to:

- powierzchnia właściwa rzędu kilkuset m<sup>2</sup>/g materiału
- odpowiednie rozmiary porów
- fizykochemiczne właściwości powierzchni (homogeniczność powierzchni – bez fragmentów o większej aktywności sorpcyjnej)

Wśród adsorbentów nieorganicznych największe znaczenie w chromatografii mają sита cząsteczkowe (molekularne) będące naturalnymi lub syntetycznymi zeolitami – glinokrzemianami.

**Tabela 1. Podział faz stacjonarnych (adsorbentów) stosowanych w GC.**

NIEORGANICZNE	
Przykłady	Sita molekularne (zeolity, glinokrzemiany)
Zastosowanie	Rozdzielanie azotu i tlenu, analiza azotu i gazów szlachetnych (Ne, Ar, Xe), analiza chlorowodoru, chloru, związków siarki (adsorbent: żel krzemionkowy), rozdzielanie nasyconych i nienasyconych węglowodorów (tlenek glinu).
ORGANICZNE / POLIMEROWE	
Przykłady	Porowate polimery (kopolimery styrenu i diwinylobenzenu)
Zastosowanie	Rozdzielanie glikoli, aldehydów, alkoholi, analiza chloru i chlorowodoru („Poropaki”), rozdział mieszanin substancji małowcząsteczkowych (wody, alkoholi, ketonów, aldehydów), rozdzielanie gazów trwałych (H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Ar, CO, NO), rozdział związków polarnych, oddzielanie tlenku i ditlenku węgla od innych składników powietrza oraz węglowodorów („HayeSep” oraz „Chromosorby”)
WĘGLOWE	
Przykłady	Węgiel aktywny, sadze grafityzowane,
Zastosowanie	Rozdział izomerów, analiza alkoholi, kwasów, amin, ketonów, fenoli, węglowodorów alifatycznych („Carbopaki”)

- Substancje rozdzielone w kolumnie chromatograficznej trafiają do detektora. Istota działania detektora polega na tym, że reaguje on na różnice właściwości fizykochemicznych samego gazu nośnego, jak i tego gazu, w którym znajduje się substancja eluowana z kolumny. Obecnie w chromatografach stosuje się detektory różniczkowe – obrazujące chwilowe zmiany właściwości eluatu (gazu nośnego zawierającego składniki mieszaniny). Detektor powinien charakteryzować się następującymi cechami:
  - **dużą czułością** (sygnał otrzymywany z detektora powinien być możliwie jak największy)
  - **znaczną wykrywalnością** (granica wykrywalności tj. najmniejsza ilość substancji wywołująca sygnał).
  - **dużą stabilnością wskazań** sygnału chromatografowanej substancji i linii podstawowej

- jak najszerszym **zakresem liniowości wskazań** (charakteryzowany proporcjonalnością wielkości sygnału do stężenia substancji wykrywanej)
- Sygnały generowane przez detektor po wzmocnieniu we wzmacniaczu rejestrowane są w postaci pików – chromatogramu.

## 2. Detektory najczęściej stosowane w chromatografii gazowej

**Detektor cieplno-przewodnościowy** – TCD (Thermal Conductivity Detector, katarometr). W detektorze tym czujnikiem jest spirala (niklowa, wolframowa), której opór elektryczny zmienia się znacznie przy niewielkiej zmianie temperatury. Temperatura detektora musi być ustalona i utrzymywana na stałym poziomie. Kiedy z kolumny wypływa gaz nośny – temperatura, jak i przewodność czujnika nie zmienia się i na rejestratorze pojawia się linia prosta. W przypadku, gdy z kolumny wraz z gazem nośnym eluowana jest substancja chromatografowana o innym przewodnictwie, niż przewodnictwo gazu nośnego wówczas temperatura, a tym samym przewodność elektryczna czujnika wzrasta lub maleje. W wyniku tych zmian następuje odchylenie wskazań rejestratora od linii podstawowej, trwające tak długo jak długo substancja eluowana z kolumny omywa czujnik. Czułość detektora można zmieniać poprzez zmianę początkowej temperatury czujnika zmieniając natężenie płynącego przez niego prądu.

Detektor cieplno-przewodnościowy reaguje na wszystkie chromatografowane substancje z wyjątkiem gazu nośnego, nie niszcząc analizowanej próbki.

**Detektor płomieniowo-jonizacyjny** – FID (Flame Ionization Detector). Jest to jeden z najpowszechniej stosowanych detektorów w chromatografii gazowej. Jest to detektor stosowany do oznaczania zawartości w związków organicznych mieszaninach. Do jego działania konieczny jest wodór i sprężone powietrze (można zastąpić tlenem). Czułość oraz wykrywalność detektora FID zależą od natężenia przepływu gazów doprowadzanych. Niewłaściwie dobrany stosunek ilości gazów może być przyczyną gaśnięcia płomienia. W detektorze płomieniowo-jonizacyjnym pomiędzy dwoma elektrodami spalany jest wodór. W przypadku kiedy do płomienia dochodzi tylko gaz nośny wytwarzane są termojony tego gazu, generujące stały prąd jonowy (linia podstawowa zapisywana na taśmie rejestratora). Kiedy do płomienia wodorowego doprowadzana jest wraz z gazem nośnym substancja wmywana z kolumny dochodzi do jej spalania, a w detektorze pojawia się większa ilość termojonów (produktów spalania). Prąd jonowy wzrasta i zapisywany jest w postaci piku na taśmie



rejestratora w odcinku czasu odpowiadającym czasowi spalania się eluowanej substancji w płomieniu detektora.

Detektor FID jest szczególnie przydatny do wykrywania węglowodorów i ich pochodnych. Tlenki węgla można wykrywać na poziomie śladowym po ich katalitycznej przemianie w metan. Woda nie jest wykrywana przez detektor FID, ponieważ powstaje ona w czasie jego działania (spalania). Aby uniknąć skraplania się pary wodnej na ściankach detektora, nie może być on używany w temperaturze poniżej 100°C. Detektor płomieniowo-jonizacyjny, spalając próbkę, niszczy ją.

### **Literatura:**

1. W.C. Troglor, Physical properties and mechanisms of formation of nitrous oxide, Coord. Chem. Rev. 187(1999) 303-327
2. J. Perez-Ramirez, F.Kapteijn, K. Schöffel, J.A. Moulijn, Formation and control of N<sub>2</sub>O in nitric acid production. Where do we stay today? Appl. Catal. Environ. 44 (2003)117-151
3. Catalytic mechanisms. II. Eley, Rideal et al, Appl. Catal. A: General, Volume 122 No. 1-2 February 1995
4. Z. Witkiewicz, Podstawy Chromatografii, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000
5. Z. Witkiewicz, J. Hetper, Chromatografia gazowa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001

### **Cel ćwiczenia:**

Celem ćwiczenia jest określenie aktywności katalitycznej materiału wybranego każdorazowo przez prowadzącego, w reakcji rozkładu podtlenku azotu ( $N_2O$ ). Eksperyment wykonywany jest w mikroreaktorze przepływowym połączonym z chromatografem gazowym (GC), pełniącym rolę detektora w tym układzie.

### **Wykonanie:**

- Odważyć 100 mg próbki i umieścić ją na wacie kwarcowej w reaktorze
- Reaktor umieścić w piecu, podłączyć dopływ i odpływ mieszaniny reakcyjnej, termoparę umieścić w kapilarze reaktora
- Odkręcić butle z helem, tlenem i azotem
- Uruchomić chromatograf i programy do sterowania pieca, szybkości przepływu gazów oraz chromatografu
- Odgazować próbkę
- Wykonać test aktywności katalitycznej badanej próbki w procesie rozkładu  $N_2O$  w zakresie temp. 150-600°C

### **Sprawozdanie:**

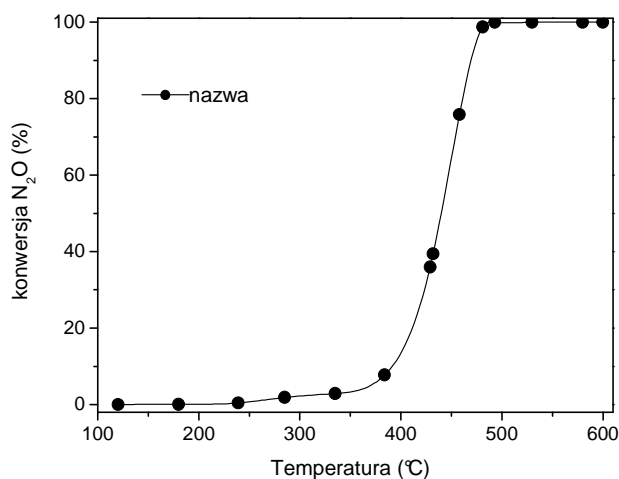
1. Wyniki przeprowadzonego testu katalitycznego przedstawić w tabeli – zanotować pole powierzchni piku  $N_2O$  na chromatogramie w określonej temperaturze.

<b>Wyniki odczytane z chromatogramu</b>			
<b>Temperatura</b>	<b>Pole powierzchni piku 1</b>	<b>Pole powierzchni piku 2</b>	<b>Wartość średnia</b>
150°C			
200°C			
250°C			
300°C			
350°C			
400°C			
450°C			
500°C			
550°C			
600°C			

2. Określić stężenie  $C_0$  (reakcja rozkładu nie zachodzi – max. stężenie  $N_2O$ ) oraz obliczyć stopień konwersji  $N_2O$  w każdym punkcie pomiarowym korzystając z równania 12:

$$\alpha \text{ [\%]} = \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) \cdot 100\% \quad (12)$$

3. Wykreślić zależność stopnia konwersji ( $\alpha$ ) podtlenku azotu [%] od temperatury (T)[°C] (Rys. 3).



**Rysunek 3 Przykładowy wykres zależności stopnia konwersji N<sub>2</sub>O od temperatury**

4. Przedstawić wnioski z wykonanego eksperymentu, określić warunki optymalnego działania katalizatora do procesu rozkładu N<sub>2</sub>O, oraz zaproponować, w jakich procesach przemysłowych można stosować badany układ katalityczny do oczyszczania gazów poprocesowych.