

## VLIV PŘENOSU KYSLÍKU A HYDRODYNAMIKY NA OXIDACI FENOLU VE ZKRÁPĚNÉM REAKTORU

VRATISLAV TUKAČ, JIŘÍ VOKÁL a JIŘÍ HANIKA

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha  
e-mail: vratislav.tukac@vscht.cz

Věnováno prof. Ing. Josefu Paškovi, DrSc. k 70. narozeninám

Došlo dne 10.I.2000

Klíčová slova: fenolové odpadní vody, katalytická mokrá oxidace, zkrápěný reaktor, omezení přenosem hmoty, katalyzátory CuO/silikát a aktivní uhlí

### Úvod

Likvidaci toxických, nebo baktericidních organických nečistot ve zředěných vodných roztocích lze s výhodou provádět tzv. mokrou oxidací. Tato oxidace vzduchem, nebo kyslíkem se uplatňuje zejména u odpadních vod z farmaceutických a barvářských výrobní. Produktem procesu při teplotách 125–320 °C a tlacích 0,5–20 MPa jsou biologicky odbouratelné látky, většinou nižší organické kyseliny, nebo až CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O.

Výhodou procesu je, že z fenolických látek nevznikají dioxiny jako při spalování, nebo tzv. superkritické oxidaci<sup>2</sup>, nevýhodou je však energetická náročnost a korozivní prostředí.

Modifikací postupu využitím homogenní, nebo heterogenní katalýzy<sup>3,4</sup> lze dosáhnout zmírnění reakčních podmínek, dalšímu požadavku na zvýšení kapacity procesu lze vyhovět využitím kontinuálního reaktoru. Pro oxidaci roztoků polutantů, jejichž rychlost je často limitována rozpouštěním kyslíku a jeho transportem na povrch katalyzátoru<sup>5</sup>, je výhodný zkrápěný reaktor<sup>3</sup> vzhledem k dostupnému velkému mezifázovému povrchu katalytické náplně.

Pro stanovení celkové účinnosti a selektivity procesu mokré oxidace ve zkrápěném reaktoru je třeba studovat vzájemné interakce mezi katalytickým působením na mechanismus a rychlost oxidací, přenosem hmoty a tepla a hydrodynamikou v trojfázovém reakčním systému<sup>6</sup>.

Nejaktivější katalyzátory mokré oxidace obsahující jako aktivní složku měď<sup>4</sup>, jsou však málo stabilní kvůli jejímu rozpouštění v korozivní reakční směsi. Alternativou je použití různých typů aktivního uhlí<sup>7</sup>, které vykazují v suspenzi slabší katalytické účinky, ale nemají nevýhody kovových katalyzátorů. Naopak v třífázovém zkrápěném reaktoru se na extrudovaném aktivním uhlí dosahuje větších výkonů<sup>5,8</sup>.

Rychlost proudění kapalně fáze určuje také účinnost smočení<sup>9,10</sup> povrchu katalytické náplně a její nízká hodnota pro malé objemové rychlosti může zcela kompenzovat odpovídající dlouhou dobu zdržení reakční směsi v loži, při malých rychlostech je pomalý i transport kyslíku. Průtok kapaliny může být navíc značně zmenšen vypařením kapalně fáze do proudu plynu. Pro reaktory s poměrem průměru k velikosti částic náplně větším než 20, což přibližně platí v případě

ředění katalytického lože 1 mm skleněnými kuličkami, nemá stěnový tok a nerovnoměrná distribuce kapaliny významný vliv na výkon reaktoru<sup>11</sup>. Je-li však klíčový reaktant přítomen v plynné fázi, pak jeho transport může být rychlostí určujícím krokem<sup>5,12</sup> a celková rychlost oxidace může být v dokonale smočeném zředěném katalytickém loži menší, než v případě klasického lože s nerovnoměrným smočením částic katalyzátoru.

Cílem práce bylo stanovit vliv teploty a rychlosti proudění kapalně fáze na konverzi a rychlost katalytické mokré oxidace fenolu. Byla porovnána aktivita měděného oxidového nosičového katalyzátoru a extrudátů aktivního uhlí jako katalytické náplně, u níž nedochází k rozpouštění aktivních složek, zejména těžkých kovů v reakční směsi. Současně byla sledována interakce mezi kinetikou oxidace a hydrodynamicky závislou účinností smočení povrchu katalyzátoru a rychlostí transportu kyslíku v loži kontinuálního zkrápěného reaktoru.

### Experimentální část

Všechny chemikálie byly analytické p.a. čistoty: fenol (Reactivul Bukurešť), methanol (Penta Praha), destilovaná voda (VŠCHT Praha), kyslík (Linde-Technoplyn Praha). Jako oxidační katalyzátory byly použity a) rovnostranné tablety 4,6 mm, 33% CuO na silikátovém nosiči (Cherox 46-00, Chemopetrol Litvínov), porozita 45 %, měrný povrch 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, sytná hustota 700 g.l<sup>-1</sup> a b) extrudované aktivní uhlí (Chemviron Carbon WS4 AWD, Chemviron Carbon GmbH, Německo), rozměr 3,6×7,6 mm, měrný povrch 1049 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, hustota (Hg) 650 g.l<sup>-1</sup>, sytná hustota 435 g.l<sup>-1</sup>, porozita 1,1 ml.g<sup>-1</sup>.

Proces byl studován v laboratorním zkrápěném reaktoru, který byl tvořen nerezovou trubkou o vnitřním průměru 17,9 mm a délce 540 mm, opatřenou osově umístěnou termočlávkovou sondou o průměru 3,2 mm. Otápění reaktoru bylo realizováno elektronicky řízenou elektrickou pecí. Výška lože katalyzátoru činila od 50 do 200 mm, nad a pod ložem byla nasypaná vrstva skleněných kuliček o průměru 3 mm. Pro zlepšení smočení povrchu částic katalyzátoru a eliminaci stěnového toku v reaktoru byla testována také lože katalyzátoru s volným prostorem mezi částicemi vyplněným drobnými 1 mm skleněnými kuličkami. Kyslík byl mísen s nastříkovanou kapalinou na výstupu z přehříváče kapaliny, za reaktorem byl oddělen v tlakovém separátoru fází a kapalina byla periodicky odpouštěna. Experimentální podmínky se pohybovaly v rozmezí teplot 130–170 °C, nástřiků kapaliny 25–800 ml.h<sup>-1</sup>, při celkových tlacích 2–7 MPa a konstantním odplynem 400 ml.min<sup>-1</sup>. Koncentrace fenolu v nastříkované vodě činila 0,5 %, náplň katalyzátoru se pohybovala v rozmezí 1–11,7 g.

Reakční směs byla analyzována HPLC chromatografií s UV detektorem při 254 nm, s průtokem 0,3 ml.min<sup>-1</sup> mobilní fáze methanol–voda (2:3) a stacionární fází Tessek (150+150)×3 mm, Separon SGX C 18 se zrněním 7 μm.

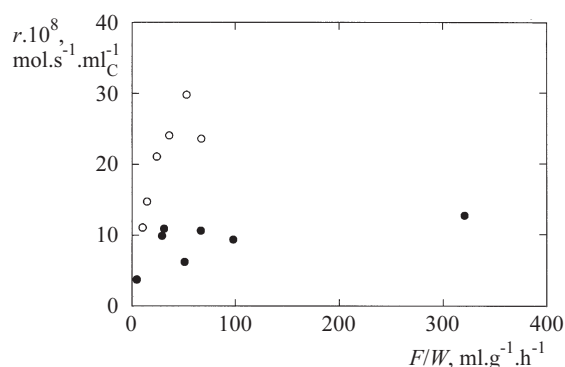
### Výsledky a diskuse

Sledovanými klíčovými faktory, významnými pro vyhodnocení experimentálních dat ze zkrápěného reaktoru a jejich zobecnění, jsou vedle stálosti aktivity a stability katalyzátoru,

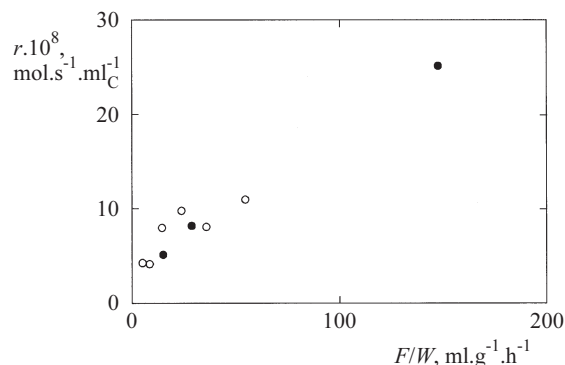
kvantifikace vlivu transportu hmoty, tepla a účinnosti smočení povrchu katalyzátoru na celkovou rychlost reakce a stanovení klíčového reaktantu a jeho přítomnosti v plynné nebo kapalné fázi.

Typické neideální chování zkrápeného reaktoru je zřejmé z obr. 1. Při konstantním nástřiku kapaliny a rostoucím množství katalyzátoru je rychlost reakce v širokém rozmezí hodnot podílu  $F/W$  téměř nezávislá na množství katalyzátoru, protože účinnost smočení povrchu katalyzátoru je vzhledem ke konstantní rychlosti proudění také téměř konstantní, kdežto v případě rostoucího nástřiku a konstantního množství katalyzátoru, také roste střední reakční rychlost díky lepší účinnosti smočení a rychlejšímu transportu kyslíku až do okamžiku, kdy nárůst zádrže kapaliny v loži začne představovat významný odpor přenosu hmoty.

Aby bylo možné eliminovat vliv nedokonalého smočení povrchu katalyzátoru a případné nerovnoměrné distribuce kapaliny byly provedeny experimenty s katalytickým ložem, kde mezery mezi částicemi katalyzátoru byly vyplněny 1 mm skleněnými kuličkami, které způsobují nárůst zádrže kapaliny a zajistí úplné smočení povrchu částic a rovnoměrné rozdělení reakční směsi na průřezu reaktoru. Na obr. 2 je ukázáno, že u katalytického lože zředěného skleněnými kuličkami jsou ex-



Obr. 1. Závislost rychlosti oxidace fenolu pro volně nasypané lože s konstantním množstvím katalyzátoru  $W$  (○) a pro lože s proměnným množstvím katalyzátoru (aktivní uhlí) o konstantním nástřiku (●) na souřadnici  $F/W$  při teplotě  $165^\circ\text{C}$



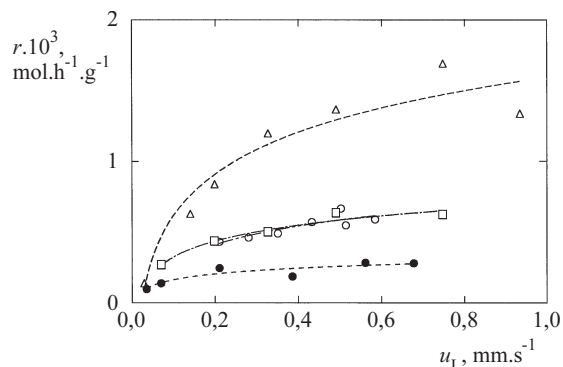
Obr. 2. Závislost rychlosti oxidace fenolu na souřadnici  $F/W$  pro lože zředěné kuličkami s konstantním množstvím katalyzátoru (aktivní uhlí)  $W$  (○) a pro lože s proměnným množstvím katalyzátoru o konstantním nástřiku (●) na souřadnici  $F/W$  při teplotě  $150^\circ\text{C}$

perimentální závislosti pro proměnné hodnoty nástřiku a množství katalyzátoru totožné a že ředění lože jemnými kuličkami eliminuje nedokonalé smočení a nerovnoměrnou distribuci kapaliny.

Závislost experimentálně stanovených rychlostí oxidace fenolu na mimovrstvové rychlosti proudění kapalné reakční směsi pro nosičový měděný katalyzátor a pro aktivní uhlí jsou uvedeny na obr. 3. Jsou zde také porovnávána volně sypaná lože a lože katalyzátoru zředěná kuličkami. Ze srovnání plyne několik závěrů: Celková rychlost oxidace fenolu závisí na rychlosti proudění kapaliny. To znamená, že pro lože zředěné kuličkami, kde je eliminováno nedokonalé smočení a distribuce kapaliny, závisí rychlost oxidace na rychlosti přenosu klíčového reaktantu na aktivní povrch katalyzátoru. Dále, lože zředěná kuličkami vykazují nižší střední rychlost proti srovnatelným hodnotám stanoveným u volně nasypaného katalyzátoru, kde lze předpokládat nedokonalé smočení jeho povrchu.

Klíčový reaktant je tedy přítomen v plynné fázi (kyslík) a rychlost jeho transportu je souměřitelná s rychlostí povrchové oxidace a může tedy limitovat celkovou rychlost reakce a tedy výkon reaktoru. Transport kyslíku u nedokonalé smočeného katalyzátoru může rychleji probíhat přímo přes nesmočený povrch, kde transportu nebrání povrchový film kapaliny. Konečně, nosičový měděný katalyzátor, který vykazoval vyšší oxidační aktivitu ve stavu suspenze proti práškovému aktivnímu uhlí, vykazuje ve zkrápeném systému mnohem nižší aktivitu proti extrudovanému aktivnímu uhlí, což může být zapříčiněno nižší porozitou a měrným povrchem jeho tablet. Výhodami extrudátů aktivního uhlí jako katalytické náplně oxidačního zkrápeného reaktoru jsou navíc dostatečný geometrický hydrofilní povrch pro mezifázový přestup hmoty, velký vnitřní aktivní povrch a sorbní mohutnost a eliminace problémů s poklesem aktivity rozpouštěním katalyticky aktivních složek klasických nosičových katalyzátorů, např. měděných, v kyselém reakčním prostředí.

Mokrý oxidace vodného roztoku organického polutantu zahrnuje dva následné kroky, přenos kyslíku z plynné fáze do kapalné, jeho rozpouštění a transport na povrch katalyzátoru a následně povrchovou chemickou reakci mezi rozpouštěným kyslíkem a organickou látkou. Koncentrace kyslíku v kapalné je dána transportními jevy přes mezifázová rozhraní, ovliv-



Obr. 3. Střední rychlost oxidace fenolu  $r$  vs. mimovrstvová rychlost kapaliny  $u_L$ ; teplota  $168^\circ\text{C}$ , (○) volně sypané lože a (●) lože CuO/silikát zředěné kuličkami, (Δ) volně sypané lože a (□) lože aktivního uhlí zředěné kuličkami, průtok kyslíku  $381.\text{h}^{-1}$  a celkový tlak  $5\text{ MPa}$

něné účinností smočení náplně, a současně teplotně závislou rozpustností plynu ve vodě.

Lokální rychlost oxidace za ideálních podmínek bez vlivu transportu kyslíku lze vyjádřit rovnicí (1), kde  $\eta_c$  představuje míru smočení povrchu katalyzátoru, často vyjadřovanou<sup>10</sup> rovnicí (2):

$$-\frac{dC_{\text{Ph}}}{d(W/F)} = \eta_c k C_{\text{Ph}} P_{\text{O}_2}^n \quad (1)$$

$$\eta_c = 1,617 \text{ Re}^{0,146} \text{ Ga}^{-0,0711} \quad (2)$$

Rychlost oxidace fenolu ( $r$ ) závisí na účinnosti smočení katalyzátoru ( $\eta_c$ ), teplotně závislé rychlostní konstantě ( $k$ ) a podílu hmotnosti katalyzátoru ( $W$ ) ku objemovému nástřiku ( $F$ ), ( $C_{\text{Ph}}$ ) je koncentrace rozpuštěného fenolu a ( $P_{\text{O}_2}^n$ ) je parciální tlak kyslíku umocněný na řád rovný 0,5 a ( $\text{Re}$ ) je Reynoldsovo a ( $\text{Ga}$ ) Galileovo kritérium.

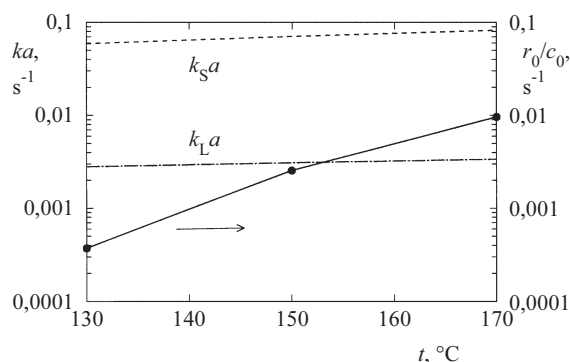
Aby bylo možné rozlišit mezi podmínkami, kdy je celková rychlost oxidace limitována buď transportem reaktantu, zde kyslíku, z plynné fáze na povrch katalyzátoru, nebo pouze reaktantem rozpuštěným v kapalně fázi a tedy smočeným povrchem katalyzátoru kapalinou, bylo na obr. 4 provedeno srovnání mezi experimentální celkovou rychlostí oxidace vztaženou na rovnovážnou koncentraci rozpuštěného kyslíku a koeficienty přenosu hmoty vypočtenými z obvyklých (Goto a Smith<sup>14</sup>) korelačních vztahů.

Objemový koeficient plyn–kapalina byl vypočten z rovnice (3):

$$\frac{k_L a}{D} = 1,9 \left( \frac{G_L}{\mu} \right)^{0,41} \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Objemový koeficient kapalina–katalyzátor byl spočten podle vztahu (4):

$$\frac{k_S a_S}{D} = 45 \left( \frac{G_L}{\mu} \right)^{0,56} \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)^{1/3} \quad (4)$$



Obr. 4. Porovnání teplotní závislosti koeficientů transportu kyslíku  $k_L a$  a  $k_S a$  se střední redukovanou rychlostí oxidace fenolu  $r_0/c_0$ ; nástřik 200 ml.h<sup>-1</sup>, volně sypané lože CuO/silikát, (---) objemový koeficient transportu plyn–kapalina, (---) objemový koeficient transportu kapalina–katalyzátor, (●) redukováná rychlost oxidace

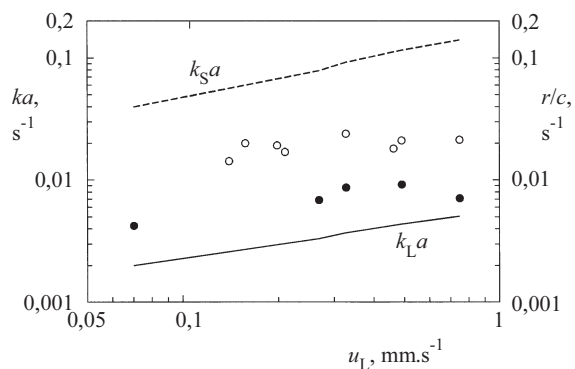
( $k_L$  resp.  $k_S$ ) představují transportní koeficienty kyslíku, ( $a_S$ ) mezifázová plocha, ( $D$ ) difuzivita kyslíku ve vodě, ( $G_L$ ) mimovrstvová rychlost kapaliny, ( $\mu$ ) viskozita a ( $\rho$ ) hustota vody.

Z teplotních závislostí koeficientů přenosu hmoty a redukované rychlosti oxidace plyne, že při nižší teplotě je rychlost oxidace nižší než jsou koeficienty přestupu a celková rychlost oxidace je řízena povrchovou reakcí, při vyšší teplotě nebo při použití aktivnějšího katalyzátoru je celková rychlost procesu určena rychlostí transportu kyslíku z plynné fáze na povrch katalyzátoru.

Ze závislostí prezentovaných na obr. 5, vypočtených koeficientů sdílení kyslíku mezi fázemi a jejich porovnání s hodnotami redukované celkové rychlosti oxidace spočtené ze změn chemické spotřeby kyslíku (CHSK) pro volně sypané lože aktivního uhlí a lože zředěné jemnými kuličkami plyne, že v případě zředěného lože katalyzátoru se hodnoty rychlostí blíží křivce odpovídající transportu mezi plynnou a kapalnou fází, tj., celková rychlost oxidace je limitována transportem plynného reaktantu, kdežto pro volně sypané lože vyšší hodnoty redukovanych rychlostí ukazují že celková rychlost oxidace není limitována transportem kyslíku přes fázové rozhraní plyn–kapalina.

## Závěr

Celková rychlost oxidace fenolu v trojfázovém zkrápěném reaktoru závisí na rychlosti proudění kapaliny, za což jsou odpovědné jak nedokonalé smočení povrchu katalyzátoru a distribuce kapaliny na průřezu lože, tak současně rychlosti přenosu klíčového reaktantu na aktivní povrch katalyzátoru. Protože lože zředěné kuličkami, které je dokonale smočené, vykazují nižší střední rychlost, oproti srovnatelným hodnotám stanoveným u volně nasypného katalyzátoru, lze předpokládat, že klíčový reaktant je přítomen v plynné fázi (kyslík) a rychlost jeho transportu je souměřitelná s rychlostí povrchové oxidace a může limitovat celkovou rychlost reakce a tedy výkon reaktoru. Naproti tomu transport kyslíku u nedokonale smočeného katalyzátoru může probíhat rychleji přímo přes nesmočený povrch, kde transportu nebrání povrchový film kapaliny. Konečně, nosičový měděný katalyzátor ve zkrápě-



Obr. 5. Porovnání závislosti koeficientů sdílení kyslíku a redukované rychlosti oxidace (založené na CHSK) na mimovrstvové rychlosti proudění ( $u_L$ ) kapalně reakční směsi; teplota 170 °C, (○) volně sypané lože a (●) lože aktivního uhlí zředěné kuličkami, průtok kyslíku 38 l.h<sup>-1</sup> a celkový tlak 5 MPa

ném systému vykazuje mnohem nižší aktivitu proti extrudovanému aktivnímu uhlí, což může být zapříčiněno nižší porozitou a měrným povrchem jeho tablet. Z teplotních závislostí koeficientů přenosu hmoty a redukované rychlosti oxidace plyne, že při nižší teplotě je stanovená rychlost oxidace nižší než jsou vypočtené koeficienty přestupu a celková rychlost oxidace je tedy řízena povrchovou reakcí, při vyšší teplotě nebo při použití aktivnějšího katalyzátoru je celková rychlost procesu určena rychlostí transportu kyslíku z plynné fáze na povrch katalyzátoru. Pro dokonalejší využití katalytické náplně a současně dosažení vysoké rychlosti transportu kyslíku by bylo vhodné a nadějně zaměřit další pozornost na studium mokré oxidace za podmínek režimu pulzního toku fází, kdy dochází k periodickému obnovování smočeného povrchu katalyzátoru.

*Autoři děkují Grantové agentuře ČR za podporu v rámci grantu 104/99/1479.*

### S y m b o l y

$a$	efektivní mezifázová plocha, $m^{-1}$
$C$	koncentrace, $mol \cdot dm^{-3}$
$D$	difuzivita kyslíku ve vodě, $m^2 \cdot s^{-1}$
$F$	objemový nástřik kapaliny, $ml \cdot h^{-1}$
$G_L$	mimovrstvová rychlost kapaliny, $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
$Ga$	Galileovo kritérium
CHSK	chemická spotřeba kyslíku, $mg \cdot l^{-1}$
$k$	rychlostní konstanta reakce, $g^{-1} \cdot h^{-1} \cdot MPa^{-n}$
$k_L$	objemový koeficient přenosu hmoty plyn–kapalina, $m \cdot s^{-1}$
$k_S$	objemový koeficient přenosu hmoty kapalina–katalyzátor, $m \cdot s^{-1}$
LHSV	objemová rychlost kapaliny, $h^{-1}$
$n$	reakční řád vůči kyslíku
$P_{O_2}$	parciální tlak kyslíku, MPa
$r$	rychlost reakce, $mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$
Re	Reynoldsovo kritérium
$W$	hmotnost katalyzátoru, g
$x$	konverze
$\eta_c$	účinnost smočení
$\mu$	viskozita kapaliny, Pa.s
$\rho$	hustota kapaliny, $kg \cdot m^{-3}$

### I n d e x y

L	kapalina
S	katalyzátor
G	plyn
Ph	fenol
O	kyslík

### L I T E R A T U R A

- Mishra V. S., Mahajani V. V., Joshi J. B.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 2 (1995).
- Krajnc M., Levec J.: *AIChE J.* 42, 1977 (1996).
- Pintar A., Levec J.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 3070 (1994).
- Tukač V., Hanika J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 60, 482 (1995).
- Tukač V., Vokál J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 63, 1938 (1998).
- Tukač V., Hanika J.: *Int. Chem. Eng.* 29, 177 (1989).
- Tukač V., Hanika J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 61, 1010 (1996).
- Fortuny A., Font J., Fabregat A.: *Appl. Catal. B*, 19, 165 (1998).
- Tukač V., Hanika J.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 71, 262 (1998).
- El-Hisnawi A. A., Dudukovic M. P., Mills P. L.: *ACS Symp. Ser.* 196, 431 (1982).
- Al-Dahhan M. H., Dudukovic M. P.: *AIChE J.* 42, 2594 (1996).
- Wu Y., Khadilkar M. R., Al-Dahhan M. H., Dudukovic M. P.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 397 (1996).
- Gotto S., Smith J. M.: *AIChE J.* 21, 706 (1975).

**V. Tukač, J. Vokál, and J. Hanika** (*Institute of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **The Effect of Oxygen Transport and Hydrodynamics on the Phenol Oxidation in a Trickle-Bed Reactor**

Hydrodynamics, uniform wetting of the catalyst surface and transport of reaction components show a strong influence on the overall performance of a trickle-bed reactor. The aim of the paper was finding limits for predominant effects of the catalyst wetting, oxygen transport and surface reaction in a catalytic wet oxidation of aqueous solutions of phenol, which is a typical bactericidal pollutant, undesirable in the environment. A three phase high-pressure laboratory tubular reactor 18 mm in diameter with catalyst bed length 200 mm was run at 130–170 °C, pressures 2–7 MPa and space velocity 1–20  $h^{-1}$ . Oxidation activities of two catalyst types, CuO on a silicate carrier (Cherox® 46-00) and extruded active carbon (Chemviron®) were compared. At a comparable loading, active carbon showed a higher catalytic activity. For elimination of the effect of nonuniform distribution of liquid and achieving a perfect wetting of the catalyst surface with liquid, the catalyst beds diluted with 1-mm glass spheres were also tested. However, under conditions, when the resulting oxidation rate is limited by the transport of a key component from the gas phase (oxygen), the uniform wetting of the catalyst surface with the reaction mixture leads to a lower performance of the oxidation reactor due to a lower interphase area caused by a higher liquid hold-up.