

Pekka Myllymäki

ORGAANISTEN YHDISTEIDEN KATALYTTINEN MÄRKÄHAPETUS

Opinnäytetyö

KESKI-POHJANMAAN AMMATTIKORKEAKOULU

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Syyskuu 2011

TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Yksikkö Tekniikka ja liiketalous	Pvm Syyskuu 2011	Tekijä/tekijät Pekka Myllymäki
Koulutusohjelma Kemiantekniikka		
Työn nimi Orgaanisten yhdisteiden katalyyttinen märkähapetus		
Työn ohjaaja DI Laura Rahikka		Sivumäärä 32
Työelämäohjaaja		
<p>Katalyyttinen märkähapetus on fysikaalis-kemiallinen puhdistusmenetelmä, jonka periaatteena on muodostaa suuri reaktiopinta orgaanisia aineita sisältävän nesteen ja hapettavan aineen välille. Katalyyttisessä märkähapetuksessa vapaat radikaalit hapettavat korkeassa lämpötilassa ja paineessa myrkyllisiä orgaanisia yhdisteitä hiilidioksidiksi ja vedeksi.</p> <p>Katalyyttistä märkähapetusta voidaan tehostaa sopivilla katalyyteillä, jolloin saadaan prosessiolosuhteet lievemmiksi ja myös energiataloudellisiksi. Tyyppillinen heterogeeninen katalyytti muodostuu aktiivisesta jalometallista ja siirtymä-metallien oksidista.</p> <p>Märkähapetus tai katalyyttinen märkähapetus ovat varteenotettavia vaihtoehtoja tutkittaessa teollisuuden jätevesien puhdistamista. Katalyyttinen märkähapetus ei aina sovellu ainoaksi puhdistusmenetelmäksi, vaan sitä voidaan käyttää myös osana laajempaa puhdistusprosessia.</p>		
Avainsanat Katalyyttinen märkähapetus, märkähapetus		

ABSTRACT

CENTRAL OSTROBOTHNIA UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES	Date September 2011	Author Pekka Myllymäki
Degree programme Chemical Engineering		
Name of thesis Catalytic Wet Air Oxidation of Organic Compounds		
Instructor DI Laura Rahikka		Pages 32
Supervisor		
<p>Catalytic wet air oxidation (CWAO) is a physical and chemical purification method of organic toxic compounds of industrial waste waters, which are too hazardous for conventional biological treatment. In the wet air oxidation free-radicals such as hydroxyl radicals oxidate organic compounds into carbon dioxide and water. Reaction conditions demand a high temperature and pressure.</p> <p>Catalytic wet air oxidation can be made more effective when using the appropriate homogenous catalyst or heterogeneous catalyst. Suitable catalyst are for example noble metals like platinum, rhodium, ruthenium and palladium or transition metal oxides like copper oxide, cobalt oxide, titanium oxide and aluminium oxide. Also activated carbon is used very successfully.</p> <p>Catalytic wet air oxidation is very useful method when planning purification of industrial waste waters. Catalytic wet air oxidation is not always enough on itself, but it can be used as a part of larger purification process.</p>		
Key words		
Catalytic Wet Air Oxidation, Wet Air Oxidation		

KÄYTETYT LYHENTEET

BOD	Biological Oxygen Demand. Biologinen hapenkulutus. Biologisella hapenkulutuksella tarkoitetaan sitä happimäärää, joka kuluu määrättyissä oloissa ja tietyssä aikana (yleensä 7 vrk +20 °C:n lämpötilassa) näytteessä olevien orgaanisten aineiden biologiseen hajotukseen happipitoisessa tilassa.
COD	Chemical Oxygen Demand. Kemiallinen hapenkulutus. Kemiallisella hapenkulutuksella tarkoitetaan jätevedessä olevien aineiden täydelliseen kemialliseen hapettumiseen kuluva happimäärää.
CWAO	Catalytic Wet Air Oxidation. Katalyyttinen märkähapetus
SEM	Scanning electron microscopy. Pyyhkäisyelektronimikroskopia.
TEM	Transmission electron microscopy. Läpäisyelektronimikroskopia.
TOC	Total Organic Carbon. Orgaaninen kokonaishiili muodostuu kovalenttisesti sitoutuneista orgaanisista hiilyhdisteistä.
WAO	Wet Air Oxidation. Märkähapetus.
WPO	Wet Peroxide Oxidation. Märkäperoksidihapetus

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	1
2	MÄRKÄHAPETUKSEN PERIAATE	2
2.1	Märkähapetuksen reaktiomekanismi	3
2.2	Märkähapetuksen kemiallinen reaktio	6
2.3	Märkähapetuksen kinetiikkaa	8
2.4	Märkähapetusreaktori	13
3	KATALYTTINEN MÄRKÄHAPETUS	16
3.1	Märkähapetuksen katalyytteja	17
3.1.1	Katalyytin aktiivisuus	20
3.1.2	Katalyyttinen sykli	21
3.1.3	Metallioksidin muodostumislämpö	22
3.2	Katalyytin tukiaineita	23
3.3	Katalyytin valmistuksen periaate	25
3.4	Homogeeninen katalyyysi	26
3.5	Heterogeeninen katalyyysi	27
4	YHTEENVETO	30
	LÄHTEET	31

1. JOHDANTO

Kemianteollisuuden, petrokemianteollisuuden, sellu- ja paperiteollisuuden jne. jätevedet sisältävät vaarallisia ja vaikeasti käsiteltäviä orgaanisia yhdisteitä, jotka aiheuttavat erilaisia ongelmia ympäristölle. Jätevedet pitää käsitellä tiukkojen veden laatua koskevien säännösten mukaan ja prosessin kiertovesien laatuvaatimusten mukaan. Perinteisiä teknologioita, kuten fysikaalis-kemiallista jäteveden käsittelyä ja biologista puhdistusta käytetään paljon teollisuuden jätevesien puhdistuksessa. Ne eivät kuitenkaan aina sovellu puhdistustarkoitukseen, koska myrkylliset yhdisteet tuhoavat mm. biomassan bakteerikannan. Märkähapetus (engl. WAO) tai katalyyttinen märkähapetus (engl. CWAO) ovat taloudellisia ja ympäristöystävällisiä puhdistusmenetelmiä, jotka sopivat vaikeasti käsiteltäville ja paljon happea kuormittaville orgaanisille jätevesille. (Kyoung-Hun & Son-Ki 2010.)

Märkähapetus on fysikaalis-kemiallinen puhdistusmenetelmä, jonka periaatteena on muodostaa suuri reaktiopinta orgaanisia aineita sisältävän nesteen ja hapettavan aineen välille. (Isoaho & Vinnari 2003; Levec & Pintar 2007). Märkähapetuksessa hydroksyyliiradikaalit hapettavat korkeassa lämpötilassa ja paineessa korkean COD-pitoisuuden omaavia sekä myrkyllisiä orgaanisia yhdisteitä hiilidioksidiksi ja vedeksi. (Levec ym. 2007). Märkähapetusta voidaan tehostaa sopivilla katalyyteillä, jolloin saadaan prosessiolosuhteet lievemmiksi ja myös energiataloudellisiksi. Tyypillinen heterogeeninen katalyytti muodostuu aktiivisesta jalometallista ja siirtymämetallin oksidista sekä promoottorista ja tukiaineesta. (Bartholomew & Farrauto 2006). Katalyytin tehokkuus perustuu katalyytin tarjoamaan suureen reaktiopinta-alaan, jolloin katalyytin aktiivisuus ja stabiilisuus paranevat. Katalyytti tarjoaa myös vaihtoehtoisen reaktiopolun, jolloin reaktion reaktionopeus kasvaa ja sivutuotteiden määrä vähenee. (Wang, Zhu, Yang, Wang & Zhou 2008.)

Märkähapetus tai katalyyttinen märkähapetus ovat varteenotettavia vaihtoehtoja tutkittaessa teollisuuden jätevesien puhdistamista. Märkähapetus ei aina sovellu ainoaksi puhdistusmenetelmäksi, vaan sitä voidaan käyttää myös osana laajempaa puhdistusprosessia.

2. MÄRKÄHAPETUKSEN PERIAATE

Märkähapetus on fysikaalis-kemiallinen puhdistusmenetelmä, jonka periaatteenä on muodostaa suuri reaktiopinta orgaanisia aineita sisältävän nesteen ja hapettavan aineen välille. Menetelmä sopii hyvin orgaanisia yhdisteitä sisältäville jätevesille. (Isoaho & Vinnari 2003, 60) Märkähapetus perustuu jäteveden sisältämien haitallisten orgaanisten yhdisteiden hapettamiseen korkeassa lämpötilassa ja paineessa. Märkähapetuksessa jätevettä hapetetaan joko kaasumaisella hapella tai ilmalla lämpötilan ollessa 120–300 °C ja paineen ollessa 5–200 bar. Hapetuksen tarkoituksena on hapettaa jäteveden sisältämä orgaaninen aines hiilidioksidiksi ja vedeksi. Samalla muodostuu myös välituotteita, mm. karboksyylihappoja. (Kolaczkowski, Plucinski, Beltran, Rivas & McLurgh 1999.) Märkähapetus voidaan suorittaa joko ilman katalyyttiä tai katalyytin kanssa.

Haitallisten orgaanisten yhdisteiden poistamiseksi tai hajottamiseksi teollisuuden prosessivesistä ja jätevesistä on olemassa useita eri menetelmiä. Taulukossa 1 on kuvattu puhdistusmenetelmiä erityyppisille jätevesille. Taulukosta huomataan, että märkähapetus sekä katalyyttinen märkähapetus soveltuvat keskitason ja korkean orgaanisen pitoisuuden omaaville jätevesille. (Bhargava, Tardio, Prasad, Föger, Akolekar & Grocott 2006.)

Taulukko 1. Orgaanisia yhdisteitä poistavia tai hajottavia puhdistusmenetelmiä (Bhargava ym. 2006.)

Puhdistusmenetelmä	Puhdistettava aine
Adsorptio (aktiivihiili, zeoliitti)	Suurimolekyyliset orgaaniset yhdisteet
Poltto	Suuren pitoisuuden omaavat orgaaniset jätevedet
Märkähapetus / katalyyttinen märkähapetus	Suuren pitoisuuden omaavat orgaaniset jätevedet
Märkäperoksidihapetus	Pienen pitoisuuden omaavat orgaaniset jätevedet
Flokkulaatio	Liukenemattomat orgaaniset yhdisteet
Biologinen puhdistus	Myrkyttömät orgaaniset jätevedet
Fotokatalyyttinen puhdistus	Pienen pitoisuuden omaavat orgaaniset jätevedet

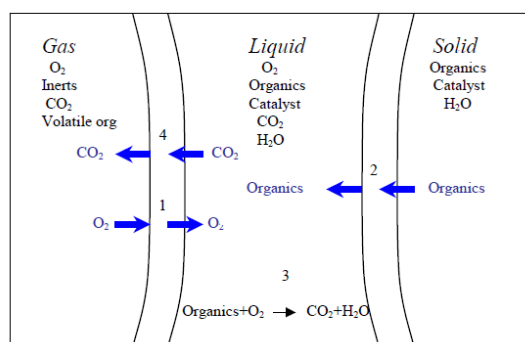
2.1 Märkähapetuksen reaktiomekanismi

Märkähapetuksen tarkoituksena on poistaa jätevedestä orgaanista ainetta muuttamalla se hiilidioksidiksi ja vedeksi. Samalla laskevat myös jäteveden TOC-arvo (Total Organic Carbon) ja COD-arvo (Chemical Oxygen Demand). Orgaanisten yhdisteiden märkähapetus koostuu kahdesta päävaiheesta: *fysikaalisesta vaiheesta*, joka käsittää hapen siirtymisen kaasufaasista nestefaasiin, sekä *kemiallisesta vaiheesta*, joka kuvaa liuenneen hapen ja orgaanisten yhdisteiden välistä reaktiota. (Debellefontaine, Chakchouk, Foussard, Tissot & Striolo 1996.) Märkähapetuksen reaktiomekanismi on hyvin monimutkainen, sillä prosessissa on usein mukana kolme eri faasia: (Molina 2002.)

- Nestefaasi* on faasi, jossa varsinainen reaktio tapahtuu.
- Kiinteä faasi* sisältää suspendoitunutta kiintoainetta sekä muita partikkeleita, jotka liukenevat korkeissa lämpötiloissa osittain nesteeseen.
- Kaasufaasi* muodostuu hapettavasta aineesta, jonka pitää sekoittua nestefaasiin. Hapettava kaasu voi aiheuttaa fysikaalisen esteen prosessiin, esim. kaasun liukeneminen voi olla liian hidasta, jolloin hapetinta ei ole riittävästi.

Märkähapetusreaktion vaiheet

Märkähapetuksessa hapettavan aineen pitää olla liuenneena jäteveteen ja liuenneen hapen pitää reagoida orgaanisten yhdisteiden kanssa, ennen kuin hapetusreaktiot (kuvio 1) ovat mahdollisia. (Beyrich, Gautschi, Regenass & Wiedman 1979.)



Kuvio 1. Märkähapetusreaktion vaiheet (Molina 2002.)

Hapen siirtyessä kaasufaasista nestefaasiin (1) kiinteät orgaaniset yhdisteet diffundoituvat nestefaasiin (2). Hapettava aine, joko happikaasu tai ilma, hapettaa nestefaasissa olevan orgaanisen aineen hiilidioksidiksi ja vedeksi (3). Reaktiossa vapautunut hiilidioksidi diffundoituu kaasufaasiin ja poistuu systeemistä (4). (Beyrich ym. 1979.) Seuraavissa kohdissa on kerrottu vähän yksityiskohtaisemmin nämä vaiheet. (Molina 2002; Beyrich ym. 1979.)

1. Hapen diffuusio kaasufaasista nestefaasiin

Prosessin tässä vaiheessa (fysikaalinen vaihe) kaasufaasissa oleva happi siirtyy nopeasti kaasufaasin puolelta nestefaasin puolelle, jolloin faasien rajapinta ylittyy. Rajapinnassa on diffuusiovastus, joka vaikeuttaa hapen siirtymistä. Sekoituksessa nestefaasin rajapinta ohenee ja hapen aineensiirto paranee. (Beyrich ym. 1979; Heponiemi 2008, 26.)

Hapen siirtymistä kaasufaasista nestefaasiin voidaan lisätä parantamalla hapen liukoisuutta nestefaasiin oheisen yhtälön mukaan. (Beyrich ym. 1979.)

$$r = k_L \times a \times (A_s - A) \quad (1)$$

missä

r = hapen aineensiirtonopeus [$\text{kg}/\text{m}^3\text{h}$]

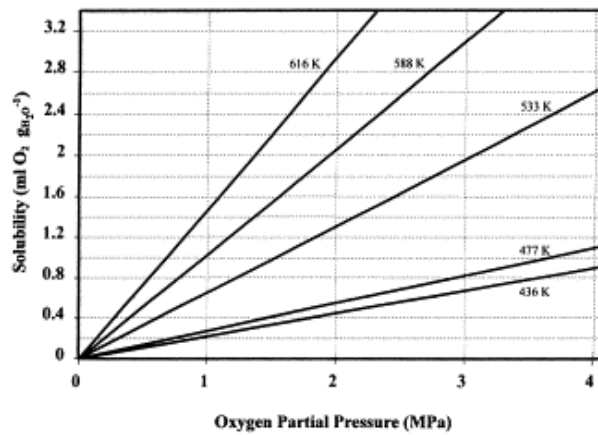
k_L = nestefaasin aineensiirtokerroin [m/h]

a = kaasu- ja nestefaasien välinen pinta-ala [m^2/m^3]

A_s = kylläisen hapen konsentraatio [kg/m^3]

A = hapen konsentraatio jätevedessä [kg/m^3]

Hapen liukoisuus nesteeseen paranee myös lämpötilaa nostamalla ja hapen osapainetta kasvattamalla (kuvio 2). Kuvioista 2 nähdään, että hapen partiaalisen paineen eli osapaineen kasvaessa ja lämpötilan noustessa hapen liukoisuus nesteeseen kasvaa. Tämä parantaa myös hapen siirtymistä kaasufaasista nestefaasiin. (Kolaczowski ym. 1999.)



Kuvio 2. Hapen liukoisuus nesteeseen hapen osapaineen funktiona (Kolaczowski ym. 1999.)

2. Orgaanisten yhdisteiden diffuusio kiinteästä faasista nestefaasiin

Kiinteät orgaaniset yhdisteet ylittävät kiinteän faasin ja nestefaasin välisen rajapinnan. Korkea lämpötila parantaa diffuusiota, jolloin rajapinnan yli siirtyneet kiinteät orgaaniset aineet liukenevat nesteeseen. (Molina 2002.)

3. Reaktio

Märkähapetusreaktio tapahtuu nestefaasissa. Reaktiossa haitalliset orgaaniset yhdisteet hapettuvat joko suoraan hiilidioksidiksi ja vedeksi tai ne hapettuvat ensin karboksyylihapoiksi ja vasta sen jälkeen hiilidioksidiksi ja vedeksi. Reaktionopeus riippuu mm. lämpötilasta, paineesta, käsiteltävästä matriisista sekä katalyytista. Reaktiovaihe on hidas sen vuoksi, että liunneen kaasun pitoisuus nesteessä saavuttaa likimain rajapinnan pitoisuuden tai jopa kylläisen pisteen. (Molina 2002.)

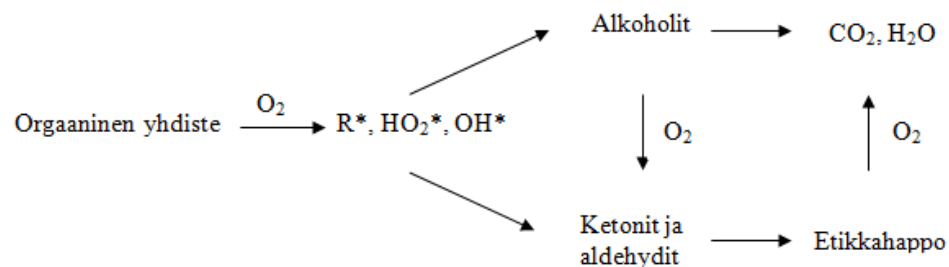
4. Kaasumaisten tuotteiden poistuminen (desorptio)

Märkähapetuksen tarkoitus on hapettaa orgaaniset yhdisteet hiilidioksidiksi ja vedeksi. Syntynyt hiilidioksidi sekä muut kaasumaiset aineet siirtyvät nestefaasista kaasufaasiin ja poistuvat prosessista. (Molina 2002.)

2.2 Märkähapetuksen kemiallinen reaktio

Monet eri tekijät vaikuttavat märkähapetusprosessin kemiallisiin reaktioihin. Tärkeimpiä tekijöitä ovat reaktiolämpötila, hapen partiaalinen paine, liuoksen pH, reaktorin geometria, reaktorin seinien koostumus sekä orgaanisten yhdisteiden luonne. Yleinen käsitys tutkijoiden keskuudessa on, että märkähapetuksen kemiallisen reaktion vaihe tapahtuu vapaiden radikaalien reaktioiden kautta. Orgaanisten yhdisteiden märkähapetusreaktioissa vapaille radikaaleille on kolme pääreaktiotyyppiä: alkureaktiot, reaktion eteneminen ketjureaktiona ja loppureaktiot. (Bhargava ym. 2006.)

Kuviossa 3 on yksinkertaistettu kaaviokuva märkähapetuksen ketjureaktiosta ja vapaiden radikaalien muodostumisesta. Hapettimena on käytetty kaasumaista happea (Debellefontaine ym. 1996.)



Kuvio 3. Yksinkertaistettu kaaviokuva märkähapetuksesta (Debellefontaine ym. 1996.)

1. Alkureaktiot, alkuradikaalin muodostuminen

Mekanismi käynnistyy, kun happi reagoi orgaanisen yhdisteen heikoimman C–H-sidoksen kanssa. Syntyy hydroksyyliiradikaali (HO_2^*) ja orgaaninen radikaali (R^*) (2). Hydroksyyliiradikaali reagoi edelleen orgaanisen yhdisteen vedyn kanssa muodostaen edelleen orgaanisia radikaaleja sekä vetyperoksidia (3). (Li, Peishi & Gloyna 1991.)



Märkähapetuksessa happi tai hydroksyyiliradikaali voi reagoida myös fenolin O–H-sidoksen kanssa (4, 5). (Li ym. 1991.)



Reaktioiden (3) ja (5) tuote on vetyperoksidi, mutta se hajoaa myöhemmin muodostaen hydroksyyiliradikaaleja (6).

Toinen radikaalireaktio käynnistyy, kun edellisessä vaiheessa syntynyt vetyperoksidi (3) hajoaa hydroksyyiliradikaaleiksi (HO^*) (6). Termi (M) voi olla joko homogeeninen tai heterogeeninen tyyppi. Myös vetyperoksidi hajoaa vedeksi ja hapeksi lämmön vaikutuksesta (7) (Li ym. 1991.)



2. Reaktion eteneminen ketjureaktiona, orgaanisten yhdisteiden hapettuminen

Ketjureaktiossa orgaaniset yhdisteet hapettuvat hydroksyyiliradikaalien vaikutuksesta muodostaen orgaanisia radikaaleja sekä vettä (8). Reaktio tapahtuu orgaanisten yhdisteiden vetyatomien kanssa. Hydroksyyiliradikaaleilla on suuri elektroniaffiniteetti (kaasumaisen atomin vastaanottaman elektronin aikaansaama entalpian muutos ΔH), jolloin se hapettaa orgaanisten yhdisteiden lisäksi hyvin myös halidi-ioneja.



Orgaaninen radikaali reagoi hapen kanssa muodostaen orgaanisen peroksiradikaalin (9).



Orgaaninen peroksiradikaali reagoi seuraavaksi orgaanisen yhdisteen vedyn kanssa muodostaen orgaanisen hydroperoksidin sekä orgaanisen radikaalin (10).



3. Loppureaktiot

Ketjureaktiot loppuvat, kun hydroperoksidi reagoi orgaanisten yhdisteiden kanssa muodostaen joko alkoholeja (11) tai ketoneja/aldehydejä (12), jotka edelleen hajoavat hapoiksi (12)



Nämä jakautumis- tai hajoamisreaktiot jatkuvat nopeaan tahtiin, kunnes muodostuu etikkahappoa tai muurahaishappoa. Molemmat hapot hapettuvat lopulta hiilidioksidiksi ja vedeksi (13, 14).



2.3 Märkähapetuksen kinetiikkaa

Märkähapetuksen reaktionopeus riippuu lämpötilasta, hapen osapaineesta ja orgaanisesta aineesta itsestään. Orgaanisten yhdisteiden märkähapetuksen mekanismi on erittäin monimutkainen. Koska yhdenkin yhdisteen mekanismi on vaikea, useat tutkijat ovat kehittäneet märkähapetukselle yleisen mallin.

Yhtälössä (15) on kuvattu yleisen mallin reaktionopeus (r_r) yksinkertaiselle, ei-katalyyttiselle märkähapetukselle. (Bhargava ym. 2006.)

$$r_r = k^0 e^{\frac{-E_a}{RT}} [C_{org}]^m [C_{O_2,L}]^n, \quad (15)$$

missä

k^0 = frekvenssikerroin, jonka yksikkö riippuu reaktion kertaluvusta. Frekvenssi-
kertoimen yksikkö on yksimolekyylisille reaktioille 1/s ja kaksimolekyylisille reaktioille l/mols

E_a = aktivoitumisenergia [kJ/mol]

R = yleinen kaasuvakio [8,314 J/molK]

T = lämpötila [K]

C_{org} = orgaanisen lähtöaineen pitoisuus nestefaasissa [mol/l]

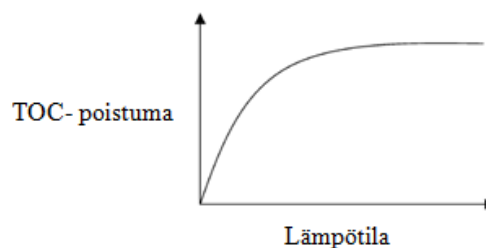
$C_{O_2,L}$ = hapen pitoisuus nestefaasissa [mol/l]

m = reaktion kertaluku, jonka suuruus riippuu orgaanisesta lähtöaineesta. Märkähapetusreaktion kertaluku on tavallisesti 1 orgaanisen lähtöaineen suhteen.

n = reaktion kertaluku, jonka suuruus riippuu hapettimesta. Hapettimen suhteen (liunneen hapen) reaktion kertaluku on noin 0,4.

t = aika [s]

Lämpötilan kohoamisen vaikutus pienimolekyylisillä liuksilla TOC-pitoisuuteen on kuvattu oheisessa kuviossa 4. Kuvioista 4 huomataan, että TOC-poistuma on suuri alhaisella lämpötila-alueella (eksponentiaalisen käyrän osa). Vastaavasti korkeammat lämpötilat eivät paranna oleellisesti TOC-poistumaa (lähes vaakasuoran käyrän osa).



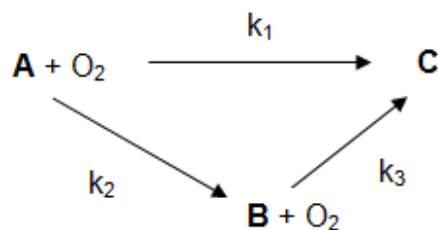
Kuvio 4. TOC-poistuma lämpötilan funktiona (Bhargava ym. 2006.)

Yleinen kineettinen malli

Yleinen kineettinen malli pohjautuu yksinkertaiseen reaktiokaavaan käsittäen reaktion nopeuden määräävien välituotteiden muodostumisen ja hajoamisen. Märkähapetuksessa osa orgaanisista yhdisteistä hajoaa suoraan hiilidioksidiksi ja vedeksi. Märkähapetuksen yleinen reaktionopeus riippuu lopullisten tuotteiden reaktionopeudesta yhtä lailla kuin pysyvien välituotteiden muodostumis- ja hajoamisnopeudesta. Etikkahappo, metanoli ja etanoli ovat tyypillisiä pysyviä välituotteita. Näiden välituotteiden aktivoitumisenergiat ovat luokkaa 170–350 kJ/mol eli huomattavasti suuremmat kuin suurimolekyylisten orgaanisten yhdisteiden aktivoitumisenergiat, 20–100 kJ/mol. Tämän takia pysyvien välituotteiden muodostumis- ja hajoamisnopeudet täytyy huomioida määritettäessä yleistä nopeuslauseketta. (Li ym. 1991.)

Kuviossa 5 on märkähapetuksen kinetiikkaa kuvaava malli. Orgaanisten aineiden kolme ryhmää ovat mukana kaasufaasissa ja ne on määritelty seuraavasti:

- ryhmässä A ovat kaikki alkuperäiset orgaaniset yhdisteet (lähtöaineet) sekä suhteellisen pysymättömät välituotteet lukuun ottamatta etikkahappoa
- ryhmässä B ovat reaktion nopeuden määräävät välituotteet, joita etikkahappo edustaa
- ryhmässä C ovat hapettuneet lopputuotteet, hiilidioksidi ja vesi



Kuvio 5. Märkähapetuksen reaktiopolut. (Li ym. 1991.)

Kuviosta 5 havaitaan, että ryhmä A, johon kuuluu kaikki alkuperäiset lähtöaineet sekä pysyvät välituotteet, lukuun ottamatta etikkahappoa, voivat hapettua suo-

raan hiilidioksidiksi ja vedeksi (reaktiopolku A–C). Toisaalta lähtöaineet voivat hapettua ensin välituotteiksi (reaktiopolku A–B) ja sen jälkeen hiilidioksidiksi ja vedeksi (reaktiopolku B–C).

Li *et al.* mukaan kaikki märkähapetuksen vaiheet ovat ensimmäisen kertaluvun reaktioita. Oletetaan myös, että kysymyksessä on optimaalinen, isoterminen panosreaktori, jossa on sekoitus ja vakiovirtaus. Näin voidaan kirjoittaa ryhmien A ja B hapettumiselle seuraavat reaktionopeusyhtälöt:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1^0 e^{\frac{-E_1}{RT}} [A][O_2]^{n_1} + k_2^0 e^{\frac{-E_2}{RT}} [A][O_2]^{n_2} \quad (16)$$

ja

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_3^0 e^{\frac{-E_3}{RT}} [B][O_2]^{n_3} - k_2^0 e^{\frac{-E_2}{RT}} [A][O_2]^{n_2} \quad (17)$$

Yhtälöt (16) ja (17) voidaan kirjoittaa uudestaan:

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A] \quad (18)$$

ja

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_3[B] - k_2[A], \quad (19)$$

missä

$$k_1 = k_1^0 e^{\frac{-E_1}{RT}} [O_2]^{n_1} \quad (20)$$

$$k_2 = k_2^0 e^{\frac{-E_2}{RT}} [O_2]^{n_2} \quad (21)$$

ja

$$k_3 = k_3^0 e^{\frac{-E_3}{RT}} [O_2]^{n_3} \quad (22)$$

Monissa tapauksissa n_1 , n_2 ja n_3 ovat joko lähellä nollaa tai sitten hapetuksessa on käytetty happiylimäärää. Tästä syystä happitermien yhtälöt (20, 21 ja 22) voidaan olettaa vakioiksi. Ajanhetkellä $t = 0$ $[A] = [A]_0$ ja $[B] = [B]_0$. Yhtälöt voidaan ratkaista seuraavasti:

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \quad (23)$$

$$[B] = [B]_0 e^{-k_3 t} + \frac{k_2 [A]_0}{k_1 + k_2 - k_3} [e^{-k_3 t} - e^{-(k_1+k_2)t}] \quad (24)$$

Yhtälöt (23) ja (24) voidaan yhdistää, jolloin saadaan yhtälö (25).

$$\frac{[A+B]}{[A+B]_0} = \frac{[A]_0}{[A]_0 + [B]_0} \left[\frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-k_3 t} + \frac{(k_1 - k_3)}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-(k_1+k_2)t} \right] + \frac{[B]_0}{[A]_0 + [B]_0} e^{-k_3 t} \quad (25)$$

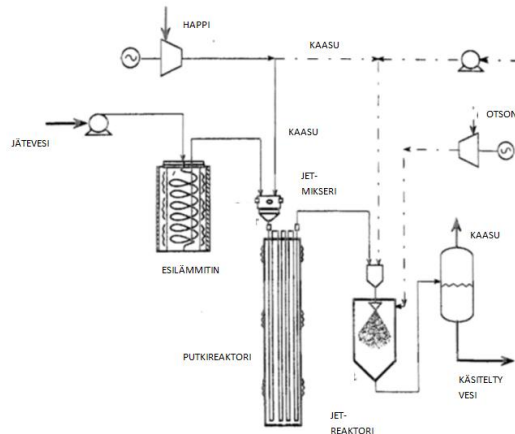
Jos $[B]_0 = 0$, yhtälö (25) voidaan sieventää:

$$\frac{[A+B]}{[A+B]_0} = \left[\frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-k_3 t} + \frac{(k_1 - k_3)}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-(k_1+k_2)t} \right] \quad (26)$$

2.4 Märkähapetusreaktori

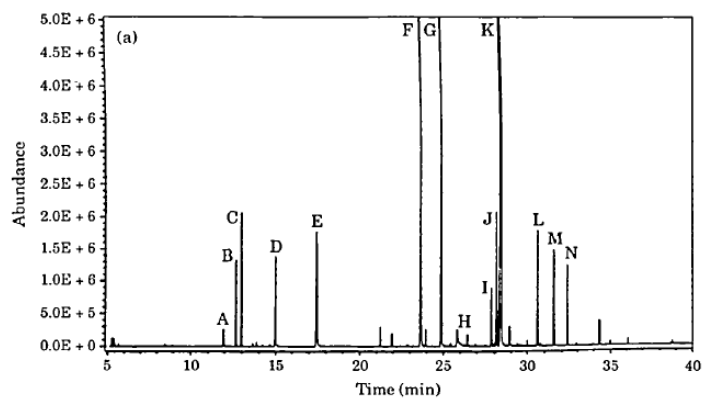
Märkähapetus voidaan suorittaa monella erityyppisellä laitteistolla. Tutkijat Katalonian teknillisestä yliopistosta Espanjasta ja Sherbrooken yliopistosta Kanadasta ovat kehittäneet kompaktin märkähapetusreaktorin nimeltä Oxyjet (kuvio 6). Märkähapetusreaktorissa on ideana luoda virtausjärjestelmään suuri rajapinta-alue, joka tekee hapen aineensiirron kaasufaasista nestefaasiin mahdollisimman hyväksi (luku 2.1). Oxyjet-systeemissä kaasu ja neste virtaavat yhtä aikaa Jet-sekoittimeen, joka hajottaa nesteen hienoksi sumuksi luoden kaksifaasisumun. Seuraavaksi kaksifaasisumu virtaa putkireaktorin läpi, missä happi reagoi nopeasti orgaanisten yhdisteiden kanssa. Jet-reaktorissa kaksifaasisumu virtaa sekoitussuuttimen läpi, jolloin neste taas atomisoituu. Märkähapetus tapahtuu Oxyjet-tekniikan omaavassa kaksifaasireaktorissa korkeassa lämpötilassa (175–325 °C) ja paineessa (2–20 MPa). Orgaaniset ja epäorgaaniset aineet hapetetaan kaasumaisella hapella. Menetelmä sopii orgaanisen kemiantollisuuden jätevesille, joiden TOC-pitoisuus on 3400–80000 mg/l. (Gasso, Gonzales, Baldasano, Lemonnier, Abatzoglou & Chornet 1995.)

Jätevesi pumpataan sähköllä tai höyryllä kuumennettavan putkilämmönvaihtimen (putkien pituus 6,1 m ja sisähalkaisija 10 mm) kautta Jet-sekoittimeen. Lämmönvaihdin nostaa jäteveden lämpötilan noin 200 °C:seen. Jet-sekoittimeen annostellaan myös paineistettu happikaasu. Happikaasu ja neste sekoitetaan siten, että kaasun kineettistä energiaa käytetään hajottamaan neste pieniksi pisaroiksi. Lämpötila on tässä vaiheessa noin 200 °C ja paine 10,3 MPa. Kaasu-nesteseos johdetaan suolahauteella lämmitettävän putkilla varustetun reaktorin (putkien pituus on 29 m ja sisähalkaisija on 10 mm) läpi reaktorin toiseen osaan, jossa on kapeampia putkia (sisähalkaisija on 1,2 mm). Näissä olosuhteissa kaasun nopeus on $6,7 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$ ja nesteen nopeus on $2,0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 / \text{s}$. Kaasu-nesteseos johdetaan suuttimilla varustetun spraykammion (spraykammio on tilavuudeltaan 2 dm^3 ja siinä vallitsee 7 MPa paine) kautta Jet-reaktoriin, jossa on mahdollisuus käyttää otsonia tai vetyperoksidia hapetusreaktion parantamiseen. Jet-reaktorista kaasu-nesteseos johdetaan säiliöön, missä kaasu ja neste erotetaan toisistaan. (Gasso ym. 1995.)



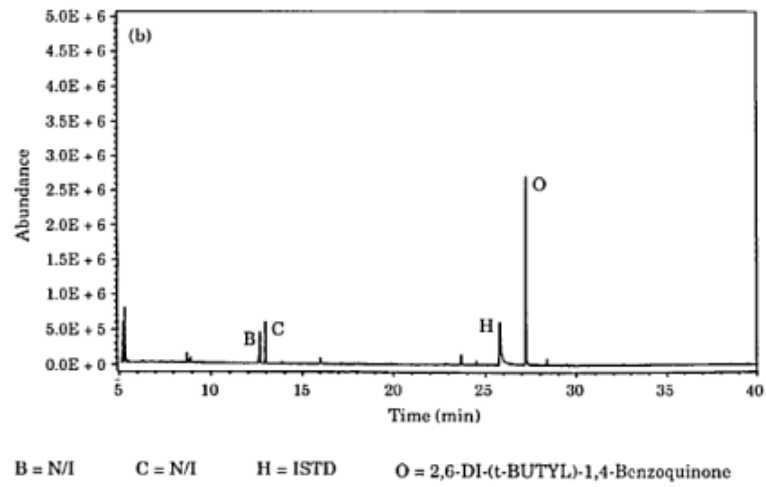
Kuvio 6. Oxyjet-märkähapetusprosessin virtauskaavio (Gasso ym. 1995.)

Tutkijat Jaulin ja Chornet hapettivat Oxyjet- reaktorilla 2,5 minuuttia fenolipitoista jätevettä 140–180 °C lämpötilassa, jolloin he saavuttivat 20–50 %:n reduktion fenolipitoisuudessa. CuO/Cr₂O₃-katalyytin lisäys putkireaktoriin ei parantanut fenolireduktiota, mikä mahdollisesti johtui rajapinnan vähenemisestä. Sen sijaan vetyperoksidilisäys paransi fenolireduktiota. (Gasso ym. 1995.) Kuvioista 7 ja 8 huomataan, että kaikki jäteveden alkuperäiset orgaaniset yhdisteet ovat käytännöllisesti katsoen poistuneet märkähapetuksella.



A = Phenol	E = Dymethylphenol	I = 3,5-DI-Isopropylphenol
B = NI	F = t-Butylmethylphenol	J = 2,4-DI(t-Butyl) Phenol
C = NI	G = 1-(t-Butyl)-2-Methoxy-4-Methylbenzene	K = 2,6-DI(t-Butyl)-4-Methyl-Phenol (BHT)
D = CRESOL	H = 4-Ethyl Resorcinol (ISTD)	L = 2,4,6-Tri (t-Butyl) Phenol
		M = Isomer of BHT
		N = Isomer of BHT

Kuvio 7. Jäteveden sisältämät orgaaniset yhdisteet ennen Oxyjet-reaktorilla suoritettua märkähapetusta. (Gasso ym. 1995.)



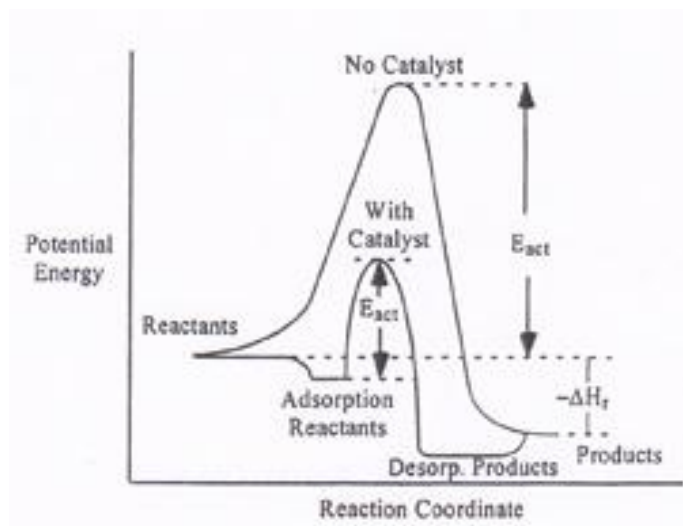
Kuvio 8. Jäteveden sisältämät orgaaniset aineet Oxyjet-reaktorilla suoritetun määrittämisen jälkeen. (Gasso ym. 1995.)

3. KATALYTTINEN MÄRKÄHAPETUS

Katalyyttinen märkähapetus on taloudellinen ja ympäristöystävällinen hapetusprosessi, jolla voidaan käsitellä vaikeita orgaanisia yhdisteitä teollisuuden jätevesissä. Katalyyttinen märkähapetus voidaan tehdä joko homogeenisella tai heterogeenisellä katalyytillä.

IUPAC määrittelee sanan katalyytti seuraavasti: ” A substance that increases the rate of a reaction without modifying the overall standard Gibbs energy change in the reaction; the process is called catalysis. The catalyst is both a reactant and a product of the reaction.” IUPAC:n määritelmän mukaan katalyytti toimii kemiallisen reaktion nopeuttajana osallistumatta itse reaktioon ja muuttamatta reaktion termodynaamista tasapainoa. Katalyytti ei kulu eikä lisääny reaktion aikana. (Lehtonen 2011.)

Kuviosta 9 huomataan, että katalyyttinen reaktio muodostaa erilaisen reaktiopulun kuin reaktio ilman katalyyttia. Katalyyttia käytettäessä myös reaktion aktivoitumisenergia alenee, mikä merkitsee, että reaktio-olosuhteet (paine, lämpötila) ovat alemmat ja siten lievemmat. (Bartholomew ym. 2006.)



Kuvio 9. Katalyytin vaikutus reaktion aktivoitumisenergiaan (Bartholomew ym. 2006.)

3.1 Märkähapetuksen katalyytteja

Tyypillinen heterogeeninen katalyytti muodostuu aktiivisesta jalometallista tai siirtymämetallin oksidista, sulfidista, karbidista sekä promoottorista ja tukiaineesta. Katalyytteina toimivat mikroskooppisen pienet aktiiviset metallipartikkelit. Ne ovat dispergoituneina huokoiseen tukiaineeseen, jolloin metallit toimivat aktiivisina paikkoina vastaanottaen atomeja ja molekyylejä. Promoottorin (0,1–5,0 p-%) tarkoitus on parantaa katalyytin aktiivisuutta ja selektiivisyyttä sekä pidentää katalyytin käyttöikä. Promoottoreina käytetään yleensä siirtymämetallioksideja. (Bartholomew ym. 2006.)

Katalyyttiset kaasufaasiprosessit ovat kehittyneet nopeammin kuin katalyyttiset vesifaasiprosessit. Tämä johtuu osaksi siitä, että vesifaasiin on ollut vaikeaa löytää sopivia aktiivisia ja pysyviä katalyytteja. Vesifaasissa taloudelliset tekijät myös pakottavat alentamaan reaktiolämpötilaa enemmän kuin kaasufaasissa. Heterogeenisessa katalyysissä on perinteisesti käytetty katalyytteina jalometalleja. Jalometallit voidaan panna seuraavaan aktiivisuusjärjestykseen: Pt > Pd > Ru > Rh. (Qin, Zhang & Chuang 2001.) Katalyytteina käytetään myös metallioksideja, joiden aktiivisuusjärjestys on seuraava: CuO > CoO > Cr₂O₃ > NiO > MnO₂ > Fe₂O₃ > YO₂ > Cd₂O₃ > ZnO > TiO₂. (Bartholomew ym. 2006.)

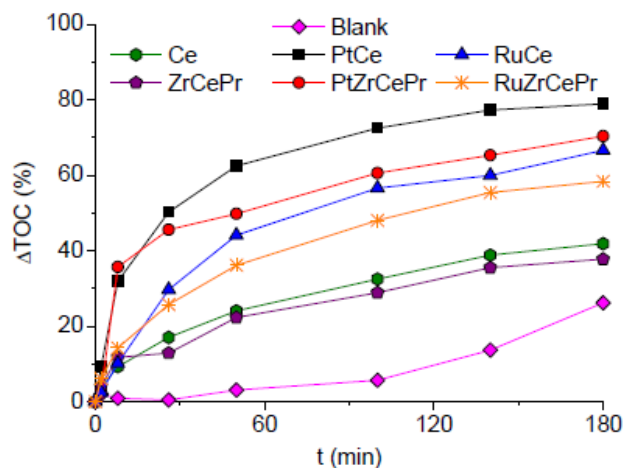
Märkähapetuksella on saatu puhdistettua myrkyllisiä ja vaarallisia typpipitoisia orgaanisia yhdisteitä teollisuuden jätevesistä käyttämällä kiinteitä katalyytteja, kuten Co₃O₄/ γ-Al₂O₃, Fe₂O₃/ γ-Al₂O₃, Pt/ γ-Al₂O₃, Ru/CeO₂ ja Ru/C. (Dobrynkin, Batygina & Noskov 1998.)

Teollisiin sovelluksiin käytettäviltä katalyyteilta vaaditaan mm. seuraavia ominaisuuksia: (Bartholomew ym. 2006.)

- 1) korkeaa aktiivisuutta ja selektiivisyyttä
- 2) stabiilisuutta pitkällistä korkeaa lämpötilaa vastaan
- 3) mekaanista stabiilisuutta ja hankausvastusta
- 4) hyvää vastustuskykyä myrkytystä vastaan
- 5) fysikaalista ja kemiallista stabiilisuutta vaihtelevissa olosuhteissa
- 6) katalyytin käytön taloudellisuutta.

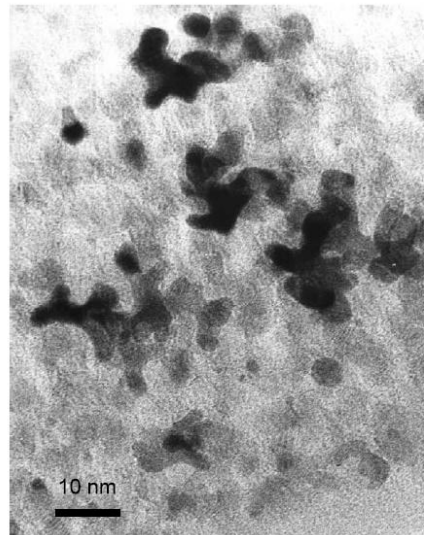
Katalyytin *aktiivisuudella* tarkoitetaan sitä, kuinka tehokkaasti (konversio) ja missä lämpötilassa lähtöaineet muuttuvat tuotteiksi. Katalyytin *selektiivisyys* tarkoittaa sitä, kuinka suuri osa lähtöaineista muuttuu halutuksi tuotteeksi ja kuinka paljon prosessissa syntyy sivutuotteita. Hyvä katalyytti on selektiivinen ja muodostaa vain yhden tyyppisen tuotteen silloinkin, kun mahdollisia reaktiopolkua on useita. Katalyytin *stabiilisuus* tarkoittaa sitä, kuinka kestävä katalyytti on termisesti, kemiallisesti ja mekaanisesti eli kuinka hyvin katalyytti säilyttää aktiivisuutensa. Myös katalyytin *regeneroitavuus* eli se, kuinka hyvin käytetyn katalyytin aktiivisuus voidaan palauttaa, näyttelee tärkeää roolia. (Somorjai & Li 2010.)

Keav et al. on kuvannut kuviossa 10 fenolien katalyyttistä märkähapetusta panosreaktorissa kolme tuntia kestäväällä hapetuksella. Kuviossa on eri katalyyttien ja tukiaineiden vaikutus fenolien TOC-reduktoon. Huomataan, että Pt-katalyytti on tehokkaampi ja aktiivisempi kuin Ru-katalyytti kaikilla tukiaineilla. Lisäksi kuvasta havaitaan, että ensimmäisen tunnin aikana TOC-redukto on kasvanut Pt-katalyytillä noin 65 prosenttiyksikköä ja sitä seuraavien kahden tunnin aikana vain 15 prosenttiyksikköä. Pidentetty märkähapetus ei oleellisesti paranna TOC-reduktoita. (Keav, Martin, Barbier Jr & Duprez 2010.)



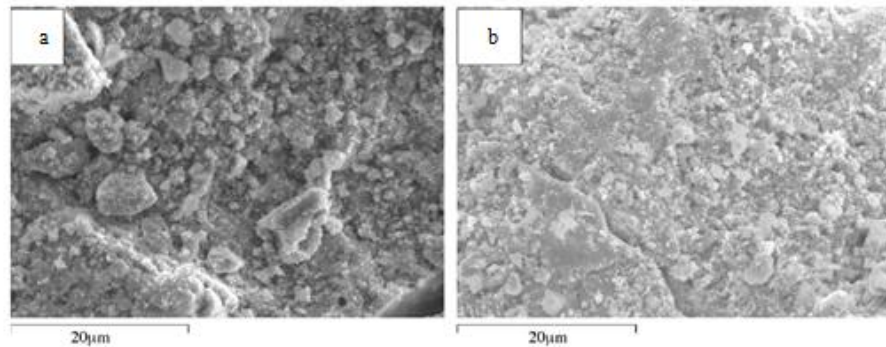
Kuvio 10. Pt- ja Ru-katalyyttien aktiivisuuden vaikutus orgaanisen aineen reduktioon CeO_2 , $\text{Zr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2$ ja $\text{Zr}_{0,1}(\text{Ce}_{0,75}\text{Pr}_{0,25})_{0,9}\text{O}_2$ tukiaineilla ajan funktiona (Keav ym. 2010.)

Metallikatalyytit ovat poikkeuksetta jalometalleja. Kuten edellä todettiin, metallikatalyytit esiintyvät usein oksidipintoina. Jalometallien tukemisen metallioksidien pinnalla tiedetään parantavan katalyytin stabiilisuutta sekä aktiivisuutta. Myös katalyytin esikäsitely, kuten kalsinointi tai pelkistys lisäävät merkittävästi katalyytin aktiivisuutta ja stabiilisuutta. (Bartholomew ym. 2006.) Kuviossa 11 on transmissioelektronimikroskoopilla (TEM) otettu kuva Pt/TiO₂-katalyytista impregnoituna platinametallilla. Platinametallipartikkelit (5–10 nm) näkyvät tummempina kohtina. (Raeder, Bredesen, Grehan, Miachon, Dalmon, Pintar, Levec & Torp 2003.)



Kuvio 11. TEM-kuva Pt/TiO₂-katalyytista (Raeder ym. 2003.)

Kuviossa 12 on pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) otettu kuva 2500-kertaisella suurennoksella Ru/ZrO₂-CeO₂-katalyytista ennen (a) ja jälkeen (b) reaktion. Kuvioista nähdään, että joidenkin granulaattien koko on pienentynyt katalyysireaktiossa. Granulaattien pienentyminen johtuu Wang ym:n mukaan veden virtauksen aiheuttamista leikkausvoimista reaktorissa. (Wang, Wanpeng, Shaoxia, Wang & Zhou 2008.)



Kuvio 12. SEM-kuva tuoreesta (a) ja käytetystä (b) Ru/ZrO₂-CeO₂- katalyytista 2500- kertaisella suurennoksella. (Wang ym. 2008.)

3.1.1 Katalyytin aktiivisuus

Katalyytin aktiivisuus on se reaktionopeuden mitta, millä katalyytin vaikutuksesta reaktion lähtöaineet muuttuvat lopputuotteiksi. Katalyytin aktiivisuutta kuvattaessa käytetään usein termiä reaktiotaajuus N . Reaktiossa, jossa lähtöaine A muuttuu katalyytin vaikutuksesta tuotteeksi B nopeudella r , saadaan reaktiotaajuus seuraavasti: (Atkins, Overton, Rourke, Weller, Armstrong & Shriver 2006.)

$$N = \frac{r}{[Q]}, \quad (27)$$

missä

$$r = \frac{d[B]}{dt} \quad (28)$$

[B] = tuotteen konsentraatio

[Q] = katalyytin konsentraatio

t = aika

Tuotteen konsentraation tilalla voidaan käyttää tuotteen massaa tai tilavuutta ja katalyytin konsentraation tilalla voidaan käyttää katalyytin massaa tai metallihiukkasten aktiivisten keskusten määrää. (Lehtonen 2011.)

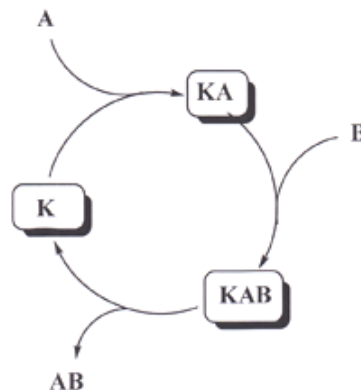
Aktiivinen ja selektiivinen katalyytti tuottaa paljon haluttuja lopputuotteita. Ranskalaisen kemistin Paul Sabatierin periaatteen mukaan samassa reaktiossa eri metalleilla on reaktiivisuuseroja ja reaktionopeus korreloi metallin alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä olevan sijainnin mukaan. Mitä nopeammin reaktio tapahtuu, sitä reaktiivisempi on katalyytin pinta. (Lassi 2010.)

3.1.2 Katalyyttinen sykli

Katalyyttiset reaktiot kuvataan reaktiosykleillä (kuvio 13), joissa lähtöaineet muuttuvat lopputuotteiksi ja katalyytit uudistuvat eli regeneroituvat ennen uuden syklin alkua. Reaktiota, missä katalyytti K osallistuu aineiden A ja B yhdistymisreaktioon, voidaan kuvata seuraavilla reaktioyhtälöillä: (Lehtonen 2011.)



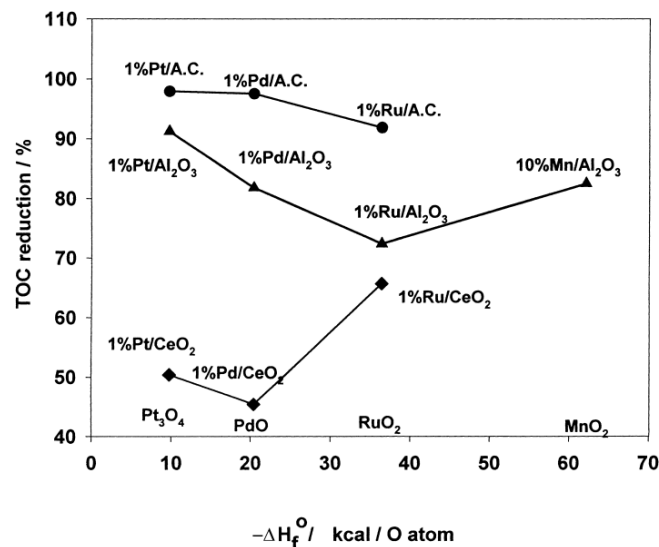
Yhdistämällä edellä kuvatut kolme reaktioyhtälöä saadaan havainnollinen katalyyttinen sykli:



Kuvio 13. Katalyyttinen sykli (Lehtonen 2011.)

3.1.3 Metallioksidin muodostumislämpö

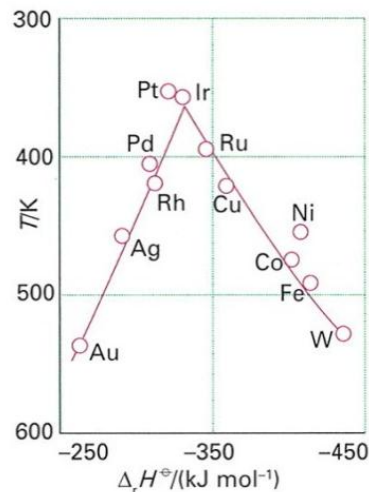
Jalometallioksidien muodostumislämpöä ($-\Delta H_f^0$) happiatomia kohden käytetään usein parametrina esittämään metalli-happisidoksen (M–O) lujuutta. Useiden metallien aktiivisuus mm. muurahaishapon hajoamisessa korreloi muodostumislämmön kanssa. Kuviossa 14 on esitetty muutamien metallikatalyyttien *p*-kloorifenolin TOC-reduktio muodostumislämmön funktiona. Jalometallit, kuten Pt ja Pd, joilla on alhainen muodostumislämpö, osoittavat korkeaa aktiivisuutta *p*-kloorifenolin TOC-reduktiossa. Mangaanilla, jolla on korkeampi muodostumislämpö kuin platinalla ja palladiumilla, se merkitsee suurempaa M–O-sidoksen lujuutta ja alhaisempaa reaktioaktiiviteettia. Qin et al mukaan M–O-sidoksen lujuus on tärkeä tekijä koskien metallien suhteellista aktiivisuutta hapetuskatalyytteina. Vertailtaessa aktiivihiltä, Al_2O_3 :a ja CeO_2 :a tukiaineina keskenään havaitaan (kuvio 14), että CeO_2 :lla on suhteellisen alhainen adsorptiokapasiteetti ja aktiivisuus *p*-kloorifenolin märkähapetuksessa. (Qin, Zhang & Chuang 2001.)



Kuvio 14. *p*-kloorifenolin märkähapetus eri katalyyteillä yhden tunnin aikana 180 °C:n lämpötilassa ja 2,6 MPa:n paineessa jalometallioksidien muodostumislämmön funktiona (Qin ym. 2001.)

Muurahaishapon katalyyttinen hajoaminen metallipinnalla on hyvä esimerkki adsorption ja katalyyttisen aktiivisuuden välisestä tasapainosta. Kuviossa 15 on kuvaaja, joka esittää muurahaishapon hajoamista eri metallikatalyyteilla.

y-akselilla on määrättyä reaktionopeutta vastaava lämpötila ja x-akselilla on metallimetanoatin arvioitu muodostumisentalpia. Kuvaajan maksimikohdassa reaktion reaktionopeus on suurin, mistä voidaan päätellä reaktioon sopivin katalyytti. Tässä tapauksessa katalyytin valinta voidaan tehdä platinan (Pt) ja iridiumin (Ir) välillä. (Atkins ym. 2006.)



Kuvio 15. Lämpötilan vaikutus muurahaishapon hajoamisnopeuteen vastaavan metallimetanoatin eli metalliformiaatin muodostumisentalpian funktiona. (Rootsaert & Sachtler 1960.)

3.2 Katalyytin tukiaineita

Tukiaineet eli kantajat luokitellaan orgaanisiin ja epäorgaanisiin tukiaineisiin niiden luonnollisen ympäristön mukaan. Mitä tahansa ainetta tukiaine on, sen merkitys on suuri katalyytin aktiivisuuden kannalta. Tukiaineen tarkoituksena on lisätä katalyytin ominaispinta-alaa, vähentää sintrautuvuutta ja parantaa stabiiliisuutta sekä helpottaa aktiivisen aineen tasaista jakautumista reagoivan aineen

pinnalle. (Bartholomew ym. 2006.) Tutkimusten mukaan heterogeeninen pinta parantaa kaasumaisen hapettimen siirtymistä nestefaasiin. (Cooper & Burch 1999). Pienentämällä katalyytin partikkelikokoa ja lisäämällä katalyytin huokoisuutta lisääntyy myös aktiivinen pinta-ala. Partikkelikokoa ei kuitenkaan voida pienentää rajattomasti, koska pienestä partikkelikoosta johtuvat painehäviöt aiheuttavat teollisuuden mittakaavassa oleville reaktoreille ongelmia. (Bartholomew ym. 2006.)

Tukiaine on huokoinen, suuren ominaispinta-alan 1,5–1500 m²/g omaava metallioksidi. Tukiaineen huokostilavuus on 0,4–1,0 cm³/g ja huokosläpimitta on 0,4–2000 nm. Merkittäviä kaupallisia tukiaineoksiedeja ovat mm. CeO₂, MgO ja TiO₂, mutta yleisin tukiaine on alumiinioksidi (γ-Al₂O₃) sen hyvän lämmönkestävyyden ja fysikaalis-kemiallisten sekä katalyyttisten ominaisuuksiensa takia. Tukiaineina voidaan käyttää lisäksi mm. zeoliitteja, lasi- ja hiilikuituja, keraamisia materiaaleja sekä polymeereja, kuten styreeni-divinyylibentseeniä. Orgaaniset kantajat eivät aina sovellu katalyytin tukiaineeksi. Tukiaine on tavallisesti pellettinä, rakeena, jauheena tai monoliittina, jolloin saadaan hyvä paineenkestävyys sekä mekaaninen kestävyys. Kuviossa 16 on merkitty alkuaineiden jaksolliseen järjestelmään katalyytteina käytettyjä metalleja, promoottoreita sekä tukiaineita. Kuviossa olevat myrkyt, kuten rikki-, fosfori-, kloori- ja lyijy-yhdisteet deaktivoivat katalyytteja eli vaikuttavat heikentävästi katalyytin aktiivisuuteen. (Bartholomew ym. 2006.)

Period	Group Ia	Group IIa	Group IIb	Group IVb	Group Vb	Group VIb	Group VIIb	Group VIII	Group Ib	Group IIb	Group IIIa	Group IVa	Group Va	Group VIa	Group VIIa	Group O		
1 1s																		
2 2s2p	3 Li	4 Be									5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
3 3s3p	11 Na	12 Mg									13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
4 4s3d 4p	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5 5s4d 5p	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6 6s (4f) 5d 6p	55 Cs	56 Ba	57-71 La-Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7 7s (5f) 6d	87 Fr	88 Ra	89-103 Ac-Lw															

Catalytic Elements
 Supports
 Promoters
 Poisons

*Lanthanide series 4f	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
**Actinide series 5f	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

Kuvio 16. Katalyyteissa käytettyjä metalleja, promoottoreita ja tukiaineita sekä myrkyjä, jotka deaktivoivat katalyytteja (Bartholomew ym. 2006.)

3.3 Katalyytin valmistuksen periaate

Katalyytteja valmistettaessa täytyy ensin miettiä niiden käyttötarkoitus, jotta saataisiin paras mahdollinen katalyytti prosessiin. Katalyytin valmistus alkaa pelletti-, rae- tai jauhemuodossa olevan huokoisen tukiaineen kiinnittämällä aktiivisen metallin pintaan. Yleisin tapa kiinnittää aktiivinen metalli tukiaineen pintaan on impregnointi eli kyllästämisen katalyyttifaasilla, jossa aktiivinen metalli on prekursorisuolana liuoksessa, esimerkiksi γ - Al_2O_3 on HNO_2 -liuoksessa. Muita menetelmiä ovat adsorbointi, saostaminen ja ioninvaihtomenetelmä.

Seuraavaksi suoritetaan tukiaineen ja katalyytin kalsinointi, joka vaikuttaa tukiaineen ja katalyytin aktiivisiin komponentteihin parantaen katalyytin aktiivisuutta ja stabiilisuutta. Kalsinointi suoritetaan hitaasti korkeassa lämpötilassa (300–700 °C), jolloin saadaan tuotettua metallioksidinen katalyytti. Samalla poistuu deaktivoivia eli katalyyttiselle reaktiolle haitallisia yhdisteitä, esimerkiksi nitraatteja, hydroksideja ja karbonaatteja. Lopuksi suoritetaan pelkistäminen vety- tai typpikaasun avulla korkeassa lämpötilassa (300–700 °C). Pelkistyslämpötila riippuu katalyytistä, perusmetallit vaativat korkeamman lämpötilan kuin jalometallit. Pelkistyksellä saadaan laaja metallin pinta-ala katalyyttiin. (Bartholomew ym. 2006; Cooper ym. 1999; Pinna 1998.) Kuviossa 17 on esitetty yksinkertaistettu katalyytin valmistuskaavio.



Kuvio 17. Yksinkertaistettu katalyytin valmistuskaavio.

3.4 Homogeeninen katalyyysi

Homogeenisessa katalyyysissa katalyytit ovat samassa faasissa reagoivien aineiden kanssa. Yleensä nämä reaktiot tapahtuvat nestefaasissa, jolloin reaktiot riippuvat paineesta ja lämpötilasta. Katalyytti pitää myös erottaa reaktioaineista käytön jälkeen ja regeneroida, mikä mm. lisää käsittelyaikaa. (Atkins ym. 2006.) Siirtymämetallien oksidit kuten kupari- ja rautasuolat, ovat tehokkaita ja selektiivisiä homogeenisia katalyytteja (Keav ym. 2010).

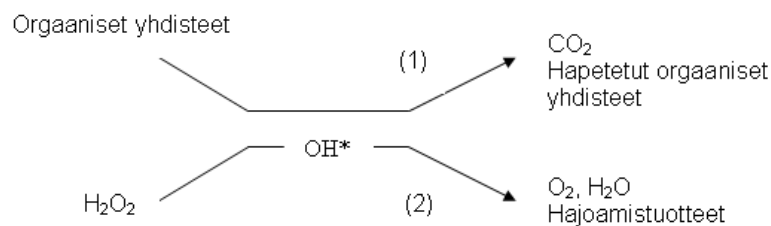
Märkäperoksidihapetus

Märkäperoksidihapetus on tehokas hapetusmenetelmä, jossa katalyyttinä käytetään rautasuolaa (Luck 1996). Märkäperoksidihapetuksessa (WPO) käytetään nestemäistä vetyperoksidia hapetukseen kaasumaisen hapen sijasta (vrt. WAO). Peroksidihapetuksessa olosuhteet ovat lievempiä kuin perinteisessä märkähapetuksessa. Reaktioparametrit ovat seuraavat: lämpötila on 90–130°C, paine on 0,1–0,5 MPa, pH on noin 3, katalyytin määrä 10 – 100 mg Fe²⁺/l ja reaktioaika 10 – 60 min. (Luck 1996.) Kuten jo edellä todettiin, hapettimena käytetään nestemäistä vetyperoksidia, ns. Fentonin reagenssia (H₂O₂ / Fe²⁺), jota voidaan käyttää hapetukseen jo huoneen lämpötilassa. Toisaalta esimerkiksi fenolien rakenne hajoaa nopeammin ja täydellisemmin 100 °C:ssa antaen paremman TOC-reduktion. Reduktio edellyttää, että katalyyttia (rautasuolaa) syötetään jatkuvasti ja pH on säädetty kolmeen, koska vetyperoksidin hajoaminen riippuu paljon pH:sta (Debellefontaine ym. 1996).

Katalyyssimenetelmien erojen vuoksi on perusteltua tarkastella Fentonin reaktiota erillään metalli ja metallioksidikatalyyttireaktioista. Rauta- tai kupari-ionit katalysoivat vetyperoksidin hajoamista hydroksyyli-radikaaleiksi ja hydroksidi-ioneiksi (17) tai vetyioneiksi ja hydroperoksidiradikaaleiksi (18). (Pirkanniemi 2007, 5.)



Kuviossa 18 on kaaviokuva märkäperoksidihapetuksen reaktioista, joissa vetyperoksidin hajoamisen seurauksena syntyy hydroksyyli-radikaali (OH^*). Reaktiossa muodostunut OH^* -radikaali voi reagoida joko suoraan orgaanisen aineen kanssa (1) muodostaen hapetettuja orgaanisia yhdisteitä ja hiilidioksidia tai OH^* -radikaali voi reagoida itsensä kanssa (2) muodostaen passiivista molekyyläristä happea ja vettä. (Debellefontaine ym. 1996.)



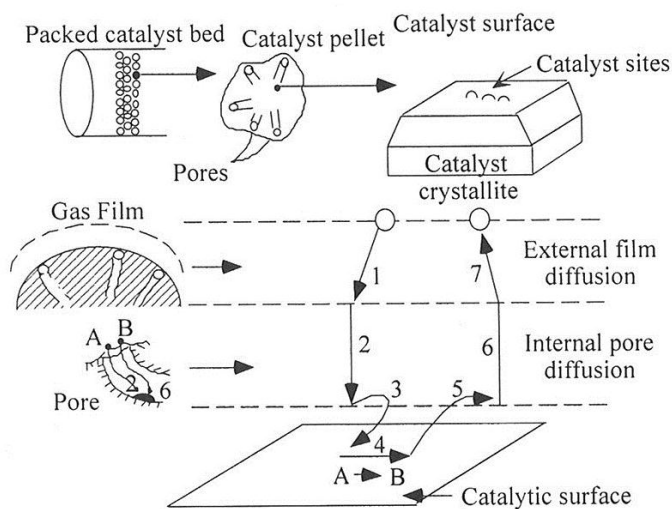
Kuvio 18. Kaaviokuva märkäperoksidihapetuksen reaktiopoluista (Debellefontaine ym. 1996.)

3.5 Heterogeeninen katalyyssi

Heterogeenisessa katalyyssissä katalyytti ja reagoivat aineet ovat eri faaseissa siten, että katalyytti toimii kiinteänä faasina ja reagoivat aineet ovat neste- tai kaasufaasissa. Reagoivat aineet adsorboituvat kiinteän metallikatalyytin pinnalle, jolloin muodostuu uusia tuotteita. Reaktion tapahduttua tuote desorptoituu eli poistuu katalyytin pinnalta siirtyen neste- tai kaasufaasiin. Katalyytti toimii reaktion nopeuttajana tarjoten edullisimmat olosuhteet lämpötilan ja paineen suhteen reaktion muodostumiselle (Bartholomew ym. 2006.)

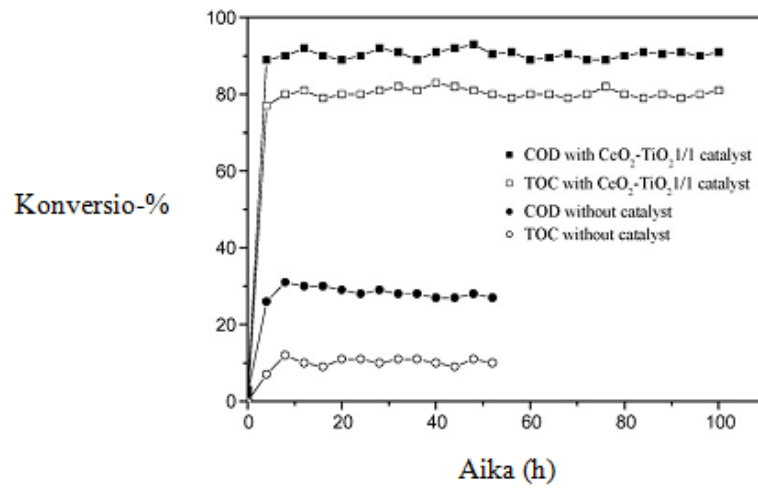
Heterogeenisiä katalyytteja ovat siirtymämetallit, esimerkiksi Al, Bi, Ce, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V, Y, Zn ja Zr, siirtymämetallien oksidit, esimerkiksi CuO , CoO , Cr_2O_3 ja NiO , sekä oksidien sekoitukset, esimerkiksi $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$ ja $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ (Keav ym. 2010).

Kuviossa 19 on esitetty heterogeeninen katalyysi vaiheittain, jossa aine A muuttuu tuotteeksi B metallikatalyytin pinnalla seuraavasti: lähtöaine A diffundoituu katalyyttirakenteen huokosen kautta ja adsorboituu metallikatalyytin pintaan (vaiheet 1–3). Lähtöaine A reagoi katalyytin pinnalla muodostaen tuotetta B (vaihe 4) Tuote B poistuu katalyytin pinnalta diffundoituen huokosesta katalyytin pinnalle ja siitä edelleen kaasufaasiin (vaiheet 5–7). Vaiheet 1, 2, 6 ja 7 ovat diffuusioprosesseja ja vaiheet 3, 4 ja 5 ovat hitaita kemiallisia prosesseja (Bartholomew ym. 2006).



Kuvio 19. Heterogeenisen katalyytin vaiheet (Bartholomew ym. 2006.)

Esimerkiksi fenoleita ja sen johdannaisia käytetään laajalti kemianteollisuuden sekä lääke- ja tekstiiliteollisuuden prosesseissa, jolloin niitä luonnollisesti joutuu myös jätevesiin. Katalyyttinen märkähapetus $\text{CeO}_2\text{--TiO}_2$ -katalyytillä antaa kahden tunnin jälkeen huomattavan COD- ja TOC-konversion jätevesille (kuvio 20), joiden fenolikonsentraatio on 1000 mg/l. Reaktorin lämpötila on 140 °C ja ilman syöttöpaine 3,5 MPa. (Shaokxia, Wanpeng, Jianbing & Zhengxiong 2008.)



Kuvio 20. Fenolipitoisten jätevesien COD- ja TOC-konversio ajan funktiona (Shaoksia ym. 2008.)

Kuviosta huomataan, että kahden tunnin katalyyttisen märkähapetuksen jälkeen COD- ja TOC-konversio ei enää kasva.

4 YHTEENVETO

Märkähapetus (engl. Wet Air Oxidation) ja katalyyttinen märkähapetus (engl. Catalytic Wet Air Oxidation) ovat fysikaalis-kemiallisia puhdistusmenetelmiä, jotka poistavat teollisuuden jätevesistä haitallisia orgaanisia yhdisteitä. Tarkoituksena on alentaa jätevesien korkeaa kemiallista hapenkulutusta eli COD-pitoisuutta (engl. Chemical Oxygen Demand) sekä orgaanisen kokonaishiilen eli TOC-pitoisuuden (engl. Total Organic Carbon) määrää. Käytännössä tämä tapahtuu johtamalla kaasumaista happea tai ilmaa jäteveden joukkoon korkeassa lämpötilassa (120 °C–300 °C) ja paineessa (5 bar–200 bar) muutaman tunnin ajan. Tällöin haitalliset orgaaniset yhdisteet hapettuvat reaktiossa syntyvien hydroksyyli- ja hydroperoksidiradikaalien vaikutuksesta joko suoraan hiilidioksidiksi ja vedeksi tai välivaiheen kautta. Välivaiheessa syntyy ensin karboksyylihappoja, jotka hapettuvat edelleen hiilidioksidiksi ja vedeksi. Märkähapetusreaktiot tapahtuvat nestefaasissa, jolloin hapettavan kaasumaisen aineen (happi, ilma) pitää olla liuenneena nesteeseen ja hapen tai ilman pitää reagoida haitallisten orgaanisten yhdisteiden kanssa, ennen kuin hapetusreaktiot ovat mahdollisia.

Märkähapetusta voidaan tehostaa sopivilla katalyyteilla. Katalyytteja käytettäessä alenee myös reaktion aktivoitumisenergia, jolloin saadaan alennettua reaktiossa olevaa painetta ja lämpötilaa. Sopivia katalyytteja ovat jalometallit, kuten Pt, Pd, Ru ja Rh, sekä siirtymämetallien oksidit, kuten CuO, CoO, Cr₂O₃, Fe₂O₃ ja TiO₂. Hyvällä katalyytillä on korkea aktiivisuus eli se on tehokas muuttamaan lähtöaineet tuotteeksi. Hyvä katalyytti on selektiivinen, eli reaktiossa muodostuu vain vähän sivutuotteita. Hyvä katalyytti kestää myös korkeaa lämpötilaa ja on sekä kemiallisesti että mekaanisesti kestävä.

Märkähapetus tai katalyyttinen märkähapetus ovat hyviä vaihtoehtoja haitallisia orgaanisia yhdisteitä sisältävien jätevesien puhdistuksessa. Märkähapetus ei aina sovellu yksinään puhdistusmenetelmäksi, mutta sitä voidaan käyttää osana laajempaa puhdistusprosessia.

LÄHTEET

- Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, J., Armstrong, F. & Shriver, D. 2006. Inorganic Chemistry. 4. painos, Oxford University Press, Oxford. S. 683–684, 698.
- Bartholomew, C. H. & Farrauto, R. J. 2006. Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. 2. painos, A John Wiley & Sons, Inc., Publication. S. 14–98.
- Bhargava, S. K., Tardio, J., Prasad, J., Föger, K., Akolekar, D. B., Grocott, S. C. Ind. Eng. Chem. 2006, 45, 1221–1258.
- Beyrich, J., Gautschi, W., Regenass, W., Wiedman, W., Comp. Chem. Eng. 1979, 3, 161.
- Campanati, M., Fornasari, G. & Vaccari, A., Catal. Today, 2003, 77, 299–314.
- Cooper, C. & Burch, R., Water Res. 1999, 33, 3695–3700.
- Debellefontaine, H., Chakchouk, M., Foussard, N., Tissot, D. & Striolo, P., Env. Poll. 1996, 92, 155–164.
- Dobrynkin, N. M, Batygina, M. V. & Noskov, A. S. Catal. Today, 1998, 45, 257–260.
- Gasso, S., Gonzales, M., Baldasano, J. M., Lemonnier, J. P., Abatzoglou, N. & Chornet, E., Waste Management & Research, 1995, 13, 37–46.
- Heponiemi, A. 2008. Teollisuuden jätevesien katalyyttinen märkähapetus, Pro gradu-tutkielma. Oulun yliopisto. Oulu. S. 26.
- Isoaho, S. & Vinnari, E. 2003. Pirkanmaan biojätehuollon järjestelmä- ja kustannustarkastelu, Tampereen teknillinen Yliopisto, Tampere. S. 60.
- Keav, S., Martin, A., Barbier Jr, J. & Duprez, D. Catal. Today, 2010, 151, 143–147.
- Kolaczowski, S.T., Plucinski, P., Beltran, F.J., Rivas, F.J., McLurgh, D.B., Chem. Eng. J., 1999, 73, 143–160.
- Kyoung-Hun, K., Son-Ki, I., J. Hazard. Mater. 2010, 186, 16–34.
- Lassi, U. 2010. Luento Pintakemia II, Kokkolan Yliopistokeskus Chydenius.
- Lehtonen Ari. [WWW-dokumentti]. Saatavissa http://users.utu.fi/arileh/KEMI5140/KEMI5140_moniste.pdf. Luettu 1/2011.
- Levec, J. & Pintar, A., Catal. Today, 2007, 124, 172–184.
- Li, L., Peishi, C. & Gloyna, E. F., AIChE J. 1991, 37, 1687.

Luck, F., *Catal. Today*, 1996, 27, 195–202.

Molina, V.,G. 2002. Wet oxidation of TMP concentrated paper mill process water. Kinetics of the reaction. Pro gradu- tutkielma. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Lappeenranta.

Pinna, F., *Catal. Today*, 1998, 41, 129–137.

Pirkanniemi, K. 2007. Complexing Agents a Study of Short-term Toxicity, Catalytic Oxidative Degradation and Concentrations in Industrial Waste Waters. Väitöskirja. Kopijyvä, Kuopio. S. 41.

Qin, J., Zhang, Q. & Chuang, K.T., *Appl. Catal. B*. 2001, 29, 115–123.

Raeder, H., Bredesen, R., Grehan, G., Miachon, S., Dalmon, J., Pintar, A. & Levec, J., Torp, E.G., *Sep. Purif. Technol.* 2003, 32, 349–355.

Rootsaert, W.J.M. & Sachtler, W.M.H., *Z. Physik. Chem.*, 1960, 26, 16.

Shaokxia, Y., Wanpeng, Z., Jianbing, W. & Zhengxiong, C. *J. Hazard. Mater.* 2008, 153, 1248–1253.

Somorjai, G. A. & Li, Y. 2010. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, 2.painos, A John Wiley & Sons, Inc., Publication.

Wang, J., Zhu, W., Yang, S., Wang, W. & Zhou, Y., *Appl. Catal., B*. 2008, 78, 30–37.

Wang, J., Wanpeng, Z., Shaoxia, Y., Wang, W. & Zhou, Y., *Appl. Catal. B*. 2008, 78, 30–37.