

WYDZIAŁ CHEMICZNY POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

Laboratorium „PODSTAWY TECHNOLOGII CHEMICZNEJ”

Instrukcja do ćwiczenia pt.

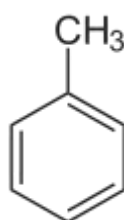
OCZYSZCZANIE POWIETRZA Z LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Prowadzący: mgr inż. Joanna Woroszył

WSTĘP

Do głównych metod zmniejszania emisji toksycznych związków stosowanych obecnie w skali przemysłowej należą: spalanie bezpośrednie, spalanie katalityczne, kondensacja, adsorpcja na węglu aktywnym, metody absorpcyjne oraz metody biologiczne. Wymienione powyżej metody nie gwarantują jednak całkowitego rozkładu tych substancji, a także wymagają dużych nakładów finansowych związanych z budową urządzeń i prowadzeniem procesu. Główne problemy, które występują w stosowanych metodach to duże przepływy masowe (metody biologiczne), niskie stężenia związków toksycznych w gazach i wysoka temperatura procesu (metody spaleniowe). Atrakcyjną metodą ze względu na możliwość uzyskiwania wysokiego stopnia przemiany toksycznych związków jest katalityczne utlenianie w warstwie katalizatora. Zaletą tej metody jest możliwość stosowania niskich stężeń substancji rozkładanej i niska temperatura procesu, co jest bardzo ważne z uwagi na możliwość powstawania innych również toksycznych produktów rozkładu. Nakłady związane z produkcją i eksploatacją katalizatora jak i jego czułość na tzw. trucizny zawarte w oczyszczanym gazie powoduje, że poszukuje się bardziej aktywnych katalizatorów.

Związki aromatyczne wykazują niebezpieczne dla człowieka właściwości. Najprostszym związkiem aromatycznym jest oczywiście, odkryty w 1825 roku benzen, ale jest on silnie kancerogenny i z tego powodu nie może być stosowany jako związek modelowy. Aby zbadać zachowanie węglowodorów pierścieniowych w danych warunkach, za model musi nam posłużyć inny związek aromatyczny. Najczęściej stosowanym imitator, w badaniach naukowych, jest znacznie mniej rakotwórczy toluen, o podobnej reaktywności.



Rysunek 1. Wzór strukturalny toluenu.

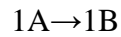
Katalizatory do rozkładu toluenu

Najlepiej zbadanym katalizatorem do rozkładu toluenu jest katalizator niklowy. Otrzymane wyniki wskazują na wyższy stopień przemiany substancji szkodliwych, w stosunku do układów bez katalizatora. Z tego powodu wiele ośrodków na całym świecie poszukuje nowych układów katalitycznych do rozkładu lotnych związków organicznych, które są bardzo częstym zanieczyszczeniem powietrza.

PODSTAWOWE POJĘCIA STOSOWANE DO OPISU PROCESÓW CHEMICZNYCH

Stopień przemiany [2]

Stopień przemiany określa, jaka część początkowej ilości substratu przereagowała w czasie trwania reakcji. Rozpatrzmy proces, w którym zachodzi tylko jedna reakcja:



Zakładamy, że reakcja zachodzi w reaktorze zamkniętym, tzn. nie wprowadzamy, ani nie odprowadzamy żadnych składników w czasie jej trwania. Reaktor taki działa w trybie okresowym. W takim reaktorze stopień przemiany $X_{A \rightarrow B}$ substratu A w produkt B można określić następująco:

$$x_{A \rightarrow B} = \frac{n_0[A] - n[A]}{n_0[A]}$$

lub

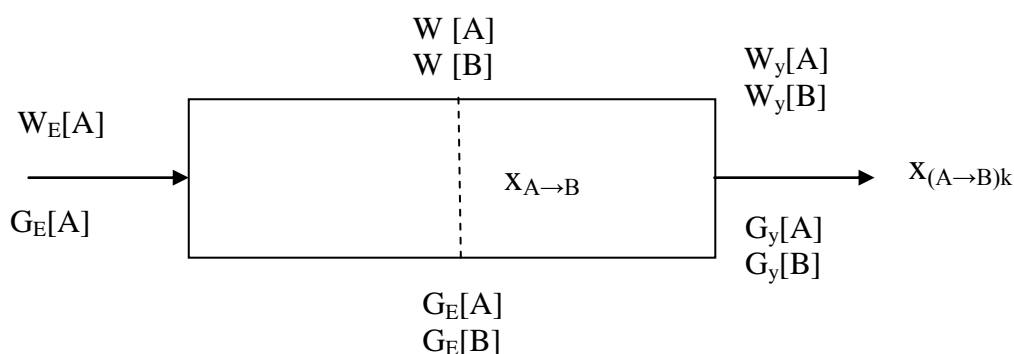
$$x_{A \rightarrow B} = \frac{m_0[A] - m[A]}{m_0[A]}$$

gdzie: $n_0[A]$, $m_0[A]$ – początkująca liczba moli lub początkowa masa substratu A,

$n[A]$, $m[A]$ – liczba moli lub masa nieprzereagowanego substratu A pozostającego w układzie.

Niezależnie od zastosowanych jednostek (mole, kilogramy lub inne) otrzymuje się taką samą wartość stopnia przemiany, który jest liczbą niemianowaną.

Rozpatrzmy też przypadek, kiedy wspomniana reakcja $1A \rightarrow 1B$ zachodzi w reaktorze przepływowym, do którego w sposób ciągły doprowadza się strumień substratu A i odprowadza strumień zawierający produkt B. Patrz poniższy rysunek:



gdzie, $W_E[A]$, $G_E[A]$ – strumień substratu na wlocie do reaktora (wyrażony odpowiednio w mol/s lub w kg/s),

$W[A]$, $B[A]$, $W[B]$, $G[B]$ – strumień substratu A i produktu B w dowolnym miejscu wewnątrz reaktora,

$W_Y[A]$, $G_Y[A]$, $W_Y[B]$, $G_Y[B]$ – strumień substratu A i produktu B odprowadzanego z reaktora, $x_{A \rightarrow B}$ – stopień przemiany, $x_{k A \rightarrow B}$ końcowy stopień przemiany.

W miarę jak strumień reagentów przemieszcza się wzdłuż reaktora, stopień przemiany wzrasta, a jego wartość w dowolnie obranym miejscu reaktora można przedstawić jako:

$$x_{A \rightarrow B} = \frac{W_E[A] - W[A]}{W_E[A]}$$

$$x_{A \rightarrow B} = \frac{G_E[A] - G[A]}{G_E[A]}$$

Końcowy stopień przemiany wyraża się jako

$$x_{(A \rightarrow B)k} = \frac{W_E[A] - W_Y[A]}{W_E[A]}$$

$$x_{(A \rightarrow B)k} = \frac{G_E[A] - G_Y[A]}{G_E[A]}$$

Jeśli równanie ma postać $A + B \rightarrow C$ to definiuje się stopień przemiany dla każdego z obu substratów $x_{(A \rightarrow C)}$ oraz $x_{(B \rightarrow C)}$, przy czym na ogół $x_{(A \rightarrow C)} \neq x_{(B \rightarrow C)}$, z wyjątkiem przypadku, gdy stosunek ilości substratów A i B jest stechiometryczny.

Jeśli substrat może ulegać kilku równoczesnym, ale niezależnym od siebie reakcjom chemicznym:



to definiuje się stopień przemiany dla każdej reakcji i $x_{(A \rightarrow B)} \neq x_{(A \rightarrow C)}$. Postęp poszczególnych reakcji wynika z ich kinetyki, a więc ich udział w procesie może być różny, zależnie od warunków procesu.

Jeśli równanie ma postać $x_A + y_B \rightarrow z_C$ to zdefiniować stopnie przemiany A w C oraz B w C. Dla ogólnego wzoru na stopień przemiany współczynniki stechiometryczne równania reakcji nie mają znaczenia. Jeżeli chcemy wykorzystać przy obliczaniu stopnia przemiany strumień produktu reakcji to należy uwzględniając współczynniki stechiometryczne reakcji.

$$x_{A \rightarrow C} = \frac{W_E[A] - W_Y[A]}{W_E[A]} = x_{A \rightarrow C} = \frac{x \cdot W_Y[C]}{z \cdot W_E[A]}$$

$$x_{B \rightarrow C} = \frac{W_E[B] - W_Y[B]}{W_E[B]} = x_{B \rightarrow C} = \frac{y \cdot W_Y[C]}{z \cdot W_E[B]}$$

Szybkość reakcji [2]

Podstawową wielkością, opisującą dynamikę procesu chemicznego jest szybkość zachodzących reakcji. Szybkość reakcji określa się jako ilość przetworzonego substratu lub ilość wytworzonego produktu, w ciągu jednostki czasu i w jednostce objętości układu. Jeśli δn_R oznacza liczbę moli substratu, który przereagował w czasie $\delta \tau$ (lub liczbę moli produktu powstałego w tym czasie), v_r jest czynną objętością reaktora [m^3], to szybkość reakcji można wyrazić jako

$$r = \pm \frac{1}{v_r} \frac{\delta n_r}{\delta t} \left[\frac{mol}{m^3 s} \right]$$

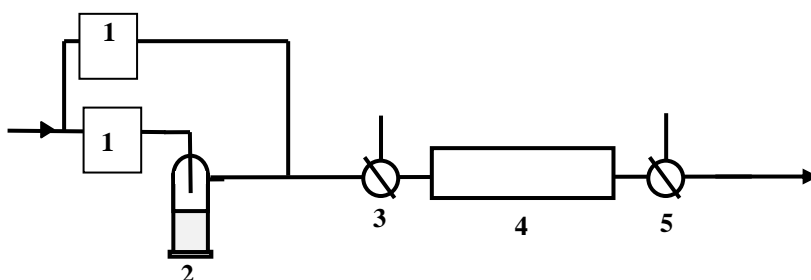
Gdy proces biegnie w układzie przepływowym i znajduje się on w stanie stacjonarnym (wszystkie parametry są niezmiennie w czasie). Jeżeli w układzie zachodzi reakcja, to ubytek substratów jest uzupełniany przez strumień E (substratów) wchodzący do reaktora, a wytworzone produkty i nieprzereagowane substraty są odprowadzane w strumieniu Y wychodzącym z reaktora. W takim wypadku ilość substratów w reaktorze nie zmienia się w czasie, czyli $dn[A]/d\tau = 0$. Wynika z tego, że dla układu przepływowego o

zupelnym wymieszaniu reagentów w warunkach stanu stacjonarnego średnią szybkość reakcji można obliczyć następującym wzorem

$$r = \frac{W_E[A] - W_y[A]}{v_r} = r = \frac{W_E[A] \cdot x_A}{v_r}$$

APARATURA

Schemat aparatury i układu elektrycznego do prowadzenia badań rozkładu lotnych związków organicznych w plazmie nierównowagowej przedstawiono na rysunku 1



Rys. 1. Ogólny schemat aparatury: 1 – masowe regulatory przepływu powietrza; 2 - płuczka z rozkładanym związkiem; 3,5 – pobór gazów do analizy; 4 – reaktor; 5 – filtr;

Proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym. Zanieczyszczone powietrze wprowadzane jest do reaktora. Reaktor ogrzewany jest przeponowo piecem umieszczonym na zewnątrz reaktora.

Zawartość rozkładanego związku w gazach doprowadzanych do reaktora i w gazach po reakcji oznacza się chromatografem z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Na podstawie tych oznaczeń oblicza się strumień substratu na wejściu i na wyjściu z reaktora. Następnie oblicza się całkowity stopień przemiany.

Produkty rozkładu zależą od rodzaju zanieczyszczenia. Węglowodory rozkładają się będą do CO, CO₂ i H₂O. Stężeń produktów reakcji często nie można określić chromatografem z FID, wówczas stosuje się inne metody określenia stężenia tych produktów.

Na przykład, stężenia CO i CO₂ określane są chromatografem z TCD lub spektroskopem FTIR. Na podstawie tych oznaczeń oblicza się stopień przemiany do poszczególnych produktów.

SZCZEGÓŁOWY CEL ĆWICZENIA

Badania prowadzone w ramach ćwiczenia są elementem prac badawczych prowadzonych w Katedrze Technologii Chemicznej nad opracowaniem technologii rozkładu lotnych związków organicznych. Celem ćwiczenia jest wyznaczenie:

- a) całkowitego stopnia przemiany w funkcji temperatury,
- b) stopni przemiany do wybranych produktów,
- c) wyznaczenie szybkości reakcji.

SPOSÓB OPRACOWANIA I ANALIZA WYNIKÓW

1. Na podstawie uzyskanych wyników analizy chromatograficznej obliczyć całkowity stopień przemiany rozkładanego związku.
2. Wykonać wykres zależności stopnia przemiany od temperatury.
3. Wyznaczyć zależność średniej szybkości reakcji rozkładu od temperatury i wykonać wykres.

OMÓWIENIE ZASAD BHP I PRZECIWPOŻAROWYCH

1. Wszystkie czynności związane z montażem aparatury należy prowadzić po wyłączeniu napięcia zasilającego i przepływu gazu.
2. Szczególną ostrożność zachować pobierając gazy do analizy.
3. Wszelkie usterki pracy reaktora i układu elektrycznego zgłosić prowadzącemu.
4. Badania należy prowadzić pod sprawnym wyciągiem.
5. W razie niebezpieczeństwa natychmiast wyłączyć zasilanie układu elektrycznego.

LITERATURA

- [1] K. Schmidt-Szałowski, J. Sentek, J. Raabe, E. Bobryk Podstawy technologii chemicznej, OWPW, Warszawa 2004

PRZYKŁADOWE PYTANIA

Wymień metody zmniejszania emisji toksycznych związków.

Podaj definicję szybkości reakcji.

Podaj definicję całkowitego stopnia przemiany.

Podaj sposób obliczenia średniej mocy wyładowania gdy znana jest charakterystyka prądowo-napięciowa wyładowania ($I=f(t)$, $U=f(t)$) oraz częstotliwość.

Podaj wzór na opisanie stopnia przemiany C_7H_8 do CO

Podaj wzór na opisanie stopnia przemiany C_7H_8 do CO_2

Podaj wzór na opisanie stopnia przemiany C_7H_8 do H_2