

Ocena błędów przy pomiarze aktywności katalizatora deN_2O w reaktorze Zielińskiego

Janusz KRUK* – Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 5, 494–499

Wprowadzenie

W naukach rolniczych i biologicznych oszacowanie wielkości błędów, jaki może się pojawić przy realizacji pomiarów, jest trudne ze względu na dużą liczbę zmiennych dodatkowych, niepodlegających kontroli podczas eksperymentu. Stąd konieczność wielokrotnego powtarzania pomiarów – wtedy błąd można oszacować metodami statystycznymi.

W naukach fizycznych, liczba zmiennych jest niewielka i można dość dokładnie ocenić wielkość błędów, z jakim dana zmienna jest mierzona. Przyjmuje się, że niekontrolowane warunki zewnętrzne mają znikomy wpływ na pomiar.

Pomiaru wielu wielkości fizycznych dokonuje się zazwyczaj jednorazowo, gdyż koszt doświadczenia bywa wysoki, a praca przy jego organizacji złożona i czasochłonna. Nie można wtedy skorzystać ze statystycznych reguł oceny błędów, tak jak w przypadku, gdy wykonuje się wiele powtórzeń eksperymentu. Samą wielkość przeważnie wylicza się na podstawie określonych zależności matematycznych wiążących wyznaczaną wielkość z konkretnymi mierzonymi parametrami w eksperymencie – stąd zjawisko propagacji błędów [1, 2].

Powszechnie stosuje się ocenę błędów maksymalnego, dopełnianego przy wyznaczaniu wielkości fizycznej, korzystając ze zmodyfikowanego wzoru na różniczkę zupełną wartości mierzonej [1, 2] (1):

Jeżeli wartość wyznaczana $W = W(x_1, x_2, \dots)$ jest funkcją i zmiennych mierzonych x_1, x_2, \dots , to wtedy maksymalny błąd wartości W można zdefiniować jako:

$$\Delta W = \sum_i \left| \frac{\partial W}{\partial x_i} \right| \cdot \Delta x_i \quad (1)$$

gdzie:

ΔW – błąd wielkości wyznaczanej

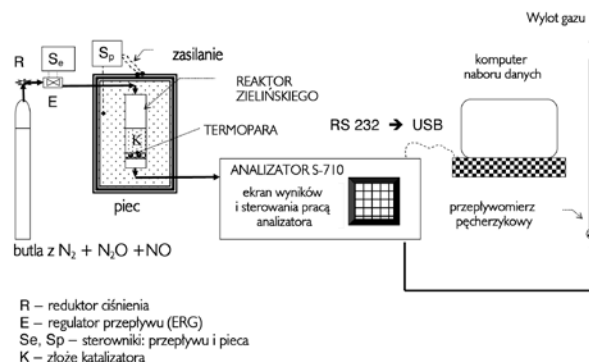
Δx_i – błąd wielkości mierzonej bezpośrednio

$|\partial W / \partial x_i|$ – wartość bezwzględna pochodnej cząstkowej funkcji opisującej zależność wielkości wyznaczanej W od wielkości x_i mierzonej bezpośrednio.

Chemia jest właściwie specyficznym działem fizyki, zatem wobec pomiarów chemicznych można zastosować te same metody szacowania błędów.

Pomiar właściwości kinetycznych katalizatorów do rozkładu podtlenku azotu

W Instytucie Nawozów Sztucznych badania kinetyki procesu rozkładu podtlenku azotu na katalizatorze żelazowo-glinowym realizowano w reaktorze Zielińskiego [3] umiejscowionym wewnątrz pieca rurowego ogrzewanego elektrycznie, z elektronicznym sterowaniem, co pozwoliło na stabilne utrzymanie temperatury 650 do $\sim 900^\circ\text{C}$. Gazy wylotowe odprowadzono do analizatora adsorpcyjnego promieniowania IR – dwukanałowego, który pozwala na szybki pomiar stężenia N_2O i NO . Skład mieszanek reakcyjnej: $\text{N}_2 + 1500 \text{ ppm } \text{N}_2\text{O} + 1500 \text{ ppm } \text{NO}$. Reaktor był elementem zestawu pomiarowego, którego schemat przedstawiono na Rysunku 1 [4].



Rys. 1. Schemat zestawu pomiarowego do mierzenia aktywności katalizatorów rozkładu podtlenku azotu przy wykorzystaniu reaktora Zielińskiego

Reaktor Zielińskiego jest szczególnym przypadkiem reaktora bezgradientowego, w którym szybkość reakcji jest zależna od stężenia reagentów na wylocie (2).

W trakcie pomiaru dokonywano rejestracji następujących danych:

1. $C_{\text{N}_2\text{O wlot}}$ – stężenie podtlenku azotu na wlocie, ppm
2. $C_{\text{N}_2\text{O wylot}}$ – stężenie podtlenku azotu na wylocie, ppm
3. V – szybkość objętościowa przepływu, Ndm^3/h
4. m_{kat} – masa katalizatora, mg
5. t – temperatura otoczenia (do przeliczenia szybkości objętościowej), $^\circ\text{C}$
6. p – ciśnienie atmosferyczne (do przeliczenia szybkości objętościowej), mmHg
7. t_r – temperatura złoża katalicznego w reaktorze, $^\circ\text{C}$.

Wyniki pomiarów wykorzystano do obliczenia szybkości reakcji r i stałej szybkości reakcji k (przy założeniu, że jest to reakcja I rzędu, zaś stężenie w obszarze reakcji jest równe stężeniu wylotowemu):

$$r = \frac{C_{\text{wlot}} - C_{\text{wylot}}}{m_{\text{kat}}} \cdot V = k \cdot C_{\text{wylot}} \quad (2)$$

gdzie:

$C_{\text{wlot/wylot}}$ – stężenie N_2O wlotowe/wylotowe w mieszanke reakcyjnej

V – szybkość przepływu mieszanek gazowej przeliczona na warunki normalne,

m_{kat} – masa katalizatora

k – stała szybkości rozkładu podtlenku azotu.

Przykładowe zestawienie bezpośrednich wyników dla katalizatora odniesienia Fe:Al – 80:20 zaprezentowano w Tablicy 1.

Tablica 1

Zestawienie danych do pomiaru aktywności katalizatora żelazowo-glinowego. Masa katalizatora: 101 mg, uziarnienie 0,16 – 0,25 mm, stężenie wlotowe N_2O : 1443 ppm

Nr pom.	Temp.	V	t	p	skład gazu ppm		x	r	1000/T	k
	$^\circ\text{C}$	Ndm^3/h	$^\circ\text{C}$	mmHg	NO	N_2O	-	$\text{Ndm}^3/\text{g}\cdot\text{h}$	1/K	\wedge
1	57	5,04	26	744	993	1443	0,000	0	3,03	0,0
2	585	5,01	28	746	998	1292	0,105	6,92E-03	1,17	5,4
3	678	4,97	28	746	1003	734	0,491	3,22E-02	1,05	43,9
4	777	4,97	27	746	1005	284	0,803	5,29E-02	0,95	186,2
5	877	5,03	27	746	1006	160	0,889	5,92E-02	0,87	370,2

Autor do korespondencji:
dr Janusz KRUK, janusz.kruk@ins.pulawy.pl

Metodyka oszacowania wielkości maksymalnego błędu pomiarowego stałej aktywności reakcji rozkładu podtlenu azotu na katalizatorze żelazowo-glinowym

Do wyznaczania stałej szybkości reakcji wykorzystano wzór (2); po wstawieniu parametrów mierzonych miał on następującą postać:

$$k = \frac{(C_{N_2O\ wlot} - C_{N_2O\ wylot}) \cdot V \cdot 273 \cdot 760 \cdot 1000}{C_{N_2O\ wylot} \cdot p \cdot m_{kat} \cdot (273 + t)} \quad (3)$$

gdzie:

k – stała szybkości reakcji, Ndm³/(g_{kat}·h)

C_{N₂O wlot} – stężenie podtlenu azotu na wlocie, ppm

C_{N₂O wylot} – stężenie podtlenu azotu na wylocie, ppm

V – Szybkość objętościowa przepływu, Ndm³/h

m_{kat} – masa katalizatora, mg

t – temperatura otoczenia (do przeliczenia szybkości objętościowej), °C

p – ciśnienie atmosferyczne (do przeliczenia szybkości objętościowej), mmHg.

Temperatura w reaktorze jest wielkością, od której zależy szybkość reakcji, ale nie wchodzi do wzoru na obliczenie stałej szybkości reakcji.

Ocena błędu związanego z pomiarem stężenia wlotowego N₂O

Wzór (3) po zróżniczkowaniu względem C_{N₂O wlot} ma następującą postać:

$$\frac{\partial k}{\partial C_{N_2O\ wlot}} = \frac{V \cdot 273 \cdot 760 \cdot 1000}{C_{N_2O\ wlot} \cdot p \cdot m_{kat} \cdot (273 + t)} \quad (4)$$

Ocena błędu związanego z pomiarem stężenia wylotowego N₂O

Wzór (3) po zróżniczkowaniu względem C_{N₂O wylot} ma następującą postać:

$$\frac{\partial k}{\partial C_{N_2O\ wylot}} = \frac{-C_{N_2O\ wlot} \cdot V \cdot 273 \cdot 760 \cdot 1000}{(C_{N_2O\ wylot})^2 \cdot p \cdot m_{kat} \cdot (273 + t)} \quad (5)$$

Klasa dokładności pomiarowej analizatora S-710 – 1%, co przy zakresie pomiarowym 1500 ppm daje błąd maksymalny pomiaru stężenia – 15 ppm.

Ocena błędu związanego z pomiarem szybkości objętościowej przepływu

Wzór (3) po zróżniczkowaniu względem V ma następującą postać:

$$\frac{\partial k}{\partial V} = \frac{-(C_{N_2O\ wlot} - C_{N_2O\ wylot}) \cdot 273 \cdot 760 \cdot 1000}{C_{N_2O\ wylot} \cdot p \cdot m_{kat} \cdot (273 + t)} \quad (6)$$

Wartość szybkości objętościowej V [dm³/h], wyznaczana jest poprzez pomiar czasu τ [s] przepływu gazu przez biuretę 25 ml; na ogół jest to ok. 18 s.

$$V = \frac{V_{biurety}}{\tau} \cdot \frac{0,001}{3600} = \frac{V_{biurety}}{\tau} \cdot 3,6 \quad (7)$$

W związku z tym błąd pomiaru szybkości objętościowej opisany będzie następującym wzorem:

$$\Delta V = \left(\left| \frac{\partial V}{\partial V_b} \right| \Delta V_b + \left| \frac{\partial V}{\partial \tau} \right| \Delta \tau \right) \cdot 3,6 = \left(\frac{1}{\tau} \cdot \Delta V_b + \frac{V_b}{\tau^2} \cdot \Delta \tau \right) \cdot 3,6 \quad (8)$$

Wartość błędu odczytu (ΔV_b) biurety przyjęto na 0,1 ml (zakładając że z taką dokładnością oko wychwytuje przekroczenie przez błonkę działki biurety), zaś błąd (Δτ) pomiaru czasu 0,1 s. W związku z tym wartość błędu pomiaru szybkości objętościowej przepływu wynosi:

$$\Delta V = [1/18 \cdot 0,1 + 25/(18)^2 \cdot 0,1] \cdot 3,6 = 0,0133 \text{ [dm}^3\text{/h]} \quad (9)$$

Ocena błędu związanego z pomiarem temperatury otoczenia

Wzór (3) po zróżniczkowaniu względem t [°C] ma następującą postać:

$$\frac{\partial k}{\partial t} = \frac{-(C_{N_2O\ wlot} - C_{N_2O\ wylot}) \cdot V \cdot 273 \cdot 760 \cdot 1000}{C_{N_2O\ wylot} \cdot p \cdot m_{kat} \cdot (273 + t)^2} \quad (10)$$

Błąd pomiarowy temperatury przyjęto jako 1°C.

Ocena błędu związanego z ważeniem próbki katalizatora

Wzór (3) po zróżniczkowaniu względem m_{kat} ma następującą postać:

$$\frac{\partial k}{\partial m_{kat}} = \frac{-(C_{N_2O\ wlot} - C_{N_2O\ wylot}) \cdot V \cdot 273 \cdot 760 \cdot 1000}{C_{N_2O\ wylot} \cdot p \cdot m_{kat}^2 \cdot (273 + t)} \quad (11)$$

Błąd pomiarowy ważenia przyjęto jako 1 mg (stosowne przeliczniki mieszczą się w stałych liczbowych we wzorze).

Ocena błędu związanego z pomiarem ciśnienia atmosferycznego

Wzór (3) po zróżniczkowaniu względem p mmHg ma następującą postać:

$$\frac{\partial k}{\partial p} = \frac{-(C_{N_2O\ wlot} - C_{N_2O\ wylot}) \cdot V \cdot 273 \cdot 760 \cdot 1000}{C_{N_2O\ wylot} \cdot p^2 \cdot m_{kat} \cdot (273 + t)} \quad (12)$$

Błąd pomiarowy ciśnienia przyjęto jako 1 mmHg (stosowne przeliczniki mieszczą się w stałych liczbowych we wzorze).

Ocena sumarycznego błędu pomiaru stałej szybkości reakcji rozkładu podtlenu azotu

Maksymalny błąd pomiaru stałej szybkości reakcji jest sumą błędów (wg wzorów (6) – (12)) związanych z pomiarem poszczególnych zmiennych pomiarowych. Wielkość tę przedstawiono w Tabelcy 2.

Tabelca 2

Wartości błędów maksymalnych pomiarów bezpośrednich przy wyznaczaniu stałej aktywności k, oraz ich wpływ na niepewność tego wyznaczenia

Nr	Temperatura, °C	k	Błąd związany z daną wielkością pomiarową							SUMA	Błąd względny
			N ₂ O wlot	N ₂ O wylot	Masa Kat.	V	t	p			
1.	585	5,4	0,53	0,59	0,05	0,01	0,02	0,01	1,24	23,2%	
2.	678	43,9	0,93	1,83	0,43	0,12	0,15	0,06	3,70	8,4%	
3.	777	186	2,41	12,24	1,84	0,50	0,62	0,25	18,64	10,0%	
4.	877	370	4,33	39,04	3,67	0,98	1,23	0,50	51,28	13,9%	
5.	873	364	4,73	23,69	3,60	0,49	1,21	2,00	35,73	9,8%	

Z Tabelcy 2 wynika, że największy wkład w niepewność wyniku końcowego ma błąd pomiaru zawartości podtlenu azotu na wylocie z reaktora; wynika to z jednej strony z dużego błędu pomiarowego analizatora, a z drugiej z faktu, że we wzorze na pochodną po stężeniu wylotowym stężenie wylotowe występuje w drugiej potęgze, co przy wyższym stopniu przereagowania pociąga za sobą niższe wartości stężenia i wzrost ułamka. Błąd przy naważaniu próbki do reaktora ma również spory wpływ na dokładność pomiaru, jednak już znacznie mniejszy niż wynikający z pracy analizatora.

Przedstawione w ostatniej kolumnie Tabelcy 2 oszacowanie błędu maksymalnego jest jednak zbyt pesymistyczne; prawdopodobieństwo, że wszystkie błędy zsumują się z tym samym znakiem dla 6 parametrów wynosi: 0,5⁶ = 1,56% [5], a więc jest niskie. Korzystając z praw rozkładu normalnego, odnoszących się do prawdopodobieństwa nakładania się błędów, przyjmuje się, że bardziej miarodajne oszacowanie niepewności wyniku końcowego otrzymuje się korzystając z sumy kwadratów błędów pomiaru parametrów [1, 2]:

$$\Delta W = \sqrt{\sum_i \partial q_i^2} \quad (13)$$

gdzie: ΔW = oszacowanie błędu wyznaczenia wyniku

∂q_i = błąd pomiaru parametru i.

Oszacowanie niepewności pomiaru otrzymane tym sposobem przedstawiono w Tablicy 3 (kolumna 5 i 6).

Tablica 3
Porównanie błędu maksymalnego i błędu prawdopodobnego pomiaru aktywności katalizatora żelazowo-glinowego

Nr	Temperatura, °C	k	Błąd maks. sumaryczny	Błąd maks. względny	Błąd prawdopodobny	Błąd względny prawdopodobny
	1	2	3	4	5	6
1.	585	5,4	1,24	23,2%	0,80	14,9%
2.	678	43,9	3,70	8,4%	2,12	4,8%
3.	777	186	18,64	10,0%	12,68	6,8%
4.	877	370	51,28	13,9%	39,53	10,7%
5.	873	364	35,73	9,8%	24,54	6,7%

Podsumowanie

Z przedstawionych w Tablicy 3 wartości błędów wynika, że pomiary aktywności katalizatorów w INS dokonywane są dokładnie ok. 6%. Duży błąd przy niskiej temperaturze można zaakceptować, ponieważ jest ona odległa od oczekiwanej temperatury pracy katalizatora; błąd pomiaru przy ok. 900°C jest już zbyt duży. Dlatego pomiar w pobliżu tej temperatury powtórzono (pomiar nr 5) ze zmniejszonym stopniem przemiany, tak aby uzyskać akceptowalną dokładność.

O ile nie dziwi duży wkład błędu oznaczania składu mieszaniny reakcyjnej do błędu sumarycznego, to zaskakuje fakt, że dość

istotny udział ma też błąd naważki próbki katalizatora. Świadczy to o tym, że stosunkowo prosta analiza błędów może wskazać kierunki doskonalenia metodyki pomiarowej. Umożliwia ona również modyfikację cyklu pomiarów w przypadku zbyt dużych wielkości błędów.

Błędy wynikające z pomiaru szybkości przepływu, temperatury i ciśnienia mają wpływ niewielki, więc ich analizę przeprowadzono w sposób uproszczony.

Literatura

1. Taylor J.R.: *Wstęp do analizy błęd pomiarowego*. PWN, Warszawa, 1999, 179, s. 99.
2. Squires G.L.: *Praktyczna fizyka*. PWN, Warszawa, 1992.
3. Zieliński J.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 1981, 17, 69.
4. Kruk J., Stolecki K., Michalska K., Konkol M., Kowalik P.: *The influence of modifiers on the activity of Fe₂O₃ catalyst for high temperature N₂O decomposition (HT-deN₂O)*. *Catalysis Today* 2012, **191**, 125–128.
5. Traczyk T., Mączyński M.: *Matematyka stosowana w inżynierii chemicznej*. Wydawnictwa NT, Warszawa, 1970, 421.

dr Janusz KRUK ukończył studia na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie (1974); pracę doktorską pt. „Model równowagi chemicznej i fazowej w układzie Ca-P2O5-H2O” obronił na Politechnice Wrocławskiej (2004). Pracuje jako adiunkt w Instytucie Nawozów Sztucznych w Zakładzie Katalizatorów.

janusz.kruk@ins.pulawy.pl ; tel. 81 473 14 47

Aktualności z firm

News from the Companies

Dokończenie ze strony 493

Energia dla Chemii - nowy program PIPC oraz TGE

Polska Izba Przemysłu Chemicznego zainicjowała program Energia dla Chemii, którego partnerem strategicznym jest Towarowa Giełda Energii. Głównym celem programu jest wspieranie rozwoju rynków produktów energetycznych dla potrzeb polskiego przemysłu chemicznego. W ramach programu w Izbie działa Komisja ds. Energetyki i Klimatu, w skład której wchodzi przedstawiciele tych Członków PIPC, którzy są konsumentami znaczących ilości energii elektrycznej i ciepła. Biorąc pod uwagę istotne zmiany, jakie wprowadziła ostatnia nowelizacja ustawy Prawo Energetyczne, jest to szczególnie istotny okres dla rozwoju liberalnego rynku gazu, na którym branża chemiczna jest największym, po odbiorcach indywidualnych, konsumentem. Izba uważa, że także w obszarze energii elektrycznej istnieje duże pole do działania, zwłaszcza w kontekście polityki energetyczno-klimatycznej Unii Europejskiej i dalszego podnoszenia efektywności energetycznej oraz zwiększania udziału energii ze źródeł odnawialnych w miksie energetycznym.

Najważniejsze obecnie obszary działania w ramach programu Energia dla Chemii poświęcone są: naprawie systemów wsparcia OZE i kogeneracji; redukcji obciążeń systemów wsparcia dla branż energochłonnych; liberalizacji rynku gazu; nowelizacji ustawy Prawo Energetyczne; realizacji zobowiązań wynikających z ustawy o efektywności energetycznej; redukcji obciążenia podatkiem akcyzowym produktów gazowych.

Polska Izba Przemysłu Chemicznego współpracuje w tych obszarach m.in. z Krajową Agencją Poszanowania Energii i Forum Odbiorców Energii Elektrycznej i Gazu oraz innymi organizacjami branżowymi i zaprasza wszystkich uczestników rynków energii do współpracy w ramach programu Energia dla Chemii.

Więcej informacji o projekcie – Dr inż. Krzysztof Łokaj (krzysztof.lokaj@pipc.org.pl)

(inf. www.pipc.org.pl 29 kwietnia 2014 r.)

NOWE INWESTYCJE

Synthos inwestycje w Brazylii?

Synthos SA planuje budowę fabryki kauczuku polibutadienowego na katalizatorze neodymowym w Kompleksie Petrochemicznym Triunfo, w brazylijskim stanie Rio Grande do Sul. Warunkiem realizacji inwestycji jest wejście w życie umów dotyczących dostaw surowców, które zostały podpisane w 2013 r. Jeśli tak się stanie, to spółka zbuduje nowoczesny zakład produkcyjny kauczuków polibutadienowych (NdBR), stosowanych do produkcji zaawansowanych technologicznie opon do samochodów osobowych i ciężarowych, a także różnego rodzaju gumowych artykułów technicznych, z wydajnością zakładu będzie wynosiła 80 tys. ton rocznie, co znacząco wpłynie na wzrost produkcji elastomerów w Brazylii i zastąpi w znacznej mierze obecny import. (kk)

(<http://synthosgroup.com>, 31.03.2014)

Dokończenie na stronie 499