

MARIOLA CIACH
EUGENIUSZ MOLGA

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Integracja procesów chemicznych w reaktorze chromatograficznym

Wprowadzenie

Integracja procesów stanowi jeden z ważniejszych elementów tzw. strategii zrównoważonego rozwoju, uważanej obecnie za jedyny racjonalny kierunek działania ludzkości [1]. Integracja procesów chemicznych polega najczęściej na prowadzeniu reakcji chemicznej oraz procesów separacji (oczyszczania) produktów tej reakcji równocześnie w jednym aparacie. W porównaniu z metodą sekwencyjną – tzn. metodą obejmującą oddzielne prowadzenie najpierw reakcji w reaktorze, a następnie wyodrębnianie pożądanego produktu z mieszaniny poreakcyjnej – w procesie zintegrowanym na skutek synergicznego oddziaływania obu integrowanych procesów składowych, możliwe staje się uzyskanie lepszej sumarycznej efektywności. Reaktory używane do prowadzenia procesów zintegrowanych nazywane są reaktorami wielofunkcyjnymi. Jedną z częściej stosowanych metod integracji procesów jest tzw. adsorpcja reaktywna czyli proces, w którym reakcja chemiczna integrowana jest z separacją produktów na drodze adsorpcji. Adsorpcja reaktywna może być prowadzona w reaktorach adsorpcyjnych lub reaktorach chromatograficznych [1].

W tej pracy przedstawiono wyniki badań doświadczalnych prowadzonych w kolumnowym reaktorze chromatograficznym o działaniu okresowym. Celem pracy było określenie wpływu integracji procesów (odwracalnej reakcji chemicznej i chromatograficznej separacji reagentów) na sprawność zintegrowanego procesu prowadzonego w reaktorze kolumnowym. Badano również wpływ poszczególnych zmiennych i parametrów operacyjnych.

Do badań wybrano odwracalną, katalizowaną obecnością kwasów, reakcję hydrolizy estru (mrówczanu metylu), której równanie stechiometryczne można zapisać następująco:



gdzie A – mrówczan metylu, B – woda, C – metanol, D – kwas mrówkowy. Reakcje tego typu są często stosowane jako reakcje testujące dla reaktorów chromatograficznych.

Stanowisko pomiarowe

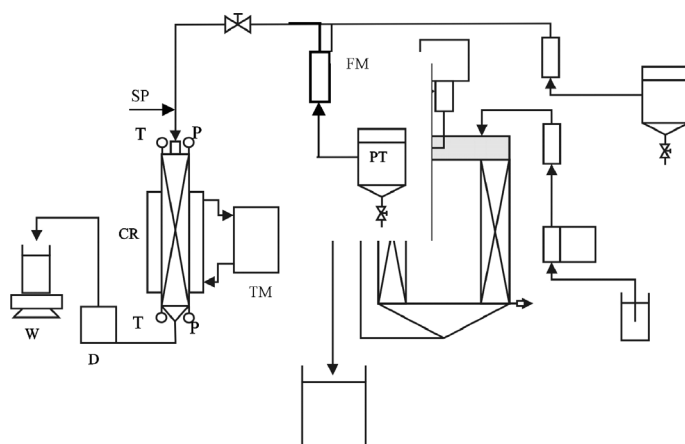
Pomiary procesu chromatografii reaktywnej przeprowadzono w kolumnowym reaktorze chromatograficznym. Schemat stanowiska pomiarowego przedstawiono na rys. 1. Używany w badaniach reaktor składał się ze stalowej kolumny wyposażonej w płaszcz termostatujący. Ciecz nośna (eluent), poprzez przepływomierz, podawano do reaktora ze zbiornika naporowego. Strumień eluentu, po opuszczeniu kolumny reaktora, kierowany był do detektora, a następnie do zbiornika zbiorczego umieszczonego na szalce precyzyjnej wagi elektronicznej.

Ze względu na małe wartości natężenia przepływu eluentu, stosowany przepływomierz służył jedynie do przybliżonej oceny tego przepływu, natomiast dokładne wartości natężenia przepływu eluentu przez kolumnę reaktora wyznaczano z pomiarów wskazań wagi elektronicznej. Stężenia reagentów w strumieniu eluentu opuszczającym reaktor wyznaczano w detektorze przepływowym (*Knauer RI*), wykorzystującym pomiar współczynnika załamania światła. Jednocześnie w sposób ciągły, na wlocie i wylocie reaktora, mierzone były ciśnienie i temperatura eluentu.

Ziarna żywicy jonowymienniej (*Dowex 50WX8-200*) stanowiły aktywne wypełnienie badanego reaktora chromatograficznego. Stosowana żywica jonowymienna pełniła jednocześnie rolę katalizatora i adsorbentu. Wymiary kolumny stosowanego w badaniach reaktora (złoża wypełnienia): wysokość $L = 0,40$ m oraz średnica $d_T = 0,01$ m.

Przed przystąpieniem do opisywanych badań wykonano kilka serii pomiarów wstępnych mających na celu wyznaczenie: kinetyki badanej reakcji hydrolizy mrówczanu etylu (stałej szybkości reakcji – k oraz stałej równowagi chemicznej – K_e), parametrów złoża (m.in. porowatości złoża – ϵ), współczynników dyspersji osiowej w złożu reaktora (D_L) oraz stałych równowagi adsorpcyjnej dla poszczególnych reagentów (K). Szczegółowe informacje dotyczące metodyki prowadzenia wymienionych pomiarów wstępnych, metod wyznaczania odpowiednich parametrów oraz uzyskanych wyników przedstawiono w pracy [2].

W pomiarach procesu chromatografii reaktywnej prowadzonych w tej pracy próbka zawierająca substrat (mrówczan

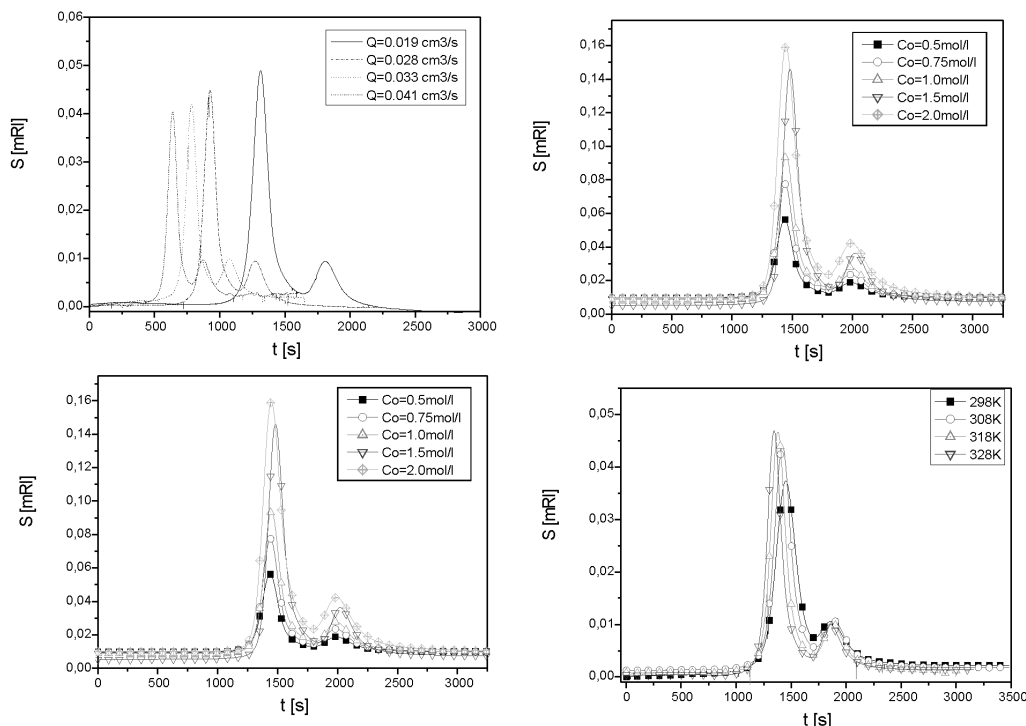


Rys. 1. Schemat układu pomiarowego zawierającego kolumnowy reaktor chromatograficzny: CR – kolumna reaktora, PT – ciśnieniowy zbiornik eleuntu, FM – przepływomierz, SP – punkt dozowania próbek substratu, TM – termostat, D – detektor, W – waga elektroniczna ze zbiornikiem eluentu, P – czujnik ciśnienia, T – czujnik temperatury

metylu – A) wstrzykiwana była do reaktora w postaci impulsu. W przeprowadzonych badaniach zmieniano następujące wielkości: natężenie przepływu eluentu (Q), stężenie mrówczanu metylu w dodawanej próbce (C_{MF}^0), temperaturę pomiaru (T) oraz objętość dodawanej próbki substratu (V_{inj}). Wykonane pomiary oraz zakres zmienności parametrów i zmiennych operacyjnych przedstawiono w tablicy 1.

Wyniki przeprowadzonych pomiarów

Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 2, w postaci zależności mierzonych na wylocie z reaktora stężeń produktów reakcji (metanolu – C i kwasu mrówkowego – D) od czasu. Jak wynika z obserwacji wykresów zamieszczonych na rys. 2, pomimo, że rozważana reakcja jest reakcją odwracalną, możliwe jest całkowite przereagowanie substratu A (mrówczanu metylu) oraz jednoczesne efektywne rozdzielanie produktów tej reakcji C i D.



Rys. 2. Wpływ poszczególnych zmiennych procesowych na działanie reaktora chromatograficznego. Zależność sygnałów mierzonych przez detektor na wylocie z reaktora (wielkości proporcjonalne do stężeń odpowiednich produktów: metanolu i kwasu mrówkowego) w zależności od czasu

Tablica 1
Pomiary przeprowadzone w kolumnowym reaktorze chromatograficznym

Nr pomiaru	Q [ml/s]	C_{MF}^0 [mol/l]	T [K]	V_{inj} [μ l]
Q1	0,020	0,5	328	100
Q2	0,028	0,5	328	100
Q3	0,033	0,5	328	100
Q4	0,041	0,5	328	100
C1	0,017	0,5	328	100
C2	0,017	0,75	328	100
C3	0,017	1,0	328	100
C4	0,017	1,5	328	100
C5	0,017	2,0	328	100
V1	0,017	0,5	328	50
V2	0,017	0,5	328	100
V3	0,017	0,5	328	150
V4	0,017	0,5	328	250
T1	0,019	0,5	298	100
T2	0,019	0,5	308	100
T3	0,019	0,5	318	100
T4	0,019	0,5	328	100

Dyskusja wyników i wnioski

Osiągnięcie obserwowanego, całkowitego przereagowania substratu w reakcji odwracalnej możliwe było na skutek synergicznego oddziaływania integrowanych procesów – tj. reakcji chemicznej zintegrowanej z chromatograficzną separacją produktów. Produkty reakcji C i D oraz substrat A charakteryzują się różnym powinowactwem do fazy stałej [2], dlatego lokalne usuwanie poprzez adsorpcję produktów reakcji ze środowiska tej reakcji umożliwia całkowite przereagowanie substratu. W badanym procesie chromatograficznej separacji, różne powinowactwo produktów C i D do fazy stałej, umożliwia rozdzielanie tych produktów.

Wyniki przedstawione na rys. 2 wskazują, że warunki prowadzenia procesu (szybkość przepływu eluentu oraz temperatura procesu) mają zasadniczy wpływ na sprawność rozdzielania produktów (wskazana jest podwyższona temperatura procesu oraz odpowiednio wolny przepływ eluentu). Na sprawność rozdziału (czystość uzyskiwanych produktów) wyraźnie wpływają również stężenia substratu w dozowanej próbce oraz wielkości (objętości) tej próbki

Na podstawie uzyskanych wyników, opracowano model rozważanego procesu chromatografii reaktywnej, który stał się podstawą do projektowania i realizacji reaktora chromatograficznego działającego w skali preparatywnej metodą ciągłą [2].

LITERATURA

1. E. Molga: Procesy adsorpcji reaktywnej – reaktory adsorpcyjne i chromatograficzne, WNT, Warszawa, 2008.
2. M. Ciach: Integracja procesów chemicznych w reaktorze chromatograficznym, praca doktorska, PW, Warszawa, 2009.