

Piotr MACHNIEWSKI, Andrzej BIŃ, Anna ŁACHACZ

e-mail: p.machniewski@ichip.pw.edu.pl

Zakład Kinetiki i Termodynamiki Procesowej, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Kinetyka utleniania benzaldehydu za pomocą ozonu

Wstęp

Jedną z efektywnych metod usuwania zanieczyszczeń organicznych z powietrza lub wody jest proces utleniania prowadzony w absorberze, w którym strumień gazu zawierający ozon jest kontaktowany z fazą ciekłą (roztworem wodnym). Procesowi absorpcji ozonu oraz ewentualnych zanieczyszczeń fazy gazowej towarzyszą reakcje chemiczne rozkładu ozonu oraz utleniania składników organicznych zachodzące przede wszystkim w roztworze wodnym (fazie ciekłej). Wcześniejsze badania kinetyki utleniania benzaldehydu dotyczyły reakcji homogenicznej z ozonem w fazie ciekłej prowadzonej w reaktorze zbiornikowym [1]. W ramach tej pracy przeprowadzono badania kinetyki oraz efektywności utleniania benzaldehydu w układzie dwufazowym (gaz – ciecz) w absorberze ze zwilżaną ścianką.

Część doświadczalna

Pomiary prowadzono w kolumnie ze spływającą warstwą cieczy zachowując współprądowy przepływ fazy ciekłej i gazowej. Rolę kolumny pełniła szklana rurka o średnicy 0,011 m i wysokości 1 m, przy czym długość efektywna (warstwy cieczy) wynosiła 0,8 m.

W układzie przeprowadzono dwie serie pomiarów:

Pomiar I: Do absorbera wprowadzono benzaldehyd zawarty w fazie gazowej (azot) i fazę ciekłą nasyconą ozonem (woda destylowana lub roztwór buforu fosforanowego o pH 6.5).

Pomiar II: Do absorbera wprowadzono benzaldehyd oraz ozon w fazie gazowej i fazę ciekłą bez ozonu.

Do produkcji ozonu wykorzystano tlen pobierany z butli ciśnieniowej, który po osuszeniu doprowadzono do ozonatora typu IMPOZ 4, wytwarzającego ozon dzięki wyładowaniom koronowym. Stężenie ozonu w fazie gazowej na wlocie mierzono spektrofotometrycznie (miernik BMT 965) natomiast ozon w fazie ciekłej oznaczano na podstawie spadku absorbancji skalibrowanego roztworu soli sodowej trójsulfonianu indygo przy długości fali 600 nm. Stężenie benzaldehydu oznaczano metodą chromatografii gazowej. Wykorzystano chromatograf firmy AGGILENT 6890, wyposażony w kolumnę polarną HP INNOWAX o średnicy 0,530 mm i długości 30 m, detektor FID, przy temperaturze pieca zmienianej od 40 do 250°C.

Do dozownika chromatografu wstrzykiwano 1 µL zatężonego ekstraktu heksanowego lub heptanowego z pobranych próbek fazy ciekłej lub gazowej po destrukcji resztkowego ozonu.

Pomiary prowadzono w temperaturze 20°C w zakresie przepływu laminarnego w filmie i braku falowania (tj. przy $Re_L < 60$).

Model matematyczny procesu

W celu interpretacji wyników pomiarów opracowano model matematyczny procesu oparty na następujących założeniach:

- układ znajduje się w stanie ustalonym;
- ciecz spływa laminarnie w warstewce o stałej grubości (znacznie mniejszej od promienia rury absorbera);
- przepływ tłokowy w fazie gazowej;
- proces prowadzony jest w warunkach izotermicznych, a własności fizyczne gazu i cieczy pozostają niezmiennie na całej długości kolumny,
- rozpuszczalność ozonu i benzaldehydu jest opisana prawem Henry'ego; (równanie 6); $H_{VOC} = 1,16 \cdot 10^{-3}$; $H_{O_3} = 3,6$.

- brak reakcji w fazie gazowej (to założenie zweryfikowano pozytywnie niezależnymi pomiarami prowadzonymi bez udziału fazy ciekłej);
- ozon reaguje z benzaldehydem zgodnie z kinetyką reakcji II rzędu.

Wcześniejsze badania kinetyki samorozkładu ozonu w wodzie destylowanej bez kontroli pH oraz w roztworze buforowanym o pH 6–6,5 [5], wskazują na wartości stałej szybkości tego procesu na poziomie 10^{-4} – 10^{-3} s⁻¹, a więc o dwa lub trzy rzędy wielkości mniej niż początkowa wartość iloczynu $k_2 c_{LVOC}$ obliczona na podstawie wyników uzyskanych w [1]. Ten fakt pozwolił zaniedbać samorozpad ozonu w obydwu fazach w badanych warunkach.

Model oparty jest na bilansie składników w fazie ciekłej oraz w fazie gazowej. W fazie ciekłej stanowi on równanie dyfuzji i konwekcji z reakcją chemiczną i uwzględnia dwuwymiarowe profile stężeń składników w filmie cieczy (1) i (2), natomiast w fazie gazowej jednowymiarowe równanie bilansu składników uwzględniające wyłącznie transport konwekcyjny oraz wymianę masy z fazą ciekłą (3) i (4).

$$u_L \frac{dc_{LO_3}}{dx} = D_{LO_3} \frac{d^2 c_{LO_3}}{dy^2} - k_2 c_{LO_3} c_{LVOC} \quad (1)$$

$$u_L \frac{dc_{LVOC}}{dx} = D_{LVOC} \frac{d^2 c_{LVOC}}{dy^2} - z_B k_2 c_{LO_3} c_{LVOC} \quad (2)$$

w gazie:

$$u_{G0} \frac{dc_{GO_3}}{dx} = (k_{GO_3} a) (c_{GO_3}^i - c_{GO_3}) \quad (3)$$

$$u_{G0} \frac{dc_{GVOC}}{dx} = (k_{GVOC} a) (c_{GVOC}^i - c_{GVOC}) \quad (4)$$

Przyjmując paraboliczny profil prędkości cieczy w filmie, układ równań (1)–(4) rozwiązano numerycznie metodą różnic skończonych przy warunkach brzegowych:

- na powierzchni filmu $y = 0$:

$$k_{Gi} a (c_{Gi}^i - c_{Gi}) = -\frac{dc_{Li}}{dy} D_{Li} a \quad (5)$$

$$c_L(0, x) = c_L^i = \frac{c_G^i(x)}{H_i} \quad (6)$$

- na ścianie $y = d_f$:

$$\frac{dc_{Li}}{dy} = 0 \quad (7)$$

- na górnym brzegu $x = 0$; $y > 0$:

$$c_L(y, 0) = c_{L,in} \quad (8)$$

$$c_{Gi} = c_{Gi,in} \quad (9)$$

Współczynnik wnikania masy po stronie fazy gazowej, wyznaczony był na podstawie rozwiązania analitycznego dla przypadku wnikania masy przy przepływie laminarnym w rurze [2]

$$k_{Gi} = u_0 \frac{d}{2h} (-\ln \Delta) \quad (10)$$

$$\Delta = \frac{c_G^i - c_{G,av}}{c_G^i - c_{G,in}} = 0,819e^{-14,6272\beta} + 0,0976e^{-89,22\beta} + 0,0135e^{-212,2\beta}$$

$$\beta = D_{Gi} \frac{h}{d^2 u_0}$$

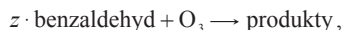
Grubość filmu d_f wyznaczono na podstawie zależności opracowanej przez Henstocka i Hanratty'ego (1979):

$$d_f = [(0,707 Re_L^{0,5})^5 + (0,031 Re_L^{0,9})^5]^{1/5} 1,5^{1/3} \left[\frac{(\mu_L)^2}{g} \right]^{1/3} \quad (11)$$

$$Re_L = \frac{4Q_L \rho_L}{\pi d \mu_L}$$

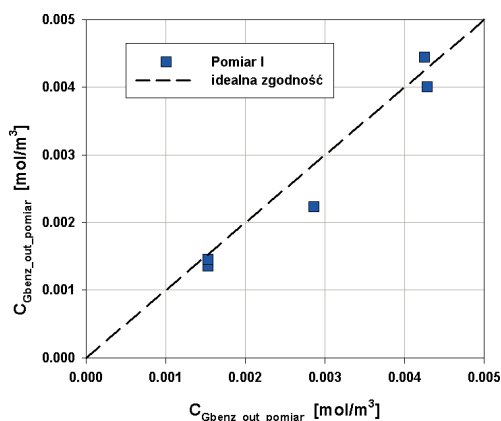
Wyniki

Wyznaczone dla obu serii wartości współczynnika stechiometrycznego $z = \Delta n_{VOC} / \Delta n_{O_3}$ w reakcji:

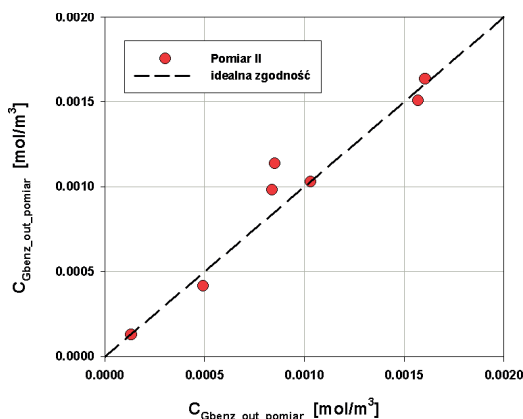


układały się w zakresie $z = 0,5 \div 1,5$ przy równomolowym stosunku reagentów wprowadzanych do absorbera, przy czym mniejsze wartości uzyskiwano dla roztworu wodnego bez kontroli pH oraz w serii *Pomiar II*. Wartości te były porównywalne z wynikami uzyskani przez innych autorów ($z = 0,25 \div 0,8$) [3].

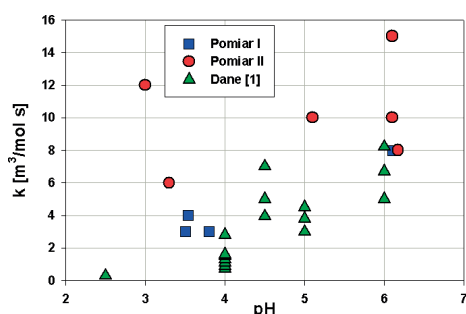
Porównanie wartości średniego stężenia reagentów w obu fazach na wylocie z absorbera obliczonych w oparciu o przedstawiony wyżej model matematyczny, pozwoliło na wyznaczenie wartości pozornej stałej szybkości reakcji ozonu z benzaldehydem. Na rys. 1 i 2 zestawiono obliczone i zmierzone wartości stężenia benzaldehydu dla obu serii pomiarowych. Na rys. 3 przedstawiono wartości pozornej stałej szybkości reakcji wyznaczone w tej pracy oraz wyniki uzyskane dla reakcji homogenicznej [2].



Rys. 1. Porównanie obliczonych wartości stężenia benzaldehydu w fazie gazowej (na wylocie) z wynikami pomiarów (*Pomiar I*)



Rys. 2. Porównanie obliczonych wartości stężenia benzaldehydu w fazie gazowej (na wylocie) z wynikami pomiarów (*Pomiar II*)



Rys. 3. Porównanie wartości pozornej stałej szybkości reakcji otrzymanych w tej pracy (układ heterogeniczny) z wynikami uzyskanymi w układzie homogenicznym [1]

Wnioski

W ramach pracy opracowano model matematyczny absorbera ze spływającą warstwą cieczy, który został wykorzystany do symulacji procesu utleniania benzaldehydu w reakcji heterogenicznej i wyznaczenia pozornej stałej szybkości reakcji z ozonem. Uzyskano dobrą zgodność przewidywanych przez model wartości stężenia ozonu i benzaldehydu w strumieniu wylotowym z wartościami zmierzonymi. Wartości pozornej stałej szybkości reakcji wyznaczone w tej pracy (układ heterogeniczny) były nieco wyższe, aczkolwiek porównywalne z wynikami uzyskanymi w układzie homogenicznym.

Wyznaczone wartości współczynnika stechiometrycznego dla benzaldehydu w reakcji z ozonem okazały się wyższe w pomiarach, w których ozon wprowadzany był w fazie ciekłej, a benzaldehyd w fazie gazowej.

W pomiarach, w których stosowano wodę destylowaną jako fazę ciekłą obserwowano spadek pH do wartości 3,5–4,5 co powodowało spadek szybkości reakcji utleniania benzaldehydu i gorszy stopień jego przereagowania w porównaniu z pomiarami, w których używano roztworu buforu fosforanowego, którego pH utrzymywało się na poziomie 6–6,5.

Wykaz symboli

- a – właściwa powierzchnia międzyfazowa, $[m^2/m^3]$,
- c – stężenie molowe, $[mol/m^3]$,
- D – współczynnik dyfuzji molekularnej, $[m^2/s]$,
- d – średnica kolumny, $[m]$,
- d_F – grubość filmu cieczy
- g – przyspieszenie ziemskie, $[m/s^2]$,
- H – stała Henry'ego, $[-]$,
- h – wysokość (długość) filmu, $[m]$,
- k_2 – stała szybkości reakcji, $[(m^3/mol) \cdot s^{-1}]$,
- k – współczynnik wnikanía masy, $[m/s]$,
- n – liczba moli,
- Q_L – strumień objętości cieczy, $[m^3/s]$,
- u_o – prędkość gazu względem powierzchni filmu, $[m/s]$,
- u_{G0} – prędkość pozorna gazu, $[m/s]$,
- x – współrzędna osiowa, $[m]$,
- y – współrzędna promieniowa, $[m]$,
- z – współczynnik stechiometryczny w reakcji benzaldehydu z ozonem,
- μ_L – lepkość dynamiczna cieczy, $[Pa \cdot s]$,
- ρ_L – gęstość cieczy, $[kg/m^3]$.

Indeksy dolne

- av – wartość średnia,
- in – wlot,
- out – wylot,
- L – w cieczy, ciecz,
- G – w gazie,
- VOC – benzaldehyd,
- O_3 – ozon,
- i – składnik (benzaldehyd lub ozon).

Indeksy górne

- i – na powierzchni międzyfazowej.

LITERATURA

- [1] A. Biń, P. Machniewski, M. Szepczyńska, J. Wołyniec: Inż. Ap. Chem., **45**, nr 5, 19 (2006).
- [2] T.K. Sherwood, R.L. Pigford, C.R. Wilke: Mass transfer. McGraw-Hill, New York, 83, 1975.
- [3] R.B. Lawson, C.D. Adams: Journal of the Air & Waste Management Association. 49, 1315, (1999).
- [4] W.H. Henstock, T.J. Hanratty: A.I.Ch.E Journal, **25**, nr 1, 122, (1979).
- [5] A.K. Biń: Występowanie i własności ozonu, rozdz. 5, wyd. PAN, Oddz. w Łodzi 2005, ISBN 83-86492-30-9.