

MONITOROVÁNÍ RYCHLOSTI MOKRÉ OXIDACE V AUTOKLÁVU

VRATISLAV TUKAČ a JIŘÍ HANIKA

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technická, Technická 5, 166 28 Praha 6

e-mail: vratislav.tukac@vscht.cz, jiri.hanika@vscht.cz

Došlo dne 20.III.1997

Úvod

Sledování průběhu reakcí postupným odebíráním vzorků a jejich následnou analýzou může vést k nežádoucímu ovlivnění reakčního prostředí změnou jeho objemu. Také u tlakových operací se suspendovanou tuhou fází - katalyzátorem může být vzorkování natolik technicky obtížné, že průběh reakce je třeba sledovat ze změny fyzikálně chemických vlastností reakční směsi, nebo lépe stanovením spotřeby plynné reakční složky. Katalytická mokrá oxidace vodných roztoků hydroxy-aromatických sloučenin je typickým procesem, kde se soustřeďuje několik metodických problémů. Suspendovaný tuhý katalyzátor komplikuje odběr kapalných vzorků reakční směsi za běžných reakčních podmínek¹ 100–200 °C a 1–6 MPa. Úbytek reakční směsi vzorkováním vede ke změně koncentrace katalyzátoru a dodatečné vypaření rozpouštědla ovlivní dále koncentraci reakčních složek. Na rozdíl od obvyklých hydrogenačních reakcí, při oxidacích vznikají plynné reakční produkty, např. oxid uhličitý, které ovlivní celkový tlak a mohou tak zpomalit průběh reakce. Dalším problémem je i anomálie rozpustnosti kyslíku ve vodě, způsobená maximem na teplotní závislosti Henryho konstanty².

Metodika měření reakční rychlosti ze spotřeby plynné reakční složky počítačem byla použita³ pro beztlakové hydrogenace ve skleněných míchaných mikroreaktorech. Princip metody lze užít i pro polokontinuální oxidační tlakový reaktor - autokláv⁴. Pokud je autokláv vybaven elektrickými čidly pro snímání tlaku a teploty, jejichž signály jsou snímány počítačem, např. přes analogově digitální převodník, lze z monitorovaného záznamu tlaku a teploty vyhodnotit rychlost spotřeby plynné reakční složky.

Mokrú oxidace se většinou využívá jako procesu předčištění odpadních vod před jejich zpracováním v biolo-

gických čistírnách. Sledovaným parametrem v odpadních vodách bývá chemická spotřeba kyslíku (CHSK). Pokles CHSK během mokré oxidace je integrální veličinou všech současně probíhajících oxidačních reakcí a odpovídá stanovené spotřebě kyslíku. Pro tyto účely není třeba znát detailní složení reakční směsi a měření množství zreagovaného kyslíku poskytuje dostatečnou informaci o oxidačelnosti příslušných odpadních vod.

Cílem práce bylo ověření metodiky vyhodnocení reakčních rychlostí oxidace netěkavé organické látky v autoklávě ze změny tlaku korigovaného teplotou a tenzí rozpouštědla. Současně byla pozornost věnována on-line monitorování těchto hodnot a specifickým problémům doprovázejícím oxidační reakce organických látek ve vodě, zejména eliminaci vlivu reakčních produktů na celkový tlak.

Experimentální část

Modelová reakce a podmínky

Modelovou reakcí byla oxidace 0,2 % vodného roztoku monosodné soli 8-amino-1-naftol-3,6-disulfonové kyseliny (The British Drug Houses Ltd., Londýn) při teplotě 140 °C a 4,5 MPa za katalýzy aktivními sazemí⁵ Chezacarb SH (Chemopetrol Group a.s.). Substituovaný 1-naftol byl zvolen, protože je málo těkavý a jeho substituenty za podmínek mokré oxidace přecházejí na plynné složky. Reakce byla prováděna v nerezovém autoklávě o objemu 1,25 l opatřeném zdvihovým magnetickým míchadlem s horizontálními přepážkami a elektronicky řízeným topným pláštěm. Tlak v reaktoru byl udržován manuálně připouštěním kyslíku, jestliže poklesl maximálně o 10 % žádané hodnoty.

Signálové propojení

Stavové veličiny reaktoru, teplota a tlak byly snímány čidly, termočlávkovým teploměrem (Fe-Konstantan) a piezoelektrickým tlakovým snímačem (Orbit Control). Napěťové signály čidel byly přivedeny na dva z 16 diferenciálních kanálů, 16-ti bitového analogově-digitálního převodníku (Decision Computer Co., Taipei, Taiwan), interval vzorkování činil 30 s. Klíčovým problémem propojení bylo potlačení šumu signálů a přeslechu kanálů uzemněním spojovacího zemního vedení v místě čidel i převodníku a zkratováním nepoužitých vstupních kanálů.

Měření a převod analogového signálu na digitální

Vlastní ovládání převodníku lze zajistit jakýmkoli programovacím jazykem umožňujícím vstupně/výstupní operace s porty počítače, např. Assembler, Basic, Fortran a C. Bázová adresa převodníku je označena jako proměnná *Port* a číslo měřicího kanálu jako *Kanal*. Následující posloupnost příkazů formálně shodná s jazykem Basic umožní odečtení hodnoty signálů:

Vyslání čísla měřeného kanálu

na port převodníku $OUT (Port), Kanal$

Start převodu dat $OUT (Port+1), 0$

Po prodlevě 45 μs čtení vyššího bytu $HB=INP (Port+3)$

Čtení nižšího bytu $LB=INP (Port+2)$

Výsledná numerická hodnota signálu $Sig=HB*256+LB$

Numerické hodnoty signálů byly následujícími kalibračními rovnicemi (1) a (2) přepočteny na fyzikální jednotky, zapsány do ASCII souboru na disk a graficky zobrazeny na obrazovce počítače.

teplota: $T (^{\circ}C)=170,091+0,015384.Sig$ (1)

tlak: $p (bar)=9,486+0,009727.Sig$ (2)

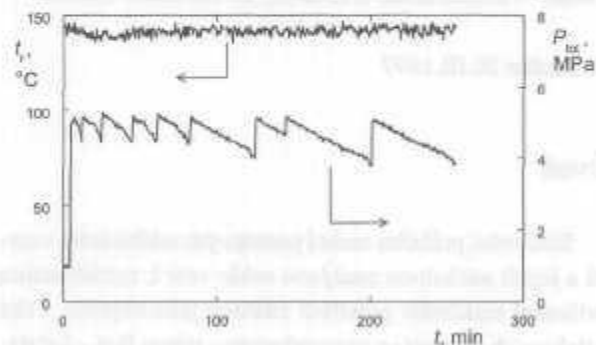
Před následným vyhodnocováním reakční rychlosti byla data vyhlazena filtrací čtyřbodovým klouzavým průměrem. Následné vyhodnocení spotřeby kyslíku a výpočet rychlosti oxidace bylo prováděno tabulkovým procesorem.

Výsledky a diskuse

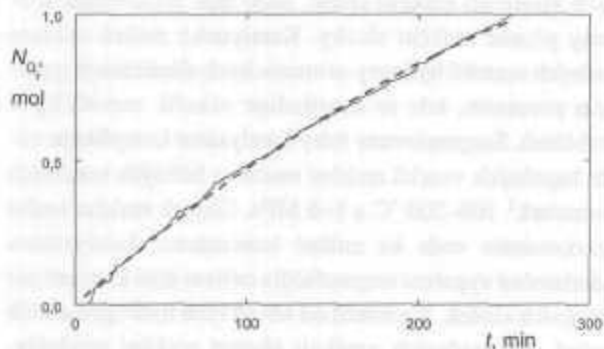
Grafický záznam průběhu teploty a tlaku při reakci je zobrazen na obr. 1. Vzhledem k citlivosti čidel, jejich výstupním napěťovým úrovním a rozlišení převodníku byla zaznamenaná data zatížena značným šumem. Přesto byla možné sledovat hladinu teploty v autoklávu a pilovitý průběh tlaku. Tlak byl připouštěním kyslíku udržován v rozmezí 10 % maximální hodnoty. Počáteční prudký nárůst tlaku představuje natlakování autoklávu kyslíkem po jeho vyhřátí na žádanou teplotu při startu reakce.

Protože rychlost reakce se vyhodnocovala ze změny tlaku v autoklávu a ne z úbytku kyslíku v temperovaném zásobníku plynu, bylo třeba minimalizovat vliv plynných produktů oxidace na celkový tlak. Potenciálně vznikající CO_2 a SO_3 byly vázány v roztoku jeho alkalizací, například hydroxidem sodným, tak aby teplota v autoklávu byla rozhodujícím parametrem. Koncentrace rozpuštěného kys-

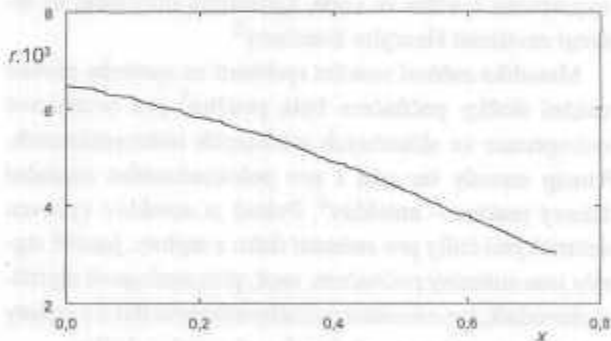
líku obvykle určuje rychlost oxidace, navíc jeho rozpustnost ve vodě vykazuje maximum na teplotní závislosti Henryho konstanty. Celková rychlost oxidace pak může v různé míře záviset na teplotě, parciálním tlaku kyslíku, koncentraci substrátů a díky často autokatalytickému charakteru oxidací i na historii reakční směsi. Vybraná modelová oxidace málo těkavé organické látky, jejíž oxidační produkty lze vázat v roztoku a jejíž oxidace nevykazuje autokatalytický charakter umožnila zjednodušit vyhodnocení.



Obr. 1. Časový záznam teploty t_r $^{\circ}C$ (horní čára) a tlaku P_{tat} (spodní čára) v autoklávu při mokré oxidaci



Obr. 2. Závislost spotřeby kyslíku N_{O_2} na čase t (plná čára) proložená polynomm 2. stupně (přerušovaná čára)



Obr. 3. Závislost rychlosti oxidace r ($mol.g^{-1}.min^{-1}$) na konverzi hodnoty $CHSK_x$

Zaznamenané hodnoty teploty a tlaku byly následně vyhlazeny filtrací šumu klouzavým čtyřbodovým průměrem a množství zreagovaného kyslíku bylo stanoveno ze změny tlaku v reaktoru korigovaného teplotou a tenzí páry vody. Také volný objem reaktoru bylo třeba korigovat na teplotu díky odparu rozpouštědla. Při přepočtech byla použita stavová rovnice ideálního plynu. Součtem korigovaných změn tlaku byla získána závislost spotřeby kyslíku, N_{O_2} , na čase prezentovaná na obr. 2. Naměřené hodnoty byly proloženy polynomem 2. stupně (čárkovaně) uvedeném v rovnici (3).

$$N_{O_2} = 0,005196.t - 5,6.10^{-6}.t^2 \quad (3)$$

Derivací závislosti (3) a jejím dělením množstvím katalyzátoru se získá závislost rychlosti oxidace na čase, viz rovnice (4). Hodnota 0,006495 představuje tzv. počáteční reakční rychlost odpovídající rychlosti oxidace při počátečním složení reakční směsi.

$$\frac{1}{W} \frac{dN_{O_2}}{dt} = 0,006495 - 1,4.10^{-5}.t \quad (4)$$

Čas představuje spojovací veličinu jak pro rychlost, tak i spotřebované množství kyslíku určující změnu koncentrace výchozích látek, případně konverzi hodnoty CHSK odpadní vody v průběhu oxidace. Pro stanovení parametrů kinetických rovnic je třeba vynést rychlost proti koncentraci nebo konverzi. Příklad závislosti rychlosti oxidace spočtené z rovnice (4) na konverzi CHSK výchozího vodného roztoku je uveden na následujícím obr. 3. Charakter křivky je blízký průběhu odpovídajícímu reakci prvního řádu vůči substrátu a jednoduchou regresí se stanoví rychlostní konstanta reakce. Vynesená konverze byla spočtena z experimentální spotřeby kyslíku zobrazené na obr. 2 a způsobuje zvlnění rychlostní křivky.

Tato metodika je však vhodná pouze tam, kde během reakce nedochází ke změně reakčního řádu vůči klíčové složce. U oxidačních reakcí s autokatalytickým průběhem je chyba vnesená polynomickou regresí příliš velká a musela by být použita jiná regresní funkce postihující esovitě zakřivení závislosti spotřeby na čase.

Závěr

Byla ověřena metodika stanovení rychlosti oxidace nečistot v odpadní vodě měřením tlaku a teploty v autoklávu.

Pro funkčnost přenosu dat je rozhodující potlačení šumu signálů elektrickým zapojením i numerickou filtrací naměřených hodnot. Experimentálně je třeba eliminovat vliv oxidačních produktů na parciální tlak kyslíku a následně na reakční rychlost, např. úpravou pH, nebo přidáním další reakční komponenty. Polynomická regrese průběhu spotřeby kyslíku umožňuje vyhodnotit parametry mocninných kinetických rovnic a stanovit počáteční reakční rychlost. Autokatalytický průběh reakce by však vyžadoval komplikovanější vyhodnocení.

Grantové agentuře ČR k patří dík za dílčí podporu v rámci grantu 104/96/0456.

LITERATURA

1. Tukač V., Hanika J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 60,482(1995).
2. Cramer S. D.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 19, 300(1980).
3. Tukač V., Horák J., Deckert T.: Chem. Prum. 64, 637 (1989).
4. Mohammadi N. A., Rempel G. L.: Comput. Chem. Eng. 77,27(1987).
5. Tukač V., Hanika J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 67,1010(1996).

V. Tukač and J. Hanika (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Monitoring of the Rate of Wet Oxidation in an Autoclave**

The oxidation rate of an aqueous solution of 8-amino-1-naphthol-3,6-disulfonic acid was determined at 140 °C and 4.5 MPa from the difference of overall pressure changes in an autoclave. Additionally, the reaction rate was evaluated from the on-line recorded values of temperature and pressure by means of a 16-bite ADC converter. The principles of connection, smoothing of signals, and physico-chemical factors affecting the accuracy of results are discussed. Special attention is paid to the influence of partial pressures of solvent, oxygen, and gaseous oxidation products. The time dependence of reaction rate is obtained by derivation the regression polynomial of the integral time dependence of reacted oxygen.