



Kauno technologijos universitetas

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

**Kompiuterinės programos kūrimas perchloretileno katalizės
procesų kinetikos modeliavimui**

Baigiamasis magistro studijų projektas

Andrius Valiuškis
Projekto autorius

Habil. Dr. Arvidas Galdikas
Vadovas

Kaunas, 2018



Kauno technologijos universitetas

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Kompiuterinės programos kūrimas perchloretileno katalizės procesų kinetikos modeliavimui

Baigiamasis magistro studijų projektas

Medžiagų mokslas (621J50005)

Andrius Valiuškis
Projekto autorius

Habil. Dr. Arvidas Galdikas
Vadovas

Prof. Dr. Saulius Mickevičius
Recenzentas

Kaunas, 2018

Andrius Valiuškis. Kompiuterinės programos kūrimas perchloretileno katalizės procesų kinetikos modeliavimui. Magistro studijų baigiamasis projektas / vadovas habil. dr. Arvidas Galdikas; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Technologijų mokslai (F), Medžiagų technologijos (F03)

Reikšminiai žodžiai: katalizės procesai, PCE, modeliavimas, programa.

Kaunas, 2018. 30 p.

Santrauka

Tyrime parašyta programa, pagal kinetinį modelį apskaičiuojanti perchloretileno katalizės procesus, vykstančius ant oksidinių katalizatorių paviršiaus. Išanalizuoti ir naudojami įvairūs mechanizmai skaičiavimams gauti. Parašyta programa turi vartotojui draugišką grafinę sąsają. Naudojant parašytą programą, atliekami modeliavimo eksperimentai, palyginami teoriniai ir praktiniai rezultatai:

1. teoriniai skaičiavimai atitinka praktiškai gautus rezultatus;
2. pastebimas toks pat adsorbcijos greičio pokytis teoriniuose ir praktiniame skaičiavimuose;
3. vandens kiekis turi mažą įtaką pašalintam PCE kiekiui;
4. PCE pašalinama daugiau, kai eksperimentas vykdomas ilgesnį laiką, išlaikant tokias pat galutines temperatūras.

Valiuškis Andrius. Software programming for perchlorethylene catalysis process model kinetic calculations. Master's Final Degree Project / supervisor Dr. Habil. Arvidas Galdikas, Mathematics and Natural Sciences, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Technologies sciences (F), Material technologies (F03)

Keywords: catalysis processes, PCE, perchlorethylene, catalysis models, software.

Kaunas, 2018. 30 pages.

Summary

The study describes a program based on the kinetic model of perchlorethylene catalytic processes taking place on the surface of oxide catalysts. Various mechanisms were analyzed and used for obtaining calculations. The written program has a user-friendly graphical interface. Using the written program, simulation experiments are performed, the theoretical and practical results are compared:

1. theoretical calculations correspond to the results obtained practically;
2. the same adsorption rate change is observed in theoretical and practical calculations;
3. water content has a small effect on the amount of PCE removed;
4. more PCE is eliminated when the experiment lasts for a longer time, while maintaining the same final temperatures.



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas
Andrius Valiuškis

Kompiuterinės programos kūrimas perchloretileno katalizės procesų kinetikos modeliavimui

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Andriaus Valiuškio, baigiamasis projektas tema „Kompiuterinės programos kūrimas perchloretileno katalizės procesų kinetikos modeliavimui“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1 pav. Perchloretileno struktūra	6
2 pav. Programos ekrano nuotrauka	16
3 pav. Koeficientų bei pradinių verčių įvedimas.....	17
4 pav. Skaičiavimai su kintančiais koeficientais.....	17
5 pav. Skaičiavimai su skirtingais difuzijos koeficientais.....	18
6 pav. Deguonies koncentracijos aplinkoje ir ant katalizatoriaus pirmo sluoksnio palyginimas..	18
7 pav. Kreivių įkėlimas iš tekstinio failo.....	19
8 pav. Perkelti duomenys į Microsoft Excel programą.....	19
9 pav. Pagrindinių medžiagų koncentracijos priklausomybė nuo temperatūros, palyginus su eksperimento rezultatais	20
10 pav. Pašalinto PCE kiekio priklausomybė nuo temperatūros, palyginimas su eksperimento rezultatais	21
11 pav. Deguonies adsorbcijos ant katalizatoriaus greičio priklausomybė nuo temperatūros.....	21
12 pav. Deguonies kiekio aplinkoje bei katalizatoriuje, adsorbcijos greičio priklausomybė nuo temperatūros	22
13 pav. Suomijos mokslininkų gautas deguonies adsorbcijos ant katalizatoriaus greičio pokyčio grafikas.....	23
14 pav. PCE kiekio priklausomybė nuo temperatūros, esant skirtingiems difuzijos koeficientams. Eksperimento kreivė palyginimui (PCE (e)).....	24
15 pav. Deguonies kiekio ant pirmo sluoksnio priklausomybė nuo temperatūros, esant skirtingoms difuzijos koeficiento vertėms	25
16 pav. Deguonies adsorbcijos greičio priklausomybė nuo temperatūros, esant skirtingoms difuzijos koeficiento vertėms	25
17 pav. Pašalinto PCE kiekio priklausomybė nuo difuzijos koeficiento	26
18 pav. Deguonies aplinkoje bei katalizatoriuje priklausomybė nuo difuzijos koeficiento.....	26
19 pav. Eksperimento atlikimo laikas, norint pašalinti 80% PCE kiekio iš aplinkos, su skirtingais difuzijos koeficientais	27
20 pav. Pašalinto PCE kiekio priklausomybė nuo temperatūros su skirtingomis aktyvacijos energijomis	27
21 pav. Pašalinto PCE kiekio priklausomybė nuo aktyvacijos energijos, kai temperatūra pasiekia 1000 K.....	28
22 pav. Pašalinto PCE kiekio priklausomybė nuo temperatūros, esant skirtingiems pradiniam vandens kiekiams	29

23 pav. Suomių eksperimente pašalinto PCE kiekio priklausomybė nuo pradinio vandens kiekio. PCE pašalintas kiekis žymimas užpildytu rombu. ²⁴	29
24 pav. Pašalinto PCE kiekio priklausomybė nuo temperatūros, esant skirtingoms temperatūrų augimo vertėms	30
25 pav. Adsorbuotos deguonies priklausomybė nuo temperatūros, esant skirtingoms temperatūrų augimo vertėms	30

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1 lentelė. Skaičiavimuose naudotos koeficientų vertės	20
---	----

TURINYS

Turinys	4
1. Įvadas	5
2. Literatūros apžvalga	6
2.1. Perchloretilenas	6
2.1.1. Panaudojimas	6
2.1.2. Sveikatos poveikis.....	6
2.1.3. Aplinkos tarša.....	7
2.2. Katalizė.....	7
2.2.1. Katalizės mechanizmas	8
2.2.2. Katalizatoriai	9
2.3. Adsorbcija.....	9
2.4. Veikiančių masių dėsnis	10
2.5. Arenijaus lygtis.....	11
3. Darbo metodai.....	11
3.1. Perchloretileno Katalizė	13
3.2. Deguonies adsorbcija ant katalizatoriaus	13
3.3. Veikiančių masių dėsnis	14
4. Rezultatai.....	16
4.1. Programa.....	16
4.2. Palyginimas su eksperimentu	20
4.3. Skirtingi difuzijos koeficientai	23
4.4. Skirtinga aktyvacijos energija	27
4.5. Vandens kiekio įtaka PCE dujų pašalinimui	29
4.6. Temperatūros pokyčio įtaka	30
5. Išvados.....	32
6. Literatūros sąrašas	33

1. ĮVADAS

Perchlortilenas (kitai vadinamas kaip tetrachlortilenas arba sutrumpintai - PCE) – plačiai naudojamas pramonėje nuo 1930 m. Pagrindė skirtas sauso valymo, nuriebalavimo procedūrose, vaistų ir dažų gamyboje.^{1,2} Tai pavojingiausia medžiaga iš chlorinėtų hidrokarboninių medžiagų šeimos, slopinanti centrinę nervų sistemą, pažeidžianti kepenų ir širdies veiklą.^{3,4} 1961-1980 metų periode Londono mokslininkams buvo pranešta apie 384 apsinuodijamus šios šeimos medžiagomis. 17 iš šių atvejų buvo mirtinos.⁴ Darbuotojuose, tinkamai neapsaugotuose nuo perchloretileno aptikta ankstyvų DNR pažeidimų.⁵

Perchlortilenas yra labai efektyvus ir pigus riebalų skaidiklis ir neatsižvelgiant į pavojus, plačiai naudojamas sauso valymo pramonėje. Ši medžiaga stabili, inertinė, nesugadina valomos medžiagos.³ Dėl savo savybių šios medžiagos panaudojimas tolimiausioje ateityje nesumažės, ypač dėl trečiojo pasaulio šalių silpnesnės darbuotojų sveikatos kontrolės.⁶ Kalifornijoje ši medžiaga bus uždrausta pramonėje jau 2023 metais, tačiau tai nesustabdys jos naudojimo kitur.⁷

Apsaugoti darbuotojus nuo šios medžiagos pagrindė naudojami respiratoriai, akiniai, pirštinės, kaukės, specializuota apranga bei batai. Ši įranga darbuotojams yra nepatogi, nepraktiška ir dėl šių priežasčių dažnai vengiama, naudojama tik nelaimingo atsitikimo arba gedimo atveju.⁸

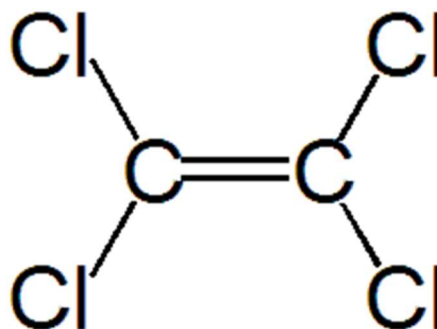
Šios medžiagos išmetimas į aplinką apribojamas. Efektyviausias perchloretileno pašalinimo metodas yra katalitinis dujų nuotėkio srautų oksidavimas. Šio darbo tikslas – sukurti matematinį modelį ir parašyti kompiuterinę programą perchloretileno katalizės procesų modeliavimui. Uždaviniai:

1. išanalizuoti perchloretileno katalizės procesų oksidinių katalizatorių paviršiuose mechanizmus ir kinetiką;
2. sukurti matematinį modelį, panaudojant kinetinių lygčių metodą perchloretileno katalizės procesų kinetikai skaičiuoti ir modeliuoti;
3. pagal sukurtą matematinį modelį parašyti vartotojui draugišką kompiuterinę programą modeliuoti perchloretileno katalizės procesų kinetiką;
4. atlikti pirminius perchloretileno katalizės procesų kinetikos modeliavimo eksperimentus, palyginti teorinius ir eksperimentinius rezultatus.

2. LITERATŪROS APŽVALGA

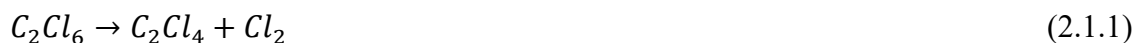
2.1. PERCHLORETILENAS

Perchloretilenas (PCE), dar žinomas kaip tetrachloretilenas, klasifikuojamas kaip organinis chlorinas. Šios medžiagos cheminė formulė – $Cl_2C = CCl_2$. Tai bespalvis nedegus skystis, plačiai naudojamas sausam tekstilės ir kitų medžiagų valyme, neformaliai vadinamas sauso valymo skysčiu. Tirpsta ties $-19^{\circ}C$, verda $121^{\circ}C$ temperatūroje. Medžiagos tankis – $1,622\text{ g/cm}^3$. Skleidžia saldų aromata, kai jo koncentracija yra didesnė nei 1 dalelė per milijoną (1 ppm).



1 pav. Perchloretileno struktūra

Pirmą kartą perchloretilenas buvo sintezuotas Maiklo Faradėjaus 1821 metais, panaudojus terminį dekompozicijos metodą heksachloretilenui.⁹ Šio bandymo formulė:



Didžioji dauguma perchloretileno pagaminama aukštos temperatūros lengvų hidrokarbonatų chloravimo metodu, labai panašiu į Faradėjaus metodą. Kiti metodai papildomai naudoja katalizatorius arba anglies aktyvatorius.⁹ 1973 metais Jungtinėse Amerikos Valstijose šios medžiagos pagaminta 320000 tonų ir 1993 metais sumažėjo iki 123000 tonų.¹⁰

2.1.1. PANAUDOJIMAS

Perchloretilenas yra puikus organinių medžiagų tirpiklis. Dėl šios priežasties jis yra plačiai naudojamas sauso valymo pramonėje, automobilių detalių nuriebalavime, kituose metalo pramonėse. Parduotuvėse esančiuose prekėse, šios medžiagos galima rasti dažų valikliuose, skalbimo priemonėse. Prieš šimtmetį buvo naudojama trichiurozės gydymui.¹¹

2.1.2. SVEIKATOS POVEIKIS

PCE klasifikuojamas kaip 2A grupės karcinogenas, sukiantis pavojų žmogui susidaryti vėžio ląstelėms. Patekus ant odos, PCE agresyviai pašalina esančius riebalus, sukeldamas niežulį bei kitus nemalonius pojūčius.^{10, 12} Šios medžiagos panaudojimas Kalifornijoje bus visiškai uždraustas nuo 2023m.⁷ Europoje šios medžiagos panaudojimas apribotas, maksimalus poveikis – 20 ppm per valandą standartinei darbo dienai, 40 ppm per 15 minučių laiko tarpą.

Didesnėje nei $315^{\circ}C$ temperatūroje, PCE oksiduojasi į fosgeną, ypač nuodingas dujas.¹⁰

Perchloretileno šalutiniai poveikiai žmogaus sveikatai stebimi ilgą laiką. Tyrimai, atlikti žmogui, atskleidžia didesnę riziką:^{3, 4, 5, 10}

1. Centrinei nervų sistemai
2. Sąmonės praradimui
3. Mirties atvejui
4. Parkinsono ligai
5. Vėžio susidarymui
6. Kepenų ir širdies veiklos sutrikdymui
7. Regėjimo sutrikdymui
8. Naujagimio vystymuisi
9. DNR pažeidimui

2.1.3. APLINKOS TARŠA

Pasaulio sveikatos organizacijos (angl. World Health Organization) įvertinimu, apie 85% pagaminto perchloretileno yra pašalinami į atmosferą. Manoma, kad PCE gyvavimo laikas pietų pusrutulio atmosferoje yra apie 2 mėnesiai, o šiaurės pusrutulyje - apie 5-6 mėnesius. Spėjama, kad tik 15% produkcijos apdirbama, sumažinant riziką aplinkos taršai.¹³

2.2. KATALIZĖ

Katalizė – tai cheminės reakcijos greičio padidėjimas dėl dalyvaujančio katalizatoriaus. Esant katalizatoriui, reakcijos įvyksta greičiau ir joms reikia mažesnės aktyvacijos energijos. Greitinant reakcijas, katalizatorius nesunaudojamas, nes įvyksta atgalinės reakcijos, gražinančios katalizatoriaus elementą, todėl jo užtenka ilgam laiko tarpui. Katalizės efektas priklauso nuo pašalinių poveikių, pagrinde inhibitorių (neigiamieji katalizatoriai), kurie slopina reakcijos greitį ir padidina aktyvacijos energiją. Ilgaamžiškumui turi įtakos ir deaktyvatoriai, kurie neleidžia katalizatoriuje užbaigti atgalinės reakcijos ir pasisavina katalizatoriaus elementą. Norint turėti ilgaamžišką katalizatorių – privaloma pašalinti deaktyvatoriaus savybių turinčius elementus iš aplinkos.

Pačių svarbiausių chemikalų gamyboje yra naudojama katalizės reakcija. Katalizatoriai leidžia sumažinti gamybos kaštus, reakcijomis galima skirti mažiau energijos, tuo atveju taupomas kuras arba elektra. Šis procesas plačiai tyrinėjamas organinėje chemijoje bei medžiagų moksle. Vien katalizės procesai leidžia pagaminti naujus ir pigesnius cheminius produktus bei vaistus, be katalizatorių šie produktai būtų nepraktiški arba per brangūs. Jis yra svarbus aplinkotyroje dėl katalizatorių automobilyje bei kitose teršiančiuose įrenginiuose. Išmetamųjų dujų kiekis ženkliai

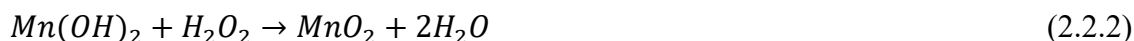
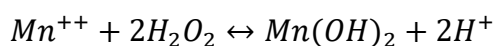
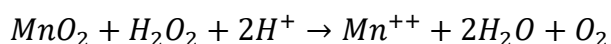
skiriasi tarp automobilio su katalizatoriumi ir be – šiame amžiuje jie patapo vieni iš svarbiausių automobilio dalių, kurie mažina automobilio skleidžiamą taršą.

Katalizatorius veikia suteikdamas reakcijai naują kelią, kuris reikalauja mažesnės energijos. Pavyzdžiui paimkime vandenilio peroksido reakciją įprastoje aplinkoje:^{14, 15}



Be katalizatoriaus, reakcija (2.2.1) vyksta lėtai, per parą įprastinėje kambario aplinkoje skyla tik iki 10% vandenilio peroksido. To priežastis – reakcijai neužtenka energijos – kambario temperatūra ir slėgis yra per maži, kad reakcija įvyktų pilnu greičiu.¹⁴

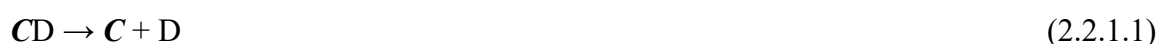
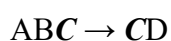
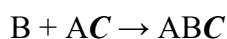
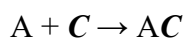
Reakcijai pagreitininti naudojamas manganio katalizatorius. Šią (2.2.1) lygtį išskaido į tris žingsnius, o šiems žingsniams reikia ženkliai mažesnės energijos, todėl įprastinėmis sąlygomis reakcija įvyksta pilnu greičiu ir energijos stoka nebėra pagrindinis faktorius, slopinantis reakcijos greitį. Reakcijos žingsniai:¹⁵



Naudojant šį katalizatorių, vandenilio peroksidas pilnai pašalinamas trumpiau nei per parą. Kitas pavyzdys – naudojamas *MnCl* katalizatorius ciklooktaninėje ir ciklookteninėje aplinkoje vandenilio peroksidą pašalina ypač greitai – trumpiau nei 20 minučių.¹⁴

2.2.1. KATALIZĖS MECHANIZMAS

Tipiškame katalizės mechanizme katalizatorius reaguoja su reagentais, sudarydami tarpines medžiagas ir galiausiai vykstant reakcijomis su kitais reagentais, katalizatorius regeneruojamas. Tai galime pastebėti 2.2.2 lygtyse. Įprastos katalitinės reakcijos pavyzdys:



A, B – pradiniai reagentai, C – naudojamas katalizatorius, D – galutinis produktas.

Kadangi katalizatorius šiose reakcijose grįžta į pradinę padėtį, jo užtenka mažo kiekio, kad įvyktų katalizės procesai. Praktiškai, kartais katalizatoriai reaguoja su pašaliniais elementais ir jie būna

deaktyvuojami. Norint to išvengti, naudojami katalizatoriai išrenkami tokie, kurie nereaguoja su deaktyvatoriniais elementais arba aplinka paruošiama taip, kad katalizatorius nedeaktyvuotųsi.

2.2.2. KATALIZATORIAI

Katalizatorių pasirinkimas yra labai platus, tačiau keletą jų galima išskirstyti į grupes, priklausomai nuo jų pradinės fazės ir reakcijos su aplinkoje esančiomis pašalinėmis medžiagomis arba deaktyvatoriais. Rūgštys naudojamos reakcijoms su vandeniu, įskaitant hidrolizės procesus. Kieti elementai, pavyzdžiui aliuminio oksidas ir kitų metalų oksidai, grafitas, nanodalelės yra katalitiškai aktyvūs. Katalizatoriai pagal savo tipus skirstomi į:^{16, 17}

1. Homogeninis (katalizatorius tos pačios fazės, kaip ir reaguojanti medžiaga)
2. Heterogeninis (katalizatorius kitos fazės, dažniausiai kietos)
3. Autokatalitinis (katalizatorius pasigamina reakcijos metu)

Perchloretileno reakcijose naudojami heterogeniniai katalizatoriai. Reakcijos metu jie patalpinami į oksidavimo krosnį. Katalizatorius yra kietos fazės, o perchloretileno fazė – dujinė, todėl katalizatorius vadinamas heterogeninis. Katalizatoriai turi aktyvius paviršius, kuriuose įvyksta katalizės reakcija. Kad ant paviršiaus įvyktų reakcija, pirmiausia turi difunduoti reakcijai reikalingi aktyvūs elementai. Šiuo atveju tai būtų deguonies atomai. Dažniausiai, heterogeniniai katalizatoriai yra padengti ant kitokios medžiagos paviršiaus, naudojamo kaip padėklu, tačiau šiame tyrime tirtas katalizatorius padėklo neturi – jis yra monolitinis. Kitais atvejais, ant padėklo nusodinamos tokios medžiagos, kaip platina, paladis, rodis, vanadžio oksidas ir t.t. Šios medžiagos ant padėklo sudaro saleles, kurios ženkliai padidina aktyvių elementų difuzijos greitį ant katalizatoriaus paviršiaus.¹⁷ Dėl šios priežasties, reakcija gali įvykti greičiau ir tokiu būdu padidinamas katalizatoriaus efektyvumas. Svarbu rasti tokią medžiagą, kuri ir sumažintų katalizatoriaus kaštus, nes praktiškai naudojamiems katalizatoriams tai yra viena iš svarbiausių problemų. Dažniausiai katalizatorių padėklai būna poriniai elementai, pavyzdžiui: aliuminio oksidas, ceolitai, silicio dioksidas, titano dioksidas, kalcio karbonatas ir kiti, ant šių elementų lengviau susidaro salelės, kurios padidina aktyvių taškų plotą.^{16, 17}

2.3. ADSORBCIJA

Adsorbcija – tai atomų, jonų ir molekulių adhezija. Adhezija vadinama jonų, atomų arba molekulių polinkis sukibti. Adsorbcijos proceso metu, taikyns apkimba kito elemento sluoksniu. Šis procesas yra medžiagų paviršių reiškinys, todėl skiriasi nuo absorbcijos, kuri taikoma visam medžiagos tūriui. Desorbcija – priešingas veiksmas adsorbcijai.¹⁸

Panašiai kaip ir paviršiaus įtempis, adsorbcija įvyksta dėl paviršiaus energijų. Įprastai, vieno komponento sluoksnių augimo metu visas vakansijas užpildo tas pats komponentas. Paviršiuje esančios vakansijos užpildomos taip, kad įvyktų susijungimas per joninį, kovalentinį ar metalinį ryšį. Tačiau ne visada vakansijos užpildomos tokiu pat atomu, kaip ir sluoksniis. Auginant dviejų ar daugiau komponentų plonus sluoksnius, vakansijas gali užpildyti abiejų komponentų atomai.¹⁸ 2010m. duomenimis sukurta 15 skirtingų izoterminių modelių, skirtų apskaičiuoti adsorbcijai.¹⁹

Adsorbcija pastebima daugelyje natūralių, fizinių, biologinių ir cheminių sistemų. Plačiai naudojama industrijoje kaip aktyvintoji anglis, kuri naudojama dujų mišiniams skirstyti, angliavandeniliams atskirti, išvalyti vandenį.¹⁸

Eksperimentai rodo, kad katalitinės reakcijos greitis kyla didėjant temperatūrai. Modernios katalizės teorijos atsižvelgia į cheminės adsorbcijos svarbą heterogeninėje katalizėje. Cheminė adsorbcija įprastai laikoma negrįžtama, tačiau yra atvejų, kai vyksta ir desorbcija, o tai yra ypač svarbūs heterogeninės katalizės reakcijoms. Cheminė adsorbcija vyksta tik aktyviuosiuose centruose, todėl katalizatoriaus aktyvumas priklauso nuo šių centrų kiekio ploto vienetu ir jo pobūdžio.¹⁸

$Al_2O_3 - CeO_2$ katalizatoriuje ypač gerai adsorbuojama deguonis^{20, 21}. Tai lemia kūbinė katalizatoriaus struktūra. Dėl šios savybės, greitai sukaupiamas didelis deguonies kiekis katalizatoriaus paviršiuje. Vykstant reakcijai, perchloretilenas skaldomas žymiai greičiau, nes katalizatoriuje sukauptas deguonis yra vienas iš svarbiausių katalitinės reakcijos elementų, o jo koncentracija katalizatoriaus paviršiuje ženkliai didesnė.

2.4. VEIKIANČIŲ MASIŲ DĖSNIS

Veikiančių masių dėsnis sako, kad cheminių reakcijų greitis tiesiogiai priklauso nuo gautų produktų ir reaguojančių medžiagų santykio. Šis dėsnis nuspėja ir paaiškina tirpalų eigą dinaminėje pusiausvyroje.²²

Du svarbiausi šios lygties principai: nuspėjama reakcijos mišinio sudėtis priklauso nuo esamos mišinio sudėties, bei kinetiniai skaičiavimai, kurie priklauso nuo reakcijos greičio.

Iš esmės, pagal šį dėsnį apskaičiuojamas mišinio sudėties pokytis tarp dviejų skirtingų laiko tarpų, o skaičiavimai atliekami pasitelkiant kinetines cheminių reakcijų lygtis.

Šio darbo modelyje naudojamas veikiančių masių dėsnis kartu su Arenijaus lygtimi, kurių pagalba nuspėjama elementų koncentracija laiko bėgyje, esant kintamai temperatūrai.

2.5. ARENIJAUS LYGTIS

Arenijaus lygtis apibrėžia cheminės reakcijos greičio priklausomybę nuo temperatūros. Pirmą kartą pasiūlyta 1889 metais²³, šiuo metu yra labai svarbi ir plačiai naudojama apskaičiuoti cheminės reakcijos greičius bei aktyvacijos energijas. Ši lygtis naudojama modeliuoti įvairius skirtingus procesus, kurie priklauso nuo temperatūros, įskaitant ir difuzijos koeficiento kaitą. Arenijaus lygtis parodo reakcijos greičio konstantos priklausomybę nuo temperatūros, pre-eksponentinio faktoriaus, aktyvacijos energijos bei universalios dujų konstantos. Šią lygtį galima aprašyti ir su Boltsmano konstanta, tačiau aktyvacijos energijos matavimo vienetas turi būti toks pat, kaip ir Boltsmano ir temperatūros sandaugos matavimo vienetai. Arenijaus lygtis su dujų konstanta:²³

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.4.1.1)$$

k – cheminės reakcijos greičio konstanta, $\frac{(\text{mol/L})^2}{\text{s}}$

A – pre-eksponentinis faktorius, pastovus kiekvienai unikaliai reakcijai, $\frac{(\text{mol/L})^2}{\text{s}}$

E_a – reakcijos aktyvacijos energija, pastovi kiekvienai unikaliai reakcijai, $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$

R – universali dujų konstanta, $\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$

T – absoliuti temperatūra, K

3. DARBO METODAI

Matematinis modelis sukurtas pagal Suomijoje atliktą eksperimentą.²⁴ Tikslas – atkartoti eksperimentinius rezultatus. Modelis aprašomas atsižvelgiant į eksperimente naudojamas sąlygas.

Eksperimente temperatūra keliama 10°C kas minutę, nuo 100°C iki 750°C. Teoriniuose skaičiavimuose temperatūra konvertuojama į Kelvino matavimo vienetus, dėl patogesnio skaičiavimo Arenijaus lygtyse.

Naudojamas $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ mišinys, kuriame aliuminio oksidas sudaro 75% masės, o atitinkamai cerio oksidas – 25%.²⁴ Eksperimente jis naudojamas ne tik kaip katalizatorius, bet kaip ir padėklas formuoti salelinius katalizatorius, tačiau šiame modelyje aprašomi tik paprasti katalizatoriai, kuriame nesusidaro saleliniai paviršiai.

Įvertinamas ir dujų srautas, įeinantis ir išeinantis per oksidacijos krosnį, kuris naudojamas eksperimento metu.

Elementų koncentracijos buvo sunormuotos bei žymimos šiais simboliais:

$$c_1 = c_{CO_2}, c_2 = c_{H_2O}, c_3 = c_{HCl}, c_4 = c_{PCE}, c_5 = c_{H_2}, c_6 = c_{O_2}, c_7 = c_{Cl_2}.$$

Anglies dioksido, vandens, druskos rūgštis ir PCE pradinės ir laike kintančios koncentracijos eksperimento metu buvo žinomos, tačiau vandenilio, deguonies ir chloro dujų analizatorius negalėjo išmatuoti. Pradinės koncentracijos visų medžiagų buvo normuotos atsižvelgiant į dujų sraute judančiu oru, kurio yra didžioji dalis. Kitų medžiagų – šimtai milijono dalių, o vandens – 1,5%. Vandenilio, deguonies ir chloro koncentracijos buvo paimtos atsižvelgiant į oro sudėtį: $c_{5(0)} = 0,5 \cdot 10^{-6}, c_{6(0)} = 230100 \cdot 10^{-6}, c_{7(0)} = 0$.

Eksperimento rezultatų pradinės koncentracijos sunormuotos pagal šias formules:

$$c_{1(0)} = \frac{c_{1(0)}(ppm)}{\sum_{i=1}^7 c_i} = \frac{400(ppm)}{246005,11(ppm)} = 1,625982 \cdot 10^{-3}; \quad (CO_2)$$

$$c_{2(0)} = \frac{c_{2(0)}(ppm)}{\sum_{i=1}^7 c_i} = \frac{15000(ppm)}{246005,11(ppm)} = 6,0974343 \cdot 10^{-2}; \quad (H_2O)$$

$$c_{3(0)} = \frac{c_{3(0)}(ppm)}{\sum_{i=1}^7 c_i} = \frac{4,61(ppm)}{246005,11(ppm)} = 1,8739 \cdot 10^{-5}; \quad (HCl)$$

$$c_{4(0)} = \frac{c_{4(0)}(ppm)}{\sum_{i=1}^7 c_i} = \frac{500(ppm)}{246005,11(ppm)} = 2,032478 \cdot 10^{-3}; \quad (C_2Cl_4 / PCE)$$

$$c_{5(0)} = \frac{c_{5(0)}(ppm)}{\sum_{i=1}^7 c_i} = \frac{0,5(ppm)}{246005,11(ppm)} = 2,032478 \cdot 10^{-6}; \quad (H_2)$$

$$c_{6(0)} = \frac{c_{6(0)}(ppm)}{\sum_{i=1}^7 c_i} = \frac{230100(ppm)}{246005,11(ppm)} = 9,35346424 \cdot 10^{-1}; \quad (O_2)$$

$$c_{7(0)} = \frac{c_{7(0)}(ppm)}{\sum_{i=1}^7 c_i} = 0; \quad (Cl_2) \quad (3.1)$$

ppm – milijoninės dalelės (angl. parts per million)

Susumavus visas koncentracijas gauname 1, tad galima laikyti, kad koncentracija tuo pačiu parodo ir procentinę elemento dalį.

Tolimesniuose skaičiavimuose visur bus naudojami tie patys koncentracijų pavadinimai bei skaičiai, o jų vienetai – santykiniai vienetai, nebent parašyta kitaip.

3.1. PERCHLORETIENO KATALIZĖ

Pasirinktas aliuminio oksido, legiruoto cerio oksidu katalizatorius pasižymi labai paklausiomis savybėmis šiam eksperimentui: atsparus deaktivacijai nuo chloro elementų, turi aukštą selektyvumą CO_2 bei HCl molekulėmis, bei lengvai adsorbuoja deguonį iš aplinkos.

Katalizės procesų metu, iš perchloretileno gaunamas galutinis produktas – vandenilio chloridas. Norint, kad šie procesai įvyktų, reikia turėti pakankamai deguonies ir vandenilio aplinkoje. Pagrindinė, suglausta cheminė reakcija vykstanti eksperimento metu:



Šią lygtį galime išskaidyti į tris paprastesnes lygtis:



Perchloretilenas reaguoja su deguonimi, sudarydamas galutinį produktą – anglies dioksidą, ir tarpinį produktą – chloro dujas. Pagrindinis katalizės produktas – druskos rūgštis (HCl), susidaro reaguojant chloro dujoms su vandenilio dujomis.

Norint, kad susidarytų vandenilio chloridas, cheminės reakcijos reikalauja vandenilio dujų. Eksperimento metu vandenilio dujos gaunamos iš dujų srauto. Jeigu trūktų vandenilio – formuotųsi dar kenksmingesnės medžiagos nei perchloretilenas – chloro dujos bei fosgenas.

3.1.2 reakcija vyksta aplinkoje bei ant katalizatoriaus paviršiaus pirmojo sluoksnio. 3.1.3 bei 3.1.4 reakcijos vyksta tik aplinkoje. Sekančiuose lygtyse, 3.1.2 reakcija, kuri vyksta aplinkoje bus vadinama kaip pirma reakcija, 3.1.3 kaip antra, 3.1.4 kaip trečia, 3.1.4 grįžtama reakcija kaip ketvirta, o 3.1.2 reakcija vykstanti ant katalizatoriaus – kaip penkta reakcija.

3.2. DEGUONIES ADSORBCIJA ANT KATALIZATORIAUS

Aliuminio oksido, legiruoto cerio oksidu, katalizatorius adsorbuoja ypač mažai akmens anglies dvideginio bei vandenilio chlorido molekulių, tad į jų adsorbuojamus kiekius nėra atsižvelgiama. Iš aplinkos adsorbuojama tik ant pirmojo katalizatoriaus sluoksnio, kuriame deguonis difunduoja į keturis papildomus sluoksnius.

Difuzijos koeficientas apskaičiuojamas pagal Arenijaus lygtį:

$$D = D_0 e^{\frac{-Q_D}{RT}} \quad (3.2.1)$$

D – difuzijos koeficientas, $\frac{(\text{mol/L})^2}{\text{s}}$

D_0 – maksimalus difuzijos koeficientas, $\frac{(\text{mol/L})^2}{\text{s}}$

Q_D – aktyvacijos energija difuzijai, $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$

R – universali dujų konstanta, $\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$

T – temperatūra Kelvinais, K

Adsorbuojamas deguonies (dc_{6a}) kiekis apskaičiuojamas pasinaudojant šia lygtimi:

$$dc_{6a} = D(c_6 - c_{6[1]})dt \quad (3.2.2)$$

Papildomuose sluoksniuose ($i = 2; 3; 4; 5$) difunduotas deguonies kiekis ($dc_{d[i]}$) apskaičiuojamas pagal šią lygtį:

$$dc_{d[i]} = D(c_{6[i-1]} + c_{6[i+1]} + 2c_{6[i]})dt \quad (3.2.3)$$

c_6 – aplinkoje esančio deguonies koncentracija

$c_{6[i]}$ – katalizatoriuje adsorbuota deguonies koncentracija, skaičius i nurodo katalizatoriaus paviršiaus sluoksnį

3.3. VEIKIANČIŲ MASIŲ DĖSNIS

Aukščiau esamoms lygtims reikia aprašyti veikiančių masių dėsnio lygtis:

$$\frac{dc_1}{dt} = 2k_1c_4c_6^2;$$

$$\frac{dc_2}{dt} = 2k_3c_6c_5^2 - 2k_4c_2^2;$$

$$\frac{dc_3}{dt} = 2k_2c_7c_5;$$

$$\frac{dc_4}{dt} = -k_1c_4c_6^2;$$

$$\frac{dc_5}{dt} = -k_2c_7c_5 - 2k_3c_6c_5^2 + 2k_4c_2^2;$$

$$\frac{dc_6}{dt} = -2k_1c_4c_6^2 - 2k_3c_6c_5^2 + 2k_4c_2^2;$$

$$\frac{dc_7}{dt} = 2k_1c_4c_6^2 - k_2c_7c_5; \quad (3.3.1)$$

Šios lygtys parodo, koks bus koncentracijų pokytis per laiko tarpą dt , ir kokios kitos reakcijos jas įtakoja. Pvz. deguonies (c_6) koncentracija priklauso nuo pirmos (3.1.2 lygties aplinkoje), trečios (3.1.4 lygties) bei ketvirtos (3.1.4 grįžtamos) lygties.

Lygtyse $k_i = 1,2,3,4,5$ – reakcijos greičio konstantos, aprašomos Arenijaus (2.4.1.1) lygtimi. Jos kinta, kintant temperatūrai, todėl apskaičiuojamos kiekvieną temperatūros pokytį iš naujo.

Liko apskaičiuoti chemines reakcijas ant katalizatoriaus, tai atliksime šiomis lygtimis:

$$\begin{aligned}\frac{dc_{1k}}{dt} &= 2k_5c_4c_{6[1]}^2; \\ \frac{dc_{4k}}{dt} &= -k_5c_4c_{6[1]}^2; \\ \frac{dc_{6[1]}}{dt} &= -2k_5c_4c_{6[1]}^2; \\ \frac{dc_{7k}}{dt} &= 2k_5c_4c_{6[1]}^2;\end{aligned}\tag{3.3.2}$$

Reaktoriuje teka nuolatinis dujų srautas, todėl į tai reikia atsižvelgti lygtyse naudojant įeinančio (I_1) ir išeinančio (I_2) srauto greičius. Dujų srautai yra lygūs, nes reaktoriuje palaikomas pastovus slėgis. Atsižvelgiant į dujų srautą ir pasinaudojant aukščiau aprašytais lygtimis, medžiagų koncentracijos laiko momentu (praėjus laikui dt) apskaičiuojamos:

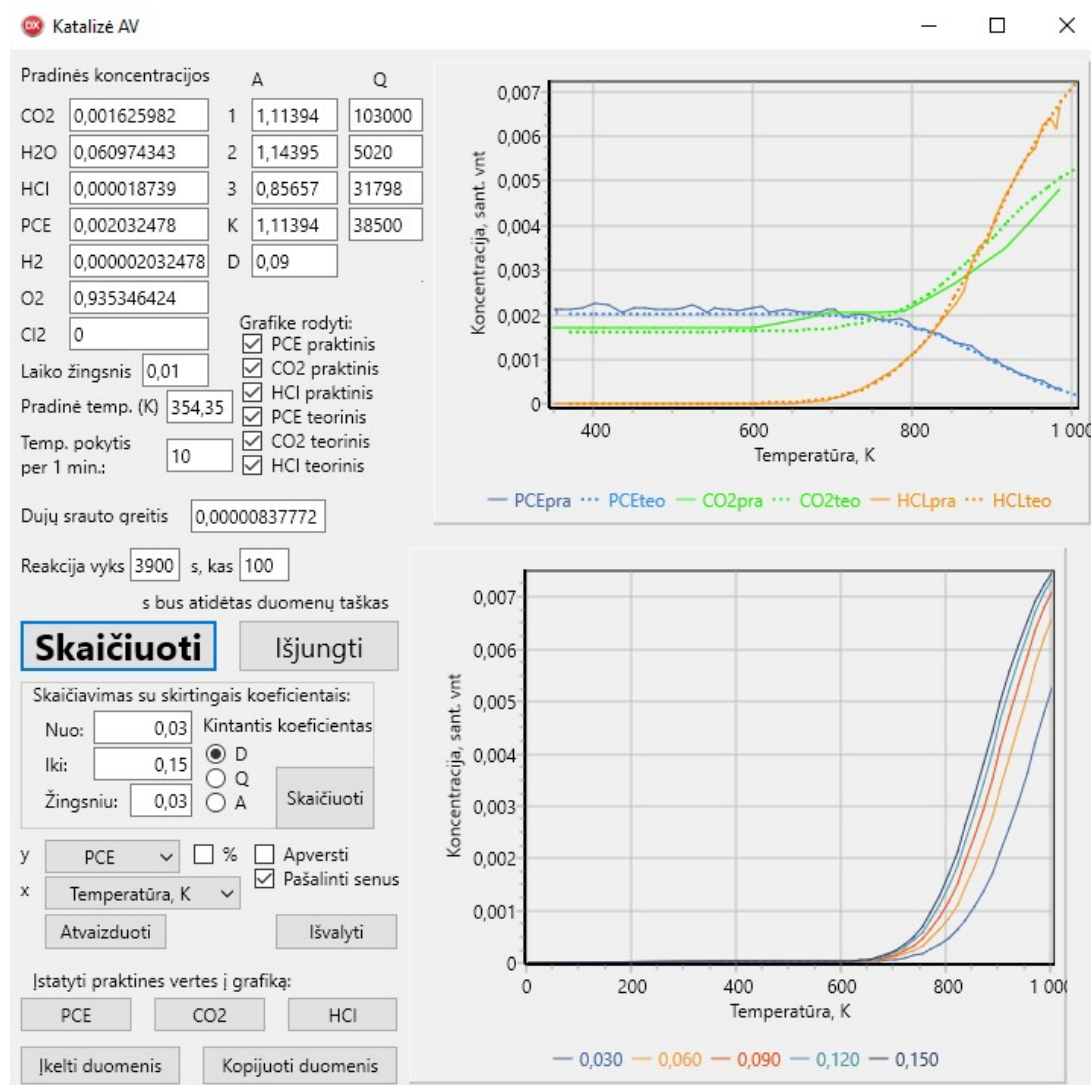
$$\begin{aligned}c_{1(i+1)} &= c_{1(i)} + dc_{1(i)} + dc_{1k(i)} = c_{1(i)} + (2k_1c_{4(i)}c_{6(i)}^2 + 2k_5c_4c_{6[1]}^2 + Ic_{1(0)} - Ic_{1(i)})dt; \\ c_{2(i+1)} &= c_{2(i)} + dc_{2(i)} = c_{2(i)} + (2k_3c_{5(i)}^2c_{6(i)} - 2k_4c_{2(i)}^2 + Ic_{2(0)} - Ic_{2(i)})dt; \\ c_{3(i+1)} &= c_{3(i)} + dc_{3(i)} = c_{3(i)} + (2k_2c_{7(i)}c_{5(i)} + Ic_{3(0)} - Ic_{3(i)})dt; \\ c_{4(i+1)} &= c_{4(i)} + dc_{4(i)} + dc_{4k(i)} = c_{4(i)} + (-k_1c_{4(i)}c_{6(i)}^2 - k_5c_4c_{6[1]}^2 + Ic_{4(0)} - Ic_{4(i)})dt; \\ c_{5(i+1)} &= c_{5(i)} + dc_{5(i)} = c_{5(i)} + (-k_2c_{7(i)}c_{5(i)} - 2k_3c_{5(i)}^2c_{6(i)} + 2k_4c_{2(i)}^2 + Ic_{5(0)} - Ic_{5(i)})dt; \\ c_{6(i+1)} &= c_{6(i)} + dc_{6(i)} = c_{6(i)} + (-4k_1c_{4(i)}c_{6(i)}^2 - k_3c_{5(i)}^2c_{6(i)} + k_4c_{2(i)}^2 + Ic_{6(0)} - Ic_{6(i)})dt; \\ c_{6[1](i+1)} &= c_{6[1](i)} + dc_{6[1](i)} = c_{6[1](i)} + (-2k_5c_4c_{6[1]}^2)dt; \\ c_{7(i+1)} &= c_{7(i)} + dc_{7(i)} + dc_{7k(i)} = c_{7(i)} + (2k_1c_{4(i)}c_{6(i)}^2 - k_2c_{7(i)}c_{5(i)} + 2k_5c_4c_{6[1]}^2 + Ic_{7(0)} - \\ &Ic_{7(i)})dt;\end{aligned}\tag{3.3.3}$$

4. REZULTATAI

4.1. PROGRAMA

Rezultatuose esantys skaičiavimai atlikti su programa (pav. 2), parašyta Delphi programavimo kalba. Programos kodas susidaro iš 561 eilučių. Reikalingas tik vienas .exe failas norint paleisti programą, kuris užima apie 10 MB. Minimalūs reikalavimai yra labai maži, pakanka kompiuterio su Windows operacinę sistemą, kuri palaiko 32bit. programas. Skaičiavimo greitis priklauso nuo vieno branduolio greičio, programa neoptimizuota veikti su daugiau nei vienu branduoliu.

Programos grafinė sąsaja sukurta paprasta – tai leidžia bet kokiam vartotojui greitai perprasti programos valdymą bei leisti atlikti skaičiavimus pačiam.



2 pav. Programos ekrano nuotrauka

Programoje galima lengvai pakeisti pradinius medžiagų kiekius, kiekvienos lygties pre-eksponentinį faktorių, aktyvacijos energiją bei difuzijos koeficientą. Šiuo metu įvestos koeficientų vertės prilygsta eksperimentui.

Pradinės koncentracijos		A	Q
CO2	0,001625982	1	1,11394
H2O	0,060974343	2	1,14395
HCl	0,000018739	3	0,85657
PCE	0,002032478	K	1,11394
H2	0,000002032478	D	0,09
O2	0,935346424		
Cl2	0		

Laiko žingsnis: 0,01

Pradinė temp. (K): 354,35

Temp. pokytis per 1 min.: 10

Dujų srauto greitis: 0,00000837772

Reakcija vyks 3900 s, kas 100 s bus atidėtas duomenų taškas

Grafike rodyti:

- PCE praktinis
- CO2 praktinis
- HCl praktinis
- PCE teorinis
- CO2 teorinis
- HCl teorinis

Pradinės koncentracijos įvedamos šalia jiems priskirto elemento eilutės, pre-eksponentiniai faktoriai bei aktyvacijos energijos prie atitinkamos lygties skaičiaus (šiuo atveju, eilutėje, pažymėtoje 1 ir stulpelyje A įvedamas pirmos lygties pre-eksponentinis faktorius, o eilutėje K bei stulpelyje Q įvedamas ant katalizatoriaus vykstančios lygties aktyvacijos energijos koeficientas).

Laiko žingsnis nurodo dt dydį, šiuo atveju 0,01 reiškia, kad prireiks 100 skaičiavimų, apskaičiuoti kaip kis koncentracijos per vieną sekundę. Mažinant šį skaičių galima gauti tikslesnius skaičiavimus.

3 pav. Koeficientų bei pradinių verčių įvedimas

Keisdami pradinę temperatūrą, galime pamatyti kokią įtaką koncentracijų pokyčiams turi neigiama ar aukšta pradinė temperatūra.

Skaičiavimas su skirtingais koeficientais:

Nuo: 0,03 Kintantis koeficientas

Iki: 0,15 D Q A

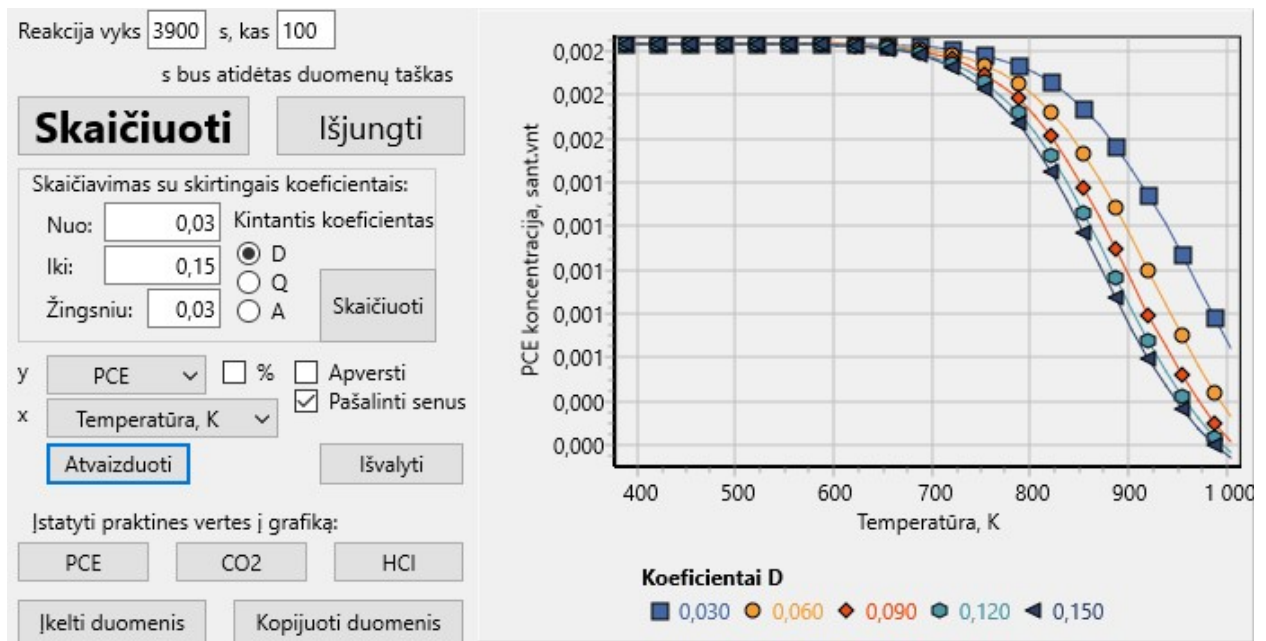
Žingsniu: 0,03

y: PCE % Apversti

x: Temperatūra, K Pašalinti senus

Skaičiavimai su kintančiais koeficientais atliekami šioje srityje. Galima pasirinkti kintančius koeficientus tik lygčiai ant katalizatoriaus. Įvedus savo pasirinktas ribas (šiuo atveju skaičiuojami šie skirtingi difuzijos koeficientai: 0,03; 0,06; 0,09; 0,12; 0,15) ir paspaudžius mygtuką „Skaičiuoti“ programa apskaičiuoja koncentracijų pokyčius su skirtingais koeficientais ir atvaizduoja šalia esančioje grafoje (pav. 5)

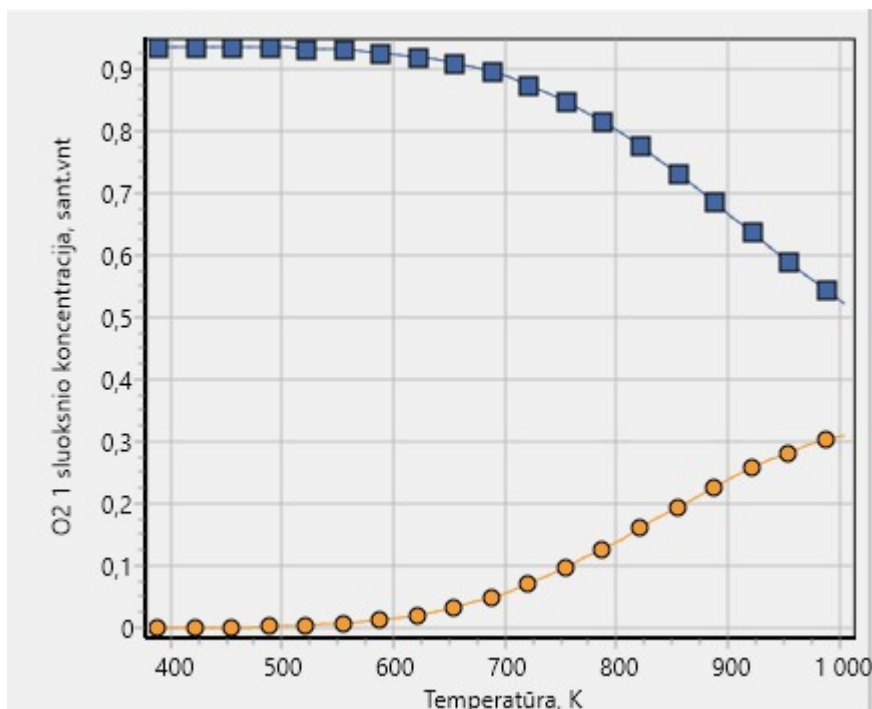
4 pav. Skaičiavimai su kintančiais koeficientais



5 pav. Skaičiavimai su skirtingais difuzijos koeficientais

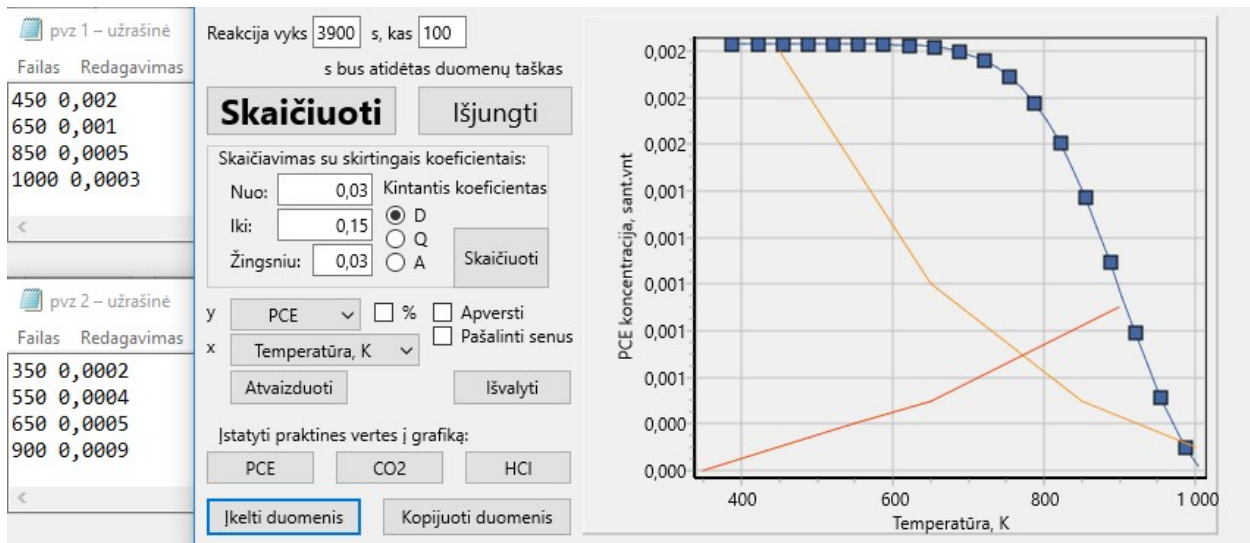
Paspaudus mygtuką atvaizduoti (pav. 5), programa automatiškai sugeneruoja kreives iš visų skaičiavimų, šiuo atveju skaičiavime su penkiais skirtingais difuzijos koeficientais ir atitinkamai matome PCE kiekį grafike. Galima keisti X ir Y ašis į temperatūros, norimos medžiagos koncentracijos bei ant katalizatoriaus paviršiaus nusėdusio deguonies koncentracijos vertes.

Ši funkcija leidžia akimirksniu matyti keičiamų koeficientų įtaką galutinėmis koncentracijomis, jas lengvai palyginti su kitomis koeficientų vertėmis.



6 pav. Deguonies koncentracijos aplinkoje ir ant katalizatoriaus pirmo sluosnio palyginimas

Papildomai, spausdami mygtuką „įkelti duomenis“, mes galime į programą įkelti savo norimą kreivę iš tekstinio failo.



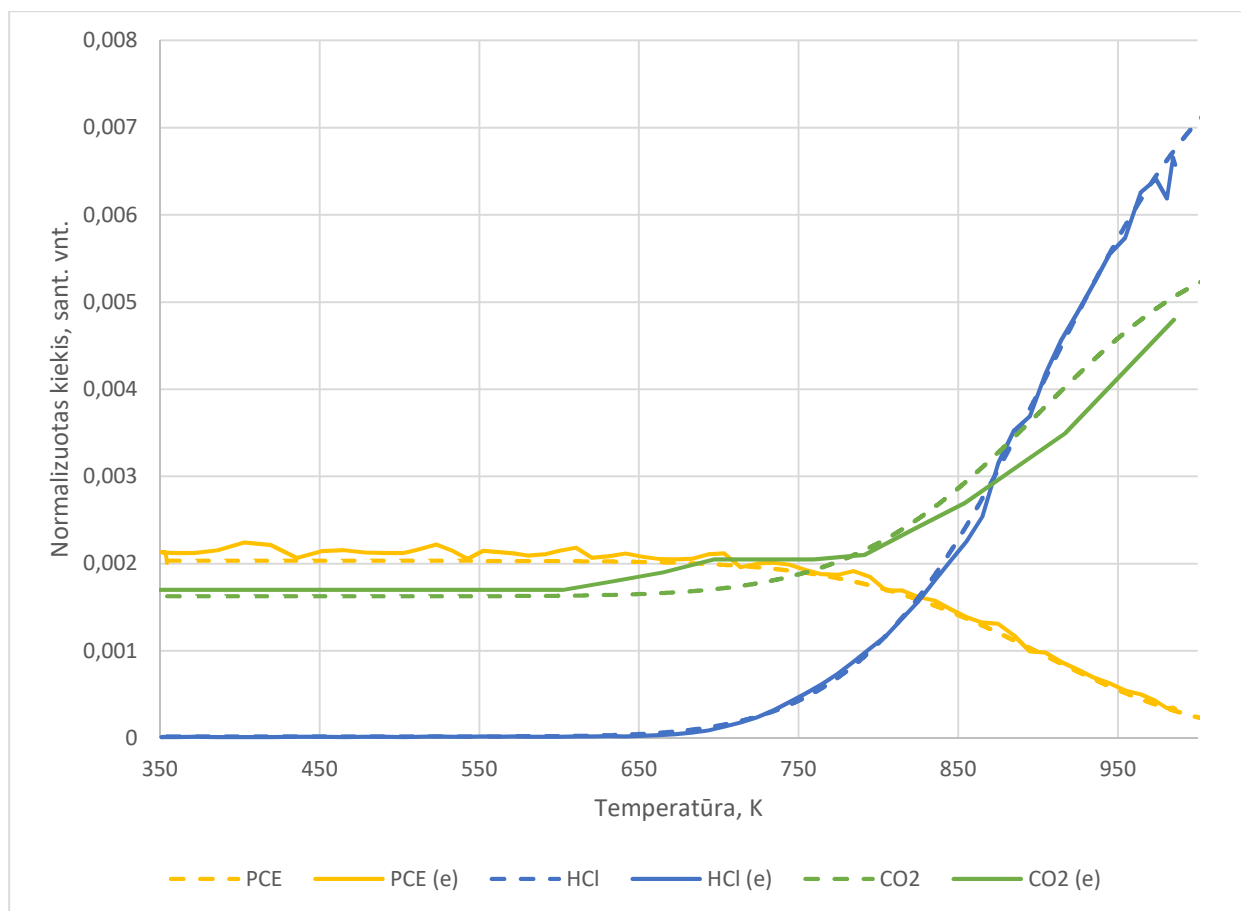
7 pav. Kreivių įkėlimas iš tekstinio failo

Pav. 7 matome, kaip turi atrodyti tekstinio failo struktūra. Kairėje pusėje – x ašis, o dešinėje pusėje – y ašis. Šiuo atveju, tekstiniam faile x ašyje suvedėme temperatūrą, o y ašyje – koncentracijas. Būtinai tarpas tarp vienetų. Grafike matome įkeltas kreives iš tekstinių failų. Paspaudus mygtuką „Kopijuoti duomenis“, apskaičiuotus duomenis galime įsikelti į savo mėgstamą skaičiuoklę, kaip pvz. Microsoft Excel (pav. 8).

Temp.	CO2	H2O	HCl	PCE	H2	O2	Cl2	O2[1]	O2[2]	O2[3]	Dkof	Akof	Q
371,02	0,001626	0,060958	1,87E-05	0,002032	3,56E-05	0,935336	0	2,68E-05	0	0	0,09	1,11394	38500
387,68	0,001626	0,060931	1,87E-05	0,002032	8,89E-05	0,935316	0	7,37E-05	3E-09	0	0,09	1,11394	38500
404,35	0,001626	0,06089	1,87E-05	0,002032	0,00017	0,935279	1E-09	0,000152	1,2E-08	0	0,09	1,11394	38500
421,01	0,001626	0,06083	1,87E-05	0,002032	0,00029	0,935213	2E-09	0,000277	4,1E-08	0	0,09	1,11394	38500
437,68	0,001626	0,060745	1,87E-05	0,002032	0,000461	0,935105	5E-09	0,000471	1,19E-07	0	0,09	1,11394	38500
454,35	0,001626	0,060626	1,87E-05	0,002032	0,000698	0,934935	1,4E-08	0,00076	3,09E-07	0	0,09	1,11394	38500
471,01	0,001626	0,060465	1,87E-05	0,002032	0,00102	0,934677	3,3E-08	0,00118	7,45E-07	0	0,09	1,11394	38500
487,68	0,001626	0,060252	1,87E-05	0,002032	0,001446	0,934297	7,3E-08	0,001773	1,68E-06	1E-09	0,09	1,11394	38500
504,35	0,001626	0,059977	1,88E-05	0,002032	0,001998	0,933753	1,54E-07	0,002592	3,6E-06	3E-09	0,09	1,11394	38500
521,01	0,001626	0,059626	1,88E-05	0,002032	0,002699	0,932997	3,05E-07	0,003697	7,33E-06	1E-08	0,09	1,11394	38500
537,68	0,001627	0,059189	1,89E-05	0,002032	0,003572	0,931967	5,73E-07	0,005161	1,43E-05	2,6E-08	0,09	1,11394	38500
554,35	0,001627	0,058655	1,91E-05	0,002032	0,004641	0,930591	1,02E-06	0,007062	2,68E-05	6,8E-08	0,09	1,11394	38500
571,01	0,001628	0,058012	1,97E-05	0,002031	0,005926	0,928789	1,74E-06	0,009489	4,86E-05	1,66E-07	0,09	1,11394	38500
587,68	0,00163	0,057253	2,09E-05	0,002031	0,007442	0,926468	2,81E-06	0,012539	8,5E-05	3,86E-07	0,09	1,11394	38500
604,35	0,001633	0,056373	2,34E-05	0,002029	0,009199	0,923522	4,33E-06	0,016311	0,000144	8,56E-07	0,09	1,11394	38500
621,01	0,001637	0,055372	2,8E-05	0,002027	0,011198	0,919837	6,38E-06	0,020909	0,000238	1,82E-06	0,09	1,11394	38500
637,68	0,001644	0,054254	3,63E-05	0,002024	0,013426	0,915291	9,02E-06	0,026434	0,000383	3,73E-06	0,09	1,11394	38500
654,35	0,001654	0,05303	5,03E-05	0,002018	0,01586	0,909752	1,23E-05	0,03298	0,000601	7,36E-06	0,09	1,11394	38500
671,01	0,001669	0,051719	7,28E-05	0,002011	0,018458	0,903087	1,63E-05	0,040631	0,000919	1,4E-05	0,09	1,11394	38500
687,68	0,001691	0,050348	0,000107	0,002	0,021166	0,895163	2,09E-05	0,049453	0,001375	2,59E-05	0,09	1,11394	38500
704,35	0,001722	0,048947	0,000158	0,001984	0,023918	0,885854	2,64E-05	0,05949	0,002012	4,62E-05	0,09	1,11394	38500

8 pav. Perkelti duomenys į Microsoft Excel programą.

4.2. PALYGINIMAS SU EKSPERIMENTU



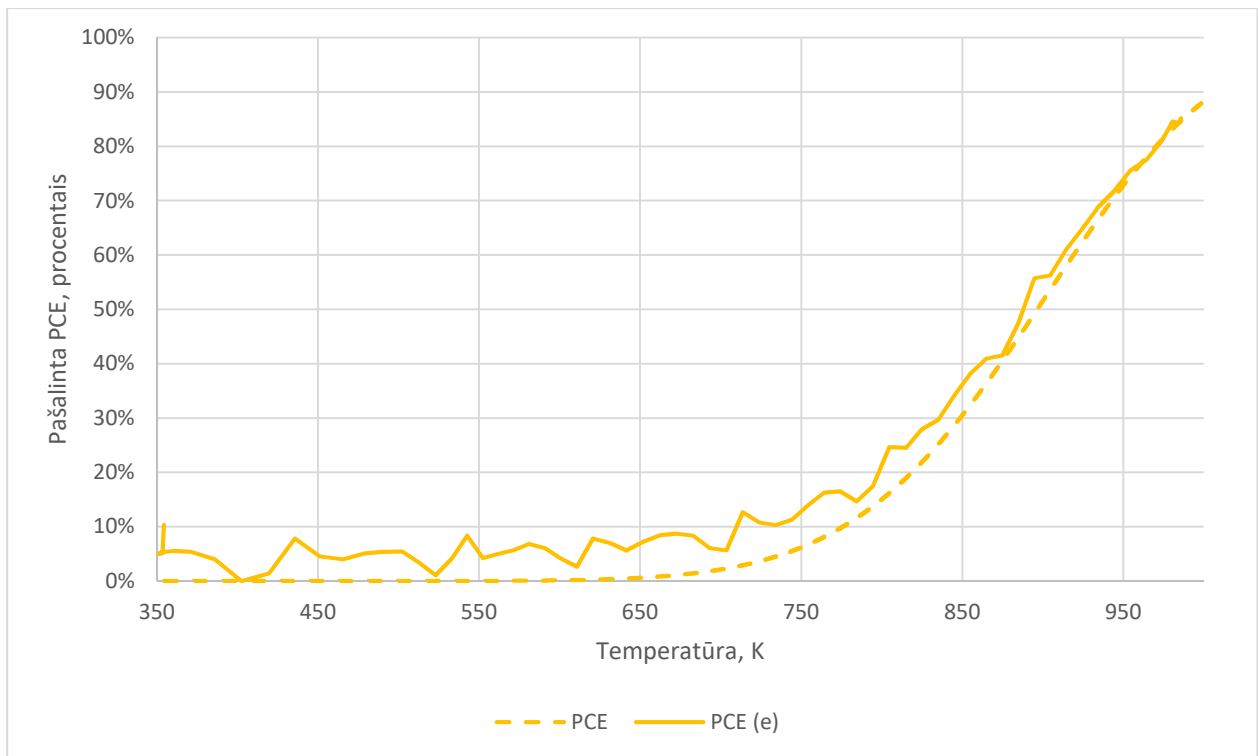
9 pav. Pagrindinių medžiagų koncentracijos priklausomybė nuo temperatūros, palyginus su eksperimento rezultatais

lentelė 1 Skaičiavimuose naudotos koeficientų vertės. Žvaigždute * pažymėtų skaičių šaltinis - ²⁵

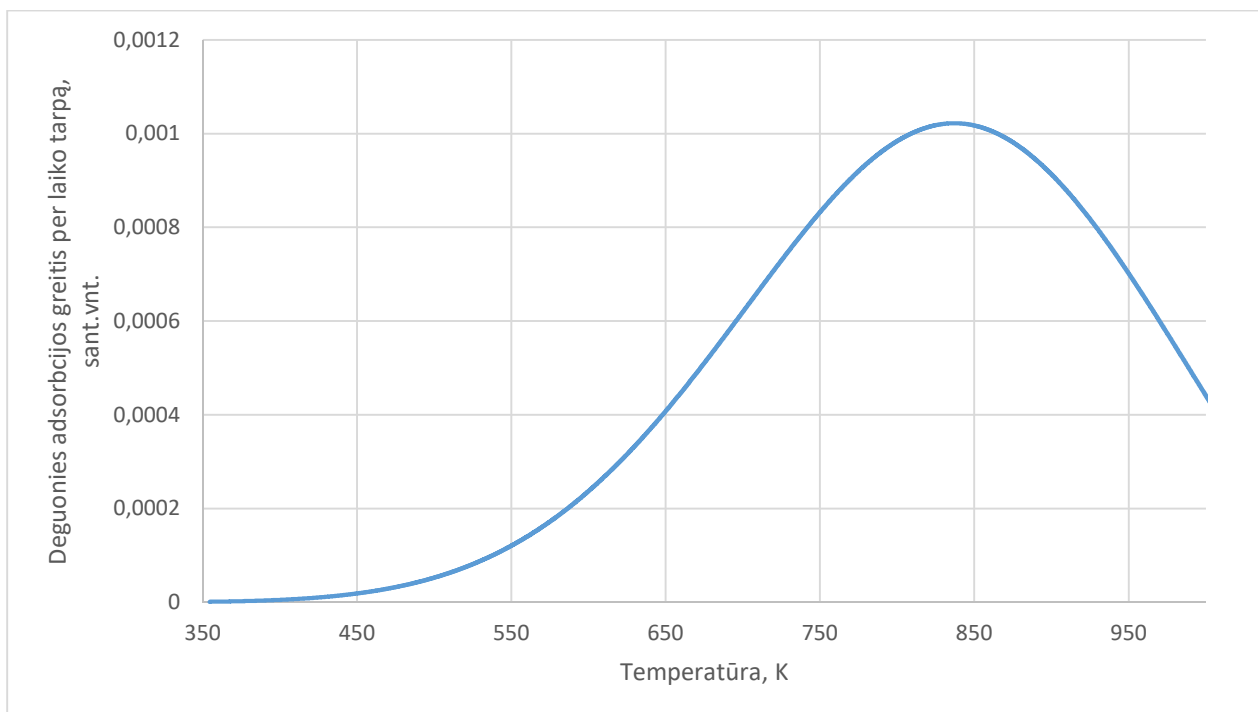
Koeficientas	A	Q	D
Lygtis 1 (3.1.2 aplinkoje)	1,11394*	103000	-
Lygtis 2 (3.1.3)	1,14395*	5020*	-
Lygtis 3 (3.1.4)	0,85657*	31798*	-
Lygtis 4 (3.1.4 grįžtamoji)	0,85657*	31798*	-
Lygtis 5 (3.1.2 katalizatoriuje)	1,11394*	38500	0,09

Koeficientas D naudojamas tik 5 lygtyje, nes tai katalizatorius, ant kurio adsorbuojama deguonis. Kituose lygtyse adsorbcija nevyksta.

Atlikus teorinius skaičiavimus su pasirinktomis koeficientų vertėmis, gauta teorinė kreivė yra labai panaši į eksperimento metu gautus rezultatus.

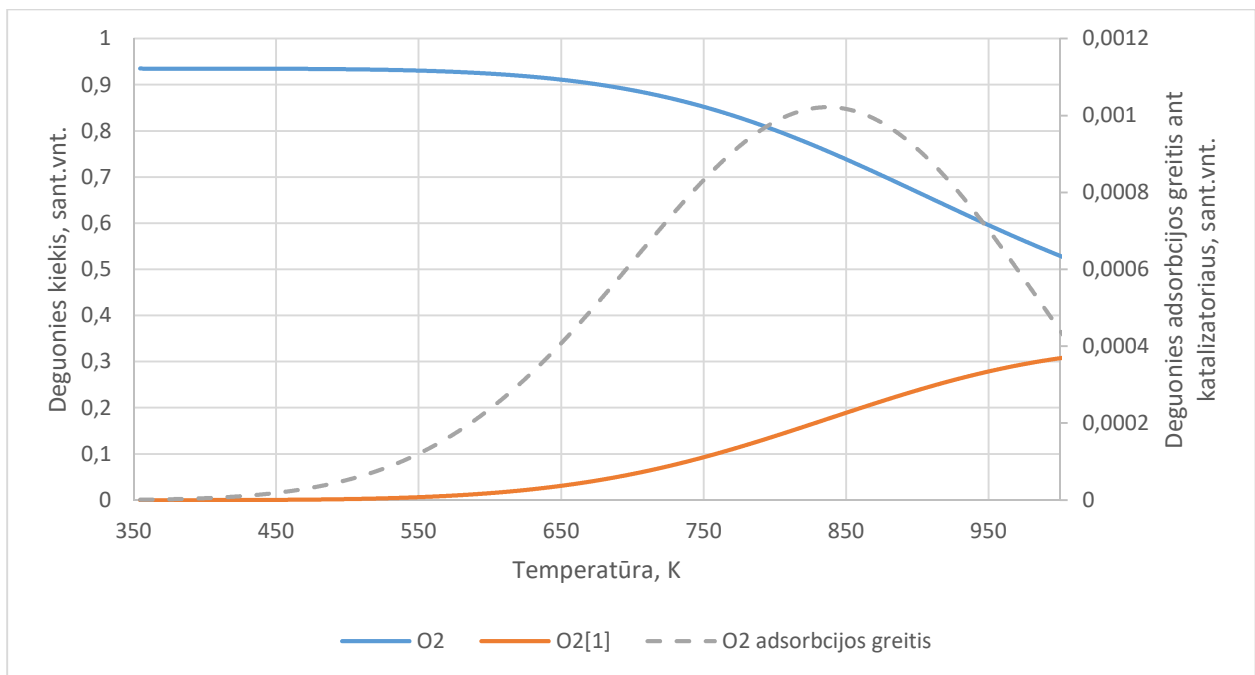


10 pav. Pašalinto PCE kiekio priklausomybė nuo temperatūros, palyginimas su eksperimento rezultatais
 Praktiniame eksperimente matosi dažnas PCE šokinėjimas – tai prietaisų bei aplinkos sukeltos paklaidos.



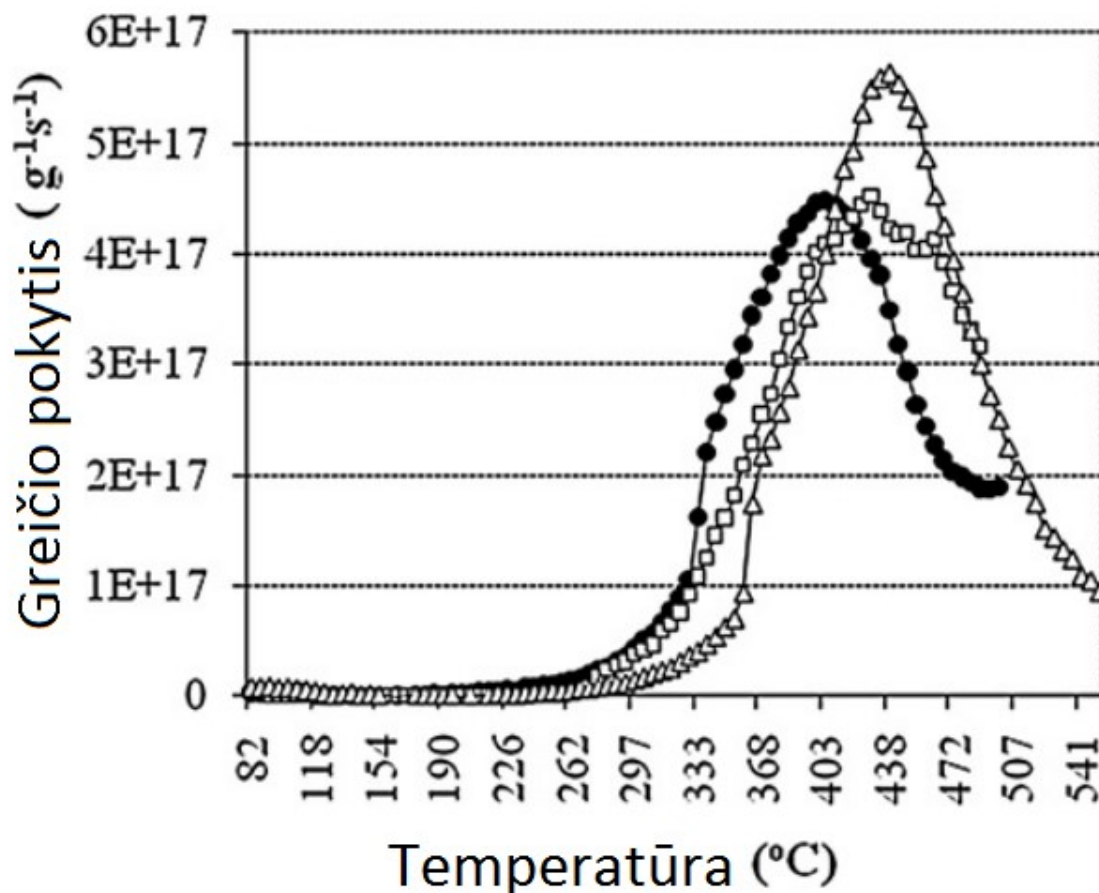
11 pav. Deguonies adsorbcijos ant katalizatoriaus greičio priklausomybė nuo temperatūros
 Deguonies adsorbcijos greitis ant katalizatoriaus pagrinde priklauso nuo temperatūros bei katalizatoriaus savybių. Didinant temperatūrą, didėja energija bei adsorbcijos greitis, tai pastebime

grafike. Ties apytiksliai 837 K pasiekiamas adsorbcijos greičio pikas, o po to adsorbcijos greitis pradeda mažėti. To priežastis – deguonies kiekis aplinkoje susilygina su deguonies kiekiu, esančiu katalizatoriuje. Tai galime pastebėti sekančiame grafike (pav. 12).



12 pav. Deguonies kiekio aplinkoje bei katalizatoriuje, adsorbcijos greičio priklausomybė nuo temperatūros. Iki 837 K adsorbcijos greitis didėjo dėl temperatūros pokyčio, o viršijus šią temperatūrą, greitis mažėjo dėl to, kad skirtumas tarp aplinkoje ir katalizatoriuje esančio deguonies kiekio pradėjo ženkliai mažėti.

Palyginkime deguonies adsorbcijos greitį (pav. 11) su eksperimente gautu grafiku:

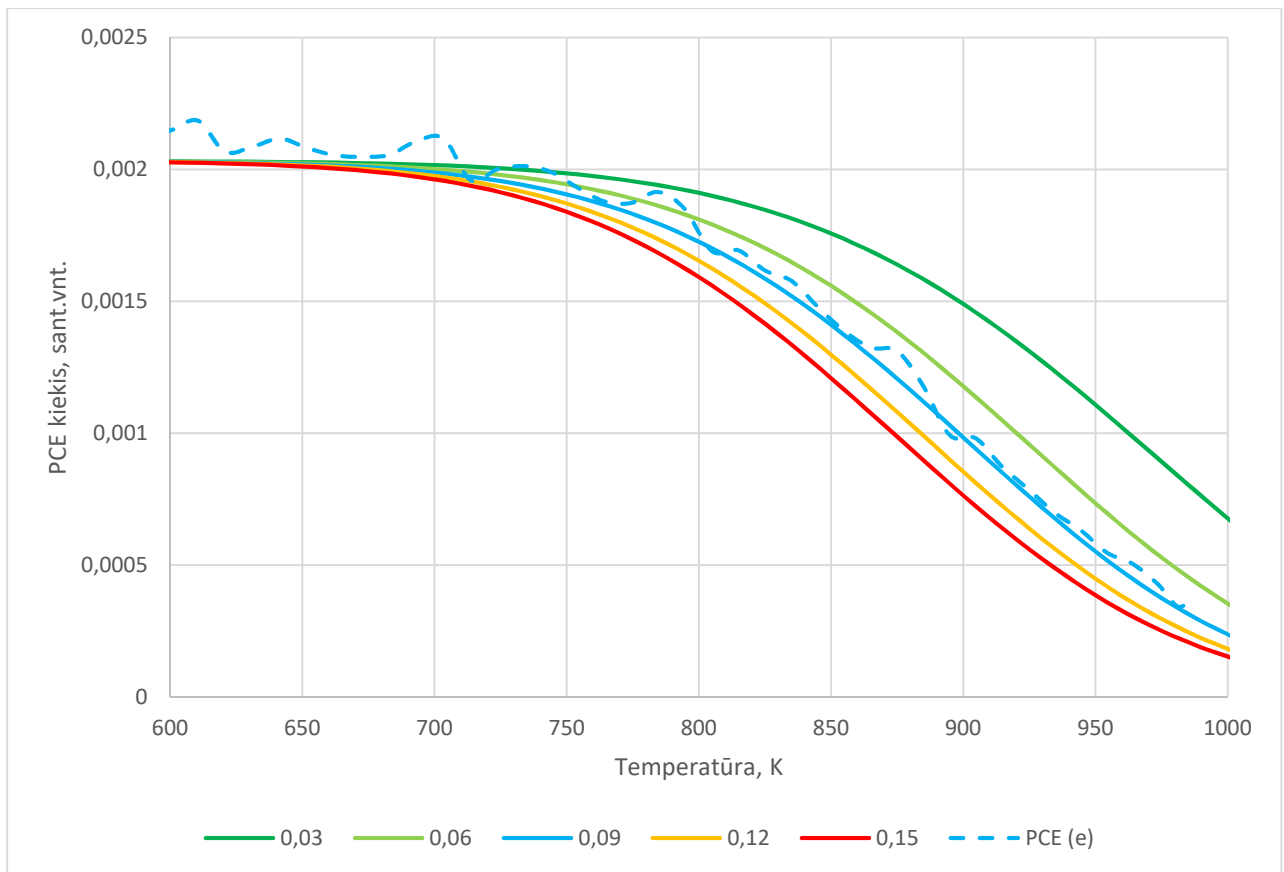


13 pav. Suomijos mokslininkų gautas deguonies adsorbcijos ant katalizatoriaus greičio pokyčio grafikas.

Pav. 13 matomi skirtingų katalizatorių deguonies adsorbcijos greičio pokyčio grafikai, tačiau panašumas su teoriškai gauta kreive akivaizdus – temperatūrai pasiekiant 677-712 K, adsorbcijos greitis pradeda mažėti. Šiame grafike esantys katalizatoriai turi vieną esminį skirtumą su mano pasirinktu katalizatoriumi – jie padengti platina ir yra susidariusios salelės. Šios salelės padidina deguonies adsorbcijos kiekį, dėl to yra daugiau nei 100 K skirtumas tarp adsorbcijos greičio pikų, palyginus salelinius katalizatorius (Pav. 13) ir paprastus (Pav. 11). Teoriniame skaičiavime buvo naudotas paprastas katalizatorius. Po šio piko, abiejuose rezultatuose pastebime tą patį reiškinį – mažėjantis adsorbcijos greitis. Kaip minėta anksčiau, tai atsitinka dėl aplinkoje ir katalizatoriuje esančio deguonies skirtumo mažėjimo.

4.3. SKIRTINGI DIFUZIJOS KOEFICIENTAI

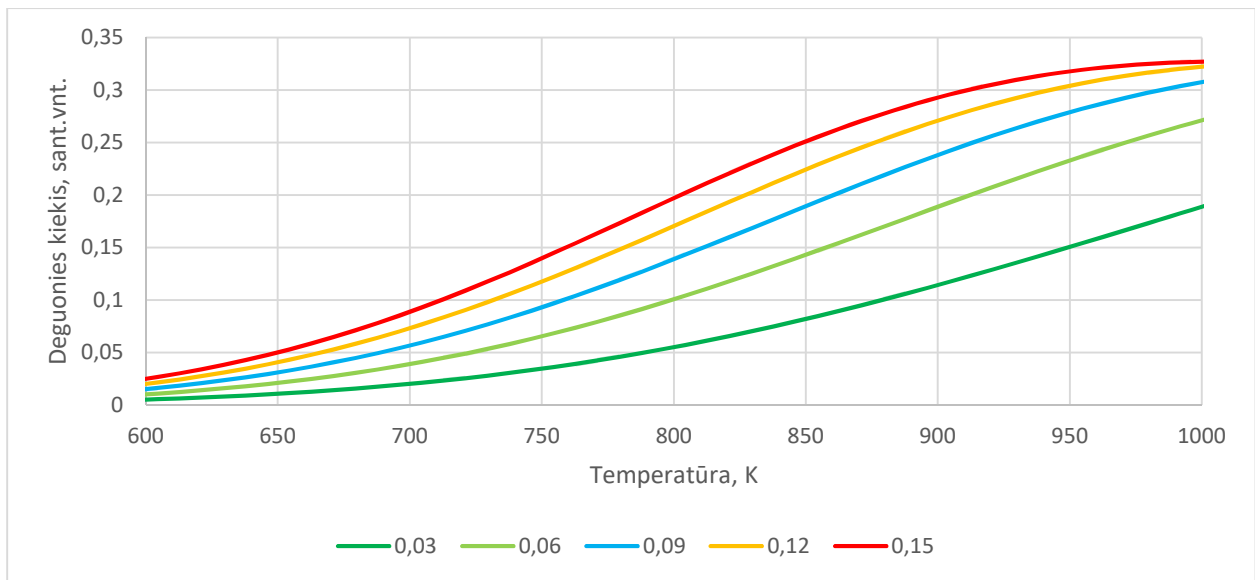
Šiame skyriuje aptariami teoriniai rezultatai su skirtingomis difuzijos koeficiento ant katalizatoriaus vertėmis. Visų kitų koeficientų vertės išlieka tokios pačios, kaip ir 4.2 skyriuje atliktuose teoriniuose skaičiavimuose.



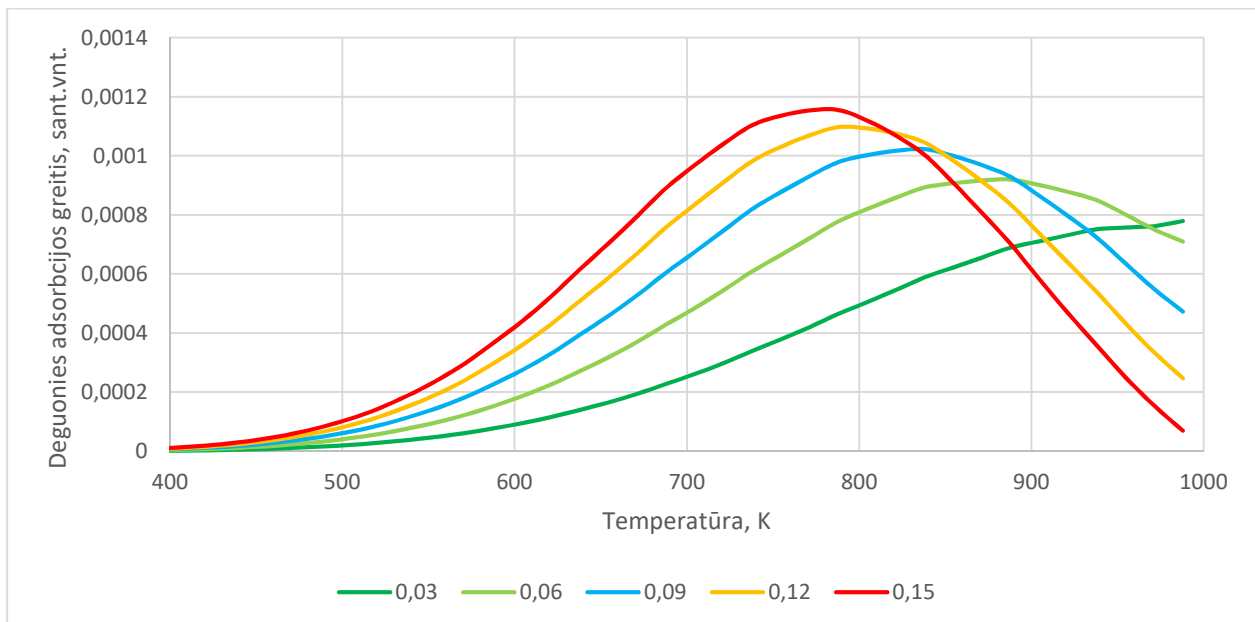
14 pav. PCE kiekio priklausomybė nuo temperatūros, esant skirtingiems difuzijos koeficientams. Eksperimento kreivė palyginimui (PCE (e))

3.1.2 lygtyje matome, kad PCE reaguoja tik su deguonimi, dėl šios priežasties deguonies kiekis yra labai svarbus ir stipriai įtakoja reakcijos greitį. Bet koks deguonies trūkumas slopina pašalinimo reakciją, o didesnis difuzijos koeficientas leidžia lengviau adsorbuoti deguonį į katalizatorių.

Didinant difuzijos koeficientą, ant katalizatoriaus greičiau adsorbuojamas deguonis (pav. 15) – dėl šios priežasties greičiau vyksta pagrindinė PCE pašalinimo reakcija (pav. 14). Su didesniu difuzijos koeficientu per tokį patį laiko tarpą PCE pašalinama daugiau, o esant mažesniai difuzijos koeficientui, deguonies trūkumas nuslopina PCE pašalinimo reakcijos greitį ir cheminė reakcija pradeda veikti vėliau, pašalinamas mažesnis PCE kiekis.

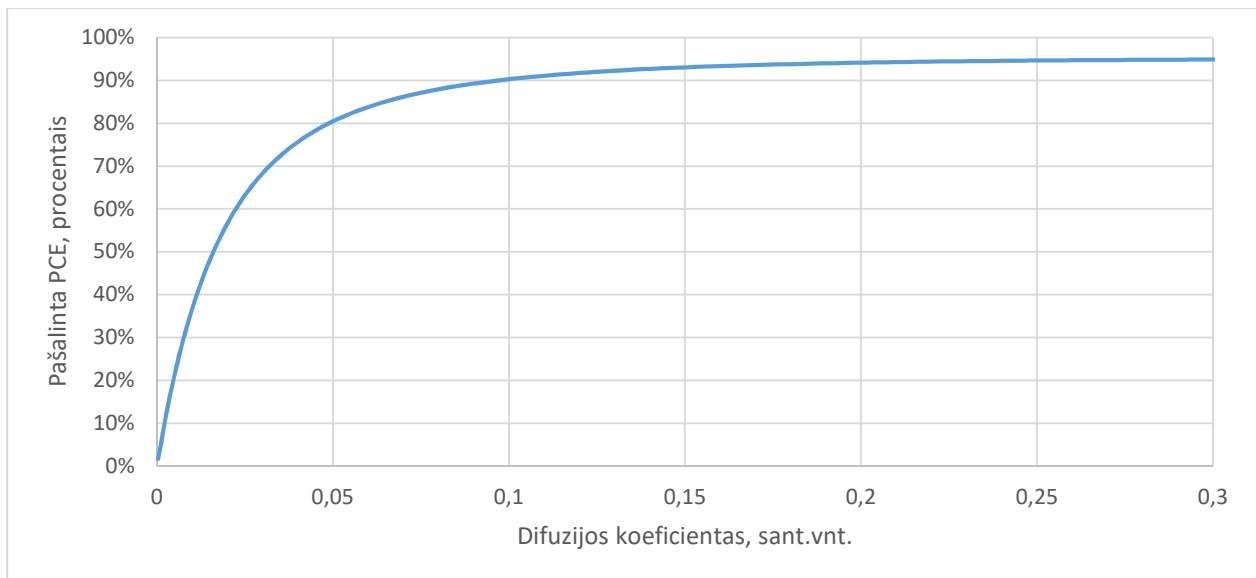


15 pav. Deguonies kiekio ant pirmo sluoksnio priklausomybė nuo temperatūros, esant skirtingoms difuzijos koeficiento vertėms



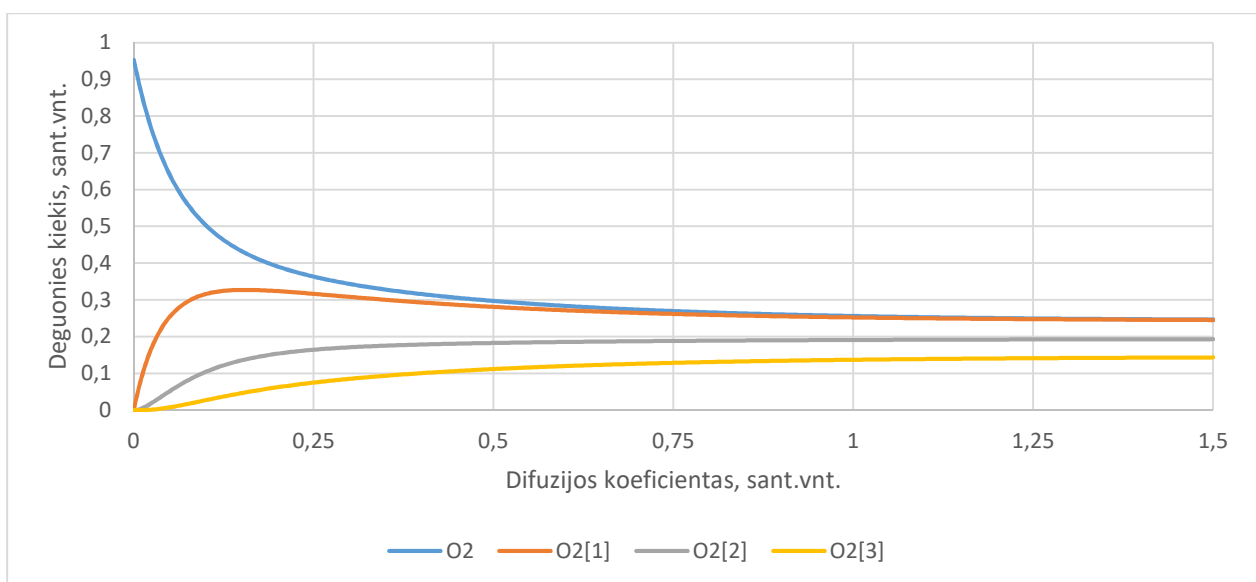
16 pav. Deguonies adsorbcijos greičio priklausomybė nuo temperatūros, esant skirtingoms difuzijos koeficiento vertėms

Pav. 16 matome, kad adsorbcijos greičio pikas pasiekiamas greičiau esant didesniai difuzijos koeficientui, taip pat šis pikas turi didesnę vertę. Tai yra dėl to, kad esant didesniai difuzijos koeficientui, katalizatoriui yra lengviau adsorbuoti deguonį iš aplinkos. Su žemu (0,03) difuzijos koeficientu neužtenka laiko pasiekti piko, adsorbuojama dvigubai mažiau deguonies nei su didesniu difuzijos koeficientu, todėl ir pašalinamas ženkliai mažesnis PCE kiekis (pav. 14). To priežastis – mažesnis deguonies kiekis pagrindinei pašalinimo reakcijai.



17 pav. Pašalinto PCE kiekio priklausomybė nuo difuzijos koeficiento

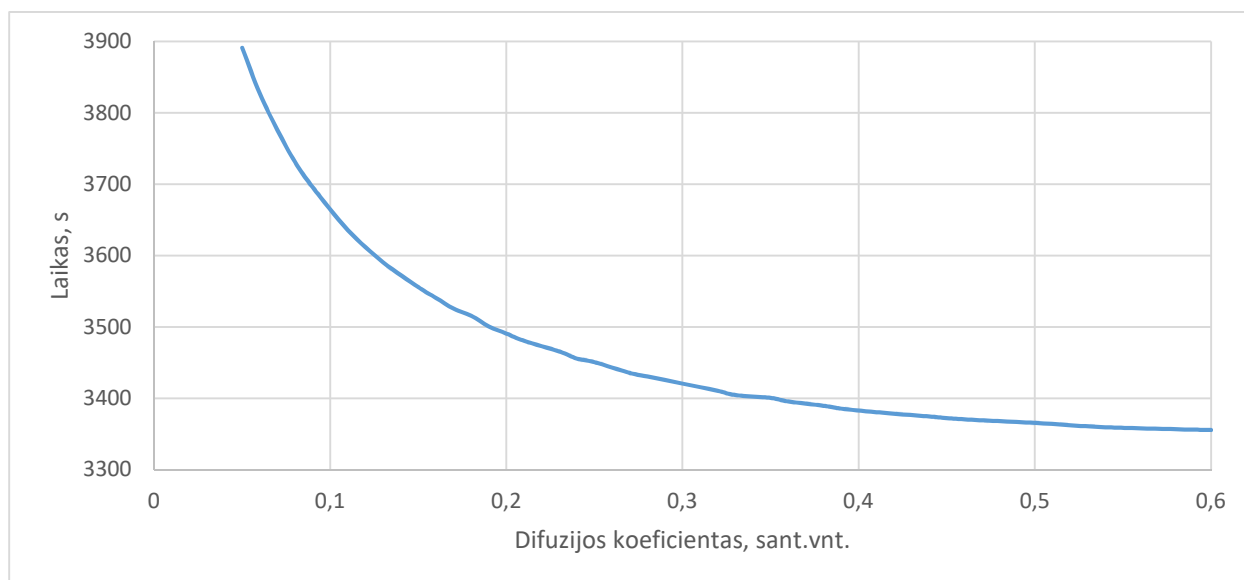
Pav. 17 matome pašalintą PCE kiekį procentais, kai eksperimentas pilnai apskaičiuojamas su skirtingais difuzijos koeficientais (kai temperatūra pasiekia 1000 K). Difuzijos koeficientas PCE pašalinimui turi svarbią įtaką ties žemesnėmis vertėmis, o esant didesnėmis vertėmis PCE pašalintas procentas kinta mažiau. Tai yra dėl to, kad pakanka mažesnių difuzijos koeficiento verčių prisotinti katalizatorių deguonimi, o tiesiog didinti difuzijos koeficientą nepakanka, nes aplinkoje deguonies nepadaugėja.



18 pav. Deguonies aplinkoje bei katalizatoriuje priklausomybė nuo difuzijos koeficiento

Esant didesniems difuzijos koeficientams pastebimas pirmo katalizatoriaus sluoksnio deguonies kiekio sumažėjimas. Tai įvyksta todėl, kad katalizatorius yra prisotinamas deguonies greičiau, jis turi daugiau laiko pasiskirstyti tarp pirmo, antro ir trečio sluoksnio, PCE pašalinimo reakcija

sunaudoja daugiau deguonies, dėl to grafike matomas deguonies sumažėjimas su didesniais difuzijos koeficientais.

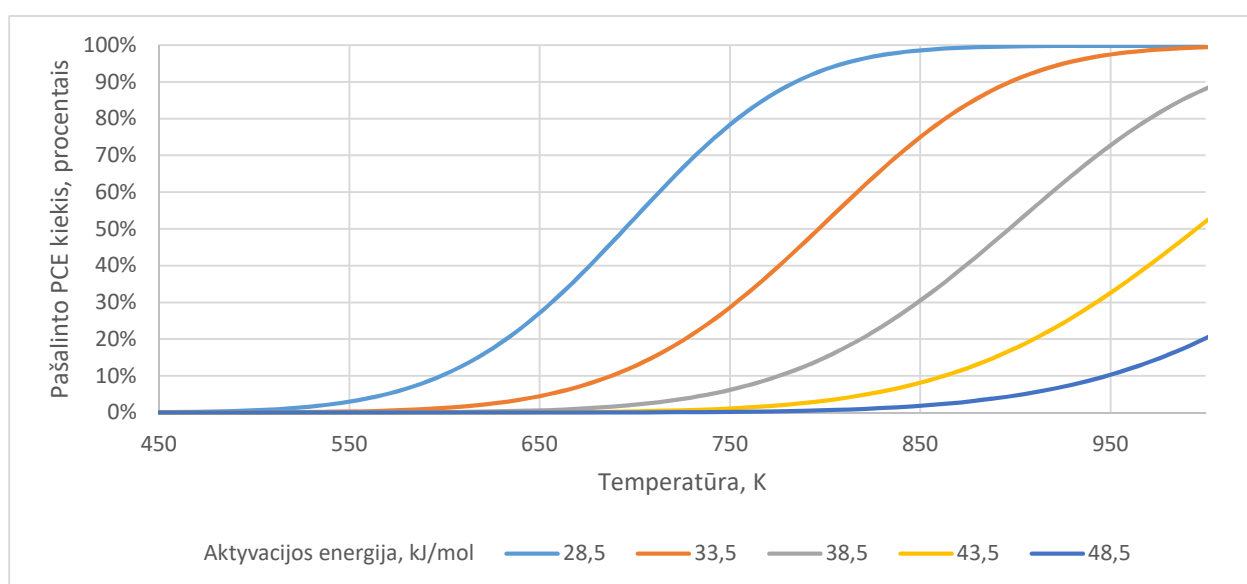


19 pav. Eksperimento atlikimo laikas, norint pašalinti 80% PCE kiekio iš aplinkos, su skirtingais difuzijos koeficientais

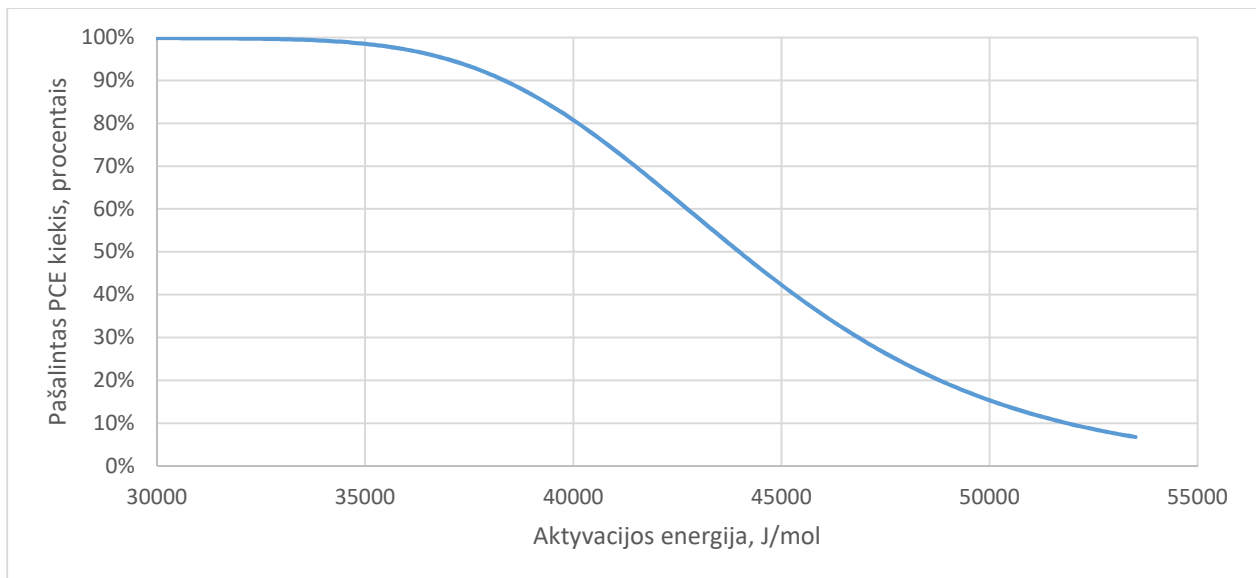
Pav. 19 matome, kiek laiko reikia atlikti eksperimentą, norit pašalinti 80% PCE iš aplinkos su skirtingais difuzijos koeficientais. Didinant difuzijos koeficientą, eksperimento laikas ženkliai nesumažėja, svarbiausia, kad vyktų difuzija ir leistų katalizatoriui adsorbuoti deguonį.

4.4. SKIRTINGA AKTYVACIJOS ENERGIJA

Šiuose eksperimentuose paimamos skirtingos aktyvacijos energijos, atitinkamai 28,5; 33,5; 38,5; 43,5; 48,5 kJ/mol. Visi kiti duomenys paliekami tokie patys, kaip 4.2 skyriuje.



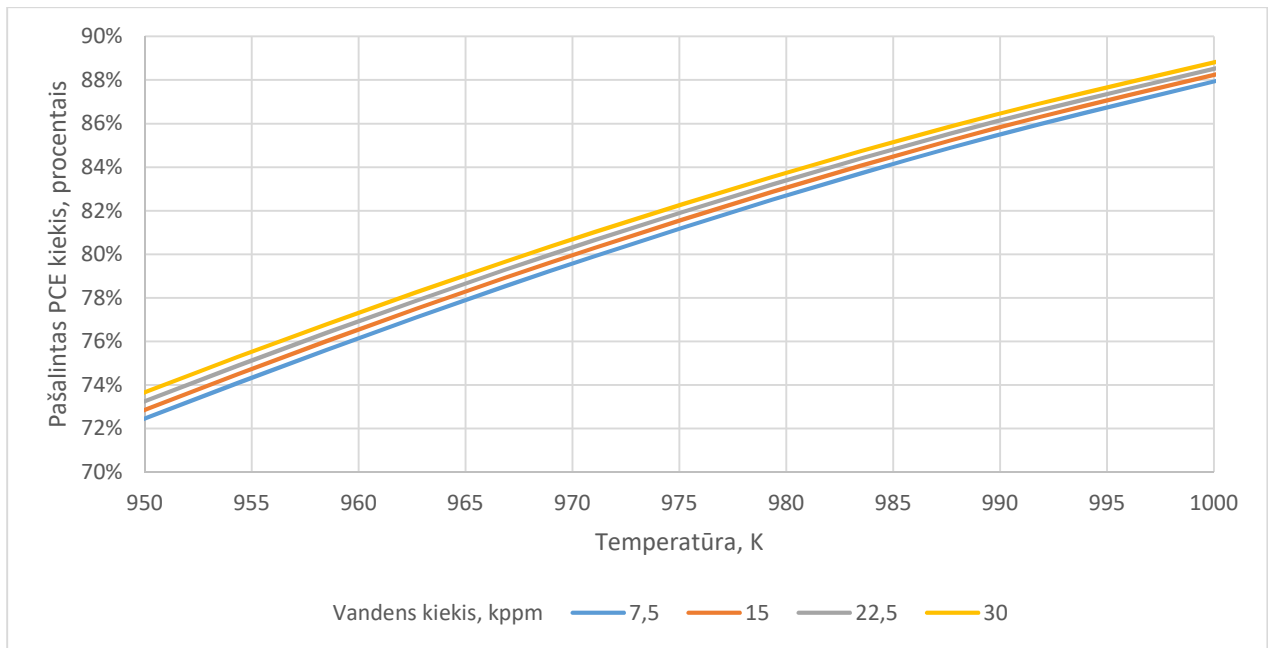
20 pav. Pašalinto PCE kiekio priklausomybė nuo temperatūros su skirtingomis aktyvacijos energijomis



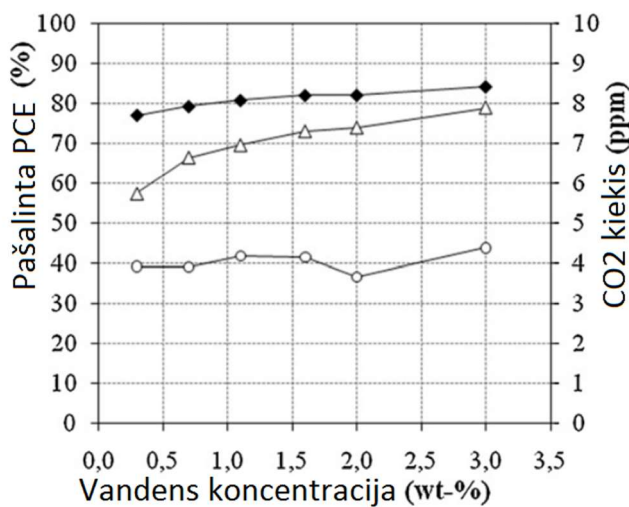
21 pav. Pašalinto PCE kiekio priklausomybė nuo aktyvacijos energijos, kai temperatūra pasiekia 1000 K

Aktyvacijos energija nulemia, kada pradės aktyviai veikti reakcija. Kuo mažesnė aktyvacijos energija, tuo mažesnės temperatūros užtenka, kad pradėtume šalinti PCE. Pav. 20 matome, kad esant 28,5 kJ/mol aktyvacijos energijai, pakanka apie 890K temperatūros (arba vykdyti eksperimentą 3216 sekundžių), kad pašalinti 99% nuodingų dujų, tačiau esant 48,5 kJ/mol aktyvacijos energijai, pašalinama tik 5% nuodingų dujų. Eksperimentas vykdomas 3900s, o temperatūra užkyla iki 1000 K, ir dėl didelės, 48,5 kJ/mol aktyvacijos energijos, cheminei PCE šalinimo reakcijai ant katalizatoriaus (lygtis 3.1.2) neužtenka energijos. Dėl to pašalinamas labai mažas kiekis PCE (pav. 21 matomas mažėjantis PCE pašalinimo kiekis, nuo didėjančio aktyvacijos energijos koeficiento). Su maža aktyvacijos energija – priešingai, užtenka mažesnės temperatūros, kad vyktų reakcija, todėl pašalinamas beveik visas PCE kiekis.

4.5. VANDENS KIEKIO ĮTAKA PCE DUJŲ PAŠALINIMUI



22 pav. Pašalinto PCE kiekio priklausomybė nuo temperatūros, esant skirtingiems pradiniam vandens kiekiams



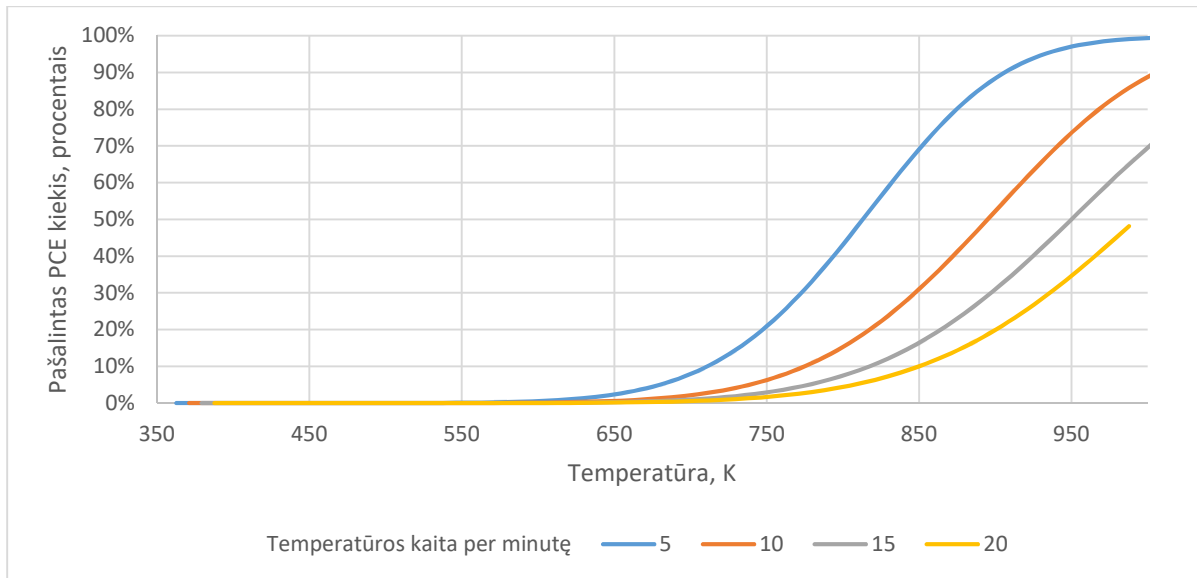
23 pav. Suomių eksperimente pašalinto PCE kiekio priklausomybė nuo pradinio vandens kiekio. PCE pašalintas kiekis žymimas užpildytu rombu.²⁴

Šiuose skaičiavimuose (pav. 22) buvo pakeisti pradiniai vandens kiekiai. Pradinė vertė yra 15000ppm, o papildomai apskaičiuoti vandens kiekiai su 7500ppm, 22500ppm, 30000ppm. Praktiniame eksperimente (pav. 23) paimti vandens kiekiai matuojami wt – %, tai 1,5 wt – % praktiškai atitinka teoriniuose skaičiavimuose naudotą 15000ppm skaičių. Tačiau praktiškas eksperimentas naudojo pastovią 600°C temperatūrą, o teorinis eksperimentas naudojo augančią temperatūrą iki 1000 K. Nepaisant to,

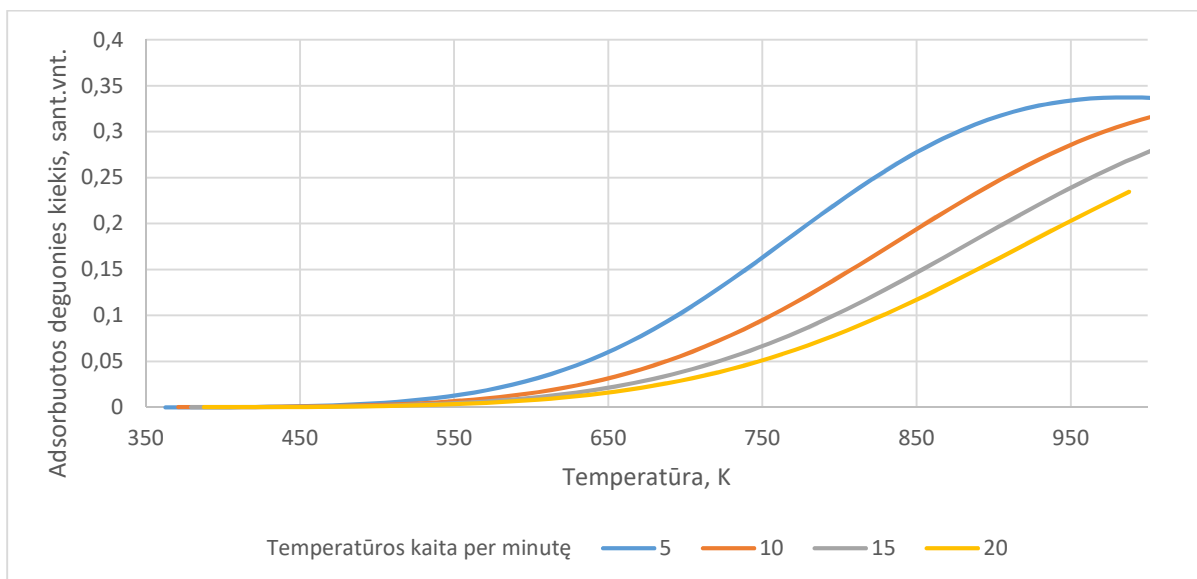
pastebima, kad vandens kiekis turėjo ypač mažą įtaką pašalintam PCE kiekiui ir eksperimente, ir teoriniuose skaičiavimuose. Tai yra dėl to, kad pilnai įvyktų 3.1.3 lygtis, pakanka dujų sraute esančio vandenilio kiekio, o PCE pašalinimo lygčiai (3.1.2) vandenilis neturi įtakos.

4.6. TEMPERATŪROS POKYČIO ĮTAKA

Šiuose skaičiavimuose pakeisime temperatūros pokytį ir atitinkamai pakoreguosime skaičiavimo laiką, kad galutiniuose rezultatuose gautume 1000 K temperatūrą. Bus atlikti keturi skaičiavimai, su 5 K/min, 10 K/min, 15 K/min, 20 K/min temperatūros pokyčiais, o skaičiavimai atliekami atitinkamai 7800s, 3900s, 2600s, 1950s. Visi kiti duomenys palikti tokie patys, kaip ir 4.2 skyriuje.



24 pav. Pašalinto PCE kiekio priklausomybė nuo temperatūros, esant skirtingoms temperatūrų augimo vertėms



25 pav. Adsorbuotos deguonies priklausomybė nuo temperatūros, esant skirtingoms temperatūrų augimo vertėms

Iš pav. 24 matome, kad esant mažesniai temperatūros augimui per minutę (šiuo atveju 5 K/min), pašalinamas didesnis kiekis PCE, nei kad su standartiniu augimu (10 K/min). Tai yra dėl to, kad teoriniai skaičiavimai atliekami dvigubai ilgiau, 7800s, adsorbuojama daugiau deguonies ant

katalizatoriaus paviršiaus (pav. 25), PCE pašalinimo lygtis veikia daug didesnę laiką, todėl ir pašalinamas didesnis kiekis PCE. Priešingai su didesne temperatūros kaita – reakcija vyksta trumpesnę laiką, todėl katalizatorius nespėja adsorbuoti deguonies (pav. 25), pašalinimo reakcija vyksta per trumpą laiką ir nespėja pašalinti viso PCE kiekio.

5. IŠVADOS

1. Parašyta vartotojui draugiška kompiuterinė programa, gebanti modeliuoti perchloretileno katalizės procesų kinetiką;
2. teoriniai programos skaičiavimai atitinka praktiškai gautus rezultatus;
3. pastebimas toks pat deguonies adsorbcijos greičio pokytis teoriniuose ir praktiniame skaičiavimuose;
4. vandens kiekis turi mažą įtaką pašalintam PCE kiekiui;
5. PCE pašalinama daugiau, kai eksperimentas vykdomas ilgesnį laiką, išlaikant tokias pat galutines temperatūras.

6. LITERATŪROS SARAŠAS

1. ELLSWORTH, A.C. and VANCAMP, R.M. No Title. *Perchloroethylene Production*, 1960.
2. MCCULLOCH, A. and MIDGLEY, P.M. The Production and Global Distribution of Emissions of Trichloroethene, Tetrachloroethene and Dichloromethane Over the Period 1988–1992. *Atmospheric Environment*, 1996, vol. 30, no. 4. pp. 601-608.
3. MUTTI, A., et al. Nephropathies and Exposure to Perchloroethylene in Dry-Cleaners. *The Lancet*, 1992, vol. 340, no. 8813. pp. 189-193.
4. MCCARTHY, T.B. and JONES, R.D. Industrial Gassing Poisonings due to Trichlorethylene, Perchlorethylene, and 1-1-1 Trichloroethane, 1961-80. *Occupational and Environmental Medicine*, 1983, vol. 40, no. 4. pp. 450-455.
5. AZIMI, M., et al. Primary DNA Damage in Dry Cleaners with Perchlorethylene Exposure. *The International Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 2017, vol. 8, no. 4 October. pp. 31.
6. LANKATILAKE, K.N., SAMARANAYAKE, D.B.D. and RANASOORIYA, H.S. Dry Cleaning Industry in the City of Colombo, Sri Lanka: A Preliminary Study of Chemicals used and Possible Health Effects. *Ceylon Journal of Medical Science*, 2017, vol. 54, no. 2.
7. *California Air Regulators Ban Dry-Cleaning Chemical.* , 2007 [žiūrėta 2018-05-03]. Pasiukiama per: <http://www.nbcnews.com/id/16816627#.WuGkpcjRCUk>.
8. JEONG, A. Safety and Health Issues among Korean-American Drycleaners: Findings from Focus Groups. *International Journal of Contents*, 2016, vol. 12, no. 3.
9. ROSSBERG, M., et al. Chlorinated Hydrocarbons. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2006.
10. WILLIAMS, R.L., et al. Draft Toxicological Profile for Tetrachloroethylene, 2014.
11. YOUNG, M.D., et al. The Comparative Efficacy of Bephenium Hydroxynaphthoate and Tetrachloroethylene Against Hookworm and Other Parasites of Man. *The American Journal of Tropical Medicine and Hygiene*, 1960, vol. 9, no. 5. pp. 488-491.
12. BENBRAHIM-TALLAA, L., et al. Carcinogenicity of Perfluorooctanoic Acid, Tetrafluoroethylene, Dichloromethane, 1, 2-Dichloropropane, and 1, 3-Propane Sultone. *The Lancet Oncology*, 2014, vol. 15, no. 9. pp. 924-925.
13. WATTS, P. *Tetrachloroethene*. Geneva: World Health Organization, 2006.
14. BATTIONI, P., et al. Monooxygenase-Like Oxidation of Hydrocarbons by Hydrogen Peroxide Catalyzed by Manganese Porphyrins and Imidazole: Selection of the Best Catalytic System and Nature of the Active Oxygen Species. *Journal of the American Chemical Society*, 1988, vol. 110, no. 25. pp. 8462-8470.

15. BROUGHTON, D.B. and WENTWORTH, R.L. Mechanism of Decomposition of Hydrogen Peroxide Solutions with Manganese Dioxide. I. *Journal of the American Chemical Society*, 1947, vol. 69, no. 4. pp. 741-744.
16. PAGNI, R.M. Chemical Kinetics and Catalysis. *Chemical Kinetics and Catalysis (Masel, Richard I.)*, 2002.
17. HAGEN, C.M., WIDEGREN, J.A., MAITLIS, P.M. and FINKE, R.G. Is it Homogeneous Or Heterogeneous Catalysis? Compelling Evidence for both Types of Catalysts Derived from [Rh (H5-C5Me5) Cl2] 2 as a Function of Temperature and Hydrogen Pressure. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, vol. 127, no. 12. pp. 4423-4432.
18. FERRARI, L., KAUFMANN, J., WINNEFELD, F. and PLANK, J. Interaction of Cement Model Systems with Superplasticizers Investigated by Atomic Force Microscopy, Zeta Potential, and Adsorption Measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, vol. 347, no. 1. pp. 15-24.
19. FOO, K.Y. and HAMEED, B.H. Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chemical Engineering Journal*, 2010, vol. 156, no. 1. pp. 2-10.
20. MADIER, Y., DESCORME, C., LE GOVIC, A.M. and DUPREZ, D. Oxygen Mobility in CeO₂ and Ce X Zr (1-X) O₂ Compounds: Study by CO Transient Oxidation and ¹⁸O/¹⁶O Isotopic Exchange. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, vol. 103, no. 50. pp. 10999-11006.
21. SMIRNOV, M.Y., et al. Interaction of Al₂O₃ and CeO₂ Surfaces with SO₂ and SO₂ O₂ Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, no. 23. pp. 11712-11719.
22. ERDI, P. and TOTH, J. *Mathematical Models of Chemical Reactions: Theory and Applications of Deterministic and Stochastic Models*. Manchester University Press, 1989.
23. ARRHENIUS, S. Uber Die Dissociationswurme Und Den Einfluss Der Temperatur Auf Den Dissociationsgrad Der Elektrolyte. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*, 1889, vol. 4, no. 1. pp. 96-116.
24. PITKÄÄHO, S., et al. Oxidation of perchloroethylene—Activity and Selectivity of Pt, Pd, Rh, and V₂O₅ Catalysts Supported on Al₂O₃, Al₂O₃-TiO₂ and Al₂O₃-CeO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, vol. 113. pp. 150-159.
25. CHANG, W.D. and SENKAN, S.M. Chemical Structure of Fuel-Rich, Premixed, Laminar Flames of Trichloroethylene. *Symposium (International) on Combustion*, 1989, vol. 22, no. 1. pp. 1453-1459. CrossRef. ISSN 0082-0784. DOI 10.1016/S0082-0784(89)80155-9.