

POMIAR CIEPŁA SPALANIA BIOPALIW.

OSOBY PROWADZĄCE:

dr Elżbieta Megiel

(pok.134, konsultacje: czwartki 13⁰⁰-14⁰⁰)

dr hab. Grzegorz Litwinienko

(pok. 132, konsultacje: czwartki 13⁰⁰-14⁰⁰)

LITERATURA:

1. R. T. Morrison, R. N. Boyd: *Chemia organiczna*, tom 2 (rozdz. 33: Tłuszcze) PWN, Warszawa 1985.
2. S. Bredsznajder, W. Kawecki, J. Leyko, R. Marcinkowski: *Podstawy ogólne technologii chemicznej*, PWN Warszawa 1973.
3. L. Sobczyk, A. Kiswa, K. Gatner, A. Koll: *Eksperymentalna chemia fizyczna* (rozdz. 2 i 5.1), PWN Warszawa, 1982.
4. H. Koneczny: *Podstawy technologii chemicznej*, (rozdz. V: Paliwa i ich przerób), PWN, Warszawa 1973.
5. R. Bogoczek, E. Kociotek-Balawejder: *Technologia chemiczna organiczna*, rozdz. 2, WAE, Wrocław 1992.
6. *Spalanie i paliwa* praca zbiorowa pod red. J. Kordylewskiego, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005.
7. J. Ciborowski: *Inżynieria chemiczna. Inżynieria procesowa*, WNT, 1973.

Wymagania do ćwiczenia

Definicje: energia i sposoby konwersji energii, paliwa ciekłe (podział), biopaliwa (bioetanol, biodiesel), pojemność cieplna, FAME (estry metylowe kwasów tłuszczowych), lepkość, liczby charakterystyczne tłuszczów.

1. Substancje palne. Paliwa – podział. Procesy spalania, reakcje łańcuchowe, ciepło spalania, wartość opałowa, wybuchy, granica wybuchowości, silniki z zapłonem iskrowymi silniki wysokoprężne. Liczba oktanowa, liczba cetanowa.
2. Podstawowe pojęcia z termodynamiki i termochemii: funkcje termodynamiczne (funkcje stanu), ciepło, praca, ciepło spalania, prawa termochemiczne (prawo Hessa, prawo Kirchhoffa).
3. Ruch ciepła i mechanizmy wymiany ciepła (przewodzenie, konwekcja, promieniowanie).
4. Zasada działania bomby kalorymetrycznej. Rodzaje kalorymetrów. Stała kalorymetru, krzywa kalorymetryczna
5. Znajomość opisanych w niniejszej instrukcji procedur analizy biopaliw.

WSTĘP TEORETYCZNY

Definicja paliw obejmuje wszelkie substancje, które w wyniku przemian fizykochemicznych dostarczają znacznych ilości ciepła, wykorzystywanego do celów technicznych i bytowych. Takie ujęcie jest o wiele szersze od dawnej definicji, według której paliwami nazywano stałe / ciekłe / gazowe substancje organiczne, które w reakcji z tlenem tworzyły dwutlenek węgla i parę wodną wydzielając duże ilości ciepła. Paliwa są źródłem energii w tym sensie, że w wyniku procesów chemicznych energia chemiczna zostaje zamieniona na energię cieplną. Opierając się na kryterium pochodzenia paliw, możemy je podzielić na dwie zasadnicze grupy:

- a) paliwa naturalne (węgiel kamienny, brunatny, ropa naftowa, gaz ziemny, torf, biomasa, drewno),
- b) paliwa sztuczne, będące efektem mniej lub bardziej skomplikowanego przetworzenia paliw naturalnych (np. koks, benzyna) lub syntezy chemicznej substancji wysokoenergetycznych (m. in. paliwa rakietowe – nitrometan, mieszanina nadtlenu wodoru i metanolu) a także paliwo jądrowe.

Inne kryteria podziału to m. in. podział na paliwa stałe i paliwa płynne (ciekłe i gazowe), podział na paliwa kopalne oraz biopaliwa. Ze względu na zastosowanie możemy wyróżnić paliwa opałowe oraz napędowe, natomiast ze względu na wartość opałową wprowadzony jest podział na paliwa nisko- i wysokokaloryczne.

W ogromnej większości paliwa są substancjami palnymi, czyli substancjami zdolnymi do reakcji egzotermicznej z powietrzem po zainicjowaniu (zapaleniu). Dla powszechnie używanych paliw stosowane są parametry umożliwiające porównanie ilości energii, jaka może być uwolniona w wyniku tej reakcji. **Wartość opałowa** jest miarą ilości ciepła uzyskanego w wyniku spalania jednostki masy (lub objętości) paliwa.

Wartość opałowa jest to ilość ciepła, która wydzieli się przy całkowitym spalaniu jednostki masy paliwa gdy proces spalania jest prowadzony w stałej objętości w atmosferze sprężonego tlenu przy założeniu, że temperatura paliwa przed spalaniem temperatura produktów spalania wynosi 20 °C, produkty spalania CO₂ i SO₂ znajdują się w stanie gazowym, azot nie uległ utlenieniu a woda zawarta w paliwie przez spalaniem i utworzona podczas spalania wskutek utlenienia wodoru znajduje się w stanie pary.

Wartość opałowa substancji organicznych zawierających węgiel, wodór, siarkę i tlen jest opisana następującym równaniem empirycznym:

$$W_u = 33900C + 121000\left(H_2 - \frac{O_2}{8}\right) + 10500S - 2500\left(W + \frac{9}{8}O_2\right) \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right]$$

gdzie parametry C , H_2 , O_2 , S , to odpowiednio udziały masowe tych pierwiastków a W to udział masowy wilgoci.

Gdy spalanie następuje w sposób całkowity, a produkty reakcji zostaną doprowadzone do stanu standardowego (przy stałej objętości), to ciepło (energia) uzyskana w ten sposób nazywana jest **ciepłem spalania**. Proces taki musi być **całkowity** (stechiometryczny, bez strat substancji, bez parowania) i **zupełny** (do najtrwalszego termodynamicznie produktu).

Ciepło spalania jest to ilość ciepła, która wydzieli się przy całkowitym spalaniu jednostki masy paliwa gdy proces spalania jest prowadzony w stałej objętości w atmosferze sprężonego tlenu przy założeniu, że temperatura paliwa przed spalaniem temperatura produktów spalania wynosi 20 °C, produkty spalania CO₂ i SO₂ znajdują się w stanie gazowym, azot nie uległ utlenieniu a woda zawarta w paliwie

przez spaleniem i utworzona podczas spalania wskutek utlenienia wodoru znajduje się w stanie ciekłym.¹

Jednostką energii, ciepła i pracy w układzie SI jest joule (J). Jeden joule to praca wykonana przez siłę o wartości 1 N przy przesunięciu punktu przyłożenia siły o 1 metr w kierunku równoległym do kierunku działania siły ($1\text{J}=1\text{N}\times\text{m}$). Historyczną, ale ciągle stosowaną jednostką (pozaukładową) jest kaloria (cal), początkowo zdefiniowana jako ilość energii potrzebna do ogrzania (pod ciśnieniem 1 atm) 1 grama czystej chemicznie wody od temperatury 15,5°C do temperatury 16,5°C. Wg tej definicji $1\text{cal}=4,1855\text{ J}$. W fizyce stosowana jest kaloria międzynarodowa $1\text{ cal}=4,1868\text{ J}$, natomiast kaloria termochemiczna to $1\text{ cal}=4,184\text{ J}$. Jednostką ciepła spalania w termochemii jest kJ / mol a w energetyce kJ / kg. Ciepło spalania i wartość opałowa wyrażane są także w kaloriach na gram (cal/g).

Ciepło spalania nazywane jest górną wartością opałową, ponieważ odpowiada ono całkowitemu wykorzystaniu ciepła powstałego z paliwa. W procesach spalania zachodzących w piecach i silnikach powstaje para wodna, która nie jest skraplana. Przeważnie jest ona „porywana” wraz z innymi gazami spalinowymi, co uniemożliwia wykorzystanie energii wydzielanej podczas jej skraplania. Dlatego do oceny ilości powstającego ciepła właściwszy jest inny parametr niż ciepło spalania - tzw. dolna wartość opałowa. Jest to ilość ciepła (wyrażona w kJ/kg) wydzielona podczas całkowitego spalania jednostki masy paliwa w bombie kalorymetrycznej, gdy produkty spalania oziębiają się do temperatury początkowej paliwa (w stałej objętości), ale przy założeniu, że woda nie jest skroplona.

Przykładem paliwa stałego jest drewno. W suchej masie drewna jest ok. 50% węgla, 6.3% wodoru i 44.2% tlenu. Podczas spalania drewna powstaje względnie nieduża (0.3-1%) ilość popiołu. Drewno zaliczane jest do biomasy i jest odtwarzalnym surowcem energetycznym, w odróżnieniu od paliw kopalnych, które są wprawdzie pochodzenia roślinnego, ale proces ich powstawania jest na tyle długi, że nie można mówić o odtwarzalności paliw kopalnych w sensie biologicznym. Stałe paliwa kopalne to torf, węgiel brunatny, węgiel kamienny i antracyt. Wartość opałowa torfu mieści się w granicach od 18 000 do 25 500 kJ / kg. Wartość opałowa węgla brunatnego wynosi średnio 28 000 kJ / kg, natomiast węgla kamiennego około 35 000 kJ / kg. Największą wartość energetyczną (37 000 kJ / kg) ma węgiel kamienny nazywany antracytem – zawierający w swoim składzie najmniej substancji lotnych i najwięcej węgla pierwiastkowego. W wyniku spalania paliw kopalnych powstaje popiół (szlaka), w skład którego wchodzi Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO .

Paliwa kopalne płynne to głównie ropa naftowa (wartość opałowa to średnio 44 000 kJ / kg) oraz gaz ziemny, którego wartość opałowa jest najbardziej zróżnicowana – zależy od tego, czy pochodzi on ze złóż towarzyszących ropie naftowej (tzw. gaz ziemny mokry i suchy), od zawartości poszczególnych węglowodorów (frakcje od CH_4 do C_5H_{12}), oraz od ilości azotu i siarkowodoru.

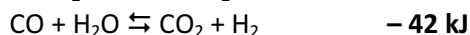
Spalanie w obecności tlenu z powietrza (79 % N_2 + 21% O_2 , pomijając zawartość wody i CO_2) może przebiegać przy nadmiarze lub niedomiarze tlenu. Należy również pamiętać o możliwości reakcji paliwa z substancjami zawierającymi tlen (np. H_2O , CO_2), które są doprowadzane z zewnątrz lub powstają w trakcie spalania. Spalanie przy niedomiarze tlenu opisane jest równaniami:



z kolei, przy wystarczającej ilości tlenu:



Substancje tlenonośne również mogą uczestniczyć w reakcji spalania:



¹ Zatem różnica między ciepłem spalania a wartością opałową to ciepło kondensacji pary wodnej.



Spalanie w celu uzyskania energii powinno być prowadzone przy wystarczającej ilości powietrza, ale wprowadzanie zbyt dużego nadmiaru powietrza nie jest korzystne, ponieważ następuje obniżenie temperatury gazów spalinowych. Redukcję ilości gazów spalinowych można uzyskać stosując powietrze wzbogacone w tlen.

Procesy spalania paliwa gazowego, ciekłego i stałego mają inną specyfikę przebiegu. Zmieszanie paliwa gazowego z powietrzem i spalanie u wylotu palnika jest procesem zachodzącym w **strefie kinetycznej** a zatem zależy jedynie od szybkości przebiegu reakcji chemicznej. Inaczej jest w przypadku, gdy palny gaz mieszany jest z powietrzem dopiero w strefie reakcyjnej (palenisku) – wtedy czynnikiem limitującym szybkość reakcji będzie dyfuzja, dlatego ważnym czynnikiem jest proces mieszania – spalanie będzie procesem zachodzącym w **strefie dyfuzyjnej**.

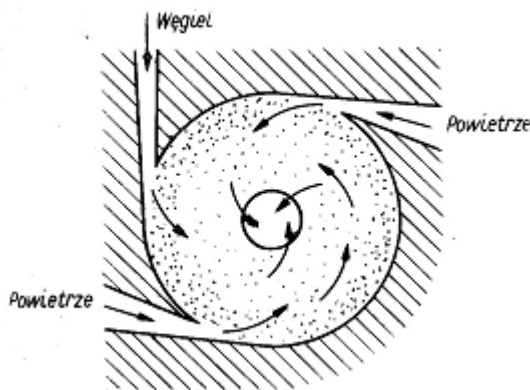
Zalety paliw gazowych to: łatwość transportu (rurociągi), łatwość doprowadzenia gazu do paleniska (komory spalania), powstawanie gazowych produktów spalania bez pozostałości stałych lub ciekłych, możliwość wstępnego podgrzania paliwa, co powoduje uzyskanie wyższej temperatury spalin (czyli powstawanie większego gradientu temperatur podczas wymiany ciepła).

Spalanie paliw ciekłych powiązane jest z prowadzeniem procesu w układzie dwufazowym paliwo/powietrze. Odpowiednie zmieszanie reagentów polega na rozpyleniu paliwa w komorze spalań (cząstki cieczy powstałego aerozolu szybko przechodzą w stan pary). Proces ten zależy od temperatury, rozdrobnienia cząstek, rodzaju paliwa. Podczas spalania nie powstają pozostałości stałe ani ciekłe.

Paliwa stałe spalają się w układzie wielofazowym - oprócz granicy fazowej gaz-ciało stałe w wysokiej temperaturze możliwe jest wydzielanie palnych frakcji gazowych. Proces spalania **zachodzi na granicy faz**, dlatego duże znaczenie ma rozwinięcie powierzchni oraz sposób mieszania paliwa z powietrzem. W odróżnieniu od spalania cieczy i gazów, produktami spalania paliw stałych są nie tylko spaliny, ale również pozostałości w postaci popiołu i żużlu.

Istnieje kilka sposobów spalania paliw stałych. Pierwszy to spalanie na ruchomym lub nieruchomym ruszcie paleniska i doprowadzanie powietrza od dołu. Powietrze wędruje przez warstwę paliwa a spalanie następuje w sposób zależny od wymiaru ziaren paliwa, sposobu ich ułożenia, prędkości przepływu powietrza, zdolności paliwa do spiekania się, ilości i sposobu usuwania powstających popiołów. Równomierne spalanie paliwa jest utrudnione.

Drugi sposób spalania paliw stałych polega na wykorzystaniu pyłu węglowego w specjalnie skonstruowanych piecach cyklonowych, gdzie następuje efektywne wymieszanie pyłu z powietrzem. Duże rozwinięcie powierzchni sprawia, że ten sposób spalania jest szybki, zupełny i wydajny. Pył powstający w wyniku spalania jest wydmuchiwany z komory spalań i oddzielany od spalin w cyklonach, filtrach i elektrofiltrach.



Rysunek 1. Schemat palnika cyklonowego do spalania paliw stałych (wg. S. Bredsznajder, W. Kawecki, J. Leyko, R. Marcinkowski: *Podstawy ogólne technologii chemicznej*, PWN Warszawa 1973).

Popiół po spaleniu paliw stałych pochodzi ze związków nieorganicznych zawartych w paliwie i jest pozostałością po składnikach roślin z których powstał węgiel (ok. 1% masy paliwa) lub jest wprowadzony do węgla jako zanieczyszczenie geologiczne (może wtedy stanowić do 30% masy). Popiół zawiera Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO i niewielkie ilości innych substancji nieorganicznych. Bardzo niekorzystnym zjawiskiem, które może towarzyszyć spalaniu, jest topienie lub spiekanie popiołu prowadzące do powstawania szlaki lub żużlu zalewającego i blokującego ruszt paleniska.

Spalanie

Spalanie jest dynamicznym (nierównowagowym, zależnym od czasu) procesem utleniania w którym uczestniczą atomy, cząsteczki, rodniki znajdujące się w jednej fazie lub na granicy faz. Szybko zachodzące egzotermiczne reakcje powodują wydzielanie się energii w postaci światła (powstawanie płomieni, świecenie) oraz powstawanie gradientów będących przyczyną przepływu ciepła i masy (przepływu indywiduów chemicznych), czym tłumaczy się ruchliwość płomieni.

Jeśli ilość palnego gazu w mieszaninie z powietrzem (tlenem) stopniowo będzie wzrastała, to po osiągnięciu pewnego minimalnej wartości mieszanina taka stanie się palna. Ta minimalna zawartość paliwa nazywana jest **dolną granicą palności**. Jeśli zawartość paliwa gazowego będzie dalej zwiększana, to po przekroczeniu pewnej wartości mieszanina stanie się niepalna. Jest to **górna granica palności**. Parametry te są silnie zależne od temperatury – im wyższa jest temperatura mieszaniny, tym górna i dolna granica są coraz bardziej od siebie oddalone. Dla pewnych mieszanin, wewnątrz dolnej i górnej granicy palności można wyróżnić obszary wybuchowości - gdy szybkość rozprzestrzeniania się płomienia osiąga szybkość detonacji (eksplozji). Zagadnienie to zostanie omówione w dalszej części.

Płomień powstający podczas spalania stechiometrycznych mieszanin powietrza z ogólnie stosowanymi paliwami osiąga temperaturę do 2000 K. Gdy skład mieszaniny się zmienia dochodząc do granic palności, temperatura płomienia spada do 1400 K.

Tabela 1. Temperatury spalania przykładowych gazów.

Gaz (paliwo)	Utleniacz	Udział paliwa / % obj.	Temperatura / °C
H_2	powietrze	31,6	2045
H_2	O_2	78	2660
CO	powietrze	20	1650
metan	powietrze	10	1875
etan	powietrze	58	1895
propan	powietrze	4,15	1925
butan	powietrze	3,2	1895
acetylen	powietrze	9	2325
acetylen	O_2	33	3007
amoniak	powietrze	21	1700
$\text{CO} + \text{N}_2$	powietrze	47,3	1675
$\text{CH}_4 + \text{N}_2$	powietrze	17,5	1725
$9\text{CH}_4 + \text{H}_2$	powietrze	10,5	1880

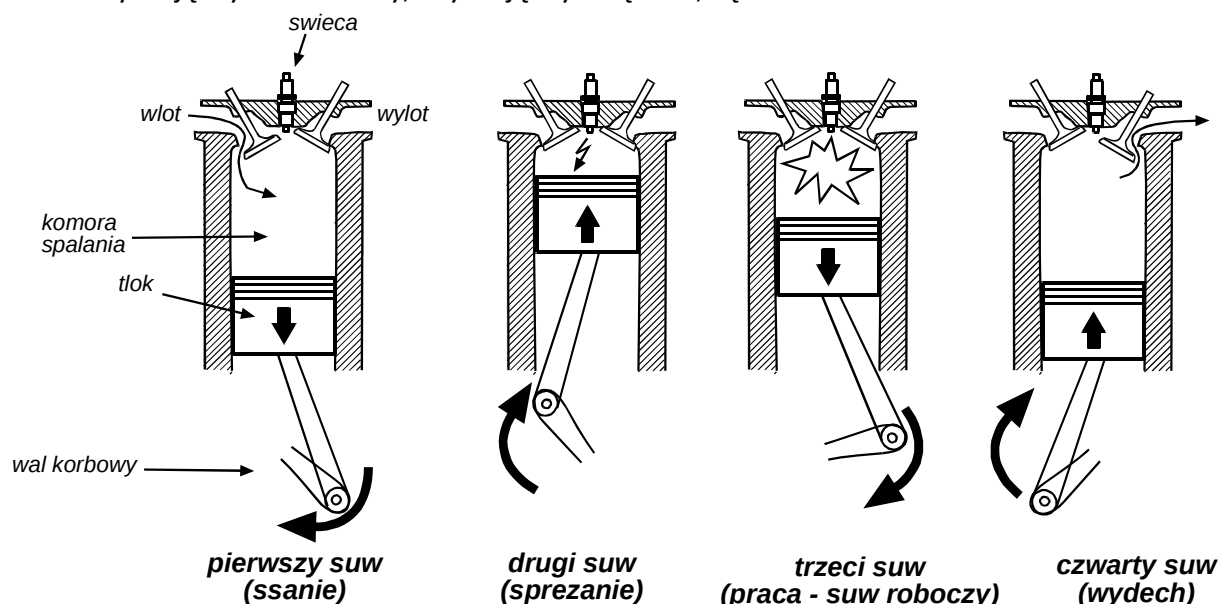
Spalanie musi być zapoczątkowane (zainicjowane) zapłonem. Zjawisko zapłonu może być samorzutne, gdy ilość ciepła doprowadzonego lub wydzielanego wewnątrz układu jest większa niż możliwość odprowadzenia tego ciepła (mówimy wtedy o **samozapłonie**). Drugim rodzajem zapłonu jest **zapłon punktowy**, gdy płomień zostaje zainicjowany w jednym miejscu (np. przez iskrę) i z tego miejsca rozprzestrzenia się na resztę układu.

Ogrzewanie cieczy palnych, w tym paliw ciekłych (nawet w temperaturze niższej od temperatury wrzenia) prowadzi do zwiększonego parowania tych cieczy, a gdy są one trudnoletne, może prowadzić do wydzielania lotnych, łatwopalnych substancji powstałych z

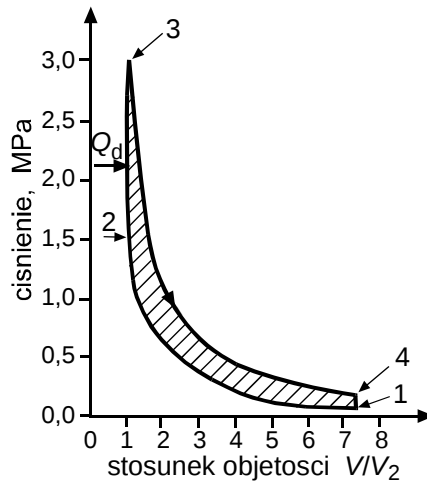
ich rozkładu. **Temperatura zapłonu** jest to najniższa temperatura, w której badana substancja (ogrzewana w ściśle określony sposób) wydziela ilość produktów gazowych wystarczającą do wytworzenia z powietrzem mieszaniny zapalającej się przy zbliżeniu płomienia (czyli w wyniku zapłonu punktowego). Jeśli w tych samych warunkach zapalone pary palą się samoistnie (po oddaleniu palnika) przez co najmniej 3 sekundy, to taką temperaturę nazywamy **temperaturą palenia**. Temperatura palenia jest zazwyczaj o 20-60°C wyższa od temperatury zapłonu.

Gdy celem spalania jest uzyskanie ciepła – proces odbywa się w piecach lub kotłach. Energia cieplna może być następnie zamieniona w pracę mechaniczną np. w turbinach parowych. Bardziej bezpośrednim, efektywniejszym sposobem zamiany energii chemicznej na pracę mechaniczną jest zastosowanie silników spalinowych (dokładniej: silników cieplnych o spalaniu wewnętrznym). W silnikach tłokowych energia wydzielona podczas spalania zamieniana jest w pracę tłoka lub tłoków poruszających się w cylindrze (cylindrach). Ruch ten zamieniany jest na moment obrotowy wału korbowego.

W **silnikach o zapłonie iskrowym** (Rysunek 3) spalanie zainicjowane jest iskrą świecy zapłonowej. Paliwami stosowanymi w tego typu silnikach mogą być gaz ziemny, lekkie frakcje ropy naftowej (gaz płynny, benzyna, etylina) a także łatwopalne i lotne substancje organiczne (np. metanol, etanol). Silniki iskrowe mają lekką i nieskomplikowaną konstrukcję, łatwo uzyskują wysokie obroty, uzyskują wysoką moc, są łatwe w rozruchu.



Rysunek 3. Schemat działania czterosuwowego silnika z zapłonem iskrowym



Rysunek 4. Obieg porównawczy silnika z zapłonem iskrowym (wg *Spalanie i paliwa* praca zbiorowa pod red. J. Kordylewskiego, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005.)

Sprawność silnika, η , odnosi się do ilości pracy użytecznej dW jaką możemy uzyskać z określonej ilości dostarczonego ciepła dQ_h . Ponieważ praca użyteczna ($dW = -pdv$) jest różnicą między ciepłem pobranym ($dQ_h < 0$) a ciepłem oddanym ($dQ_c > 0$), to:

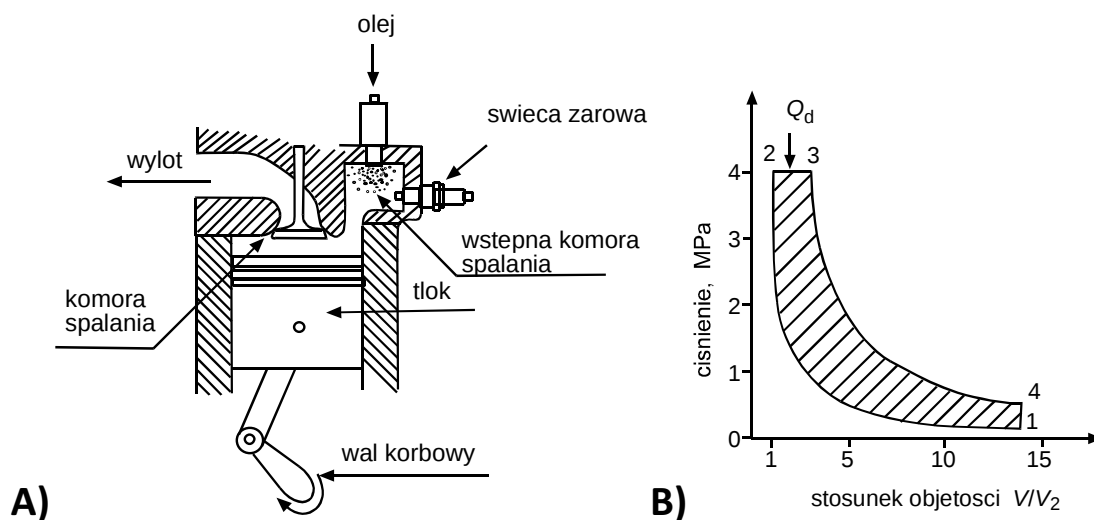
$$\eta = \frac{-dW}{-dQ_h} = \frac{-dQ_h - dQ_c}{-dQ_h} = 1 - \frac{dQ_c}{-dQ_h} = 1 + \frac{dQ_c}{dQ_h}$$

Sprawność tłokowego silnika spalinowego o zapłonie iskrowym wyraża się wzorem:

$$\eta = 1 - \varepsilon^{1-\kappa}$$

gdzie ε to stopień sprężania (stosunek objętości cylindra do objętości szkodliwej V_1/V_2' , zob. Rysunek 4, pozycja 1 i 2,) a $\kappa = C_p / C_v$. Stopień sprężania w silnikach spalinowych wynosi od 8:1 do 11:1, ale powyżej 8.5:1 może występować spalanie stukowe (o przebiegu wybuchowym) prowadzące do niszczenia tłoka, pierścienia i łożysk. Spalanie stukowe jest spowodowane samozapłonem mieszanki i efekt ten jest najsilniejszy dla stechiometrycznego składu mieszanki paliwa z powietrzem. Miarą odporności na spalanie detonacyjne paliwa silnikowego dla silników z zapłonem iskrowym jest **Liczba Oktanowa (LO)**. Jest to parametr równy procentowej zawartości izooktanu (czyli 2,2,4-trimetylopentanu) w mieszaninie n-heptan / izooktan, która wywołuje identyczną liczbę stuków w silniku testowym jak analizowane paliwo. Dla paliw silnikowych LO mieści się w granicach 80-98 i taka wartość LO jest uzyskiwana dzięki dodawaniu składników antystukowych, jakimi były kiedyś związki ołowioorganiczne (tetraetylołów). Dziś w tzw. benzynach bezołowiowych są stosowane alkohole (metanol, etanol, tert-butanol) i etery (eter metylo-*tert*-butylowy lub eter *tert*-amylowo-metylowy), których ilość, regulowana normami, może dochodzić do 10 %. Działanie środków antystukowych polega na tłumieniu niekontrolowanego spalania poprzez wprowadzenie do układu rodników, które w sposób niedetonacyjny inicjują proces spalania w niższej temperaturze, a jednocześnie rekombinują z nadmiarem rodników generowanych spontanicznie w czasie samozapłonu.

Wadami silników iskrowych jest mniejsza sprawność i mniejsza trwałość od **silników samoczynnych, zwanych silnikami wysokoprężnymi lub silnikami Diesla**. Silniki wysokoprężne również są silnikami tłokowymi o spalaniu wewnętrznym, ale zapłon mieszanki paliwo-powietrze następuje w wyniku przekroczenia temperatury zapłonu. Schemat silnika wysokoprężnego przedstawiony jest na Rysunku 5A.



Rysunek 5. A) Schemat silnika z samoczynnym zapłonem oraz B) Obieg silnika Diesla (wg *Spalanie i paliwa* praca zbiorowa pod red. J. Kordylewskiego, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005).

W tym silniku, po zassaniu powietrza następuje jego sprężanie. W czasie tego procesu silnie wzrasta temperatura. Stopień sprężania ϵ w silnikach wysokoprężnych wynosi od 14:1 do 23:1. W momencie osiągnięcia przez tłok górnego położenia, następuje wtrysk, rozpylenie i natychmiastowe odparowanie paliwa, które w kontakcie z gorącym powietrzem ulega zapłonowi. Tłok przesuwa się w dół i gdy osiągnie punkt dolnego martwego położenia, otwiera się zawór wylotowy i spaliny wylatują z cylindra.

Sprawność silnika wysokoprężnego opisana jest wzorem:

$$\eta = 1 - \frac{\epsilon^{1-\kappa} \varphi^{\kappa} - 1}{\kappa \varphi - 1}$$

gdzie φ to stopień obciążenia silnika (stosunek objętości V_3/V_2 , zob. Rysunek 5B, objętości odpowiadające pozycjom 3 i 2). Silnik wysokoprężny pracuje z większym stopniem sprężania (ϵ) niż silnik iskrowy, dlatego jego sprawność jest wyższa niż sprawność silnika iskrowego. Innymi zaletami silników wysokoprężnych są mniejsza awaryjność i większa trwałość silnika, osiąganie większej mocy i większej wartości momentu obrotowego. Wadami silników wysokoprężnych w porównaniu z iskrowymi są większe koszty produkcji, większa masa silników wysokoprężnych, większa emisja tlenków azotu i cząstek stałych, trudniejszy rozruch w niższych temperaturach.

Ponieważ inny jest mechanizm działania oraz warunki panujące w silnikach iskrowych i wysokoprężnych, inne są również stosowane paliwa. Zamiast benzyn stosowane są wyższe frakcje destylacji ropy naftowej - olej napędowy i mazut. Podstawowym parametrem charakteryzującym paliwa do silników wysokoprężnych jest **parametr określający zdolność do samozapłonu - liczba cetanowa, LC**. Najlepiej pracują silniki z zapłonem samoczynnym. LC jest wyznaczana przez porównanie czasu zapłonu paliwa wzorcowego i analizowanego oleju napędowego. Paliwem wzorcowym jest mieszanka cetanu (heksadekanu, $C_{16}H_{34}$, dla którego $LC = 100$) - posiadającego bardzo krótki czas zapłonu i α -metylnaftalenu. Czysty cetan ma $LC = 100$, natomiast mieszanka cetanu z α -metylnaftaleniem (1:1) ma $LC = 50$. Nierozgałęzione węglowodory nasycone (parafinowe) charakteryzują się liczbą cetanową od 70 do 110, gorsze właściwości mają węglowodory parafinowe rozgałęzione ($20 < LC < 70$), a liczba cetanowa węglodorów aromatycznych wynosi od 0 do 60. Ogólnie, lżejsze frakcje ropy naftowej mają niższą liczbę cetanową od frakcji wyższych (ale ich niewielka zawartość jest korzystna podczas rozruchu silnika wysokoprężnego). Minimalna wartość LC określona polskimi normami jest równa 51. Oprócz liczby cetanowej istotne są też właściwości smarne paliwa (oleju) do silników wysokoprężnych.

ELEMENTY TERMOCHEMII

Każdemu procesowi chemicznemu towarzyszy wydzielanie lub pochłanianie ciepła, dlatego na podstawie pomiarów efektów cieplnych można charakteryzować przemiany chemiczne. Naukę zajmującą się związkami zjawisk cieplnych i mechanicznych to **termodynamika**, natomiast **termodynamika chemiczna** dział chemii fizycznej obejmujący zastosowanie termodynamiki do opisu procesów chemicznych. **Termochemia** to dział chemii fizycznej badający zjawiska cieplne towarzyszące reakcjom chemicznym, przemianom fazowym, i innym procesom, w których występują procesy cieplne. W skład termochemii wchodzi **kalorymetria**, dziedzina nauki zajmująca się pomiarami ciepła procesów. Procesy i przemiany mogą być endotermiczne (układ pobiera ciepło z otoczenia, $Q > 0$) i egzotermiczne (układ oddaje ciepło do otoczenia $Q < 0$):



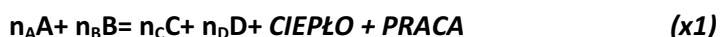
Ciepło reakcji w stałej objętości Q_v to ilość ciepła wymieniona przez układ z otoczeniem, gdy:

- (i) proces przebiega w warunkach izochorycznych ($v = \text{const}$) i izotermicznych ($T = \text{const}$),
- (ii) układ nie wymienia z otoczeniem żadnej innej formy energii poza energią cieplną,
- (iii) przereaguje taka liczba moli substratów, jaka podana jest w równaniu stechiometrycznym reakcji,
- (iv) z czystych substratów powstanie odpowiednia ilość czystych produktów

Ciepło reakcji pod stałym ciśnieniem Q_p to ilość ciepła wymieniona przez układ z otoczeniem, gdy:

- (i) proces przebiega w warunkach izobarycznych ($p = \text{const}$) i izotermicznych ($T = \text{const}$),
- (ii) układ wymienia z otoczeniem energię cieplną i ewentualnie pracę zmiany objętości,
- oraz spełnione są warunki (iii) oraz (iv) z poprzedniej definicji.

A zatem, podczas reakcji chemicznej:



wymieniana jest z otoczeniem energia w postaci ciepła oraz w postaci pracy objętościowej (gdy następuje zmiana objętości) oraz pracy nieobjętościowej (tym terminem określane są inne rodzaje energii, np. energia elektryczna, energia promieniowania).

Pomiędzy ciepłem procesu w stałej objętości i ciśnieniu jest następujący związek: $Q_p = Q_v - \Delta n$, gdzie Δn oznacza zmianę liczby moli reagentów gazowych, $\Delta n = \sum n_i(\text{produktów}) - \sum n_i(\text{substratów})$.

Zgodnie z **prawem Hessa** (1840r.), gdy wszystkie przejścia są izochoryczne lub wszystkie są izobaryczne to ciepło reakcji (przemiany) Q_p lub Q_v nie zależy od drogi przemiany lecz jedynie od początkowego i końcowego stanu układu. Konsekwencją tego prawa jest możliwość stosowania równań termochemicznych analogicznie do równań algebraicznych, można zatem, na podstawie znanych efektów cieplnych odpowiednich reakcji obliczyć nieznane ciepło reakcji.

Prawo Kirchoffa dotyczy zależności ciepła reakcji od temperatury:

$$dQ_{p0}/dT = \sum n_i C_{pi}(\text{produktów}) - \sum n_i C_{pi}(\text{substratów}) = \Delta C_p$$

$$dQ_{v0}/dT = \sum n_i C_{vi}(\text{produktów}) - \sum n_i C_{vi}(\text{substratów}) = \Delta C_v$$

gdzie n -liczba moli, C_p , C_v -ciepła molowe (czyli ciepła potrzebne do ogrzania 1 mola substancji o 1 K) w warunkach stałej objętości i pod stałym ciśnieniem.

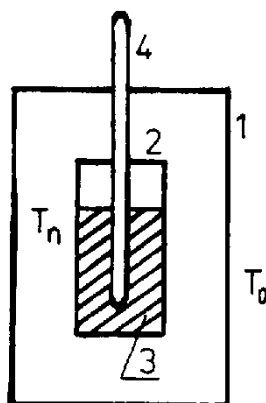
Po scałkowaniu równań otrzymuje się zależności:

$$\text{dla } P = \text{const:} \quad Q_{p2} = Q_{p1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (\text{x2})$$

$$\text{dla } v = \text{const:} \quad Q_{v2} = Q_{v1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT \quad (\text{x3})$$

Ciepło tworzenia to ciepło syntezy jednego mola danej substancji pod stałym ciśnieniem 1 atm w temperaturze 298 K z substancji prostych, trwałych w warunkach syntezy. Na podstawie prawa Hessa można obliczyć ciepło tworzenia substancji, gdy znane jest ciepło spalania tej substancji oraz ciepła spalania pierwiastków tworzących tę substancję. Np. ciepło tworzenia 1 mola węglowodoru równe jest różnicy ciepła spalania 1 mola tego węglowodoru oraz ciepła spalania 1 mola węgla i 2 moli cząsteczkowego wodoru (z uwzględnieniem warunków standardowych).

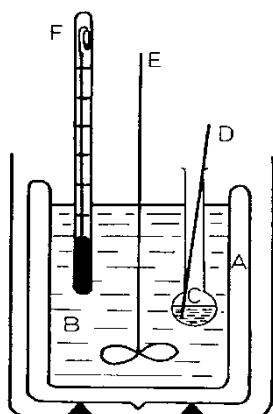
Urządzenia służące do pomiaru efektów cieplnych procesów fizycznych i reakcji chemicznych nazywane są kalorymetrami. Kalorymetry mają bardzo zróżnicowaną budowę, ale zasadniczą częścią większości kalorymetrów jest naczynie kalorymetryczne, urządzenie (czujnik) mierzące efekt cieplny (zazwyczaj temperaturę) oraz osłona (izolacja). naczynie kalorymetryczne i czujnik tworzą tzw. część wewnętrzną kalorymetru, natomiast obudowa kalorymetru ma na celu minimalizację wymiany ciepła z otoczeniem.



Rys. 1. Ogólny schemat kalorymetru. 1 - osłona, 2 - naczynie kalorymetryczne, 3 - próbka, 4 – czujnik termometryczny T_0 i T_n - temperatury osłony i naczynka.

W literaturze spotyka się wiele sposobów podziału kalorymetrów ze względu na sposób zaprojektowania, sposób działania, rodzaj mierzonego efektu (np. kalorymetr lodowy wykorzystujący zjawisko przemiany fazowej lód-woda w celu pomiaru ilości wydzielonego ciepła, bomba kalorymetryczna do badania ciepła spalania ciał stałych i cieczy, kalorymetr Junkersa do wartości opałowej gazów, kalorymetry reakcyjne). Nie ma jednoznacznych uniwersalnych reguł dotyczących klasyfikacji kalorymetrów, a podział ten jest utrudniony również dlatego, że kalorymetria jako dział termochemii, też może być podzielona na różne podgrupy (kalorymetria statyczna, dynamiczna, itp.) Najczęstszy jest podział kalorymetrów na trzy grupy. W **kalorymetrach izotermicznych** (Rysunek 1) temperatura osłony (T_0) i temperatura naczynia kalorymetrycznego (T_n) są stałe podczas pomiaru ($T_0 = T_n = \text{const.}$). W **kalorymetrach adiabatycznych** temperatura osłony i temperatura naczynka są sobie równe, lecz zmieniają się podczas pomiaru ($T_0 = T_n \neq \text{const.}$). W kalorymetrach izotermicznych i adiabatycznych wymiana ciepła jest zminimalizowana, ponieważ nie istnieje gradient temperatur pomiędzy naczynkiem a osłoną. Kalorymetry te służą do pomiaru niewielkich efektów cieplnych. Trzecią grupą są **kalorymetry nieizotermiczne - nieadiabatyczne**, dla których $T_0 \neq T_n \neq \text{const.}$ Kalorymetry tego typu nie zachowują warunku stałej temperatury ani warunku braku różnicy temperatur T_0 i T_n . Jest to najliczniejsza i najbardziej zróżnicowana grupa kalorymetrów, w której

znajdują się kalorymetry diatermiczne ($T_0 = \text{const}$, $T_n \neq T_0$). Ogólny schemat tego typu kalorymetru przedstawiony jest na Rysunku 2



Rysunek 2. Schemat kalorymetru diatermicznego dla procesów w fazie ciekłej:

A- osłona izolacyjna, B- ciecz kalorymetryczna, D- bagietka do rozbijania ampułek, C- ampułka z badaną substancją, E- mieszadło, F- termomet Beckmana

W najprostszej wersji jako osłona kalorymetru stosowane może być stosowane naczynie Dewara wypełnione wodą, zaopatrzone w mieszadło i dokładny termometr. Naczynie kalorymetryczne to naczynie, w którym znajduje się jeden z reagentów a drugi reagent jest od niego oddzielony cienką szklaną przegrodą lub jest umieszczony w ampułce szklanej. urządzenie dozujące (). Reakcja zapoczątkowana jest przez rozbicie przegrody lub ampułki. W kalorymetrach przepływowych lub w kalorymetrach miareczkujących jeden lub obydwa reagenty są dozowane w sposób ciągły lub okresowy do naczynia kalorymetrycznego. Gdy mierzone jest ciepło spalania, odpowiednikiem naczynia kalorymetrycznego jest bomba kalorymetryczna czyli szczelne naczynie stalowe odporne na wysokie ciśnienia.

Ciepło wydzielone podczas przemiany powoduje wzrost temperatury naczynia kalorymetrycznego i przekazywane jest na zewnątrz, powodując wzrost temperatury poszczególnych jego elementów. Elementy te posiadają różne masy (m_i) oraz różne ciepła właściwe (c_i). Pochłonięte przez te wszystkie części ciepło równe jest ciepłu oddanemu przez mieszaninę reakcyjną i jest wyrażone sumą:

$q = \sum m_i c_i \Delta T$. Suma ta jest wartością stałą i jest to pojemność cieplna kalorymetru, K .

Pojemność cieplna kalorymetru (stała K) jest to ilość ciepła w warunkach pomiaru potrzebna do ogrzania całego układu kalorymetrycznego (łącznie z wodą) o 1°C .

Wyznaczenie stałej K polega na wykonaniu pomiaru dla procesu wzorcowego (dla którego ciepło przemiany jest dokładnie znane) i pomiarze wzrostu temperatury (ΔT) wody w kalorymetrze.

Warunki pomiaru powinny być jak najbardziej zbliżone do warunków istniejących podczas pomiaru ciepła przemiany badanej próbki. Gdy znana jest wartość K , ilość ciepła dzielonego podczas pomiaru można obliczyć z zależności: $q = K \Delta T$

Sygnal analityczny uzyskany podczas pomiaru nazywany jest krzywą kalorymetryczną i zostanie omówiony w dalszej części, dotyczącej bomby kalorymetrycznej i pomiarów ciepła spalania.

Ruch ciepła i mechanizmy wymiany ciepła

Warunkiem przepływu ciepła jest gradient temperatury w układzie.

Rozróżnia się trzy mechanizmy przekazywania ciepła.

1. Przewodzenie ciepła
2. Konwekcję (wnikanie)
3. Promieniowanie

Wymiana ciepła przez przewodzenie następuje w ciałach stałych, a energia przenoszona jest głównie przez elektrony swobodne oraz w wyniku ruchów oscylacyjnych atomów w sieci krystalicznej.

Konwekcja (wnikanie ciepła) polega na wymianie ciepła na granicy faz płyn – ciało stałe (ścianka) w wyniku ruchu płynów (cieczy i gazów) stykających się z powierzchnią ciała stałego. Wskutek zderzeń cząsteczek poruszających się w takich ośrodkach następuje znacznie szybsza wymiana ciepła niż w

przypadku przewodzenia. Konwekcja może być swobodna, czyli wynikająca z różnic gęstości w układzie lub wymuszona przez mieszanie, pracę pomp wentylatorów i innych urządzeń.

Wymiana ciepła w wyniku promieniowania polega na emisji fotonów z zakresu podczerwieni lub z zakresu widzialnego i nie wymaga ośrodka przenoszenia energii, może zachodzić w próżni.

Zazwyczaj wymiana ciepła zachodzi jednocześnie według trzech mechanizmów, jednak w zależności od warunków jeden z mechanizmów może być dominujący. Przenikaniem ciepła nazywamy ruch ciepła przez konwekcję i przewodzenie jednocześnie.

Ustalona wymiana ciepła następuje w układzie w którym rozkład temperatur jest stały w czasie, a przez to gradient temperatury jest stały w czasie.

Strumień ciepła $\dot{Q}$ dla wymiany ustalonej oblicza się jako iloraz ilości wymienionego ciepła i czasu tej wymiany.

$$\dot{Q} = \frac{Q}{t} \quad (x4)$$

Dla warunków nieustalonych iloraz elementarnego ciepła i elementarnego czasu:

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} \quad (x5)$$

Gęstość inaczej natężenie strumienia ciepła q [W/m^2] wyrażające prędkość wymiany ciepła wyznacza się dzieląc elementarny strumień ciepła przez elementarne pole powierzchni prostopadłej do kierunku przepływu ciepła przez którą strumień ciepła przepływa. W odróżnieniu od ciepła i strumienia ciepła natężenie strumienia ciepła jest wektorem, który jest skierowany prostopadle do powierzchni przez którą przepływa i zgodnie ze spadkiem temperatury

$$q = \frac{\dot{Q}}{A} \quad (x6)$$

Zgodnie z prawem Fouriera, opisującym wymianę ciepła według mechanizmu przewodzenia, gęstość strumienia ciepła jest wprost proporcjonalna do gradientu temperatury mierzonego zgodnie z kierunkiem przepływu ciepła. Współczynnikiem proporcjonalności jest współczynnik przewodzenia ciepła λ [$W/m K$]:

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (x7)$$

Współczynnik przewodzenia ciepła zależy od rodzaju materiału w którym przepływa ciepło i charakteryzuje dany ośrodek pod względem zdolności przewodzenia ciepła. Największe współczynniki przewodzenia ciepła mają metale, najmniejsze izolatory. Ujemny znak w równaniu (x7) wynika z tego, że kierunek przepływu ciepła jest przeciwny do wzrostu temperatury.

Jeśli ścianka w której przepływa ciepło jest jednorodna $\lambda = \text{const}$, to w wyniku scałkowania równania (x7) uzyskujemy równanie:

$$q = \frac{\lambda}{x} (T_1 - T_2) \quad (x8)$$

Natężenie strumienia ciepła w przypadku wymiany według mechanizmu konwekcyjnego dla uproszczonych warunków opisuje równanie Newtona:

$$q = \alpha \Delta T \quad (x9)$$

α - współczynnik konwekcyjnej wymiany ciepła [$W/m^2 K$], którego wielkość zależy od bardzo wielu czynników między innymi charakteru ruchu płynu (burzliwy czy laminarny), rozkładu prędkości w cieczy, lepkości i gęstości płynu, współczynnika przewodzenia ścianki będącej w kontakcie z płynem. Współczynnik wnikania ciepła jest wielokrotnie większy jeśli konwekcja jest wymuszony niż swobodna.

ΔT – różnica temperatur pomiędzy powierzchnią ciała stałego, a temperaturą płynu

Natężenie strumienia ciepła wymienianego w wyniku promieniowania z ciała doskonale czarnego opisuje prawo Stefana – Boltzmanna opisane poniższym równaniem:

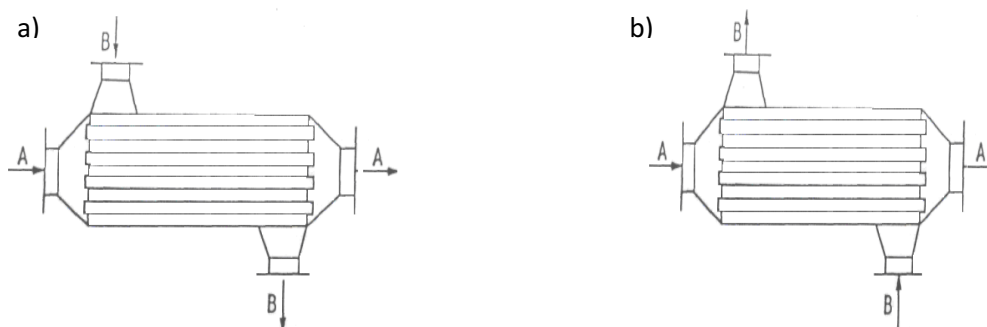
$$q = \sigma_0 T^4 \quad (\text{x10})$$

Gdzie:

σ_0 – stała Stefana Boltzmanna ($5.672 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$)

T – temperatura ciała [K]

Aparaty w których następuje wymiana ciepła nazywamy wymiennikami ciepła. Laboratoryjne wymienniki ciepła to np. wszelkiego typu chłodnice. Poniżej przedstawiono schemat wymiennika ciepła działającego we współprądzie a) i b) w przeciwrządzie (przeciwrządzie oznacza, że płyn oddający ciepło i płyn przyjmujący przepływają w odwrotnym kierunku. Najczęściej stosuje się przeciwrządową wymianę ciepła ponieważ powierzchnia wymiany ciepła jest wówczas mniejsza dzięki czemu można uzyskać lepsze wykorzystanie czynnika grzewczego.



Rysunek Schemat wymiennika działającego a) we współprądzie b) w przeciwrządzie[]

Siła napędowa procesu wymiany ciepła – gradient temperatury zmienia się na całej długości wymiennika zarówno we współprądzie jak i w przeciwrządzie, dlatego dla uproszczenia w bilansach cieplnych stosuje się temperaturę zastępczą. Najczęściej oblicza się ją jako średnią logarytmiczną z różnicy temperatur na wejściu i na wyjściu z wymiennika:

$$\Delta t_{zast} = \frac{(T_1 - t_1) - (T_2 - t_2)}{\ln \frac{(T_1 - t_1)}{(T_2 - t_2)}} \quad (\text{x11})$$

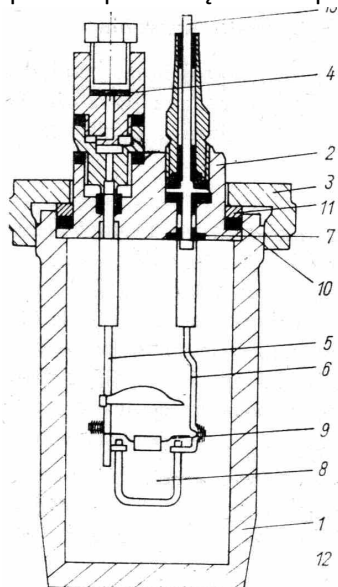
Gdzie: T_1, T_2 - temperatury płynu ogrzewającego na wejściu i wyjściu z aparatu, t_2, t_1 - temperatury płynu ogrzewanego na wejściu i wyjściu z aparatu.

Zasada oznaczania ciepła spalania. Spalanie przeprowadzane jest w bombie kalorymetrycznej typu Berthelota-Mahlera, wypełnionej sprężonym tlenem. Bomba kalorymetryczna znajduje się w kalorymetrze wodnym, a bezpośrednio mierzonym parametrem jest wzrost temperatury układu kalorymetrycznego. Substancję organiczną (wzorzec, biopaliwo) spala się w otwartym tyglu kalorymetrycznym. Pomiar temperatury w okresach początkowym i końcowym pozwalają na obliczenie poprawek na wymianę ciepła pomiędzy układem kalorymetrycznym a otoczeniem. Ciepło spalania obliczane jest na podstawie wartości przyrostu temperatury, pojemności cieplnej kalorymetru i masy naważki próbki. Otrzymaną wartość należy skorygować o wartość ciepła powstałą w wyniku spalania substancji pomocniczych (np. nitka zapłonowa) a także, gdy badana substancja

zawiera pierwiastki inne niż węgiel, wodór i tlen, o wartość ciepła wydzielonego w wyniku powstania np. kwasu siarkowego z dwutlenku, roztworu kwasu azotowego z tlenków azotu.

Zasada działania kalorymetru

Spalanie substancji organicznej prowadzone jest w ciśnieniowej bombie kalorymetrycznej w atmosferze tlenu (ciśnienie ok. 30 barów), co zapewnia całkowite spalanie próbki. Próbkę w postaci sprasowanej tabletki lub w postaci ciekłej umieszczana jest w tyglu a elementami umożliwiającymi spalenie próbki są drucik oporowy oraz nitka bawełniana.



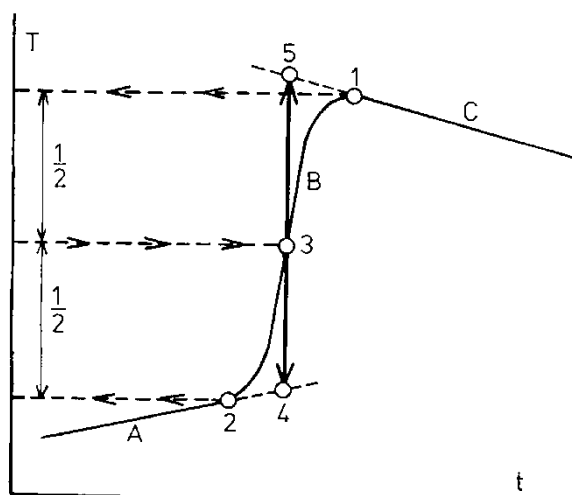
Rysunek 1. Schemat bombki kalorymetrycznej.

1 – korpus bombki, 2 - głowica, 3 – pierścień zamykający, 4 – zawór wlotowy, 5 – elektroda połączona z masą, 6 – elektroda, 7 – izolator, 8- łódeczka kwarcowa, 9 - drut zapłonowy z tabletką, 10 – uszczelka gumowa, 11 – pierścień metalowy, 12 - zawór wylotowy (na rysunku nie uwidoczniiony), 13 – końcówka do przyłączania kabla zapłonowego.

(wg. [Ćwiczenia Laboratoryjne z chemii fizycznej. tłum. z jęz. niemieckiego, PWN Warszawa 1975.])

Włączenie prądu powoduje rozżarzenie się drucika i zapłon nitki bawełnianej, której płomień inicjuje zapłon badanego materiału.

Przykładowy przebieg takiej krzywej uzyskany dla jednostkowego procesu w kalorymetrze diatermicznym (jakim jest bomba kalorymetryczna) przedstawiony jest na Rysunku Właściwy pomiar dzieli się na trzy okresy odpowiadające trzem odcinkom krzywej kalorymetrycznej. Po kilku minutach od załadowania próbki i umieszczeniu bombki w układzie kalorymetrycznym następuje **okres początkowy**, podczas którego stabilizuje się temperatura układu i monitorowana jest wymiana ciepła układu kalorymetrycznego z otoczeniem. W kalorymetrze nie pracującym automatycznie okres ten trwa 5 minut i składa się z jedenastu odczytów, temperatury w odstępach 30 sekundowych. Na Rys. jest to odcinek od T_1 do T_3 . W **okresie głównym** następuje spalanie próbki (w momencie T_3) i przekazanie wytworzonego ciepła układowi kalorymetrycznemu, co trwa aż do momentu, gdy temperatura układu przestaje rosnąć (punkt T_4). **Okres końcowy** następuje po głównym i w tym czasie dokonywana jest obserwacja temperatury, w sposób taki sam jak w okresie początkowym. Okres końcowy powinien trwać tyle samo czasu co okres początkowy, a jego celem jest monitorowanie dynamiki wymiany ciepła układu kalorymetrycznego z otoczeniem. W kalorymetrze sterowanym automatycznie odczyty są wykonywane i rejestrowane przez komputer.



Rys. 4. Wykres zależności temperatury T wewnętrznej części kalorymetru od czasu t podczas pomiaru kalorymetrycznego. A, B, C - odpowiednio okresy: początkowy, główny i końcowy

Przyrost temperatury ΔT_{kal} obliczony jest ze wzoru:

$$\Delta T_{kal} = T_n - T_o + c \quad (x12)$$

w którym:

T_n -ostatnie odczytanie temperatury okresu głównego

T_o -ostatnie odczytanie temperatury okresu początkowego

c -poprawka na wymianę ciepła układu kalorymetrycznego z otoczeniem.

Poprawkę c należy obliczyć wg wzoru Buntego:

$$c = n_t [(\Delta p + \Delta k) + r \Delta k] \quad (x13)$$

gdzie: n_t to liczba odczytów na minutę, Δp to średni wzrost temperatury w ciągu jednej minuty (w $^{\circ}\text{C}$) w okresie początkowym, Δk to średni spadek temperatury w ciągu jednej minuty (w $^{\circ}\text{C}$) w okresie końcowym, r to liczba odczytów w głównym okresie pomiarowym. Wartość ΔT wynosi zazwyczaj mniej niż 3stopnie (dokładność pomiaru temperatury to 0.0001 $^{\circ}\text{C}$).

Gdy znany jest już przyrost temperatury w efekcie spalania próbki, efekt cieplny może być wyznaczony na podstawie bilansu cieplnego: ciepło dostarczone do kalorymetru (lub w nim wydzielone) jest równe sumie ciepła zużytego na podgrzanie układu i ciepła wymienionego z otoczeniem (oddanego do otoczenia lub z niego pobranego). Mierzona kalorymetrycznie ilość ciepła wydzielonego w czasie procesu jest równa

$$Q_{mierzone} = -K \times \Delta T_{kal} \quad (x14)$$

gdzie K - stała kalorymetryczna (stała kalorymetru, pojemność cieplna kalorymetru), ΔT_{kal} - zmiana temperatury układu spowodowana ciepłem badanego procesu (z uwzględnieniem omówionej powyżej poprawki na wymianę ciepła układu kalorymetrycznego z otoczeniem). Ponieważ badany jest proces egzotermiczny, otrzymana wartość powinna być ujemna, dlatego iloczyn $K\Delta T_{kal}$ poprzedzony jest minusem. Znając masę badanej (spalanej) próbki można wyrazić ilość wydzielonego

ciepła w cal/g jednak ciepło to jest efektem spalania badanej próbki oraz spalania innych substancji np. nitki, substancji ułatwiającej spalanie (jeżeli była dodana), spalania SO_2 do SO_3 , N_2 do NO_x .²

Stałą kalorymetryczną (pojemność cieplną kalorymetru) oblicza się z wzoru:

$$K = \frac{Q_{\text{wz}} \times m_{\text{wz}} + c_1 + c_b + c_N}{\Delta T_{\text{kal}}} \quad (\times 15)$$

gdzie Q_{wz} to ciepło spalania substancji wzorcowej [cal/g lub J/g], m_{wz} to masa substancji wzorcowej [g], ΔT_{kal} - zmiana temperatury układu spowodowana ciepłem badanego procesu [$^{\circ}\text{C}$ lub K], c_1 - poprawka na ciepło wydzielone w wyniku spalania drucika stalowego (dla drucika z platyną $c_1=0$), c_b - poprawka na ciepło wydzielone w wyniku spalania nitki bawełnianej, c_N - poprawka na spalanie azotu z wytworzeniem HNO_3 .

Poprawki c_b i c_N są liczone w następujący sposób:

$c_b = 4200 \text{ [cal/g]} \times \text{masa nitki [g]}$, (w ćwiczeniu nitka dostarczona przez producenta ma już wyznaczone ciepło spalania $50 \text{ J} = 11.94 \text{ cal}$),

$c_N = 1,43 \times v_{\text{NaOH}}$

gdzie 1,43 to ciepło syntezy 1 mL 0,1M kwasu azotowego (w kaloriach na mililitr) a v_{NaOH} to ilość 1 M wodorotlenku sodowego zużyta na zmiareczkowanie wyrażona mililitrach. Gdy obliczenia będą wykonywane w jednostkach innych (np. joulach), poprawka ta musi być przeliczona.

² Tworzące się w czasie spalania powietrza tlenki azotu katalizują całkowite utlenienie związków siarki do tritlenku siarki.

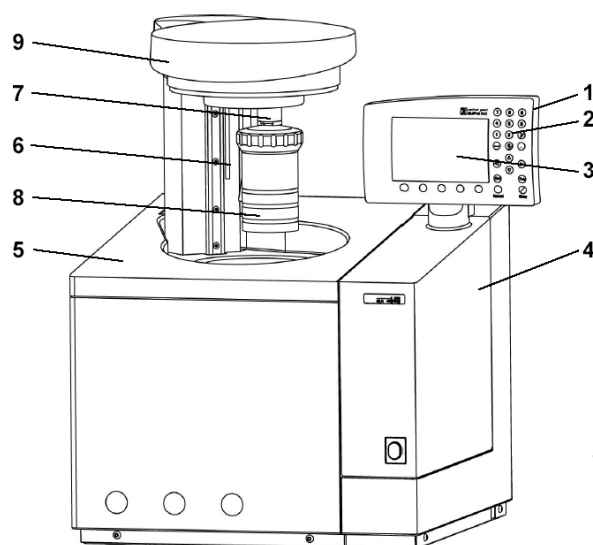
Instrukcja wykonania ćwiczenia

CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie ciepła spalania i wartości opałowej ciekłych i stałych substancji organicznych w tym paliw i biopaliw. Ćwiczenie składa się z wykonania serii pomiarów mających na celu:

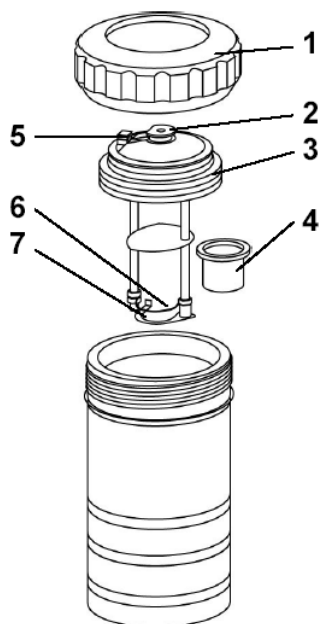
- kalibrację urządzenia czyli wyznaczenie stałej kalorymetrycznej K ,
- wyznaczenia ciepła spalania biopaliwa,
- wyznaczenie ciepła spalania odważki substancji organicznej,
- wykonanie analiz niezbędnych do uwzględnienia poprawek w otrzymanych wartościach ciepła spalania.

Urządzenia	Sprzęt laboratoryjny	Środki bezpieczeństwa
Kalorymetr IKA C200 bomba kalorymetryczna tygiel termostat butla z O ₂ , reduktor prasa z pastylką waga analityczna komputer + drukarka	biureta 1 szt kolby stożkowe 4 szt tryskawka 2 szt penseta 1 szt pipeta 10 mL 1 szt pipetki jednorazowe strzykawki jednorazowe	rękawice lateksowe okulary ochronne



Rysunek 5. Schemat kalorymetru IKA C2000.

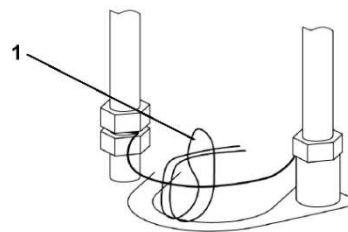
1. Pulpit sterowniczy (używany, gdy urządzenie nie jest sterowane komputerem). 2. Klawiatura. 3. Ekran. 4. Komora pomiarowa. 6. Czujnik temperatury. 7. Głowica do napełniania tlenem. 8. Bomba kalorymetryczna. 9. Pokrywa komory pomiarowej.



Rysunek 6.

Części składowe bomby kalorymetrycznej:

- 1 - nakrętka kołpakowa,
- 2 - zawór tlenowy,
- 3 - pokrywa,
- 4 - tygiel,
- 5 - kontakt zapłonowy,
- 6 - drucik zapłonowy,
- 7 - element podtrzymujący tygiel.



Rysunek 7.

Sposób zakładania nitki bawełnianej (1) na drucik zapłonowy.



Rysunek8

Reduktor butli O₂, z manometrami

Odczynniki

a) wzorzec termochemiczny to kwas benzoesowy o cieple spalania 6324 cal/g (przy ważeniu w powietrzu w temp. 20°C) lub 6319 cal/g (przy ważeniu w próżni).

Wzorzec powinien odpowiadać następującym wymaganiom:

temp. topnienia	122°C
zawartość substancji głównej	99,90 %
zaw. popiołu, nie więcej niż	0,02 %
chlorki, nie więcej niż	0,0005 %
siarczany, nie więcej niż	0,005 %
metale ciężkie	brak
wilgoć, nie więcej niż	0,03%

b) nitka bawełniana (ciepło spalania 50 J)

c) 0.1 M roztwór NaOH

d) 0.1 M roztwór HCl

e) fenoloftaleina, 1% roztwór alkoholowy

f) biopaliwo

Uruchomienie urządzenia

1. Sprawdzić podłączenie butli z tlenem, odkręcić główny zawór oraz odczytać wartości ciśnienia na manometrach reduktora.
2. Włączyć listwę zasilającą oraz termostat. Temperatura termostatu powinna być nastawiona na 20°C.
3. Włączyć zasilanie kalorymetru.
4. Włączyć komputer (wybrać oprogramowanie CALWIN, tryb isoperibol, opcja „nowy pomiar”)

Wyznaczanie pojemności cieplnej kalorymetru

Pojemność cieplna kalorymetru wyznaczana jest względem substancji wzorcowej, jaką jest kwas benzoesowy. Wymagania jakościowe podane są w części opisującej odczynniki.

5. Przygotowanie próbek wzorca: odważyć ok. 1,0 g kwasu benzoesowego (odważka substancji wzorcowej powinna być tak dobrana, aby wzrost temperatury kalorymetru wyniósł 2-3°C) i sprasować na pastylkę w prasie laboratoryjnej. Matryca prasy i stemple powinny być uprzednio starannie oczyszczone, przemyte acetonem lub alkoholem i wysuszone.
6. Na wadze analitycznej umieścić czysty i suchy tygiel pomiarowy bomby kalorymetrycznej, wytarować wagę, po czym w tyglu umieścić (otrzymaną w punkcie 5) pastylkę kwasu benzoesowego i ponownie zważyć zapisując wynik ważenia z dokładnością 0,0001 g (0,1 mg) jako masę wzorca, m_{wz} .
7. Posługując się pipetą jednomiarową nalać do bomby kalorymetrycznej 10,0 cm³ wody destylowanej.
8. Zawiązać nitkę bawełniana na druciku zapłonowym (Rysunek 7.). Tygiel z pastylką zamocować na elemencie podtrzymującym (Rys. 6), koniec nitki umieścić pod pastylką.
9. Głowicę bomby z tygłem delikatnie wsunąć do korpusu bomby, zakręcić nakrętkę.³ Tak przygotowanej bomby nie można przechylać, powinna być zawsze w pozycji pionowej.
10. Zawiesić bombę na ramieniu kalorymetru wsuwając ją aż do wyczuwalnego oporu.
11. Wprowadzić w programie CALWIN informacje o próbce (masa, sposób pomiaru, nazwiska wykonujących pomiar).
12. Napełnianie tlenem, stabilizacja kalorymetru oraz pomiar prowadzone są automatycznie. Po zakończeniu bomba zostaje automatycznie wysunięta, należy ją zdjąć i przeprowadzić dekompresję przy użyciu specjalnego uchwytu odpowietrzającego.
13. Otworzyć bombę i sprawdzić, czy nastąpiło całkowite spalanie próbki. Jeśli po otwarciu bomby stwierdzono obecność substancji niespalonych, pomiar należy unieważnić.
14. Ciecz z wnętrza bomby przenieść do kolbki stożkowej, obficie spłukując wodą destylowaną powierzchnie metalowe komory oraz tygiel.
15. Bombę, jej pokrywę oraz tygiel umyć wodą destylowaną i wytrzeć do sucha lub wysuszyć strumieniem powietrza.
16. Roztwór w kolbce ogrzać do wrzenia i gotować przez 5 minut, po czym ochłodzić, dodać 10,00 cm³ 0.1 M NaOH (miano nastawione na 0.1000 M HCl). Dodać fenoloftaleinę i odmiareczkować nadmiar NaOH roztworem 0.1000 M HCl.

Obliczanie stałej kalorymetru

17. Wyznaczyć przyrost temperatury ΔT_{kal} (wg wzorów X12) z uwzględnieniem poprawki zdefiniowanej wzorem X13. (przykładowe obliczenie ΔT_{kal} : patrz przykład nr 1 w rozdziale pt. *Przykłady obliczeń*)

³ Nie trzeba usuwać powietrza przed napełnianiem bomby tlenem. Obecność niewielkiej ilości azotu jest w pewnych pomiarach pożądana (kiedy jest korzystna?), a wyniki pomiaru są korygowane na podstawie analizy ilości wytworzonego kwasu azotowego.

18. Obliczyć pojemność cieplną kalorymetru na podstawie wzoru X15, uwzględniając masę próbki, poprawkę na ciepło spalania nitki bawełnianej oraz poprawkę na ciepło spalania azotu.

(przykładowe obliczenie K znajduje się nr 2 w rozdziale pt. *Przykłady obliczeń*)

18. Czynności z punktów 5-17 powtórzyć trzykrotnie za każdym razem obliczając stałą K . Za wynik ostateczny przyjąć średnią arytmetyczną.

Oznaczanie ciepła spalania biopaliwa (estrów FAME)

19. Na wadze analitycznej umieścić **czysty i suchy** tygiel pomiarowy bomby kalorymetrycznej, wytarować wagę, po czym w tyglu umieścić ok. 0.5-0.8 cm³ biopaliwa (estrów metylowych kwasów tłuszczowych) i ponownie zważyć zapisując wynik ważenia z dokładnością 0,0001 g (0,1 mg) jako masa próbki, m_{pr} .

20. Przeprowadzić pomiar zgodnie z opisem zawartym w punktach 7-16, każdorazowo wykonując obliczenia ΔT_{kal} opisane w punkcie 17.

21. Ciepło spalania paliwa Q_{paliwa} należy obliczyć ze zmodyfikowanego wzoru X14 uwzględniającego masę próbki oraz poprawkę na spalanie azotu:

$$Q_{paliwa} = \frac{K \times \Delta T_{kal} - c_b - c_N}{m_{pr}} \quad [\text{cal/g}] \quad (x16)$$

gdzie: K - stała kalorymetru, ΔT_{kal} - różnica temperatur wyznaczona w punkcie 20, m_{pr} - masa spalanej próbki biopaliwa, c_b -poprawka na ciepło spalania nitki bawełnianej, c_N -poprawka na spalanie azotu (uwzględniająca azot z próbki oraz azot z powietrza).

22. Czynności z punktów 19-21 powtórzyć dwukrotnie za każdym razem obliczając Q_{paliwa} . Za wynik ostateczny przyjąć średnią arytmetyczną.

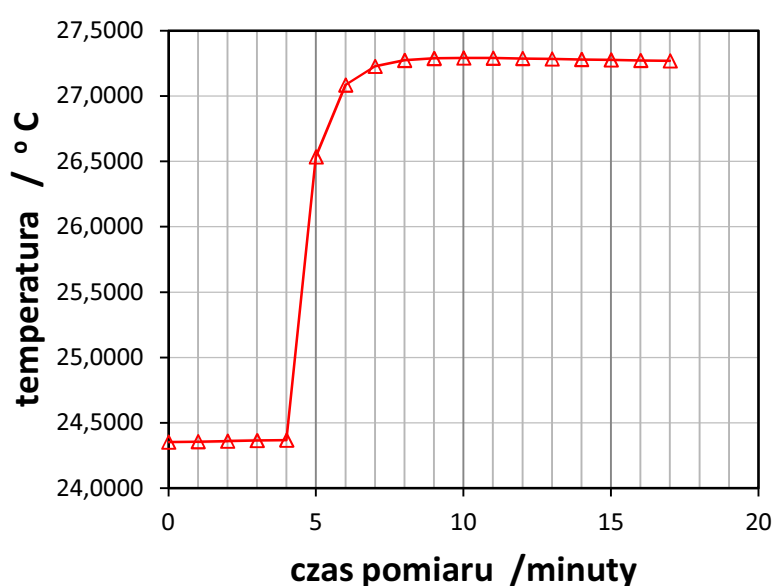
23. Obliczenie błędu pomiaru.

Przykłady obliczeń

Przykład 1 - Obliczenie ΔT_{kal}

wartości zmierzone:

okres wstępny:		okres główny:		okres końcowy	
czas / min.	temp. °C	czas / min.	temp. / °C	czas / min.	temp. / °C
0	24,3527	0	26,5350	0	27,2845
1	24,3561	1	27,0851	1	27,2807
2	24,3599	2	27,2273	2	27,2769
3	24,3640	3	27,2737	3	27,2732
4	24,3681	4	27,2885	4	27,2694
		5	27,2919		
		6	27,2909		
		7	27,2881		



Przyrost temperatury ΔT_{kal} obliczony jest ze wzorów X12 oraz X13.

$$T_n = 27,2881^{\circ}\text{C},$$

$$T_o = 24,3681^{\circ}\text{C},$$

$$n_t = 1 \text{ odczyt /minutę},$$

$$\Delta p = (24,3681^{\circ}\text{C} - 24,3527^{\circ}\text{C}) / 4 \text{ min} = 0,0154^{\circ}\text{C/min}$$

$$\Delta k = (27,2694^{\circ}\text{C} - 27,2845^{\circ}\text{C}) / 4 \text{ min} = 0,0151^{\circ}\text{C/min}$$

$$r = 8$$

$$c = n_t [(\Delta p + \Delta k) + r \Delta k] = 1/\text{min} \times [0,0154^{\circ}\text{C/min} + 0,0151^{\circ}\text{C/min} + 8 \times 0,0151^{\circ}\text{C/min}] = 0,1513^{\circ}\text{C}$$

a zatem

$$\Delta T_{kal} = 27,2881^{\circ}\text{C} - 24,3681^{\circ}\text{C} + 0,1513^{\circ}\text{C} = 3,0713^{\circ}\text{C}$$

błąd tak wyznaczonej wartości to suma błędów poszczególnych składowych

$$\Delta T_n = 0,0001^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta T_o = 0,0001^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta c = n_t [(\Delta \Delta p + \Delta \Delta k) + r \Delta \Delta k] = 1/\text{min} \times [0,0001^{\circ}\text{C/min} + 0,0001^{\circ}\text{C/min} + 8 \times 0,0001^{\circ}\text{C/min}] = 0,001^{\circ}\text{C}$$

czyli

$$\Delta \Delta T_{kal} = 0,0012^{\circ}\text{C}$$

Przykład 2 - Obliczenie stałej kalorymetrycznej

do kalibracji użyto 1,0182 g kwasu benzoowego, masa nitki bawełnianej jest równa 5,1 mg a przyrost temperatury wyniósł 2,4951°C. Do roztworu poreakcyjnego wypłukanego z bomby dodano 10,00 mL 0,1M wodorotlenku sodu a na odmiareczkowanie nadmiaru NaOH zużyto 5,30 mL 0,1M HCl

$$m_{wz}=1,0182$$

$$Q_{wz} = 6,324 \text{ kcal/g}$$

$$\Delta T_{kal} = 2,4951 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$m_b=0,0051 \text{ g}$$

$$V_{NaOH}=4,70 \text{ mL}$$

Zatem, po podstawieniu do wzoru X15 otrzymujemy:

$$K=[6324 \text{ cal g}^{-1} \times 1,0182 \text{ g} + 4200 \text{ cal g}^{-1} \times 0,0051 \text{ g} + 1,43 \text{ cal mL}^{-1} \times 4,70 \text{ mL}] / 2,4951^{\circ}\text{C} = 2592 \text{ cal/}^{\circ}\text{C}.$$

UWAGA: przykład zawiera dane w kaloriach.

Przykład 3 - Obliczenie błędu pomiaru K

Dane m_{wz} , Q_{wz} , ΔT_{kal} zostały wzięte z przykładu 2. Ciepło spalania nitki bawełnianej to $50 \pm 1 \text{ J}$

Poszczególnym parametrom przypisano następujące błędy maksymalne:

błąd dokładności wyznaczania ΔT_{kal} 0,0012°C

błąd ciepła spalania nitki bawełnianej 1 J= 0,24 cal

błąd wyznaczania ciepła spalania azotu 0,05 cal/mL (przy założeniu że błąd miareczkowania to 0,01mL a błąd przelicznika to 0,01 cal/mL)

$$K = (Q_{wz} \times m_{wz} + c_b + c_N) / \Delta T_{kal} \quad [\text{cal/}^{\circ}\text{C}] \quad (\text{x15})$$

metodą maksymalnego błędu

$$\Delta K = \pm \left[\left| \left(\frac{\partial K}{\partial Q_{wz}} \right) \Delta Q_{wz} \right| + \left| \left(\frac{\partial K}{\partial m_{wz}} \right) \Delta m_{wz} \right| + \left| \left(\frac{\partial K}{\partial c_b} \right) \Delta c_b \right| + \left| \left(\frac{\partial K}{\partial c_N} \right) \Delta c_N \right| + \left| \left(\frac{\partial K}{\partial \Delta T_{kal}} \right) \Delta \Delta T_{kal} \right| \right]$$

$$\Delta K = \pm \left[\left| \left(\frac{\partial K}{\partial Q_{wz}} \right) \Delta Q_{wz} \right| + \left| \left(\frac{\partial K}{\partial m_{wz}} \right) \Delta m_{wz} \right| + \left| \left(\frac{\partial K}{\partial c_b} \right) \Delta c_b \right| + \left| \left(\frac{\partial K}{\partial c_N} \right) \Delta c_N \right| + \left| \left(\frac{\partial K}{\partial \Delta T_{kal}} \right) \Delta \Delta T_{kal} \right| \right]$$

$$\left(\frac{\partial K}{\partial Q_{wz}} \right) = \frac{m_{wz}}{\Delta T_{kal}} = \frac{1,0182}{2,4951} = 0,41$$

$$\left(\frac{\partial K}{\partial m_{wz}} \right) = \frac{Q_{wz}}{\Delta T_{kal}} = \frac{6324}{2,4951} = 2534,56$$

$$\left(\frac{\partial K}{\partial c_b} \right) = \frac{1}{\Delta T_{kal}} = \frac{1}{2,4951} = 0,40$$

$$\left(\frac{\partial K}{\partial c_N} \right) = \frac{1}{\Delta T_{kal}} = \frac{1}{2,4951} = 0,40$$

$$\left(\frac{\partial K}{\partial \Delta T_{kal}} \right) = - \frac{Q_{wz} m_{wz} + c_b + c_N}{(\Delta T_{kal})^2} = - \frac{6324 \times 1,0182 + 11,9 + 6,721}{6,2255} = -1037,30$$

$$\Delta K = \pm [0,41 \times 1 + 2,3456 \times 0,0001 + 0,40 \times 0,24 + 0,40 \times 0,05 + 1037,30 \times 0,0012] \\ = 0,41 + 0,00 + 0,09 + 0,02 + 1,04 = \pm 1,52 \text{ cal/deg}$$

a zatem otrzymany w przykładzie 2 wynik to $K = 2592 \pm 2 \text{ cal/deg}$

Przykład 4 - Obliczenie ciepła spalania biopaliwa

do pomiaru użyto 0,7760 g biopaliwa, nitkę bawełnianą, której ciepło spalania wynosi 60 J a przyrost temperatury wyniósł 3,4804°C. Do roztworu poreakcyjnego wypłukanego z bomby dodano 10,00 mL 0,1M wodorotlenku sodu a na odmiareczkowanie nadmiaru NaOH zużyto 5,10 mL 0,1M HCl. Stała kalorymetru $K=10845 \pm 9$ J/K.

$$m_{pr}=0,7760 \text{ g}$$

$$K= 10845 \pm 9 \text{ J/K}$$

$$\Delta T_{kal}= 3,4804 \text{ K}$$

$$c_b= 60 \pm 1 \text{ J}$$

$$V_{NaOH}=4,90 \text{ mL}$$

Przelicznik analityczny ciepła spalania azotu wynosi 1,43 cal/mL czyli 5,98 J/mL.

$$c_N=5,98 \text{ J mL}^{-1} \times 4,90 \text{ mL}=29,3 \text{ J}= 29 \pm 1 \text{ J}$$

$$Q_{paliwa} = \frac{K \times \Delta T_{kal} - c_b - c_N}{m_{pr}} = \frac{10845 \times 3,4804 - 60 - 29}{0,7760} = 48526 \text{ J/g}$$