

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ
«КОНВЕРСІЯ КАРБОН МОНООКСИДУ»
З ДИСЦИПЛІНИ «ЗАГАЛЬНА ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ»
ЗА ОСВІТНЬО-ПРОФЕСІЙНОЮ ПРОГРАМОЮ «БАКАЛАВР»

ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ

161 – ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖЕНЕРІЯ,
133 – ГАЛУЗЕВЕ МАШИНОБУДУВАННЯ,
226 – ФАРМАЦІЯ, 151 – АВТОМАТИЗАЦІЯ ТА
КОМП'ЮТЕРНО-ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ,
152 – МЕТРОЛОГІЯ ТА ІНФОРМАЦІЙНО-ВИМІРЮВАЛЬНА ТЕХНІКА

ДЕННОЇ ТА ЗАОЧНОЇ ФОРМ НАВЧАННЯ

Затверджено на засіданні
кафедри процесів, апаратів
та загальної хімічної технології.
Протокол № 9 від 30.05.2017 р.

Методичні вказівки до лабораторної роботи «Конверсія карбон монооксиду» з дисципліни «Загальна хімічна технологія» за освітньо-професійною програмою «бакалавр» для студентів спеціальностей 161 – Хімічні технології та інженерія, 133 – Галузеве машинобудування, 226 – Фармація, 151 – Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології, 152 – Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка денної та заочної форм навчання / Укл.: О. В. Кравченко, В. А. Мізін, І. В. Скар – Д.: ДВНЗ УДХТУ, 2018. – 24 с.

Укладачі: О. В. Кравченко, д-р техн. наук
В. А. Мізін, канд. техн. наук
І. В. Скар, канд. хім. Наук

Відповідальний за випуск О. В. Кравченко, д-р техн. наук

Вказівки містять теоретичні основи одержання азотно-водневої суміші паровою і пароповітряною конверсією метану і двоступінчастою конверсією карбон монооксиду, опис технологічної схеми процесу, експериментальної лабораторної установки, що моделює парову конверсію карбон монооксиду. Наведено порядок проведення роботи на лабораторній установці, необхідні методики аналізів та обробки експериментальних даних, вимоги щодо звіту з лабораторної роботи, перелік контрольних запитань та учбових посібників, що рекомендуються для поглибленого вивчення матеріалу.

Навчальне видання
Методичні вказівки

до лабораторної роботи «Конверсія карбон монооксиду» з дисципліни «Загальна хімічна технологія» за освітньо-професійною програмою «бакалавр» для студентів спеціальностей 161 – Хімічні технології та інженерія, 133 – Галузеве машинобудування, 226 – Фармація, 151 – Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології, 152 – Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка денної та заочної форм навчання

Укладачі: КРАВЧЕНКО Олександр Васильович
МІЗІН Віталій Антонович
СКНАР Ірина Володимирівна

Редактор О.Г. Нефедова
Комп'ютерна верстка О.Г. Нефедова

Підписано до друку 28.02.18. Формат 60×84/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.
Умов. друк. арк. 1,5. Обл.-вид. арк. 1,57. Тираж 100 прим. Зам. № 425.
Свідоцтво ДК № 5026 від 16.12.2015.

ДВНЗ УДХТУ, просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005

Редакційно-видавничий відділ

ВСТУП

Конверсія карбон монооксиду є однією із стадій хіміко-технологічного процесу одержання азотоводневої суміші (АВС) для синтезу аміаку шляхом конверсії метану.

Аміак – один із найважливіших продуктів основної хімічної промисловості. Світове виробництво аміаку – десятки мільйонів тонн на рік.

Як відомо, природних сполук нітрогену у земній корі практично немає. Нітроген входить до складу білків, тому він є необхідним для формування рослин, розвитку тваринного та людського організму. В атмосфері на 1 м² земної поверхні знаходиться близько 5 тонн азоту, але цей азот є непридатним для споживання, тому що у рослину і тваринний організм він надходить тільки у зв'язаному вигляді. Кожного року із ґрунту з врожаєм виноситься значна кількість сполук зв'язаного азоту. Тому для забезпечення стійких і високих врожаїв у ґрунт потрібно вносити мінеральні азотні добрива. Відсутність наприкінці ХІХ ст. способу зв'язування атмосферного азоту викликала далеко не безпідставні побоювання за долю людства, для якого передбачали «голодну смерть».

На початку ХХ ст. було розроблено і реалізовано каталітичний синтез аміаку із азоту і водню. Людство отримало надійний і фактично єдиний спосіб зв'язування атмосферного азоту [1].

Азот для виготовлення АВС одержують методом скраплення повітря з наступною ректифікацією. Водень, необхідний для синтезу, може бути отриманим: 1) конверсією метану з водяною парою; 2) конверсією карбон монооксиду з водяною парою; 3) крекінгом метану; 4) електролізом води; 5) розділенням коксового газу. Найчастіше процес синтезу аміаку здійснюють не з азоту і водню, отриманих окремо, а із АВС, яку зазвичай готують конверсією метану і карбон монооксиду з водяною парою і киснем повітря [2].

Водень використовується і в інших галузях промисловості. Наприклад, його застосовують для гідрогенізації жирів, твердих і рідких палив, очистки нафтопродуктів та ін. Все це визначило масштаби промислового виробництва водню та велику кількість методів його одержання.

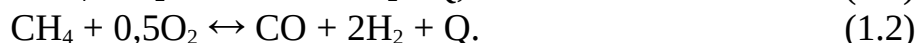
У цій лабораторній роботі предметом вивчення є каталітична конверсія карбон монооксиду з водяною парою - хіміко-технологічний процес, що є однією зі стадій технології виробництва аміаку.

1. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Найчастіше азотоводневу суміш одержують паровою і пароповітряною конверсією метану. Для конверсії природний газ і повітря повинні бути ретельно очищеними від домішок. Природний газ містить сполуки сульфуру (H_2S , COS , CS_2 тощо), які є каталітичними отрутами для каталізаторів конверсії метану та синтезу аміаку. Процес очищення у сучасних високопродуктивних агрегатах здійснюють у дві стадії. Перша стадія полягає у каталітичному гідруванні сполук сульфуру на алюмокобальтмолібденовому або алюмонікельмолібденовому каталізаторах за $350\text{--}400^\circ\text{C}$ і тиску $\sim 3\text{МПа}$. На другій стадії за температури $390\text{--}410^\circ\text{C}$ відбувається хемосорбція сірководню спеціальним поглиначем, який містить цинк оксид.

Повітря очищають від вологи, механічних домішок (пилу), кислих газів (CO_2 , SO_2 тощо) і деяких інших домішок [1].

Взаємодія метану з водяною парою і киснем повітря перебігає за наступними основними реакціями [3]:



Первинним продуктом конверсії вуглеводневих газів є суміш водню та карбон монооксиду. Для отримання з неї додаткової кількості водню вона спрямовується на конверсію карбон монооксиду, здійснювану за реакцією:



Процес конверсії карбон монооксиду - оборотний, гетерогенно-каталітичний, екзотермічний, протікає без зміни об'єму.

Відповідно до умов термодинамічної рівноваги збільшити ступінь конверсії CO можна видаленням карбон диоксиду із газової суміші, збільшенням вмісту водяної пари і проведенням процесу при можливо низькій температурі [4].

Оскільки конверсія CO протікає без зміни об'єму, то збільшення тиску не призводить до зміщення рівноваги. Разом з тим проведення процесу при підвищеному тиску виявляється економічно доцільним, оскільки збільшується швидкість процесу, зменшуються розміри апаратів, корисно використовується енергія раніше стисненого природного газу.

Збільшення вмісту водяної пари у газовій суміші сприяє більш повному перебігу процесу конверсії CO .

З підвищенням температури рівновага цієї реакції, згідно принципу Ле-Шательє, зміщується ліворуч, а зі зниженням температури - праворуч. При зниженні температури швидкість реакції зменшується, тому процес конверсії проводять у присутності каталізатора.

Реакція конверсії СО супроводжується значним виділенням тепла, що обумовила перебіг процесу у дві стадії при різних температурних режимах на кожній. На першій стадії підвищеною температурою забезпечується висока швидкість конверсії значної кількості карбон монооксиду; на другій стадії при зниженій температурі досягається висока ступінь конверсії СО, що залишився. Теплота екзотермічної реакції використовується для отримання пари. Таким чином, необхідна ступінь конверсії досягається при одночасному скороченні витрат водяної пари.

Температурний режим на кожній стадії конверсії визначається властивостями каталізаторів. На першій стадії найбільш широкі розповсюдження отримали каталізatori, приготовані на базі ферум оксидів із додаванням хром, алюміній та калій оксидів в якості промотуючих компонентів [5]. Оптимальна температура для цього каталітичного процесу знаходиться у межах 450-500°C. Залишковий вміст СО в газі після конверсії на такому каталізatori складає 2-4 % навіть при 3-и кратному надлишку водяної пари. Такий залишковий вміст СО вимагає складного та громіздкого мідно-аміачної очищення.

Проведення другого низькотемпературного ступеня конверсії карбон монооксиду при температурі 200-300°C у присутності цинк-хромово-мідного каталізатора дозволяє знизити залишковий вміст СО до 0,2-0,4 %, що спрощує наступну очистку конвертованого газу від карбон монооксиду.

2. СТИСЛА ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОМИСЛОВОЇ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ

У промислових умовах конверсію СО здійснюють при атмосферному або підвищеному тиску (залежно від методу одержання конвертованого газу).

Для зворотних екзотермічних процесів, яким є конверсія СО, оптимальна температура зменшується в міру збільшення ступеня перетворення СО в СО₂. Разом з тим фактична температура в зоні каталізу, якщо не відводити тепло реакції, буде збільшуватися. Для усунення цього протиріччя процес конверсії проводять у два ступені в конвекторі поличного типу зі зниженням температури за рахунок випаровування води між полками. Оскільки процес конверсії СО протікає з виділенням тепла, то при достатньому вмісту СО у вихідному газі він здійснюється автотермічно [6].

Сучасна енерготехнологічна схема двоступінчастої пароповітряної конверсії метану з наступною двоступінчастою конверсією карбон монооксиду подана на рис. 2.1 [7].

Природний газ, що містить у залежності від родовища 92-98 % метану, надходить у підігрівач природного газу 1, де нагрівається до 380°C. У реакторі 2 відбувається каталітичне гідрування сульфур органічних сполук, що містяться в газі, сполуки якого є контактними отрутами. Очищений в адсорбері 3 від сірководню газ надходить до паро-газозмішувача 4 і змішується з паром у співвідношенні 1:3,7. Паро-газова суміш підігрівається до 380°C у теплообміннику 5. Перший ступінь конверсії метану (парова

конверсія) здійснюється в реакторі 6 (трубчастий конвертор метану). Парова конверсія метану (реакція (1.1)) є оборотним, ендотермічним, гетерогенно-каталітичним процесом, що протікає зі збільшенням об'єму. Нікелевий каталізатор (6 % нікелю, 94 % носія Al_2O_3) розміщений у реакторі в жаростійких трубах, що обігріваються ззовні топковими газами - продуктами спалювання метану у міжтрубному просторі. Паро-газова суміш проходить по трубах згори донизу. Її температура збільшується з 380°C на вході до 700°C на виході. За гідродинамічним режимом трубчастий конвертор метану є реактором ідеального витиснення (РІВ), за тепловим режимом - політермічним реактором. Ступінь конверсії метану в ньому складає приблизно 0,7.

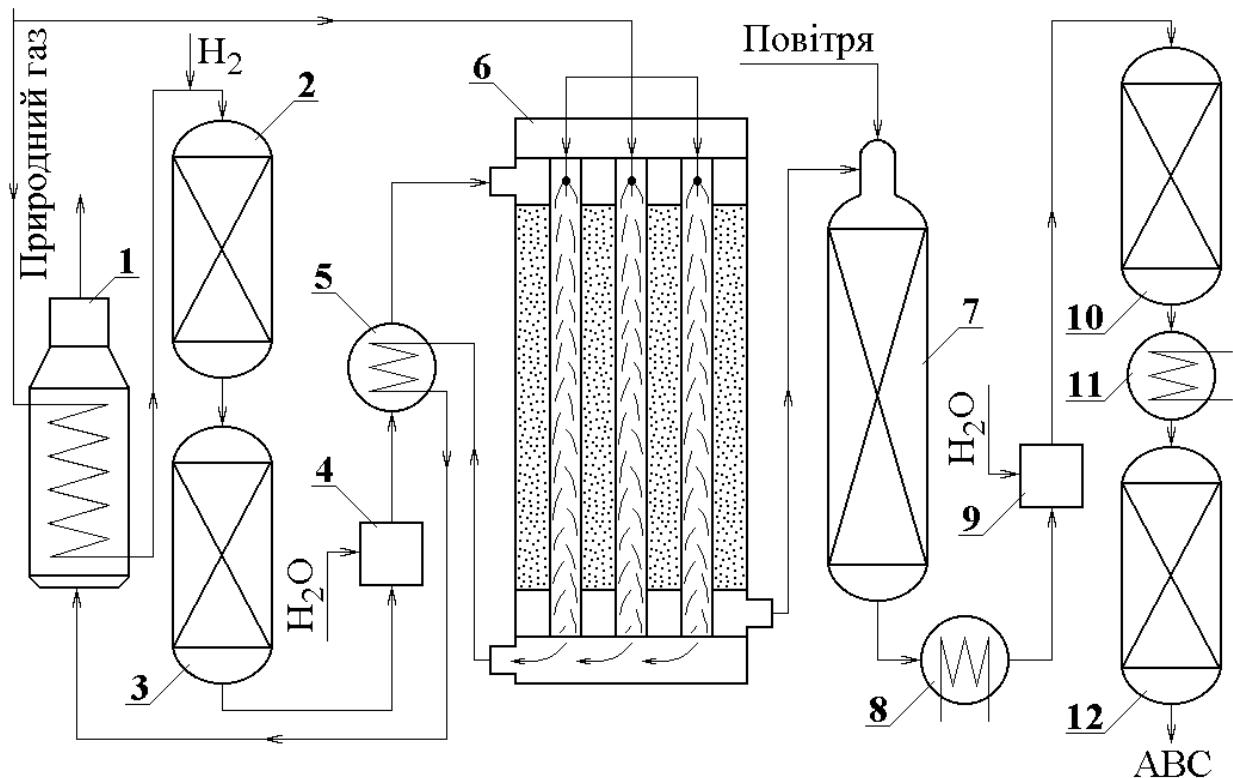


Рис. 2.1 – Енерготехнологічна схема двоступінчатої конверсії метану і карбон монооксиду:

1 – підігрівач природного газу; 2 – реактор гідрування сульфуру органічних сполук; 3 – адсорбер сірководню; 4, 9 – паро-газозмішувачі; 5 – теплообмінник; 6 – трубчастий конвертор метану; 7 – реактор кисневої конверсії метану; 8, 11 – котли-утилізатори; 10 – реактор першого ступеня конверсії карбон монооксиду; 12 – реактор другого ступеня конверсії карбон монооксиду

Другий ступінь конверсії метану - киснева конверсія - здійснюється у реакторі 7 (шахтному конверторі), заповненому нікелевим каталізатором. Нагріте повітря разом із реакційною сумішшю газів першого ступеня конверсії подається в реактор 7 так, щоб співвідношення $\text{N}_2:\text{H}_2$ складало 1:3. Ступінь конверсії метану у шахтному конверторі досягає 0,99. Киснева конверсія метану - екзотермічний процес. Конвертований газ з температурою $950-1000^\circ\text{C}$ після шахтного конвертора спрямовують у котел-утилізатор 8, де

його температура знижується до 400°C, при цьому одержують пар високих параметрів ($1 \cdot 10^7$ Н/м², 480°C) [4].

Після конверсії метану газова суміш містить від 20 до 40 % карбон монооксиду. Для отримання додаткової кількості водню та перетворення карбон монооксиду у диоксид здійснюють двоступінчасту каталітичну конверсію карбон монооксиду.

Охолоджений газ із котла-утилізатора 8 надходить до паро-газозмішувача 9 і далі до реактора 10 першого ступеня конверсії. Конверсія першого ступеня здійснюється на залізо-хромовому каталізаторі при температурі 430-470°C. Між першим та другим ступенем конверсії для охолодження газової суміші встановлено котел-утилізатор 11. У реакторі 12 на цинк-хромово-мідному каталізаторі при температурі 200-300°C відбувається низькотемпературна конверсія карбон монооксиду. Залишковий вміст карбон монооксиду, що досягається при цьому, складає 0,2-0,4 % [8].

Після очистки від CO₂, залишків CO, та O₂ конвертований газ (ABC) спрямовують на синтез аміаку.

3. МЕТА РОБОТИ

Вивчення процесу конверсії карбон монооксиду при різних значеннях технологічних параметрів процесу та визначення його основних кількісних характеристик.

4. ОПИС ЛАБОРАТОРНОЇ УСТАНОВКИ

Лабораторну установку конверсії карбон монооксиду водяною парою наведено на рис. 4.1.

Установка складається із газометра 1 для газу, що підлягає конверсії, паро-газозмішувача 2, лабораторного реактора 3, в який завантажено залізо-хромовий каталізатор, прямого повітряного холодильника 4, колби 5 для збору сконденсованої надлишкової води, газометра для конвертованого газу 6, мілівольтметра 7, термопари 8, мірного циліндра 9 для визначення об'єму конвертованого газу, запірних кранів 10-14 та затискачів 15-17. Установка має у своєму складі також газоаналізатор ГПХ-ЗМ, устрій та принцип дії якого розглядається в підрозд. 7.1, та автотрансформатор для регулювання температури у лабораторному реакторі. Вода у паро-газозмішувачі 2 підігрівається за допомогою електричної плитки.

Вихідна газова суміш з газометру 1 з температурою 20-25°C надходить до паро-газозмішувача 2, де відбувається насичення її водяною парою до параметрів, заданих викладачем. Отримана паро-газова суміш надходить до лабораторного реактора 3, заповненого залізо-хромовим каталізатором. У повітряному холодильнику 4 суміш конвертованого газу і надлишкової водяної пари охолоджується, при цьому водяна пара конденсується і відокремлюється у колбі 5. Конвертований газ збирають в газометрі 6 і після закінчення дослідів проводять його аналіз на вміст CO (див. розділ 7).

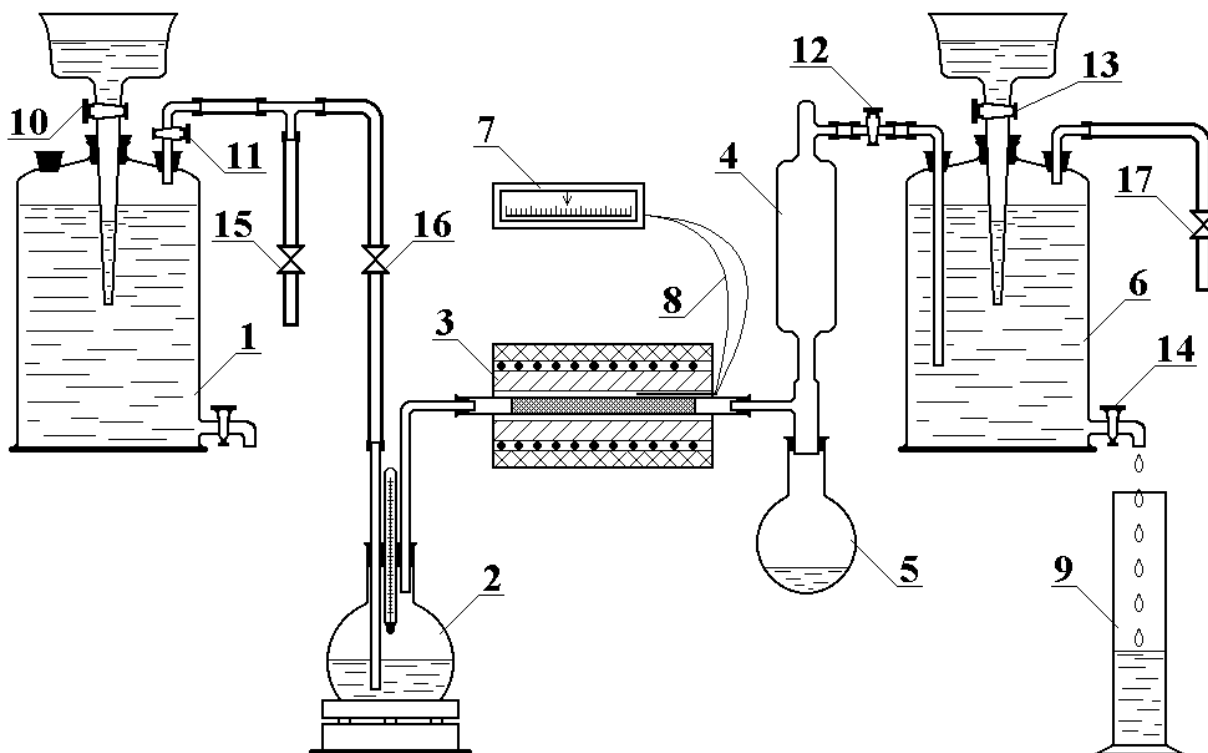


Рис. 4.1 – Схема лабораторної установки пароводяної конверсії карбон монооксиду: 1, 6 – газометри; 2 - паро-газозмішувач; 3 - реактор; 4 - повітряний холодильник; 5 - колба для конденсату; 7 - мілівольтметр; 8 - термопара; 9 - мірний циліндр; 10-14 - запірні крани; 15-17 - затискачі

5. ПИТАННЯ ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ

При виконанні даної роботи забороняється:

- вмикати установку без дозволу викладача;
- вмикати і вимикати установку вологими руками;
- залишати без нагляду увімкнуту установку.

Карбон монооксид є сильно отруйною речовиною і проникнення його у лабораторію може викликати важкі отруєння, тому перед дослідом установка обов'язково перевіряється на герметичність.

Після відбору газу на аналіз лінія подачі газу негайно перекривається затискачами на гумових з'єднувальних трубках і запірними кранами на газометрах.

6. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

6.1. Попередні зауваження

При виконанні роботи необхідно:

- а) уважно ознайомиться із завданням;
 - б) не захащувати своє робоче місце сторонніми предметами, що не стосуються виконуваної роботи;
 - в) не відволікатися та не заважати товаришам, нічого не брати з іншого столу - все необхідне для виконання роботи наявне на вашому робочому місці;
 - г) при виникненні будь-яких ускладнень звертатися за роз'ясненнями до викладача;
 - д) після закінчення роботи навести порядок на робочому місці.
- Обов'язковим є виконання наведених вище вимог техніки безпеки.

6.2. Виконання роботи

Перед початком роботи проводять аналіз вихідного газу на вміст CO_2 , O_2 та CO (див. розділ 7). Виходячи з результатів аналізу та заданих викладачем об'ємного співвідношення між водяною парою та карбон монооксидом розраховують необхідну температуру у паро-газозмішувачі (див. підрозд. 8.1). Водночас приступають до поступового розігріву паро-газозмішувача і реактора.

Викладачем також задається температура у реакторі 3 та швидкість подачі газу.

Коли температури у реакторі та паро-газозмішувачі досягають необхідних значень, установку перевіряють на герметичність. Для цього з'єднують паро-газозмішувач 2 з реактором 3 і при закритих кранах 10, 11, 13 та затискачах 15, 17 негайно відкривають крани 12, 14 та затискач 16 - якщо установка цілком герметична, через декілька секунд вода з крану 14 перестав виливатися. За відсутності герметичності слід ущільнити окремі з'єднання. Не можна починати роботу, якщо немає впевненості у герметичності установки. Карбон монооксид є дуже отруйною речовиною і проникнення його в атмосферу лабораторії неприпустимо.

Процес конверсії карбон монооксиду починають, встановлюючи за допомогою крану 10 необхідну швидкість пропускання газу через паро-газозмішувач і реактор. Збільшення швидкості різко зменшує ступінь контактування, тому швидкість пропускання газу необхідно ретельно відрегулювати в межах, заданих викладачем.

Після пропускання заданого викладачем об'єму газу закривають всі крани та затискачі і негайно відокремлюють паро-газозмішувач 2 від реактора 3 для запобігання зростання тиску в системі, що може призвести до вибуху.

З газометру для конвертованого газу 6 відбирають пробу газу для визначення в ньому вмісту CO . Відбір і аналіз конвертованого газу на вміст CO проводять за методикою, викладеною в підрозд. 7.2.

Після відбирання проби газу на аналіз готують установку для другого досліду. Для цього при всіх інших закритих кранах і затискачах відокремлюють газометр 6 від газоаналізатора ГПХ-3М і відкривають кран 13 та затискач 17. Після повного наповнення газометра 6 водою кран 13 та затискач 17 закривають.

Далі встановлюють нові, задані викладачем, значення технологічних параметрів. При цьому змінюють температуру або у паро-газозмішувачі 2, або у реакторі 3, або (при сталості означених температур) змінюють швидкість подачі газу.

Перед початком другого досліду необхідно перевірити герметичність установки за вищенаведеною схемою.

Для складання матеріального балансу процесу необхідно зафіксувати значення температури та тиску в лабораторії. Значення цих параметрів визначають за показниками відповідних приладів, встановлених у лабораторії і заносять до табл. 7.1.

7. МЕТОДИКИ АНАЛІЗІВ І ВИЗНАЧЕНЬ

7.1. Устрій та принцип дії газоаналізатора ГПХ-3М

В експериментальну частину роботи входить визначення складу вихідного і конвертованого газів, що проводиться за допомогою газоаналізатора ГПХ-3М, принцип дії якого заснований на послідовній вибірковій абсорбції CO_2 , O_2 і CO відповідними поглинальними розчинами.

Газоаналізатор ГПХ-3М, схема якого подана на рис. 7.1, складається з вимірювальної бюретки 1 у повітряному кожусі 2, напірної склянки 3, кранової системи 4 з трьома триходовими кранами 5, що зв'язують бюретку з абсорберами 6, 7 і 8. Вхідний кран 9 призначений для набору проби газу на аналіз та регулювання роботи системи в цілому.

Вимірювальна бюретка 1 призначена для заміру об'єму взятого на аналіз газу і наступного визначення зміни об'єму газу в результаті абсорбції відповідних його компонентів.

Ємність вимірювальної бюретки складає 100 мл. Її верхня розширена частина має цифрові ділення через кожні 10 мл, і ціну ділення 1 мл, нижня подовжена циліндрична частина - цифрові ділення через кожні 2 мл і ціну ділення 0,2 мл.

Шкала бюретки має подвійну цифрову шкалу: на правій стороні вгорі - нуль шкали, внизу - 100 мл; на лівій внизу - нуль шкали, вгорі - 100 мл. Така оцифровка шкали вимірювальної бюретки дозволяє відраховувати по правій її стороні об'єм забраної проби газової суміші, а по лівій - об'єм поглинутих газів у мл або об'ємних відсотках (так як для аналізу відбирається 100 мл газової суміші).

Повітряний кожух 2 виключає різкі коливання температури у вимірювальній бюретці 1, що впливають на точність аналізу.

Напірна склянка 3, заповнена на 0,7 свого об'єму затворною рідиною і з'єднана з нижньою частиною вимірювальною бюретки 1 гнучкою гумовою

трубкою, призначена для засмоктування газу у вимірювальну бюретку та наступної подачі його в той чи інший абсорбер.

Кранова система 4 являє собою розподільний пристрій, що складається зі скляних трубок з нанесеними на них мітками 10 та трьох триходових скляних кранів 5. Крани 5 з'єднані з абсорберами 6, 7 і 8. Одним кінцем кранова система з'єднана з вимірювальною бюреткою 1, а іншим - через вхідний кран 9 - з атмосферою або з джерелом газу, що підлягає аналізу.

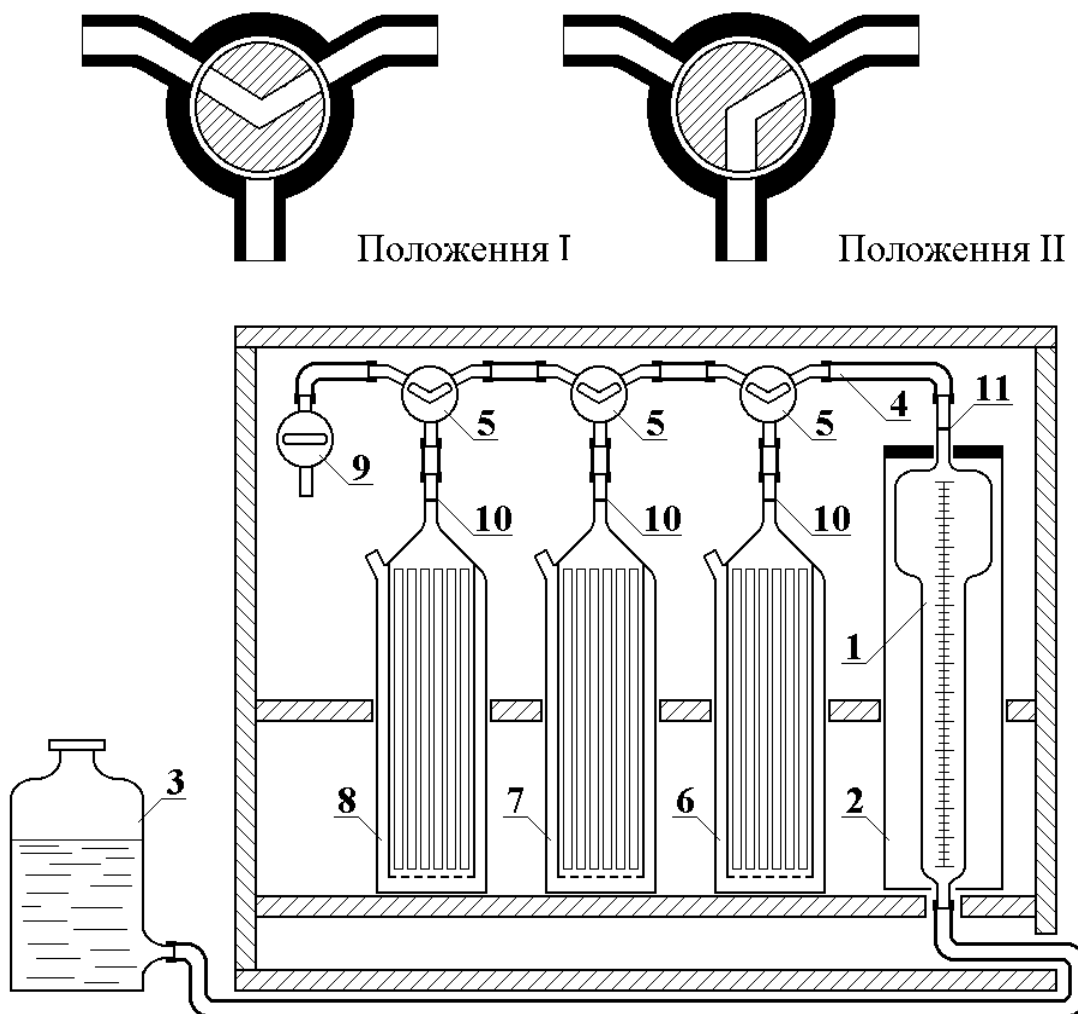


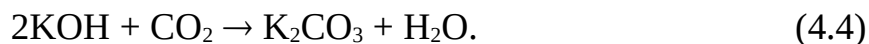
Рис. 7.1 – Газоаналізатор ГПХ-3М і робочі положення його триходових кранів: 1 - вимірювальна бюретка; 2 - повітряний кожух; 3 - напірна склянка; 4 - кранова система; 5 - триходові крани; 6-8 - абсорбери; 9 - вхідний кран; 10, 11 - мітки

Триходові крани 5 призначені для послідовного з'єднання кожного з абсорберів 6, 7, 8 з вимірювальною бюреткою 1 і мають два робочих положення (див. рис. 7.1). Положення I служить для відключення абсорбера від вимірювальної бюретки (набір газу для аналізу, визначення об'єму поглинутого газу). Положення II триходового крану з'єднує абсорбер з вимірювальною бюреткою та забезпечує можливість перекачування газу з бюретки в цей абсорбер.

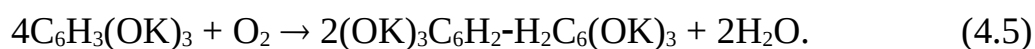
Кожний з абсорберів 6, 7 і 8 складається з двох посудин, вставлених одна в одну. Внутрішня посудина призначена для прийому газу під час

промивання його поглинальним розчином (абсорбції). Для збільшення поверхні контакту газу з поглинальним розчином внутрішня посудина заповнена тонкостінними скляними трубками. Зовнішня посудина служить для прийому поглинального розчину під час заповнення внутрішньої посудини газом.

Абсорбер 6 призначений для поглинання CO_2 і наповнений розчином КОН. Вуглекислий газ, реагуючи з лугом, утворює калій карбонат:



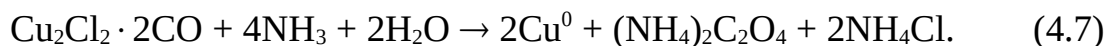
Абсорбер 7 призначений для поглинання кисню і наповнений розчином калій 1,2,3-триоксифеноляту (пірогалату). Останній, поглинаючи кисень і відщеплюючи воду, переходить в калій гексаоксидифенолят:



Абсорбер 8 служить для поглинання СО і наповнений аміачним розчином купрум(I) хлориду. Карбон монооксид, реагуючи з купрум(I) хлоридом, утворює спочатку комплексне нестійке сполучення - купрум(I) хлорид карбон моно оксид



який, взаємодіючи з аміаком, відновлюється до вільної міді



7.2. Визначення кількісного складу вихідного та конвертованого газу

Визначення складу вихідного та конвертованого газів проводиться за допомогою газоаналізатора ГХП-3М, устрій та принцип дії якого розглянуто вище.

Відсотковий вміст компонента в газовій суміші визначається з різниці об'єму газу у вимірювальній бюретці 1 до і після абсорбції відповідного компоненту.

Перед початком аналізу за допомогою напірної склянки і кранів 5 та 9 встановлюють рівні поглинальних розчинів на мітки 10, нанесені на вхідні трубки кожного абсорбера. При цьому рівень рідини у вимірювальній бюретці регулюється вхідним краном 9 (крани 5 повинні знаходитись в положенні І) і повинен бути не менший 50-60 мл. Регулювання рівня поглинальних розчинів у вхідних трубках абсорберів виконується послідовно за допомогою крану 5 відповідного абсорбера та напірної склянки при закритому вхідному крані 9.

Рівень розчинів в абсорберах і вхідних трубках повинен підніматися повільно для запобігання попадання рідини в кранову систему 4.

Коли рівень поглинальних розчинів в абсорберах 6, 7 та 8 доведений до міток, прилад слід перевірити на герметичність. Для цього при відкритому вхідному крані 9 (крани 5 після встановлення рівнів поглинальних розчинів у абсорберах на мітки знаходяться в положенні І) за допомогою напірної склянки 3 встановлюють рівень рідини у вимірювальній бюретці на мітку 11. Після цього вхідний кран 9 закривають, а напірну склянку ставлять на стіл. Прилад герметичний, якщо рівень рідини в абсорберах не змінюється, а у вимірювальній бюретці спочатку дещо опуститься внаслідок розрідження, що створилося, а після цього залишиться постійним.

Перед наповненням вимірювальної бюретки робочою пробою газу для того, щоб видалити з кранової системи повітря, її необхідно промити досліджуванним газом. Для цього, попередньо з'єднавши гумову трубку із затискачем 15 з газоаналізатором, відкривають крани 10 і 11 лабораторної установки (всі інші крани та затискачі на лабораторній установці повинні бути закриті), затискач 15 і наповнюють частину вимірювальної бюретки (20-25 мл) досліджуванним газом. При цьому верхня шарова частина абсорбера повинна бути заповнена затворною рідиною. Після набирання необхідного об'єму газу закривають вхідний кран 9 газоаналізатора, крани 10, 11 і затискач 15 лабораторної установки, відокремлюють гумову трубку від газоаналізатора і за допомогою вхідного крану 9 газоаналізатора та напірної склянки, випускаючи набраний газ у атмосферу, знову встановлюють рівень рідини у вимірювальній бюретці на мітку 11.

Відбирання робочої проби вихідного газу на аналіз виконують аналогічно, при цьому на аналіз відбирають 100 мл газу. Після взяття проби газу, окрім вхідного крану 9 газоаналізатора, також закривають крани 10, 11 та затискач 15 лабораторної установки і відокремлюють гумову трубку від газоаналізатора.

Аналіз газу починають з визначення вмісту CO_2 , пропускаючи газ в абсорбер 6 з розчином КОН. Для цього кран 5, що з'єднує кранову систему з абсорбером 6, встановлюють в положення ІІ і, поволі піднімаючи та опускаючи напірну склянку, перепускають газ з бюретки в абсорбер і зворотно. Після восьми-десятикратного пропускання газу через абсорбер, опускаючи напірну склянку, доводять рівень розчину КОН в абсорбері до мітки 10 і встановлюють кран 5 в положення І. Напірну склянку піднімають на висоту, при якій рівень рідини в ній і в вимірювальній бюретці буде однаковим і заміряють рівень рідини у вимірювальній бюретці. Процедуру повторюють і знову визначають рівень розчину у вимірювальній бюретці. Поглинання вважають закінченим, якщо рівень не змінився або змінився менш ніж на 0,2 мл. В іншому разі процедуру повторюють до встановлення постійних показань у вимірювальній бюретці. Об'єм поглинутого газу визначають по висхідній (лівій) шкалі.

Аналогічно проводиться визначення вмісту O_2 в абсорбері 7 і CO в абсорбері 8. Також аналогічним чином після досліду виконують аналіз конвертованого газу з абсорберу 6 на вміст CO - аналіз вмісту CO_2 та O_2 у

конвертованому газі не виконується, а відповідні значення знаходять розрахунковим шляхом (див. підрозд. 8.4.2).

Експериментальні та розрахункові дані по визначенню складу вихідного та конвертового газів заносять до табл. 7.1.

Таблиця 7.1

Визначення складу вихідного і конвертованого газів
та умови проведення дослідів

№ дослідів	Склад вихідного газу, % об.			Склад конвертованого газу, % об.			Швидкість пропускання газу, мл/хв.	T _{реакт.} , °C	T _{лаб.} , °C	P _{лаб.} , гПа
	CO ₂	O ₂	CO	CO ₂	O ₂	CO				
1										
2										

8. ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТУ

8.1. Визначення температури в паро-газозмішувачі

При невеликій кількості вихідного газу, що пропускається через паро-газозмішувач, можна в першому наближенні припустити, що об'ємне відношення H₂O_(пара):CO визначається в основному парціальним тиском водяної пари, який залежить від температури у паро-газозмішувачі (T_{п.г.з.}), і вмістом CO у вихідному газі:

$$\omega_{\text{H}_2\text{O:CO}} = \frac{100}{C_{\text{CO}}^{\text{вих.}}} \cdot \frac{P_{\text{в.п.}}}{(101325 - P_{\text{в.п.}})}, \quad (8.8)$$

де $\omega_{\text{H}_2\text{O:CO}}$ - об'ємне відношення водяної пари до CO у вихідній паро-газовій суміші; $C_{\text{CO}}^{\text{вих.}}$ - вміст CO в вихідному газі, % об.; $P_{\text{в.п.}}$ - парціальний тиск водяної пари, Па.

Записуючи рівняння (8.8) відносно парціального тиску водяної пари маємо, Па:

$$P_{\text{в.п.}} = \frac{\omega_{\text{H}_2\text{O:CO}} \cdot C_{\text{CO}}^{\text{вих.}} \cdot 101325}{\omega_{\text{H}_2\text{O:CO}} \cdot C_{\text{CO}}^{\text{вих.}} + 100}. \quad (8.9)$$

Підставляючи в рівняння (8.9) задане викладачем значення $\omega_{\text{H}_2\text{O:CO}}$ і отримане при аналізі вихідної газової суміші значення вмісту карбон монооксиду, обчислюють значення парціального тиску водяної пари і за допомогою табл. 8.1 визначають температуру в паро-газозмішувачі.

Результати розрахунків заносять до табл. 8.2.

Таблиця 8.1

Парціальний тиск водяної пари при різних температурах

Р _{в.п.} , Па	Т _{п.г.з.} , °С	Р _{в.п.} , Па	Т _{п.г.з.} , °С	Р _{в.п.} , Па	Т _{п.г.з.} , °С
51 481	82	64 940	88	81 444	94
53 622	83	67 470	89	84 514	95
55 716	84	70 098	90	87 671	96
57 810	85	72 805	91	90 937	97
60 115	86	75 590	92	94 301	98
62 488	87	78 473	93	97 753	99

8.2. Визначення рівноважного ступеня конверсії карбон монооксиду

Рівноважний ступінь конверсії знаходять за допомогою виразу для константи рівноваги реакції пароводяної конверсії карбон монооксиду (1.3):

$$K_p = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}, \quad (8.10)$$

де P_{CO_2} , P_{H_2} , P_{CO} , P_{H_2O} - парціальні тиски відповідних компонентів газової суміші.

Виражаючи парціальні тиски компонентів газової суміші через рівноважний ступінь конверсії карбон монооксиду, з (8.10) отримуємо:

$$K_p = \frac{(X_{CO}^*)^2}{(\omega_{H_2O:CO} - X_{CO}^*)(1 - X_{CO}^*)}. \quad (8.11)$$

Числове значення K_p визначають з рівняння

$$\lg K_p = \frac{2217,5}{T_{\text{реак.}}} + 0,297 \cdot \lg T_{\text{реак.}} + 0,3525 \cdot 10^3 \cdot T_{\text{реак.}} - 0,508 \cdot 10^{-7} \cdot T_{\text{реак.}}^2 - 3,26, \quad (8.12)$$

де $T_{\text{реак.}}$ - температура в реакторі, К.

З рівняння (8.11) отримуємо вираз для визначення рівноважного ступеня конверсії CO:

$$X_{CO}^* = \frac{K_p \cdot (1 + \omega_{H_2O:CO}) - \sqrt{K_p^2 \cdot (1 + \omega_{H_2O:CO})^2 - 4 \cdot K_p \cdot \omega_{H_2O:CO} \cdot (K_p - 1)}}{2 \cdot (K_p - 1)}. \quad (8.13)$$

Всі дані по визначенню рівноважного ступеня конверсії CO заносять до табл. 8.2.

Таблиця 8.2

Визначення температури в паро-газозмішувачі та рівноважного ступеня конверсії карбон моно оксиду

№ досліджу	$\omega_{\text{H}_2\text{O}:\text{CO}}$	$P_{\text{в.п.}}, \text{Па}$	$T_{\text{п.г.з.}}, ^\circ\text{C}$	K_p	X_{CO}^*
1					
2					

8.3. Визначення практичного ступеня конверсії карбон монооксиду та відносного виходу водню

Практичний ступінь конверсії карбон монооксиду визначається як

$$X_{\text{CO}} = \frac{C_{\text{CO}}^{\text{вих.}} - C_{\text{CO}}^{\text{конв.}} \cdot k_{\text{об.}}}{C_{\text{CO}}^{\text{вих.}}}, \quad (8.14)$$

де $k_{\text{об.}}$ - коефіцієнт збільшення об'єму реакційної суміші.

Хоча об'єм реакційної суміші, судячи з рівняння хімічної реакції (1.3), формально не змінюється, та, враховуючи умови проведення експерименту, а саме те, що вихідна газова суміш насичується парами води в парогазозмішувачі і в результаті реакції утворюється вода, яка після реактора конденсується разом з надлишком водяної пари до досягнення рівноважного насичення газу водяною парою при температурі та тиску в лабораторії, об'єм газу в газозбірнику за рахунок утворення водню буде декілька більшим порівняно з об'ємом газу, взятого для досліджу з вихідного газометру.

Виходячи з того, що збільшення об'єму реакційної суміші дорівнює об'єму водню, що утворився в результаті протікання реакції (1.3), чи об'єму CO, що витратився в результаті цієї реакції, коефіцієнт збільшення об'єму реакційної суміші визначається як

$$k_{\text{об.}} = \frac{C_{\text{CO}}^{\text{вих.}} + (C_{\text{CO}}^{\text{вих.}} - C_{\text{CO}}^{\text{конв.}})}{C_{\text{CO}}^{\text{вих.}}}. \quad (8.15)$$

Відносний вихід водню розраховується як відношення практичного і теоретичного ступенів конверсії CO, %

$$\Phi_{\text{H}_2} = \frac{X_{\text{CO}}}{X_{\text{CO}}^*} \cdot 100\%. \quad (8.16)$$

Всі дані по визначенню практичного ступеня конверсії CO і відносного виходу водню заносять до табл. 8.3.

Таблиця 8.3

Визначення практичного ступеня конверсії карбон монооксиду та відносного виходу водню

№ дослід	k _{об.}	X _{CO}	Φ _{H₂} , %
1			
2			

8.4. Складання матеріального балансу процесу пароводяної конверсії карбон монооксиду

Матеріальний баланс (МБ) складається на основі матеріального розрахунку, як при проектуванні, так і при аналізі роботи підприємства або якоїсь його частини, цеху, установки. Завершенням розрахункової частини роботи є складання МБ лабораторного реактора пароводяної конверсії карбон монооксиду.

Рівняння матеріального балансу (РМБ) в загальному випадку має такий вигляд:

$$\sum m_{\text{приб.}} = \sum m_{\text{витр.}}, \quad (8.17)$$

де $m_{\text{приб.}}$ і $m_{\text{витр.}}$ – маси прибуткової і витратної частин МБ, відповідно.

Для лабораторного реактора РМБ має вигляд:

$$\begin{aligned} m_{\text{CO}}^{\text{приб.}} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{приб.}} + m_{\text{CO}_2}^{\text{приб.}} + m_{\text{O}_2}^{\text{приб.}} + m_{\text{N}_2}^{\text{приб.}} = \\ = m_{\text{H}_2}^{\text{витр.}} + m_{\text{CO}}^{\text{витр.}} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{витр.}} + m_{\text{CO}_2}^{\text{витр.}} + m_{\text{O}_2}^{\text{витр.}} + m_{\text{N}_2}^{\text{витр.}}, \end{aligned} \quad (8.18)$$

де $m_{\text{CO}}^{\text{приб.}}$, $m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{приб.}}$, $m_{\text{CO}_2}^{\text{приб.}}$, $m_{\text{O}_2}^{\text{приб.}}$, $m_{\text{N}_2}^{\text{приб.}}$ – маси відповідних компонентів газової суміші у прибутковій частині матеріального балансу; $m_{\text{H}_2}^{\text{витр.}}$, $m_{\text{CO}}^{\text{витр.}}$, $m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{витр.}}$, $m_{\text{CO}_2}^{\text{витр.}}$, $m_{\text{O}_2}^{\text{витр.}}$, $m_{\text{N}_2}^{\text{витр.}}$ – маси відповідних компонентів газової суміші у витратній частині матеріального балансу.

Критерієм правильності складання матеріального балансу є однаковість мас його прибуткової і витратної частин.

При складанні матеріального балансу лабораторного реактора пароводяної конверсії карбон монооксиду використовуються дані з табл. 7.1, 8.2 та 8.3.

Матеріальний баланс оформляється в табличній формі (табл. 8.4) для дослідів в якому досягнуто максимальний ступень перетворення карбон монооксиду.

8.4.1. Складання прибуткової частини матеріального балансу

Об'єм вихідного газу ($V_{\text{вих.}}$) складає, см³:

$$V_{\text{вих.}} = \frac{V_{\text{конв.}}}{k_{\text{об.}}}, \quad (8.19)$$

де $V_{\text{конв.}}$ - об'єм конвертованого газу, см^3 .

Знаючи об'єм вихідного газу та його відсотковий склад, складають прибуткову частину матеріального балансу.

Масу CO у прибутковій частині матеріального балансу визначають за формулою, г

$$m_{\text{CO}}^{\text{приб.}} = \frac{V_{\text{вих.}} \cdot C_{\text{CO}}^{\text{вих.}}}{22,4 \cdot 100} \cdot \frac{273 \cdot P_{\text{лаб.}}}{(T_{\text{лаб.}} + 273) \cdot 1013,25} \cdot M_{\text{CO}}, \quad (8.20)$$

де $T_{\text{лаб.}}$ - температура у лабораторії, $^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{лаб.}}$ - тиск у лабораторії, гПа; 22,4 - об'єм 1 ммоль газу при н.у., см^3 ; 273 - нормальна температура, К; 1013,25 - нормальний тиск, гПа; M_{CO} - мольна маса CO, г/моль.

Маси CO_2 та O_2 у прибутковій частині матеріального балансу визначають за формулами, аналогічними (8.20) з використанням відповідних даних табл. 7.1.

Масу N_2 у прибутковій частині матеріального балансу визначають за формулою, г

$$m_{\text{N}_2}^{\text{приб.}} = m_{\text{O}_2}^{\text{приб.}} \cdot \frac{76,7}{23,3}, \quad (8.21)$$

де 76,7 та 23,3 - вміст N_2 та O_2 у повітрі, відповідно, % мас.

Масу H_2O у прибутковій частині матеріального балансу, виходячи з заданого об'ємного співвідношення між водяною парою та карбон монооксидом, визначають за формулою, г

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{приб.}} = m_{\text{CO}}^{\text{приб.}} \cdot \omega_{\text{H}_2\text{O:CO}} \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CO}}}. \quad (8.22)$$

8.4.2. Складання витратної частини матеріального балансу

Масу водню, з урахуванням ступеня перетворення карбон монооксиду, визначають за формулою, г

$$m_{\text{H}_2} = m_{\text{CO}}^{\text{приб.}} \cdot \frac{M_{\text{H}_2}}{M_{\text{CO}}} \cdot X_{\text{CO}}. \quad (8.23)$$

Масу CO у витратній частині матеріального балансу визначають за формулою, г

$$m_{\text{CO}}^{\text{вitr.}} = m_{\text{CO}}^{\text{приб.}} \cdot (1 - X_{\text{CO}}). \quad (8.24)$$

Масу H_2O у витратній частині матеріального балансу визначають за формулою, г:

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{витр.}} = m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{приб.}} + m_{\text{H}_2} \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2}}. \quad (8.25)$$

Масу CO_2 у витратній частині матеріального балансу визначають за формулою, г

$$m_{\text{CO}_2}^{\text{витр.}} = m_{\text{CO}_2}^{\text{приб.}} + m_{\text{H}_2} \cdot \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{H}_2}}. \quad (8.26)$$

Так як O_2 та N_2 у розгляданому процесі не зазнають жодних хімічних перетворень, то їх маси у витратній частині матеріального балансу будуть дорівнювати їх масам у прибутковій його частині.

Таблиця 8.4

Матеріальний баланс реактора пароводяної конверсії карбон моно оксиду

ПРИБУТОК			ВИТРАТИ		
Статті прибутку	г	%	Статті витрат	г	%
CO			H_2		
H_2O			CO		
CO_2			H_2O		
O_2			CO_2		
N_2			O_2		
			N_2		
Всього:			Всього:		

9. ВИМОГИ ДО УПОРЯДКУВАННЯ ЗВІТУ

Звіт по роботі повинен бути написаний акуратно і грамотно, містити дані усіх вимірів, розрахунки, схему лабораторної установки.

Усі експериментальні дані і результати розрахунків повинні бути оформлені у вигляді відповідних таблиць.

Рекомендований план звіту:

– мета роботи;

- стислий опис фізико-хімічних основ отримання азотно-водневої суміші для синтезу аміаку;
- стислий опис лабораторної експериментальної установки;
- порядок проведення роботи;
- методики і результати аналізів (визначення кількісного складу вихідного та конвертованого газів);
- розрахунки по роботі (розрахунок константи рівноваги реакції пароводяної конверсії карбон монооксиду, визначення теоретичного, практичного ступеня конверсії та відносного виходу водню);
- матеріальний баланс процесу пароводяної конверсії карбон монооксиду;
- висновки з роботи.

10. ПЕРЕЛІК ПИТАНЬ ДО ЗАХИСТУ ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ

1. Які області застосування водню Ви знаєте?
2. Яка сировина використовується для виробництва водню?
3. Для отримання якої цільової речовини використовується реакція пароводяної конверсії карбон монооксиду?
4. Вкажіть послідовність стадій виробництва водню з природного газу.
5. Розкажіть, як функціонує технологічна схема виробництва водню з природного газу.
6. Укажіть хімічні реактори на технологічній схемі виробництва водню з природного газу.
7. На промисловій технологічній схемі вкажіть аналог того реактора, який Ви вивчали в лабораторній роботі.
8. На вибір викладача охарактеризуйте промисловий хімічний реактор за гідродинамікою потоків та тепловим режимом: пароводяна конверсія метану, киснева конверсія метану, пароводяна конверсія карбон монооксиду першого та другого ступеню.
9. В чому полягає необхідність проводити пароводяну конверсію карбон монооксиду в дві стадії?
10. Як ви гадаєте, чому конверсію метану та карбон монооксиду не бажано проводити в одному реакторі?
11. Навіщо перед конверсією природного газу з нього вилучають сполуки сульфур?

12. Дайте визначення ступеня перетворення X_A (наведіть приклад з лабораторної роботи).
13. Сформулюйте принцип Ле-Шательє.
14. Для зазначеної викладачем стадії виробництва поясніть вплив на X_A^* : зміни температури, зміни тиску, зміни концентрації другого реагенту, зміни концентрації продуктів реакції.
15. Чому в процесі пароводяної конверсії карбон монооксиду в реакційній суміші створюють надлишок водяної пари?
16. Дайте визначення виходу продукту Φ_R (наведіть приклад з лабораторної роботи).
17. Які каталізатори використовуються в промисловості при виробництві водню з природного газу?
18. Поясніть суть каталізу на прикладі процесу пароводяної конверсії карбон монооксиду.
19. Що таке активність каталізатора, контактні отрути, температура запалювання каталізатора?
20. При температурі 540°C константа рівноваги K_p реакції пароводяної конверсії карбон монооксиду дорівнює 4. Розрахуйте теоретичний ступінь конверсії карбон монооксиду, якщо мольне співвідношення між CO і $\text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$ у вихідній паро-газовій суміші складає 1:3,5.
21. Як визначаються видаткові коефіцієнти ХТП?
22. Дайте визначення поняттю «селективність процесу».
23. В чому полягає принцип складання матеріально балансу хімічного реактора?
24. В чому полягає принцип складання теплового балансу хімічного реактора?

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Яворський В. Т., Перекупко Т. В., Знак З. О., Савчук Л. В. Загальна хімічна технологія. – Львів.: Львівська політехніка, 2009. – 552 с.
2. Мухленов И. П., Горштейн А. Е., Тумаркина Е. С. Основы химической технологии. – М.: Высшая школа, 1991. – 463 с.
3. Амелин А. Г. Общая химическая технология. – М.: Химия, 1977. – 400 с.
4. Кутепов А.М и др. Общая химическая технология: Учеб. для техн. ВУЗов. - М.: Высшая школа, 1990. - 520 с.
5. Атрощенко В. И., Алексеев А. М., Засорин А. П. и др. Технология связанного азота: Учеб. для хим.-технол. спец. ВУЗов. - К.: Вища шк., 1985. - 327 с.
6. Мухленов И. П., Кузнецов Д. А., Авербух А. Я., Тумаркина Е. С., Фурмер И. Э. Общая химическая технология. – М.: Высшая школа, 1970. – 600 с.
7. Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв. Ч. 1. Зв'язаний азот / За ред. Лобойко О.Я. і Товаржнянського Л.Л. – Харків: Вид-во НТУ «ХП», 2001. – 512 с.
8. Бесков В. С, Сафронов В. С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии. - М.: Химия, 1999. - 470 с.

ЗМІСТ

Вступ.....	3
1. Теоретична частина.....	4
2. Стисла характеристика промислової технологічної схеми	5
3. Мета роботи.....	7
4. Опис лабораторної установки.....	7
5. Питання техніки безпеки.....	8
6. Порядок виконання роботи.....	9
6.1. Попередні зауваження.....	9
6.2. Виконання роботи.....	9
7. Методики аналізів і визначень	10
7.1. Устрій та принцип дії газоаналізатора ГПХ-ЗМ.....	10
7.2. Визначення кількісного складу вихідного та конвертованого газу.....	12
8. Обробка результатів експерименту.....	14
8.1. Визначення температури в паро-газозмішувачі	14
8.2. Визначення рівноважного ступеня конверсії карбон монооксиду	15
8.3. Визначення практичного ступеня конверсії карбон монооксиду та відносного виходу водню	16
8.4. Складання матеріального балансу процесу пароводяної	

конверсії карбон монооксиду.....	17
8.4.1. Складання прибуткової частини матеріального балансу	18
8.4.2. Складання витратної частини матеріального балансу	19
9. Вимоги до упорядкування звіту.....	20
10. Перелік питань до захисту лабораторної роботи.....	21
Список літератури.....	22