

Н.А. Маркичев

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
по дисциплинам: «технология и оборудование отрасли»,
«макрокинетика и расчет реакторов»

Иваново
2009

Федеральное агентство по образованию
ГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический
университет»

Н.А. Маркичев

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
по дисциплинам технология и оборудование отрасли,
макрокинетика и расчет реакторов

Учебное пособие

Иваново 2006

УДК 66.02 (076.5)

Н.А. Маркичев Н.А. Лабораторный практикум по дисциплинам технология и оборудование отрасли, макрокинетика и расчет реакторов: Учеб. пособие/ ГОУВПО; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2006. 68 с. ISBN

Лабораторный практикум содержит 3 лабораторных работы по курсу «Технология и оборудование отрасли» и 4 работы по дисциплине «Макрокинетика и расчет реакторов». Пособие включает в себя основные теоретические положения и расчетные зависимости по каждой работе. Даны варианты заданий для выполнения работ с помощью имитатора, примерный вид таблиц опытных и расчетных величин, изложены требования к содержанию и оформлению отчета и примерные вопросы к коллоквиуму.

Приложение содержит описание имитатора каждой работы.

Предназначено для студентов обучающихся по направлению 655400 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» по специальности «Основные процессы и аппараты химических производств и химическая кибернетика»,

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензент:

доцент кафедры общей химической технологии Кунин Б. Т. (Ивановский государственный химико-технологический университет)

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Лабораторная работа №1 часть 1	5
Лабораторная работа №1 часть 2	10
Лабораторная работа №2 часть 1	15
Лабораторная работа №2 часть 2	19
Лабораторная работа №3 часть 1	24
Лабораторная работа №3 часть 2	28
Лабораторная работа №3 часть 3	33
Приложения	38
Лабораторная работа №1 часть 1 Основные элементы	39
«Мановакууметр»	39
«Термометр»	44
«Концентратомер»	47
Кнопка «Ок»	50
Кнопка «Сброс»	55
Таблица данных	56
Лабораторная работа №1 часть 2	57
Лабораторная работа №2 часть 1	60
Лабораторная работа №2 часть 2	63
Лабораторная работа №3 часть 1	65
Лабораторная работа №3 часть 2	67
Лабораторная работа №3 часть 3	71

ВВЕДЕНИЕ

Одним из этапов обучения студентов специальности «Основные процессы химических производств и химическая кибернетика» (ОПХП и ХК) является прохождение ими лабораторного практикума с целью закрепления теоретических основ курсов «Технология и оборудование отрасли», «Макрокинетика и расчет реакторов». В связи со сложностью изучаемых процессов, высокими температурами и давлениями, токсичными веществами создание лабораторных стендов не представляется возможным. Для целей практического изучения реальных технологических процессов созданы виртуальные лабораторные работы в основе которых лежат имитаторы рассматриваемых процессов и соответствующие математические модели.

Практикум содержит 7 лабораторных работ, сгруппированных по трем разделам: контактное окисление диоксида серы; конверсия оксида углерода в диоксид; синтез аммиака на железном катализаторе. В каждом разделе изучается термодинамика и кинетика процесса.

Пособие имеет характер практического руководства. Излагается необходимый теоретический материал, после чего приводятся варианты заданий, которые выполняют студенты, пользуясь соответствующим имитатором и пояснениями к нему. Результаты работ представляются в виде таблиц и обрабатываются в виде графических зависимостей, вид которых студенты должны объяснить на основании теории данного процесса и сделать соответствующие выводы. Приводятся основные вопросы на коллоквиум.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Исследование равновесия и кинетики реакции контактного окисления SO_2 в SO_3 в производстве серной кислоты

Часть первая. Исследование равновесия

Теоретическое введение

По объему промышленного производства серная кислота занимает одно из первых мест среди продуктов, производимых химической промышленностью.

В основе всех технологических схем производства серной кислоты лежит обратимая реакция окисления диоксида серы в триоксид кислородом воздуха:



Зависимость теплового эффекта реакции от температуры (кДж/кмоль) выражается уравнением:

$$Q = 92323,7 + 23,359T - 43,8902 \cdot 10^{-3}T^2 + 26,905 \cdot 10^{-6}T^3 - 6,905 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (1.2)$$

В интервале температур $400 \div 700$ °С можно пользоваться упрощенным уравнением:

$$Q = 101419 - 9,26T \text{ (кДж/кмоль)} \quad (1.3)$$

Согласно принципа Ле-Шателье, равновесие реакции (1) сдвигается в сторону продуктов реакции при понижении температуры и повышении давления. И то и другое в ощутимых пределах трудно осуществимо, так как при температурах ниже 400 °С скорость реакции мала даже в присутствии катализаторов, а повышение давления, которое вызвало бы видимый эффект, сопряжено со значительными техническими трудностями.

На практике реакцию окисления SO_2 в SO_3 проводят при атмосферном давлении и температурах $400 \div 650$ °С.

Константа скорости реакции, выраженная через парциальные давления компонентов, определяется из уравнения:

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \times \sqrt{P_{\text{O}_2}}} \quad (1.4)$$

Равновесная степень превращения сернистого газа в серный ангидрид:

$$X_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} + P_{SO_3}} \quad (1.5)$$

Из уравнения константы равновесия следует, что:

$$P_{SO_2} = \frac{P_{SO_3}}{K_p \times \sqrt{P_{O_2}}} \quad (1.6)$$

Подставляем полученное значение P_{SO_2} в выражение для равновесной степени превращения:

$$X_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_3} + \frac{P_{SO_3}}{K_p \sqrt{P_{O_2}}}} = \frac{P_{SO_3}}{\frac{P_{SO_3} K_p \sqrt{P_{O_2}} + P_{SO_3}}{K_p \sqrt{P_{O_2}}}} = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{1}{P_{O_2}}}} \quad (1.7)$$

При общем давлении смеси P , начальном содержании SO_2 «а» об. % и начальном содержании O_2 «b» об. %, парциальное давление кислорода в равновесной газовой смеси составит:

$$P_{O_2} = \frac{b - 0,5aX_p}{100 - 0,5aX_p} \quad (1.8)$$

Отсюда равновесная степень превращения:

$$X_p = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{100 - 0,5aX_p}{P(b - 0,5aX_p)}}} \quad (1.9)$$

Размерность и численное значение константы равновесия зависит от размерности парциальных давлений компонентов в выражении (1.6).

Зависимость константы равновесия от температуры определяется уравнением:

$$\frac{2,3d \lg K_p}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}, \quad (1.10)$$

где Q – тепловой эффект реакции (1.1) при постоянном давлении, отнесенный к 1 кмоль окисляемого SO_2 , кДж; $R = 8,31$ кДж/моль – универсальная газовая постоянная.

После подстановки выражения (1.2) для Q и интегрирования получаем следующую зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = -\frac{4812,3}{T} - 2,8254 \lg T + 2,284 \cdot 10^{-3} T - 7,012 \cdot 10^{-7} T^2 + 1,197 \cdot 10^{-10} T^3 + 2,23 \quad (1.11)$$

С достаточной точностью для интервала температур 400÷700 °С можно пользоваться упрощенным уравнением:

$$\lg K_p = \frac{4905}{T} - 4,6455 \quad (1.12)$$

Размерность K_p в уравнениях (1.11) и (1.12) в атм^{0,5}. Если давление в формуле (1.4.) выражать в Па, то значения K_p , полученные по уравнениям (1.11) и (1.12) следует умножить на коэффициент пересчета, равный:

$$\frac{1}{\sqrt{1,0133 \cdot 10^5}} = 3,14 \cdot 10^{-3}$$

Уравнение (1.9) определяет X_p в неявном виде и решается либо методом последовательных приближений (обычно достаточно 2 – 3 приближения), либо с применением вычислительной техники.

Зная равновесную степень превращения, легко определить равновесный объемный состав газовой смеси:

$$\begin{aligned} \%SO_3 &= aX_p; \quad \%SO_2 = a(1-X_p); \quad \%O_2 = b(1-0,5X_p); \\ \%N_2 &= 100 - \%SO_3 - \%SO_2 - \%O_2 \end{aligned}$$

Цель работы:

Изучить влияние температуры, давления и состава исходной смеси на константу равновесия, равновесную степень превращения SO_2 в SO_3 и содержание SO_3 в равновесной газовой смеси.

Порядок выполнения работы

Запустить имитатор лабораторной работы.

Пользуясь описанием имитатора к лабораторным работам, (см. приложение) установить, согласно заданию, значение давления, объемные концентрации диоксида серы, кислорода и азота на расходомерах, интервал и шаг изменения температуры на термометре. После того как все параметры будут установлены кнопка «Ок» загорится зеленым цветом, что говорит о готовности программы к выполнению расчетов. При наведении на нее курсора мыши появляется соответствующее всплывающее сообщение:



Рис. 1. Панель приборов, готовая к запуску имитатора, к лабораторной работе 1

При нажатии на кнопку «Ок», выполняется расчет заданного процесса по установленным значениям параметров. Кнопка блокируется.

Варианты заданий приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1.

Варианты заданий к лабораторной работе №1

№	Состав исходного газа, об. %			Температура, °С			Давление, МПа		
	SO ₂	O ₂	N ₂	начальная	конечная	шаг			
1	9	7	84	200	600	50	0,1	0,2	0,3
	9	10	81						
	9	13	78						
2	10	7	83	400	800	50	0,08	0,16	0,32
	10	12	78						
	10	15	75						
3	6	9	85	250	730	60	0,1	0,2	0,3
	9	9	82						
	12	9	79						
4	7	11	81	300	700	50	0,09	0,11	0,14
	10	11	79						
	13	11	76						
5	2	18	80	400	800	50	0,1	0,12	0,14
	3,5	18	78,5						
	5	18	77						
6	7	14	79	100	660	70	0,1	0,15	0,2
	8	13	79						
	9	12	79						
7	7,5	14	78,5	200	600	50	0,1	0,12	0,14
	9	14	77						
	11,5	14	74,5						

Полученные расчетные значения степени превращения SO_2 в SO_3 и равновесные объёмные концентрации компонентов газовой смеси заносим в таблицу расчетных величин (таб. 1.2.)

Таблица 1.2.

Таблица расчетных величин

t, °C	Давление 0,1 МПа					Давление 0,125 МПа					Давление 0,15 МПа				
	SO_3^*	SO_2^*	O_2^*	N_2^*	X_P	SO_3^*	SO_2^*	O_2^*	N_2^*	X_P	SO_3^*	SO_2^*	O_2^*	N_2^*	X_P
Состав исходной смеси (об/%) $SO_2 = 7,5; O_2 = 14; N_2 = 78,5$															
200															
250															
300															
350															
400															
450															
500															
550															
600															
Состав исходной смеси (об/%) $SO_2 = 9; O_2 = 14; N_2 = 77$															
200															
250															
300															
350															
400															
450															
500															
550															
600															
Состав исходной смеси (об/%) $SO_2 = 11,5; O_2 = 14; N_2 = 74,5$															
200															
250															
300															
350															
400															
450															
500															
550															
600															

Примечание: SO_3^* , SO_2^* , O_2^* и N_2^* - равновесные концентрации компонентов газовой смеси. X_P - равновесная степень превращения SO_2 в SO_3 .

На основании данных, представленных в таблице 1.2. строятся графические зависимости:

- степени превращения SO_2 в SO_3 от температуры $X_p = f(t)$ при постоянном давлении;
- степени превращения SO_2 в SO_3 от давления $X_p = f(P)$; при постоянных температурах (выбрать 3 температуры);
- степени превращения SO_2 в SO_3 в зависимости от концентрации кислорода в исходном газе;
- степени превращения SO_2 в SO_3 в зависимости от концентрации диоксида серы в исходном газе.

По полученным результатам работы делаем выводы к первой части работы.

Часть 2. Исследование кинетики каталитического окисления SO_2

Теоретическое введение

Производительность контактного аппарата для окисления диоксида серы помимо химического равновесия определяется кинетикой процесса. Объем катализатора, необходимый для обеспечения заданной производительности контактного аппарата вычисляется по формуле:

$$V_k = v_0 \tau, \quad (1.13)$$

где $V_{\text{кат}}$ – необходимый объем контактной массы, м^3 ; v_0 – объемная скорость исходной реакционной смеси, приведенная к нормальным физическим условиям, $\text{м}^3/\text{с}$; τ – условное время контакта реакционной смеси и катализатора, с.

$$\tau = \int_{X_n}^{X_k} \frac{dX}{r(X, t)}, \quad (1.14)$$

где X_n и X_k – начальная и конечная степень превращения SO_2 в SO_3 ; $r(X, t)$ – скорость химической реакции, определяемая кинетическим уравнением для данного процесса.

Процесс окисления двуокиси серы на зернах катализаторов, используемых в промышленных контактных аппаратах, протекает в переходной области (между областями химической кинетики и внутренней диффузии). Процессы переноса к внешней поверхности зерен катализатора оказывают влияние на скорость окисления SO_2 лишь при высоких температурах, малых степенях превращения и высоком содержании двуокиси серы. При переработке газа, содержащего менее 10% об. SO_2 , влияние внешней диффузии можно не учитывать.

Степень использования внутренней поверхности катализатора зависит от пористости его структуры, крупности зерен и степени превращения.

Предложено несколько кинетических уравнений, описывающих зависимость скорости реакции окисления SO₂ на ванадиевых катализаторах от состава газовой смеси и температуры. Более точно эта зависимость описывается уравнением Борескова-Иванова

$$r = \frac{dX}{d\tau} = P \frac{k}{a} \cdot \frac{b - \frac{aX}{2}}{1 - \frac{aX}{2}} \cdot \frac{1-X}{1-AX} \left\{ 1 - \left[\frac{X}{K_p(1-X)} \right]^2 \cdot \frac{1 - \frac{aX}{2}}{b - \frac{aX}{2}} \right\}, \quad (1.15)$$

где X – достигаемая степень превращения, д. ед; P – давление, ат; «a» и «b» – объемные доли диоксида серы и кислорода в смеси на входе; k – константа скорости реакции, с⁻¹ат; K_p – константа равновесия, ат^{-0,5}.

Если давление выразить в Па, уравнение (1.15) примет вид:

$$r = \frac{dX}{dt} = P \frac{k}{a} \cdot \frac{b - \frac{aX}{2}}{1 - \frac{aX}{2}} \cdot \frac{1-X}{1-0,2X} \left\{ 1 - \left[\frac{X}{318,3K_p(1-X)} \right]^2 \cdot \frac{1 - \frac{aX}{2}}{b - \frac{aX}{2}} \right\}, \quad (1.16)$$

где P – давление в Па; 318,3 – коэффициент пересчета константы равновесия.

Константа равновесия в уравнении (1.16) может быть рассчитана по формуле:

$$\lg K_p = \frac{4905}{T} - 7,1552 \rightarrow K_p = 10^{\left(\frac{4905}{T} - 7,1552\right)} \text{ Па}^{-0,5} \quad (1.17)$$

Константа скорости рассчитывается по уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1.18)$$

где k₀ и E соответственно предэкспоненциальный множитель и энергия активации, их значения для некоторых катализаторов приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3.

Значение предэкспоненциального множителя и энергии активации для ряда катализаторов окисления SO₂ в SO₃

Тип катализатора	Энергия активации, E, Дж/моль	Предэкспонента, k ₀ , Па·с ⁻¹
СВД	64000	96500
ИК-1-6.	61000	113000
Монтеканто LP-120	53240	13800
Монтеканто LP-110	52000	11500

Варианты заданий приведены в таблице 1.4.

Имитатор к лабораторной работе позволяет непосредственно получить значения скорости реакции при разных начальных параметрах процесса. В таблицу расчетных величин (таб. 1.4.) включены также значения константы равновесия и константы скорости исследуемого процесса. Описание имитатора приводится в приложении.

Таблица 1.4.

Варианты заданий к расчетной работе № 1 (часть 2)*

№	Концентрации исходных компонентов, д.е.			Степень превращения, X, д.е.	Давление, МПа	Тип катализатора
	SO ₂	O ₂	N ₂			
1	0,07; 0,09; 0,11	0,12	до 1	0,9	0,1	СВД
2	0,07; 0,1; 0,13	0,12	до 1	0,9	0,1	ИК-1-6
3	0,09	0,1; 0,12; 0,14	до 1	0,9	0,1	СВД;
4	0,09	0,1; 0,12; 0,14	до 1	0,9	0,1	LP-110
5	0,09	0,12	до 1	0,95	0,1; 0,12; 0,14	СВД
6	0,09	0,12	до 1	0,9	0,1; 0,12; 0,14	СВД
7	0,09	0,12	до 1	0,85; 0,9; 0,95	0,1	LP-120
8	0,09	0,12	до 1	0,85; 0,9; 0,95	0,14	LP-120
9	0,09	0,12	до 1	0,9;	0,1	СВД; ИК-1-6; LP-120
10	0,09	0,12	до 1	0,9;	0,1	СВД; ИК-1-6; LP-120

*Примечание. Для всех вариантов значения температур принимаются в интервале 700÷790 К с шагом 10

Таблица 1.5.

Расчетные величины для варианта 1 (степень превращения 0,9; давление 0,1 МПа; катализатор СВД)

Температура, К	K _p , Па ^{-0,5}	k, Па/с	r, с ⁻¹	K _p , Па ^{-0,5}	k, Па/с	r, с ⁻¹	K _p , Па ^{-0,5}	k, Па/с	r, с ⁻¹
	SO ₂ -0,07; O ₂ -0,12; N ₂ – 0,81			SO ₂ -0,09; O ₂ -0,12; N ₂ – 0,79			SO ₂ -0,11; O ₂ -0,12; N ₂ – 0,77		
700									
710									
720									
730									
740									
750									
760									
770									
780									
790									

Аналогично будут выглядеть таблицы и для остальных вариантов.

На основании результатов, представленных в таб. 5 строятся графические зависимости и делаются выводы. На графиках необходимо

прежде всего показать зависимость скорости реакции от температуры. Кривая $r=f(T)$ имеет экстремум. Требуется найти положение экстремума (возможно для этого потребуются дополнительные опыты на имитаторе с меньшим шагом по температуре). Также следует показать влияние на скорость реакции давления, степени превращения и типа катализатора. При сравнении различных катализаторов между собой нужно принимать во внимание энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

Дополнительные задания и вопросы

1. По уравнению (1.19.) вычислить оптимальные температуры при различных степенях превращения и на графике $X_p = f(t)$ построить линию оптимальных температур (ЛОТ) для вашего варианта.

Оптимальная температура для каждой степени контактирования

$$T_{\text{опт}} = \frac{4905}{\lg \left(\frac{X_p}{1 - X_p \sqrt{\frac{b - 0,5aX_p}{100 - 0,5aX_p}}} \right) + 4,937}$$

2. Учитывая зависимость температуры газа от степени окисления SO_2 (1.20), используя кривую ЛОТ построить диаграмму $X - t$ адиабатного процесса контактирования для вашего варианта работы.

$$t = t_{\text{н}} + \lambda(X - X_{\text{н}}), \quad (1.20)$$

где t – температура газа в на выходе из слоя катализатора, $t_{\text{н}}$ – температура газа на входе в слой катализатора, $(X - X_{\text{н}})$ - степень контактирования (для I слоя $t_{\text{н}} = 380 \div 420$ °С, $X_{\text{н}} = 0$); λ – повышение температуры газа на 1% контактирования.

Величина λ зависит от начального содержания SO_2 в газовой смеси.

Содержание SO_2 , %	λ , град.	Содержание SO_2 , %	λ , град.	Содержание SO_2 , %	λ , град.
2	60	7	200	9,5	265
3	89	7,5	213	10	278
4	117	8	226	11	303
5	145	8,5	239	12	328
6	173	9	252	14	378

Определить, сколько слоев катализатора необходимо для достижения степени превращения 95% ? 99,95% ?

3. В чем сущность двойного контактирования ? Как рассчитать степень окисления SO_2 при двойном контактировании?

4. Почему зависимость скорости от температуры имеет экстремум?

5. Как рассчитать объем катализатора при проведении процесса окисления SO_2 в изотермических условиях? Какую конструкцию изотермического реактора для проведения данного процесса вы можете предложить?

6. Как рассчитать объем катализатора при проведении процесса окисления SO_2 в адиабатических условиях? Почему на практике данный процесс проводят, разбивая объем катализатора на отдельные слои, между которыми газ охлаждают.

7. Почему избыток кислорода позволяет повысить степень превращения SO_2

8. Какие компоненты входят в состав катализатора для окисления SO_2

9. Как влияет пористая структура и поверхность катализатора на его активность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник сернокислотчика
2. Васильев Б.Т. Отвагина М.И. Технология серной кислоты.- М.:Химия, 1985.-384 с.
3. Широков Ю.Г, Смирнов Н.Н, Прокофьев В.Ю. Теоретические основы технологии неорганических веществ: Сборник лабораторных работ с применением ЭВМ / Ив. гос. хим.-техн. ун-т; Иваново,1999.-116 с.

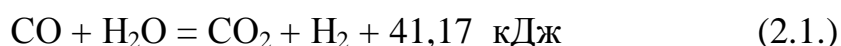
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Исследование равновесия и кинетики реакции конверсии оксида углерода с водяным паром

Часть первая. Исследование равновесия

Теоретическое введение

Химическая реакция взаимодействия оксида углерода с водяным паром широко используется в промышленных масштабах. Этот метод получения водорода стал одним из основных. Переработке в водород подвергают газ после конверсии метана, однако, для этой цели можно использовать любые газы, содержащие СО, в том числе полученные газификацией каменного угля.



Реакция (2.1.) обратима. Согласно принципа Ле-Шателье, равновесие реакции сдвигается в сторону продуктов реакции при понижении температуры. Давление на равновесие не влияет, однако его повышение позволяет уменьшить габариты реакционных аппаратов и тем самым играет положительную роль. До давления 5 МПа для расчета равновесных содержаний компонентов могут быть использованы значения их парциальных давлений или концентраций.

Равновесное содержание оксида углерода в конвертированном газе рассчитывают по значению константы равновесия реакции:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.2)$$

При расчетах промышленного процесса конверсии принято использовать концентрации компонентов в расчете на сухой газ, а концентрацию водяного пара выражают соотношением пар:газ (отношение объемов водяного пара и сухого газа).

При расчете конверсии оксида углерода водяным паром обычно принимают следующие обозначения: a_0 , b_0 , c_0 и d_0 – соответственно начальные концентрации СО, H_2 , CO_2 и инертных компонентов, выраженные в мольных или, что равносильно, объемных долях на сухой газ; n_0 – начальное отношение пар:газ. В состав инертнов входят азот, аргон и метан.

Равновесные концентрации компонентов реакционной смеси, выраженные в мольных долях, обозначим a , b , c и d . Равновесное соотношение пар:газ n . Примем, что имеется 1 моль сухого газа, тогда общее число молей влажной газовой смеси равно $1+n_0$, таким оно и останется в момент равновесия. Обозначим через X_p равновесную степень превращения СО. В этом случае

равновесные концентрации компонентов во влажном газе в мольных долях будут равны:

$$\text{- для оксида углерода} \quad a = \frac{a_0(1 - X_P)}{1 + n_0}; \quad (2.3)$$

$$\text{- для водорода} \quad b = \frac{b_0 + a_0 X_P}{1 + n_0}; \quad (2.4)$$

$$\text{- для диоксида углерода} \quad c = \frac{c_0 + a_0 X_P}{1 + n_0}; \quad (2.5)$$

$$\text{- для инертных примесей} \quad d = \frac{d_0}{1 + n_0}; \quad (2.6)$$

$$\text{- для водяного пара} \quad n = \frac{c_0 - a_0 X_P}{1 + n_0} \quad (2.7)$$

Константа равновесия, выраженная через равновесные концентрации, будет равна:

$$K_P = \frac{a \cdot b}{c \cdot n} \quad \text{или} \quad K_P = \frac{(b_0 + a_0 X_P)(c_0 + a_0 X_P)}{a_0(1 - X_P)(n_0 - a_0 X_P)} \quad (2.8)$$

Для расчета константы равновесия реакции (2.1) при различных температурах можно использовать уравнение:

$$\lg K_P = \frac{2217,5}{T} + 0,297 \lg T + 0,3525 \cdot 10^{-3} T - 0,0508 \cdot 10^{-6} T^2 - 3,26 \quad (2.9)$$

При пересчете состава равновесной смеси на сухой газ в общее число молей компонентов будет равно:

$$a_0(1 - X_P) + b_0 + a_0 X_P + c_0 + a_0 X_P + d_0 = 1 + a_0 X_P$$

Состав равновесной смеси на сухой газ рассчитывается по формулам:

$$\text{- для оксида углерода} \quad a = \frac{a_0(1 - X_P)}{1 + a_0 X_P}; \quad (2.10)$$

$$\text{- для водорода} \quad b = \frac{b_0 + a_0 X_P}{1 + a_0 X_P}; \quad (2.11)$$

- для диоксида углерода
$$c = \frac{c_0 + a_0 X_p}{1 + a_0 X_p}; \quad (2.12)$$

- для инертных примесей
$$d = \frac{d_0}{1 + a_0 X_p}; \quad (2.13)$$

- для водяного пара
$$n = \frac{c_0 - a_0 X_p}{1 + a_0 X_p} \quad (2.14)$$

Цель работы:

Изучить влияние температуры и состава исходной смеси (концентрации компонентов в исходном газе, соотношения пар:газ) на константу равновесия, равновесную степень превращения CO в водород и состав равновесной газовой смеси. Представить полученные данные в виде графиков и объяснить полученные результаты.

Порядок выполнения работы

Запустить имитатор лабораторной работы.

Имитатор к лабораторной работе позволяет при заданных составе исходной смеси, соотношении пар:газ и различных температурах вычислить константу равновесия и равновесный состав газовой смеси (на сухой и влажный газ)

Таблица 2.1.

Варианты заданий к лабораторной работе 2 (часть I)

№	Состав исходного газа*, об.%						Температура, °С			Соотношение пар:газ		
	CO	CO ₂	H ₂	инертны			началь-ная	конеч-ная	шаг			
				N ₂	Ar	CH ₄						
1	25	2,8	68,2	2,5	0,5	1	200	500	100	0,5	1	1,5
2	4,5	19,8	72	3	0	1	150	400	50	0,4	0,6	0,8
3	38	6,2	50	5	0,2	0,6	300	600	50	1	2	3
4	12	15	69	2,5	0	1,5	200	500	50	0,8		
	6	18	72	2,5	0	1,5						
	3	19,5	73,5	2,5	0	1,5						
5	14	13,8	68,2	2,5	0,5	1	300	500	100	0,6; 0,9;1,2; 1,5;1,8;2,1		
6	2,1	21	72,9	3	0	1	150	350	100	0,2; 0,4;0,6; 0,8;1,0;1,2		
7	18	16,2	60	5	0,2	0,6	300	600	150	0,5; 1,0;1,5; 2,0;2,5;3		

*Примечание. В объемных процентах на сухой газ

Пользуясь описанием имитатора к лабораторным работам, (см. приложение) установить, согласно заданию, объемные концентрации реагентов в сухом газе, соотношение пар:газ, интервал и шаг изменения температуры на термометре. После того как все параметры будут установлены, нажмите кнопку «**расчет**». Для сброса полученных величин нажмите кнопку «**очистить**».

Варианты заданий приведены в таблице 2.1.

Полученные расчетные значения константы равновесия и равновесные концентрации реагентов (на сухой и влажный газ) заносим в таблицу расчетных величин. Примерный вид таблиц показан ниже:

Таблица 2.2.

Расчетные величины для варианта 1 (исходное соотношение пар:газ 0,5)

Температура °С		Равновесный состав газовой смеси, мольн. % на сухой и влажный газ								Константа равновесия, б. р.
		CO	CO ₂	H ₂	N	Ar	CH ₄	H ₂ O	n	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
200	сухой газ									
	влажн. газ									
250	сухой газ									
	влажн. газ									
300	сухой газ									
	влажн. газ									
350	сухой газ									
	влажн. газ									
400	сухой газ									
	влажн. газ									
450	сухой газ									
	влажн. газ									
500	сухой газ									
	влажн. газ									

Аналогично для других соотношений пар:газ

Такой же вид будут иметь таблицы для вариантов 2 и 3. Для вариантов 5,6,7 значения температур выносятся в заголовок таблицы, а в графу 1 заносится соотношение пар:газ в исходной смеси. В варианте 4 в заголовок таблиц выносятся исходный состав сухого газа остальное, как в вариантах 1-3.

- На основании данных таблицы 2.2. строятся графические зависимости:
- равновесной степени превращения CO от температуры $X_p = f(t)$ при 3-х постоянных отношениях пар:газ и заданном составе исходной газовой смеси;
 - равновесной степени превращения CO от соотношения пар:газ $X_p = f(n_0)$; при постоянных температурах (выбрать 3 температуры);
 - равновесной степени превращения CO в зависимости от концентрации этого компонента в исходном газе при постоянной температуре (выбрать 3 значения температуры) и соотношении пар:газ;
 - равновесной степени превращения CO в зависимости от температуры при различных содержаниях CO и постоянном значении пар:газ в исходном газе;
 - зависимость константы скорости от температуры.

При недостатке опытных данных для построения графиков взять их у товарищей по группе, выполняющих другие варианты.

По полученным результатам делаем выводы к первой части работы.

Часть 2. Исследование кинетики реакции конверсии CO водяным паром.

Теоретическое введение

Скорость реакции конверсии CO водяным паром при протекании в гомогенных условиях незначительна, поэтому данный процесс проводят в гетерогенных условиях, используя катализаторы. На ускорение этого процесса влияют оксиды железа, хрома, кобальта, никеля, меди. Все катализаторы конверсии CO можно разделить на 2 группы: среднетемпературные и низкотемпературные. Основу первых составляют оксиды железа и хрома. С достаточной скоростью среднетемпературные катализаторы работают при температурах 430-470 °C. По условиям равновесия реакции конверсии, степень превращения CO в H₂ в указанном температурном интервале недостаточна, так как остаточное содержание оксида углерода в газе составляет 3-6 % об, поэтому необходимы вторая ступень конверсии, которую осуществляют при 180 - 250 °C. При этих условиях и избытке водяного пара остаточная концентрация CO в конвертированном газе около 0,3 % об., и очистка газа перед синтезом аммиака от этой примеси значительно упрощается. Основу низкотемпературных катализаторов составляют оксиды цинка, хрома и меди. Их недостатком является повышенная чувствительность к каталитическим ядам и перегреву.

Кинетика реакции конверсии оксида углерода на средне- и низкотемпературных катализаторах описывается уравнением:

$$r = k \frac{P_{CO} P_{H_2O} - K_p^{-1} P_{H_2} P_{CO_2}}{A P_{H_2O} - P_{CO_2}}, \quad (2.15)$$

где r – скорость реакции; k – константа скорости, $1/(с \cdot ат)$; K_p – константа равновесия; A – постоянная величина; P_{CO} , P_{H_2O} , P_{H_2} , P_{CO_2} – парциальные давления компонентов, ат. За скорость реакции принят объем CO , вступающего в реакцию за 1 секунду на единицу объема катализатора.

Для железохромовых катализаторов в интервале температур 400-500 °С имеем:

$$\lg k = -\frac{34000}{4,57T} + 10,2 \quad (2.16)$$

$$\lg A = -\frac{8800}{4,57T} + 2,32 \quad (2.17)$$

Для катализаторов НТК-4 и НТК-8:

$$\lg k = -\frac{8250}{4,57T} + 4,75 \quad (2.18)$$

$$\lg A = -\frac{4695}{4,57T} + 1,93 \quad (2.19)$$

Константа равновесия рассчитывается по уравнению (2.9)

Таблица 2.3.

Варианты заданий к лабораторной работе 2 (часть II)

№	Степень превращения, %			Давление, МПа	Катализатор	Температура, °С			Соотношение пар:газ
	начальная	конечная	шаг			начальная	конечная	шаг	
1	60	80	10	1 3	СТК	350	600	25	0,5; 1;1,5
2	60	80	10	2	НТК-4 НТК-8	150	350	25	0,4; 0,6; 0,8
3	60	80	10	0,1 2,8	СТК	350	600	25	1; 2; 3
4*	60	80	10	3	НТК-4	200	500	25	0,8;1,2; 1,6
5	60	80	10	1 3	СТК	300	550	25	0,6; 1,0;1,5
6	60	80	10	0,15	НТК-4 НТК-8	150	350	25	0,2; 0,8;1,2
7	60	80	10	2,8	СТК НТК-8	350	600	25	0,5 ;1,5; 3

*В варианте 4 заданы два различных состава сухого газа.

Цель работы: изучить зависимость скорости реакции конверсии оксида углерода от температуры, состава смеси, давления и соотношения пар:газ. Варианты заданий представлены в таблице 2.3. Состав исходного газа взять в соответствии с вариантом из табл. 2.1.

Таблица 2.4.

Расчетные величины для варианта 1

Температура, °С	Соотношение пар: газ								
	0,5			1,0			1,5		
	Степень превращения,%			Степень превращения,%			Степень превращения,%		
	60	70	80	60	70	80	60	70	80
	Скорость реакции, 1/с при давлении 1МПа								
350									
400									
450									
500									
550									
600									
	Скорость реакции, 1/с при давлении 3МПа								
350									
400									
450									
500									
550									
600									

Аналогично будут выглядеть таблицы для вариантов 3 и 5

Таблица 2.5.

Расчетные величины для варианта 2

Температура, °С	Соотношение пар: газ								
	0,5			1,0			1,5		
	Степень превращения,%			Степень превращения,%			Степень превращения,%		
	60	70	80	60	70	80	60	70	80
	Скорость реакции, 1/с . Катализатор НТК-4								
	Скорость реакции, 1/с. Катализатор НТК-8								

Аналогично будут выглядеть таблицы для вариантов 6 и 7

Таблица 2.6.

Расчетные величины для варианта 7

Температура, °С	Соотношение пар: газ								
	0,8			1,2			1,6		
	Степень превращения, %			Степень превращения, %			Степень превращения, %		
	60	70	80	60	70	80	60	70	80
Скорость реакции, 1/с при составе сухого газа об. %: CO -6; CO ₂ -18; H ₂ -72; N ₂ =2,5; Ar-0; CH ₄ -1,5									
150									
200									
250									
300									
350									
400									
Скорость реакции, 1/с при составе сухого газа об. %: CO -3; CO ₂ -19,5; H ₂ -73,5; N ₂ =2,5; Ar-0; CH ₄ -1,5									
150									
200									
250									
300									
350									
400									

По данным, представленным в таблицах расчетных данных, строятся графические зависимости скорости реакции оксида углерода с водяным паром от температуры при различных соотношениях пар:газ, при разных давлениях. Для построения используются только положительные значения скорости, хотя и отрицательные имеют определенный физический смысл.

Анализ полученных результатов и выводы

Как показывают полученные расчетные величины, в рассмотренном интервале температур увеличение соотношения пар:газ повышает скорость реакции. Избыток водяного пара позволяет добиться приемлемой скорости процесса при более низких температурах, чем при меньшем соотношении пар:газ, что следует проиллюстрировать при оформлении и защите работы. Избыток пара предотвращает перегрев катализатора и его термическое отравление.

С увеличением степени конверсии CO скорость реакции ощутимо падает и, чтобы добиться приемлемой (с точки зрения дальнейшей переработки) концентрации CO в конвертированном газе, процесс проводят в две ступени, используя во второй низко-температурные катализаторы и избыток водяного пара.

Объяснить и отразить в отчете по работе следующие вопросы (в соответствии с вариантом или по заданию преподавателя):

1). Почему кривая зависимости скорости реакции (2.1) от температуры проходит через максимум? Каков физический смысл имеет «отрицательная

скорость» ? Зависит ли положение максимума от типа катализатора? От давления ?

2). Как влияет на скорость реакции (2.1) соотношение пар:газ? На температуру, соответствующую максимальной скорости? Какое соотношение пар:газ поддерживают в промышленных реакторах при применении среднетемпературного катализатора ? Низкотемпературного? Существуют ли ограничения повышению соотношения пар:газ?

3). Как влияет повышение давления на равновесие и скорость реакции (2.1.)? Смещает ли повышение давления положение максимума скорости ? Плюсы и минусы повышения давления

4). Как влияет на скорость процесса конверсии содержание CO в исходном газе?

5). Почему реакцию конверсии оксида углерода с водяным паром нельзя проводить в одну ступень на среднетемпературном катализаторе? На низкотемпературном

6). Как влияет достигнутая степень превращения CO на скорость процесса конверсии. Каким образом следует проводить процесс, чтобы добиться максимального превращения оксида углерода в водород. Влияет ли степень превращения на объём катализатора, необходимый для её достижения ?

7) Конструкции реакторов для проведения промышленного процесса конверсии CO.

По результатам работы сделать выводы.

При выполнении работы и подготовке к коллоквиуму использовать приведённую ниже литературу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака.- 2-е изд.- М.: Химия, 1986.- 512 с.
2. Технология связанного азота / В.И. Атрощенко, А.М. Алексеев, А.П. Засорин и др.; под ред. Акад. АН УССР В.И. Атрощенко-К.: Вища шк. Головное изд-во, 1985, 327 с.
3. Широков Ю.Г, Смирнов Н.Н, Прокофьев В.Ю. Теоретические основы технологии неорганических веществ: Сборник лабораторных работ с применением ЭВМ / Ив. гос. хим.-техн. ун-т; Иваново, 1999.-116 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Исследование равновесия и кинетики реакции синтеза аммиака

Часть первая. Исследование равновесия

Теоретическое введение

Синтез аммиака из азота и водорода осуществляется по реакции:



Реакция (3.1) является равновесной и обратимой, протекающей с выделением тепла и уменьшением объема, поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, снижению равновесия в сторону продуктов способствует повышение давления и понижение температуры.

Данная реакция имеет большое практическое значение, поэтому хорошо изучена. Экспериментально определены равновесные концентрации аммиака в смесях стехиометрического состава в широком интервале температур и давлений. Полученные экспериментальные данные экстраполированы в область параметров, недоступных для практического исследования.

Константа равновесия реакции синтеза и равновесные концентрации азота и водорода связаны между собой уравнением:

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2}, \quad (3.2)$$

где K_p - константа равновесия реакции; P_{NH_3} , P_{N_2} , P_{H_2} - парциальные давления аммиака, азота и водорода в равновесной смеси.

Парциальные давления можно выразить через давление смеси и объемную концентрацию компонента. Обозначив, соответственно, C_{NH_3} , C_{N_2} , C_{H_2} равновесные концентрации аммиака, азота и водорода, об. %, и P - давление смеси. В этом случае:

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{C_{\text{NH}_3} \cdot P}{100}; \quad P_{\text{N}_2} = \frac{C_{\text{N}_2} \cdot P}{100}; \quad P_{\text{H}_2} = \frac{C_{\text{H}_2} \cdot P}{100} \quad (3.3)$$

уравнение (3.2) примет вид:

$$K_p = \frac{P^2 \cdot C_{N_2} \cdot C_{H_2}^3}{10^4 C_{NH_3}^2} \quad (3.4)$$

Для решения уравнения (3.4) воспользуемся дополнительными уравнениями:

$$\left. \begin{aligned} C_{H_2} + C_{N_2} + C_{NH_3} &= 100 \\ \frac{C_{H_2}}{C_{N_2}} &= 3 \\ C_{N_2} &= \frac{100 - C_{NH_3}}{4} \\ C_{H_2} &= \frac{3}{4}(100 - C_{NH_3}) \end{aligned} \right\} \quad (3.5)$$

Подставив последние выражения в уравнение (3.4) получим уравнение равновесия

$$K_p = \frac{\frac{100 - C_{NH_3}}{4} \cdot \left[\frac{3}{4}(100 - C_{NH_3}) \right]^3 P^2}{10^4 \cdot C_{NH_3}^2} \quad (3.6)$$

Проведя преобразования, получим квадратное уравнение

$$C_{NH_3}^2 - 200 \left(1 + 4,62 \frac{\sqrt{K_p}}{P} \right) C_{NH_3} + 10^4 = 0 \quad (3.7)$$

Константу равновесия вычисляем из эмпирического уравнения А.Т. Ларсона и Р.Л. Доджа

$$\lg K_p = \frac{2074,8}{T} - 2,4943 \lg T - \beta T + 1,8564 \cdot 10^{-7} T^2 - J, \quad (3.8)$$

где β – коэффициент, зависящий от давления, J – константа интегрирования. Значения β и J в зависимости от давления представлены в таблице 3.1.

По уравнению (3.7) с использованием уравнения (3.8) рассчитываем равновесные концентрации аммиака при различных давлениях и температурах.*

* Предложенный метод расчета приближенный. Для точного расчета в уравнение для константы равновесия следует подставлять не парциальные давления компонентов, а парциальные летучести, определение которых является весьма трудной задачей.

Таблица 3.1.

Значения β и J при различных давлениях

Давление, МПа	β	J	Давление, МПа	β	J
1	0	-1,933	30	$1,256 \cdot 10^{-4}$	-2,206
3	$3,4 \cdot 10^{-5}$	-2,021	60	$1,0856 \cdot 10^{-3}$	-3,059
5	$1,256 \cdot 10^{-4}$	-2,090	100	$2,6833 \cdot 10^{-3}$	-4,473
10	$1,256 \cdot 10^{-4}$	-2,113			

Уравнение (3.7) предполагает, что в исходной реакционной смеси содержатся только азот и водород и отсутствуют инертные примеси. Равновесную концентрацию аммиака в присутствии инертных можно пересчитать с использованием следующего выражения:

$$C_{\text{NH}_3}^{\text{ин}} = C_{\text{NH}_3} \cdot \frac{1 - N_{\text{ин}}}{1 + N_{\text{ин}}} \quad (3.9)$$

Цель работы

Изучить влияние температуры, давления и содержания инертных примесей на равновесную концентрацию аммиака в реакционной смеси. Представить полученные результаты в виде графиков и объяснить их и сделать соответствующие выводы.

Порядок выполнения работы

Запустить имитатор лабораторной работы.

Имитатор к лабораторной работе позволяет при различных температурах, давлениях и разном содержании инертных примесей в исходной азотоводородной смеси равновесное содержание аммиака в газе.

Пользуясь описанием имитатора к лабораторным работам, (см. приложение) установить, согласно заданию, интервал и шаг изменения температуры на термометре, давление и содержание инертных примесей. После того как все параметры будут установлены, следует нажать кнопку «**расчет**». В ходе работы можно менять содержание инертных и давление.

Варианты заданий приведены в таблице 3.2.

Полученные расчетные значения равновесных концентраций аммиака заносим в таблицу расчетных величин. Примерный вид таблицы показан ниже: таблица 3.3.

На основании данных, представленных в таблице 3.3. строятся графические зависимости:

- равновесной концентрации аммиака от температуры при различных давлениях и постоянном содержании инертных;

Таблица 3.2.

Варианты заданий к лабораторной работе № 3 часть первая

Вариант	Давление МПа	Содержание инертвов, моль/моль смеси	Температура, °С		
			начальная	конечная	шаг
1	5; 10; 30; 60	0,06; 0,12; 0,18	350	650	50
2	20; 40; 60; 80	0,08; 0,16; 0,24	300	600	50
3	5; 10; 30; 60	0,00; 0,08; 0,16	350	650	50
4	10; 30; 60; 90	0,06; 0,12; 0,18	300	600	50
5	20; 40; 60; 80	0,05; 0,2; 0,4	350	650	50
6	10; 30; 60; 90	0,03; 0,15; 0,325	300	600	50

Таблица 3.3.

Равновесные концентрации аммиака при различных температурах, концентрациях и содержаниях инертвов*

Температура, °С	Давление, МПа											
	5			10			30			60		
	Содержание инертвов, моль/моль			Содержание инертвов, моль/моль			Содержание инертвов, моль/моль			Содержание инертвов, моль/моль		
	0,06	0,12	0,18	0,06	0,12	0,18	0,06	0,12	0,18	0,06	0,12	0,18
Равновесные концентрации аммиака, % об												
350												
400												
450												
500												
550												
600												
650												

*Пример заполнения таблицы показан для варианта 1

- равновесной концентрации аммиака от давления при разных температурах и постоянном содержании инертвов;
- равновесной концентрации аммиака от температуры при разных содержаниях инертвов и постоянном содержании давления;
- равновесной концентрации аммиака от давления при разных содержаниях инертвов и постоянной температуре.

Анализ полученных результатов и выводы

Проанализировав полученные результаты необходимо сделать выводы о влиянии температуры давления и содержания инертных примесей на равновесную концентрацию аммиака в реакционной смеси. В выводах

отразить, как влияют условия протекания процесса и специфика реакции на технологическую схему и конструктивное оформление процесса синтеза аммиака.

Вопросы к коллоквиуму

1. Как влияют давление и температура на равновесную концентрацию аммиака ?
2. Почему производство аммиака организовано по циркуляционной схеме ?
3. Под каким давлением работают промышленные системы синтеза аммиака?
4. Откуда берутся «инерты» в циркуляционном газе ?
5. Почему содержание инертных примесей в азото-водородной смеси отрицательно сказывается на равновесной концентрации аммиака в газовой смеси после синтеза.
6. С какой целью осуществляется непрерывная продувка в системах синтеза аммиака ?
7. Как рассчитать объем циркулирующего газа, который необходимо удалить при продувке.
8. Используя уравнение (3.2) или (3.4) укажите, концентрация какого из исходных веществ сильнее влияет на равновесие реакции (3.1)

Часть вторая. Кинетика реакции синтеза аммиака

Как показано в первой части работы степень превращения азота и водорода в аммиак увеличивается с увеличением температуры и повышением давления. Но даже при температурах около 400 °С в отсутствие катализатора скорость реакции ничтожно мала. В промышленных условиях данный процесс проводят при температурах 400÷600 °С и давлении около 300 МПа. В качестве катализатора используют железный катализатор марки СА, промотированный оксидами алюминия, калия и кальция.

Как следует из первой части работы, даже при высоких давлениях степень превращения азота и водорода в аммиак невелика. Именно по этой причине промышленное производство аммиака организовано по замкнутому циклу, что приводит к накоплению инертных примесей в циркулирующем газе и необходимости постоянного удаления части этого газа (непрерывная продувка).

Кинетика реакции синтеза аммиака тесно связана с термодинамикой процесса. На скорость образования аммиака помимо температуры и давления влияют соотношение азота и водорода в газе, концентрация аммиака и содержание инертных в нем, а также ряд других факторов.

Поскольку реакция синтеза аммиака является обратимой, то общая скорость реакции r будет складываться из скорости прямой r_1 и обратной r_2 скоростей:

$$r = r_1 + r_2 \quad (3.10.)$$

Скорость синтеза аммиака на большинстве катализаторов описывается уравнением Темкина – Пыжова:

$$r = k_1 P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^\alpha - k_2 \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha}, \quad (3.11.)$$

где r – наблюдаемая скорость реакции; k_1, k_2 – константы скорости образования и разложения аммиака, отношение которых равно константе равновесия: $k_1/k_2 = K$; $P_{NH_3}, P_{N_2}, P_{H_2}$ – парциальные давления аммиака, азота и водорода в газовой смеси; α – постоянная, лежащая в интервале $0 < \alpha < 1$.

Значение α характеризует степень покрытия поверхности катализатора азотом в условиях синтеза аммиака. Для промышленных катализаторов эта величина в интервале температур $400 \div 600$ °С может быть принята равной 0,5.

В этом случае уравнение (3.11) примет вид:

$$r = k_1 P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^{1,5}}{P_{NH_3}} \right) - k_2 \left(\frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1,5}} \right) \quad (3.12)$$

Для расчета скорости реакции удобно уравнение (3.1) представить в виде:

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow k_1 = k_2 K_p \quad (3.13)$$

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\bar{P}_{H_2}^3 \cdot P_{N_3}}{\bar{P}_{NH_3}^2} \quad (3.14)$$

$$k_1 = k_2 \frac{\bar{P}_{H_2}^3 \cdot P_{N_3}}{\bar{P}_{NH_3}^2} = k_2 K_p \quad (3.15)$$

Константу скорости k_2 рассчитываем из уравнения Аррениуса:

$$k_2 = k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (3.16)$$

Для железных катализаторов синтеза аммиака: $k_0=3,655 \cdot 10^{-17} \text{ Па}^{0,5}/\text{с}$;
 $E=158 \text{ кДж/моль}$.

С учетом выше изложенного, уравнение для скорости реакции можно записать:

$$r = k_2 K_P P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^{1,5}}{P_{NH_3}} \right) - k_2 \left(\frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1,5}} \right) \quad (3.17)$$

Константу равновесия K_P в зависимости от температуры рассчитываем из эмпирического уравнения (3.8).

Парциальные давления компонентов в момент протекания реакции определим, с учетом наличия в газе инертных примесей, из выражений:

$$P_{N_2} = C_{N_2} P; \quad P_{H_2} = C_{H_2} P; \quad P_{NH_3} = C_{NH_3} P; \quad P_{ин} = C_{ин} P; \quad (3.18)$$

где $C_{NH_3}, C_{N_2}, C_{H_2}, C_{ин}$ равновесные концентрации аммиака, азота, водорода, и инертных, выраженные с мольных долей; P – давление смеси.

Для расчета концентраций компонентов примем, что на один моль азота в исходной смеси находятся U моль водорода, где U мольное соотношение $H_2:N_2$, и i моль инертных. В момент равновесия образуется z моль аммиака, содержание инертных не изменяется.

Расчет состава реакционной газовой смеси приведен в таблице 3.4.

Таблица 3.4.

Расчет состава равновесной газовой смеси.

Компонент	Исходная смесь	Реакционная смесь	
	начальное число молей	число молей	мольная доля
азот	1	$1-0,5z$	$C_{N_2} = (1-0,5z)/(1+U-z+i)$
водород	U	$U-1,5z$	$C_{H_2} = (U-1,5z)/(1+U-z+i)$
аммиак	0	z	$C_{NH_3} = z/(1+U-z+i)$
инертные	i	i	$C_{ин} = i/(1+U-z+i)$
сумма	$1+U+i$	$1+U-z+i$	$\sum C_i = 1$

Цель работы

Изучить влияние температуры давления и содержания инертных примесей и соотношения реагентов в реакционной смеси на скорость

реакции синтеза аммиака. Представить полученные результаты в виде графиков, объяснить их и сделать соответствующие выводы.

Порядок выполнения работы

Запустить имитатор лабораторной работы.

В основе имитатора к лабораторной работе лежат выражения (3.16) ÷ (3.18) и таблица 3.4. Имитатор к лабораторной работе позволяет при различных температурах, давлениях, разном содержании инертных примесей, аммиака и мольном соотношении водорода и азота вычислить скорость реакции синтеза аммиака.

Пользуясь описанием имитатора к лабораторным работам, (см. приложение) установить, согласно заданию, интервал и шаг изменения температуры на термометре, давление, содержание инертных примесей и аммиака в циркуляционном газе при активированной верхней кнопке на правой панели. После того как все параметры будут установлены, следует нажать кнопку «**расчет**». При активированной нижней кнопке можно задать интервал объемного соотношения водорода и азота. В ходе работы можно изменять все величины, которые не заданы заранее установленным интервалом.

Варианты заданий приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5.

Варианты заданий к лабораторной работе № 3 часть вторая.

Вариант	Варьируемые параметры		Дополнительный варьируемый параметр	
	Наименование, размерность	Значения	Наименование	Значения
1	Давление, МПа	10; 30 ; 60	Отношение Н ₂ :N ₂	1,5; 3; 4
	Содержание инертных, моль	0,01; 0,05 ; 0,1		
2	Давление, МПа	10; 30 ; 60	Содержание инертных, моль	0,01;0,05; 0,1
	Содержание аммиака, моль	0,1; 0,2 0,3		
3	Содержание инертных, моль	0,01; 0,05 ; 0,1	Давление, МПа	10;30; 60
	Содержание аммиака, моль	0,1; 0,2 0,3		
4	Отношение азота и водорода	1,5; 3 ; 4	Содержание аммиака, моль	0,1; 0,2; 0,3
	Давление, МПа	10; 30 ; 60		
5	Содержание аммиака, моль	0,1; 0,2 ; 0,3	Давление, МПа	10;30; 60
	Отношение азота и водорода	1,5; 3 ; 4		
6	Содержание инертных, моль	0,01; 0,05 ; 0,1	Содержание аммиака, моль	0,1; 0,2; 0,3
	Отношение азота и водорода	1,5; 3 ; 4		

В каждом варианте работы студенты определяют скорость реакции при различных (заданных интервалом) температурах при каждом из двух основных варьируемых параметров. В остальные параметры берутся средними величинами (выделены жирным курсивом).

В качестве дополнительного задания студенты находят скорости реакции в зависимости от дополнительного варьируемого параметра при трех наиболее характерных значениях температуры.

Полученные с помощью имитатора расчетные значения скорости реакции заносим в таблицу расчетных величин. Примерный вид таблицы для 1-го варианта показан ниже: таблица 3.6.

Таблица 3.6.

Таблица расчетных значений скорости реакции синтеза аммиака для варианта 1.

Тем- пера- тура, °C	Давление, МПа			Содержание инертв, моль			Отношение $U=N_2/H_2$		
	10	30	60	0,01	0,05	0,1	1,5	3	4
	Скорость реакции при: <i>$i=0,05; U=3; z=0,2$</i>			Скорость реакции при: <i>$P=30; U=3; z=0,2$</i>			Скорость реакции при: <i>$i=0,05; P=30; z=0,2$</i>		
300									
350									
400									
450									
500									
550									
600									
650									
700									

Аналогичный вид будут иметь таблицы для второго и последующих вариантов.

На основании таблиц опытных данных строятся графические зависимости. Для первого варианта это: а) зависимость скорости реакции от температуры при различных давлениях и прочих постоянных параметрах, б) зависимость скорости реакции от температуры от содержания инертв при прочих постоянных параметрах, в) зависимость скорости реакции от соотношения $U=N_2/H_2$ при трех температурах. Минимальное число кривых на трех графиках – 9.

Для других вариантов обработка результатов производится аналогично.

Анализ полученных результатов и выводы

Проанализировав полученные результаты необходимо сделать выводы о влиянии температуры, давления, содержания инертных примесей и концентрации аммиака, соотношения азота и водорода на скорость реакции синтеза аммиака.

В выводах отразить, какие факторы влияют в большей, какие в меньшей степени и почему. Объяснить ход кривых и наличие оптимумов на графиках, где они есть.

Вопросы к коллоквиуму приводятся после третьей части работы.

Часть третья. Кинетика реакции синтеза аммиака на промышленном зерне катализатора.

Теоретическое введение

Во второй части работы проведено исследование скорости реакции синтеза аммиака в зависимости от различных факторов в кинетической области.

Кинетическим режимом протекания гетерогенно-каталитической реакции называется такой режим, при котором, на всех участках поверхности раздела фаз, концентрации реагирующих веществ и температура остаются постоянными, равными температуре и концентрации в объеме. В условиях протекания реальных гетерогенно-каталитических процессов такое состояние нарушается процессами переноса вещества и тепла к наружной и внутренней поверхностям катализатора. В результате возникают температурные и концентрационные градиенты, приводящие к значительным отклонениям реальной кинетики от идеальной, соответствующей кинетической области протекания реакции. Основное влияние на макрокинетические условия протекания процесса начинают оказывать явления переноса вещества и тепла, то есть диффузионные стадии.

Диффузионная область – режим протекания реакции, при котором скорость диффузии исходных веществ или продуктов реакции оказывается меньше, чем скорость всех других стадий процесса.

Если диффузионные факторы не являются преобладающими, но играют заметную роль, то считают, что процесс протекает в одной из переходных областей. В переходных областях скорость диффузии оказывается сравнимой со скоростью других стадий.

В зависимости от характера и режима диффузии различают внешнюю и внутреннюю диффузионную области, а также внешнюю и внутреннюю переходную области и внешнюю кинетическую область.

В промышленных условиях кинетический режим можно обеспечить лишь на зернах катализатора диаметром не более 0,5 мм. Такой катализатор

обладает повышенным гидравлическим сопротивлением и подвержен уносу, поэтому в промышленности все основные каталитические процессы проводят на катализаторах с зернами достаточно большого диаметра и процессы протекают уже не в кинетическом, а диффузионном режиме.

Для расчета скорости реакции синтеза аммиака $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ используем уравнения (3.10) ÷ (3.18). Дополнительные данные приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7.

Значения предэкспоненциального множителя, энергии активации и температурные зависимости постоянной α для различных режимов реакции синтеза аммиака.

Режим	Диаметр зерна катализатора, мм	Предэкспоненциальный множитель k_0 , 1/(Па·с)	Энергия активации, Е, кДж/моль	α , коэффициент кинетического уравнения (3.11)
Кинетический	-	5×10^6	101	4,14-2525/Т
Диффузионный	4,5	$1,2 \times 10^7$	104	2,37-1429/Т
Диффузионный	8,0	$2,2 \times 10^6$	94	2,53-1578/Т

Цель работы:

Сравнить скорости реакции синтеза аммиака при различных температурах в кинетическом режиме и на зернах промышленного катализатора различного размера. Проанализировать влияние различных факторов на скорость реакции в кинетической и диффузионной областях.

Таблица 3.8.

Варианты заданий к лабораторной работе № 3 часть третья

№ варианта	Варьируемые параметры		
	Наименование	Размерность	Значения
1	Давление	МПа	10; 30 ; 60
2	Соотношение $H_2:N_2$	моль/моль	1,5; 3 ; 4
3	Содержание инерттов	моль	0,01; 0,05 ; 0,1
4	Содержание аммиака	моль	0,1; 0,2 ; 0,3
5	Давление	МПа	10; 30 ; 60
6	Соотношение $H_2:N_2$	моль/моль	1,5; 3 ; 4
7	Содержание инерттов	моль	0,01; 0,05 ; 0,1
8	Содержание аммиака	моль	0,1; 0,2 ; 0,3

Студенты выполняют свой вариант задания, рассчитывая скорость реакции синтеза аммиака в интервале температур 300÷700 в кинетическом режиме и на зернах катализатора диаметром 4,5 и 8 мм. Все остальные

неуказанные параметры имеют значения выделенные курсивом в правом столбце таблицы 3.8. Рассчитанные значения скорости заносятся в таблицу расчетных данных. Пример заполнения таблицы для 1 варианта показан ниже (таблица 3.9.).

Таблица 3.9.

Таблица расчетных значений скорости реакции синтеза аммиака для варианта 1.

Тем- пера- тура, °C	Давление, МПа			Давление, МПа			Давление, МПа		
	10	30	60	10	30	60	10	30	60
	Кинетическая область			Зерно катализатора 4,5 мм			Зерно катализатора 8 мм		
	Скорость реакции при: <i>i=0,05; U=3; z=0,2</i>			Скорость реакции при: <i>i=0,05; U=3; z=0,2</i>			Скорость реакции при: <i>i=0,05; U=3; z=0,2</i>		
300									
350									
400									
450									
500									
550									
600									
650									
700									

По полученным расчетным данным строим зависимости скорости реакции от температуры при разных давлениях, скорости реакции от размера зерна катализатора при постоянстве прочих параметров. При построении графиков используются только положительные значения скорости.

Для других вариантов обработка результатов осуществляется аналогично.

Анализ полученных результатов и выводы

Рассмотрев и проанализировав полученные результаты, необходимо сделать выводы о влиянии размера зерна катализатора, а, следовательно, и роли диффузионных факторов, на скорость реакции синтеза аммиака в зависимости от различных условий осуществления процесса: температуры, давления и прочих факторов.

В выводах отразить, при каких условиях протекания реакции влияние размера зерна катализатора сказывается в большей степени и почему. Объяснить ход кривых и наличие оптимумов на графиках, где они есть.

Анализ полученных результатов и выводы

Проанализировав полученные результаты необходимо сделать выводы о влиянии температуры, давления, содержания инертных примесей и концентрации аммиака, соотношения азота и водорода на скорость реакции синтеза аммиака.

В выводах отразить, какие факторы влияют в большей, какие в меньшей степени и почему. Объяснить ход кривых и наличие оптимумов на графиках, где они есть.

Вопросы к коллоквиуму приводятся после третьей части работы.

Вопросы к коллоквиуму к второй и третьей частям работы № 3.

1. Каким образом инертные примеси влияют на скорость реакции ?
2. Каким образом содержание аммиака в циркуляционной смеси влияет на скорость реакции ?
3. Проанализируйте уравнение Темкина и сделайте вывод о том, какие факторы в той или иной степени влияют на скорость реакции синтеза аммиака.
4. Объясните, каким образом химическое равновесие влияет на скорость обратимых реакций.
5. Докажите, что размер зерна катализатора не влияет на равновесную температуру.
6. Каким образом при расчете скорости реакции синтеза аммиака на промышленном зерне катализатора учитывается диффузионное торможение?
7. Каков физический смысл энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса?
8. Как влияет температура на скорость необратимой реакции, протекающей в кинетической области? На скорость обратимой реакции ?
9. Как влияет температура на скорость реакции, протекающей в области внешней диффузии ? В области внутренней диффузии?
10. Что такое «Кнудсеновская» диффузия?
11. В чем связь между абсорбцией и гетерогенным катализом ?

Литература

1. Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака.- 2-е изд.- М.: Химия, 1986.- 512 с.
2. Технология связанного азота / В.И. Атрощенко, А.М. Алексеев, А.П. Засорин и др.; под ред. Акад. АН УССР В.И. Атрощенко-К.: Вища шк. Головное изд-во, 1985, 327 с.
3. Широков Ю.Г, Смирнов Н.Н, Прокофьев В.Ю. Теоретические основы технологии неорганических веществ: Сборник лабораторных работ с применением ЭВМ / Ив. гос. хим.-техн. ун-т; Иваново,1999.-116
4. Производство аммиака./Под. ред. В.П. Семенова.-М.:Химия, 1985.- 368 с.
5. Широков Ю.Г. Теоретические основы технологии неорганических веществ: Учебное пособие для высших учебных заведений. Иваново, 2000.- 336 с.

Приложение

Лабораторная работа №1 часть 1

Исследование равновесия реакции контактного окисления SO_2 в SO_3 в производстве серной кислоты

Основные элементы

«Мановакуумметр»



Рис. 1

Данный элемент представляет собой модель пружинного мановакуумметра, который служит для измерения избыточного и вакуумметрического давления, в пределах от $0,2 \cdot 10^4$ до $500 \cdot 10^6$ Па. Это позволяет использовать его в различных технологических процессах.

Для использования данной модели в лабораторных работах, необходимо:

1. Установить шкалу показаний с помощью блока «Шкала»:

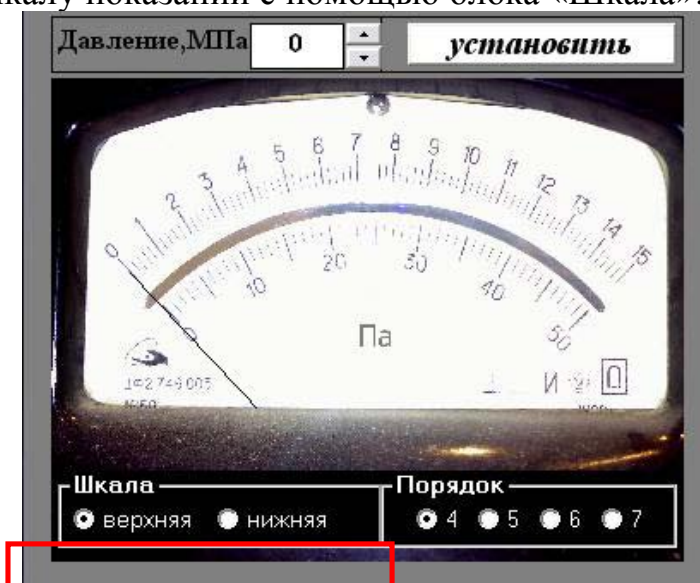


Рис. 2

- «верхняя» шкала используется для более точного отображения показаний в пределах от $0,2 \cdot 10^4$ до $150 \cdot 10^6$ Па (в зависимости от порядка измерения, см. далее).

- «нижняя» для пределов от $1 \cdot 10^4$ до $500 \cdot 10^6$ Па, удобна для измерения больших давлений с большим шагом изменения.

2. Выбрать порядок степени отображения предела давления: 4, 5, 6, 7, т.е. от 10^4 до 10^7 Па:

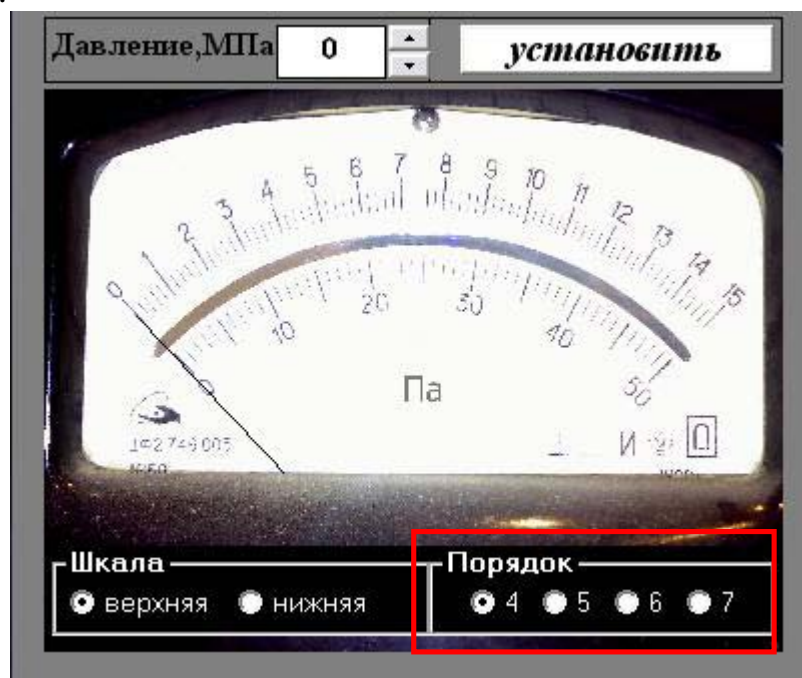


Рис. 3

От этого будет зависеть степень изменения давления при нажатии на клавиши Up и Down в блоке ввода, например:

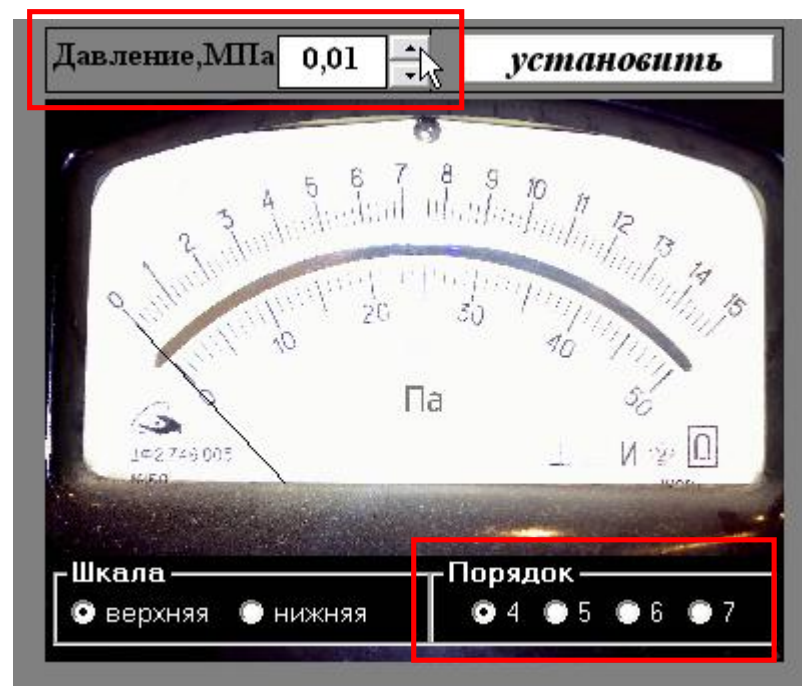


Рис. 4

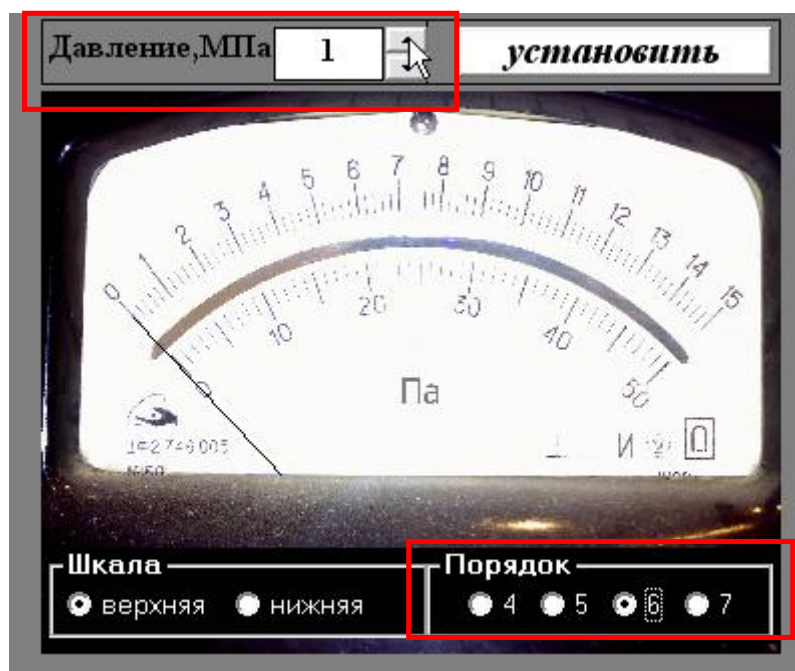


Рис. 5

А так же верхний предел шкалы показания прибора, например на рис. 4 этот предел равен $15 \cdot 10^4$ Па, а на рис. 5: $15 \cdot 10^6$ Па. Поэтому, прежде чем включить прибор, обязательно убедитесь, что выбранная вами шкала и ее порядок соответствуют установленному значению.

3. Для ввода необходимого начального давления можно использовать два метода:

1) Непосредственный ввод с клавиатуры заданного числа в текстовом поле блока ввода, при этом в качестве разделителя используйте запятую:

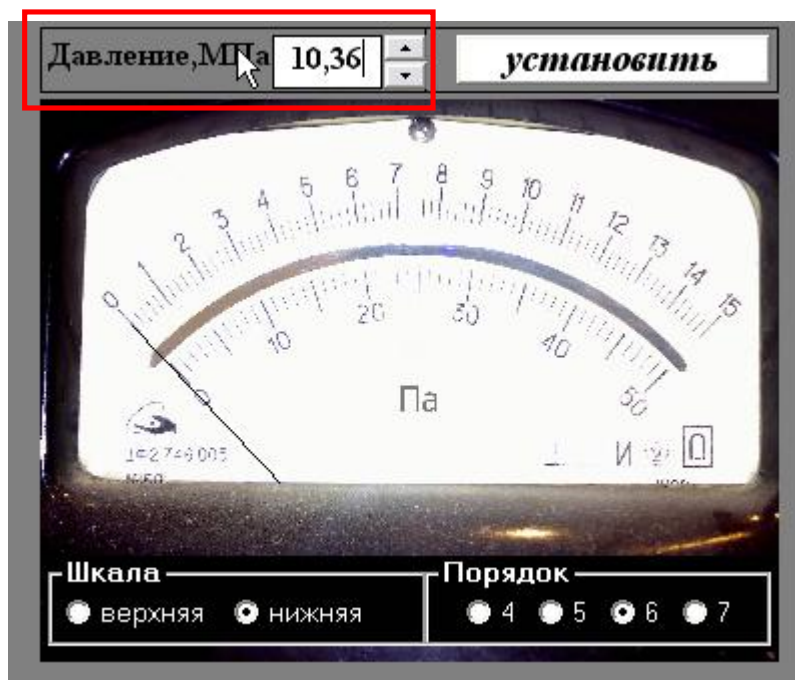


Рис. 6

А так же описанный выше пример с использованием кнопок Up и Down в блоке ввода:



Рис. 7

Данный метод более приемлем, в том плане, что кроме ввода данных одновременно настраивается порядок шкалы прибора (см. пункт 2).

4. Когда значение давления установлено, выбрана шкала прибора и ее порядок, можно включать мановакууметр с помощью кнопки «установить». При наведении на кнопку она загорается зеленым цветом, тогда можно кликать по ней:

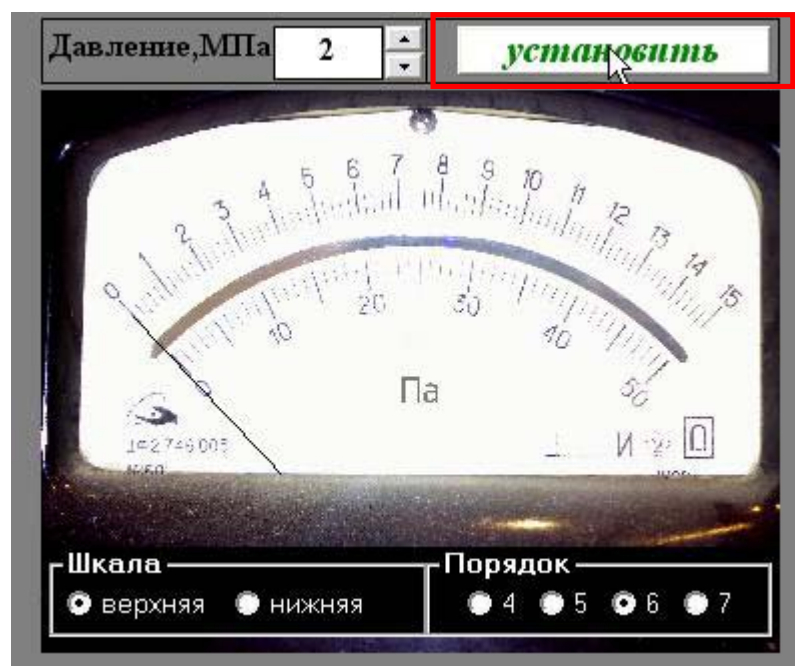


Рис. 8

Во время установления давления, когда стрелка моновакуумметра перемещается блокируются в блоки и работу прибора никак нельзя остановить, обязательно дождитесь окончания операции, а не то могут произойти сбои в программе!!! Если параметры прибора были установлены не правильно, т.е. задано давление, превышающее предел выбранной шкалы, то стрелка дойдет до самого конца и прибор автоматически выключится.

Как видно из Рис. 9 кнопка загорелась красным цветом и сменила свое название. Это означает, что прибор находится в рабочем режиме, при этом блокируются блоки шкалы, порядка и возможность ввода давления с клавиатуры.

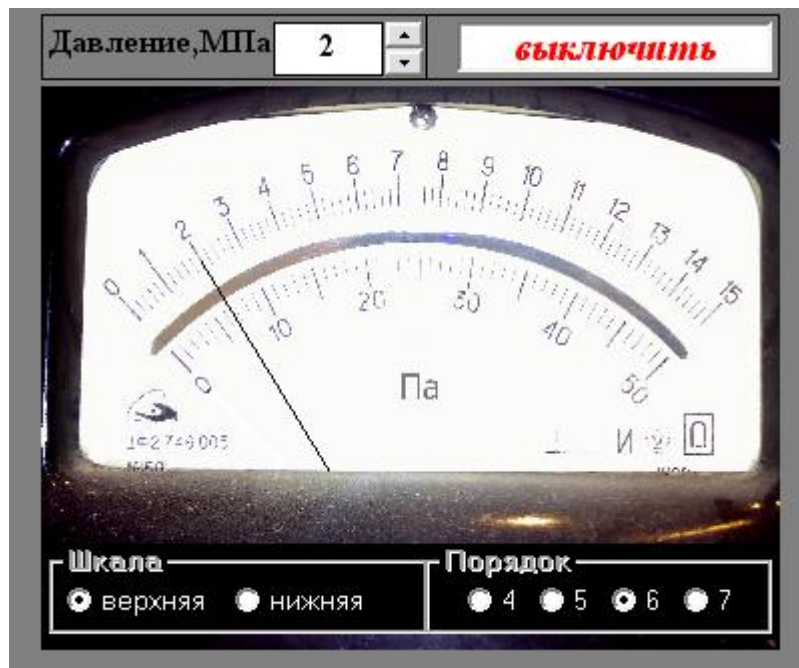


Рис. 9

Остается лишь возможность изменения давления на единицу заданной шкалы с помощью кнопок Up и Down:



Рис. 10

5. Для выключения прибора нажмите на кнопку «выключить», тогда стрелка переместится в начальное положение и будут доступны все блоки параметров прибора:



Рис. 11

Теперь вы можете начать работу с прибором, начиная с пункта 1 данного руководства.

«Термометр»



Рис. 12

Данная панель представляет собой модуль ввода температуры с произвольным интервалом и выбором шага изменения температуры, что позволяет быстро установить заданный интервал и разбить его на части с заданным шагом. В исходном положении блок изменения шага заблокирован:



Рис. 13

1. Для начала работы необходимо задать начальную температуру:



Рис. 14

После этого можно сразу ее установить с помощью кнопки «нагреть»:



Рис. 15

При этом блокируются все поля ввода данных и установленная температура отображается в таблице данных, о которой речь пойдет ниже. Дальнейшее изменение температуры будет возможно лишь после нажатия на кнопку «стоп».

2. Во второе текстовое поле водится конечная температура, до которой необходимо нагреть:



Рис. 16

Как видно на Рис. 16 при этом происходит разблокировка поля ввода шага и привязанной к нему полосы прокрутки:



Рис. 17

3. После этого установите шаг изменения температуры, рекомендуется это делать с помощью полосы прокрутки при помощи перемещения указателя по полосе:



Рис. 18

или с помощью нажатия на кнопки, при этом изменение происходит на 1 единицу:



Рис. 19

или на полосу прокрутки, тогда величина шага изменяется на 10 единиц:



Рис. 20

Так же величину шага можно задать самостоятельно с клавиатуры в текстовом поле, но при этом нужно учитывать, что шаг не может превышать конечной температуры.

А в случае, когда величина начальной температуры больше конечной, т.е. режим охлаждения:



Рис. 21

Шаг нужно указывать со знаком «минус»:



Рис. 22

4. Когда установлены параметры можно нажимать на кнопку «нагреть» или «охладить»:



Рис. 23

Тогда в таблице данных отобразятся все значения температур по которым программа будет выполнять расчет, их можно изменять с помощью полосы прокрутки, как это описывалось в пункте 3, при этом все текстовые поля будут заблокированы. Для выключения термометра нужно нажать на кнопку «стоп», тогда все текстовые поля разблокируются.

«Концентратомер»



Рис. 24

Концентратомер – это прибор предназначенный для измерения соотношения компонентов газовой смеси. В нашем случае данный модуль позволяет установить соотношение трех компонентов, причем общая сумма этих компонентов равна 100% (или 1 в д.е.). Третий компонент N₂ выступает как инертная примесь, которая подается вместе с кислородом O₂, поэтому сначала устанавливаются расходы компонентов, которые необходимы для протекания химической реакции.

1. Для этого можно ввести необходимое значение в текстовое поле под соответствующим названием компонента:



Рис. 25

Или путем перемещения указателя вертикальной полосы прокрутки:



Рис. 26

Наиболее точный ввод осуществляется с помощью кнопок вверх или вниз, при этом концентрация компонента изменяется на 0,1% :



Рис. 27

А так же при нажатии на полосу прокрутки, изменение будет равно 0,01%:



Рис. 28

2. Когда концентрации этих компонентов будут установлены, можно открывать их доступ с помощью кнопок «открыть»:



Рис. 29

При этом кнопки загораются красным цветом и меняют название, а все элементы, относящиеся к данным компонентам, становятся заблокированными, поэтому изменение концентрации будет возможно лишь после нажатия на кнопку закрыть.

3. Для установки третьего компонента, достаточно нажать на кнопку открыть, тогда появляется диалоговое окно:

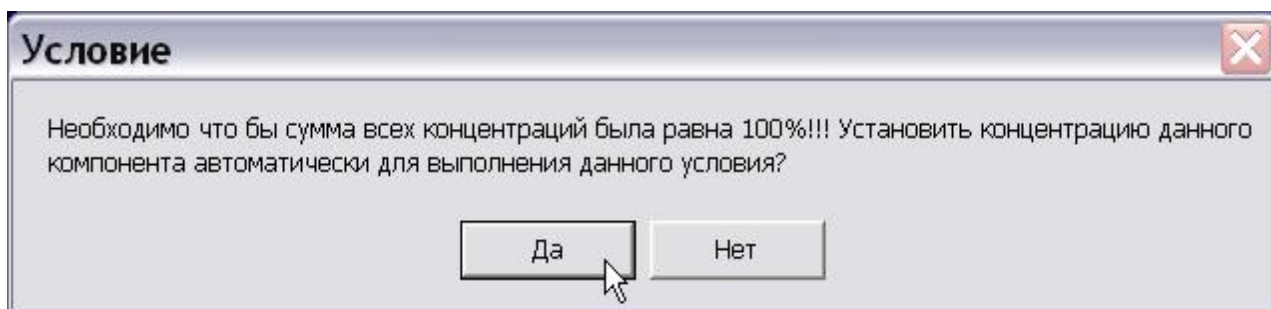


Рис. 30

Если ответить «Да», то программа автоматически установит необходимое количество третьего компонента, согласно данному условию.

А если ответить «Нет», то программа проигнорирует данное условие и можно будет в ручную установить концентрацию недостающего компонента.



Рис. 31

Для выключения модуля необходимо нажать кнопки «закреть» для всех компонентов.

Кнопка «Ok»

Лабораторная работа № 1 части 1

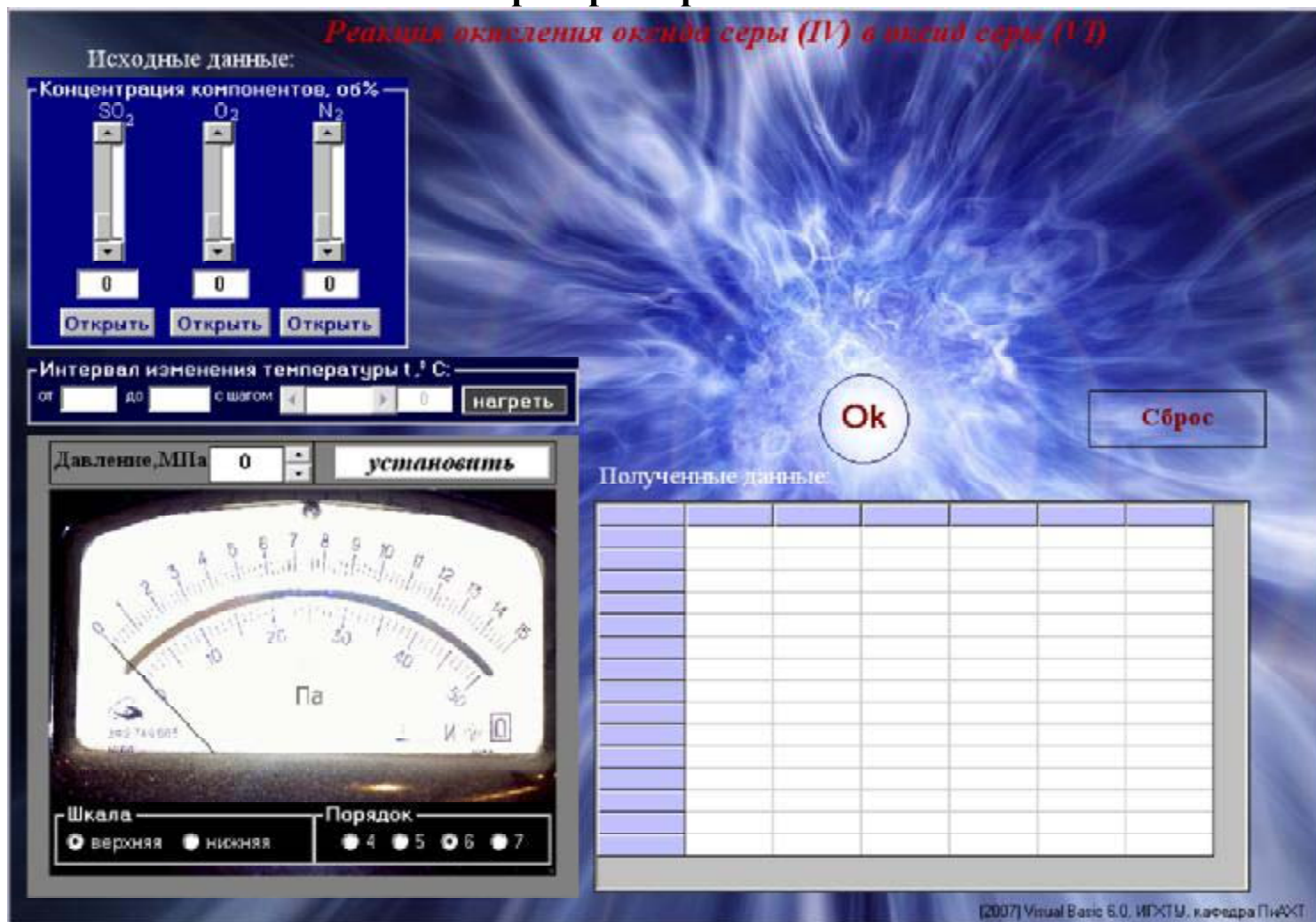


Рис. 32

В данной работе использованы все основные элементы описанные выше:

1. Для начала работы необходимо ввести данные согласно правилам ввода для этих элементов. Следует заметить, что пока не установлены все параметры процесса кнопка «Ok» обозначена красным цветом. Это означает, что проводить эксперимент не возможно без задания данных условий.

При наведении на эту кнопку, ее обводка принимает красный цвет и выходит контекстное сообщение:

Реакция окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI)

Исходные данные:

Концентрация компонентов, об%:


SO₂ O₂ N₂

Открыть Открыть Открыть

Интервал изменения температуры t, °C:

от до с шагом

Давление, МПа



Шкала: верхняя нижняя

Порядок: 4 5 6 7

Полученные данные:

Ok

Установите все параметры процесса!

Сброс

[2007] Visual Basic 6.0. ИГХТУ, кафедра ПИХХТ

Рис. 33

В таком положении при нажатии на нее не происходит ни каких действий, она заблокирована.

2. После того как все параметры будут установлены кнопка «Ок» загорится зеленым цветом, что говорит о готовности программы к выполнению расчетов. При наведении на нее курсора мыши появляется соответствующее всплывающее сообщение:

Реакция окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI)

Исходные данные:

Концентрация компонентов, об%

SO ₂	O ₂	N ₂
10	16	74

Заккрыть Заккрыть Заккрыть

Интервал изменения температуры t, °C:

от 100 до 500 с шагом 30 стоп

Давление, МПа 2 выключить

Шкала: верхняя нижняя Порядок: 4 5 6 7

Полученные данные:

Т, С						
100						
130						
160						
190						
220						
250						
280						
310						
340						
370						
400						
430						
460						
500						

Ок Выполнить расчет сброс

[2007] Visual Basic 6.0. ИГХТУ. кафедра ПнАХТ

Рис. 34

При нажатии на кнопку «Ок», выполняется расчет заданного процесса по установленным параметрам:

Реакция окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI)

Исходные данные:

Концентрация компонентов, об%:

SO₂ 10 O₂ 16 N₂ 74

Закреть Закреть Закреть

Интервал изменения температуры t, °C:

от 100 до 500 с шагом 30 стоп

Давление, МПа 2 выключить

Шкала: верхняя нижняя Порядок: 4 5 6 7

Ок Сброс

Расчет выполнен!

Полученные данные:

T, C	Xp	SO3, об%	SO2, об%	O2, об%	N2, об%
100	1	10	0	8	82
130	1	10	0	8	82
160	1	10	0	8	82
190	1	10	0	8	82
220	1	10	0	8	82
250	1	10	0	8	82
280	1	10	0	8	82
310	0,9999	9,999	0,001	8,0008	81,9992
340	0,9997	9,997	0,003	8,0024	81,9976
370	0,9993	9,993	0,007	8,0056	81,9944
400	0,9985	9,985	0,015	8,012	81,988
430	0,9969	9,969	0,031	8,0248	81,9752
460	0,994	9,94	0,06	8,048	81,952
500	0,9869	9,869	0,131	8,1048	81,8952

(2007) Visual Basic 6.0, ИГХТУ, кафедра ПАХТ

Рис. 35

Цвет кнопки становится красным – это означает что расчет выполнен и кнопка снова заблокирована.

3. При изменении какого либо параметра, например давления, цвет кнопки снова становится зеленым и для выполнения повторного расчета с новыми параметрами нужно еще раз нажать на нее:

Реакция окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI)

Исходные данные:

Концентрация компонентов, об%


SO ₂	O ₂	N ₂
10	16	74

Закреть Закреть Закреть

Интервал изменения температуры t, °C:

от 100 до 500 с шагом 30 стоп

Давление, МПа 4 **выключить**



Шкала: верхняя нижняя Порядок: 4 5 6 7

Полученные данные:

T, C	Xp	SO3, об%	SO2, об%	O2, об%	N2, об%
100	1	10	0	8	82
130	1	10	0	8	82
160	1	10	0	8	82
190	1	10	0	8	82
220	1	10	0	8	82
250	1	10	0	8	82
280	1	10	0	8	82
310	0,9999	9,999	0,001	8,0008	81,9992
340	0,9997	9,997	0,003	8,0024	81,9976
370	0,9993	9,993	0,007	8,0056	81,9944
400	0,9985	9,985	0,015	8,012	81,988
430	0,9969	9,969	0,031	8,0248	81,9752
460	0,994	9,94	0,06	8,048	81,952
500	0,9869	9,869	0,131	8,1048	81,8952

Ok Сброс

[2007] Visual Basic 6.0, ИГХТН, кафедра ПиАХТ

Рис. 36

Это приведет к повторной блокировке кнопки, а полученные в таблице данные обновятся.

Кнопка «Сброс»

Эта кнопка предназначена для очистки таблицы данных и сброса всех введенных параметров:

Реакция окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI)

Исходные данные:

Концентрация компонентов, об%

SO₂ 10 O₂ 16 N₂ 74

Заккрыть Заккрыть Заккрыть

Интервал изменения температуры t, °С:

от 100 до 500 с шагом 30 **стоп**

Давление, МПа 4 **выключить**

Шкала: верхняя нижняя

Порядок: 4 5 6 7

Полученные данные:

T, C	Xp	SO3, об%	SO2, об%	O2, об%	N2, об%
100	1	10	0	8	82
130	1	10	0	8	82
160	1	10	0	8	82
190	1	10	0	8	82
220	1	10	0	8	82
250	1	10	0	8	82
280	1	10	0	8	82
310	0.9999	9.999	0.001	8.0008	81.9992
340	0.9997	9.997	0.003	8.0024	81.9976
370	0.9993	9.993	0.007	8.0056	81.9944
400	0.9985	9.985	0.015	8.012	81.988
430	0.9969	9.969	0.031	8.0248	81.9752
460	0.994	9.94	0.06	8.048	81.952
500	0.9869	9.869	0.131	8.1048	81.8952

Очистить поля ввода данных

Сброс

(2007) Visual Basic 6.0. ИГХТУ, кафедра ПнАХТ

Рис. 37

При нажатии на эту кнопку выводится следующее диалоговое окно:

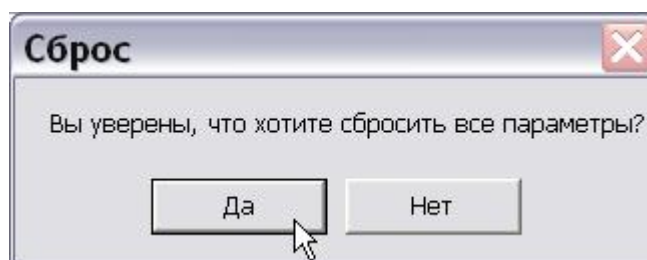


Рис. 38

При подтверждении данного запроса программа выходит в исходное положение:

Реакция окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI)

Исходные данные:

Концентрация компонентов, об%:

SO₂ O₂ N₂

0 0 0

Открыть Открыть Открыть

Интервал изменения температуры t, °C:

от [] до [] с шагом [] 0 **нагреть**

Давление, МПа 0 **установить**

Шкала: верхняя нижняя

Порядок: 4 5 6 7

Полученные данные:

Полученные данные					

Ok Сброс

(2007) Visual Basic 6.0, ИГХТН, кафедра ПиАХТ

Рис. 39

Таблица данных

Таблица данных представляет собой универсальное средство вывода информации и ее структура меняется в зависимости от необходимости вывода определенной информации, поэтому в каждой лабораторной работе вид этой таблицы меняется, но основные принципы работы остаются прежними. Например, заголовки строк и столбцов всегда выделены другим цветом, а размер таблицы может меняться во время расчетов.

Лабораторная работа №1 часть 2

Исследование кинетики реакции контактного окисления SO_2 в SO_3 в производстве серной кислоты

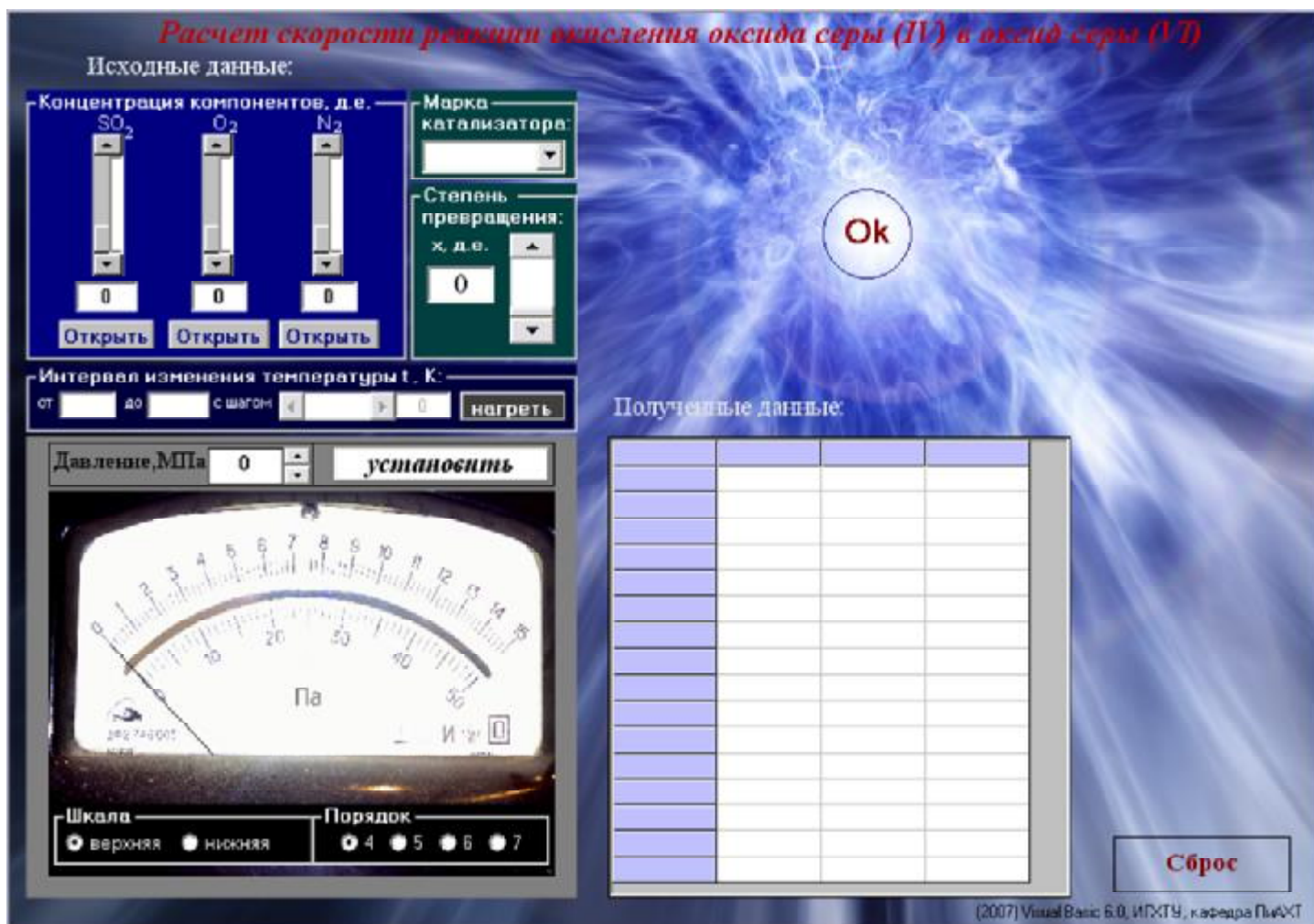


Рис. 40

Как видно, интерфейс данной программы похож на лабораторную работу №1 часть 1, это связано с тем, что в данных работах проводится исследование реакции окисления SO_2 в SO_3 , но в лабораторной работе №1 часть 2 исследуется кинетика данной реакции, поэтому в работе появились два дополнительных блока «Марка катализатора» и «Степень превращения». Только в блоке «концентратомер» данные вводятся в долях единицы.

Для выбора марки катализатора нажмите в блоке «Марка катализатора» на кнопку вызова списка катализаторов:

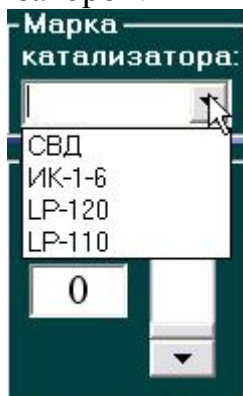


Рис. 41

И выберите один из них, щелкнув по соответствующей марке левой кнопкой мыши:

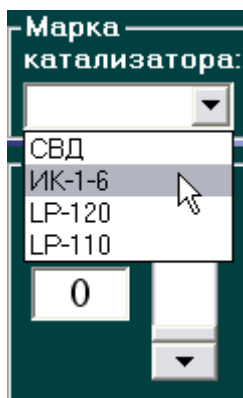


Рис. 42

Установив марку катализатора, введите в текстовое поле блока «Степень превращения» заданное число или установите его с помощью полосы прокрутки методами, описанными в предыдущих лабораторных работах:

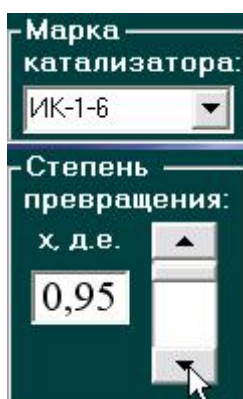


Рис. 43


Далее выполняется эксперимент по аналогии с лабораторной работой ч.1 и полученные данные выводятся в таблице результатов:

Расчет скорости реакции окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI)

Исходные данные:

Концентрация компонентов, д.е.


SO₂



0.08

Заккрыть


O₂



0.14

Заккрыть

N₂



0.78

Заккрыть

Марка катализатора:

ИК-1-6

Степень превращения:

х. д.е.


0,92

Интервал изменения температуры t, К:

от 400 до 500 с шагом 7

стоп

Давление, МПа: 3 выключить



Шкала: верхняя нижняя

Порядок: 4 5 6 7

Полученные данные:

T, К	г.г/с	К. Па ^{0.5}	к. Па/с
400	481.2852	128026.5391	0.0012
407	659.7981	78776.5703	0.0017
414	894.9247	49274.9375	0.0023
421	1201.6	31306.2715	0.0031
428	1597.8914	20187.3984	0.0041
435	2105.4778	13202.6787	0.0053
442	2750.1689	8751.5518	0.007
449	3562.4675	5875.9238	0.009
456	4578.1689	3993.7322	0.0116
463	5839.0015	2746.3286	0.0148
470	7393.3027	1909.7223	0.0188
477	9296.7246	1342.2051	0.0236
484	11612.9785	953.0101	0.0295
491	14414.5957	683.3083	0.0366
500	18863.25	451.6479	0.0479

Сброс

[2007] Visual Basic 6.0, ИГХТУ, кафедра ПАХТ

Рис. 44

Лабораторная работа №2 часть1

Исследование равновесия реакции конверсии оксида углерода с водяным паром

Конверсия оксида углерода (II) с водяным паром

Исходные данные:

Интервал изменения температуры T, °C:
от до с шагом

Соотношение пар:газ
 $n_0 =$

Состав сухого газа, об%:

CO	<input type="text"/>	N ₂	<input type="text"/>
CO ₂	<input type="text"/>	Ar	<input type="text"/>
H ₂	<input type="text"/>	CH ₄	<input type="text"/>

Полученные данные:

Расчет

Сброс

© 2007 Уфимский государственный университет, кафедра ПХХТ

Рис. 5

Данная лабораторная работа выполнена в упрощенном варианте, ввиду большого количества компонентов и числа получаемых данных. Как видно из рис. 45 ввод данных осуществляется лишь с помощью набора цифр на клавиатуре в определенные текстовые поля. Так же как и в лабораторной работе №1 программа не будет выполнять расчет, пока не заполнены все параметры процесса. При вводе данных в качестве разделителя используйте запятую. При заполнении состава сухого газа руководствуйтесь условием, что сумма всех компонентов газа равна 100%. Для перехода от одного текстового поля к другому, пользуйтесь, для удобства, кнопкой Tab на клавиатуре.

После того, как все данные будут введены в соответствии с правилами заполнения, можно приступить к расчету, нажав на кнопку «Расчет», если вы не ввели какой либо параметр или ввели его неправильно, то программа выдаст вам соответствующее сообщение об ошибке.

Конверсия оксида углерода (II) с водяным паром

Исходные данные:

Интервал изменения температуры T, °C:

от до с шагом

Соотношение пар:газ

$n_0 =$

Состав сухого газа, об%:

CO	<input type="text" value="20"/>	N ₂	<input type="text" value="25"/>
CO ₂	<input type="text" value="20"/>	Ar	<input type="text" value="5"/>
H ₂	<input type="text" value="25"/>	CH ₄	<input type="text" value="5"/>

Полученные данные:

T, C													
100													
150													
200													
250													
300													
350													
400													
450													
500													

Расчет

Сброс

[2007] Ушаев Валерий Б.О. ИХТН, кафедра ПХМХТ

Рис. 46

Конверсия оксида углерода (II) с водяным паром

Исходные данные:

Интервал изменения температуры T, °C:

от до с шагом

Соотношение пар:газ

$n_0 =$

Состав сухого газа, об.-%

CO N₂

CO₂ Ar

H₂ CH₄

Полученные данные:

T, °C	CO сух	CO влаж	CO ₂ сух	CO ₂ влаж	H ₂ сух	H ₂ влаж	N ₂ сух	N ₂ влаж	Ar сух	Ar влаж	CH ₄ сух	CH ₄ влаж	H ₂ O влаж	N
100	0.0134	0.0107	36.3491	26.656	40.8945	29.98932	20.8361	16.6667	4.1672	3.3333	4.1672	3.3333	20.0128	
150	0.0626	0.05	36.2954	26.6166	40.8409	29.94998	20.8464	16.6667	4.1693	3.3333	4.1693	3.3333	20.0512	
200	0.2086	0.1665	36.1366	26.5001	40.682	29.83348	20.8768	16.6667	4.1754	3.3333	4.1754	3.3333	20.1661	
250	0.543	0.432	35.7745	26.2346	40.32	29.56798	20.9464	16.6667	4.1893	3.3333	4.1893	3.3333	20.4328	
300	1.1665	0.9224	35.1058	25.7442	39.6512	29.07758	21.0763	16.6667	4.2153	3.3333	4.2153	3.3333	20.9236	
350	2.1404	1.6764	34.0776	24.9902	38.6231	28.32358	21.2792	16.6667	4.2558	3.3333	4.2558	3.3333	21.6792	
400	3.439	2.6597	32.7367	24.0069	37.2822	27.34026	21.5498	16.6667	4.31	3.3333	4.31	3.3333	22.6905	
450	4.9575	3.7706	31.2109	22.808	35.7564	26.22136	21.8661	16.6667	4.3732	3.3333	4.3732	3.3333	23.7805	
500	6.5772	4.937	29.6313	21.7296	34.1768	25.06297	22.2036	16.6667	4.4407	3.3333	4.4407	3.3333	24.9362	

← | →

Расчет

Сброс

©2007/11 Уильям Вайс Б.О. ИДХТУ, кафедра ПИАХТ

Рис. 47

Таким образом, были получены данные по заданным условиям, для изменения какого либо параметра достаточно ввести в нужное текстовое поле измененную величину и снова нажать на кнопку расчет. Как видно из рис.47 в таблице данных появилась полоса прокрутки это означает, что в данном поле не хватает места для отображения всех полученных величин, перематывайте с помощью кнопок или указателя на полосе прокрутки, для того что бы увидеть не достающие результаты. Для перехода в исходное состояние используйте клавишу «Сброс», подробно о которой описан в лабораторной работе №1.

Лабораторная работа №2 часть2

Исследование кинетики реакции конверсии оксида углерода с водяным паром

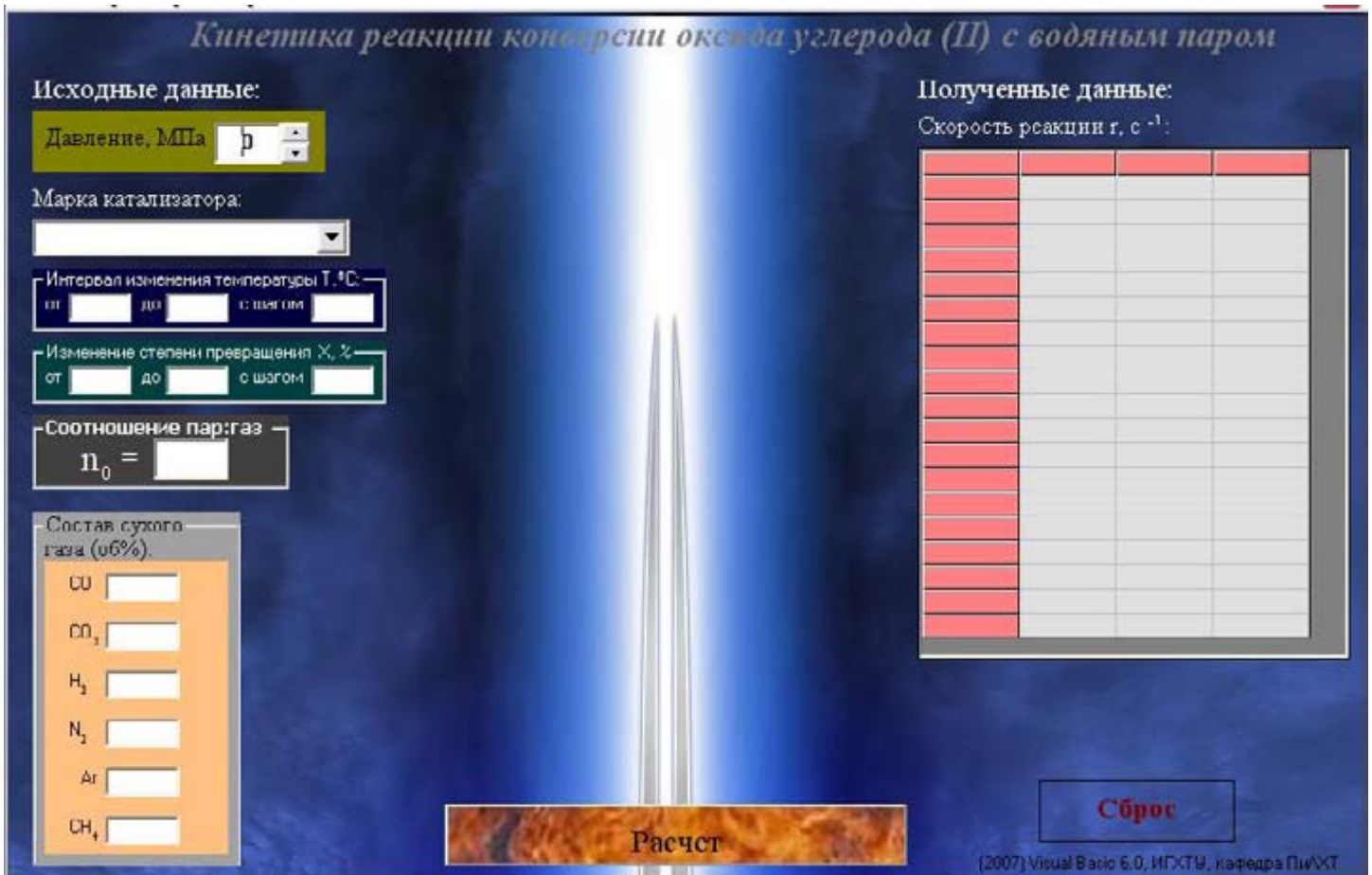


Рис. 48

Данная лабораторная работа выполнена по аналогии с лабораторной работой №2 часть 2.. Но для расчета кинетики реакции конверсии CO с водяным паром, были установлены дополнительные блоки ввода давления, марки катализатора и блок изменения степени превращения.

Ввод давления в блоке «Давление» возможен как с клавиатуры (в качестве разделителя используйте запятую), так и с помощью клавиш Up и Down:

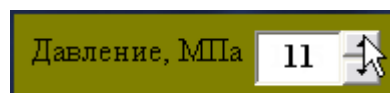


Рис. 49

Марка катализатора выбирается, так же как это было описано в лабораторной работе №1, ч.2.

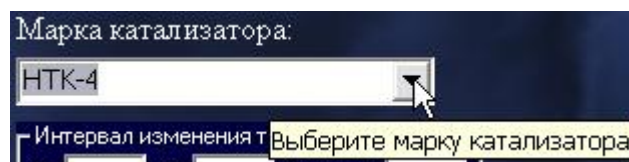


Рис. 50

Блок «Изменение степени превращения» работает по аналогии с блоком «Интервал изменения температуры» описанном в лабораторной работе 2 часть 1:

Изменение степени превращения $X, \%$
от до с шагом

Рис. 51

После заполнения всех текстовых полей нажмите на кнопку «Расчет» для проведения численного эксперимента, в результате должна появиться следующая таблица, с рассчитанными значениями скорости реакции процесса:

Кинетика реакции конверсии оксида углерода (II) с водяным паром

Исходные данные:

Давление, МПа

Марка катализатора:

Интервал изменения температуры $T, ^\circ\text{C}$:
от до с шагом

Изменение степени превращения $X, \%$:
от до с шагом

Соотношение пар:газ
 $n_0 =$

Состав сухого газа (об%):

CO

CO₂

H₂

N₂

Ar

CH₄

Полученные данные:
Скорость реакции $r, \text{с}^{-1}$:

T, C	x(1) = 50 %	x(2) = 60 %	x(3) = 70 %
200	17,1216	13,1161	9,3419
220	22,7677	17,3759	12,2772
240	29,1905	22,1425	15,4520
260	36,1689	27,1826	18,6206
280	43,377	32,1574	21,4258
300	50,3817	36,6169	23,3985
320	56,6427	39,998	23,9493
340	61,5161	41,626	22,3632
360	64,2601	40,7193	17,8329
380	64,0429	36,3969	9,4056
400	59,9523	27,6881	-3,9469
420	51,0076	13,5448	
440	36,1722	-7,1452	
460	14,3668		
480	-15,5162		
500			

(2007) Visual Basic 6.0. ИГХТУ, кафедра ПИХТ

Рис. 52

Для изменения условий процесса меняется численное значение параметра в текстовом поле, а после этого снова необходимо нажать на кнопку «Расчет».

Лабораторная работа №3 часть 1

Исследование равновесия реакции синтеза аммиака

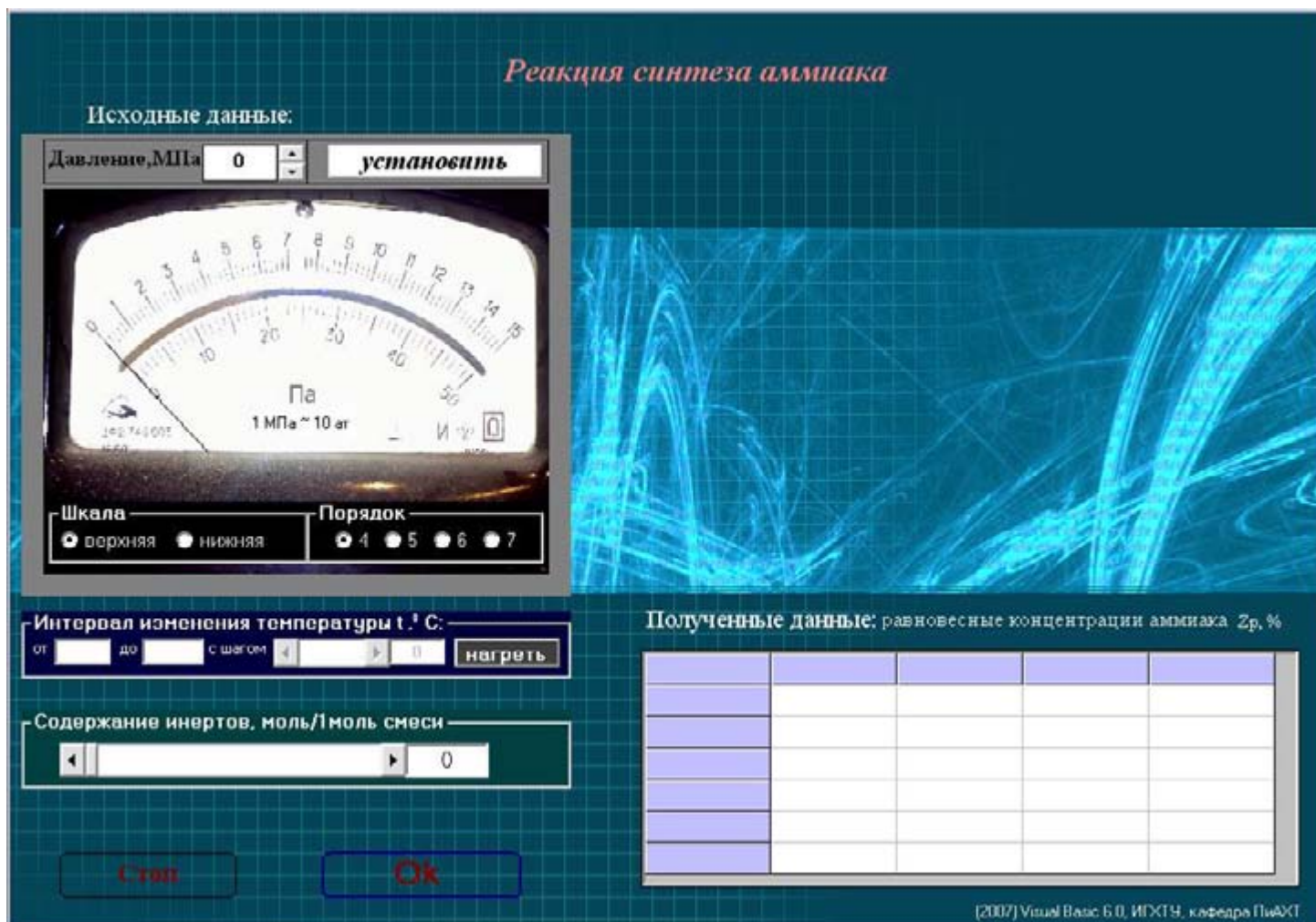


Рис. 53

Данная работа включает три элемента, два из которых подробно рассмотрены в лабораторной работе №1 «Мановакууметр» и «Термометр», а блок «Содержание инертв» работает на основе стандартной полосы прокрутки:

- при нажатии на кнопки полосы содержание инертв изменяется на 0,001 единицы:

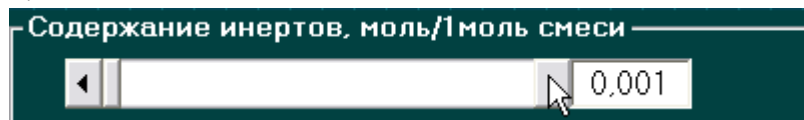


Рис. 54

- при нажатии на саму полосу прокрутки, на 0,01 единицы:

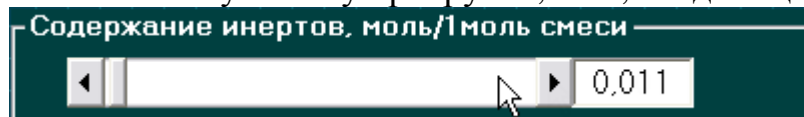


Рис. 55

- а так же при помощи перемещения указателя полосы прокрутки:

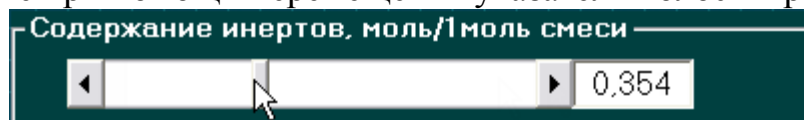


Рис. 56

Непосредственный ввод содержания инертов с клавиатуры не возможен, так как текстовое поле все время находится в заблокированном состоянии.

Так же в данной лабораторной работе принято приближение, что $1 \text{ МПа} \approx 10 \text{ ат}$

Таким образом, заполнив все поля, выполняется расчет равновесной концентрации аммиака для данного давления в ат, изменяя давление способом указанным в лабораторной работе №2 получаем следующую таблицу данных:

Реакция синтеза аммиака

Исходные данные:

Давление, МПа: 6 выключить

Шкала: верхняя нижняя Порядок: 4 5 6 7

Интервал изменения температуры (°C): от 200 до 300 с шагом 20 стоп

Содержание инертов, моль/1 моль смеси: 0.053

Полученные данные: равновесные концентрации аммиака Z_p, %

T, C	P=30 ат	P=40 ат	P=50 ат	P=60 ат
200	62.9593	66.0027	68.1944	69.8514
220	56.8381	60.3849	62.9593	64.9213
240	50.4099	54.3805	57.2822	59.5533
260	43.9056	48.1811	51.3776	53.8817
280	37.58	42.0051	45.37	48.0714
300	31.6396	36.0544	39.4895	42.288

(2007) Visual Basic 6.0. ИГХТУ. кафедра ПиАХТ

Рис. 57


Лабораторная работа №3 часть 2

Исследование кинетики реакции синтеза аммиака

Кинетика реакции синтеза аммиака

Исходные данные:

Давление, МПа: установить



Шкала: верхняя нижняя

Порядок: 4 5 6 7

Интервал изменения температуры $t, ^\circ\text{C}$: от до с шагом нагреть

Соотношение $\text{H}_2 : \text{N}_2$: от до с шагом задать

Содержание инертных: моль

Содержание аммиака: моль

Полученные данные:

Расчет зависимости скорости синтеза аммиака (s^{-1}) от:

- температуры при различном давлении
- соотношения $\text{H}_2 : \text{N}_2$ при различных температурах

Стоп Расчет

(2007) Visual Basic 6.0, ИГХТУ, кафедра ПМХТ

Рис. 58

За основу данной лабораторной работы взята лабораторная работа №3 ч.1., где описаны основные моменты данной программы, за исключением блока «Содержание аммиака», который работает по аналогии с блоком «Содержание инертных», а так же блока «Соотношение $\text{H}_2:\text{N}_2$ », работающего по аналогии с модулем «Термометр» (см. лабораторная работа №1). Кнопка «Расчет» выполняет те же функции, что и кнопка «Ок», а кнопка «Стоп» - «Сброс», работа которых подробно описана в лабораторной работе №1.

Работа выполняется в два этапа:

1. Расчет температурной зависимости скорости синтеза аммиака при различном давлении. Для этого необходимо задать все параметры процесса и выбрать в блоке «Расчет зависимости скорости синтеза аммиака от» соответствующую строчку (она задана по-умолчанию).

Кинетика реакции синтеза аммиака

Исходные данные:

Давление, МПа: **выключить**

Шкала: верхняя нижняя

Порядок: 4 5 6 7

Интервал изменения температуры t, °C: от до с шагом **стоп**

Соотношение H₂ : N₂: от до с шагом **стоп**

Содержание инертгов: моль

Содержание аммиака: моль

стоп

Полученные данные:

Расчет зависимости скорости синтеза аммиака (с⁻¹) от:

- температуры при различном давлении
- соотношения H₂ : N₂ при различных температурах

T, °C	P = 300 атм
400	362439,4
450	683175,7
500	1145529,0
550	1688191,0
600	2034628,0
650	1382545,0
700	-2207039,0

Расчет

(2007) Visual Basic 6.0, ИГХТН, кафедра ПИАХТ

Рис. 59

Стоит заметить, что в данном режиме изменение температуры возможно лишь только при выключенной кнопке термометра, а изменение соотношения H₂:N₂ в каком-либо интервале заблокировано, доступно только изменение начального значения соотношения в выключенном состоянии. Так же в работе принимается приближение, что 1МПа ≈ 10атм. Таким образом, увеличивая и уменьшая давление, изменяя содержание инертгов и аммиака в рабочем режиме, можно рассчитывать температурную зависимость скорости синтеза аммиака при различном давлении и все это будет отображаться в одной таблице.

Кинетика реакции синтеза аммиака

Исходные данные:

Полученные данные:

Давление, МПа



Шкала: верхняя нижняя
 Порядок: 4 5 6 7

Интервал изменения температуры $t, ^\circ\text{C}$:
 от до с шагом

Соотношение $\text{H}_2 : \text{N}_2$:
 от до с шагом

Содержание инертнов: моль
 Содержание аммиака: моль

Расчет зависимости скорости синтеза аммиака (с^{-1}) от:

- температуры при различном давлении
- соотношения $\text{H}_2 : \text{N}_2$ при различных температурах

$\text{H}_2 : \text{N}_2$	$T = 400 \text{ C}$	$T = 500 \text{ C}$	$T = 600 \text{ C}$	$T = 700 \text{ C}$
1	377449.7	1147145.0	1290984.0	10138290.0
1.3	406636.7	1261653.0	1856975.0	-6507934.0
1.6	414579.6	1298226.0	2108765.0	-4594219.0
1.9	410885.7	1292766.0	2200319.0	-3508392.0
2.2	400882.4	1264511.0	2204884.0	-2872486.0
2.5	387579.9	1224172.0	2161022.0	-2499681.0
2.8	372708.8	1177876.0	2090290.0	-2288390.0
3.1	357274.5	1129181.0	2005209.0	-2179609.0
3.4	341861.5	1080165.0	1913234.0	-2137375.0
3.7	326805.5	1032034.0	1818866.0	-2138949.0
4	312292.3	985467.8	1724830.0	-2169536.0

(2007) Visual Basic 6.0, ИСХТБ, кафедра ПиАХТ

Рис. 61

Лабораторная работа №3 часть 3

Исследование равновесия кинетики синтеза аммиака на промышленном зерне катализатора

Кинетика реакции синтеза аммиака
 на промышленном зерне катализатора

Исходные данные:

Интервал изменения температуры t, °С:
 от до с шагом

Соотношение H₂:N₂:

Содержание инертнов: моль
 Содержание аммиака: моль

Давление, МПа:

Шкала: верхняя нижняя
 Порядок: 4 5 6 7

Стоп

Полученные данные:
 Скорость процесса t, с⁻¹

Расчет

(2007) Visual Basic 6.0, ИПХТУ, кафедра ПХФХТ

Рис. 62

Так как в данной работе, так же как и в части 2 лабораторной работы №3, исследуется кинетика реакции синтеза аммиака, то все блоки параметров одинаковы. Различие лишь в блоке «Соотношение H₂:N₂», так как в нем можно вводить соотношение H₂:N₂ только с помощью перемещения указателя на полосе прокрутки, при нажатии на которую происходит изменение на 1 единицу, а при нажатии на кнопки на 0,1 единицы. Ввод соотношения H₂:N₂ в текстовом поле с клавиатуры заблокирован. Все дальнейшие действия выполняются аналогично части второй работы..

В результате расчетов получается следующая таблица данных:



Рис. 63

Маркичев Николай Аркадьевич

Лабораторный практикум по дисциплинам технология и оборудование
отрасли, макрокинетика и расчет реакторов.

Учебное пособие

Программы к виртуальным лабораторным работам составлены студентом
5 курса 30 гр. Сергеевым Д.Н.

153000, г. Иваново, пр. Фр. Энгельса 7