

тема: Дослідження кінетики хемосорбції оксидів нітрогену відпрацьованим  
Ni-вмісним каталізатором

студент гр. ТНР-16зм Мірошніченко А.Г.

## 2. Характеристика сировини, напівфабрикатів, готової продукції

### 2.1. Фізико-хімічна характеристика сировини.

#### Нітроген

Безбарвний газ. Брутто-формула (система Хілла):  $N_2$  Формула у вигляді тексту:  $N_2$  Молекулярна маса (у а.о.м.): 28,0134. Температура плавлення ( $^{\circ}C$ ): -210 Температура кипіння ( $^{\circ}C$ ): - 196 Розчинність [24, 26 - 30]:

Таблиця 2.1. Розчинність нітрогену у воді

$^{\circ}C$	0	10	20	25	30
Розчинність г/100 г $H_2O$	0,00294	0,00233	0,00193	0,00179	0,00168
$^{\circ}C$	40	50	60	80	100
Розчинність г/100 г $H_2O$	0,00148	0,00136	0,0128	0,0012	0,00119

Мало розчинний в етанолі; гігроскопічний; без смаку; без запаху. Не підтримує горіння і дихання. При кімнатній температурі реагує тільки з літієм утворюючи нітрид літію, а також утворює деякі комплекси з d-елементами (рутенієм, залізом, родієм, паладієм). При нагріванні реагує з багатьма металами утворюючи нітриди. При нагріванні під тиском, у присутності каталізатора (губчасті залізни з добавками оксидів алюмінію і калію), реагує з воднем утворюючи аміак. магній здатний горіти в азоті.

Атомний радіус  $r_0 = 0,071$  нм. Вміст азоту в атмосфері і земній корі 0,04 масових відсотка. У природі міститься у вигляді двох стабільних ізотопів:  $^{14}N$  (99,62% від всіх атомів) і  $^{15}N$  (0,38% від всіх атомів). Ступінь окислення азоту в його з'єднаннях змінюється від -3 до +5. Молекула азоту має надзвичайно міцну потрійну зв'язок між атомами (енергія зв'язку 224,5 ккал / моль (940,09 кДж/моль)).

## Кисень

Проста речовина кисень складається з неполярних молекул  $O_2$  (двокисень) з  $\sigma$ ,  $\pi$ -зв'язком, стійка алотропна форма існування елемента у вільному вигляді [26 - 31]. Безбарвний газ, в рідкому стані - світло-блакитний, в твердому - синій. Складова частина повітря: 20,94% за обсягом, 23,13% за масою. З рідкого повітря кисень википає після азоту  $N_2$ .

На повітрі підтримує горіння багатьох речовин.

Малорозчинний у воді (31 мл / 1 л  $H_2O$  при 20 °C), але дещо краще, ніж  $N_2$ .

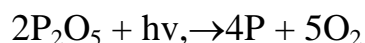
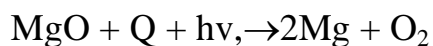
Фізичні властивості кисню. Кисень - газ без кольору, смаку і запаху, порівняно погано розчинний у воді. Але навіть така мала розчинність грає істотну роль для життя. Розчинність кисню у воді представлена у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2. Розчинність кисню у воді

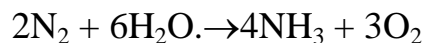
Температура, °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80
Розчинність, мг/100г $H_2O$	6,948	5,37	4,339	3,508	3,081	2,657	2,274	1,857	1,381

Рідкий кисень - рідина світло-блакитного кольору, притягається магнітом, а твердий - кристали синього кольору з кубічною кристалічною решіткою. У всіх агрегатних станах кисень парамагнітний. Хімічні властивості кисню. У з'єднаннях кисень проявляє ступінь окислення -2, зрідка +1 та +2.

1. За хімічною активністю кисень поступається тільки фтору. З більшість простих речовин він реагує безпосередньо, за винятком галогенів, благородних газів, платини і золота. Більшість простих і складних речовин згоряють в кисні яскравим полум'ям:

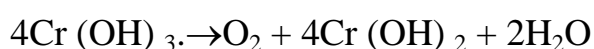
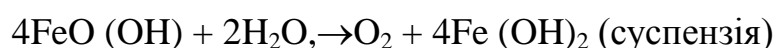


аміак горить у кисні зеленуватим полум'ям:

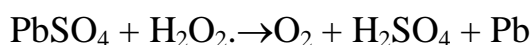


При горінні лужних металів утворюються суміші оксидів і пероксидів, при горінні інших металів і неметалів утворюються оксиди, як правило, вищих ступенів окислення, при згорянні в нестачі кисню - оксиди нижчих ступенів окислення. Деякі метали, як то - хром, алюміній і інші утворюють на поверхні плівку оксиду, яка перешкоджає подальшому окислюванню.

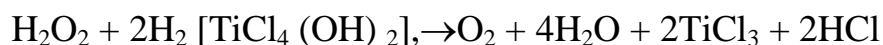
2. Під дією кисню розчини гідроксидів деяких перехідних металів переходять у нерозчинні сполуки, випадають в осад:



Кисень прискорює взаємодія з металами кислот:



Під дією кисню розчини деяких речовин в кислотах і лугах утворюють комплекси:



### Закис нітрогену

Нітрогену закис (звеселяючий газ) [26 - 31]. Зовнішній вигляд безбарвний газ. Брутто-формула (система Хілла):  $\text{N}_2\text{O}$  Формула у вигляді тексту:  $\text{N}_2\text{O}$  Молекулярна маса (у а.о.м.): 44,01 Температура плавлення (°C): -90,7 Температура кипіння (°C): -88,7 Розчинність приведена у таблиці 2.3.:

Таблиця 2.3. Розчинність закису нітрогену у воді

Температура, ° С	0	10	20	25
Розчинність, мг/100г Н <sub>2</sub> О	0,257	0,174	0,125	0,106

У діетиловому ефірі, концентрованій сірчаній кислоті, етанолі – розчинний. Смак – солодкий.

Способи одержання: розкладанням нітрату амонію.

Щільність: 0,0019778 (20 °С, г/см<sup>3</sup>), 1,226 (-89 °С, г/см<sup>3</sup>)

Тиск парів (у мм.рт.ст.): 1 (-144 ° С), 10 (-129 ° С) 100 (-110 ° С)

Діелектрична проникненість: 1,00103 (25 °С)

Дипольний момент молекули (у дебаях): 0,16 (20 °С)

Динамічна в'язкість рідин і газів (в мПа•с): 0,0137 (0 °С) 0,0183 (100 °С)  
0,0225 (200 ° С) 0,0303 (400 ° С)

Питома теплоємність при постійному тиску (в Дж/г • К): 0,887 (25 °С)

Стандартна ентальпія утворення ΔН (298 К, кДж/моль): 82 (г)

Стандартна енергія Гіббса утворення ΔG (298 К, кДж/моль): 104,1 (г)

Стандартна ентропія утворення S (298 К, Дж/моль • К ): 219,9 (г)

Стандартна мольна теплоємність Ср (298 К, Дж/моль • К): 38,6 (р)

Ентальпія плавлення ΔН<sub>пл</sub> (кДж/моль): 6,52

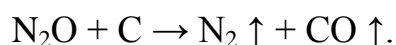
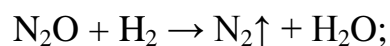
Ентальпія кипіння ΔН<sub>кип</sub> (кДж/моль): 16,56

Біологічна дія: При застосуванні в хірургічній практиці, при вдиханні закису нітрогену дуже швидко, через 1-2 хвилини, відбувається втрата свідомості і зникає больова чутливість; наркоз настає без стадії збудження; роздратування слизових оболонок дихальних шляхів не буває. Скільки-

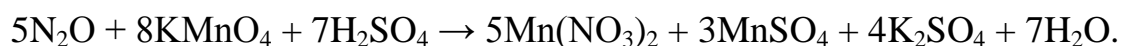
небудь тривалий вдихання чистого закису нітрогену неможливо, так як вона не здатна підтримувати дихання і розвивається асфіксія (задуха). Використовуються її суміші з киснем  $N_2O: O_2: 80:20$  - неповна аналгезія,  $86:14$  - повна аналгезія,  $89:11$  - неповний наркоз,  $94:6$  - повний наркоз. У крові закис нітрогену знаходиться в розчиненому стані і в з'єднанні з гемоглобіном не вступає. Дихання під впливом закису нітрогену спочатку дещо сповільнюється, а потім прискорюється; пульс частішає злегка, кров'яний тиск не змінюється, зіниці звужуються, їх реакція на світло зберігається, руху очей також зберігаються. Пробудження після вдихання закису нітрогену настає відразу після припинення надходження газу в організм. Наслідків зазвичай не буває. Виділяється закис нітрогену через легені в незмінному вигляді. Фізичні властивості

Вперше був отриманий в 1799 р. Гемфрі Деві. Безбарвний газ, важчий за повітря (відносна щільність 1,527), з характерним солодкуватим запахом. Розчинний у воді (0,6 обсягу  $N_2O$  в 1 об'ємі води при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ). При  $0\text{ }^\circ\text{C}$  і тиску 30 атм, а також при кімнатній температурі і тиску 40 атм згущається в безбарвну рідину. З 1 кг рідкого закису нітрогену утворюється 500 л газу. Не запалюється, але підтримує горіння. Суміші з ефіром, циклопропаном, хлоретілом в певних концентраціях вибухонебезпечні.

Хімічні властивості: відноситься до несолетворюючих оксидам. У нормальних умовах  $N_2O$  хімічно інертний, при нагріванні виявляє властивості окисника:



При взаємодії з сильними окислювачами  $N_2O$  може проявляти властивості відновника:



При нагріванні  $N_2O$  розкладається:



### Нітратна кислота

Нітратна кислота ( $HNO_3$ ) - сильна одноосновна кислота [26 - 31]. Тверда нітратна кислота утворює дві кристалічні модифікації з моноклінної та ромбічної гідратами.

Нітратна кислота змішується з водою в будь-яких співвідношеннях. У водних розчинах вона практично повністю дисоціює на іони. Утворює з водою азеотропну суміш з концентрацією 68,4% і  $t_{\text{кип}} 120$  °C при 1 атм. Відомі два твердих гідрату: моногідрат ( $HNO_3 \cdot H_2O$ ) і тригідрат ( $HNO_3 \cdot 3H_2O$ ).

Зовнішній вигляд: безбарвна рідина. Брутто-формула (система Хілла):  $HNO_3$

Молекулярна маса (у а.о.м.): 63,01 Температура плавлення (°C): -41,6  
Температура кипіння (°C): 83

Температурні константи сумішей: 120,7 °C (температура кипіння азеотропу, тиск 1 атм) нітратна кислота 13,4% вода 86,6%. Змішується діетиловим ефіром: розчинний Щільність: 1,513 (20 °C, г/см<sup>3</sup>)

Показник заломлення (для D-лінії натрію): 1,397 (10,4 °C)

Тиск парів (у мм.рт.ст.): 10 (-4,4 °C) 100 (34,2 °C)

Показник дисоціації:  $pK_a$  (1) = -1,64 (25 C, вода)  $pK_a$  (1) = 3,57 (25 C, етанол)  $pK_a$  (1) = 3,17 (25 C, метанол)  $pK_a$  (1) = 9,38 (25 C, оцтова кислота)

Стандартна ентальпія утворення  $\Delta H$  (298 K, кДж/моль): -174,1 (р)

Стандартна енергія Гіббса утворення  $\Delta G$  (298 K, кДж/моль): -80,8 (р)

Стандартна ентропія утворення  $S$  (298 K, Дж/моль•K): 155,6 (р)

Стандартна мольна теплоємність  $C_p$  (298 К, Дж/моль•К): 109,9 (р)

Ентальпія плавлення  $\Delta H_{пл}$  (кДж/моль): 10,47

Щільність нітратної кислоти в залежності від концентрації. Нітроген в нітратній кислоті чотиривалентним [27], ступінь окислення +5. нітратна кислота - безбарвна, димить на повітрі рідина, температура плавлення  $-41,59$  °С, кипіння  $+82,6$  °С з частковим розкладанням. Водні розчини  $HNO_3$  з масовою часткою 0,95-0,98 називають «нітратною кислотою, що димить», з масовою часткою 0,6-0,7 - концентрованою нітратною кислотою. З водою утворює азеотропну суміш (масова частка 68,4%, щільність  $1,41$  г/см<sup>3</sup>,  $t_{кип} = 120,7$  °С) При кристалізації з водних розчинів нітратна кислота утворює кристалогідрати:

- моногідрат  $HNO_3 \cdot H_2O$ ,  $t_{пл} = -37,62$  °С

- тригідрат  $HNO_3 \cdot 3H_2O$ ,  $t_{пл} = -18,47$  °С

Тверда нітратна кислота утворює дві кристалічні модифікації:

- моноклінна, просторова група P 21 / a,  $a = 1,623$  нм,  $b = 0,857$  нм,  $c = 0,631$ ,  $\beta = 90$  °,  $Z = 16$ ;

- ромбічна

Моногідрат утворює кристали ромбічної сингонії, просторова група P na2,  $a = 0,631$  нм,  $b = 0,869$  нм,  $c = 0,544$ ,  $Z = 4$ ;

Щільність водних розчинів нітратної кислоти як функція її концентрації описується рівнянням

$$\rho(c) = 0,9952 + 0,564 c + 0,3005 c^2 - 0,359 c^3$$

де  $\rho$  - щільність в г/см<sup>3</sup>,

$c$  - масова частка кислоти.



Дана формула погано описує поведінку щільності при концентрації більше 97%.

Висококонцентрована  $\text{HNO}_3$  має звичайно бурого забарвлення внаслідок того, що відбувається на світлі процесу розкладання.

При нагріванні нітратна кислота розпадається з тієї ж реакції. Нітратну кислоту можна переганяти (без розкладання) тільки при зниженому тиску (зазначена температура кипіння при атмосферному тиску знайдена екстраполяцією).

Золото, деякі метали платинової групи і тантал інертні до нітратної кислоти у всьому діапазоні концентрацій, інші метали реагують з нею, хід реакції при цьому визначається її концентрацією.  $\text{HNO}_3$  як сильна одноосновна кислота взаємодіє:

- а) з основними і амфотерними оксидами;
- б) з лугами;
- в) витісняє слабкі кислоти з їх солей.

Нітратна кислота у будь-якої концентрації проявляє властивості кислоти-окислювача, при цьому азот відновлюється до ступеня окислення від +4 до -3. Глибина відновлення залежить в першу чергу від природи відновлення і від концентрації нітратної кислоти.

### **Оксид нітрогену (II) (монооксид нітрогену, окис нітрогену)**

$\text{NO}$  – не солеоутворюючий оксид нітрогену [27 - 31]. Він представляє собою безбарвний газ, погано розчинний у воді. Зріджується з працею; в рідкому і твердому вигляді має блакитний колір.

Наявність неспарених електрона обумовлює схильність  $\text{NO}$  до утворення слабо зв'язаних димерів  $\text{N}_2\text{O}_2$ . Це неміцні сполучення з  $\Delta H$  димеризації = 17 кДж.

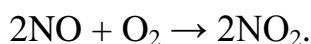
Рідкий оксид нітрогену (II) на 25% складається з молекул  $N_2O_2$ , а твердий оксид цілком складається з них.

#### Отримання

Оксид нітрогену (II) - єдиний з оксидів нітрогену, який можна отримати безпосередньо з вільних елементів з'єднанням нітрогену з киснем при високих температурах ( $1200\div 1300$  °C) або в електричному розряді. У природі він утворюється в атмосфері при грозових розрядах:



і зараз же реагує з киснем:



При зниженні температури оксид нітрогену (II) розкладається на азот і кисень, але якщо температура падає різко, то не встиг розкластися оксид існує досить довго: при низькій температурі швидкість розпаду невелика. Таке різке охолодження називається «загартуванням» і використовується при одному із способів отримання азотної кислоти.

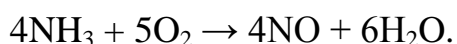
У лабораторії його зазвичай отримують взаємодією 30%-ної  $HNO_3$  з деякими металами, наприклад, з міддю:



Більш чистий, не забруднений домішками NO можна отримати по реакціях:



Промисловий спосіб ґрунтується на окисленні аміаку при високій температурі і тиску за участю Pt,  $Cr_2O_3$  (як каталізаторів):



## Вода

Вода (оксид водню) - хімічна речовина у вигляді прозорої рідини, що не має кольору (у малому обсязі), запаху і смаку (при нормальних умовах). Хімічна формула:  $H_2O$  [27 - 31]. У твердому стані називається льодом або снігом, а в газоподібному - водяною парою. Близько 71% поверхні Землі вкрито водою (океани, моря, озера, річки, лід на полюсах).

Є добрим сильно полярним розчинником. У природних умовах завжди містить розчинені речовини (солі, гази).

Вода має ключове значення у створенні і підтримці життя на Землі, в хімічному будову живих організмів, у формуванні клімату і погоди.

Види води. Вода на Землі може існувати в трьох основних станах - рідкому, газоподібному і твердому і набувати різні форми, які можуть одночасно бути сусідами один з одним. Водний пар і хмари в небі, морська вода і айсберги, гірські льодовики і гірські річки, водоносні шари в землі. Вода здатна розчиняти в собі багато речовин, купуючи той чи інший смак. Через важливість води, «як джерела життя», її нерідко поділяють на типи за різними принципами.

За особливостями походження, складу або застосування, виділяють, в числі іншого:

- М'яка вода і жорстка вода - за змістом катіонів кальцію і магнію
- За ізотопів молекули:
- Легка вода (звичайна)
- Важка вода (дейтерієва)
- надважка вода (тритієва)
- Тала вода

- Прісна вода
- Дощова вода
- Морська вода
- Підземні води
- Мінеральна вода
- Солонувата вода
- Питна вода, Водопровідна вода
- Дистильована вода і деіонізована вода
- Стічні води
- Злизова вода або поверхневі води
- Мертва вода і Жива вода - види води з казок (з казковими властивостями)
- Свята вода - особливий вид води згідно релігійних навчань
- Структурована вода - термін, застосовуваний у різних неакадемічних теоріях.

Вода має низку незвичайних особливостей:

- При таненні льоду його щільність збільшується (з 0,9 до 1 г/см<sup>3</sup>). Майже у всіх інших речовин при плавленні густина зменшується.

- При нагріванні від 0 °С до 4 °С (точніше, 3,98 °С) вода стискується. Відповідно, при охолодженні - щільність падає. Завдяки цьому можуть жити риби в замерзаючих водоймах: коли температура падає нижче 4 °С, більш холодна вода як менш щільна залишається на поверхні і замерзає, а під льодом зберігається позитивна температура.

- Висока температура і питома теплота плавлення ( $0^{\circ}\text{C}$  і  $333,55$  кДж/кг), температура кипіння ( $100^{\circ}\text{C}$ ) і питома теплота пароутворення ( $2250$  кДж/кг [1]), в порівнянні з сполуками водню з схожим молекулярною вагою.

- Висока теплоємність рідкої води.
- Низька в'язкість.
- Висока поверхневий натяг.
- Негативний електричний потенціал поверхні води.

Всі ці особливості пов'язані з наявністю водневих зв'язків. Через велику різницю електронегативності атомів водню і кисню електронні хмари сильно зміщені в бік кисню. Унаслідок цього, а також того, що іон водню (протон) не має внутрішніх електронних шарів і має малими розмірами, він може проникати в електронну оболонку негативно поляризованого атома сусідньої молекули. Завдяки цьому, кожен атом кисню притягається до атомів водню інших молекул і навпаки. Певну роль відіграє протонне обмінна взаємодія між молекулами і всередині молекул води. Кожна молекула води може брати участь максимум у чотирьох водневих зв'язках: 2 атома водню - кожен в одній, а атом кисню - у два; в такому стані молекули знаходяться в кристалі льоду. При таненні льоду частина зв'язків рветься, що дозволяє вкласти молекули води щільніше; при нагріванні води зв'язку продовжують рватися, і щільність її зростає, але при температурі вище  $4^{\circ}\text{C}$  цей ефект стає слабкішим, ніж теплове розширення. При випаровуванні рвуться всі залишилися зв'язку. Розрив зв'язків вимагає багато енергії, звідси висока температура і питома теплота плавлення і кипіння і висока теплоємність. В'язкість води обумовлена тим, що водневі зв'язки заважають молекулам води рухатися з різними швидкостями.

Чиста (не містить домішок) вода - хороший ізолятор. При нормальних умовах вода слабо дисоційований і концентрація протонів (точніше, іонів гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) і гідроксильних іонів  $\text{OH}^-$  становить  $0,1$  кмоль/л. Але

оскільки вода - хороший розчинник, у ній практично завжди розчинені ті чи інші солі, тобто у воді присутні позитивні і негативні іони. Завдяки цьому вода проводить електрику. По електропровідності води можна визначити її чистоту.

Вода має показник заломлення  $n=1,33$  в оптичному діапазоні. Однак вона сильно поглинає інфрачервоне випромінювання, і тому водяний пар є основним природним парниковим газом, що відповідає більш ніж за 60% парникового ефекту. Завдяки великому дипольному моменту молекул, вода також поглинає мікрохвильове випромінювання, на чому ґрунтується принцип дії мікрохвильової печі.

Вода є найбільш поширеним розчинником на планеті Земля, багато в чому визначає характер земної хімії, як науки. Велика частина хімії, при її зародженні як науки, починалася саме як хімія водних розчинів речовин. Її іноді розглядають, як амфоліт - і кислоту і підстава одночасно (катіон  $H^+$  аніон  $OH^-$ ). За відсутності сторонніх речовин у воді однакова концентрація гідроксид-іонів і іонів водню (або іонів гідроксонію),  $pK_a \approx 16$  [16]. Сама по собі вода відносно інертна у звичайних умовах, але її сильно полярні молекули сольватують іони і молекули, утворюють гідрати і кристалогідрати. Сольволіз, і зокрема гідроліз, відбувається в живій і неживій природі, і широко використовується в хімічній промисловості.

## 4. Прикладна частина

### 4.1. Опис технологічної схеми

Отримують каталізатор СНП по наступній схемі [див. додаток 1]: Крупні шматки пемзи, що поступають в цех, подрібнюють в дробарці (поз. 1) і розсіюють на віброститі (поз. 2). Дрібна фракція йде у відвал, велика - повертається в дробарку, а середня - поступає в хемосорбер-екстрактор (поз. 3) на кислотну обробку для видалення домішок заліза, що викликають глибокий крекінг спирту і сажоутворення. Вилучають залізо 20% - ю нітратною кислотою при 60÷70°C протягом 7÷8 годин. Реактор виконаний з кислотостійких матеріалів, забезпечений мішалкою і паровим обігрівом. На нутч-фільтрі (поз. 4) носій відокремлюють від кислоти і промивають дистильованою водою при 60÷70°C. Після сушки при 100÷110°C у сушильній камері (поз. 5) пемза поступає на просочення в реактор (поз. 6). Гранули просочують 28,6% розчином нітрату срібла, що містить приблизно 20% карбаміду з одночасним випаровуванням води при 70÷75°C. Апарат (поз. 6) забезпечений сорочкою, що нагрівається паром під тиском 0,3÷0,5 МПа. У реакторі (поз. 6) тверда і рідка фази безперервно перемішуються. Просочений каталізатор вивантажують на противні з товщиною шару не більше 5 см і прожарюють в електропечі (поз. 7) при 180÷210°C (453÷483K). В процесі термообробки нітрат срібла відновлюється з утворенням металевого срібла і виділенням в газову фазу оксидів нітрогену:



Кінець термообробки визначають по припиненню виділення оксидів нітрогену. Готовий каталізатор відсівають від дробарці і пилу на віброститі (поз. 2).

Частина оксидів азоту насосом (поз. 8) повертається в реактор одразу, інша частина: відходячи оксиди азоту уловлюється і повертається у хемосорбер (поз. 3)

### 4.1. Матеріальний тепловий баланс

Вихідні дані для розрахунку матеріального балансу наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2. Характеристика та склад газів, що містять оксиди нітрогену

Стадія	Викид, м <sup>3</sup> /год	Тривалість викиду, год/рік	Склад викиду			
			Найменування	кількість, г/сек	Молекулярна маса, г/моль	мг/м <sup>3</sup>
1. Обробка пемзи кислотою	3570	1176	пара HNO <sub>3</sub>	0,023	63	
		1456	NO <sub>x</sub> (у перерахунку на NO <sub>2</sub> )	0,074	46	
2. Просочення пемзи розчином Ag NO <sub>3</sub>	3570	882,8	NO <sub>x</sub> (у перерахунку на NO <sub>2</sub> )	0,2	46	
Разом	7140	3514,8	NO <sub>x</sub> (у перер- ахунку на NO <sub>2</sub> )	0,274	46	138,15
			пара HNO <sub>3</sub>	0,023	63	11,59

Сумарній викид становить:  $7140 \cdot 3514,8 = 25095672$  м<sup>3</sup>/рік

Викид по складовим становить: пара HNO<sub>3</sub>=27324 г/рік (9,5634 м<sup>3</sup>/рік)  
NO<sub>x</sub>=325512 г/рік (158,510191 м<sup>3</sup>/рік) 0,00028 %об. Результати розрахунку  
складу газу на вході в хемосорбер приведені в табл. 4.3.

Таблиця 4.3. Склад газу на вході в хемосорбер становить

Компонент	г/м <sup>3</sup>	% об	% мас
NO <sub>2</sub>	0,1381513	0,006727	0,01073
HNO <sub>3</sub>	0,0115966	0,000412	0,000901
N <sub>2</sub>	987,4295	78,99436	76,69011
O <sub>2</sub>	299,97858	20,9985	23,29826
разом	1287,5578	100	100

Склад відпрацьованого нікель-хромового каталізатора, що пропонується для використання як хемосорбент приведений в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4. Склад відпрацьованого нікель-хромового каталізатора



NiO	13,7	% мас
Ni	41,1	% мас
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,5	% мас
C	2	% мас
H <sub>2</sub> O	11,7	% мас
Насипна щільність	1,3	кг/дм
Порозність	0,45	

Згідно проведених експериментальних досліджень при об'ємній швидкості газу 4 л/хв або 0,24 м<sup>3</sup>/год. Згідно з експериментальними даними, кінетика процесу хемосорбції описується рівнянням (3.5):

Необхідний час контактування газу із шаром каталізатора приймаємо 2,6 сек, або 0,00072 год. Приймаємо, що тривалість безперервної роботи хемосорбера повинно становити 1500 год. За формулою (3.5), необхідна висота шару каталізатора повинна становити:

$$\frac{150-1,8}{22,4} = 6,616071 \text{ дм} \quad \text{або} \quad 0,66160714 \text{ м}$$

З урахуванням запасу 0,8 м, загальна висота шару каталізатора становить:

$$0,66+0,8=1,46 \text{ м}$$

При висоті шару каталізатора 1,46 м, та часу контактування 0,00072 год, лінійна швидкість руху газу відносно шару каталізатора повинна становити:

$$\frac{1,46}{0,00072} = 2023,764 \text{ м/год.}$$

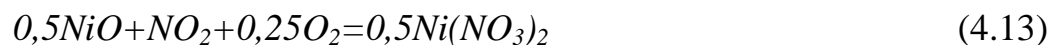
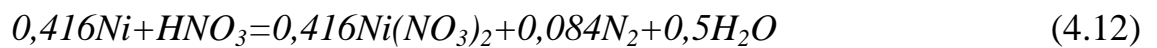
З урахуванням фактичної об'ємної швидкості газу 7140 м<sup>3</sup>/год. та порозності шару каталізатора 0,45. Площина перетину повинна становити  $\left(\frac{7140 \cdot 0,45}{2023,764}\right) = 1,58763592$ . Діаметр хемосорбера повинен скласти:

$$\left(\frac{1,5876359 \cdot 4}{3,14}\right)^{0,5} = 1,42213436 \text{ м}$$

Необхідний об'єм каталізатора, що буде завантажуватись до хемосорбера складе:  $1,58763592 \cdot 1,461607 = 2,3205 \text{ м}^3$

Необхідна маса каталізатора складе:  $\left(\frac{1,422113436 \cdot 1,58763592}{3,14}\right)^{0,5} = 3016,65$  кг

Очищений газ повинен містити не більше  $0,6 \text{ мг/м}^3 \text{ NO}_x$  (у перерахунку на  $\text{NO}_2$ ),  $0 \text{ мг/м}^3 \text{ HNO}_3$  (у перерахунку на  $\text{NO}_2$ ). Очищенню підлягає:  $\text{NO}_2$   $137,55126 \text{ мг/м}^3 \text{ NO}_x$  (у перерахунку на  $\text{NO}_2$ ),  $\text{HNO}_3$   $11,596639 \text{ мг/м}^3 \text{ HNO}_3$  (у перерахунку на  $\text{NO}_2$ ), або  $\text{NO}_2$   $141534000 \text{ мг NO}_x$  (у перерахунку на  $\text{NO}_2$ )  $\text{HNO}_3$   $12420000 \text{ мг HNO}_3$  (у перерахунку на  $\text{NO}_2$ ). При хемосорбції протікають реакції:



Таблиця 4.5. Молекулярні маси речовин

<i>Ni</i>	<i>NiO</i>	<i>N<sub>2</sub></i>	<i>NO<sub>2</sub></i>	<i>HNO<sub>3</sub></i>	<i>O<sub>2</sub></i>	<i>H<sub>2</sub>O</i>	<i>Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>
58,7	74,7	28	46	63	32	18	182,7

По реакції 4.12. прореагує  $\frac{12420000}{1000000} = 12,42$  кг  $\text{HNO}_3$

$$\frac{12,42 \cdot 58,7 \cdot 0,416}{63} = 4,814070857 \text{ кг } \text{Ni}$$

утвориться  $\frac{12,42 \cdot 182,7 \cdot 0,416}{63} = 14,983488$  кг  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

$$\frac{12,42 \cdot 28 \cdot 0,084}{63} = 0,46368 \text{ кг } \text{N}_2$$

$$\frac{12,42 \cdot 18 \cdot 0,5}{63} = 1,774285714 \text{ кг } \text{H}_2\text{O}$$

По реакції 4.13 (доля реакції становить 25 %)

Прореагує  $\frac{147317400 \cdot (25/100)}{1000000} = 36,82935$  кг  $\text{NO}_2$

$$\frac{36,82935 \cdot 0,5 \cdot 74,7}{46} = 29,90383092 \text{ кг } \text{NiO}$$

$$\frac{36,82935 \cdot 0,25 \cdot 32}{46} = 6,405104348 \text{ кг } \text{O}_2$$

$$\text{утвориться } \frac{36.82935 \cdot 0.5 \cdot 182.7}{46} = 73,13828527 \text{ кг } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$$

По реакції 4.14 (доля реакції становить 75 %)

$$\text{Прореагує } \frac{147317400 \cdot \left(\frac{75}{100}\right)}{1000000} = 110,48805 \text{ кг } \text{NO}_2$$

$$\frac{110,48805 \cdot 2 \cdot 58,7}{46} = 281,9847189 \text{ кг } \text{Ni}$$

$$\text{утвориться } \frac{110,48805 \cdot 2 \cdot 74,7}{46} = 358,8459711 \text{ кг } \text{NiO}$$

$$\frac{110,48805 \cdot 0,5 \cdot 28}{46} = 33,62679783 \text{ кг } \text{N}_2$$

Кількість  $\text{NO}_2$ , що прореагує становить: 147,3174 кг

Кількість  $\text{Ni}$ , що прореагує становить: 286,7988 кг

Кількість  $\text{NiO}$ , що прореагує становить: 29,90383 кг

Кількість  $\text{O}_2$ , що прореагує становить: 6,405104 кг

Кількість  $\text{N}_2$ , що утвориться становить: 34,09048 кг

Кількість  $\text{NiO}$ , що утвориться становить: 358,846 кг

Кількість  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , що утвориться становить: 88,12177 кг

Кількість  $\text{H}_2\text{O}$ , що утвориться становить: 1,774286 кг

Складаємо таблицю матеріального балансу на разове завантаження хемосорбера (таблиця 4.6):

Таблиця 4.6. Таблиця матеріального балансу

Прихід	кг	% мас	Витрата	кг	% мас
1. Каталізатор	3016,65	100	1. Каталізатор	3148,68941	100
у т.ч.:			у т.ч.:		
Ni	1239,8432	41,1	Ni	953,04436	30,2679698
NiO	413,28105	13,7	NiO	742,22319	23,5724485

Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	950,24475	31,5	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	950,24475	30,1790563
C	60,333	2	C	60,333	1,91613056
H <sub>2</sub> O	352,94805	11,7	H <sub>2</sub> O	354,722336	11,2657137
			Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	88,1217733	2,79868103
2. Нітрозний газ	1378974,4	100			
у т.ч.:			2. Очищений газ	1378847,09	100
NO <sub>2</sub>	147,96	0,01073	у т.ч.:		
HNO <sub>3</sub>	12,42	0,000901	NO <sub>2</sub>	0,6426	0,00046604
N <sub>2</sub>	1057537	76,69	N <sub>2</sub>	1057569,76	76,69
O <sub>2</sub>	321277,06	23,29	O <sub>2</sub>	321270,907	23,29
Разом	1392381,8			1392381,75	

Динамічна сорбційна ємність відпрацьованого нікель-хромового каталізатора становить:

по NO<sub>2</sub> 0,048834767 кг/кг по HNO<sub>3</sub> 0,00411715 кг/кг

### 4.3. Тепловий баланс.

Таблиця 4.7. Вихідні дані. Термодинамічна характеристика речовин

Речовина	мол. маса	ΔH <sub>f</sub> кДж/моль	С <sub>p</sub> , Дж/моль*К	Кількість речовин (вхід), кг	Кількість речовин (вихід), кг
Ni	58,7	0	26,07	1239,84	953,04
NiO	74,7	-239,74	44,31	413,28	742,22
N <sub>2</sub>	28	0	29,12	1057537	1057571
NO <sub>2</sub>	46	34,19	36,66	147,96	0,64
HNO <sub>3</sub>	63	-134	54,12	12,42	0,00
O <sub>2</sub>	32	0	29,37	321277	321271
H <sub>2</sub> O	18	-285,8	75,3	1568,6	1570,4
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	182,7	-235,7	71,67	0,00	85,25
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	152	-1140,56	104,52	950,24	950,24
C	12	0	8,54	60,33	60,33

$$\Delta H_p^0 = \sum \Delta H_{\text{прод}}^0 - \Delta H_{\text{вих}}^0$$

Температура газового потоку на вході в хемосорбер 25 °С 298 К

Початкова температура шару каталізатора 25 °С 298 К

Втрати тепла на теплообмін з оточуючим середовищем 0,25% від приходу тепла

$$Q_{1.4} = \sum G_1 C_{pi} T_i = C_1 C_{p1} T_1 + C_1 C_{p2} T_2 + \dots + C_n C_{pn} T_n$$

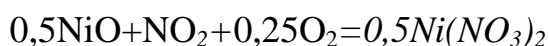
Фізичне тепло на вході в реактор:

1. З каталізатором: 1.1. 3 Ni	$Q_{Ni}$	164091,45 кДж
3 NiO	$Q_{NiO}$	73053,816 кДж
3 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Q_{Cr2O3}$	194718,65 кДж
3 C	$Q_C$	12795,222 кДж
3 H <sub>2</sub> O	$Q_{H2O}$	4399996,8 кДж
Разом:		884655,94 кДж
2.1 3 N <sub>2</sub>	$Q_{N2}$	327751864 кДж
3 O <sub>2</sub>	$Q_{O2}$	87871886 кДж
3 NO <sub>2</sub>	$Q_{NO2}$	35139,471 кДж
3 HNO <sub>3</sub>	$Q_{HNO3}$	3179,4727 кДж
Разом:		415662069 кДж

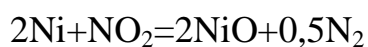
Тепловий ефект реакцій:



$$\Delta H_1 = -83,06728 \text{ кДж/моль} \quad Q_1 = 16376,1 \text{ кДж}$$



$$\Delta H_2 = -513,67 \text{ кДж/моль} \quad Q_2 = 25776,5 \text{ кДж}$$



$$\Delta H_3 = -513,67 \text{ кДж/моль} \quad Q_3 = 1233791 \text{ кДж}$$

Загальна кількість тепла, що виділиться при протіканні реакцій становить:

$$Q_{x.p.} = 417822669 \text{ кДж}$$

Фізичне тепло на виході з реактора

1. З каталізатором: 1.1. 3 Ni	$Q_{Ni}$	126134,04 кДж
-------------------------------	----------	---------------

	3 NiO	$Q_{NiO}$	131199,43 кДж
	3 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Q_{Cr2O3}$	194718,65 кДж
	3 C	$Q_C$	12795,222 кДж
	3 H <sub>2</sub> O	$Q_{H2O}$	442208,69 кДж
	Разом:		907056,03 кДж
2. З газом	2.1 3 N <sub>2</sub>	$Q_{N2}$	327762020 кДж
	3 O <sub>2</sub>	$Q_{O2}$	87870203 кДж
	3 NO <sub>2</sub>	$Q_{NO2}$	1526,1303 кДж
	3 HNO <sub>3</sub>	$Q_{HNO3}$	0 кДж
	Разом:		415633749 кДж

Витрати тепла на теплообмін з оточуючим середовищем:

$$Q_{\text{втрат}} = \frac{Q_{\text{вх-ад}}}{100} = \frac{417822669 \cdot 0,0488}{100} = 1044556,7 \text{ кДж}$$

Разом тепла витрачається:

$$Q_{\text{вихід}} = 1044556,7 + 415632716 + 907056 = 417584329 \text{ кДж}$$

Кількість тепла, яку необхідно відвести, щоб температура в зоні реакції не піднялася більше 25°C

$$Q_{\text{відводу}} = 417584329 + 417822669 = 835407000 \text{ кДж}$$

#### 4.4. Вибір і розрахунок основного апарату

##### 4.4.1. Розрахунок об'єму разового завантаження речовин

Як основний апарат для проведення процесу очистки газів від оксидів нітрогену є хемосорбер. Він є апаратом з еліптичною кришкою і плоским днищем, яке є в той же час і основою апарату. Апарат має пористу перегородку, яка може служити опорою для шару каталізатора. Такий апарат є наявним в цеху МР і Ф ПрАТ «Севєродонецьке об'єднання Азот» і не

здіяний у виробництві. Перевіримо по формулах можливість його використання до наших умов. Технічна характеристика апарату:

$$V = 19 \text{ м}^3$$

$$D_{\text{вн}} = 1000 \text{ мм}$$

$$D_{\text{нар}} = 1020 \text{ мм}$$

$$P_{\text{вн}} = 0,813 \text{ МПа}$$

$$P_{\text{нар}} = P_{\text{атм}} = 1 \text{ атм} = 0,1 \text{ МПа}$$

Висота вільного об'єму від опорної решітки до люку-лазу для завантаження становить 2930 мм.

Середовище: газ, що містить  $\text{NO}_2$ , пари нітратної кислоти.

$$t_{\text{в}} \text{ в апараті} = 25 \div 35^{\circ}\text{C}$$

Метал - сталь, X18H10T

1. Знайдемо тиск по формулі:

$$P_{\text{заг}} = P_{\text{ст}} + P_{\text{атм}}$$

$$P_{\text{ст}} = \rho g h$$

де  $\rho$  - густина речовини (насипна вага каталізатора)  $\text{г/см}^3$

$$g - 9,81 \text{ м/с}^2$$

$h$  - висота стовпа каталізатора в апараті, м

Істинну щільність нікель-хромового каталізатора приймаємо на рівні  $1300 \text{ кг/м}^3$  [36].

З наявних розрахунків матеріального балансу знаємо, що кількість разового завантаження каталізатора повинна становити 13,5 т для забезпечення тривалості роботи 150 годин.

При внутрішньому діаметрі апарату 1 м та висоти вільної зони 2,93 м, вільний об'єм складе:

$$\frac{3,14 \cdot 1^2}{4} \cdot 2,93 = 2,3 \text{ м}^3$$

При щільності каталізатора 1300 кг/м<sup>3</sup>, маса одноразово завантаженого каталізатора становить:

$$2,3 \cdot 1300 = 2990 \text{ кг}$$

Загальний тиск на опорну решітку складе:

$$P_{\text{ст}} = 1,3 \cdot 9,81 \cdot 2,93 = 37,3 \text{ кг*с/см}^2 \approx 3,7 \text{ МПа}$$

Загальний тиск складе:

$$P_{\text{заг}} = 3,7 + 0,1 = 3,8 \text{ МПа}$$

#### 4.4.2. Розрахунок товщини стінки апарату.

Розрахунок товщини стінки апарату проводиться по формулі [36]:

$$S_k = \frac{P \cdot D}{2 \cdot [\sigma] \cdot \varphi_p - P_R} = \frac{3,8 \cdot 1000}{2 \cdot 145 \cdot 0,9 - 0,913} = 14,6 \text{ мм}$$

де:  $\varphi_p = (0,9)$  - коефіцієнт міцності зварного шову;

$P_R$  - розрахунковий внутрішній тиск, МПа

$[\sigma]$  - напруга, що допускається, МПа

$D$  - внутрішній діаметр апарату, мм

а) Визначимо виконавчу товщину стінки:

$$S \geq S_R + C$$

$C$  - комплексна надбавка, мм, визначається за формулою:

$$C = C_1 + C_2 + C_3$$



де:  $C_1$  - надбавка на корозію, мм

Сталь X18H10T відноситься до металів з середньою швидкістю корозії 0,05 мм/рік. Прийmemo умовно, що наш апарат розрахований на 20 років експлуатації, звідси:

$$C_1 = \Pi \cdot a,$$

Де:  $\Pi$  - корозійна проникність, мм/рік;

$a$  - нормативний термін роботи апарату, років,

$$\text{Тоді: } C_1 = 20 \cdot 0,05 = 1 \text{ мм}$$

$C_2$  - надбавка на ерозію, приймаємо  $C_2 = 0,1$  мм;

$C_3$  - надбавка на стомлення, приймаємо  $C_3 = 0,3$  мм

$$C = 1,0 + 0,1 + 0,3 = 1,4 \text{ мм,}$$

$$S_{\text{ст}} = 14,6 + 1,4 = 16 \text{ мм}$$

Прийmemo  $S_{\text{ст}}$  стандартну, з якої виконаний апарат – 20 мм [36].

б) перевіримо вживання формул

$$\frac{S-C}{D} \leq 0,1$$

$$\frac{20-16}{1000} = \frac{4}{1000} = 0,004 < 0,1 - \text{умова виконана}$$

в) Здійснимо перевірений розрахунок на внутрішній надмірний тиск, що допускається:  $P \leq [P]$ ,  $[P]$  - допустимий тиск в МПа

$$[P] = \frac{2 \cdot [\sigma] \cdot \varphi_p \cdot (S-C)}{D+(S-C)} = \frac{2 \cdot 0,9 \cdot 145 \cdot (20-16)}{2,3+(20-16)} = 242,8 \text{ МПа}$$

$$242,8 > 0,913 \text{ МПа} - \text{умова виконана.}$$