

SPIS TREŚCI

I. KATALITYCZNE PROCESY CHEMICZNE.....	9
1. KONWERSJA METANU Z PARĄ WODNĄ	9
1.1. Część teoretyczna	9
1.1.1. Równowaga reakcji konwersji metanu	9
1.1.2. Skład gazu w stanie równowagi	10
1.1.3. Katalizatory konwersji metanu z parą	11
1.1.4. Kinetyka konwersji metanu z parą wodną	12
1.1.5. Wyznaczanie stałej szybkości reakcji.....	14
1.1.6. Wyznaczanie energii aktywacji procesu.....	15
1.2. Część doświadczalna	16
1.2.1. Cel doświadczenia	16
1.2.2. Aparatura i sposób wykonania.....	16
1.2.3. Wyznaczanie stopnia przemiany α_1	17
1.2.4. Obliczanie stałej szybkości reakcji k_1	18
1.2.5. Wyznaczanie energii aktywacji procesu	18
1.3. Literatura uzupełniająca	19
2. KONWERSJA TLENKU WĘGLA Z PARĄ WODNĄ.....	21
2.1. Część teoretyczna	21
2.1.1. Równowaga reakcji	21
2.1.2. Stopień konwersji w stanie równowagi	22
2.1.3. Wpływ nadmiaru pary wodnej na stan równowagi	23
2.1.4. Katalizatory konwersji tlenku węgla z parą wodną	24
2.1.5. Kinetyka reakcji konwersji tlenku węgla z parą wodną	25
2.1.6. Optymalne parametry reakcji	25
2.2. Część doświadczalna.....	27
2.2.1. Cel ćwiczenia.....	27
2.2.2. Aparatura i sposób wykonania ćwiczenia.....	27
2.2.3. Obliczanie stopnia konwersji α	28
2.2.4. Wyznaczanie optymalnej temperatury reakcji	28
2.2.5. Wyznaczanie zależności równowagowego stopnia konwersji od temperatury	29
2.3. Literatura uzupełniająca	29
3. KATALITYCZNE UTLENIANIE AMONIAKU	30
3.1. Część teoretyczna	30
3.1.1. Równowaga reakcji utleniania amoniaku	30
3.1.2. Katalizatory utleniania amoniaku	30
3.1.3. Wpływ temperatury na wydajność utleniania amoniaku do NO	32
3.1.4. Optymalny skład mieszanki powietrzno-amoniakalnej	33
3.2. Część doświadczalna	34
3.2.1. Cel ćwiczenia.....	34
3.2.2. Schemat i opis aparatury.....	34
3.2.3. Sposób wykonania ćwiczenia	36
3.2.4. Sposób wykonania analiz	36

3.2.5. Przykład obliczenia bilansu materiałowego	38
3.3. Literatura uzupełniająca	39
4. KATALITYCZNE UTLENIANIE DWUTLENKU SIARKI.....	40
4.1. Część teoretyczna	40
4.1.1. Równowaga reakcji.....	40
4.1.2. Stopień przemiany w stanie równowagi.....	41
4.1.3. Katalizatory utleniania dwutlenku siarki.....	42
4.1.4. Kinetyka utleniania SO ₂	43
4.1.5. Optymalna temperatura reakcji	45
4.2. Część doświadczalna	47
4.2.1. Cel ćwiczenia	47
4.2.2. Opis aparatury doświadczalnej	47
4.2.3. Sposób wykonania ćwiczenia.....	48
4.2.4. Oznaczenie stężenia dwutlenku siarki	49
4.2.5. Obliczenie stopnia przemiany	50
4.2.6. Obliczenie czasu kontaktu	51
4.2.7. Obliczenie stałej szybkości reakcji.....	51
4.2.8. Obliczenie energii aktywacji.....	51
4.2.9. Zestawienie wyników obliczeń	51
4.3. Literatura uzupełniająca.....	52
II. OCZYSZCZANIE GAZÓW	53
5. ABSORPCJA DWUTLENKU WĘGLA W ROZTWORZE WĘGLANU	
 POTASOWEGO.....	53
5.1. Część teoretyczna.....	53
5.1.1. Przemiany w układzie płyn – płyn.....	53
5.1.2. Absorpcja dwutlenku węgla w roztworach węglanów.....	55
5.2. Część doświadczalna	59
5.2.1. Cel ćwiczenia	59
5.2.2. Sposób wykonania ćwiczenia	59
5.2.3. Wyznaczanie fizycznego współczynnika wnikania masy k_c^o	60
5.2.4. Wyznaczanie współczynnika wnikania masy w procesie absorpcji z reakcją chemiczną k_c oraz współczynnika przyspieszenia absorpcji wobec reakcji chemicznej H_a	61
5.2.5. Analiza roztworu węglanu	61
5.3. Literatura uzupełniająca	62
III. PROCESY TERMICZNE I ELEKTROTERMICZNE.....	63
6. OTRZYMYWANIE TLENKU WAPNIOWEGO, MAGNEZOWEGO	
 I DWUTLENKU WĘGLA	63
6.1. Część teoretyczna	63
6.1.1. Przemiany w układzie płyn – ciało stałe. Termiczny rozkład ciał stałych	63
6.1.2. Równowaga termicznego rozkładu węglanów.....	64
6.1.3. Termiczny rozkład kamienia wapiennego.....	66
6.1.4. Kinetyka rozkładu	67

6.2. Część doświadczalna	68
6.2.1. Cel ćwiczenia.....	68
6.2.2. Aparatura i sposób wykonania ćwiczenia.....	68
6.2.3. Obliczenia i wnioski	69
6.2.4. Sposób wykonania analiz.....	72
6.3. Literatura uzupełniająca	72
7. KALCYNACJA BIKARBONATU	73
7.1. Część teoretyczna	73
7.1.1. Równowaga reakcji	73
7.1.2. Prężność rozkładowa wodorowęglanu sodowego	74
7.1.3. Kinetyka rozkładu wodorowęglanu sodowego.....	75
7.1.4. Optymalna temperatura reakcji	77
7.2. Część doświadczalna	78
7.2.1. Cel ćwiczenia.....	78
7.2.2. Opis aparatury.....	78
7.2.3. Sposób wykonania ćwiczenia	79
7.2.4. Analizy i obliczenia	80
7.2.5. Sposób przedstawienia wyników	81
7.3. Literatura uzupełniająca.....	81
8. ELEKTROLIZA STOPIONEGO CHLORKU OŁOWIU	82
8.1. Część teoretyczna	82
8.2. Część doświadczalna	85
8.2.1. Określenie celu ćwiczenia.....	85
8.2.2. Aparatura i sposób wykonania ćwiczenia	85
8.2.3. Obliczenia i wnioski	89
IV. OTRZYMYWANIE PODSTAWOWYCH PRODUKTÓW I PÓLPRODUKTÓW METODAMI CHEMICZNYMI.....	90
9. KARBONIZACJA SOLANKI AMONIAKALNEJ	90
9.1. Część teoretyczna.....	90
9.1.1. Stan równowagi w cieczy wychodzącej z kolumny karbonizacyjnej.....	91
9.1.2. Krystalizacja NaHCO_3	94
9.1.3. Proces absorpcji CO_2	95
9.1.4. Przebieg procesu karbonizacji.....	96
9.2. Część doświadczalna	97
9.2.1. Cel doświadczenia.....	97
9.2.2. Opis aparatury	97
9.2.3. Przebieg ćwiczenia.....	98
9.2.4. Obliczenia	98
9.2.5. Sposób wykonania analiz.....	100
9.3. Literatura uzupełniająca.....	103
10. KAUSTYFIKACJA SODY	104
10.1 Część teoretyczna	104
10.1.1. Surowce do procesu kaustyfikacji.....	104
10.1.2. Fizykochemiczne podstawy procesu kaustyfikacji	105
10.2. Część doświadczalna.....	108

10.2.1. Cel ćwiczenia	108
10.2.2. Opis aparatury	108
10.2.3. Przebieg ćwiczenia	109
10.2.4. Sposób wykonania analiz	111
10.3. Literatura uzupełniająca	112
11. OTRZYMYWANIE KWASU AZOTOWEGO METODĄ BEZCIŚNIENIOWĄ	113
11.1. Część teoretyczna	113
11.1.1. Reakcje absorpcji tlenków azotu w wodzie	113
11.1.2. Równowaga reakcji tworzenia kwasu azotowego	114
11.1.3. Równowagowy stopień absorpcji	115
11.1.4. Kinetyka absorpcji tlenków azotu	117
11.2. Część doświadczalna	118
11.2.1. Cel ćwiczenia	118
11.2.2. Schemat i opis aparatury	118
11.2.3. Sposób wykonania ćwiczenia	119
11.2.4. Obliczenia	120
11.3. Literatura uzupełniająca	122
12. OTRZYMYWANIE SIARCZANU AMONOWEGO	123
12.1. Część teoretyczna	123
12.1.1. Metody otrzymywania siarczanu amonowego	123
12.1.2. Wytwarzanie siarczanu amonowego z anhydrytu metodą „ciekłą”. Szybkość procesu	124
12.2. Część doświadczalna	125
12.2.1. Cel ćwiczenia	125
12.2.2. Opis aparatury	125
12.2.3. Przebieg ćwiczenia	126
12.2.4. Obliczenia i wnioski	126
12.3. Literatura uzupełniająca	126
13. OTRZYMYWANIE KWASU FOSFOROWEGO METODĄ EKSTRAKCYJNĄ	127
13.1. Część teoretyczna	127
13.1.1. Przegląd metod ekstrakcyjnych	127
13.1.2. Surowce fosforowe	128
13.1.3. Metoda ekstrakcji surowców fosforowych kwasem siarkowym. Podstawy procesu	128
13.1.4. Proces produkcyjny	129
13.1.5. Wskaźniki procesu	130
13.2. Część doświadczalna	131
13.2.1. Cel ćwiczenia	131
13.2.2. Opis aparatury	132
13.2.3. Przebieg ćwiczenia	132
13.2.4. Obliczenia i wyniki	133
13.3. Literatura uzupełniająca	137

14. OTRZYMYWANIE CHLORU SPOSOBEM CHEMICZNYM	139
14.1. Część teoretyczna	139
14.1.1. Przegląd metod chemicznych produkcji chloru	139
14.2. Część doświadczalna	142
14.2.1. Określenie celu oraz ustalenie założeń do ćwiczenia	142
14.2.2. Aparatura oraz sposób wykonania doświadczenia	143
14.2.3. Kontrola analityczna procesu	146
14.2.4. Obliczenia i wnioski	148
14.3. Literatura uzupełniająca	152
V. OTRZYMYWANIE PODSTAWOWYCH PRODUKTÓW I PÓLPRODUKTÓW METODAMI ELEKTROCHEMICZNYMI.....	153
15. OTRZYMYWANIE CHLORU I WODOROTLENKU SODOWEGO	158
15.1. Część teoretyczna	158
15.2. Część doświadczalna	159
15.2.1. Cel ćwiczenia	159
15.2.2. Schemat aparatury	159
15.2.3. Skład elektrolitu	160
15.2.4. Wykonywane czynności	160
15.2.5. Przepisy analityczne	161
15.3. Literatura uzupełniająca	162
16. OTRZYMYWANIE NADSIARCZANU AMONOWEGO (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	163
16.1. Część teoretyczna	163
16.2. Część doświadczalna	167
16.2.1. Cel ćwiczenia	167
16.2.2. Wykonanie procesu elektrolizy	167
16.2.3. Analiza elektrolitu i otrzymanego nadsiarczanu amonowego.....	170
16.2.4. Obliczenia i zestawienie wyników	171
16.3. Literatura uzupełniająca	173
17. OTRZYMYWANIE JODOFORMU	174
17.1. Część teoretyczna	174
17.2. Część doświadczalna	176
17.2.1. Cel ćwiczenia	176
17.2.2. Aparatura i sposób wykonania doświadczenia	176
17.2.3. Obliczenia i zestawienie wyników	178
17.3. Literatura uzupełniająca	179
18. DEKARBONIZACJA WODY WAPNEM.....	180
18.1. Część teoretyczna	180
18.2. Część doświadczalna.....	183
18.2.1. Cel ćwiczenia	183
18.2.2. Aparatura i sposób wykonania ćwiczenia.....	183
18.2.3. Sposób wykonania analiz.....	184
18.3. Literatura uzupełniająca	186

19. JONITOWA DEMINERALIZACJA WODY.....	187
19.1. Część teoretyczna.....	187
19.1.1. Podział jonitów i ich właściwości.....	187
19.1.2. Procesy jednostkowe i technologiczne wymiany jonowej.....	189
19.1.3. Regeneracja jonitów.....	193
19.2. Część doświadczalna.....	194
19.2.1. Cel ćwiczenia.....	194
19.2.2. Sposób wykonania ćwiczenia.....	194
19.2.3. Sposób wykonania analiz.....	197
19.3. Literatura uzupełniająca.....	198

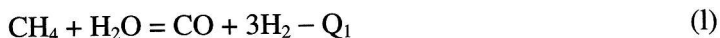
I. KATALITYCZNE PROCESY CHEMICZNE

I. KONWERSJA METANU Z PARĄ WODNĄ

1.1. Część teoretyczna

1.1.1. Równowaga reakcji konwersji metanu

W układzie $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$ możliwy jest przebieg następujących reakcji:



O składzie gazu w stanie równowagi decydują jedynie dwie reakcje niezależne, np. reakcja konwersji metanu z parą wodną (1) oraz reakcja konwersji tlenku węgla z parą wodną (2). Równowaga pozostałych reakcji może być wyrażona za pomocą stałych K_{p1} i K_{p2} :

$$K_{p3} = K_{p1} \times K_{p2} \quad \text{oraz} \quad K_{p4} = \frac{K_{p1}}{K_{p2}} \quad (5)$$

Ciepło reakcji oblicza się ze wzorów:

$$Q_1 = -178,4 - 69,6 \times 10^{-3} T + 39,6 \times 10^{-6} T^2 - 6,9 \times 10^{-9} T^3 \quad (6)$$

$$Q_2 = 10,68 - 6,0 \times 10^{-3} T - 0,17 \times 10^{-6} T^2 + 0,35 \times 10^{-9} T^3 \quad (7)$$

W zakresie $700 - 1100^\circ\text{C}$ ciepło reakcji konwersji metanu można przyjąć równe $-51,7 \text{ kJ/mol}$, a ciepło reakcji konwersji tlenku węgla obliczyć z równania uproszczonego:

$$Q_2 = 4.85 - 0,005 T \quad \text{kJ} \quad (8)$$

Równowagę reakcji (1,2) określają zgodnie z prawem działania mas równania:

$$\frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} = K_{p1} \quad (9)$$

$$\frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} = K_{p2} \quad (10)$$

Natomiast zależności stałej równowagi od temperatury (śluszne dla temperatur 700-1100°C) wyrażają równania:

$$\lg K_{p1} = 10,697 - \frac{9347}{T} \quad (11)$$

$$\lg K_{p2} = \frac{1770}{T} - 1,638 \quad (12)$$

1.1.2. Skład gazu w stanie równowagi

Skład gazu w stanie równowagi określają stałe równowagi K_{p1} i K_{p2} . Przyjmując, że surowy gaz do konwersji zawiera 1 mol metanu oraz m moli pary wodnej, a w stanie równowagi przereagowało zgodnie z reakcją (1) y moli metanu, oraz powstało zgodnie z reakcją (2) z moli dwutlenku węgla mamy:

Ilość moli metanu	$1 - y$
Ilość moli tlenku węgla	$y - z$
Ilość moli dwutlenku węgla	z
Ilość moli wodoru	$3y + z$
Ilość moli pary wodnej	$m - y - z$
Razem	$1 + m + 2y$

Podstawiając do równań (9, 10) wartość

$$p_i = p \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (13)$$

gdzie: p_i – ciśnienie cząstkowe i – tego reagenta w stanie równowagi

p – ciśnienie ogólne

n_i – ilość moli i -tego reagenta w stanie równowagi

$\sum n_i$ – ilość moli reagentów w stanie równowagi

otrzymuje się:

$$K_{p1} = p^2 \frac{(y-z) \cdot (3y+z)^3}{(1-y) \cdot (m-y-z) \cdot (m+1+2y)^2} \quad (14)$$

$$K_{p2} = \frac{z(3y+2)}{(y-2) \cdot (m-y-z)} \quad (15)$$

Rozwiązując układ powyższych równań dla danych par wartości K_{p1} i K_{p2} , oblicza się wartości y i z oraz ułamki molowe reagentów w gazie suchym:

$$N_{CH_4} = \frac{z}{1+3y+z}; \quad N_{CO_4} = \frac{y-z}{1+3y+z} \quad (16)$$

$$N_{CO_2} = \frac{z}{1+3y+z}; \quad N_{H_2} = \frac{3y+z}{1+3y+z}$$

Wzrost ciśnienia zmniejsza stopień przereagowania metanu, szczególnie w niższych temperaturach $T < 1100$ K. W temperaturach wyższych wzrost ciśnienia nie wywiera już tak dużego wpływu na stopień przereagowania metanu.

1.1.3. Katalizatory konwersji metanu z parą wodną

Energia aktywacji reakcji konwersji metanu z parą wodną w fazie jednorodnej wynosi ponad 270 kJ/mol i dlatego bez udziału katalizatorów proces przebiega bardzo wolno, nawet w wysokich temperaturach. W obecności katalizatorów reakcja przebiega wg innego mechanizmu, z niższą energią aktywacji, co pozwala na istotne zwiększenie jej szybkości.

W dotychczasowych badaniach stwierdzono przydatność jako katalizatorów konwersji metanu z parą wodną szeregu metali: Ni, Co, Fe, Cr, Mo, W, spośród których najkorzystniejsze własności posiadają katalizatory niklowe osadzone na tlenku glinu.

Stosowane powszechnie w przemyśle katalizatory niklowe zawierają 5-10% NiO osadzonego na nośniku: tlenku glinu oraz około 1% aktywatorów: MgO, Cr₂O₃, Th₂O₃. Katalizatory te są aktywne w temperaturach 600-900°C. Częścią aktywną katalizatorów niklowych jest nikiel metaliczny, stąd istotną ich cechą jest podatność na redukcję w warunkach prowadzenia reakcji.

Stwierdzono, że w atmosferze wodoru katalizatory niklowe łatwo się redukują już w temperaturze 400°C, a w atmosferze mieszaniny metanu i pary wodnej (1:2) w temperaturze rzędu 600-800°C, co pozwala na ich redukcję w warunkach reakcji konwersji metanu z parą wodną.

Katalizatory niklowe są wrażliwe na zatrucia związkami siarki wskutek tworzenia się nieaktywnych połączeń:



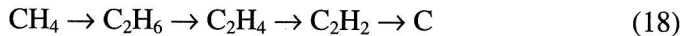
Podatność katalizatorów na zatrucia związkami siarki maleje ze wzrostem temperatury, stąd dopuszczalna ich zawartość w gazie do konwersji zależy wydatnie od temperatury procesu i wynosi:

dla $t_r = 800^\circ\text{C}$	poniżej 3 mg/N m^3
dla $t_r = 900^\circ\text{C}$	poniżej 50 mg/N m^3
dla $t_r = 1000^\circ\text{C}$	$100 - 150 \text{ mg/N m}^3$

1.1.4. Kinetyka konwersji metanu z parą wodną

Reakcja konwersji metanu z parą wodną przebiega zarówno w fazie jednorodnej (bez udziału katalizatorów), jak i w fazie heterogenicznej (z udziałem katalizatorów).

W fazie jednorodnej para wodna reaguje bezpośrednio z metanem i z produktami jego termicznego rozkładu:



z powstaniem końcowych produktów reakcji: wodoru, tlenu i dwutlenku węgla. Na skutek wysokiej energii aktywacji procesu, E około 270 kJ/mol , szybkość reakcji w fazie jednorodnej jest niewielka, nawet w wysokich temperaturach rzędu $1000-1100^\circ\text{C}$.

W warunkach heterogenicznej katalizy zakłada się, iż reakcja konwersji metanu przebiega przez stadia pośrednie:



Powyższy mechanizm potwierdzono doświadczalnie, obserwując katalityczny wpływ katalizatorów niklowych na rozkład metanu do grafitu oraz tworzenie się sadzy przy małym nadmiarze pary wodnej.

Zastosowanie katalizatorów niklowych obniża wydatnie energię aktywacji do około 100 kJ/mol , co pozwala prowadzić ten proces już w temperaturach rzędu $700-900^\circ\text{C}$.

Konwersja metanu jest reakcją odwracalną, a szybkość reakcji równa jest:

$$r_{CH_4} = r_+ - r_- = k \cdot p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} - k' \cdot p_{H_2}^3 \cdot p_{CO} \quad (20)$$

Wprowadzając stałą równowagi reakcji

$$K_{p1} = \frac{k}{k'}$$

otrzymuje się:

$$r_{CH_4} = k \cdot p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} \left(1 - \frac{1}{K_{p1}} \cdot \frac{p_{H_2}^3 \cdot p_{CO}}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}} \right) \quad (21)$$

We wzorach półempirycznych, opisujących szybkość reformingu kontaktowego, wyprowadzanych przez wielu badaczy do równania (21) wprowadza się poprawki związane z przebiegiem procesów powierzchniowych adsorpcji i reakcji na powierzchni kontaktu. Zmodyfikowane równania mają postać:

$$r_{CH_4} = \frac{k \cdot p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} \cdot \left(1 - p_{H_2}^3 \cdot \frac{p_{CO}}{K_{p1} \cdot p_{H_2O} \cdot p_{CH_4}} \right)}{f(A_{CH_4} \cdot p_{CH_4}, A_{H_2O} \cdot p_{H_2O}, A_{CO} \cdot p_{CO}, A_{CO_2} \cdot p_{CO_2}, A_{H_2} \cdot p_{H_2})} \quad (22)$$

gdzie A – współczynniki adsorpcji składników mieszaniny
lub

$$r_{CH_4} = k \cdot p_{CH_4}^n \cdot p_{H_2O}^m \cdot \left(1 - \frac{1}{K_{p1}} \cdot \frac{p_{H_2}^3 \cdot p_{CO_2}}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}} \right) \quad (23)$$

W wielu doniesieniach literaturowych przyjmuje się w równaniu (23) wartości wykładników $n = 1$ i $m = 0$. Wtedy równanie upraszcza się

$$r_{CH_4} = k \cdot \left(p_{CH_4} - \frac{p_{H_2}^3 \cdot p_{CO}}{K_{p1} \cdot p_{H_2O}} \right) \quad (24)$$

Wartość stałej równowagi K_{p1} rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Powyżej 700°C wartość jej jest już na tyle duża, że człon uwzględniający udział reakcji odwrotnej można pominąć w obliczeniach przybliżonych. Wtedy reakcję konwersji metanu z parą wodną traktuje się jak reakcję pierwszorzędową i nieodwracalną:

$$r_{CH_4} = k \cdot p_{CH_4} \quad (25)$$

lub

$$r_{CH_4} = k^c \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot p_{CH_4} \quad (26)$$

gdzie E – energia aktywacji procesu.

Powyższe rozważania dotyczą jedynie szybkości rozkładu metanu wg reakcji (1). Dla pełnego opisu przemian zachodzących w układzie konieczna jest znajomość kinetyki reakcji (2).

1.1.5. Wyznaczanie stałej szybkości reakcji

Wartość stałej szybkości reakcji można wyznaczyć bezpośrednio z równania (25), jeśli doświadczenia wykonuje się w reaktorze różniczkowym (dla małych przyrostów stopnia przemiany) lub w reaktorach bezgradientowych, których konstrukcja zapewnia stałość stężenia i temperatury w przestrzeni reakcyjnej.

Jeśli doświadczenia wykonuje się w reaktorach całkowych, konieczne jest całkowanie równania (25). Aby skorzystać z równania (25), trzeba uzależnić zmianę ciśnienia reagenta od stopnia przemiany. Podobnie jak w rozdziale 1.1.2 należy obliczyć skład gazu po reakcji. Przyjmując, że stopnie przemiany reakcji (1) i (2) wynoszą odpowiednio α'_1 i α'_2 , mamy:

	Przed reakcją	Po reakcji	
CH ₄	n_{10}	$n_{10} - y$	
CO	n_{20}	$n_{20} + y - z$	
CO ₂	n_{30}	$n_{30} + z$	
H ₂	n_{40}	$n_{40} + 3y + z$	
	N_o	$N_o + 3y + z$	molowy strumień gazu suchego
H ₂ O	mN_o	$mN_o - y - z$	
	$(m + 1)N_o = F_o$	$F_o + 2y$	molowy strumień gazu mokrego

Definiując stopnie przemiany następująco:

$$\alpha'_1 = \frac{(\Delta n_1)}{F_o} = \frac{y}{F_o} \quad \text{i} \quad \alpha'_2 = \frac{(\Delta n_3)}{F_o} = \frac{z}{F_o}$$

otrzymuje się:

$$y = \alpha'_1 \cdot F_o \quad z = F_o \cdot \alpha'_2 \quad (28)$$

oraz (jeśli pominąć zmianę całkowitego ciśnienia gazu wzdłuż osi reaktora):

$$p_{CH_4} = p \frac{n_{10} - F_o \alpha'_1}{F_o - 2F_o \alpha'_1} = p \frac{x'_{10} - \alpha'_1}{1 - 2\alpha'_1} \quad (29)$$

gdzie $x'_{10} = \frac{n_{10}}{F_o}$ – początkowy ułamek molowy CH₄ w reagującej mieszaninie.

Równanie (25) można więc przedstawić następująco:

$$r_{CH_4} = \frac{F_o \cdot d \cdot \alpha'_1}{d \cdot V_r} = k \cdot p \frac{x'_{10} - \alpha'_1}{1 + 2\alpha'_1} \quad (30)$$

gdzie V_R – objętość katalizatora.

Po scałkowaniu otrzymuje się:

$$k_1 = \frac{1}{t_o} \left[(1 + 2x'_{10}) \ln \frac{x'_{10}}{x_{10} - \alpha'_1} - 2x'_{10} \alpha'_1 \right] \quad (31)$$

gdzie: k_1 – stała szybkości reakcji,

t_o – pozorny czas kontaktu.

1.1.6. Wyznaczenie energii aktywacji procesu

Energię aktywacji E można wyznaczyć z równania Arrheniusa. W tym celu należy znaleźć wartość stałej szybkości reakcji k w dwu lub kilku temperaturach. Zależność $\ln k = f(1/T)$ jest prostoliniowa i z nachylenia prostej wyznacza się wartość E :

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B \quad (32)$$

$$E = A \cdot R \quad (33)$$

gdzie: A, B – stałe,

R – stała gazowa.

Odchylenia od prostoliniowego przebiegu zależności (32) traktuje się jako dowód, że rzeczywisty mechanizm reakcji jest różny od założonego.

Przybliżoną wartość energii aktywacji E' można wyznaczyć także badając jedynie zależność stopnia przemiany reakcji od temperatury. Zależność $\ln \alpha = f(1/T)$, zwana kryterium temperaturowym, ma postać

$$\ln \alpha = \frac{F(\alpha)}{T} + B' \quad (34)$$

Funkcja $F(\alpha)$ zmienia się bardzo wolno w zakresie niewielkich wartości stopnia przemiany, $\alpha < 0,2$ ($\alpha' < 0,2 x_{10}$). W związku z tym w doświadczeniach praktycznie obserwuje się liniową zależność między zmiennymi: $\ln \alpha$ i $1/T$:

$$\ln \alpha = \frac{A'}{T} + B' \quad (35)$$

W obszarze kinetycznym kryterium temperaturowe (35) można wykorzystać do obliczenia energii aktywacji procesu:

$$E' = A' \cdot R \quad (36)$$

gdzie:

$$A' = \frac{\ln\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right)}{T_2 - T_1} T_1 \cdot T_2 \quad (37)$$

Obliczone w ten sposób wartości E' są zaniżone w stosunku do dokładnej wartości energii aktywacji. Błąd względny w większości przypadków nie przekracza 10%. Wzory (36) i (37) obowiązują ogólnie, niezależnie od postaci i rzędowości równania kinetycznego.

1.2. Część doświadczalna

1.2.1. Cel doświadczenia

Celem doświadczenia jest:

- praktyczne zaznajomienie się z przebiegiem i kontrolą analityczną procesu konwersji metanu z parą wodną,
- doświadczalne wyznaczanie stopnia przemiany, stałych szybkości oraz energii aktywacji procesu.

1.2.2. Aparatura i sposób wykonania ćwiczenia

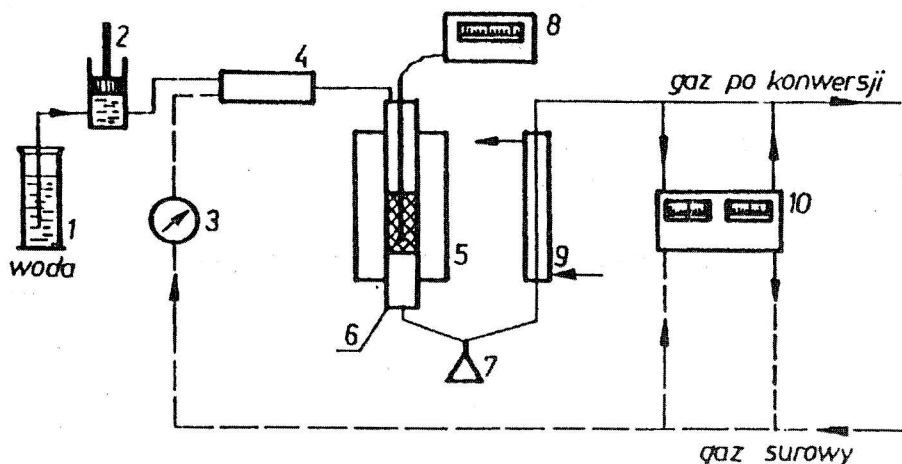
Założenia do ćwiczenia obejmują:

- strumień objętości gazu ziemnego,
- stosunek objętościowy pary wodnej do gazu surowego,
- temperatury, w których wykonuje się pomiary,

Schemat aparatury do konwersji metanu z parą wodną przedstawiony jest na rys. 1.1.

Gaz ziemny poprzez licznik (3) doprowadza się do odparownika (4). Do odparownika tłoczy się również za pomocą pompy (2) odpowiedni strumień objętości wody z cylindra (1).

Mieszanina gazowa tłoczona jest następnie do reaktora zawierającego 10-20 ml katalizatora niklowego. Gazowe produkty reakcji po ochłodzeniu, doprowadza się do analizatora, za pomocą którego określa się procentową zawartość CO i CO₂. Za pomocą analizatora określa się również zawartość tlenków węgla w gazie ziemnym przed konwersją. Wyniki pomiarów zestawia się w tabeli 1.1.



Rys. 1.1. Schemat aparatury do konwersji metanu z parą wodną

1.2.3. Wyznaczanie stopnia przemiany α'_1

Korzystając z zależności (27), można obliczyć zawartość CO i CO₂ w gazie suchym po reakcji:

$$x_2 = \frac{n_{20} + y - z}{N_o + 3y + z} \quad (38)$$

$$x_3 = \frac{n_{30} + z}{N_o + 3y + z}$$

Jest to układ równań, którego rozwiązanie daje wartości y i z , a w związku z (28) wartości stopni przemiany α'_1 i α'_2 .

Po rozwiązaniu układu równań (38) otrzymuje się:

$$\alpha'_1 = \frac{1}{1+m} \cdot \frac{x_2(1-x_{30}) + x_3(1+x_{20}) - (x_{20} + x_{30})}{1-3x_2-4x_3} \quad (39)$$

gdzie: x_{20}, x_2 – ułamek molowy CO w gazie suchym przed i po reakcji (tabela 1.1),

x_{30}, x_3 – ułamek molowy CO₂ w gazie suchym przed i po reakcji,

$m = \frac{22,4G}{18 V_o}$ – stosunek objętościowy pary wodnej do gazu ziemnego.

Strumień objętościowy gazu ziemnego w warunkach normalnych oblicza się z zależności:

$$V_o = V \cdot \frac{273}{T_{ot}} \cdot \frac{P_{wlot}}{1013} \quad (40)$$

gdzie: V – strumień objętościowy gazu ziemnego (tabela 1.1),

T_{ot} – temperatura w laboratorium, K,

P_{wlot} – ciśnienie gazu przed reaktorem, hPa.

1.2.4. Obliczanie stałej szybkości reakcji k_1

Wartość stałej szybkości reakcji k wyznacza się ze wzoru (31)

$$k_1 = \frac{1}{t_o} \left[(1 + 2x) \ln \frac{x'_{10}}{x'_{10} - \alpha'_1} - 2x'_{10} \alpha'_1 \right]$$

gdzie x'_{10} – zawartość początkowa metanu w reagującym mieszaninie (mokrej).

Ponieważ w doświadczeniach określa się zawartość reagentów w gazie suchym, należy skorzystać z zależności:

$$x_{10} = x'_{10}(1 + m)$$

$$k_1 = \frac{1}{t_o} \left[\left(1 + \frac{2x_{10}}{1 + m} \right) \ln \frac{x_{10}}{x_{10} - (1 + m)\alpha'_1} - \frac{2x_{10}}{1 + m} \alpha'_1 \right]$$

Pozorny czas kontaktu t_o równy jest:

$$t_o = \frac{3,6 V_R}{V_o(1 + m)} \quad [\text{s}]$$

gdzie: V_R – objętość katalizatora, ml,

V_o – strumień objętości gazu suchego, przeliczony na warunki normalne, l/h.

1.2.5. Wyznaczanie energii aktywacji procesu

Jeśli wartości osi spełniają nierówność

$$\alpha_1 < \frac{0,2 x_{10}}{m + 1}$$

przybliżoną wartość energii aktywacji E' można wyliczyć metodą najmniejszych kwadratów bezpośrednio z zależności stopnia przemiany α'_1 od temperatury. Obliczenia wykonuje się w oparciu o równania.

Jeżeli doświadczenia wykonano w zakresie temperatur powyżej 700°C, obliczenia E można wykonać, korzystając z zależności stałej szybkości reakcji od temperatury.

Sposób obliczenia wartości E i E' metodą najmniejszych kwadratów jest następujący: w tabeli 1.1 umieszcza się, odpowiadające każdemu pomiarowi, wartości $1/T$, $\ln k_1$, $\ln \alpha'_1$ oraz obliczone dla poszczególnych pomiarów iloczynu $1/T^2$, $1/T \ln k_1$ i $\ln \alpha'_1$.

Po zsumowaniu poszczególnych kolumn wylicza się energie E i E' z następujących zależności:

$$E = R A$$

$$A = \frac{\sum \frac{1}{T} \ln k_1 - \frac{1}{e} \sum \frac{1}{T} \sum \ln k_1}{\sum \frac{1}{T^2} - \frac{1}{e} \left(\sum \frac{1}{T} \right)^2}$$

1.3. Literatura uzupełniająca

- [1] **Grzywa E., Molenda J.:** Technologia podstawowych syntez organicznych, WNT, Warszawa 1987.
- [2] Technologia Chemiczna – surowce. Praca zbiorowa. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.

Tabela 1.1

Wyniki pomiarów i obliczeń $T_{ot} =$, $P_{wlot} =$, $V_R =$

Początkowy skład gazu x_{10} x_{20} x_{30}	Warunki doświadczeń T K V l/h G g/h	Skład gazu po konwersji x_2 x_3	Stopień przemiany α_1	Stała szybkości k_1 l/s