

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Емельянова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 30.09.2015 14:28

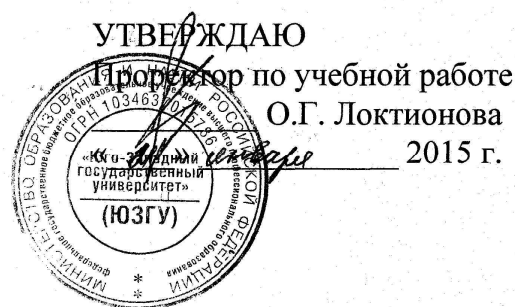
Уникальный программный ключ:

0b8773e94106268a7b4720741157955051e7707977101174051665010081

МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ МАКРОКИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Методические указания к лабораторным работам по дисциплинам «Физическая химия», «Катализ и ингибирование химических процессов», «Процессы и аппараты химической технологии», «Избранные главы химической кинетики и катализа», «Химические процессы химической технологии» и «Макрокинетика гетерогенных гетерофазных процессов», «Текущий контроль за ходом протекания процесса» для студентов направления 240100.62 и 240100.68 «Химическая технология»

Курск 2015

УДК 66(076.5)

Составитель А.М.Иванов

Рецензент

Доктор химических наук, профессор *Л.М. Миронович*

Волюмометрические методы в изучении макрокинетики химических процессов: методические указания к лабораторным работам /Юго-Зап.гос.ун-т; сост.: А.М. Иванов. Курск, 2015. 17 с.: рис.3, табл. 3.

Приведены методические указания по выполнению трех лабораторных работ раздела «Волюмометрические методы в изучении макрокинетики химических процессов». Методикам предшествуют цели, краткие сведения об используемых в химической практике методах, описание и схемы лабораторных установок. Приводятся рекомендации по записи и оформлению результатов экспериментов.

Методические указания предназначены для студентов направления 240100.62 и 240100.68 «Химическая технология». Они могут быть использованы при выполнении курсовых работ, выпускных квалификационных работ, магистерских диссертаций, в исследовательской работе аспирантов

Текст печатается в авторской редакции

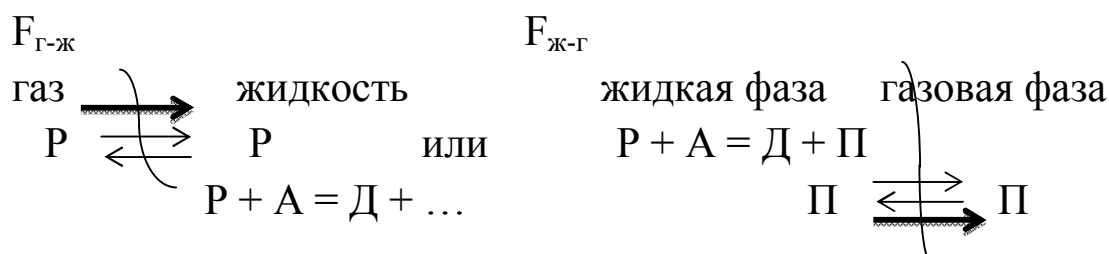
Подписано в печать . Формат 64x18 1/16

Усл.печ.л. 1,0. Уч.-изд.л. 0,9. Тираж 100 экз. Заказ 522. Бесплатно

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

В химической практике, протекающие в жидкой фазе или в суспензии (эмульсии) с расходом исходного газообразного реагента или с выделением газообразного продукта (Р – реагент, П – продукт) процессы встречаются довольно часто. Схематически их можно изобразить так:



Обычно это гетерофазные гомогенные или гетерогенные превращения, механизмы которых часто могут быть сложными. Тем не менее во всех схемах механизма должны присутствовать обозначенные выше массообменные стадии. В отдельных случаях такие стадии могут быть лимитирующими. Но это не обязательно.

В изучении закономерностей реакций указанного типа большую помощь может оказать использование так называемых газометрических (волюмометрических) установок. Принцип действия такой установки состоит в замерах в точно фиксируемые моменты времени изменения газового объема системы, полностью изолированной с точки зрения материального обмена от окружающей среды. Такой замер может осуществляться разными путями, что будет рассмотрено в конкретных примерах ниже.

Изменение объема газа в системе :

$$\Delta V_i = V_\tau - V_0$$

где V_τ – текущий в фиксируемый момент времени объем газовой фазы системы; V_0 – начальный объем газовой фазы системы линейно связано с количеством молей поглощенного или выделившегося в реакции газообразного компонента, а, следовательно, пригоден в качестве измеряемого параметра в макрокинетических исследованиях. Чтобы добиться сопоставимых результатов, получаемых в различное время, измеряемое изменение объема ΔV_i следует привести к нормальным условиям

$$\frac{p\Delta V_i}{T} = \frac{p_0\Delta V_{i0}}{T_0} \quad \text{и} \quad \Delta V_{i0} = \frac{pT_0\Delta V_i}{p_0T}$$

где p_0 и T_0 – стандартные атмосферное давление и температура; p и T – давление и температура в момент измерения ΔV_i .

Газометрическая установка пригодна для изучения указанного типа процессов в любом диапазоне степеней превращения исходного (исходных) реагентов. Вопрос заключается лишь в размерах газового объема системы и в правильно выбранных возможностях фиксирования предполагаемых величин ΔV_i . Последнее достигается предварительно выполненными расчетами на основе ожидаемых скоростных и балансовых характеристик изучаемого процесса и оценкой возможностей имеющегося в распоряжении оборудования и оснащения. На основе такого расчета выбирается масса начальной загрузки реакционной смеси с учетом объема зоны реакции выбранного (используемого) реактора.

Лабораторная работа №1

Волюмометрическое изучение кинетики химических процессов, протекающих с выделением газообразных продуктов

Цель работы: установить, выделяется ли газообразный продукт в подлежащем изучению химическом процессе, и если да, то изучить кинетику накопления такого продукта, используя изменение объема изолированной от атмосферы газовой фазы системы.

Принципиальная схема установки

В полностью изолированной системе в части материального обмена с окружающей средой изменение газового объема ее неразрывно связано с эквивалентным изменением давления, которое легко фиксируется доступными способами. Именно это свойство и используется в газометрических установках. Принципиальная схема установки представлена на рис. 1.

Химический процесс с выделением газообразного продукта протекает в реакторе (1). В результате этого в газовом пространстве системы увеличивается давление, которое фиксируется маномет-

ром (3).

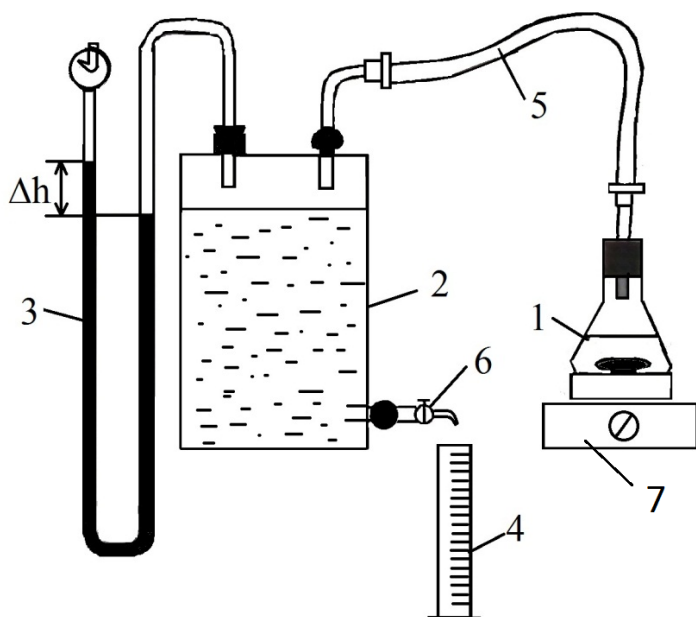


Рис. 1. Принципиальная схема установки:

1 – реактор; 2 – аспиратор; 3 – дифференциальный манометр со свободным выходом в атмосферу; 4 – мерный цилиндр; 5 – гибкий подвод от реактора к аспиратору; 6 – запорный кран; 7 – магнитная мешалка или механический встряхиватель

Устранение избыточного давления в системе происходит за счет увеличения газового пространства системы в результате выливания части воды из аспиратора (2) через запорный кран (6) в мерный цилиндр (4). Ясно, что изменение газового пространства системы ΔV_i в данный момент времени в точности должно быть равным объему собранной в цилиндре воды. При условии, что в момент замера обозначенного объема уровни воды в коленях дифференциального манометра (3) должны быть одинаковы ($\Delta h=0$).

Реактор с газовым пространством измерительного блока установки связан гибким шлангом (5), имеющим определенный запас длины и позволяющим реактору (1) совершать соответствующие (возвратно-поступательные, круговые и иные) перемещения в пространстве. В этом случае участки стыковки шланга с выводом из реактора и с входом в аспиратор должны быть соответствующим образом надежно закреплены. В противном случае возможна разгерметизация системы и другие нештатные ситуации (поломки и т.д.). Надежное закрепление должен иметь и запорный кран (6).

Рабочее место установки должно быть оснащено приборами измерения атмосферного давления и температуры. В периоды резкого изменения атмосферного давления работу на приведенной газометрической установке желательно не проводить.

Порядок выполнения эксперимента

1. Получить допуск к работе и задание на выполнение эксперимента. Сделать соответствующие расчеты. Проверить максимальную скорость истечения воды через проходное отверстие запорного крана (6) и учесть данную скорость при выполнении расчетов.

2. Собрать установку в соответствии с приведенной выше схемой и проверить ее герметичность. Для этого открыть запорный кран (6) и дать возможность стечь некоторому количеству воды из аспиратора (2). За счет этого создать перепад уровней в коленах дифференциального манометра (3) (на колене связанного аспиратора (2)) Δh . Быстро закрыть запорный кран (6) и понаблюдать за изменением Δh . Если установка герметична, то в течение 10 мин и более Δh меняться практически не будет. В противном случае нужно найти причину негерметичности, устранить ее и выполнить проверочные работы п.2 вновь.

3. Загрузить в реактор все необходимое, вновь собрать систему, уровнять уровни в коленах дифференциального манометра (3) с помощью спуска части воды в мерный цилиндр (4), вылить эту воду и начать проведение эксперимента. Здесь могут быть два варианта:

1) эксперимент проводится без подогрева, т.е. при температуре окружающей среды;

2) эксперимент проводится с подогревом при более высоких температурах.

Во втором случае осуществляют подогрев зоны протекания процесса, наблюдая за показаниями дифференциального манометра, периодически спуская воду в мерный цилиндр во избежание слишком больших Δh . Такую операцию следует проводить осторожно и с должным вниманием. Нормальное состояние работы таково, чтобы разовые $\pm \Delta h \leq 5$ мм. При определенных навыках это довольно легко выполнимое условие. После выхода на заданный температурный режим уровнять уровни жидкости в коленах дифференциального манометра ($\Delta h = 0$), замерить количество воды в ци-

линдре (4), вылить эту воду, поставить цилиндр на место, заметить время и этот момент принять за начало эксперимента.

В первом случае последние операции выполняются сразу же, а температура фиксируется по расположенному на рабочем месте термометру.

4. По ходу процесса следить за изменением величины Δh в приборе (3), периодически спуская часть воды из (2) в (4) и таким образом уменьшая давление в газовом пространстве системы. В выбранный момент времени достигают $\Delta h=0$ и измеряют количество собранной воды в цилиндре (4). Полученные данные заносят в таблицу 1.

Таблица 1 – Форма таблица для записи полученных результатов

Время от начала эксперимента, мин	Время выполнения замера (по часам)	Количество собранной в (4) воды ΔV_i , мин	ΔV_o , мл	$n_{П}$, моль	$[П]$, моль/кг	Примечание
0	τ_0	0	0	0	0	...
5	τ_1
10	τ_2
	τ_3 и т.д.

5. Операции по п.4 проводят до тех пор, пока не будет выполнена вся программа эксперимента. Если предполагаются промежуточные разгерметизации системы, например, для отбора проб жидкой фазы, в этом случае проводятся индивидуальные измерения ΔV_i для каждого промежутка времени между отборами жидких проб.

После выполнения всей программы отсоединяют подвод (5) от реактора (1) и аспиратора (2), в аспиратор наливают соответствующее количество воды и ставят подвод (5) на свое место, реактор освобождают от реакционной смеси, моют, сушат и помещают на свое место, реакционную смесь перерабатывают в соответствии с дополнительной инструкцией. Параллельно приступают к заполнению расчетных столбцов табл. п.4, к обработке полученных результатов (построение кинетических кривых и т.д.) и оформлению отчета о проделанной работе.

Порядок обработки результатов выполненного эксперимента приведен после методических указаний к 3^й лабораторной работе.

Приводят рабочее место и использованные места общего пользования в полный порядок и при необходимости сдают их соответствующему ответственному лицу.

Лабораторная работа №2

Исследование кинетики химического процесса, протекающего с поглощением газообразного вещества через зеркало поверхности жидкой фазы

Цель работы: изучить кинетику поглощения газообразного компонента в предложенном химическом процессе, выявить характер кинетической кривой расходования этого реагента и найти численные значения входящих в нее характеристик.

Принципиальная схема лабораторной установки приведена на рис. 2.

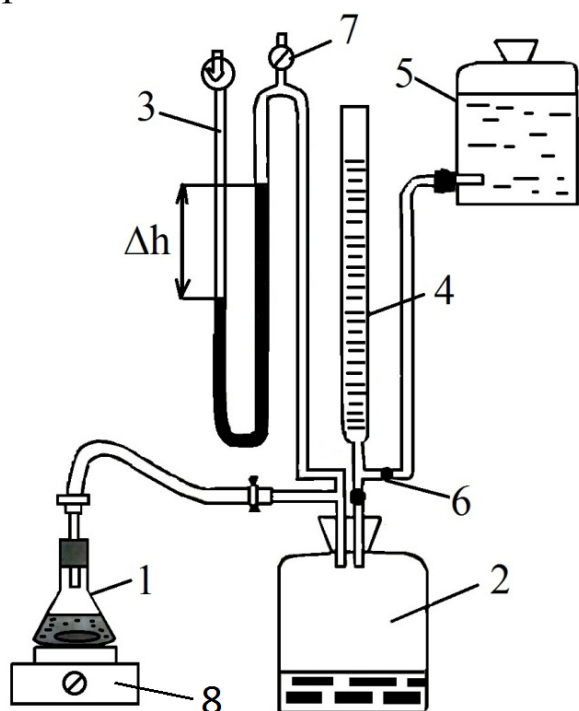


Рис. 2. Принципиальная схема газометрической установки для случая поглощения газообразного вещества 1 – реактор; 2 – газовая емкость системы; 3 – дифференциальный манометр со свободным выходом в атмосферу; 4 – полуавтоматическая бюретка; 5 – запас воды или другой жидкости для питания бюретки (4); 6 – запорный кран или бусинка; 7 – запорный кран для связи изолированной системы с атмосферой; 8 – магнитная мешалка или механический встряхиватель

Основным элементом установки является емкость (2), связанная с реактором (1) (гибким шлангом), дифференциальным манометром (3) и бюреткой для дозирования воды или другой жидкости (4). Поглощение газа-реагента в ректоре (1) приводит к появлению Δh на дифференциальном манометре (3), которое устраняется вводом в

систему некоторого количества жидкости из бюретки (4). Объем вводимой из бюретки жидкости равен объему поглотившегося в реакторе (1) газа при условии, что жидкость в коленах дифференциального манометра (3) в момент измерения будет на одном уровне.

Для повышения точности измерений используют бюретку (4) на 50, 100 или иное число мл, с хорошо видными делениями. Таковую бюретку выполняют в полуавтоматическом варианте, обеспечивающем быстрое заполнение жидкостью из сосуда (5) в моменты времени между выполнением измерений путем открытия крана или надавливания на бусинку (6).

Порядок выполнения эксперимента

1. Получить допуск к работе и подробное задание на выполнение эксперимента. Внимательно ознакомиться с заданием, осмыслить его, провести соответствующие расчеты и уяснить, насколько объем емкости (2) соответствует поставленной задаче. В случае явного несоответствия предполагаемого и реального объемов провести замену емкости (2) на емкость требуемого объема. Рассчитать рабочую загрузку веществ в реактор(1).

2. Собрать установку в соответствии со схемой рис. 2 и проверить ее герметичность. Для этого при надежно закрытом кране (7) подать в емкость (2) из бюретки (4) определенное количество воды (жидкости) и создать $\Delta h = 15 \pm 25$ мм. Зафиксировать значение Δh и понаблюдать в течение 15-20 мин как оно будет меняться во времени. В надежно герметичной установке в отсутствие поглощения газа созданное введенной из бюретки (4) жидкостью Δh должно оставаться постоянным.

Если созданное указанным способом Δh начнет уменьшаться, нужно найти, где герметичность нарушена и устранить дефект сборки.

Следует иметь в виду, что при проверке герметичности расположение образующих Δh уровней будет противоположно указанному на рис. 2.

3. При использовании в качестве поглощаемого газа кислоро-

да воздуха после выполнения п. 1 и 2, где реактор был пустой, проводят загрузку жидких компонентов реакционной смеси в реактор (1), надежно закрывают пробкой и выводят на заданный температурный режим. В этот момент вводят катализатор или другой компонент системы, без которого реакция практически не идет, при открытом кране (7) быстро соединяют реактор (1) с емкостью (2) и сразу же надежно закрывают кран (7). Включают перемешивание жидкой фазы в реакторе (1) или встряхивание его на платформе механического встряхивателя и этот момент принимают за начало эксперимента.

Естественно бюретка (4) емкость (5) и соединяющий их подвод с краном (6) должны быть заполнены водой или другой жидкостью и не содержать воздушных пробок.

4. Наблюдают за изменением Δh . По мере достижения $\Delta h=25 - 40$ мм начинают подачу жидкости из бюретки (4) в сосуд (2) и приводят систему в положение $\Delta h=0$. Фиксируют момент времени, когда достигнуто это условие, а также приход жидкости в емкость (2). Полученные данные заносят в таблицу 2 измерений.

Таблица 2 – Форма таблицы для записи полученных результатов

Время от начала эксперимента, мин	Время выполнения замера (по часам)	ΔV_i , мл	ΔV_{i0} , мл	$n_{\text{газа}}$, моль	$C_{\text{газа}}$, моль/кг	Примечание
0	τ_0	0	0	0	0	...
5	τ_1
10	τ_2
	τ_3 и т.д.

Так продолжают до тех пор, пока не будет выполнена вся программа эксперимента. При этом следует помнить, что для построения кинетической кривой простого типа необходимо 5-8 точек (измерений), а сложного – еще больше.

5. Вначале, по ходу и в конце измерений нужно несколько раз определить атмосферное давление и температуру и внести результаты этих определений в столбец «примечание» табл. п.4. Эти дан-

ные потребуются для пересчета ΔV_i в ΔV_{0i} . Естественно рабочее место должно быть оснащено средствами контроля за атмосферным давлением и температурой.

6. После выполнения всей программы эксперимента опыт прекратить. Для этого открыть запорный кран на атмосферу (7), выключить перешивание в реакторе (1), отсоединить реактор (1) от системы, содержимое его вылить в специально подготовленную емкость (на хранение или переработку и дальнейшее использование), реактор и его элементы тщательно вымыть, высушить и вернуть на свое место в соответствии с принципиальной схемой рис. 2. Освободить емкость (2) от жидкости и вернуть на свое место в соответствии со схемой рис. 2.

Привести в полный порядок рабочее место и места общего пользования, при необходимости сдать их соответствующему лицу и приступить к обработке полученных результатов. Порядок обработки приведен после рассмотрения всех вариантов газометрических установок.

Лабораторная работа №3

Исследование кинетики химического процесса, протекающего с поглощением газообразного вещества в процессе барботажа газовой фазы системы

Цель работы: получить кинетическую кривую газообразного компонента системы и найти численное значение входящих в нее характеристик.

Одним из наиболее распространенных примеров реакций указанного типа является жидкофазное окисление органических соединений и растворов неорганических веществ и полимеров молекулярным кислородом.

Принципиальная схема установки приведена на рис. 3.

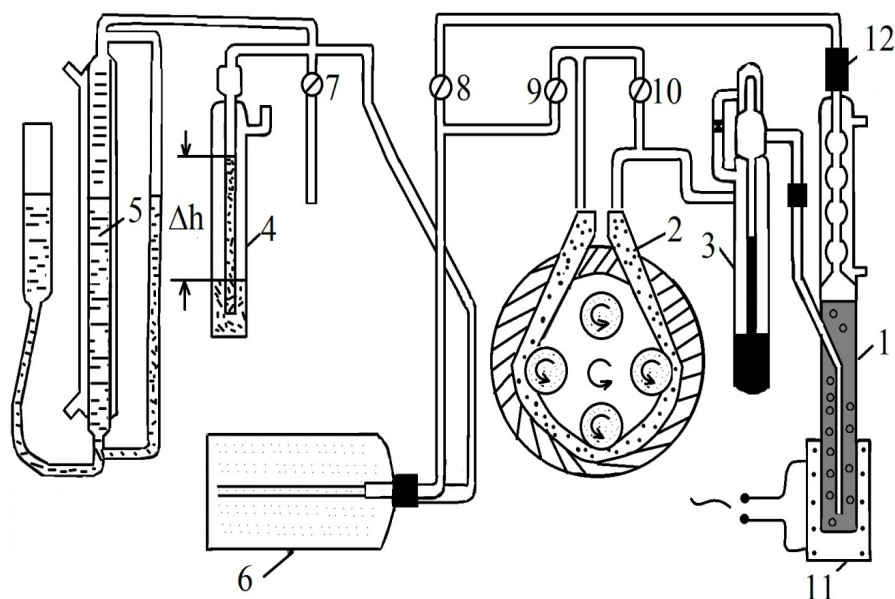


Рис. 3. Принципиальная схема установки для изучения кинетики поглощения кислорода при окислении органических соединений в условиях барботажа газовой фазы. 1- реактор барботажного типа; 2 – циркуляционный насос Патрикеева; 3 – реометр; 4 – дифференциальный манометр; 5 – измерительная газовая бюретка; 6 – газовая емкость системы; 7 – запорный кран на подключение к источнику газа; 8-10 – регулировочные запорные краны; 11 – кольцевой нагревательный элемент или жидкостная нагревательная баня; 12 – съемное гибкое соединение для загрузки реактора и прерывания связи на линии (1)-(8)

Реактор барботажного типа наиболее целесообразен для проведения жидкофазного окисления различных соединений до больших степеней превращения. В целях обеспечения надлежащей герметичности он выполнен как одно целое с обратным холодильником-конденсатором, охлаждаемым проточной водой. Барботаж газа через реактор (1) обеспечивается циркуляционным насосом Патрикеева (2). Заданный расход газа контролируется по показаниям реометра (3) и регулируется степенью открытия запорного крана (10). В случае необходимости избирательного улавливания летучих растворителей и газообразных продуктов жидкофазного окисления на линии от выхода из обратного холодильника – конденсатора реактора (1) и запорного крана (8) устанавливаются соответствующие поглотители (на рис. 3 не показаны). А при подозрении на выделение газообразного H_2 на этой же линии можно осуществить замер изменения теплопроводности газового потока.

Перепад давления в газовом пространстве системы измеряется с помощью дифференциального манометра (4), имеющего свободный выход в атмосферу. Компенсация этого перепада давления производится путем уменьшения газового объема бюретки (5) в результате соответствующего перемещения уравнивательной склянки бюретки. Совмещая уровни жидкости в подвижной и неподвижной частях уравнивающей системы, добиваются $\Delta h=0$ и в этот момент производят измерение ΔV_i . При заполнении всего объема измерительной бюретки жидкости следует выключить насос Патрикеева (2), открыть запорный кран (7) на источник газа и опустить уровень жидкости в бюретке (5) до нижней отметки, после чего запустить работу установки вновь. Тем не менее, многократного выполнения последней операции нужно избегать, выполняя предварительно соответствующие расчеты с уточнением путем постановки пробного эксперимента. Основной запас газа в системе сосредоточен в сосуде (6), одновременно выполняющей роль буферной емкости.

Рекомендуется следующий порядок работы на газометрической установке рассмотренного типа.

Подготовка установки к работе

1. Проверить установку на герметичность (кран (7) закрыт, краны (8) и (9) открыты). Для этого в реактор поместить неспособную реагировать с газом жидкость, включить насос Патрикеева (кран (10) частично закрыт) и осуществить барботаж газа в течение 10-15 минут. В случае полной герметичности изменения давления в системе быть не должно. Такая проверка выполняется перед каждым экспериментом.

2. Повторить п.1 для случая небольших положительных и отрицательных отклонений давления в системе от атмосферного (создаются подъемом или опусканием уравнивательной склянки газовой бюретки). Выполняется всегда и после обнаружения неисправностей в герметичности системы и их устранения.

3. Проверить устойчивость работы насоса Патрикеева (показания реометра должны быть стабильными во всем диапазоне регу-

лирующих возможностей запорного крана (10)). В противном случае следует увеличить объем емкости (6).

4. Соединить линию с запорным краном (7) с источником газа (кислорода или воздуха). Краны (8) и (10) закрыть. Кран (9) открыть. Реактор пустой. Линия выход из реактора – запорный кран (8) рассоединена. Промыть емкость (6), насос Патрикеева (2) и реактор (1) свежим газом (5-7 минут). Следить, чтобы ток газа был не слишком сильным (по показаниям дифференциального манометра (4)): пузырьки газа не должны проходить через широкое колено дифманометра (4) в атмосферу.

5. Открыть кран (10) и промыть участок газовой магистрали между кранами (9) и (10).

6. Закрыть выход из реактора и кран (9), открыть кран (8), промыть участок газовой магистрали после крана (8).

7. Прекратить подачу газа, краны (7) и (8) перекрыть.

8. Загрузить жидкие реагенты и другие компоненты реакционной смеси в реактор и прервать связь с атмосферой на линии выхода из реактора с запорным краном (8). Включить обогрев (11) (если необходимо).

9. Подготовить систему к пуску насоса Патрикеева. Кран (7) закрыт. Краны (8), (9) и (10) открыты. Установить начало отсчета в газовой бюретке (5).

Пуск и проведение кинетических исследований

1. При достижении в реакторе (1) заданной температуры включить насос Патрикеева и скорректировать начало отсчета по газовой бюретке (5) (может несколько измениться, если температура в реакторе намного превышает температуру окружающей среды).

2. С помощью уравнительной склянки газовой бюретки (5) добиться такого положения, когда Δh в дифманометре (4) будет равной нулю. Полученные результаты занести в табл. 3.

Операции по п.2 продолжать до тех пор, пока

- не будет достигнута определенная величина ΔV_i , указанная в задании;

Таблица 3 – Форма таблицы для записи результатов

Время от начала эксперимента, мин	Время выполнения замера (по часам)	ΔV_i при $\Delta h=0$, мл	ΔV_{i0} , мл	$n_{\text{газа}}$, моль	$C_{\text{газа}}$, моль/кгил и моль/л	Примечание
0	τ_0	0	0	0	0	...
20	τ_1
40	τ_2
	τ_3 и т.д.	

- не будет прояснен характер кинетической кривой $C_{\text{газа}}=f(\tau)$;
- будет продолжаться поглощение газа;
- не будет выполнено иное (иные) условия, указанные (определенные) в задании на конкретный эксперимент.

Полученные при этом значения ΔV_i с фиксацией времени их достижения одновременно заносить в табл. 3.

4. В начале и в конце эксперимента измерить атмосферное давление и температуру на рабочем месте, и если измеряемые величины родственных показателей окажутся близкими, то взять их усредненные значения для расчета В том случае, если либо давление, либо температура (что гораздо менее вероятно) по ходу эксперимента изменяется очень сильно и динамика такого изменения будет упущена, то сделанный опыт следует считать ориентировочным и в дальнейшем подлежит выполнению вновь. Тем не менее, его следует полностью обсчитать и обработать по всем пунктам программы.

5. По завершении всей программы эксперимента выключить насос Патрикеева, отсоединить реактор от газометрической установки и содержимое реактора вылить в предварительно подготовленную емкость, реактор вымыть, высушить и поместить на свое место в системе.

Отсоединить ловушки легко летучих компонентов (между запорным краном (8) и выходом из обратного холодильника – конденсатора) и поступить с их содержимым в соответствии с дополнительной инструкцией.

Газовые магистрали системы промыть воздухом, как это указано в разделе подготовки к работе. Привести рабочее место и мес-

та общего пользования в полный порядок и приступить к обработке результатов.

Обработка результатов выполненного эксперимента

1. Перевести измеренные ΔV_i в концентрации поглощенного или выделившегося газа, для чего заполнить все расчетные столбцы соответствующей таблицы записи экспериментальных данных.

2. Построить кинетические кривые $C_{\text{газа}}=f(\tau)$ и выявить специфические особенности этих кривых (монотонность убывания или возрастания кривой в целом или ее частей, наличие индукционного периода, точек перегиба, ступеней, иного типа периода(ов) развития и т.д.). На основе проделанного анализа выбрать методы обработки кинетической кривой, получения анаморфоз, нахождения численных значений кинетических характеристик и т.д.

3. Провести основательную обработку кинетической кривой, попытаться найти структуру кинетического уравнения и численных значений входящего в него параметров.

4. Оформить отчет по выполненной работе.

Содержание

	стр.
Лабораторная работа №1. Волюмометрическое изучение кинетики химического процесса, протекающего с выделением газообразных продуктов	4
Лабораторная работа №2. Исследование кинетики химического процесса, протекающего с поглощением газообразного вещества через зеркало поверхности жидкой фазы	8
Лабораторная работа №3. Исследование кинетики химического процесса, протекающего с поглощением газообразного вещества в процессе барботажа газовой фазы системы	11