

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра

«Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему: Каталитическая очистка реакционных газов на производстве капролактама

Обучающийся

А.С. Кудашова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент И. В. Цветкова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2022

Аннотация

Бакалаврскую работу выполнила: Кудашова А.С.

Тема работы: «Каталитическая очистка реакционных газов на производстве капролактама».

Научный руководитель: к.х.н., доцент И. В. Цветкова.

Бакалаврская работа изложена на 48 страницах, 10 таблиц, 10 рисунков. В теоретической части рассмотрена каталитическая очистка сбросных газов производства капролактама, так же проведен расчет потребности катализатора для загрузки в реактор и проведен патентный поиск. В расчетной части проведен расчет материального баланса реактора каталитической очистки. В экспериментальной части был проведен выбор катализатора.

В приложении представлены следующие методики:

- методика измерений объемной доли оксида углерода, диоксида углерода смеси методом реакционной хроматографии; - методика измерений массовой концентрации бензола, циклогексана и оксида углерода в технологических газах методом газовой хроматографии; - методика измерений массовой концентрации бензола, циклогексана и оксида углерода методом газовой хроматографии.

Цель бакалаврской работы: является оптимизация работы установки каталитической очистки сбросных газов производства капролактама на максимальных нагрузках.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- подбор и установление оптимального технологического режима для наиболее эффективной работы установки на максимальных нагрузках.

- оценка активности катализатора по исследуемым параметрам работы установки.

- сравнительный анализ работы работающего в настоящее время катализатора с ранее используемыми.

Содержание

Введение.....	4
1 Теоретическая часть.....	5
1.1 Каталитическая очистка сбросных газов производства капролактама.....	5
1.2 Расчет потребности катализатора для загрузки в реактор каталитической очистки.....	8
1.3 Подготовка катализатора к пуску.....	10
1.4 Сырье и продукты каталитического процесса.....	11
1.5 Описание технологической схемы каталитической очистки сбросных газов.....	14
1.6 Патентный поиск.....	20
2 Расчетная часть.....	24
2.1 Расчет материального баланса реактора каталитической очистки..	24
3 Экспериментальная часть.....	28
3.1 Выбор катализатора.....	28
3.2 Задачи и методы их выполнения.....	36
3.3 Первый этап исследования.....	38
3.4 Второй этап исследования.....	42
Заключение.....	46
Список используемой литературы и используемых источников.....	47
Приложение А Методика измерений объемной доли оксида углерода, диоксида углерода смеси методом реакционной хроматографии.....	50
Приложение Б Методика измерений массовой концентрации бензола, циклогексана и оксида углерода в технологических газах методом газовой хроматографии.....	58
Приложение В Методика измерений массовой концентрации бензола, циклогексана и оксида углерода методом газовой хроматографии.....	67

Введение

«Охрана окружающей среды является одной из основных проблем, решение которых находится в центре внимания многих специалистов, как в нашей стране, так и за рубежом. В ходе исследований возникают новые задачи по устранению причин загрязнения, разработке способов удаления вредных примесей и созданию очистных установок» [1]. Современная промышленность перестраивается на каталитические процессы как более экспрессные, и простые по техническому осуществлению. «К числу вредных примесей, выбрасываемых в большом количестве, относятся оксид углерода и органические соединения» [2]. Анализ и оценка возможных методов очистки подобных газовых выбросов показывают, что наибольшее распространение для этих целей получил метод каталитического дожигания промышленных отходящих газов [3]. Для проведения такого процесса с высокой скоростью необходимо применение активных катализаторов, обеспечивающих в относительно узком диапазоне температур совместное окисление всех горючих компонентов при больших объемных скоростях газового потока, поскольку объем производственных выбросов, как правило, составляет десятки тысяч кубометров в час.

Целью данной работы является оптимизация работы установки каталитической очистки сбросных газов производства капролактама на максимальных нагрузках.

Задачи работы:

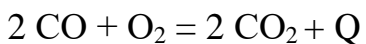
- подбор и установление оптимального технологического режима для наиболее эффективной работы установки на максимальных нагрузках;
- оценка активности катализатора по исследуемым параметрам работы установки;
- сравнительный анализ работы работающего в настоящее время катализатора с ранее используемыми.

1 Теоретическая часть

1.1 Каталитическая очистка сбросных газов производства капролактама

Химизм процесса и принцип работы установки

Установка предназначена для очистки газовых выбросов от паров циклогексана и окиси углерода. Процесс основан на каталитическом окислении данных примесей кислородом воздуха, до двуокиси углерода и воды:



В сбросных газах стадии окисления содержится кислород (не более 3%об.), но его недостаточно для проведения реакции каталитического окисления примесей и недостающее количество подается с технологическим воздухом. Производительность установки по очищенному газу 12000-15000м³/ч. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 1 [9].

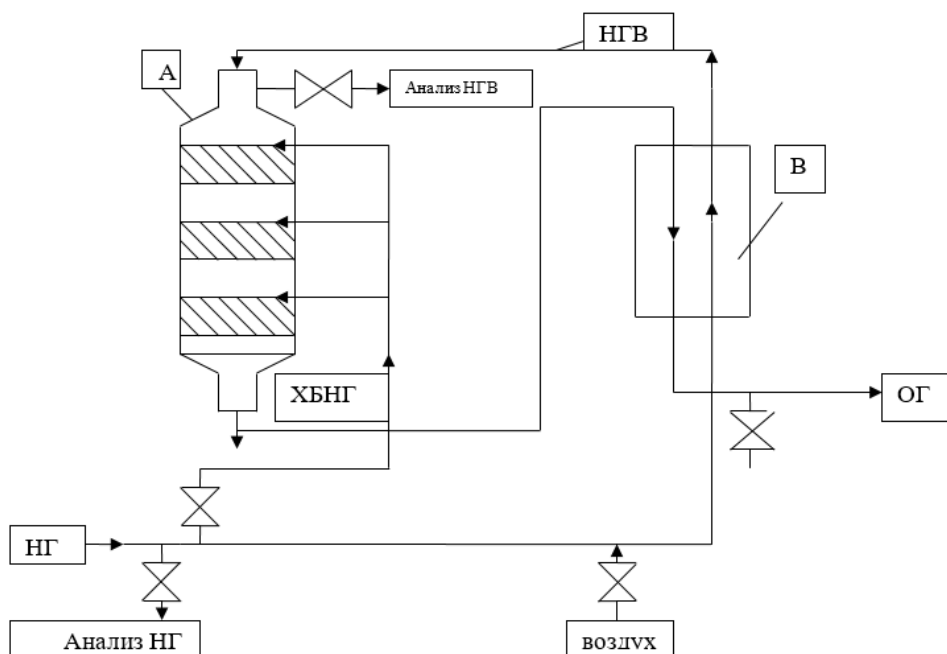


Рисунок 1. Принципиальная схема установки.

А- реактор каталитической очистки;

В – теплообменник – рекуператор;

НГ – неочищенный газ;

ОГ – очищенный газ;

ХБНГ – холодный байпас неочищенного газа без воздуха;

НГВ – неочищенный газ в смеси с воздухом.

Установка каталитической очистки газов расположена на открытой площадке.

Процесс проводится в реакторе с трехслойным размещением катализатора. «Катализатор – это вещество, которое используется для ускорения химической реакции, но не расходуется в ходе реакции.

Катализ — это процесс увеличения скорости химической реакции путем добавления химического вещества, известного как катализатор» [28].

Сжигание природного газа на установке осуществляется только в первоначальный период пуска для разогрева всей системы до требуемых температур.

В качестве теплоносителя, получаемого при сжигании природного газа, используется технологический воздух, который подается в подогреватель. В дальнейшем температурный режим процесса поддерживается за счет тепла, выделяющегося при очистке поступающих из основного производства выбросов от токсических компонентов, то есть процесс протекает автотермически.

Сбросные газы подаются на установку через подогреватель рекуператор, где они подогреваются за счет тепла очищенного газа, выходящего из реактора каталитической очистки.

«Для снижения экзотермического эффекта реакции на всех трех полках предусмотрена подача неочищенного газа, минуя подогреватель-рекуператор, именуемая холодным байпасом неочищенного газа. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 1» [9].

Катализаторы каталитической очистки сбросных газов производства капролактама. Низкотемпературные катализаторы

«К низкотемпературным катализаторам относятся катализаторы, работающие в диапазоне температур 240-280⁰С. Основным активным компонентом данных катализаторов является медь» Степень конверсии по циклогексану у них составляет 97 %; по оксиду углерода 98 %.

К достоинствам данных катализаторов можно отнести их дешевизну и легкую доступность. К недостаткам короткий срок эксплуатации и отсутствие возможности работы в автотермичном режиме, когда установка работает за счет тепла, выделяемого реакциями окисления оксида углерода и циклогексана. То есть установка, работающая на низкотемпературных катализаторах, нуждается в постоянном подогреве [20].

Высокотемпературные катализаторы

К высокотемпературным катализаторам относятся катализаторы, работающие в диапазоне температур 470-510⁰С. Основным активным компонентом здесь являются благородные металлы - платина или палладий, нанесенные на термостойкий носитель оксид алюминия. Степень конверсии по циклогексану у них составляет 98% и выше; по оксиду углерода 99% и выше.

К достоинствам данного катализатора относятся долгий срок службы, высокая степень конверсии по циклогексану и оксиду углерода, способность установки работать в автотермичном режиме, когда, подогрев установки обеспечивается за счет тепла реакций окисления циклогексана и оксида углерода. Основным недостатком катализатора является его высокая стоимость [4].

1.2 Расчет потребности катализатора для загрузки в реактор каталитической очистки

Реактор каталитической очистки представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, полочного типа, с объемом 38м³.

Катализатор расположен на трех полках по высоте реактора рисунка 5.

Высота слоя катализатора не более 0,5 м.

Увеличение активности катализатора возможно за счет повышения температуры в пределах нормы. Схема реактора каталитической очистки представлена на рисунке 2.

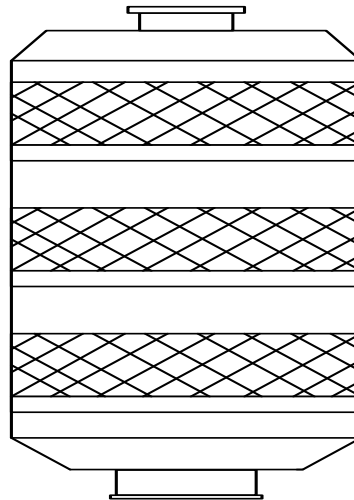


Рисунок 2. Реактор каталитической очистки

Диаметр полки составляет 3м.

Высота слоя катализатора на полке не более 0,5 м.

Тогда объем катализатора необходимого для загрузки одной полки можно вычислить как объем цилиндра, который равняется:

$$V = h \times s \quad \dots\dots \quad (1)$$

где, $h_{\text{цилиндра}}$ – высота слоя катализатора на полке, м;

$S_{\text{основания}}$ – площадь основания, м².

$$S = d^2 \times \pi/4 \quad (2)$$

d – диаметр полки, м.

$$S_{\text{осн.}} = \frac{d^2 * \pi}{4} = \frac{3^2 * 3,14}{4} \sim 7,065 \text{ м}^2 \quad (3)$$

$$V_{\text{цилиндра}} = h_{\text{цилиндра}} * S_{\text{основания}} = 0,5 * 7,065 = 3,5 \text{ м}^3 \quad (4)$$

Учитывая то, что катализатор на первой полке будет разбавляться равным ему по массе, и размеру инертным разбавителем имеем:

$$3,5 / 2 = 1,75 \text{ м}^3$$

Таким образом, для загрузки первой полки потребуется $1,75 \text{ м}^3$ катализатора и $1,75 \text{ м}^3$ разбавителя.

Рассчитываем общий объем катализатора необходимый для загрузок трех полок.

$$1,75 + 3,5 + 3,5 = 8,75 \text{ м}^3.$$

Для загрузки реактора требуется $8,75 \text{ м}^3$ катализатора и $1,75 \text{ м}^3$ разбавителя.

Зная объем требуемого для загрузки катализатора и разбавителя, а также насыпную плотность, катализатор и разбавитель имеют одну насыпную плотность.

Определяем массу катализатора и разбавителя для загрузки реактора каталитической очистки. Насыпная плотность показывает вес катализатора в определенном объеме и измеряется в единицах - кг/дм³.

«Насыпную плотность определяли методом утряски по ТУ 2178-060-46693103-2011 Катализатор очистки промышленных газовых выбросов АНХП» [10] и она составила: $\rho_{\text{нас.}} = 0,8 \text{ т / м}^3$

Масса катализатора для загрузки реактора равна:

$$m = V * \rho_{\text{нас.}}, \quad (5)$$

где, $V_{\text{катализатора}}$ – объем катализатора загруженного в реактор, м³;

Насыпная плотность катализатора, определенная по ТУ 2178-060-46693103-2011

$$m = V * \rho_{\text{нас}} = 8,75 * 0,8 \sim 7\text{т}$$

Также рассчитываем массу разбавителя: $1,75 * 0,8 \sim 1,4\text{т}$

То есть для загрузки в реактор каталитической очистки потребуется 7 тонн катализатора АНХП и 1,4 тонны инертного разбавителя, представляющего собой носитель для катализатора АНХП.

1.3 Подготовка катализатора к пуску

В виду того, что носителем катализатора является оксид алюминия, кроме того, он используется в качестве разбавителя катализатора для снижения экзотермического эффекта реакции, необходимо учитывать его гигроскопичность. Влага, содержащаяся в порах оксида алюминия при нагреве его в период пуска, начнет испаряться с увеличением объема, что приведет к разрушению катализатора и разбавителя [6]. Поэтому перед пуском катализатора в работу необходимо в обязательном порядке осуществлять процедуру осушки катализатора. График подъема температуры при осушке катализатора представлен на рисунке 3.

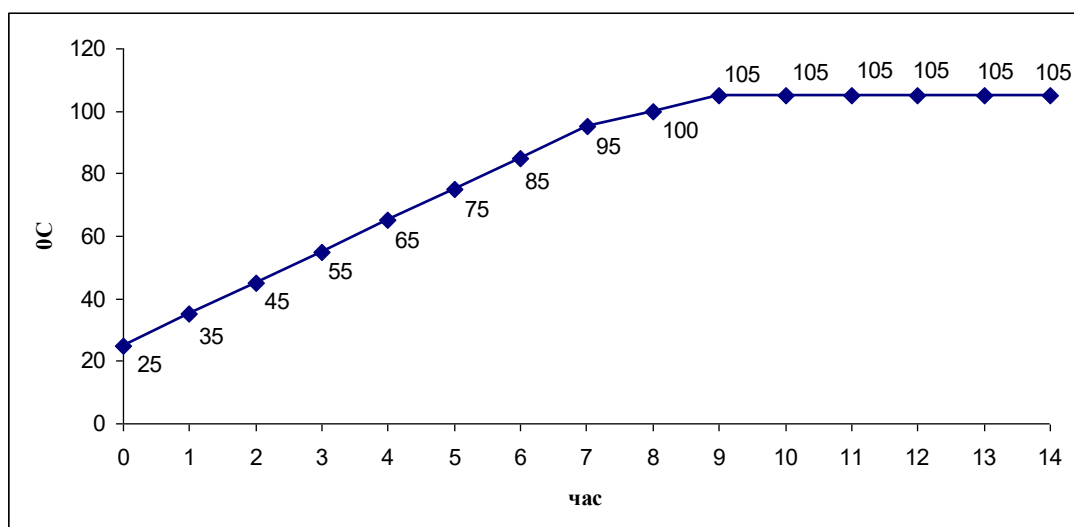


Рисунок 3. График подъема температуры при осушке катализатора.

За отправную точку берется температура катализатора перед началом процедуры осушки. Далее в реактор подается азот через подогреватель и начинается подъем температуры со скоростью не более 10°C в час, при достижении температуры 105°C подъем температуры прекращается. Температура фиксируется на 105°C и продолжается прогрев на заданной температуре в течении 5-6 часов, необходимый для удаления влаги. После завершения процедуры осушки осуществляется пуск установки согласно технологическому регламенту и инструкциям по рабочим местам [5].

1.4 Сырье и продукты каталитического процесса

На установке каталитической очистки очищаются сбросные газы производства капролактама.

В состав сбросных газов входят – кислород, оксид углерода, диоксид углерода, циклогексан, азот.

Азот.

Химическая формула N_2 . Азот – инертный газ без цвета, запаха, вкуса. Азот не токсичен, взрывобезопасен, не горит и не поддерживает горение. В воздухе содержится 78% объемных азота. По классу опасности, по степени воздействия на организм не категоризируется. Накопление газообразного азота в воздухе производственных помещений вызывает явление кислородной недостаточности и удушья. При высоких концентрациях азота в воздухе (снижение содержания кислорода менее 19-18% объемных) наступает мгновенная потеря сознания, в тяжелых случаях – смерть.

Кислород.

Химическая формула O_2 . Кислород – бесцветный газ, без запаха и вкуса. Температура кипения при атмосферном давлении – 183°C . Кислород негорюч и взрывобезопасен, однако, является сильным окислителем, резко увеличивает способность других материалов к горению, химически активен, соединяется с

большинством элементов, с горючими газами образует взрывчатые смеси. Масло в атмосфере кислорода самовозгорается.

«Накопление кислорода в воздухе производственных помещений создает опасность возникновения пожаров. После пребывания в воздушной среде, обогащенной кислородом, не разрешается курить, использовать открытый огонь и приближаться к огню» [26].

Одежда должна быть проветрена в течение 30 минут. Кислород не токсичен. По воздействию на организм не классифицируется, однако длительное пребывание в воздушной среде с содержанием кислорода 70-80% объемных и выше, может вызвать чувство стеснения в груди, снижение жизненной емкости легких, учащение сердцебиения [7].

Водород.

Химическая формула H_2 . Водород – бесцветный газ без запаха и вкуса. Водород не токсичен. При высоком давлении оказывает наркотическое действие, может вызвать удушье. По классу опасности, степени воздействия на организм не категоризируется. Водород горючий газ, взрывоопасен. Температура самовоспламенения $+510^{\circ}C$. С воздухом и кислородом образует взрывоопасную смесь. Пределы взрываемости с воздухом 4-75% объемных, с кислородом – 4,1-96% объемных.

Диоксид углерода.

Химическая формула CO_2 . Диоксид углерода (углекислый газ) – газ без цвета и запаха. Диоксид углерода пожаровзрывобезопасен. ПДК (предельно допустимая концентрация) в воздухе рабочей зоны не установлена. Опасность диоксида углерода для человека обусловлена возможностью скапливаться в слабопроветриваемых помещениях, емкостном оборудовании, колодцах, приямокках, туннелях, заниженных местах, так как он в 1,5 раза тяжелее воздуха. При этом снижается объемная доля кислорода в воздухе, что может вызвать явление кислородной недостаточности и удушья.

Оксид углерода.

Химическая формула СО. Оксид углерода – бесцветный газ без запаха и вкуса, пожаровыворопасен, горит синим пламенем до образования диоксида углерода с выделением тепла. Пределы взрываемости оксида углерода в смеси с воздухом 12,5-75,0% объемных. ПДК в воздухе рабочей зоны производственных помещений 20 мг/м³. Относится к 4 классу опасности по степени воздействия на организм человека. При вдыхании воздуха с содержанием СО выше ПДК наблюдается боль во лбу и висках, головокружение, шум в ушах, покраснение кожи лица, чувство слабости. При высоких концентрациях СО во вдыхаемом воздухе – сильная головная боль, тошнота, рвота. При длительном нахождении в загазованной зоне у человека наблюдается неясное сознание, слабость в ногах, может наступить потеря сознания.

Циклогексан.

Химическая формула С₆Н₆.

«Циклогексан – бесцветная, прозрачная легкоподвижная жидкость со специфическим запахом. Циклогексан – легковоспламеняющееся вещество. Температура вспышки – 18⁰С, температура самовоспламенения +260⁰С. Пары циклогексана взрыворопасны. Пределы взрываемости паров циклогексана в смеси с воздухом 1,2-10,6% объемных. Циклогексан токсичен. ПДК циклогексана в воздухе рабочей зоны производственных помещений 80 мг/м³. По степени воздействия на организм циклогексан относится к 4 классу опасности. Вдыхание высоких концентраций циклогексана приводит к заболеванию центральной нервной системы, оказывает на организм наркотическое действие. При отравлении возможны судороги» [27].

При воздействии циклогексана на кожу оказывает раздражающее действие, вызывает покраснение, сухость кожи, в тяжелых случаях может вызвать отечность. При попадании на слизистые вызывает раздражение, жжение [7].

1.5 Описание технологической схемы каталитической очистки сбросных газов

Сбросные газы из отделения окисления циклогексана корпус 705 блоков А и Б, колонн поз. К-232 А и Б, и колонны поз. К-238, объединяются в общий коллектор и могут поступать: или на свечу (корп.725) или на установку очистки сбросных газов (корп. 730).

В нижних точках трубопровода сбросных газов, в корпусе 705, предусмотрены дренажные линии для отвода жидкой фазы, унесенной вместе с сбросными газами. На входе в корпус 730 в конструкции трубопровода сбросных газов, предусмотрен расширитель поз.4 для улавливания жидкой фазы. Уровень в сборнике улавливателе поз.4 измеряется по датчику поз. LIRAh1-2, регистрируется и сигнализируется на ЦПУ. Жидкая фаза по мере накопления выводится в дренажную емкость поз. Е-502 [18].

Неочищенные сбросные газы (далее по тексту НСГ) из отделения окисления циклогексана (корп.705), после абсорбции, в количестве до 12000 м³/ч, при температуре 15-20 °С и давлением не более 0,065 Мпа (0,65 кгс/см²), через отсекатели дистанционного управления I, II НCV-301 и НCV-303, проходят огнепреградитель поз.1, смешиваются с технологическим воздухом, в случае его подачи и поступают в межтрубное пространство рекуператора поз.2, где нагревается до температуры 200-250 °С за счет тепла очищенных сбросных газов, поступающих в трубное пространство рекуператора поз.2, далее НСГ поступают в реактор поз.3 [8].

В пусковой период для достижения необходимой температуры начала реакции каталитического окисления, производится подогрев сбросных газов за счет смешения их с дымовыми газами, образующимися в подогревателе поз.7 при сжигании природного газа.

Подогреватель поз.7 представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат со встроенной горелкой со струйно-стабилизирующим принципом смесеобразования.

Природный газ на установку очистки (корпус 730) поступает с давлением 1,2 МПа (12,0 кгс/см²) по межцеховому трубопроводу из цеха №11, дросселируется до давления не более 0,25 МПа (2,5 кгс/см²) и поступает через клапан – отсекающий поз. FSV-105 и регулирующий клапан поз. HCV-105 в горелку подогревателя поз.7.

При повышении концентрации метана на наружной установке корпуса 730 более 20% НКПВ, автоматически закрывает электрозадвижка поз. QIRSAH-1, на входе трубопровода природного газа в корпусе 730 от МЦК.

Давление в трубопроводе природного газа на входе в корпус 730 измеряется датчиком поз. PRAh-1, регистрируется и сигнализируется на ЦПУ. Давление природного газа перед подогревателем поз. 7 измеряется по месту манометром поз.PI-4. Расход природного газа до 50 м³/ч измеряется диафрагмой поз. FQR.

Розжиг горелки осуществляется по месту при помощи запальной горелки ЭИВ-01 (ЗЗУ) или горящим запальником вручную через лючок подогревателя поз.7 для ввода запальника. Для визуального наблюдения за пламенем горелки на корпусе подогревателя имеется смотровое стекло. Предусмотрен сигнализатор погасания пламени поз.BSA-4, сигнализация с которого выведена на ЦПУ [18].

Для безопасности работы подогревателя поз.7 предусмотрена блокировка по закрытию отсекающего поз. FSV-105 на линии природного газа к горелке при:

- повышении температуры дымовых газов поз. TRCSAh-105, после подогревателя поз.7 не более 500 °С;

- погасании пламени горелки, сигнальный прибор поз.BSA-4;

- понижение [$P_{\text{мин}} = 0,0015 \text{ МПа (0,015 кгс/см}^2\text{)}$] или повышение [$P_{\text{мах.}} = 0,009 \text{ МПа } 0,09 \text{ кгс/см}^2\text{}$] давление природного газа поз. TRCSAhI-202 перед горелкой;

- понижение перепада давления (поз. PDRSAI-202) на горелке: $DP_{\text{мин}} = 0,003 \text{ МПа (0,03 кгс/см}^2\text{)}$

Для предотвращения разрушения, аппараты снабжены взрывными предохранительными мембранами.

Необходимое количество воздуха для работы горелки, поддерживается подачей его через регулирующий клапан поз. TCV-105 от турбокомпрессора поз. В-5. При работе с использованием технологического воздуха из коллектора цеха №10 с давлением 0,4-0,6 МПа (4,0-6,0 кгс/см²), он дросселируется через механический регулятор давления поз. PCV-10 до давления не менее 0,02 МПа (0,2 кгс/см²) [11].

В отдельно стоящем укрытии (корп.730а) установлен воздушный турбокомпрессор поз. В-5 производительность 1 м³/с. Рабочее давление на нагнетании турбокомпрессора 0,3-0,4 кгс/см² (0,03-0,04 МПа) замеряется прибором поз. PIR-5 (в пределах 0-0,16 МПа). Для обеспечения стабильности работы турбокомпрессора предусмотрен сброс воздуха нагнетания на свечу. На ЦПУ имеется световая и звуковая сигнализация о работе электропривода турбокомпрессора поз. МА-5. Контроль за температурой подшипников турбокомпрессора осуществляется с помощью приборов поз. TIRSAh -5А и TIRSAh-5Б [20]. При достижении температуры любого подшипника блокировочного значения-80°С срабатывает сигнализация «Максимальная температура подшипников воздухоудувки» на ЦПУ и турбокомпрессор останавливается. В аварийных случаях, предусмотрена остановка турбокомпрессора с ЦПУ (щит №30).

Расход воздуха в подогреватель не более 12000 м³/ч замеряется диафрагмой поз. FQR-5. Давление воздуха до механического редуктора поз. PCV-10 замеряется прибором по месту поз. PI-9, а перед подогревателем поз.7, замеряется прибором по месту прибором поз. PRAI-205.

После розжига горелки слой катализатора в реакторе поз.3 разогревается до температуры 150-200 °С дымовыми газами подогревателя поз.7, после чего производится прием сбросных газов стадии окисления. При работе блоков «А», «Б» и колонны поз. К-238 перевод сбросных газов в корп. 730 производится поочередно.

При содержании циклогексана и окиси углерода в сбросных газах отделения окисления, достаточном для обеспечения автотермического режима установки очистки, горелка подогревателя поз.7 не используется. Воздух, необходимый для поддержания рабочих концентраций кислорода в смеси газов на входе и выходе из реактора поз.3, подается по линии технологического воздуха от турбокомпрессора поз. В-5 или межцехового трубопровода цеха №10. Давление воздуха замеряется по месту прибором поз. PI-5/1,2 [12].

Расход воздуха из трубопровода цеха №10 замеряется диафрагмой поз.FQR-302 и регулируется клапаном поз.TCV-108 с коррекцией по температуре поз. TIRC-108, в верхней части реактора поз.3.

Расход воздуха от турбокомпрессора поз. В-5 замеряется расходомером поз.FQR-5. Регулирование температуры в верхнем слое катализатора осуществляется с помощью регулирующего клапана поз. TCV-105.

Вводимое количество воздуха должно составлять $35 \div 80 \text{ м}^3$ на 1000 м^3 неочищенного сбросного газа, в зависимости от концентрации СО и органики (ЦГ). В реакторе поз.3 происходит процесс каталитического окисления циклогексана и окиси углерода, содержащихся в НСГ стадии окисления.

Реактор представляет собой: Вертикальный цилиндрический аппарат, полочного типа, с объемом 14 м^3 .

Катализатор расположен на трех полках по высоте реактора, высота каждого слоя не более 500 мм.

Увеличение активности катализатора возможно за счет повышения температуры в пределах нормы.

Температурный режим в реакторе, регулируется автоматически:

- температура поз. TIRC-108, в верхнем слое катализатора регулируется подачей неочищенных сбросных газов по «байпасу» минуя рекуператор поз.2, клапаном поз.TCV-108 при работе на технологическом воздухе из цеха №10 и клапаном поз.TCV-105 при работе на технологическом воздухе от турбокомпрессора поз.В-5.

- температура поз. TIRC-109, в среднем слое катализатора, регулируется подачей холодного потока сбросных газов, минуя рекуператор поз.2, через дроссельный клапан поз. TCV-109, который, установлен, на линии подачи сбросных газов в реактор, между средним и верхним слоем катализатора.

Температура поз. TIRC - 110, в нижнем слое катализатора, регулируется подачей холодного потока сбросных газов, минуя рекуператор поз. 2, через дроссельный клапан поз. V - 110, который установлен на линии подачи сбросных газов в реактор, между средним и нижним слоем катализатора.

Температура поз. TIRCAN-106, на выходе из реактора, регулируется подачей сбросных газов, минуя рекуператор поз.2, через дроссельный клапан поз. TCV-106, который установлен на линии подачи сбросных газов в реактор.

Перед подачей НСГ, для поддержания автотермического режима необходимо подать технологический воздух, плавно открывая задвижку на линии от клапана поз. TCV-105 в линию НСГ на входе в рекуператор поз.2. При этом необходимо обеспечить контроль за горением пламени в подогревателе и при необходимости увеличить подачу воздуха. В случае использования технологического воздуха из трубопровода цеха №10, подать его через клапан поз. TCV-108. После вывода установки сбросных газов на нормальный технологический режим и при содержании циклогексана и окиси углерода в сбросных газах окисления и подачи воздуха достаточного для обеспечения автотермического режима установки, подача природного газа на подогреватель поз.7 прекращается. При необходимости, по указанию старшего мастера смены, отключающаяся арматура на входе закрывается, линия продувается. На линии природного газа выставляются заглушки. Воздух в подогреватель поз.7 перекрывается арматурой или закрывается заслонка на линии дымовых газов от подогревателя в реактор поз.3 и полностью открыть задвижку на линии от клапана поз. TCV-105 в линию НСГ на входе в рекуператор поз. 2 [18].

Перевод сбросных газов окисления в корпус 730 производится дистанционно с ЦПУ, клапанами поз. I, II НСУ-301 и НСУ-303, а на высотную выхлопную трубу корп.725 клапанами поз. I, II НСУ-302 и НСУ-304.

Очищенный газ после реактора поз.3, с температурой до 500°С (прибор поз. ТI-2), поступает в рекуператор поз.2, где охлаждается до температуры не более 290 °С (прибор поз.ТI-105), потоком неочищенных сбросных газов, и сбрасывается в атмосферу. При нагрузках по НСГ -4000÷5000 м³/ч (при работе одного блока окисления), и подачи воздуха 150÷300 м³/ч, холодные байпасы на верхний, средний и нижний слой катализатора, должны быть закрыты.

При снижении активности катализатора или понижении температуры в верхнем слое катализатора ниже 480°С необходимо использовать дополнительный подогрев дымовыми газами от подогревателя поз.7.

1.6 Патентный поиск

Был проведен патентный поиск катализаторов для очистки газов за период с 1972 года по 2019г. Результаты поиска представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Патентный поиск катализаторов

Объект исследования	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс	Автор, заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, дата публикации	Название изобретения, цель и сущность изобретения.
Катализатор для очистки газа	РФ Пат. 432704 СССР: МПК В01J23/86(2000-01)/B01D53/02(2000-01-01)/№1862899	Франко Буономо, Витторио Фатторе, Джианфранко Заноли Бруно Нотари заявл. 01.09.1972: Опубликовано: 15.06.1974	«Изобретение относится к способам приготовления катализатора для очистки газа от окиси углерода, углеводородов, окислов азота, например, выхлопного газа двигателей внутреннего сгорания. Известен способ приготовления катализатора путем смешения водных растворов соединений каталитически активных металлов, включающих медь, кобальт или никель, выпаривания, сушки и прокаливания катализаторной массы. Катализатор, полученный известным способом, обладает недостаточно высокой активностью. С целью получения высокоактивного катализатора предложен способ, заключающийся в том, что смешивают водные растворы соединений никеля, кобальта, меди, марганца или хрома в соотношении, обеспечивающем получение катализатора следующей формулы $SiMn^x M^y Cu^z$, где Me - никель или кобальт, x - число от 1 до 2 включительно или нуль, когда Me - никель, а y и z отличны от нуля; y - число от 1 до 6 включительно или нуль, когда x и z отличны от нуля; z - число, превышающее 3, предпочтительно 3, или нуль, когда Me - кобальт, а l и g/ отличны от нуля; w - индекс при кислороде, соответствующий насыщению валентностей металлов, взятых в количествах, определенных индексами приведенной формулы, и прокаливают катализаторную массу при температуре от 500 до 800°C» [14], [25].
Катализатор для очистки газов от окиси углерода	РФ Пат. 1 121 032 СССР: МПК В01D53/86 В01D53/62 В01J23/86/ №3554085	Белоцерковский Гирш Маркович Рогаткин Михаил Васильевич Королева Евгения Борисовна Кондрашева Алеветина Львовна Полякова Надежда Александровна заявл. 27.12.1982: Опубликовано: 30.10.1984	«Изобретение принадлежит fс катализаторам для очистки газовых смесей от тока сичных примесей, в частности от окиси углерода, и может быть использовано для удаления ее из газовых технологических выбросов и выхлопных газов. Известен катализатор для очистки газов от окиси углерода, включающий палладий и рутений р. Недостатком такого катализатора является его высокая стоимость. Катализатор обеспечивает 0 5-.100%- ую степень очистки от окиси углерода при температуре 350 С и объемной скорости газового потока 23000ч Такой катализатор характеризуется недостаточной высокой активностью» [26]. Целью изобретения является повышение активности катализатора.

Продолжение таблицы 1

Объект исследования	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс	Автор, заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, дата публикации	Название изобретения, цель и сущность изобретения.
Катализатор для окисления монооксида углерода	РФ Пат. 1 685 509: МПК B01J23/883 B01D53/44 B01D53/86 B01D53/62/ №4745366	Али-Заде, Фируза Масуд Кызы, Марданова Нэлли Меджидовна Соргин Петр Михайлович, Тальшинский Рашид Мусаевич Меджидов Аждар Акбер Оглы Ризаев Рамиз Гасанович заявл. 08.08.1989: Опубликовано: 23.10.1991	Изобретение относится к катализаторам для очистки газоздушных смесей от токсичных примесей и, в частности, для окисления монооксида углерода как наиболее токсичной примеси выхлопных газов автомобилей, технологических выбросов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Целью изобретения является повышение активности катализатора за счет дополнительного содержания в нем оксида сурьмы при определенном соотношении компонентов [15].
Катализатор марки НТК-4 на основе неблагородных металлов - Cu, Cr, Zn	РФ Патент №2676642 МПК B01D53/72	Владелец патента: Общество с ограниченной ответственностью "Газпром трансгаз Краснодар" (RU) Автор: Ткаченко Игорь Григорьевич (RU) Начало действия: 2018.02.05 Публикация: 2019.01.09 Подача: 2018.02.05 Язык документа: Русский	Открытие связано с областью охраны окружающей среды и может быть использовано для очистки дымовых газов промышленных объектов, в которых присутствует выброс в атмосферу продуктов горения, в частности для улавливания из дымовых газов загрязняющих веществ, таких как NO _x , SO ₂ , CO, CO ₂ , и твердых частиц. В изобретении использован первым по ходу очищаемых газов фильтр из графитированного пористого материала, очищающий от механических примесей и восстанавливающий NO и SO ₂ , затем блок очистки от CO с послойной загрузкой адсорбентов, первый слой которого является цеолитом с размерами пор 4-5 ангстрем (например, типа NaA), второй слой является адсорбентом, состоящим из 50-60 мас.% диоксида марганца MnO ₂ , 20-40 мас.% оксида меди (II) CuO, связующего - остальное (например, гопкалит), затем блок абсорбции оксидов азота, углерода и серы. В качестве окислителя - перекись водорода [24].

Продолжение таблицы 1

Объект исследования	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс	Автор, заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, дата публикации	Название изобретения, цель и сущность изобретения.
Цементсодержащий катализатор	РФ Патент №2254162 МПК B01D53/72(2000-01-01), B01D53/86(2000-01-01), B01J23/84(2000-01-01).	Заявитель: Саблукова И.В. Владимиров С.С. Трофимов В.Н. Голосман Е.З. Нечуговский А.И. Обысов М.А. Тканова Л.И. заявл.25.09.2003: Опубликовано: 20.06.2005	Решение является способом очистки отходящих газов от углеводородов и возможно найти применение в нефтеперерабатывающей, нефтехимической и других отраслях промышленности [15]. Способ включает окисление кислородом воздуха при повышенной температуре в присутствии катализатора, при этом окисление проводят при температуре 270-280°С в присутствии цементсодержащего катализатора, характеризующегося следующим химическим составом, мас.-%: оксид меди (CuO) - 30-50; оксид цинка (ZnO) - 19-30; оксид марганца (Mn3O 4) - 0,5-16; талом - остальное. Изобретение позволяет повысить степень очистки отходящих газов от углеводородов.
Катализатор для очистки отходящих промышленных газов от примесей оксида углерода и углеводородов	РФ Патент №2531116	Заявитель Резниченко И.Д.; Патентообладатель ОАО "Ангарский завод катализаторов и органического синтеза"; №2013118517: заявл. 22.04.2013: Опубликовано: 20.10.2014, Бюл. № 1	«Собственность относится к производству катализаторов для очистки отходящих промышленных газов от примесей оксида углерода и углеводородов и может быть использовано в области химической, нефтехимической и газовой промышленности. Предложенный способ приготовления катализатора для очистки отходящих газов от оксида углерода и углеводородов включает нанесение на алюмооксидный носитель активных компонентов путем пропитки водными растворами соединений хрома, никеля и палладия с последующей сушкой и прокалкой. При этом используют предварительно прокаленный алюмооксидный носитель, имеющий следующие технические характеристики: коэффициент прочности 2,5-3,5 кг/мм, удельная поверхность 200-210 м2/г, общий объем пор 0,58-0,69 см3/г. Предложенный способ позволяет повысить механическую прочность и удельную поверхность катализатора, а также увеличить объемную скорость очищаемого газа до 20000 ч-1 при более высокой активности катализатора и увеличить срок его службы»[23], [15].

Вывод по разделу

Представленные патенты относятся к процессу очистки сбросных газов производства капролактама. Для применения на производственной площадке ПАО «КуйбышевАзот» требуется адаптация под существующие условия. В патенте за номером 6 катализатор изначально разрабатывался специально для процесса очистки сбросных газов производства капролактама и относится к производству катализаторов для очистки отходящих промышленных газов от примесей оксида углерода и углеводородов и может быть использовано в области химической, нефтехимической и газовой промышленности. Предложенный способ приготовления катализатора для очистки отходящих газов от оксида углерода и углеводородов включает нанесение на алюмооксидный носитель активных компонентов путем пропитки водными растворами соединений хрома, никеля и палладия с последующей сушкой и прокалкой.

В его разработке наряду с научно исследовательским центром «Ангарского завода катализаторов и органического синтеза» принимала научно исследовательская лаборатория капролактама- катализа ПАО «КуйбышевАзот», поэтому здесь была учтены все местные специфические условия производственной площадки ПАО «КуйбышевАзот». Исходя из этого, данный патент был внедрен на производстве капролактама первой очереди ПАО«КуйбышевАзот».

2 Расчетная часть

2.1 Расчет материального баланса реактора каталитической очистки

Исходные данные к материальному балансу [18]:

- Производительность по неочищенному газу – 15000 м³/ч.
- Окисление производится на катализаторе АНХП (Ангарский завод катализаторов и органического синтеза).

Конверсия по СО – 98%;

Конверсия по ЦГ – 90,6%

Состав сырья, % об:

Кислород – 2,7

Оксид углерода – 2,2

Диоксид углерода – 0,7

Циклогексан – 0,1

Азот – 94,3

Содержание в неочищенном газе кислорода:

$$15000 \text{ м}^3 - 100\%$$

$$X \text{ м}^3/\text{ч} - 2,7\%$$

$$x = \frac{15000 \times 2,7}{100} = 405 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}} = 578,57 \text{ кг/ч}$$

Количество молей кислорода в неочищенном газе:

$$405 \text{ м}^3/\text{ч} / 22,4 = 18,0803 \text{ кмоль}$$

Масса кислорода в неочищенном газе

$$18,08 \times 32 = 578,57 \text{ кг/ч}$$

Содержание в неочищенном газе оксид углерода:

$$15000 \text{ м}^3/\text{ч} - 100\%$$

$$X \text{ м}^3/\text{ч} - 2,2\%$$

$$x = \frac{15000 \times 2,2}{100} = 330 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}} = 412 \text{ кг/ч}$$

Количество молей оксида углерода в неочищенном газе:

$$330 \text{ м}^3/\text{ч} / 22,4 = 14,7321 \text{ кмоль}$$

Масса оксида углерода в неочищенном газе

$$14,73 * 28 = 412,5 \text{ кг/ч}$$

Содержание в неочищенном газе диоксида углерода:

$$15000 \text{ м}^3/\text{ч} - 100\%$$

$$X \text{ м}^3/\text{ч} - 0,7\%$$

$$X = \frac{15000 * 0,7}{100} = 105 \text{ м}^3/\text{ч} = 206,25 \text{ кг/ч}$$

Количество молей диоксида углерода в неочищенном газе:

$$105 \text{ м}^3/\text{ч} / 22,4 = 4,6875 \text{ кмоль}$$

Масса диоксида углерода в неочищенном газе

$$4,69 * 44 = 206,25 \text{ кг/ч}$$

Содержание в неочищенном газе циклогексана:

$$15000 \text{ м}^3/\text{ч} - 100\%$$

$$X \text{ м}^3/\text{ч} - 0,1\%$$

$$X = \frac{15000 * 0,1}{100} = 15 \text{ м}^3/\text{ч} = 56,25 \text{ кг/ч}$$

Количество молей циклогексана в неочищенном газе:

$$15 \text{ м}^3/\text{ч} / 22,4 = 0,6696 \text{ кмоль}$$

Масса циклогексана в неочищенном газе

$$0,67 * 84 = 56,25 \text{ кг/ч}$$

Содержание в неочищенном газе азота:

$$15000 \text{ м}^3/\text{ч} - 100\%$$

$$X \text{ м}^3/\text{ч} - 94,3\%$$

$$X = \frac{15000 * 94,3}{100} = 14145 \text{ м}^3/\text{ч} = 17681,25 \text{ кг/ч}$$

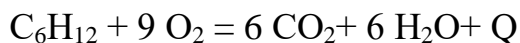
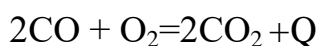
Количество молей азота в неочищенном газе:

$$14145 \text{ м}^3/\text{ч} / 22,4 = 631,4732 \text{ кмоль}$$

Масса азота в неочищенном газе

$$631,47 \cdot 28 = 17681,25 \text{ кг/ч}$$

Каталитическое окисление неочищенного газа протекает по следующим уравнениям реакций:



Исходя из того, что степень конверсии по оксиду углерода составляет – 98%, 2% оксида углерода не конвертировалось, тогда имеем:

$$14,7321 \text{ кмоль} \cdot 2\% = 0,2946 \text{ кмоль оксида углерода не прореагировало.}$$

$$0,295 \cdot 28 = 8,25 \text{ кг/час}$$

$$0,295 \cdot 22,4 = 6,6 \text{ м}^3/\text{час}$$

$$14,7321 \text{ кмоль} \cdot 98\% = 14,4375 \text{ кмоль оксида углерода прореагировало.}$$

Расчет количества диоксида углерода образовавшегося в результате окисления оксида углерода.

$$14,4375 \text{ кмоль диоксида углерода образовалось.}$$

$$14,4375 \text{ кмоль} \cdot 44 = 635,25 \text{ кг/час}$$

$$14,4375 \text{ кмоль} \cdot 22,4 = 323,4 \text{ м}^3/\text{час}$$

Расчет количества кислорода пошедшего на окисление оксида углерода.

$$14,4375 / 2 = 7,2187 \text{ кмоль кислорода израсходовалось на окисление}$$

$$7,2187 \cdot 32 = 231 \text{ кг/час}$$

$$7,2187 \cdot 22,4 = 161,7 \text{ м}^3/\text{час}$$

Исходя из того, что степень конверсии по циклогексану составляет – 90,6%, 9,4% циклогексана не конвертировалось, тогда имеем:

$$0,6696 \text{ кмоль} \cdot 9,4\% = 0,0629 \text{ кмоль циклогексана не прореагировало.}$$

$$0,0629 \cdot 84 = 5,29 \text{ кг/час}$$

$$0,0629 \cdot 22,4 = 1,4 \text{ м}^3/\text{час}$$

$$0,6696 \text{ кмоль} \cdot 90,6\% = 0,6067 \text{ кмоль циклогексана прореагировало.}$$

Расчет количества диоксида углерода образовавшегося в результате окисления циклогексана.

$$0,6067 \cdot 6 = 3,64 \text{ кмоль диоксида углерода образовалось.}$$

$$3,64 \text{ кмоль} \cdot 44 = 160,16 \text{ кг/час}$$

$$3,64 \text{ кмоль} * 22,4 = 81,5 \text{ м}^3/\text{час}$$

Расчет количества кислорода пошедшего на окисление циклогексана.

$$0,6067 * 9 = 5,46 \text{ кмоль кислорода израсходовалось на окисление}$$

$$5,46 * 32 = 174,72 \text{ кг/час} \quad 5,46 * 22,4 = 122,3 \text{ м}^3/\text{час}$$

Расчет количества воды, образовавшейся в результате окисления циклогексана.

$$0,6067 * 6 = 3,64 \text{ кмоль диоксида углерода образовалось.}$$

$$3,64 \text{ кмоль} * 18 = 65,52 \text{ кг/час} \quad 3,64 \text{ кмоль} * 22,4 = 81,5 \text{ м}^3/\text{час}$$

Количество CO_2 образовавшегося в результате окисления CO и ЦГ:

$$635,25 + 160,16 = 795,41 \text{ кг/час} \quad 323,4 + 81,5 = 404,9 \text{ м}^3/\text{час}$$

Количество кислорода, израсходованного на окисление CO и ЦГ:

$$231 + 174,72 = 405,72 \text{ кг/час} \quad 161,7 + 122,3 = 284 \text{ м}^3/\text{час}$$

Количество диоксида углерода в составе очищенного газа:

$$795,41 + 206,25 = 1001,66 \text{ кг/час} \quad 404,9 + 105 = 509,9 \text{ м}^3/\text{час}$$

Количество кислорода в составе очищенного газа:

$$405 - 284 = 121 \text{ м}^3/\text{час} \quad 578,57 - 405,72 = 172,82 \text{ кг/час}$$

Материальный баланс был рассчитан и представлен в таблице 2.

Таблица 2 - Материальный баланс установки каталитической очистки сбросных газов

Компоненты	Вход			Выход		
	Состав неочищенного газа, %об.	Количество газа		Состав очищенного газа, %об.	Количество газа	
		м ³ /час	кг/час		м ³ /час	кг/час
Кислород	2,7	405	578,57	0,82	121	172,85
Оксид углерода	2,2	330	412,50	0,04	6,6	8,25
Диоксид углерода	0,7	105	206,25	3,43	509,9	1001,66
Циклогексан (ЦГ)	0,1	15	56,25	0,01	1,4	5,29
Азот	94,3	14145	17681,25	95,15	14145	17681,25
Вода	-	-	-	0,55	81,5	65,52
Всего	100		18934,82	100		18934,82

3 Экспериментальная часть

3.1 Выбор катализатора

Изначально по проекту на «КуйбышевАзот» очистка сбросных газов стадии окисления цехов циклогексанона производства капролактама производилась на медных катализаторах НТК-4, КСО [11,12,13]. Технические характеристики и внешний вид катализатора описаны в таблицах 3 и 4 [13], [21].

Таблица 3 - Технические характеристики катализатора НТК-4

Внешний вид	Таблетки цилиндрической формы
Размеры гранул, мм диаметр	$5,0 \pm 0,5$
высота	$5,0 \pm 0,5$
Насыпная плотность, кг/дм ³	$1,5 \pm 0,15$
Механическая прочность – разрушающее усилие при раздавливании на торец, Мпа, не менее	$33,0 \pm 5,0$
Массовая доля меди в пересчете на CuO, %	$54,0 \pm 3,0$
Массовая доля хрома в пересчете на Cr ₂ O ₃ , %	$14,0 \pm 1,5$
Массовая доля цинка на ZnO, %	$11,0 \pm 1,5$

Таблица 4. Технические характеристики катализатора КСО

Внешний вид	Гранулы цилиндрической формы
Размеры гранул, мм диаметр	$5,0 \pm 2,0$
длина	$4,0 \pm 15,0$
Насыпная плотность, кг/дм ³	$1,2 \pm 0,2$
Механическая прочность – индекс прочности на раскалывание, кг/мм диаметра гранулы, не менее	1,0
Массовая доля меди в пересчете на CuO, %	$41,0 \pm 5,0$
Массовая доля цинка на ZnO, %	$28,0 \pm 5,0$

Катализаторы этого типа являются низкотемпературными и работают в диапазоне температур 240-280⁰С. Они имеют ряд достоинств и недостатков. К несомненным достоинствам можно отнести дешевизну и легкую доступность катализаторов, во времена СССР, когда данные катализаторы имели большое распространение, и использовались на многих предприятиях, их производили на всех катализаторных заводах, выпускающих катализаторы для азотной промышленности. В настоящее время их выпускают только на ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» г. Новомосковск.

Работа на данных катализаторах позволяла достигать степени конверсии по оксиду углерода до 98% по циклогексану до 97%, что обеспечивало нормативные выбросы по оксиду углерода и органике в частности по циклогексану на тот период времени. Основным недостатком данных катализаторов являлся их довольно короткий срок пробега, составляющий 6-8 месяцев [22]. Кроме того, при эксплуатации данных катализаторов не достигался полный режим автотермичности, то есть тепла, выделяемого реакцией не хватает для поддержания температуры процесса, поэтому необходимо постоянно подавать горячий воздух, на подогрев реактора. Неполный автотермичный режим приводит к дополнительному расходу природного газа.

Недостаточный срок службы из-за дезактивации катализатора происходил по следующим причинам. Для снижения выбросов до нормативных значений при больших нагрузках приходится повышать температуру процесса.

При повышении температуры процесса свыше 260⁰С меньшие кристаллы меди превращаются в более крупные кристаллические образования, то есть отдельные кристаллики мигрируют, скользят друг по другу и сливаются в более крупные агрегаты (латеральная подвижность переносных атомов).

Ниже на рисунках 4,5 представлены фотографии поверхности свежего и отработанного катализатора, выполненные под электронным микроскопом.

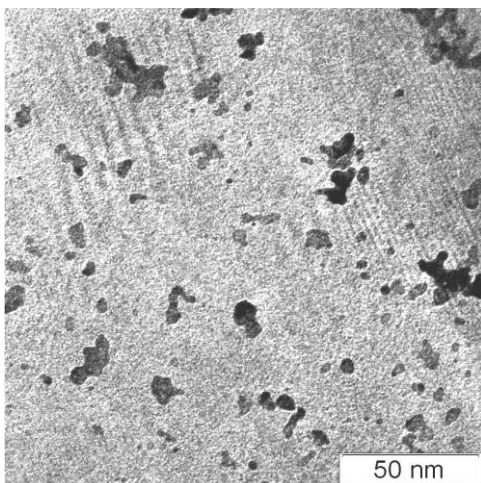


Рисунок 4.

Вид свежего катализатора

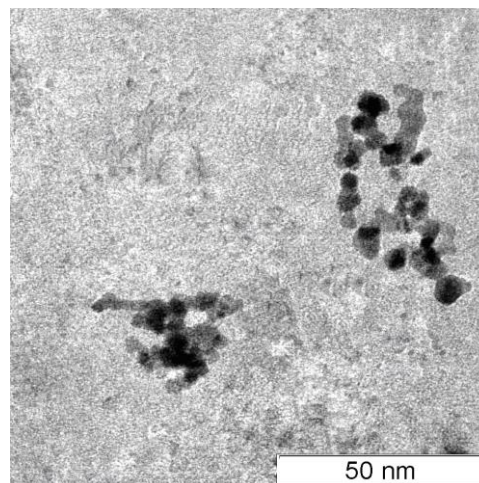


Рисунок 5.

Вид отработанного катализатора

На поверхности отработанного катализатора рис. 5 все спекается в сплошную массу (синтеринг) дезактивированного контакта, становящегося крупнокристаллическим. Это влечет за собой снижение величины поверхности и потерю активности.

Катализаторы с повышением температуры дают нарастающие до некоторого предела выходы, но обратное снижение температуры не дает ранее достигнутой величины, так как поверхность уже изменилась (температурная необратимость многих катализаторов). Особенно это относится к таким чувствительным катализаторам как медные в несколько меньшей степени к никелевым и кобальтовым. В свою очередь трудно восстанавливаемые окислы Al_2O_3 и алюмосиликаты, к перегревам мало чувствительны [14].

В виду недостатков медных катализаторов, заключающихся в небольшом сроке эксплуатации из-за недостаточной термостабильности и невозможности работы в полном автотермичном режиме. Было принято решение о использовании катализаторов на более термоустойчивых носителях (оксид алюминия) и содержащих в качестве активных компонентов драгоценные металлы.

Такие катализаторы являются высокотемпературными, температура процесса на них находится в диапазоне 470-510⁰С и полностью

поддерживается за счет выделения тепла реакции. То есть процесс является полностью автотермичным. Разогрев реактора дымовыми газами осуществляется только при пуске для зажигания реакции. При проработке решения перехода на высокотемпературные катализаторы за основу был взят опыт работы родственных предприятий.

ОАО «ГродноАзот» и Институт физико-органической химии (ИФХХ) Белорусской академии наук (НАНБ) разработали термостабильный никельхромпалладиевый (0,1% палладия) катализатор [18] для очистки сбросных газов в производстве капролактама.

Носитель γ - оксид алюминия удельной поверхностью $156\text{м}^2/\text{г}$. Лабораторные исследования показали, что по мере повышения температуры предварительного прокаливания на воздухе катализатор изменяет свою активность. Вначале она повышается и проходит через максимум в области $T_{\text{пр}}=700\text{-}800^\circ\text{C}$, а затем понижается. На это указывает ход зависимости температуры полного окисления СО от температуры предварительного прокаливания образцов (рисунок 6).

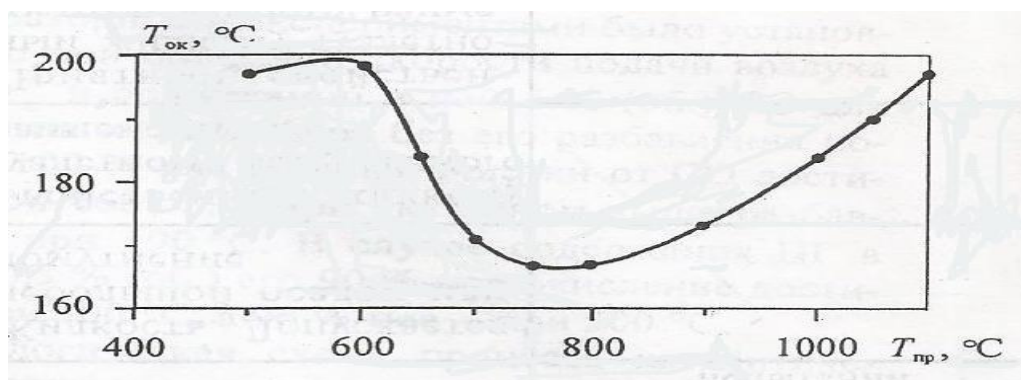


Рисунок 6 - Кривая зависимости температуры полного окисления СО от температуры предварительного прокаливания образцов

Следовательно, катализатор термоактивируется. Однако механическая прочность его вследствие структурных изменений носителя снижается.

Такой ход зависимости температуры полного окисления СО от температуры предварительного прокаливания, по-видимому, можно

объяснить тем, что при совместном нанесении оксидов никеля, хрома и палладия путем одноразовой пропитки носителя раствором солей указанных металлов, использованным при получении катализатора, имеет место равномерное распределение этих оксидов по поверхности и в объеме носителя. Во всяком случае, при выбранном нами рН раствора солей визуально было отмечено совершенно равномерное распределение активных компонентов по объему гранул носителя. Вследствие этого оксид палладия, в силу его значительно меньшего количества по сравнению с оксидами хрома и никеля, может быть покрыт соединениями последних, например, полихроматами и аморфными оксидами Ni и Cr.

В таком случае палладий, как наиболее активный компонент катализатора, оказывается менее доступным для адсорбции реагентов из газовой фазы, что, в свою очередь, обуславливает относительно более низкую активность катализатора после прокаливания его на воздухе при $T_{пр} = 400 \div 600^\circ\text{C}$. На весьма существенную роль палладия в этой композиции указывает и следующий экспериментальный факт: если содержание палладия в катализаторе уменьшить вдвое, сохранив содержание оксидов хрома и никеля (при полном соблюдении постоянства концентраций солей последних в пропиточном растворе), то температура полного окисления СО повышается после прокаливании при $700\text{-}800^\circ\text{C}$ на $20\text{-}30^\circ\text{C}$ [22].

Повышение температуры обработки вызывает разложение полихроматов и появление продуктов, в составе которых растет количество ионов Cr^{+6} , о чем свидетельствуют полосы поглощения $270\text{-}280$ и $360\text{-}370$ нм в спектрах диффузного отражения образцов. Интенсивность полос увеличивается с ростом температуры прокаливания до 1000°C . В этой же температурной области ($700\text{-}950^\circ\text{C}$) регистрируется высокая активность катализатора в окислении СО. Таким образом такой из причин повышения активности может быть появление в катализаторе ионов Cr^{+6} , обладающих как известно, высокой окисляющей способностью. По мере роста температуры обработки до 900°C в спектре появляется полоса поглощения $580\text{-}590$ нм,

которая указывает на внедрение ионов Cr^{+3} в решетку Al_2O_3 . По-видимому, в результате протекания указанных процессов, включая и структурную перестройку носителя, все большее количество палладия оказывается доступным для участия в процессе каталитического окисления СО. Постепенное снижение активности катализатора после термообработки при температурах выше 800°C связано, вероятно, с агрегированием части оксидов и соответствующим снижением их поверхности. Описанный выше катализатор был использован в ОАО «ГродноАзот» для очистки адсорбционных газов, образующихся при окислении циклогексана (ЦГ), вместо запроектированного медного катализатора НТК-4, у которого срок службы составлял не более одного года и термостойкость была не более 450°C [16].

Данный катализатор под маркой НХПК выпускался в России на Редкинском катализаторном заводе (Тверская область п. Редкино) [17] по ТУ республики Беларусь. [18] Ниже в таблице 3 представлены технические характеристики и внешний вид катализатора.

Таблица 5 - Технические характеристики катализатора марки НХПК

Внешний вид	Гранулы цилиндрической формы
Носитель	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$
Размеры гранул, мм	
диаметр	2,6 – 3,0
длина	3,0 – 7,0
Насыпная плотность, кг/дм ³	0,6 – 0,7
Удельная поверхность, м ² /г	90 – 130
Прочность на истирание, % масс., не менее	95
Массовая доля, %	
- палладия	0,12
- никеля	3,8
- хрома	4,3

Исходя из положительного опыта эксплуатации катализатора НХПК на «ГродноАзот» этот катализатор был закуплен и загружен в установку очистки сбросных газов окисления циклогексана первой очереди капролактама кор.730.

После пуска в работу степень конверсии по оксиду углерода составляла 99% и выше; по циклогексану 98% и выше. В течение шести лет катализатор эксплуатировался практически без нарушений норм ПДВ за редким исключением. За тем количество сверх нормативных выбросов по оксиду углерода и циклогексану стало возрастать.

Обследование состояния катализатора после остановки реактора показало, что на первой по ходу газа полке катализатор разрушился до пылеобразного состояния, на второй и третьей полке сохранился в первоначальном виде. Разрушение катализатора произошло по следующей причине: реакции окисления оксида углерода и циклогексана экзотермические, то есть протекают с выделением тепла.

Неочищенный газ после стадии окисления циклогексана содержащий оксид углерода и циклогексан подается в реактор каталитической очистки через подогреватель, для быстрого зажигания реакции. При высоких нагрузках, когда объем неочищенного газа увеличивается и соответственно возрастает содержание оксида углерода и циклогексана, возможно возникновение экзотерм, когда газ соприкасается с первым слоем катализатора [21].

Для устранения экзотерм предусмотрена подача части неочищенного газа минуя подогреватель, по так называемому холодному байпасу. В виду отсутствия автоматического регулирования подачи газа через холодный байпас, появляющиеся при эксплуатации экзотермы устранялись подачей холодного газа вручную, но делалось это недостаточно своевременно. Порой экзотермы достигали 600°C , что приводило к постепенному разрушению катализатора, не смотря на его высокую термостойкость. В итоге катализатор на первой полке был разрушен до пылеобразного состояния.

Аналогичный импортный катализатор, представлял собой окись алюминия с нанесенной на него платиной. Основным самым существенным недостатком данного катализатора была его слишком высокая цена.

ПАО «КуйбышевАзот» пошел по другому пути. Лаборатория капролактама-катализа совместно с научно исследовательским центром Ангарского завода органического синтеза и катализаторов разрабатывали новый никель-хром-палладиевый катализатор.

Целью данной разработки являлось создание легкодоступного катализатора имеющего такую же активность как НХПК, но имеющего более термостабильные характеристики. В итоге был разработан новый катализатор АНХП [19] имеющий такой же химический состав как НХПК, но более термостабильный. За счет использования в качестве носителя улучшенный γ -оксид алюминия, обладающий лучшими термостабильными свойствами чем у катализатора НХПК. Катализатор на новом носителе способен выдерживать рабочую температуру до 600°C и кратковременные экзотермы до 700°C не разрушаясь при этом. Катализатор АНХП был выпущен по вновь разработанному ТУ [10] имел следующие технические характеристики, и внешний вид.

Таблица 6 - Технические характеристики катализатора марки АНХП

Наименование показателя	Норма
Массовая доля потерь при прокаливании при 850°C , не более	5,0
Массовая доля компонентов (в пересчете на прокаленный при 850°C), %	
- оксида никеля (NiO), в пределах	3,5 – 4,0
- оксида хрома (Cr_2O_3), в пределах	4,0 – 4,5
- палладия (Pd), в пределах	0,08 – 0,12
Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$, не более	0,8

Продолжение таблицы 6

Наименование показателя	Норма
Средний коэффициент прочности, кг/мм, не менее	1,8
Диаметр гранул, мм, в пределах	3,0±0,2
Массовая доля частиц менее 1 мм, %, не более	0,1
Каталитические свойства:	
- минимальная температура начала работы катализатора, °С, не более	180
- активность – конверсия оксида углерода при температуре 220°С, объемной скорости подачи газовоздушной смеси с содержанием СО 3,0±1,0% 20000 ч ⁻¹ , %, не менее	95

Таким образом, к моменту необходимости загрузки катализатора в установку очистки сбросных газов окисления циклогексана первой очереди капролактама кор.730, в наличии имелся новый перспективный отечественный катализатор собственной разработки. С учетом предыдущего опыта эксплуатации было принято решение для снижения экзотермического эффекта реакции разбавить катализатор на первой по ходу газа полке инертным разбавителем в соотношении 1/1. В качестве разбавителя соавторами в разработке катализатора Ангарским заводом органического синтеза и катализаторов был предложен сам носитель катализатора (оксид алюминия) без нанесенных на него активных компонентов.

3.2 Задачи и методы их выполнения

Исследование работы установки очистки сбросных газов стадии окисления цеха циклогексанона производства проводилось в два этапа. При работе обоих блоков окисления и при температуре окружающего воздуха

свыше 32°C. То есть когда к высокой объемной скорости по неочищенному газу добавляются продукты деструкции циклогексана, и нагрузка на установку становится максимальной. Это позволяет отследить активность катализатора в наиболее жестких условиях.

На втором этапе исследование проводилось при более низкой температуре окружающего воздуха и такой же нагрузке по неочищенному газу, чтобы оценить активность катализатора в обычных условиях.

В ходе обследования работы установки фиксировались следующие технологические параметры для оценки эффективности используемого катализатора и установки в целом: нагрузка на установку по неочищенному газу, расход технологического воздуха, подаваемого на окисление оксида углерода и циклогексана, температура на входе в реактор, температура верхней полки, температура средней полки, температура нижней полки, температура на выходе из реактора.

Аналитическая часть обследования заключалась в проведение анализов газовой фазы на входе и выходе из установки. В газовой фазе определялись: оксид углерода, двуокись углерода, циклогексан, водород, кислород. По содержанию двуокиси углерода, оксида углерода и циклогексана производилась оценка эффективности работы установки и расчет степени конверсии по оксиду углерода и циклогексану [13].

Степень конверсии или степень превращения показывает, сколько исходного компонента преобразовалось в продукты реакции в ходе химической реакции. Она рассчитывается как отношение конвертированного моля вещества к исходному молю вещества:

$$K = \frac{\text{ВХОД}_{\text{и.к.}} - \text{ВЫХОД}_{\text{и.к.}}}{\text{ВХОД}_{\text{и.к.}}} * 100\%, \text{ где} \quad (6)$$

где, $\text{ВХОД}_{\text{и.к.}}$ – содержание основного исходного компонента до химической реакции;

ВЫХОД_{И.К.} – содержание основного исходного компонента после химической реакции.

В нашем случае степень конверсии показывает сколько процентов оксида углерода и циклогексана окислилось до двуокиси углерода и воды.

Количество водорода на выходе из установки показывало наличие крекинга углеводородов либо его отсутствие. В случае наблюдения крекинга, цеху давались рекомендации для его устранения. По содержанию кислорода в газовой фазе на входе регулировалась подача воздуха для полноты окисления оксида углерода и циклогексана. К тому же содержание кислорода на входе в установку является фактором, влияющим на безопасность процесса при содержании кислорода свыше 4% об. возможно возгорание в слое катализатора [1].

В ходе исследования работы установки состав газовой фазы определялся по следующим методическим инструкциям:

- Измерение объемной доли оксида углерода, диоксида углерода в азотоводородной смеси методом реакционной хроматографии (приложение А).

- Измерение объемной доли оксида углерода, диоксида углерода кислорода и водорода в технологических газах методом газоадсорбционной хроматографии (приложение Б).

- Измерение массовой концентрации бензола, циклогексана и оксида углерода в технологических газах методом газовой хроматографии (приложение В).

3.3 Первый этап исследования

Результаты технологических параметров, анализы газовой фазы и степень конверсии по оксиду углерода и циклогексану первого этапа исследования представлены в таблицах 7,8.

Таблица 7 - Параметры технологического процесса

Дата отбора	Расход абгазов, м ³	Расход воздуха, м ³ /час	Т-ра на входе в реактор, °С Т-107/2	Т-ра верхней полки, °С	Т-ра средней полки, °С	Т-ра нижней полки, °С	Т-ра на выходе из реактора, °С Т-106
17.08.2022	10400	673	96	500	465	420	400
18.08.2022	10400	675	101	510	499	450	430
20.08.2022	10400	443	91	401	435	416	400
22.08.2022	10400	550	113	490	541	464	420

Таблица 8 - Состав газовой фазы на входе и выходе из реактора и степень конверсии

Дата отбора	Единицы измерения	Содержание										Степень конверсии, %	
		Вход					Выход						
		CO ₂	CO	ЦГ	H ₂	O ₂	CO ₂	CO	ЦГ	H ₂	O ₂	CO	ЦГ
17.08.2022	%	0,77	1,3	0,042	0,13	3,9	3,1	0,002	0,0007	Отс.	1,5	99,5	98,5
	мг/м ³		16250	1579				27	26				
18.08.2022	%	0,9	0,82	0,046	0,13	4,0	2,5	0,004	0,0004	Отс.	2,7	99,8	98,9
	мг/м ³		10292	1720				46	17				
20.08.2022	%	0,94	1,1	0,057	0,19	3,2	2,4	0,016	0,0185	0,1	1,5	98,5	67,5
	мг/м ³		13719	2133				200	693				
22.08.2022	%	1,05	1,02	0,016	0,20	3,5	2,9	0,002	0,0003	Отс.	1,6	99,8	98,2
	мг/м ³		12794	601				25	11				
								Норма н/б, мг/м ³					
								2000	500				

Первый результат анализов газовой фазы на входе и выходе из реактора в ходе первого этапа обследования, когда температура окружающего воздуха была выше 32°С, при работе двух блоков окисления, то есть когда нагрузка на установку была максимально возможной показал: что степень конверсии по оксиду углерода (в дальнейшем СО) составляет 99,5% по циклогексану (в дальнейшем ЦГ) 98,5%. Это очень высокие показатели степени конверсии по обоим нормируемым компонентам. При этом содержание СО на выходе из установки было в 74 раза ниже нормы, а содержание ЦГ в 20 раз, все это на

первый взгляд свидетельствует об эффективности работы установки и высокой активности катализатора.

Следующий результат имел еще более высокие показатели степень конверсии по СО 99,8% по ЦГ 98,9%. Но, при этом, содержание кислорода на входе в установку достигло предельного значения, содержание кислорода свыше 4% могло привести к возгоранию в слое катализатора и для недопущения этого срочно была снижена подача технологического воздуха для окисления СО и ЦГ. После снижения подачи технологического воздуха с 675 м³/ч до 443 м³/ч содержание кислорода составило 3,2%. Степень конверсии в этом случае составила по СО-98,5%, по ЦГ - 67,5%. Здесь наблюдалось значительное снижение по ЦГ, поскольку ЦГ окисляется сложнее.

При норме не более 500 мг/м³ содержание ЦГ на выходе из установки составило 600 мг/м³, то есть наблюдалось нарушение нормируемого выброса. Кроме того, на выходе из установки отслеживался водород в пределах 0,1%, что свидетельствовало о крекинге углеводородов.

Таким образом, указанные явления свидетельствовали о явном недостатке кислорода в газовой смеси, поступающей на каталитическую очистку.

Подача технологического воздуха для окисления СО и ЦГ была вновь увеличена. Подачу воздуха нарастили с 443 м³/ч до 550 м³/ч содержание кислорода на входе в установку увеличилось до 3,5%. Степень конверсии по СО возросла до 99,8%, по ЦГ до 98,2%. Реальные выбросы по СО и ЦГ, стали вновь ниже нормируемых в несколько раз.

Графики зависимости степени конверсии по СО и ГЦ от содержания О₂ в воздухе, дозируемом на их окисление представлен на рисунках 7,8 [18].

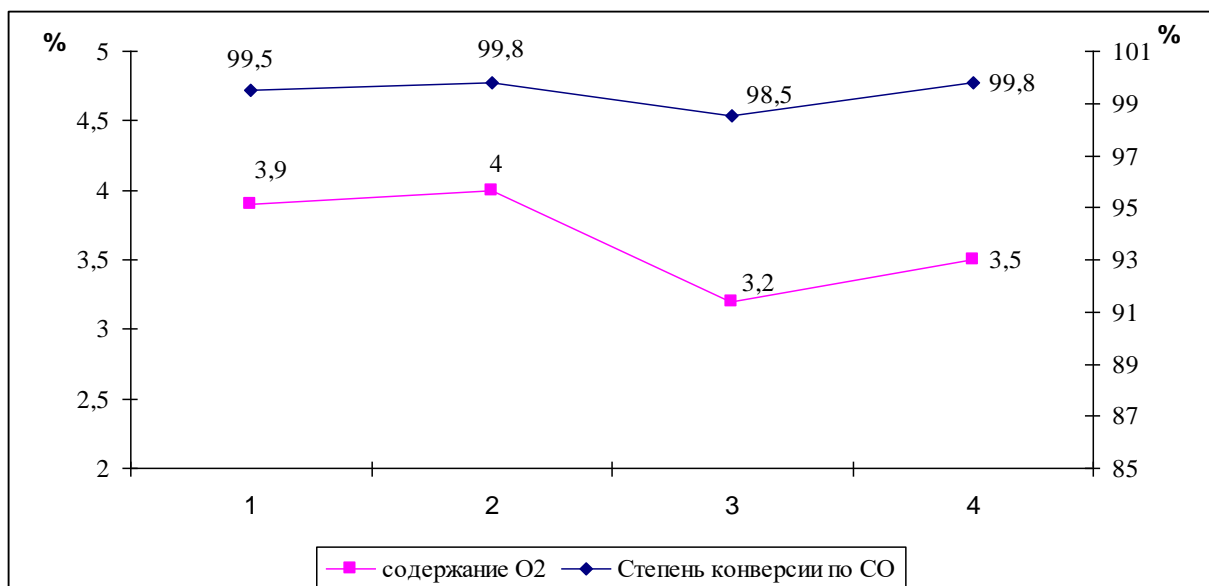


Рисунок 7 - График зависимости степени конверсии по СО от содержания O₂, дозируемом на их окисление

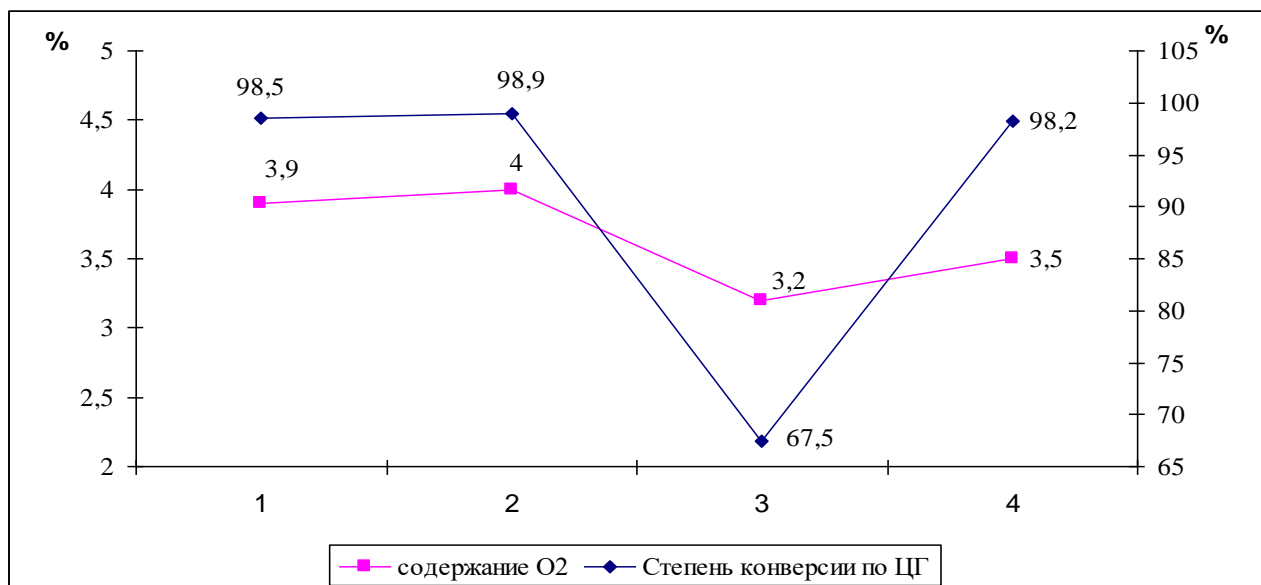


Рисунок 8 - График зависимости степени конверсии по ЦГ от содержания O₂, дозируемом на их окисление

Обследование установки на предельных нагрузках и при высокой температуре окружающего воздуха, когда кроме СО и ЦГ появляются продукты деструкции ЦГ показало, что установка работает достаточно эффективно, и вполне в состоянии обеспечить высокую степень конверсии по

СО и ЦГ. При правильной дозировке технологического воздуха для окисления СО и ЦГ. Это свидетельствует о достаточной активности катализатора.

Как показало исследование активность катализатора поддерживается при содержании кислорода на входе в установку 3,5-3,9%, при этом достигается степень конверсии по ЦГ - 98% и выше; по СО - 99% и выше.

3.4 Второй этап исследования

Далее был проведен второй этап исследования работы установки при таких же нагрузках, но более низких температурах окружающего воздуха.

Результаты технологических параметров, анализы газовой фазы и степень конверсии по оксиду углерода и циклогексану второго этапа исследования представлены в таблицах 9,10 [29].

Таблица 9 - Параметры технологического процесса

Дата отбора	Расход абгазов, м ³	Расход воздуха, м ³ /час	Т-ра на входе в реактор, °С Т-107/2	Т-ра верхней полки, °С	Т-ра средней полки, °С	Т-ра нижней полки, °С	Т-ра на выходе из реактора, °С Т-106
06.10.2022	10400	523	104	446	409	474	431
07.10.2022	10400	525	102	439	396	469	428
12.10.2022	10400	530	108	510	463	504	461
13.10.2022	10400	475	93	430	408	467	426

Как показало исследование на втором этапе, когда температура окружающего воздуха была 12-13 °С, необходимая эффективность работы установки обеспечивается правильной дозировкой воздуха и активностью катализатора.

Таблица 10 - Состав газовой фазы на входе и выходе из реактора и степень конверсии

Дата отбора	Единицы измерения	Содержание										Степень конверсии, %	
		Вход					Выход						
		CO ₂	CO	ЦГ	H ₂	O ₂	CO ₂	CO	ЦГ	H ₂	O ₂	CO	ЦГ
06.10.2022	%	1,0	1,31	0,013	0,20	3,5	3,2	0,002	0,0002	Отс.	1,5	99,8	98,6
	мг/м ³		16431	487				28	8,4				
07.10.2022	%	0,91	1,05	0,015	0,20	3,7	2,7	0,002	0,0002	Отс.	2,0	99,8	98,8
	мг/м ³		13132	567				25	8,0				
12.10.2022	%	1,04	1,08	0,015	0,18	3,9	3,0	0,001	0,0003	Отс.	1,5	99,9	98,9
	мг/м ³		13556	552				13	12				
13.10.2022	%	0,96	1,27	0,025	0,21	3,3	3,1	0,017	0,0009	Отс.	1,4	98,7	94,0
	мг/м ³		15856	937				207	34				
								Норма н/б, мг/м ³					
								2000	500				

В качестве эксперимента для проверки результатов исследования первого этапа была сокращена подача воздуха с 530 м³/ч до 475 м³/ч содержание кислорода в газовой фазе на входе в установку упало с 3,9% до 3,3%. Это не привело к нарушению нормы выбросов по ЦГ и появлению продуктов крекинга, как при первом этапе исследований.

Однако степень конверсии по ЦГ снизилась до 94%; по СО - до 98,7%, а реальные выбросы по ЦГ и СО хотя выросли, но без нарушений нормируемых выбросов [29].

Таким образом, одними из основных факторов, влияющих на работу каталитической очистки сбросных газов производства капролактама является правильная дозировка технологического воздуха, подаваемая для окисления СО и ЦГ и обеспечивающая высокую активность катализатора.

Графики зависимости степени конверсии по СО и ЦГ от содержания O₂ в воздухе, дозируемом на их окисление представлен на рисунках 9,10.

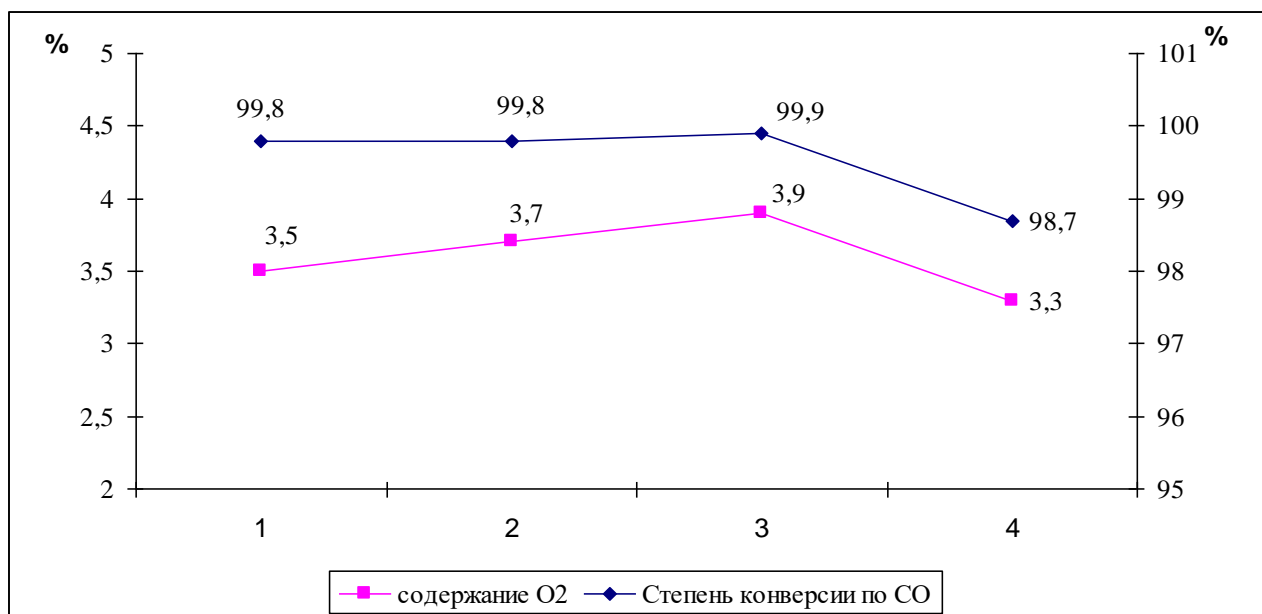


Рисунок 9 - График зависимости степени конверсии по СО от содержания O₂ в воздухе, дозируемом на их окисление

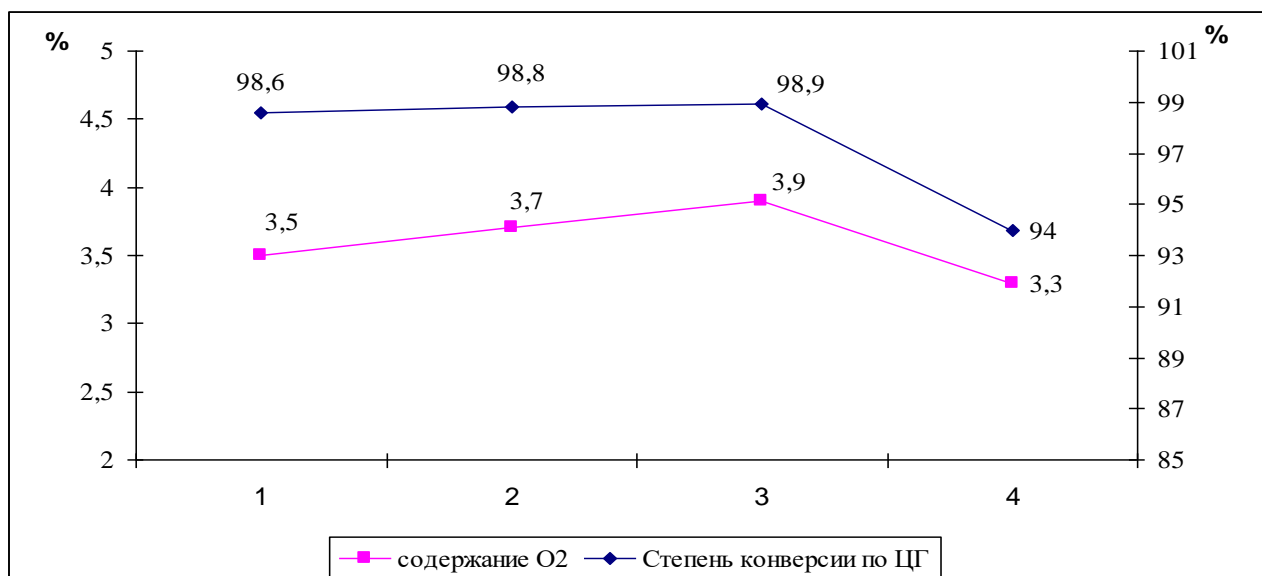


Рисунок 10 - График зависимости степени конверсии по ЦГ от содержания O₂ в воздухе, дозируемом на их окисление

В условиях недостатка кислорода ни какая активность катализатора не в состоянии обеспечить полноту окисления ЦГ и СО. В свою очередь отсутствие активности у катализатора даже в избытке кислорода не обеспечит полноту окисления ЦГ и СО. Правильная дозировка технологического воздуха зависит

от многих факторов: нагрузки на стадию окисления, состава газовой фазы стадии окисления, расхода сбросного газа. Активность катализатора также зависит от нескольких факторов, первоначально от используемых активных компонентов и морфологии, далее от условий и сроков эксплуатации.

Выводы по разделу

Показано, что эффективность работы обеспечивается высокотемпературным катализатором АНХП, специально разработанным для очистки сбросных газов стадии окисления циклогексанона производства капролактама.

Установлено, что на катализаторе АНХП достигается степень конверсии по ЦГ 98% и выше; по СО-99% и выше, что значительно превосходит низкотемпературные медные катализаторы, где степень конверсии по СО-98%; по ЦГ-97%, и не уступает лучшим импортным катализаторам

Исследование работы установки каталитической очистки сбросных газов производства капролактама показало, что работа ее достаточно эффективна даже в условиях предельных нагрузок.

Заключение

В представленной выпускной квалификационной работе изучен процесс каталитического дожигания сбросных газов производства капролактама.

Показано, что работа установки каталитической очистки сбросных газов производства капролактама достаточно эффективна в обычных условиях и обеспечивает практически 100%-ное отсутствие нарушений по нормативным выбросам.

В условиях высоких нагрузок эффективная работа связана с правильной дозировкой воздуха, обеспечивающая полноту окисления СО и ЦГ.

Современная промышленность перестраивается на каталитические процессы как более экспрессные, и простые по техническому осуществлению. Охрана окружающей среды является одной из основных проблем, решение которых находится в центре внимания многих специалистов, как в нашей стране, так и за рубежом. В ходе исследований возникают новые задачи по устранению причин загрязнения, разработке способов удаления вредных примесей и созданию очистных установок

Показано, что на применяемом катализаторе АНХП, специально разработанном для очистки сбросных газов, достигается степень конверсии по ЦГ 98% и выше; по СО - 99% и выше, что значительно превосходит низкотемпературные медные катализаторы, где степень конверсии по СО-98%; по ЦГ-97%, и не уступает лучшим импортным катализаторам, эксплуатируемым на родственных предприятиях.

По окупаемости использования катализатора АНХП обеспечиваются большим его пробегом по сравнению с медьсодержащим, имеющую низкую себестоимость, но малый пробег.

Катализатор АНХП выпускается на территории Российской Федерации («Ангарским заводом органического синтеза и катализаторов» г. Ангарск.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Атлас катализаторов и сорбентов ПАО «КуйбышевАзот». ПАО «КуйбышевАзот» ЦЛ. 2008 г.
2. Кузнецов И.Е., Троицкая Т.М. Защита водного бассейна от загрязнения вредными веществами. М.: Химия, 1979.
3. Клинова Л.Л., Андреев В.П., Бычкова Л.Н. и др. //Труды ГИАП. Сб. Химия и технология продуктов органического синтеза. 1987, С.46.
4. Клинова Л.Л., Голосман Е.З., Полевой А.С., Саломатин Г.И.,
5. Лупанов П.А., Громогласова В.Н. Производство капролактама. М.: Химия, 1977.
6. Катализатор очистки промышленных выбросов АНХП. Технические условия. ТУ 2178-060-46693103-2011. ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» (ОАО «АЗКиОС»). 2011.
7. Катализатор низкотемпературной конверсии оксида углерода (НТК-4, НТК-4К). Технические условия. ТУ НТК-4 113-03-2001-91, Государственная агрохимическая ассоциация (АГРОХИМ). 1991.
8. Катализатор конверсии оксида углерода К-СО (НИАП-06-07). Технические условия ТУ КСО113-03-2004-92. ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР». 2013.
9. Катализ в промышленности №1 2003г, С.30.
10. Катализаторы драгоценные металлы носители, Редкинский катализаторный завод, ЮНВИСТ.
11. Лилейкина Т.Н., Семанова Т.А., Клинова Л.Л. и др. Азотная промышленность. 1983. Выпуск 2. с.5.
12. Основы промышленного катализа. ПАО «КуйбышевАзот», ЦЛ. 2016.
13. Попова Н.М. Катализаторы очистки выхлопных газовых выбросов промышленных производств. М.: Химия 1991.

14. Пат. 413 (Беларусь). МКИ В 01J 37/02, В 01D 53/36, В 01J 23/89. // Офиц. Бюл. 1995. № 1(4). С. 29.
15. Пат. 2531116 Российская Федерация, МПК ВО 1J 37/2, ВО 1J 37/8, В 01D 53/62, В 01 D 53/72. Способ приготовления никельхромпалладиевого катализатора для очистки отходящих газов от оксида углерода и углеводородов / И.Д. Резниченко; заявитель и патентообладатель ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». – заявл. 22.04.12; опубл. 20.10.14.
16. Томас Ч.Л. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М.: Мир, 1973.
17. Трошина В.А., Боевская Е.А. Химическая промышленность. 1999, №7. С.14
18. Технологический регламент цеха 22 ПАО «КуйбышевАзот». ПАО «КуйбышевАзот». 2019.
19. Тематический материал. Деактивация катализаторов. Лаборатория капролактама-катализа 2020г.
20. Термостабильный никельхромпалладиевый катализатор очистки промышленных газовых выбросов от оксида углерода и органических выбросов. Технические условия. ТУ РБ 113-03-8-33-95. ИФОХ НАНБ, г. Минск, Республика Беларусь. 1990.
21. Dokic P., Sefer I., Sovilj V. Shear-induced polymer interactions and gelation in urea-formaldehyde polycondensates // Progress in Colloid & Polymer Science. 2007. №102. P. 71-75
22. Serinyel Z. An experimental and modeling study of the low- and hightemperature oxidation of cyclohexane / Z. Serinyel,. Herbinet,. Frottier, P. Dirrenberger, V. Warth, P.A. Glaude, F. Battin-Leclerc // Combustion and Flame. 2013. 160. P. 2319-2332.
23. Mckee D. W. The copper-catalyzed oxidation of graphite // Carbon, Vol. 8, 1970. pp. 131-139.

24. Baber A. et al. Stabilization of Catalytically Active Cu⁺ Surface Sites on Titanium–Copper Mixed-Oxide Films // *Angewandte Chemie*, Vol. 126, No. 21, 2014.
25. Pohorecki, R. Kinetic model of cyclohexane oxidation / R.Pohorecki, J. Badyga, W. Moniuk, W. Podgorska, A. Zdrojkowski, P.T. Wierzchowski // *Chemical Engineering Science*. 2001. 56. P. 1285-1291
26. <https://patenton.ru/patent/SU432704A3>
27. <https://docs.cntd.ru/document/1200004971>
28. <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A6%D0%B8%D0%BA%D0%BB%D0%BE%D0%B3%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%B0%D0%BD>
29. <https://chemdictionary.org/catalytic-reactions/>

Приложение А

Методика измерений объемной доли оксида углерода, диоксида углерода в азотоводородной смеси методом реакционной хроматографии

Настоящая методика предназначена для измерения объемной доли оксида углерода, диоксида углерода в азотоводородной смеси в диапазоне от 0,5 до 300 млн⁻¹ (ppm).

Приписанные характеристики погрешности измерения

При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений, характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице А1.

Таблица А1- Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений млн ⁻¹	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ _r (Δ); млн ⁻¹	Показатель воспроизводимости и (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ _{R(ТО)} (Δ); млн ⁻¹	Показатель правильности (границы, в которых систематическая погрешность находится с вероятностью Р=0,95), ±Δ _с ; млн ⁻¹	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики),	
				±Δ; млн ⁻¹	±Δ _{отн} ; %
Диоксид углерода 0,5 - 300	X _{ср} · 0,04	X ¹ _{ср} · 0,06	X _{ср} · 0,05	X _{ср} · 0,14	14
Оксид углерода 0,5 - 300	X _{ср} · 0,007	X ¹ _{ср} · 0,012	X _{ср} · 0,05	X _{ср} · 0,05	5

Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При выполнении измерений должны быть применены средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы, приведенные в таблице А2.

Таблица А2 – Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

Наименование средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов	Обозначение документа	Метрологические, технические характеристики. Требования к качеству реактивов
Универсальный газовый хроматограф с детектором ионизации в пламени		Предел допускаемого значения относительного СКО выходного сигнала не более 2 %
Колонка хроматографическая насадочная металлическая		Длина 3 м, диаметр 3мм
Реактор - трубка из нержавеющей стали		Длина 30 см, диаметр 3мм
Весы лабораторные ВЛР - 200	ГОСТ Р 53228	Класс точности – II – специальный
Линейка измерительная	ГОСТ 427	Диапазон измерения 0-30 см. Цена деления 1 мм.
Штангенциркуль ШЦ-II-250	ГОСТ 166	Диапазон измерений от 0 до 250 мм. Цена деления 0,05 мм, класс точности 2
Лупа измерительная ЛИ 3-10 ^x	ГОСТ 25706	Диапазон измерения от 0 до 15 мм. Цена деления 0,1 мм.
Пипетка газовая	ГОСТ 18954	Вместимостью 0,5 дм ³
Камера резиновая		Для отбора газовых проб
Низкотемпературный катализатор метанирования НКМ -1		Размер зерен 0,25 – 0,50 мм
ХауеСер R		Фракция 80-100 меш
Ацетон	ГОСТ 2603	ч.
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709	
Спирт этиловый	ГОСТ Р 55878	Первый сорт
Кислота соляная	ГОСТ 3118	ч.
Поверочные газовые смеси – (ПГС-ГСО) Оксид углерода -азот Диоксид углерода – азот		1 - 300 млн ⁻¹ 1 – 300 млн ⁻¹
Водород	ГОСТ 3022	Марка А
Азот	ГОСТ 9293	Повышенной чистоты, 1-й сорт
Воздух сжатый	ГОСТ 17433	Класс загрязненности 1
Примечание – Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками.		

Все средства измерений должны быть поверены (калиброваны) в соответствии с нормативной документацией по поверке и иметь непросроченную дату поверки (калибровки).

Метод измерений

Измерения объемной доли оксида углерода, диоксида углерода в азотоводородной смеси основано на использовании метода реакционной хроматографии, который включает разделение оксида углерода и диоксида углерода в колонке, заполненной XayеSep R, конверсию оксида углерода и диоксида углерода до метана на катализаторе НКМ-1.

Детектирование определяемых компонентов ведут детектором ионизации в пламени. Количественный расчет хроматограмм производят методом абсолютной градуировки.

Требования безопасности

При выполнении измерений объемной доли оксида углерода, диоксида углерода в азотоводородной смеси все операции по проведению анализа выполняют в полном соответствии с основными правилами безопасной работы в химических лабораториях.

Все корпуса блоков хроматографа должны быть надежно заземлены (занулены). Помещение лаборатории для выполнения анализов должно соответствовать требованиям пожарной безопасности.

При работе с чистыми газами и газовыми смесями, находящимися в баллонах под давлением, должны соблюдаться правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением.

Требования к квалификации лаборанта

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих образование не ниже среднего и освоивших хроматографический метод анализа в процессе тренировки.

Условия измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- | | |
|---------------------------|--------------------------------------|
| - температура | (25± 10) °С |
| - давление | 84,0–106,7кПа (630 – 800 мм рт. ст.) |
| - влажность относительная | не более 80 % |

При выполнении измерений объемной доли оксида углерода и диоксида углерода соблюдают следующие условия газохроматографического определения:

- колонка металлическая, длиной 3м, диаметром 3мм, заполнена XaueSep R

- реактор – металлическая трубка длиной 30 см, диаметром 3мм

- температура, °С:

термостата колонок	80
реактора	320

- скорость потока, дм³/ч:

газа-носителя	2,0
водорода	2,0
воздуха	20

- объем пробы, см³ 1,0

- мешающих определению веществ нет

Примечание - Допускается изменять условия проведения анализа (индивидуально для каждого хроматографа) для достижения четкого разделения хроматографических пиков.

Подготовка к проведению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

Подготовка хроматографической колонки

Колонку промывают растворителями в следующей последовательности: соляной кислотой (разбавленной в соотношении 1:3), дистиллированной водой, ацетоном, этиловым спиртом (10 см³), после чего сушат в потоке сухого инертного газа при комнатной температуре.

Отмеряют необходимый для заполнения колонки объем XaueSep R фракции 80 - 100 меш. Колонку заполняют с помощью вакуумного насоса, уплотняя равномерным постукиванием.

После заполнения в колонку с обоих концов укладывают небольшой слой стекловолокна и в конец колонки, который будет присоединен к

детектору, металлическую сеточку для предохранения от выноса мелких зерен сорбента и пыли и устанавливают в прибор.

Подготовка реактора

Низкотемпературный катализатор метанирования (НКМ-1) измельчают, отбирают фракцию с размером зерен от 0,25 до 0,5 мм и наполняют им колонку – реактор. Перед использованием катализатора его восстанавливают. С этой целью колонку продувают водородом при комнатной температуре со скоростью 7 дм³/ч в течение 1 часа. Потом снижают скорость водорода до 1 дм³/ч и поднимают температуру до 400 °С. Восстановление катализатора ведут в течение 8 часов, затем нагрев отключают и охлаждают реактор до температуры окружающего воздуха, не прекращая подачи водорода. После восстановления реактор устанавливают в метанатор и присоединяют с помощью переходников к хроматографической колонке и к детектору.

Для обеспечения безопасной работы с водородом при высокой температуре в термостат колонок подают азот.

Подготовка хроматографа к измерению

Включают хроматографы в соответствии с инструкцией к прибору и рабочими параметрами к методике для подготовки его к анализу по п. 6.2.

Градуировка хроматографа

Для градуировки хроматографа используют ПГС-ГСО, указанные в таблице 2.

Значения объемных долей компонентов в ПГС-ГСО не должны отличаться от значений объемных долей компонентов в анализируемом газе более чем в 2-3 раза.

Градуировка хроматографа состоит в определении градуировочных коэффициентов (К) оксида углерода и диоксида углерода.

Для определения градуировочных коэффициентов, на полученных хроматограммах измеряют высоту, ширину пиков и рассчитывают их площади. Высотой пика считается перпендикуляр, опущенный из максимума пика на нулевую линию. Высоту пика измеряют при помощи линейки.

Ширину пика измеряют на половине его высоты с помощью лупы. ПГС-ГСО хроматографируют не менее трех раз каждую, вычисляют среднюю площадь из всех параллельных.

Вычисляют градуировочные коэффициенты (K_i млн⁻¹/мм²) по формулам:

$$K_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (1)$$

$$K = \frac{K_i}{n} \quad (2)$$

где: C_i – объемная доля оксида углерода (диоксида углерода) в ПГС-ГСО, млн⁻¹;

S_i – площадь пика оксида углерода (диоксида углерода) мм²;

n - Число параллельных наблюдений.

Объем дозы при градуировке и анализе должен быть одинаковым, а режим работы хроматографа строго постоянным. Градуировочные коэффициенты необходимо проверять раз в месяц, а также при смене баллона с газом-носителем или хроматографической колонки.

Отбор проб

Пробы для анализа отбирают в резиновую камеру или в газовую пипетку. При отборе проб необходимо следить за тем, чтобы в отобранную пробу не попал воздух.

Не допускается хранение пробы более 10 минут.

Выполнение измерений

При выполнении измерений объемной доли оксида углерода, диоксида углерода в азотоводородной смеси выполняют следующие операции:

Включают хроматограф по п. 7.3.

Газовую пипетку (или резиновую камеру) с анализируемым газом соединяют с краном-дозатором через осушитель с хлористым кальцием и запорным стеклянным краном. Кран-дозатор ставят в положение "отбор" и

открывают стеклянный кран. Доза и подводящие газовые линии продувают 4-5-кратным объемом анализируемого газа, после чего закрывают стеклянный кран, затем кран-дозатор переводят в положение "анализ", проба газом-носителем переносится в колонку.

Каждую пробу анализируют два раза.

На полученных хроматограммах рассчитывают площади пиков.

Обработка результатов измерений

Объемную долю компонентов в пробе газа, (X_i , млн⁻¹) определяют по формуле:

$$X_i = S \cdot K \quad (3)$$

где: S – площадь пика оксида углерода (диоксида углерода) на хроматограммах анализируемого газа, мм²;

K – градуировочный коэффициент для оксида углерода (диоксида углерода), млн⁻¹/мм².

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений (для оксида углерода), если абсолютное расхождение между ними не превышает значения

$$|X_1 - X_2| \leq r \quad (4)$$

где: X_1, X_2 - результаты параллельных измерений;

r – значение предела повторяемости для двух результатов параллельных измерений ($n = 2$), указанное в таблице А3.

Таблица А3 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон анализируемых концентраций, млн ⁻¹	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , млн ⁻¹	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа) R , млн ⁻¹
Оксид углерода 0,5 – 300	$X_{cp} \cdot 0,04$	$X_{cp}^1 \cdot 0,05$

Для диоксида углерода за окончательный результат анализа принимают единичное измерение.

10 Оформление результатов измерений

Результат измерений (X , млн^{-1}) представляют в виде:

$$(X_{\text{ср}} \pm \Delta) \text{ млн}^{-1} \text{ при } P=0,95$$

Допускается запись:

$$X_{\text{ср}} \text{ млн}^{-1}; \pm \Delta_{\text{отн}} \text{ при } P=0,95$$

где: $X_{\text{ср}}$ - результат измерений, полученный в соответствии с данной методикой;

Δ - показатель точности (таблица 1);

$\Delta_{\text{отн}}$ - показатель точности в относительных единицах (таблица 1).

Результаты измерений до $1,0 \text{ млн}^{-1}$ записывают с точностью до двух знаков после запятой, свыше $1,0 \text{ млн}^{-1}$ записывают с точностью до одного знака после запятой, свыше 10 млн^{-1} округляют до целых чисел. Численные значения погрешностей указывают с той же точностью, что и результаты измерений.

Примеры записи (для диоксида углерода):

$$(0,91 \pm 0,13) \text{ млн}^{-1} \text{ при } P=0,95 \text{ или } 0,91 \text{ млн}^{-1}; \pm 14 \% \text{ при } P=0,95$$

$$(11 \pm 2) \text{ млн}^{-1} \text{ при } P=0,95 \text{ или } 11 \text{ млн}^{-1}; \pm 14 \% \text{ при } P=0,95$$

Приложение Б

Методика измерений объемной доли оксида углерода, диоксида углерода кислорода и водорода в технологических газах методом газодсорбционной хроматографии

Настоящая методика предназначена для измерения объемной доли оксида углерода, диоксида углерода и кислорода в азоте и азот-воздушной смеси при регенерации катализатора стадии дегидрирования, в аварийном и технологическом азоте стадии окисления, в трубопроводе реакционных газов после 1,2,3,4 секций реакторов поз. Р-213/1,2 (А, Б), водорода в циркуляционном газе при восстановлении катализатора перед теплообменником поз. Т-103/1,2 методом газодсорбционной хроматографии. Диапазон измерений приведен в таблице 1.

Приписанные характеристики погрешности измерения. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений, характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице Б1.

Таблица Б1- Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), % об	Показатель воспроизводимости и (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_{R(TO)}(\Delta)$; % об	Показатель правильности (границы, в которых систематическая погрешность находится с принятой вероятностью $P=0,95$), $\pm\Delta_c$; % об	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики),	
				$\pm\Delta$; % об	$\pm\Delta_{отн}$; %
Кислород 0,20 – 15	$X_{cp} \cdot 0,009$	$X_{cp}^1 \cdot 0,016$	$X_{cp} \cdot 0,016$	$X_{cp} \cdot 0,04$	4
Диоксид углерода 0,10 – 5,0	$X_{cp} \cdot 0,011$	$X_{cp}^1 \cdot 0,018$	$X_{cp} \cdot 0,017$	$X_{cp} \cdot 0,04$	4
Оксид углерода 3,0 – 10	$X_{cp} \cdot 0,007$	$X_{cp}^1 \cdot 0,05$	$X_{cp} \cdot 0,05$	$X_{cp} \cdot 0,11$	5
Водород 0,50 – 10	$X_{cp} \cdot 0,005$	$X_{cp}^1 \cdot 0,017$	$X_{cp} \cdot 0,017$	$X_{cp} \cdot 0,04$	4

Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При выполнении измерений должны быть применены средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы, приведенные в таблице Б2.

Таблица Б2 – Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

Наименование средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов	Обозначение документа	Метрологические, технические характеристики. Требования к качеству реактивов
Универсальный газовый хроматограф с детектором по теплопроводности, например комплекс аппаратно-программный для медицинских исследований на базе хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000»	ТУ 9443-004-12908609-99	Относительное СКО выходного сигнала, не более 2 %
Колонка хроматографическая насадочная металлическая		Длина 3 м, диаметр 3мм
Линейка измерительная	ГОСТ 427	Диапазон измерения от 0 до 30 см. Цена деления 1 мм
Лупа измерительная ЛИ 3-10 ^x	ГОСТ 25706	Диапазон измерения от 0 до 15 мм. Цена деления 0,1 мм
Шприц медицинский 2-1-10:100-А-Ск	ГОСТ 22967	Допускаемая погрешность $\pm 0,10 \text{ см}^3$
Пипетка газовая 1-500	ГОСТ 18954	Вместимостью 0,5 дм ³
Камера резиновая		Для отбора газовых проб
Цеолит марки NaX	ТУ 2163-009-05766575	Фракция 0,25-0,50 мм
Полисорб-1	ТУ 6-09-10-1834	ч., фракция 0,25-0,50 мм
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709	
Ацетон	ГОСТ 2603	ч.
Спирт этиловый	ГОСТ Р 55878	Первый сорт
Кислота соляная	ГОСТ 3118	ч.
Смеси газовые поверочные – стандартные образцы состава Кислород – азот Оксид углерода -азот Диоксид углерода – азот Водород - азот	ТУ 2114-014-20810646	0,2 – 2,0 % об. 2,0 – 15 % об. 3,0 - 10 % об. 0,2 – 5 % об. 0,5 - 10 % об.
Водород	ГОСТ 3022	Марка А
Гелий газообразный	ТУ 51-940	Марка А
Аргон газообразный	ГОСТ 10157	Первый сорт
Примечание – Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками.		

Все средства измерений должны своевременно проходить поверку (калибровку) в соответствии с нормативной документацией

Метод измерений

Измерения объемной доли кислорода, оксида углерода, диоксида углерода, водорода в технологических газах выполняют методом газо-адсорбционной хроматографии на колонке, заполненной молекулярными ситами NaX, двуокись углерода – на полисорбе-1.

Детектирование определяемых компонентов ведут детектором по теплопроводности. Количественный расчет хроматограмм производят методом абсолютной градуировки.

Требования безопасности

При выполнении измерений объемной доли кислорода, оксида углерода, диоксида углерода, водорода в технологических газах все операции по проведению анализа выполняют в полном соответствии с основными правилами безопасной работы в химических лабораториях.

Все корпуса блоков хроматографа должны быть надежно заземлены (занулены). Помещение лаборатории для выполнения анализов должно соответствовать требованиям пожарной безопасности.

При работе с чистыми газами и газовыми смесями, находящимися в баллонах под давлением, должны соблюдаться правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением.

Требования к квалификации лаборанта

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих образование не ниже среднего и освоивших хроматографический метод анализа в процессе тренировки.

Условия измерений

Выполнение измерений проводят в условиях, рекомендуемых в руководстве по эксплуатации к прибору.

При выполнении измерений объемной доли кислорода, оксида углерода соблюдают следующие условия газохроматографического определения:

- колонка металлическая, длиной 3 м, диаметром 3 мм, заполнена молекулярными ситами NaX

- температура, °С:

термостата колонок 70

испарителя 70

- скорость потока, см³/мин:

газа-носителя (гелия или водорода) 30

- ток моста детектора, мА 250

- объем пробы, см³ 1,0

- мешающих определению веществ нет

При выполнении измерений объемной доли водорода соблюдают следующие условия газохроматографического определения:

- колонка металлическая, длиной 3 м, диаметром 3 мм, заполнена молекулярными ситами NaX

- температура, °С:

термостата колонок 70

испарителя 70

- скорость потока, см³/мин:

газа-носителя - аргона 30

- ток моста детектора, мА 120

- объем пробы, см³ 1,0

При выполнении измерений объемной диоксида углерода соблюдают следующие условия газохроматографического определения:

- колонка металлическая, длиной 3 м, диаметром 3 мм, заполнена полисорбом-1

- температура, °С:

термостата колонок 70

испарителя 70

- скорость потока, см³/мин:

газа-носителя (гелия или водорода) 30

- ток моста детектора, мА	250
- объем пробы, см ³	1,0

Примечание - Допускается изменять условия проведения анализа (индивидуально для каждого хроматографа) для достижения четкого разделения хроматографических пиков.

Подготовка к проведению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

Подготовка хроматографической колонки

Колонку промывают растворителями в следующей последовательности: соляной кислотой (разбавленной в соотношении 1:3), дистиллированной водой, ацетоном, этиловым спиртом (10 см³), после чего сушат в потоке сухого инертного газа при комнатной температуре.

Для анализа используют хроматографические колонки, заполненные молекулярными ситами NaX и полисорбом-1.

Молекулярные сита (NaX) измельчают, просеивают через сита, отбирают фракцию 0,25-0,50 мм и прокаливают в токе сухого инертного газа при температуре 400 °С в течение 8 часов. Затем охлаждают в токе сухого инертного газа (азота). Отмеряют необходимый для заполнения колонки объем наполнителя и заполняют колонку с помощью вакуумного насоса, уплотняя равномерным постукиванием.

Отмеряют необходимый для заполнения колонки объем полисорба-1 фракции 0,25-0,5 мм. Колонку заполняют с помощью вакуумного насоса, уплотняя равномерным постукиванием.

После заполнения в колонку с обоих концов укладывают небольшой слой стекловолокна и в конец колонки, который будет присоединен к детектору, металлическую сеточку для предохранения от выноса мелких зерен сорбента и пыли.

После заполнения колонки устанавливают в прибор.

Подготовка хроматографа к измерению

Включают хроматографы в соответствии с инструкцией к прибору и рабочими параметрами к методике для подготовки его к анализу.

Градуировка хроматографа

Для градуировки хроматографа используют ПГС-ГСО, указанные в таблице 2.

Значения объемных долей компонентов в ПГС-ГСО не должны отличаться от значений объемных долей компонентов в анализируемом газе более чем в 2-3 раза.

Градуировка хроматографа состоит в определении градуировочных коэффициентов (K) для кислорода, оксида углерода, диоксида углерода и водорода.

Каждую смесь хроматографируют не менее 3-х раз. Вычисляют площади пиков кислорода, оксида углерода, диоксида углерода и водорода на хроматограммах.

Рассчитывают градуировочную характеристику автоматически с помощью программного обеспечения хроматографа или вручную рассчитывают градуировочный коэффициент (K_i , % об. /мм²) по формуле 1, 2.

$$K_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (1)$$

$$K = \frac{K_i}{n} \quad (2)$$

где C_i – объемная доля кислорода (оксида углерода, диоксида углерода, водорода) в ПГС-ГСО, % об.;

S_i – площадь пика кислорода (оксида углерода, диоксида углерода, водорода) в ПГС-ГСО, мм²;

n - число параллельных наблюдений.

Объем дозы при градуировке и анализе должен быть одинаковым, а режим работы хроматографа строго постоянным. Градуировочные

коэффициенты необходимо проверять раз в месяц, а также при смене баллона с газом-носителем или хроматографической колонки.

Примечание - Допускается использовать для расчета высоту пика.

Отбор проб

Пробы для анализа отбирают в газовую пипетку, заполненную насыщенным раствором хлорида натрия NaCl (рассолом). В лаборатории пипетку выдерживают 20 мин для выравнивания температуры газа с температурой окружающего воздуха, выравнивают давление в пипетке с атмосферным с помощью напорной склянки. Не допускается хранение пробы в газовой пипетке более 2 часов. Примечание - допускается отбор проб производить в резиновые камеры.

Выполнение измерений

При выполнении измерений объемной доли кислорода, оксида углерода, диоксида углерода и водорода в технологических газах выполняют следующие операции:

Включают хроматограф по п. 7.2.

Пробу в хроматограф вводят через кран-дозатор или при помощи шприца. Каждую пробу анализируют не менее двух раз.

На полученных хроматограммах рассчитывают площади (высоты) пиков.

Обработка результатов измерений

Рассчитывают объемную долю кислорода, оксида углерода, диоксида углерода, водорода (X, %) в анализируемом газе, пользуясь установленной градуировочной характеристикой и программным обеспечением хроматографа или по формуле:

$$X = S \cdot K \quad (3)$$

где S – площадь пика кислорода (оксида углерода, диоксида углерода, водорода) на хроматограммах анализируемого газа, мм²;

К – градуировочный коэффициент для кислорода (оксида углерода, диоксида углерода, водорода), % об./мм².

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений, если абсолютное расхождение между ними не превышает значения:

$$| X_1 - X_2 | \leq r \quad (4)$$

где X_1, X_2 - результаты параллельных измерений;

r – Значение предела повторяемости для двух результатов параллельных измерений ($n = 2$), указанное в таблице Б3.

Таблица Б3 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон анализируемых концентраций, % об.	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, % об.	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа) R, % об.
Кислород 0,20 – 15	$X_{cp} \cdot 0,024$	$X_{cp}^1 \cdot 0,04$
Диоксид углерода 0,10 – 5,0	$X_{cp} \cdot 0,03$	$X_{cp}^1 \cdot 0,04$
Оксид углерода 3,0 – 10	$X_{cp} \cdot 0,019$	$X_{cp}^1 \cdot 0,123$
Водород 0,50 – 10	$X_{cp} \cdot 0,014$	$X_{cp}^1 \cdot 0,04$

Оформление результатов измерений:

Результат измерений (X , %об.) представляют в виде:

$(X_{cp} \pm \Delta)$ % об. при $P = 0,95$

Допускается запись:

X_{cp} %об; $\pm \Delta_{отн}$ при $P = 0,95$

где X_{cp} - результат измерений, полученный в соответствии с данной методикой;

Δ - показатель точности (таблица 1);

$\Delta_{отн}$ - показатель точности в относительных единицах (таблица 1).

Результаты измерений до 1,0 % записывают с точностью до двух знаков после запятой, свыше 1,0 % до 10 % - с указанием одного знака после запятой,

свыше 10 % - округляют до целых чисел. Численные значения погрешностей указывают с той же точностью, что и результат измерений (таблица Б4).

Примеры записи (для кислорода):

0,20 % об; ± 4 % при $P = 0,95$

$(5,0 \pm 0,2)$ % об. при $P = 0,95$ или

5,0 % об; ± 4 % при $P = 0,95$

Таблица Б4 - Нормативные ссылки

Номер документа	Обозначение нормативной документации
ГОСТ 427 – 75	Линейки измерительные металлические. (с Изменениями N 1, 2, 3)
ГОСТ 25706 - 83	Лупы. Типы, основные параметры. (с Изменением N 1)
ГОСТ 22967-90	Шприцы медицинские инъекционные многократного применения. Общие технические требования и методы испытаний. (с Изменением N 1)
ГОСТ 18954-73	Прибор и пипетки стеклянные для отбора и хранения проб газа. (с Изменениями N 1, 2, 3)
ГОСТ 2603- 79	Реактивы. Ацетон. (с Изменениями N 1, 2, 3)
ГОСТ 6709 - 72	Вода дистиллированная
ГОСТ Р 55878 - 2013	Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный
ГОСТ 3118 – 77	Реактивы. Кислота соляная
ГОСТ 3022 - 80	Водород технический (с Изменениями N 1, 2)
ТУ 6-09-10-1834-88	Полисорб- 1 чистый
ТУ 2163-077-05766575-99	Синтетические цеолиты типа NaX
ТУ 2114-014-20810646-2014	Стандартные образцы состава газовых смесей. Технические условия
ТУ 0271-135-31323949-2005	Гелий газообразный марки А
ТУ 9443-004-12908609-99	Комплекс аппаратно-программный для медицинских исследований на базе хроматографа "Хроматэк-Кристал 5000"

Примечание: при пользовании настоящей методикой необходимо проверить действие ссылочных документов. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящей методикой следует руководствоваться заменяющим (измененным) документом.

Приложение В

Методика измерений массовой концентрации бензола, циклогексана и оксида углерода в технологических газах методом газовой хроматографии

Настоящая методика предназначена для измерения массовой концентрации циклогексана, бензола и оксида углерода в технологических и сбросных газах после абсорберов поз.К-232 и К-238, в хвостовых газах стадии окисления цеха получения циклогексанона с установки каталитической очистки сбросных газов корп. 730, в трубопроводах, аппаратах и в воздухе производственных помещений при проведении газоопасных работ в диапазоне измеряемых концентраций от 10 до 12000 мг/м³ для циклогексана, от 10 до 2000 мг/м³ для бензола, от 200 до 12000 мг/м³ для оксида углерода.

Приписанные характеристики погрешности измерения

При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений, характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице В1.

Таблица В1- Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений мг/м ³	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r(\Delta)$; мг/м ³	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_{R(TO)}(\Delta)$; мг/м ³	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики)	
			$\pm\Delta$; мг/м ³	$\pm\Delta_{отн}$; %
Циклогексан 10 – 2000 св. 2000 до 12000	$X_{ср} \cdot 0,007$	$X^1_{ср} \cdot 0,026$	$X_{ср} \cdot 0,025$	2,5
	$X_{ср} \cdot 0,003$	$X^1_{ср} \cdot 0,017$	$X_{ср} \cdot 0,020$	2
Бензол 10 – 2000	$X_{ср} \cdot 0,006$	$X^1_{ср} \cdot 0,022$	$X_{ср} \cdot 0,021$	2,1
Оксид углерода 200 – 2000 св.2000 до 12000	$X_{ср} \cdot 0,007$	$X^1_{ср} \cdot 0,11$	$X_{ср} \cdot 0,23$	23
	$X_{ср} \cdot 0,016$	$X^1_{ср} \cdot 0,08$	$X_{ср} \cdot 0,18$	18

Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При выполнении измерений должны быть применены средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы, приведенные в таблице В2.

Таблица В2 – Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

Наименование средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов	Обозначение документа	Метрологические, технические характеристики. Требования к качеству реактивов
Универсальный газовый хроматограф с детектором ионизации в пламени, например комплекс аппаратно-программный для медицинских исследований на базе хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000»	ТУ 9443-004-12908609	Относительное СКО выходного сигнала, не более 2 %
Универсальный газовый хроматограф с детектором по теплопроводности, например комплекс аппаратно-программный для медицинских исследований на базе хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000»	ТУ 9443-004-12908609	Относительное СКО выходного сигнала, не более 2 %
Колонка хроматографическая насадочная металлическая		Длина 3 м, диаметр 3 мм
Весы лабораторные ВЛР – 200	ГОСТ Р 53228	Класс точности – II – специальный
Линейка измерительная	ГОСТ 427	Диапазон измерения от 0 до 30 см. Цена деления 1 мм
Лупа измерительная ЛИ 3-10 ^x	ГОСТ 25706	Диапазон измерения от 0 до 15 мм. Цена деления 0,1 мм
Шприц медицинский 2-1-10:100-А-Ск	ГОСТ 22967	Допускаемая погрешность $\pm 0,10 \text{ см}^3$
Пипетка газовая 1-500 1-1000	ГОСТ 18954	
Цилиндр 2-1000	ГОСТ 1770	Допустимая погрешность $\pm 10,0 \text{ см}^3$
Колба мерная стеклянная 2-50-2 2-100-2	ГОСТ 1770	Допустимая погрешность $\pm 0,12 \text{ см}^3$ $\pm 0,20 \text{ см}^3$
Пипетка градуированная 2-1-1-0,5 2-1-1-10	ГОСТ 29227	Пределы допускаемой погрешности $\pm 0,005 \text{ см}^3$ $\pm 0,05 \text{ см}^3$
Пипетка стеклянная 2-2-20 2-2-50	ГОСТ 29169	Пределы допускаемой погрешности $\pm 0,06 \text{ см}^3$ $\pm 0,1 \text{ см}^3$
Полифениловый эфир (5Ф4Э)		Для хроматографии

Продолжение таблицы В2

Хромосорб W-AW	Производство США	Фракция 0,20 – 0,25 мм
Цеолит марки NaX	ТУ 2163-009-05766575	Фракция 0,25-0,50 мм
Ацетон	ГОСТ 2603	ч.
Хлороформ	ТУ 2631-026-78119972	ч.д.а.
Циклогексан	ГОСТ 14198	1-й сорт
Бензол	ГОСТ 9572	Высшей очистки
Циклогексанон	ГОСТ 24615	Массовая доля не менее 99,8 %
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709	
Спирт этиловый	ГОСТ Р 55878	Первый сорт
Кислота соляная	ГОСТ 3118	ч.
Смеси газовые поверочные – стандартные образцы состава Оксид углерода – азот	ТУ 2114-014-20810646	0,05 % об. 0,5 % об.
Водород	ГОСТ 3022	Марка А
Воздух	ГОСТ 17433	Класс загрязненности 1
Азот	ГОСТ 9293	Особой чистоты, 2-й сорт
Примечание – Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками.		

Все средства измерений должны своевременно проходить поверку (калибровку) в соответствии с нормативной документацией.

Метод измерений

Измерения массовой концентрации циклогексана и бензола выполняют методом газожидкостной хроматографии на колонке, заполненной сорбентом – 20 % полифенилового эфира 5Ф4Э на хромосорбе W-AW.

Детектирование определяемых компонентов ведут детектором ионизации в пламени. Количественный расчет хроматограмм производят методом абсолютной градуировки.

Измерение массовой концентрации оксида углерода выполняют методом газо-адсорбционной хроматографии на колонке, заполненной молекулярными ситами марки NaX. Детектирование определяемого компонента ведут детектором по теплопроводности. Количественный расчет производят методом абсолютной градуировки.

Требования безопасности

При выполнении измерений массовой концентрации циклогексана, бензола и оксида углерода все операции по проведению анализа выполняют в полном соответствии с основными правилами безопасной работы в химических лабораториях.

Все корпуса блоков хроматографа должны быть надежно заземлены (занулены). Помещение лаборатории для выполнения анализов должно соответствовать требованиям пожарной безопасности.

При работе с чистыми газами и газовыми смесями, находящимися в баллонах под давлением, должны соблюдаться правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением.

Требования к квалификации лаборанта

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих образование не ниже среднего и освоивших хроматографический метод анализа в процессе тренировки.

Условия измерений

Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ согласно требованиям, ГОСТ 27025 .

Выполнение измерений проводят в условиях, рекомендуемых в руководстве по эксплуатации к прибору.

При выполнении измерений циклогексана и бензола соблюдают следующие условия газохроматографического определения:

- колонка металлическая спиральная, длиной 3 м, диаметром 3 мм
- сорбент – 20 % 5Ф4Э на хромосорбе W-AW
- температура, $^\circ\text{C}$:

термостата колонок	100
испарителя	130
- скорость потока, $\text{см}^3/\text{мин}$:

газа-носителя (азота)	30
водорода	60
воздуха	600

- объем пробы, см³ 1,0
- мешающих определению веществ нет

При выполнении измерений оксида углерода соблюдают следующие условия газохроматографического определения:

- колонка стальная, спиральная, длиной 3 м, диаметром 3 мм
- сорбент молекулярные сита NaX
- температура, °С:
- термостата колонок 70
- ток моста детектора, мА 250
- скорость потока, см³/мин:
- газа-носителя (гелия или водорода) 30
- объем пробы, см³ 1,0
- мешающих определению веществ нет

Примечание - Допускается изменять условия проведения анализа (индивидуально для каждого хроматографа) для достижения четкого разделения хроматографических пиков.

Подготовка к проведению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

Подготовка хроматографической колонки

Колонку промывают растворителями в следующей последовательности: соляной кислотой (разбавленной в соотношении 1:3), дистиллированной водой, ацетоном, этиловым спиртом (10 см³), после чего сушат в потоке сухого инертного газа при комнатной температуре.

Подготовка хроматографической колонки 20 % 5Ф4Э на хромосорбе W AW.

Отмеряют и взвешивают необходимый для заполнения колонки объем носителя хромосорба W-AW. Навеску 5Ф4Э в количестве 20 % от веса наполнителя растворяют в хлороформе. Объем хлороформа должен превышать объем носителя на 5 см³. Раствор переносят в фарфоровую чашку и высыпают в него носитель. При осторожном перемешивании хлороформ

испаряют в вытяжном шкафу до полного его улетучивания. Затем высушенный наполнитель помещают в склянку Дрекслея и вакуумируют в течение четырех-пяти часов.

Приготовленным сорбентом с помощью вакуумного насоса заполняют колонку. После заполнения в колонку с обоих концов укладывают небольшой слой стекловолкна и в конец колонки, который будет присоединен к детектору, металлическую сеточку для предохранения от выноса мелких зерен сорбента и пыли.

Колонку устанавливают в термостат хроматографа, не подсоединяя к детектору, поднимают температуру в термостате от 50 до 150 °С со скоростью 5 °С в минуту, затем продолжают кондиционирование в токе газа-носителя (азота) при температуре 150 °С не менее 8 часов. После этого свободный конец колонки присоединяют к детектору. Кондиционирование заканчивают при получении стабильной нулевой линии.

Подготовка хроматографической колонки молекулярные сита

Молекулярные сита NaX измельчают, просеивают через сита, отбирают фракцию 0,25 – 0,5 мм и прокалывают в токе сухого инертного газа при температуре 400 °С в течение 8 часов. Затем охлаждают в токе сухого инертного газа. Отмеряют необходимый для заполнения колонки объем наполнителя и заполняют колонку с помощью вакуумного насоса, уплотняя равномерным постукиванием.

После заполнения в колонку с обоих концов укладывают небольшой слой стекловолкна, и в конец, колонки который будет присоединен к детектору, металлическую сеточку для предохранения от выноса мелких зерен сорбента и пыли. Затем колонку устанавливают в прибор.

Подготовка хроматографа к измерению

Включают хроматографы в соответствии с инструкцией к прибору и рабочими параметрами к методике для подготовки его к анализу по п. 6.3, 6.4.

Градуировка хроматографа

Для градуировки используют газовые смеси циклогексана (бензола) в азоте или растворы циклогексана (бензола) в циклогексаноне.

7.3.1 Приготовление градуировочных смесей циклогексана (бензола) в азоте.

Используя газовые пипетки (чистые и продутые азотом) вместимостью 1 дм³, готовят пять- семь градуировочных смесей статическим методом.

Точный объем газовой пипетки определяют, используя дистиллированную воду с температурой 20 °С и цилиндр вместимостью 1 дм³.

Газовую пипетку продувают азотом в течение 30 минут, перекрывают с обоих концов краны пипетки и вносят в нее циклогексан (бензол) (от $1 \cdot 10^{-3}$ до $10 \cdot 10^{-3}$ см³) через резиновую прокладку с помощью микрошприца. Количество введенного в пипетку циклогексана (бензола) определяют взвешиванием по разности массы шприца с циклогексаном (бензола) и пустого. Для перемешивания смеси в газовую пипетку помещают пластинки из тефлона.

Массовую концентрацию циклогексана (бензола) (С, мг/м³) в градуировочной смеси вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m}{V} \cdot 1000$$

где m - навеска циклогексана (бензола), мг;

V - объем газовой пипетки, дм³.

Через 2-3 часа (периодически смесь перемешивается) производят дозирование пробы градуировочной смеси в испаритель хроматографа в количестве 1 см³ медицинским шприцем или через кран- дозатор предварительно промытым 5-7-кратным объемом соответствующей смеси. Этот же шприц используется и при анализе проб.

Приготовление градуировочных растворов циклогексана (бензола) в циклогексаноне

Приготовление исходного раствора циклогексана (бензола) в циклогексаноне.

Для получения исходного раствора с массовой концентрацией около 10000 мг/м³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ наливают 10 - 20 см³ циклогексанона, закрывают эластичной пробкой и взвешивают на аналитических весах с точностью до четвертого знака. Затем добавляют в колбу ~ 1,3 см³ циклогексана, взвешивают, добавляют ~1,1 см³ бензола и вновь взвешивают. Доводят объем раствора до метки циклогексанолом и перемешивают, не допуская попадания раствора на шлиф колбы. Массовую концентрацию циклогексана (бензола) в мг/м³ рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V}$$

где m – навеска циклогексана (бензола), мг;

V – объем мерной колбы, см³.

Для приготовления шкалы градуировочных растворов в мерную колбу вместимостью 100 см³ для диапазона 10 – 2000 мг/м³ и вместимостью 50 см³ для диапазона 2000 - 12000 мг/м³ вносят пипеткой определенные объемы исходного раствора, и доводят до метки циклогексанолом. Готовят не менее 5 градуировочных растворов для каждого диапазона. Ориентировочные значения вносимых объемов исходного раствора и соответствующих массовых концентраций циклогексана и бензола приведены в таблице В3.

Таблица В3 - Состав и количество градуировочных растворов циклогексана, бензола

Объем исходного раствора, см ³	Массовая концентрация циклогексана, бензола, мг/м ³
Диапазон 10 – 2000 мг/м ³	
0,1	10
1,0	100
5,0	500
10	1000
20	2000
Диапазон 2000 - 12000 мг/м ³	
10	2000
20	4000
30	6000
40	8000
0	10000

Градуировочные растворы используют свежеприготовленными.

Массовую концентрацию циклогексана (бензола) C_i , мг/м³, в i -ом градуировочном растворе рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{шт}(б)} = \frac{C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{ал}}}{V_{\text{к}}} \quad (3)$$

где: $V_{\text{ал}}$ - объем основного раствора, взятого на разведение (аликвота), см³;

$V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы при приготовлении шкалы градуировочных растворов.

Приготовленные растворы хроматографируют не менее трех раз каждого.

Рассчитывают градуировочную характеристику автоматически с помощью программного обеспечения хроматографа или вручную рассчитывают градуировочный коэффициент по формуле 4, 5.

Градуировочный коэффициент для циклогексана (бензола) находят по формуле:

$$K_{\text{шт}(б)} = \frac{C_{\text{шт}(б)}}{S_{\text{шт}(б)}} \quad (4)$$

где $C_{\text{шт}(б)}$ – массовая концентрация циклогексана (бензола) в градуировочном растворе, мг/м³;

$S_{\text{шт}(б)}$ – площадь пика циклогексана (бензола), мм².

Рассчитывают средние градуировочные коэффициенты для циклогексана (бензола) из всех градуировочных смесей по формуле:

$$K_{\text{шт}(б)} = \frac{\sum K_{\text{шт}(б)}}{n} \quad (5)$$

где n – количество градуировочных растворов

Градуировочные коэффициенты определяют не реже 1 раза в три месяца.

Для градуировки хроматографа на оксид углерода используют ПГС-ГСО, указанные в разделе 2.

Градуировка хроматографа состоит в определении градуировочного коэффициента (K) для оксида углерода. С этой целью снимают хроматограммы поверочных газовых смесей. Каждую смесь хроматографируют не менее 3-х раз. Замеряют высоту пиков.

Рассчитывают градуировочную характеристику автоматически с помощью программного обеспечения хроматографа или вручную рассчитывают градуировочный коэффициент по формуле 6, 7.

Градуировочный коэффициент для оксида углерода находят по формулам:

$$K_i = \frac{C_i}{h_i} \quad (6)$$

$$K_{co} = \frac{\sum K_i}{n} \quad (7)$$

где C_i - объемная доля оксида углерода в ПГС, % об.;

h_i - высота пика оксида углерода, мм;

n - количество градуировочных смесей.

Градуировочные коэффициенты определяют не реже 1 раза в месяц.

Отбор проб

Отбор пробы анализируемого газа осуществляют в газовую пипетку, заполненную насыщенным раствором хлорида натрия (рассолом).

Перед отбором проб пробоотборную точку и шланги необходимо продуть 10-кратным объемом отбираемого газа.

После отбора проб резиновые шланги, надетые на концевые трубки газовых пипеток, закрывают стеклянными заглушками.

Пробы хранят не более одного часа при комнатной температуре.

Выполнение измерений

При выполнении измерений массовой концентрации циклогексана, бензола и оксида углерода выполняют следующие операции:

Включают хроматографы.

Пробы выдерживают для выравнивания температуры пробы с комнатной.

Пробу в хроматограф вводят через кран-дозатор или при помощи шприца. Каждую пробу анализируют не менее двух раз.

На полученных хроматограммах рассчитывают площади пиков.

Обработка результатов измерений

Рассчитывают массовую концентрацию циклогексана (бензола) (X , мг/м³) в анализируемом газе, пользуясь установленной градуировочной характеристикой и программным обеспечением хроматографа или по формуле:

$$X_{цг(б)} = S \cdot K_{цг(б)} \quad (8)$$

где S - площадь пика циклогексана (бензола), мм²;

$K_{цг(б)}$ - градуировочный коэффициент для циклогексана (бензола), мг/м³/мм²

Массовую концентрацию оксида углерода (X , мг/м³) в сбросных газах рассчитывают, пользуясь установленной градуировочной характеристикой и программным обеспечением хроматографа или по формуле:

$$X_{co} = \frac{h_i \cdot K_{co} \cdot 10000 \cdot M}{22,4} \quad (9)$$

где h_i – высота пика оксида углерода, мм;

K_{co} – градуировочный коэффициент для оксида углерода, %об./мм.

M – молекулярный вес оксида углерода;

22,4 - объем граммолекулы газа

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений, если абсолютное расхождение между ними не превышает значения

$$|X_1 - X_2| \leq r \quad (10)$$

где: X_1, X_2 - результаты параллельных измерений;

r – значение предела повторяемости для двух результатов параллельных измерений ($n = 2$), указанное в таблице В4.

Таблица В4 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон анализируемых концентраций, мг/м ³	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) г, мг/м ³	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа) R, мг/м ³
Циклогексан 10 – 2000 св. 2000 до 12000	$X_{cp} \cdot 0,020$ $X_{cp} \cdot 0,009$	$X^1_{cp} \cdot 0,06$ $X^1_{cp} \cdot 0,04$
Бензол 10 - 2000	$X_{cp} \cdot 0,017$	$X^1_{cp} \cdot 0,05$
Оксид углерода 200 – 2000 св. 2000 до 12000	$X_{cp} \cdot 0,018$ $X_{cp} \cdot 0,05$	$X^1_{cp} \cdot 0,25$ $X^1_{cp} \cdot 0,19$

Оформление результатов измерений

Результат измерений (X , мг/м³) представляют в виде:

$$(X_{cp} \pm \Delta) \text{ мг/м}^3 \text{ при } P= 0,95$$

Допускается запись:

$$X_{cp} \text{ мг/м}^3; \pm \Delta_{отн} \text{ при } P= 0,95$$

где X_{cp} - результат измерений, полученный в соответствии с данной методикой;

Δ - показатель точности (таблица 1);

$\Delta_{отн}$ - показатель точности в относительных единицах (таблица 1).

Результаты измерений округляют до целых чисел. Численные значения погрешностей указывают с той же точностью, что и результат измерений.

Примеры записи (циклогексан):

$$(400 \pm 10) \text{ мг/м}^3 \text{ при } P = 0,95 \text{ или}$$

$$400 \text{ мг/м}^3; \pm 2,5 \% \text{ при } P = 0,95$$

Таблица В5 - Нормативные ссылки

Номер документа	Обозначение нормативной документации
ГОСТ 427 – 75	Линейки измерительные металлические. (с Изменениями N 1, 2, 3)
ГОСТ 25706 - 83	Лупы. Типы, основные параметры. (с Изменением N 1)
ГОСТ Р 53228-2008	Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.
ГОСТ 1770 -74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.
ГОСТ 29227-91	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
ГОСТ 29169-91	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой
ГОСТ 18954-73	Прибор и пипетки стеклянные для отбора и хранения проб газа. (с Изменениями N 1, 2, 3)
ГОСТ 22967-90	Шприцы медицинские инъекционные многократного применения. Общие технические требования и методы испытаний. (с Изменением N 1)
ГОСТ 14198- 78	Циклогексан технический. (с Изменениями N 1, 2)
ГОСТ 24615-81	Циклогексанон технический. (с Изменениями N 1, 2)
ГОСТ 9572-93	Бензол нефтяной
ГОСТ 2603- 79	Реактивы. Ацетон. (с Изменениями N 1, 2, 3)
ГОСТ 6709 - 72	Вода дистиллированная
ГОСТ Р 55878 - 2013	Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный
ГОСТ 3118 – 77	Реактивы. Кислота соляная
ГОСТ 3022 - 80	Водород технический (с Изменениями N 1, 2)
ГОСТ 9293 - 74	Азот газообразный и жидкий (с Изменениями N 1, 2, 3, с Поправкой)
ГОСТ 17433 - 80	Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности (С Изменением № 1)
ГОСТ 27025-89	Реактивы. Общие указания по проведению испытаний (с Изменением № 1)
ТУ 2631-026-78119972-2010	Хлороформ
ТУ 2163-077-05766575-99	Синтетические цеолиты типа NaX
ТУ 2114-014-20810646-2014	Стандартные образцы состава газовых смесей. Технические условия
ТУ 9443-004-12908609-99	Комплекс аппаратно-программный для медицинских исследований на базе хроматографа "Хроматэк-Кристал 5000"

Примечание: при пользовании настоящей методикой необходимо проверить действие ссылочных документов. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящей методикой следует руководствоваться заменяющим (измененным) документом.