

Министерство образования и науки Российской Федерации
Нижекамский химико-технологический институт (филиал)
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Г.Р. Хуснутдинова

ПРОМЫШЛЕННЫЙ КАТАЛИЗ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СПО

**Нижекамск
2015**

УДК 66.097
X 98

Печатается по решению редакционно-издательского совета НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ».

Рецензенты:

Сафиуллина Т.Р., кандидат химических наук, доцент;
Минигалиев Т.Б., кандидат технических наук, доцент.

Хуснутдинова, Г.Р.

X 98 Промышленный катализ : учебное пособие для СПО / Г.Р. Хуснутдинова.
– Нижнекамск : НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2015. – 54 с.

В данном учебном пособии приведены общие понятия о катализе и катализаторах, рассмотрена роль и место каталитического процесса в технологической схеме производства. Приведены методики для выполнения лабораторных работ по предмету «Промышленный катализ».

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальности среднего профессионального образования 18.02.01 Аналитический контроль качества химических соединений.

Подготовлено на кафедре химической технологии органических веществ Нижнекамского химико-технологического института.

УДК 66.097

© Хуснутдинова Г.Р., 2015
© НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. ПРОМЫШЛЕННЫЙ КАТАЛИЗ	
Возникновение и развитие катализа	5
Понятие о катализе и катализаторах	6
Важнейшие производители катализаторов в России	7
Механизмы каталитических процессов	8
Виды отравления катализаторов	9
Селективность катализаторов	10
Основные требования, предъявляемые к промышленным катализаторам	11
Каталитические свойства твердых тел	12
Производство катализаторов	14
Осажденные контактные массы	15
Катализаторы на носителях, получаемые методом пропитки	19
Катализаторы, получаемые механическим смешением компонентов	20
Плавленные и скелетные контактные массы	22
ГЛАВА II. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	
Каталитическое разложение перекиси водорода	23
Сравнение синтеза гомогенного и гетерогенного катализатора и определение растворенного и общего молибдена	27
Приготовление комплексного молибденового катализатора методом эпоксидирования и проверка его активности	31
Получение гидроперекиси этилбензола окислением этилбензола	38
Влияние ингибиторов на процесс окисления этилбензола	44
Ингибирование радикальной и ионной реакций на примере полимеризации стирола	49
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	53

ВВЕДЕНИЕ

Целью курса «Промышленный катализ» являются:

- знакомство с теоретическими положениями теории катализа, основами современной технологии катализаторов;
- формирование подхода к оптимальному подбору катализаторов и каталитических систем;
- ознакомление с основными принципами и методами создания и использования промышленных катализаторов;
- ознакомление с типом реакторных устройств, используемых при эксплуатации гомогенных и гетерогенных катализаторов.

Знание теоретических основ курса «Промышленный катализ» является неотъемлемой частью при ведении различных технологических процессов. Важную роль в изучении и освоении курса, помимо лекционных занятий, несут лабораторные занятия. Целью лабораторных занятий является изучение студентами основных приемов синтеза и использования катализаторов классических технологических процессов путем выполнения экспериментальных работ на лабораторных исследовательских установках и приобретение навыков обработки полученных экспериментальных данных.

Для достижения поставленных целей в данном учебном пособии студентам предлагается следующий порядок оформления выполненной лабораторной работы. Необходимо указать заголовок с названием лабораторной работы, далее излагаются цели, поставленные перед студентом. Следующими записываются приборы и реактивы, необходимые для проведения опытов, а также зарисовывается установка с указанием всех составных частей. После проведения опыта необходимо произвести обработку экспериментальных данных. Подытожив всю проделанную работу, необходимо сформулировать выводы по проделанной работе. Студенту следует сформулировать свои заключения в форме кратких и логически завершенных выводов.

Продолжительность одного лекционного занятия – 2 часа, лабораторного занятия – 4 часа. Студенты, пришедшие на лабораторное занятие, разбиваются на подгруппы по 4 человека на каждую установку. Одной подгруппе студентов выделяется одно рабочее место, которое включает в себя вытяжку для проведения эксперимента, стол для проведения титриметрических методов анализа.

ГЛАВА I. ПРОМЫШЛЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Возникновение и развитие катализа

Катализаторы играют исключительно важную роль в живой природе. Почти все реакции в живых организмах сами по себе происходят медленно и только благодаря участию биологических катализаторов протекают с достаточной для организмов скоростью.

Первым случаем сознательного применения катализаторов считается образование этилового эфира из спирта с помощью серной кислоты, открытое в VIII веке. Крупное промышленное использование катализа осуществлено в 1746 году в камерном способе производства серной кислоты.

В конце XVIII века открыто каталитическое действие кислот при осахаривании крахмала и впервые применены твердые катализаторы: глины при дегидратации спиртов, металлы в процессах дегидрирования. Однако понятие о катализе возникло позднее. Лишь в 1834 году Митчерлих ввел понятие «контактные реакции», а в 1835 году Берцелиус предложил термин «катализ».

Из распространенных ныне в промышленной практике твердых катализаторов первой была открыта и получила широкое применение металлическая платина. В первой четверти XIX века открыто ускоряющее действие платины в реакциях разложения пероксида водорода, окисления водорода, оксида углерода и углеводородов, окисления спирта в уксусную кислоту. В 1831 году Филлипс запатентовал применение платины для окисления диоксида серы. Однако резкое снижение активности платины при переработке сернистого газа, полученного обжигом колчедана, препятствовало ее промышленному применению. Причина этого явления – отравление платины соединениями мышьяка и другими ядами – была установлена лишь в конце XIX столетия. Только после этого были разработаны способы очистки газов от контактных ядов и возник крупномасштабный промышленный каталитический процесс – контактное окисление диоксида серы.

Ныне открыты тысячи катализаторов, несколько сот из них находят применение в гетерогенном и гомогенном катализе.

Самыми крупнотоннажными катализаторами являются алюмосиликаты. Их широко применяют в каталитической переработке нефтепродуктов как в качестве собственно катализаторов, так и в виде прочных пористых носителей для металлов и оксидов в различных процессах.

Большая часть мономеров и полученных из них полимеров являются продуктами каталитических процессов переработки углеводородов и их производных, полученных из нефти, угля, сланца, природного газа. Каталитические процессы играют важную роль в производстве моющих средств, красителей, лекарственных веществ. Основной органический синтез, дающий полупродукты и продукты органической технологии, базируется в основном на каталитических реакциях.

Понятие о катализе и катализаторах

Катализаторами являются вещества, которые участвуют в элементарных физических и химических стадиях химической реакции, изменяют скорость химической реакции, но после завершения химического процесса выделяются в неизменном химическом виде в реакционную смесь. Превращения реагентов под действием катализаторов называется катализом.

Катализ может быть двух видов:

- положительный (ускоряет реакцию)
- отрицательный (замедляет химическую реакцию).

В присутствии катализатора возможно ускорение в миллионы раз. Обычно катализатор многократно вступает во взаимодействие, повышая скорость реакции в течение длительного времени и образуя продукты, масса которых превосходит массу катализатора в тысячи раз.

Для классификации удобно выделять агрегатное состояние катализаторов и реагентов. По агрегатному состоянию катализаторы могут находиться в газообразном, жидком и твердом состоянии. Реагирующие вещества также могут находиться в газообразном, жидком и твердом состоянии. Если катализатор и реагенты находятся в одном и том же агрегатном состоянии, то такие системы называют гомогенными и катализ называют гомогенно - каталитическим.

Если катализатор и реагенты находятся в разных агрегатных состояниях, такие системы называют гетерогенными и катализ – гетерогенным. Практический же интерес составляют жидкие и газообразные системы с твердым катализатором.

К гетерогенным катализаторам относятся:

- металлические;
- оксидные;
- металлоксидные;
- кислоты (кислотно-ионнообменные смолы, алюмосиликаты и др.);
- различные металлы на кислотном носителе.

Гомогенные системы:

- кислоты, основания;
- комплексы металлов;
- галогенидные комплексы.

В промышленности и технике более широкое распространение получили гетерогенные каталитические процессы. Гетерогенные каталитические процессы могут отличаться от гомогенных каталитических процессов более простыми методами отделения катализаторов от реакционной смеси, возможностью регулировать скорость процесса изменением состава и структуры активных центров и другими положительными свойствами. С учетом свойств твердых катализаторов создается структура реакционного устройства на промышленных установках.

Технологическая схема каталитического производства ориентировочно может быть представлена следующей последовательностью операций и процессов.

1. Первичная переработка сырья с получением основных реагентов для каталитического процесса;
2. Очистка реакционной смеси от примесей, засоряющих (пыль) или отравляющих (яды) катализатор;
3. Нагнетание газов или транспортировка жидких реагентов в реактор;
4. Подогрев реагентов до температуры катализа;
5. Катализ, обычно сопровождаемый отводом или подводом теплоты;
6. Переработка продуктов катализа в целевые продукты производства.

Классификацию катализаторов можно осуществлять при выделении основных признаков самих катализаторов и каталитических процессов. Можно выделить следующие основные признаки для катализаторов и каталитических процессов:

- агрегатное состояние катализаторов и реагентов (классификация по фазовому состоянию систем);
- способ разделения электронов между катализатором и реагентами (гомолитический и гетеролитический катализ);
- кислотно-основной катализ;
- химическая природа катализаторов;
- текстура твердых катализаторов;
- нанесенные и привитые катализаторы;
- биокатализаторы;
- межфазный катализ;
- нанокатализаторы.

Важнейшие производители катализаторов в России

ЗАО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания» (г. Новокуйбышевск, Самарская область) производит катализаторы ИМ2201, катализаторы дегидрирования на нефтехимических предприятиях.

ООО «Салаватский катализаторный завод» (г. Салават, Республика Башкортостан) производит силикагели различных марок, силикагелевый носитель для синтеза спирта, индикаторный силикагель, микропористый адсорбент, шариковый катализатор каталитического крекинга, цеолиты синтетического типа, инертные керамические изделия – защитный слой для катализаторов и адсорбентов.

ОАО «Катализатор» (г. Новосибирск) выпускает катализаторы дегидрирования низших парафинов в кипящем слое, катализаторы для химической промышленности, катализаторы сероочистки, экологического назначения, носители для катализаторов, сорбенты на основе оксида алюминия.

ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» (г. Ангарск, Иркутская область) выпускает катализаторы для процессов риформинга, изомеризации, гидрокрекинга, гидрирования, гидродеалкилирования, окисле-

ния, гидроочистки, конверсии углеводородных газов и бензинов с целью получения технических газов, цеолитсодержащие катализаторы экологического назначения, адсорбенты, осушители, цеолиты, носители для катализаторов.

ЗАО «Самарский завод катализаторов» (пос. Новосемейкино, Самарская область) производит катализаторы окисления сернистого газа, катализаторы очистки отходящих газов.

Переработкой катализаторов занимаются ОАО «Приокский завод цветных металлов» (г. Касимов, Рязанская область), ЗАО «Кыштымский медеэлектролитный завод» (г. Кыштым, Челябинская область).

Механизмы каталитических процессов

Каталитические процессы проходят через последовательность различных элементарных стадий, структура, состояние и состав которых зависят от природы катализатора, агрегатного состояния системы и условий проведения процесса. Совокупность элементарных стадий определяет механизм протекания каталитических процессов. По состоянию молекул реагирующих веществ и катализаторов можно выделить следующие механизмы превращения реагентов: молекулярный, радикальный, ионный и ион-радикальный.

По способу разделения электронов между молекулами реагента и катализаторов процессы разделяются на гомолитические и гетеролитические. Каталитические процессы, в ходе которых в молекулах реагентов разделяются электронные пары с переносом по одному электрону на реагент и катализатор, называются гомолитическими. Такой катализ называется гомолитическим.

Каталитические процессы, в которых происходит передача пары электронов от катализатора к молекуле реагента и наоборот, называются гетеролитическими и катализ – гетеролитический.

Молекулярный механизм можно отметить для процесса алкилирования жидкого бензола жидкими олефинами в присутствии алюмофенилсилоксана как катализатора. Все три соединения полностью растворяются в жидком бензоле и находятся в растворе в молекулярном состоянии. Процесс алкилирования бензола олефинами в такой смеси на первых стадиях включает взаимодействие молекул катализатора и реагентов друг с другом, возбуждение молекулы реагента, образование каталитического комплекса, превращение реагентов, образование продуктов реакции и регенерацию молекул катализатора. Все эти стадии протекают на молекулярном уровне, без изменения состава и структуры молекулы реагента до стадии их взаимодействия.

Радикальный механизм является наиболее распространенным при химическом превращении молекул углеводородов в газовой и жидкой фазах с участием катализатора. Каталитическими цепными процессами являются реакции окисления метана в формальдегид и других соединений в присутствии катализаторов молекулярного состава типа NO_2 и HBr . В жидкой фазе по радикальному механизму происходит окисление бензальдегида в присутствии ионов кобальта. Ионы кобальта, как ионы переменной валентности, способствуют при

взаимодействии их с молекулами бензальдегида более легкому возбуждению молекул реагента в каталитических комплексах.

Ионный механизм. В водных и неводных жидких растворах соли, кислоты и основания распадаются на ионы – катионы и анионы, которые в этих средах развивают разное по силе электромагнитное поле определенной симметрии. Это поле притягивает и ориентирует в соответствии с симметрией полей ионы и молекулы растворителя друг возле друга. Молекулы растворителя создают вокруг катиона и аниона первую координационную сферу. Эта координационная сфера является устойчивой в комплексных соединениях. Молекулы вокруг катионов и анионов, образующих первую координационную сферу, называются внутрисферными лигандами.

Каталитическое превращение углеводов с участием внешнесферных лигандов проходит по диссоциативному механизму, когда вначале из внешней сферы удаляется лиганд, а на его место размещаются молекулы реагента.

Катион-радикальный механизм. Катион-радикал возникает в том случае, когда от молекулы углеводорода в поле каталитического центра происходит перенос электрона с возбужденной атомной или молекулярной орбитали молекулы реагента на вакантную атомную или молекулярную орбиталь активного центра.

Кислотно-основной или протонно-апротонный катализ. Кислотами называются соединения, которые генерируют протоны, а основания генерируют гидроксил-ионы. С другой стороны, кислотами называются соединения, которые присоединяют пару электронов от молекулы реагента, а основаниями, которые отдают пару электронов катализатору. По кислотно-основному механизму протекает реакция гидролиза ацетоуксусного эфира в водном растворе в присутствии серной или ортофосфорной кислоты или щелочи. По кислотно-основному механизму также протекают реакции гидратации олефинов и дегидратации спиртов, полимеризации олефинов и других непредельных соединений, поликонденсации, алкилирования и изомеризации и другие реакции в присутствии неорганических кислот или оснований.

Окислительно-восстановительные каталитические процессы. Окислительно-восстановительные реакции протекают по гомолитическому механизму. При взаимодействии катализатора с молекулами реагентов происходит разрыв пары электронов соответствующей связи молекул углеводов и образуется связь между атомом С или Н молекулы углеводорода и каталитическим центром по месту разрыва связи. Типичными катализаторами являются комплексные соединения металлов переменной валентности.

Виды отравления катализаторов

Различают необратимое, обратимое, кумулятивное и благоприятствующее отравление катализаторов ядами и ингибиторами.

Необратимое отравление катализаторов происходит при химическом взаимодействии молекул или ионов яда с активными центрами катализатора с образованием прочных неактивных соединений. Отравляющее действие яда за-

висит от температуры работы катализатора и давления в реакторе, от природы и способа приготовления катализатора. Отравление катализаторов при температуре $T=973\text{K}$ и выше не происходит, так как при этой температуре катализаторы часто теряют полностью каталитическую активность из-за структурных изменений, а летучие яды могут полностью разрушаться. Степень отравления катализатора зависит от состава и строения активных центров в решетке твердых катализаторов. Это отражается в чувствительности катализаторов к яду.

Обратимое отравление катализатора происходит тогда, когда при прекращении подачи отравляющего вещества в реакционную смесь и замене реакционной смеси свежим сырьем, не содержащим яд, происходит быстрое восстановление активности катализатора. Обратимое отравление катализатора ядами происходит при умеренном связывании молекул яда с активными центрами или молекулами катализатора.

Кумулятивное отравление катализаторов происходит при медленном накоплении отравляющего вещества на катализаторе (на внешней и внутренней поверхности) в ходе проведения соответствующих реакций. Молекулы яда могут накапливаться на катализаторе за счет протекания побочных реакций наряду с целевой реакцией или за счет постепенного извлечения молекул яда из реакционной смеси.

Примером кумулятивного отравления катализаторов является накопление коксовых отложений в процессах превращения углеводородных фракций при крекинге нефтяных фракций на алюмоцеолитсиликатных катализаторах. Кокс постепенно накапливается на катализаторах, снижая их активность, и чем больше откладывается кокса на катализаторе, тем ниже его активность. Однако активность катализатора может быть восстановлена, если не на 100%, то на 85-90% после выжигания кокса с поверхности закоксованного катализатора в потоке воздуха при температурах выше 773K .

Необратимо снижают активность катализатора пары воды, которые при повышенных температурах оказывают отрицательное влияние на текстуру катализатора.

Благоприятствующее отравление катализаторов происходит, когда вводимые в катализатор яды частично подтравливают отдельные активные центры катализаторов. Этим обеспечивается то, что молекулы яда тормозят образование конечного продукта реакции или снижают образование промежуточных продуктов реакции.

Селективность катализаторов

Селективность катализатора – способность катализатора ускорять целевую реакцию при наличии нескольких побочных. Селективность является важным свойством катализатора, так как повышение селективности промышленных катализаторов до 96% и выше снижает затраты и расходы энергии на отделение целевой продукции от побочной. Селективность катализатора определяется по отношению выхода целевого продукта к общему превращению исходного вещества:

$$S = \frac{x_i}{\sum x_i}$$

или по отношению констант скорости реакции, обеспечивающей получение целевого продукта, к сумме констант скоростей реакций целевого и побочного направлений:

$$S = \frac{k_i}{\sum k_i}$$

Селективность катализаторов изменяется с изменением температуры опытов, природы реакционной среды, введением промоторов в катализатор или в реакционную смесь, от степени превращения исходных и промежуточных соединений, от скорости подачи сырья, кратности сырья к катализатору, степени закоксованности катализатора, степени регенерации закоксованного катализатора, области протекания процесса.

Селективностью, близкой к 100%, обладают гомогенные каталитические системы. В гетерогенных каталитических системах селективность может меняться от 30 до 94%.

Избирательность катализатора зависит от пористых характеристик катализатора, порядка реакции и ее кинетического вида.

Основные требования, предъявляемые к промышленным катализаторам

Катализаторы являются центром каталитического процесса, и они должны удовлетворять многим требованиям, которые относятся к их эксплуатационным свойствам, активности и селективности, текстуре и другим свойствам. При разработке новых катализаторов необходимо создавать наиболее простые из них, необходимо учитывать тип химического процесса и тип промышленной установки, ее конструкцию и производительность. Катализатор занимает малую долю в затратах на переработку сырья, однако экономическую сторону при создании нового катализатора и методов его производства необходимо также учитывать.

При создании нового твердого катализатора или усовершенствовании находящегося в эксплуатации катализатора необходимо учитывать следующие основные параметры для катализаторов:

- физико-механические;
- химические;
- эксплуатационно-экономические.

К физико-механическим свойствам или параметрам катализатора можно отнести насыпную плотность, истинную плотность, удельную поверхность, средний объем пор и распределение пор по радиусам, фракционный состав, размер частиц, пористость, аморфность или кристалличность, форму частиц, теплоемкость, термостойкость или водо-паротермостойкость, способность к отравлению и регенерации.

К химическим параметрам катализаторов можно отнести химический состав, содержание примесей, способность к активированию (промотированию,

модифицированию) и отравлению ядами, образованию сплавов, модификаций и фаз, прививке активаторов к поверхности твердых катализаторов.

Эксплуатационно-экономическими показателями или свойствами катализаторов являются активность и селективность, легкая регенерируемость от различных отложений и включений (кокса, оксидов, обратимых ядов), возможность создания простых способов синтеза катализатора в промышленном масштабе, повышенная теплоемкость, насыпная плотность, малая чувствительность к ядам, длительное время работы в реакторе без регенерации, легкость перевозок и хранения, легкость отделения от реакционной смеси, доступность сырья для производства катализатора и экологическая безвредность.

Каталитические свойства твердых тел

К основным требованиям к катализаторам также относятся высокая каталитическая активность и регулируемая селективность, повышенная адсорбционная емкость, не очень значительно должен подвергаться изменениям при воздействии водяного пара, слабо отравляться ядами, обладать хорошей регенерируемостью и воспроизводимостью по активности и селективности при промышленном синтезе катализаторов.

Активность твердых катализаторов

Активность и селективность твердых катализаторов определяет в промышленных процессах производительность установок и энергетические затраты на разделение целевых, побочных и непрореагировавших веществ.

Для количественной оценки активности в промышленных условиях определяют:

- общее превращение исходного сырья;
- выход целевого продукта;
- скорость превращения определенного количества сырья в единицу времени;
- на единицу массы катализатора;
- на единичный объем катализатора;
- на единицу площади поверхности катализатора;
- на единичный активный центр.

Стабильная активность катализатора

Промышленные катализаторы не должны быстро менять начальную величину активности под воздействием умеренных внешних и внутренних параметров – T , p , состав реакционной смеси, изменение структуры решетки. Практически катализаторы в период их промышленной эксплуатации снижают начальную активность до уровня, когда их нужно регенерировать или заменять новой порцией катализатора.

Можно выделить следующие причины понижения активности и изменения селективности твердых катализаторов:

- при переработке органического сырья на катализаторе откладывается кокс, который непрерывно снижает активность катализатора;

- в сырье могут находиться металлоорганические соединения, которые откладываются на внешней поверхности и внутри пор катализатора, а при окислительной регенерации катализатора от кокса из металлоорганических соединений образуются оксиды металлов, которые откладываются на катализаторе и снижают его активность или селективность;

- из катализатора могут удаляться активирующие вещества, например Si из катализаторов риформинга;

- при длительном воздействии нагрева и реакционной смеси в катализаторе могут происходить изменение структуры решетки;

- при наличии металлической фазы на носителе может происходить ее перекристаллизация;

- в сырье могут содержаться следы ядовитых соединений (As, Hg), которые извлекаются из него, накапливаются на катализаторе и снижают его активность и изменяют селективность.

При промышленной эксплуатации твердых катализаторов необходимо проводить анализы на определение их состава, структуры, содержание примесей на катализаторе и отрабатывать методы восстановления (регенерации) его активности, которую не всегда можно восстановить до 100%.

Регенерация катализаторов

В зависимости от природы отравляющих катализатор веществ или от причины потери активности разрабатываются методы регенерации катализаторов в промышленных условиях.

При отравлении катализаторов крекинга, риформинга, гидрокрекинга, гидро- и дегидросульфирования коксовыми отложениями катализатор освобождают от кокса выжигом его в потоке воздуха при температурах 823-923 К; от оксидов ванадия и никеля катализатор можно освободить путем растворения их в водных растворах неорганических кислот.

Для поддержания активности катализаторов риформинга типа Pt,Re/ γ -Al₂O₃ на постоянном уровне в реакционную смесь добавляют галоидалкилы; катализаторы гидроочистки подвергаются осернению.

В каждом случае выявляют причину снижения активности и изменения селективности катализатора и разрабатывают методы его реактивации.

Воспроизводимость качества катализаторов

В промышленных масштабах производятся достаточно большие объемы катализаторов крекинга, гидродесульфирования, гидрокрекинга, риформинга, дегидрирования парафинов, олефинов и др. При их производстве на катализаторных фабриках необходимо иметь ввиду многофакторное воздействие на различные стадии процесса синтеза катализаторов и адсорбентов, включая T, p, концентрации, время обработки и др. Небольшие отклонения в отдельных параметрах на стадии приготовления или обработки катализатора могут оказать существенное влияние, чаще всего негативное, на качество катализатора.

При приготовлении твердых катализаторов процесс их синтеза проходит через следующие стадии:

- приготовление солей и водных растворов солей;
- смешивание солей;
- получение осадков или золь и гелей;
- активацию осадков;
- сушку и прокаливание, обработку активирующими реагентами и т.д.

На каждой стадии необходимо строго контролировать и выдерживать параметры процесса с помощью соответствующих приборов и регулирующих устройств. Наиболее важное значение имеет качество исходного сырья, его структура и чистота, качество воды. Чаще всего при синтезе катализаторов используют пароконденсат, не содержащий примесей. Состав исходных растворов или смесей должен обеспечить получение необходимой формулы катализатора; в свою очередь, знание формулы катализатора позволяет подбирать условия, обеспечивающие воспроизводимость катализаторов и адсорбентов по необходимым свойствам: текстуре, физическим и химическим свойствам, каталитической активности и селективности, эксплуатационным свойствам, экономике приготовления катализаторов, экологии и инженерному оформлению катализаторных фабрик.

Производство катализаторов

Исходным сырьем для производства катализаторов обычно служат соли каталитически активных металлов, золи, оксиды, природные минералы. Выбор сырья определяется составом катализатора, содержанием примесей, дефицитностью вещества и его ценой. Оно должно удовлетворять определенным требованиям: постоянство химического и фазового составов, отсутствие вредных примесей, необходимый размер частиц, нужная влажность, возможно меньшая стоимость и т.д. Однородность химического состава катализатора в значительной степени определяется постоянством химического состава сырья, размером частиц в нем, влажностью, способом и продолжительностью перемешивания исходных составляющих, а также условиями транспортировки, загрузки и хранения.

Некоторые вещества в очень незначительных количествах сильно уменьшают активность и избирательность катализатора. Основное количество нежелательных примесей находится в сырье. Требования к чистоте исходных компонентов связаны со стоимостью конечного продукта. Другой возможный источник примесей – техническая вода, используемая для растворения, разбавления, промывки и т.д. При особо важных операциях в ряде производств используют очищенную или даже дистиллированную воду.

Способы формовки катализаторов и носителей: коагуляция в капле, экструзия, таблетирование, вмазывание пасты, гранулирование на тарельчатом грануляторе, размол материала, сушка в распылительной сушилке.

Формовку материала коагуляцией в капле и сушкой в распылительной сушилке широко используют при изготовлении осажденных катализаторов.

При экструзии влажный осадок выдавливают в виде шнура из непрерывно действующего шнекового или гидравлического пресса. Форма и поперечный

размер гранул определяются отверстиями в формующей головке пресса. На выходе из головки шнур контактной массы режут вращающимся ножом или натянутой струной, а образующиеся цилиндрики подхватываются ленточным транспортером.

Таблетирование проводят на таблеточных машинах под давлением 30 МПа. В зависимости от формы матрицы получают гранулы в виде цилиндров, колец, седел, звездочек и т.д. В качестве связующих материалов используют тальк, графит, жидкое стекло, некоторые органические кислоты.

Вмазывание пасты в отверстия перфорированной стальной пластины возможно для гранулирования осадков различной природы и консистенции. Размер получаемых гранул определяется толщиной пластины и диаметром отверстий. После подсушки гранулы выбивают из пластины специальным штампом либо выдавливают сжатым воздухом.

Размол монолитных катализаторов осуществляют на дробилках и рабочую фракцию отделяют на виброситах или в барабанных сепараторах. При этом частицы имеют неправильную форму, наблюдается большое количество отходов и пыли, но интервал получаемых размеров зерна может быть очень широк.

Гранулирование на тарельчатом грануляторе используют главным образом при изготовлении контактных масс механическим смешением компонентов.

Способы формовки влияют на удельную поверхность и пористую структуру контактных масс, в значительной степени определяют механическую прочность гранул, позволяя получать как очень прочные материалы (при коагуляции в капле, сушкой в распылительной сушилке), так и малопрочные (при таблетировании, экструзии и размолу).

Метод приготовления определяет степень дисперсности собственно каталитического компонента, форму, пористую структуру и активность контактной массы.

Заданный тип пористой структуры и удельную поверхность получают различными приемами в зависимости от природы изготавливаемого катализатора. В осажденных контактных массах это во многом зависит от условий осаждения, промывки и термообработки. Катализаторы, получаемые путем пропитки активными составляющими пористого носителя, сохраняют в основном его вторичную структуру. При сухом смешении компонентов пористость во многом определяется способом формовки, степенью измельчения исходной шихты, добавкой специальных веществ. Немаловажное значение на формирование структуры оказывают также температура и время термообработки катализатора.

Осажденные контактные массы

Методом осаждения компонентов из растворов получают около 80% катализаторов и носителей. Этот метод позволяет в широких пределах варьировать пористую структуру и внутреннюю поверхность катализаторов и носителей. Его недостаток в технологическом отношении – значительный расход реактивов, большое количество сточных вод. В зависимости от природы выпадающе-

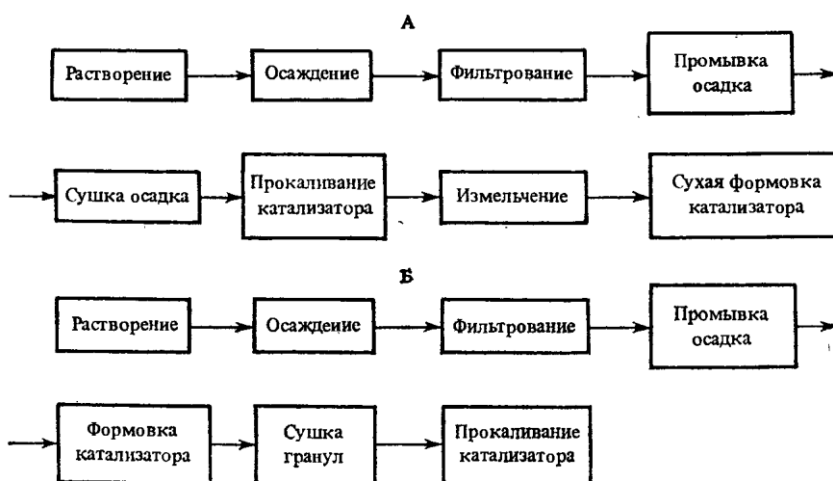
го осадка эти контактные массы условно можно разделить на солевые, кислотные и оксидные.

Примером оксидных осажденных катализаторов являются оксидножелезные контакты с различными промоторами, используемые при конверсии оксида углерода с водяным паром. В этом случае осадок представляет собой аморфный гидроксид железа в смеси с гидроксидами промоторов (хрома, висмута). При последующей термообработке полученные гидроксиды переходят в оксиды соответствующих металлов.

Различные силикагели, алюмогели, алюмосиликаты, применяемые для крекинга, гидратации, дегидратации, алкилирования и изомеризации углеводородов, относятся к кислотным катализаторам. В процессе их получения при сливании соответствующих растворов выпадает в осадок кремниевая или алюмокремниевая кислота, гидроксид алюминия.

Образование солевых осажденных катализаторов сопровождается выпадением соли, из-за которой в последующих технологических операциях может измениться состав.

Схема 1. Приготовление осажденных катализаторов при сухом (А) и влажном (Б) способах формовки



Растворение – процесс перехода твердой фазы в жидкую. В растворенном состоянии увеличивается подвижность и химическая активность молекул. В производстве осажденных катализаторов растворяют практически чистые твердые соединения (чаще всего соли в воде), перевод которых в раствор позволяет ускорить проведение последующих химических реакций.

Для приготовления растворов исходных веществ либо используют готовые кристаллические соли, либо растворяют соответствующие оксиды, гидроксиды, карбонаты в кислотах или щелочах.

Факторами, ускоряющими процесс растворения, являются перемешивание, температура, измельчение исходного сырья. Растворение проводят в реакторах с механическим или пневматическим перемешиванием. Возможно применение противоточных смесителей с механическим перемешиванием твердого материала навстречу потоку растворителя.

Осаждение – процесс образования твердой фазы в результате химической реакции при сливании растворов исходных компонентов. Переход растворенного вещества в осадок – совокупность двух процессов: образования зародышей твердой фазы и роста кристаллов или укрупнения гелеобразных частиц при одновременном их осаждении.

В зависимости от специфики получаемого катализатора к операции осаждения предъявляют определенные требования: полнота осаждения, селективность с целью освобождения осадка от нежелательных примесей, высокая степень однородности твердой фазы, характер осадка, состав исходного раствора, возможно меньшая стоимость осадителя.

Характер выделяющегося осадка (дисперсность, пористость, форма частиц) определяется температурой осаждения, рН среды, исходным составом раствора, его концентрацией, интенсивностью перемешивания, порядком слива растворов, условиями введения осадителя.

Периодическое осаждение, даже при получении однокомпонентных катализаторов и интенсивном перемешивании, дает неоднородный по составу продукт. Непрерывное осаждение позволяет получить более однородный катализатор, поскольку в этом случае все время сохраняются постоянными концентрация реагентов и рН раствора. При получении многокомпонентных и многофазных контактных масс достичь микрооднородности еще сложнее. Вследствие различной растворимости осажденных соединений состав твердой фазы в начале и конце осаждения может оказаться неодинаковым. Это бывает при соосаждении смесей гидроксидов металлов из растворов солей.

Фильтрование. В зависимости от свойств осадка и определяемых ими свойств суспензии, а также специфики последующих операций переработки осадка используют фильтры разнообразных конструкций: барабанные, дисковые вакуум-фильтры, фильтр-прессы и др.

Отделение осадков от жидкой фазы возможно также отстаиванием и центрифугированием.

Наиболее прост в аппаратурном отношении метод отстаивания. При неподвижном стоянии или ламинарном течении системы под влиянием силы тяжести происходит самопроизвольное оседание частиц осадка, поскольку плотность их больше плотности жидкой фазы. Отстаивание суспензии проводят в аппаратах периодического или непрерывного действия.

При центрифугировании движущей силой разделения твердой и жидкой фаз является центробежная сила, достигающая больших значений, под действием которой осадок остается в роторе центрифуги, а жидкость удаляется. Малое использование этого метода обусловлено высокой дисперсностью и легкой сжимаемостью осадков, высокой стоимостью и сложностью эксплуатации центрифуг.

Промывка осадка. Часто при производстве контактных масс из осадка необходимо удалить те компоненты, которые растворены в фильтрате или адсорбированы на поверхности осадка. В этом случае требуется промывка осадка на

фильтре либо репульпационная промывка с повторением фильтрования. Промывка на фильтре позволяет сравнительно небольшим количеством промывного раствора вытеснить захваченный осадком фильтрат. Однако осадки на фильтре распределены неравномерно, поэтому промывка их сопровождается образованием каналов в осадке и эффективность промывки резко падает. Более надежна, но и более трудоемка фильтрационно-репульпационная промывка.

Сушка осадка. После фильтрования и промывки осадки содержат обычно около 10-60% влаги (чаще всего 25-30%), которую необходимо удалить, т.е. провести процесс сушки.

Сушку по способу подвода тепла разделяю на: конвективную - непосредственное соприкосновение осадка с сушильным агентом; контактную – передача теплоты от стенки сушилки к материалу за счет теплопроводности последнего; электрическую – с использованием токов высокой частоты.

Скорость сушки зависит от характера связи влаги с материалом и механизма ее перемещения из глубины твердого тела к поверхности испарения. Осадки грубокапиллярной структуры (диаметр каналов более 10 мкм) высушивают быстрее, чем материалы, состоящие из тонкокапиллярных частиц. Если находящаяся в осадке влага содержит растворенные вещества, скорость сушки замедляется из-за отложения этих веществ на стенках пор, что приводит к уменьшению их размеров. В процессе сушки наибольшее значение имеют размеры и форма частиц, влажность, стойкость материала к нагреванию. Шарообразные частицы высушиваются быстрее цилиндрических, а цилиндрические – быстрее пластинчатых.

В производстве осажденных контактных масс используют туннельные, ленточные, распылительные сушилки, аппараты кипящего слоя, барабанные вращающиеся печи.

Прокаливание катализатора – одна из важных операций при изготовлении контактных масс. При прокаливании, вследствие термической диссоциации, получается собственно активное вещество катализатора. Условия прокаливания (температура, время, среда) в значительной степени определяют средний диаметр пор и размер поверхности полученной контактной массы. Прокаливание обычно проводят при температуре, равной или превышающей температуру каталитической реакции. В крупнотоннажных производствах катализаторов применяют прокалочные печи с непосредственным обогревом катализатора нагретым воздухом или дымовыми газами (в частности, вращающиеся печи), реакторы шахтного типа, взвешенного слоя. В малотоннажных производствах часто используют муфельные печи с электрическим нагревом.

Формовка катализатора. Схемы производства осажденных контактных масс различаются способом формовки.

По схеме А предусмотрена сухая формовка материала методом таблетирования, гранулирования на тарельчатом грануляторе, дробления. Таблетирование и гранулирование требуют измельчения прокаленного катализатора до тонкодисперсного состояния. При плохом гранулировании к порошку добавляют

связующие материалы, которые должны быть инертными по отношению к катализируемой реакции и стабильными в условиях процесса.

Для катализаторов, получаемых по схеме Б, пригодны различные способы формовки влажной пасты, изложенные выше.

Разнообразная формовка позволяет получать частицы любой формы и размеров, регулировать поверхность и пористость катализатора, изменять его механическую прочность. Износоустойчивые контактные массы, используемые для работы в кипящем слое, лучше формовать методом коагуляции, дающим сферические высокопрочные гранулы.

Катализаторы на носителях, получаемые методом пропитки

Контактные массы, относящиеся к этой группе, получают нанесением активных компонентов на пористую основу (носитель). Как правило, для данного процесса носитель является малоактивным или даже инертным материалом. В зависимости от типа реакторных устройств катализаторы на носителях изготавливают в виде таблеток, шариков, мелких сфер или порошков.

Получение катализаторов нанесением активного компонента на носитель обладает рядом преимуществ по сравнению с другими: относительной простотой, меньшим количеством вредных отходов и более эффективным использованием активного компонента.

Нанесенные катализаторы делят на два класса: 1) сорбционные - наблюдается взаимодействие между носителем и исходным веществом, адсорбирующимся на поверхности; 2) пропиточные – исходное соединение активного компонента вносят в растворенном состоянии в поры носителя.

Обычно пористую основу пропитывают раствором, содержащим не активные компоненты катализатора, а соединения, которые переходят в эти компоненты при соответствующей обработке. Чаще всего применяют соли, анионы которых можно легко удалить в процессе термообработки: нитраты, карбонаты, ацетаты и др. При синтезе металлических катализаторов сначала получают на носителях их оксиды, которые затем восстанавливают (чаще всего водородом) до металла.

Пропитка зернистого носителя в общем случае состоит из следующих стадий: 1) эвакуация газа из пор носителя; 2) обработка носителя раствором; 3) удаление избытка раствора; 4) сушка и прокаливание.

Вакуумирование носителя производят с целью улучшения однородности пропитки зерен и ускорения процесса. Иногда из этих же соображений перед пропиткой гранулы насыщают газом, легко растворимым в данном пропиточном растворе.

Пропитку можно осуществлять периодически и непрерывно. При непрерывной пропитке получают более однородный по составу катализатор. Пропитка может быть однократной и многократной. Последнюю используют только, когда за один раз невозможно нанести требуемое количество солей. После каждой пропитки соли переводят термообработкой в нерастворимое состояние. Поэтому при многократной пропитке технология значительно усложняется.

Равномерного распределения активного компонента по зерну достигают, регулируя адсорбционный объем носителя. С этой целью вводят в носитель вещества, изменяющие его адсорбционный объем, либо в пропиточный раствор добавляют соединения, конкурирующие в процессе адсорбции с активным компонентом.

Известно несколько методов пропитки.

1. Окунание. Носитель погружают в пропиточный раствор и выдерживают некоторое время при определенной температуре и перемешивании. При этом некоторые компоненты избирательно адсорбируются на носителе. Для получения требуемого соотношения активных компонентов в катализаторе нужно готовить пропиточный раствор определенной концентрации. Окунанием получают достаточно однородные по составу катализаторы. Однако имеются большие потери активных компонентов в растворе, остающемся после пропитки. Утилизировать отработанный пропиточный раствор не всегда возможно из-за наличия в нем вредных примесей.

2. Опрыскивание. Носитель опрыскивают раствором активных солей. При этом нет потерь пропиточного раствора, что особенно важно при изготовлении дорогостоящих катализаторов. Опрыскивание обычно производят при перемешивании носителя во вращающемся барабане с обогревом или в кипящем слое. Это позволяет в том же аппарате и сушить материал. Метод экономичен, безотходен, но при его использовании трудно получить однородный продукт.

3. Пропитка с упариванием раствора. Применяют при получении сравнительно небольших количеств катализатора. При этом используют небольшой избыток раствора, который затем упаривают. Метод безотходен. По мере упаривания растет концентрация солей в растворе, соли отлагаются в тонком поверхностном слое носителя, что снижает общую активность катализатора, а в некоторых случаях и его механическую прочность.

4. Пропитка расплавом солей. Применяют в тех случаях, когда отсутствуют растворители, позволяющие проводить пропитку из растворов. Носитель погружают в расплав солей, содержащий активные компоненты в заданном соотношении, перемешивают, извлекают из аппарата и подвергают термической обработке.

Катализаторы, получаемые механическим смешением компонентов

У всех катализаторов этого типа на одной из начальных стадий производства компоненты механически смешивают друг с другом. В процессе приготовления катализатора возможно образование твердых растворов, химических соединений, многофазных систем. Различают сухой и мокрый способы смешения.

При мокром способе смешивают суспензию одних компонентов с раствором других. Далее осадок отжимают от раствора на прессах, сушат и формуют. Содержание растворенного компонента в катализаторе определяется концентрацией его в растворе, сорбционной способностью суспензии и остаточной влажностью осадка. Такое смешение позволяет получить достаточно однород-

ную контактную массу, однако реализация его в промышленных условиях имеет ряд трудностей.

Смешение сухих компонентов производят с одновременным увлажнением образовавшейся смеси, что необходимо для получения при последующей формовке прочных гранул. При таком способе смешения реагенты недостаточно равномерно распределяются по объему зерна. Общая технологическая схема приготовления контактных масс методом сухого смешения включает последовательный ряд основных операций.



Измельчение исходных материалов в значительной степени определяет однородность контактной массы. Процессы измельчения условно подразделяют на дробление (крупное, среднее и мелкое) и измельчение (тонкое и сверхтонкое). В производстве контактных масс методом смешения в большинстве случаев требуются высокие степени измельчения, достигаемые в барабанных, шаровых и вибрационных мельницах.

Смешение компонентов является основной технологической стадией процесса. В значительной степени оно определяет глубину взаимодействия между компонентами, которая обусловлена дисперсностью оксидов, их природой, соотношением компонентов, плотностью прессования, составом окружающей среды, температурой прокаливания. Смешение измельченных сыпучих материалов проводят в смесителях различной конструкции: барабанных, шнековых, лопастных, ленточных и др. Однородность катализатора достигается интенсивным перемешиванием шихты и гомогенизацией контактных масс в процессе производства.

Формовка гранул. Возможно использовать такие способы формовки, как экструзия, вмазывание пасты в отверстия перфорированной стальной пластинки, прессование. Однако высокая прочность гранул достигается лишь в процессе прессования массы с введением в нее связующих добавок. Удобным методом формовки увлажненной шихты является гранулирование на тарельчатом грануляторе, позволяющее получать зерна сферической формы.

Температурная обработка применяется для повышения прочности и окончательного формирования структуры гранулы катализатора. Режим прокаливания зависит от условий применения катализатора и характера исходного сырья. Требуемая пористая структура контактных масс достигается варьированием степени измельчения исходных составляющих, температуры прокаливания, добавок специальных порообразующих веществ. Поры – это промежуток между частицами исходных составляющих и связывающих добавок или же ка-

налы, образовавшиеся в результате выделения газов и паров при выгорании компонентов твердого тела.

Прокаленный катализатор отсеивают от пыли и упаковывают.

Плавленные и скелетные контактные массы

Обе группы катализаторов получают сплавлением исходных составляющих при высоких температурах.

Плавленные катализаторы

Выпускают два типа плавленных катализаторов: металлические и оксидные. Технология приготовления их сравнительно проста и сводится к следующим операциям: приготовление шихты нужного состава, расплавление компонентов, формование либо охлаждение расплава и дробление массы до требуемых размеров.

Металлические катализаторы выпускают в виде сеток, спиралей, стружки, мелких кристаллов, сфер, полученных при разбрызгивании или распылении расплава в охлажденную жидкость. Условия проведения процесса плавления в значительной степени определяют качество получаемых контактов. Технология металлических плавленных контактов сводится к составлению сплава нужного состава. Для увеличения удельной площади поверхности сплав подвергают дополнительной обработке.

Скелетные катализаторы

Материалами для получения скелетных контактов служат двух- или многокомпонентные сплавы каталитически активных металлов с такими веществами, которые можно частично или полностью удалить при обработке растворами сильных электролитов, отгонке в вакууме или других операциях, основанных на различии их физико-химических свойств. После удаления из сплава растворимого компонента получается почти чистый активный металл в виде мельчайшего порошка. К каталитически активным относятся переходные металлы; к неактивным – сера, фосфор, алюминий, кремний, магний, цинк и ряд других веществ.

Наиболее распространены катализаторы из сплавов никеля с алюминием. Они отличаются высокой активностью, простотой приготовления, хорошей теплопроводностью и высокой механической прочностью. Эти катализаторы пиррофорны, поэтому их хранят, транспортируют и работают с ними под слоем жидкости (вода, спирт).

В промышленности используют два типа скелетных никелевых катализаторов – катализатора Бага и никель Ренея. Оба получают из сплава никеля с алюминием, однако, если никель Ренея представляет собой мелкодисперсный порошок, состоящий из чистого никеля, то катализатор Бага – кусочки никель-алюминиевого сплава.

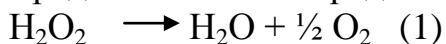
ГЛАВА II. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

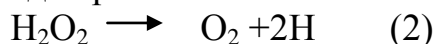
Цель работы: определить скорость разложения перекиси водорода заданной концентрации в присутствии гомогенного и гетерогенного катализатора.

Краткая теория

Применение перекиси водорода во многих технологических процессах, медицине и других областях основывается на её окислительных свойствах. Наиболее характерный для перекиси водорода экзотермический распад в кислой среде может быть представлен уравнением:



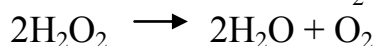
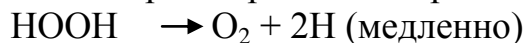
Реже только под действием некоторых сильных окислителей перекись водорода проявляет свойства восстановителя согласно уравнению реакции:



Окислительная функция более отчетливо выражена у перекиси водорода в кислой среде, восстановителя – в щелочной.

Распад по схеме (1) идёт со значительной скоростью в присутствии веществ, способных окисляться выделяющимся кислородом. Ускоряющее действие на разложение перекиси водорода оказывают также твердые катализаторы (стекло, многие металлы, в частности платина, соли и окислы металлов, уголь и т.п.). На течение каталитической реакции разложения перекиси водорода влияют состояние поверхности катализатора, рН среды и каталитические яды. Сильными ядами при разложении перекиси водорода на платине являются: Cs, C₂H₅OH, I₂, P, CO, PH₃, AsH₃, Na₂SO₃.

Согласно схеме предложенной немецким ученым Виландом, разложение перекиси водорода протекает через следующие медленные и быстрые стадии:



Суммарная скорость реакции определяется первой стадией, и поэтому реакция идёт по первому порядку. Предполагается, что стадия адсорбции – десорбции происходит весьма быстро и не лимитирует процесс.

Скорость разложения перекиси водорода в значительной степени зависит от концентрации раствора. Это обусловлено каталитическим действием воды.

Экспериментальная часть

Реактивы: перекись водорода 30% (ГОСТ 177-88); калий марганцовокислый (перманганат) (ГОСТ 20478); уголь марки БАУ (ГОСТ 6217-74); окись меди (II) (ГОСТ 16539-79); окись цинка (ГОСТ 10262-73); дистиллированная вода (ГОСТ 6709).

Приборы: бюретка газовая (ГОСТ 29252-91); колбы конические, вместимостью 100 см³ (ГОСТ 25336); цилиндры мерные, вместимостью 50 см³ (ГОСТ 1770); пипетки градуированные, вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³ (ГОСТ 29227);

секундомер (ГОСТ 8.423); термометр стеклянный лабораторный с диапазоном измерения от 0 °С до 100 °С, цена деления 1 °С (ГОСТ 28498).

Проведение эксперимента

1-ая серия опытов. В работе измеряют скорость разложения перекиси водорода заданной концентрации в присутствии катализаторов. Для этой цели применяют газометрический способ, который позволяет определить с достаточной точностью среднюю скорость за короткие промежутки времени и, таким образом, строить кривые изменения скорости реакции во времени.

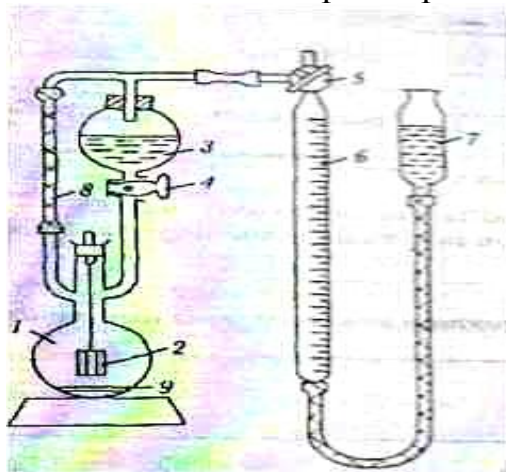


Рис. 1. Установка каталитического разложения перекиси водорода:

- 1 – реакционный сосуд; 2 – образец катализатора; 3 – сосуд для раствора перекиси;
4 – проходной кран; 5 – трехходовой кран; 6 – газовая бюретка; 7 – уравнивательная
склянка; 8 – соединительная трубка; 9 – магнитная мешалка

Количество разложившейся к данному моменту перекиси водорода определяют по объему выделившегося кислорода. Схема прибора для измерения скорости разложения перекиси водорода представлена на рисунке 1.

Перед началом опыта высушенный реакционный сосуд 1, с помещенной в него навеской катализатора, и воронку 3 соединяют в соответствии со схемой и проверяют герметичность системы. Для этого приводят давление внутри системы к атмосферному, уравнив на произвольной высоте жидкость в бюретке 6 и уравнивательной склянке 7, несколько раз поворачивают кран 5, поднимают склянку 7, чтобы заполнить бюретку затворной жидкостью (водой) доверху, после чего сообщают бюретку с реактором и опускают склянку приблизительно на четверть высоты бюретки. Если обеспечена достаточная герметичность, установившийся уровень затворной жидкости в бюретке не должен смещаться в течение нескольких минут.

Для приготовления исследуемого раствора отмеряют пипеткой или микробюреткой заданный преподавателем объем исходного раствора H_2O_2 и разбавляют дистиллированной водой, добавляют раствор KMnO_4 в заданном преподавателем объеме и закрывают крышкой. После тщательно перемешивают и отбирают для анализа градуированной пипеткой 10 мл приготовленного раствора.

По мере понижения уровня жидкости в бюретке уравнивательную склянку опускают так, чтобы на протяжении всего опыта разность уровней в бюретке и уравнивательной склянке была минимальной.

В момент ввода KMnO_4 включаем секундомер. Значение объема выделяющегося кислорода следует регистрировать постоянно вместе со временем, начиная с ввода KMnO_4 в реактор. В ходе 1 опыта делают 15-20 замеров. Опыт следует заканчивать, когда объем выделившегося кислорода составит более 70-75% от общего объема, который может выделиться при полном разложении перекиси.

2-ая серия опытов. Вторая серия опытов прodelывается аналогично первой, вместо гомогенного катализатора перманганата калия в реакционную смесь помещается гетерогенный катализатор. В качестве гетерогенного катализатора предлагается провести проверку на активность в реакции разложения перекиси водорода трёх образцов: уголь марки БАУ (кристаллы), окись меди (II) (стружка), окись цинка (порошок).

3-я серия опытов. Третья серия опытов проводится аналогично первой, к гомогенному катализатору перманганату калия добавляются промоторы, т.е. вещества которые способны повысить или понизить активность катализатора на несколько порядков. В качестве промоторов катализатора предлагается провести проверку с добавлением уксусной кислоты объемами (0,025; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25 мл) и с добавлением изопропилового спирта объемами (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 мл).

Обработка экспериментальных данных

В данном разделе лабораторной работы студенту необходимо по полученным экспериментальным данным произвести расчёты и построить график изменения скорости разложения перекиси водорода во времени.

1. Для каждой серии опытов построить график зависимости выделившегося объема кислорода от времен (рисунок 2).

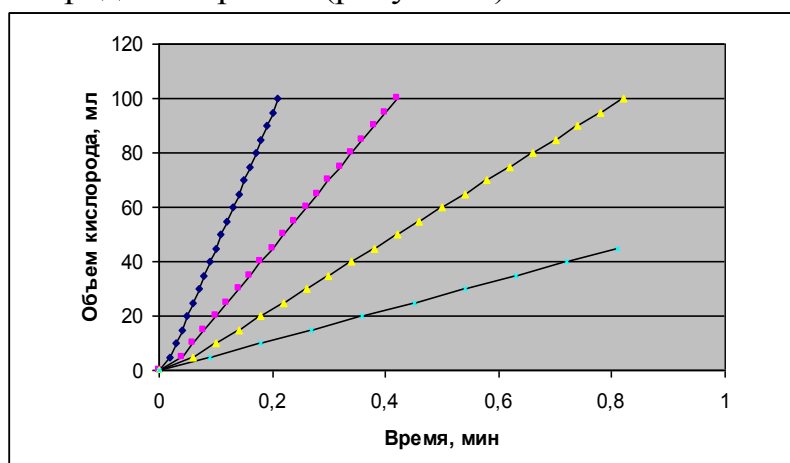


Рис.2. График зависимости выделившегося объема кислорода (мл) от времени (мин)

2. Для каждой кривой графически найти эффективную скорость реакции, проведя касательную к кинетической кривой (рисунок 3); эффективная скорость реакции в данный момент времени равна по абсолютной величине тангенсу угла наклона касательной (3):

$$V_{\text{ист}} = \pm \frac{dC}{dt} = \pm \text{tg } \alpha \quad (3)$$

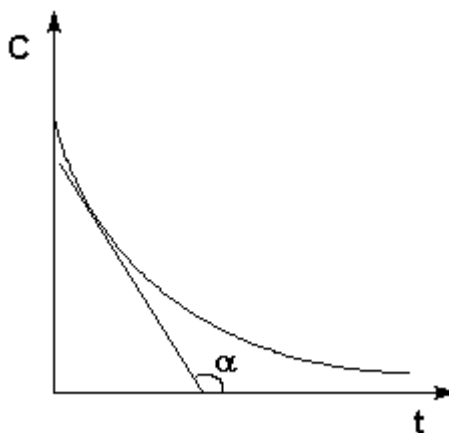


Рис. 3. График зависимости концентрации от времени для определения эффективной скорости реакции

3. Найти концентрацию перекиси водорода в приготовленном растворе по следующей формуле (4):

$$C_{H_2O_2} = \frac{V_{H_2O_2} \cdot \rho_{H_2O_2}}{M_{H_2O_2}} \quad (4)$$

4. Построить график зависимости скорости разложения перекиси водорода от концентрации для определения порядка реакции.

Выводы

В данном разделе лабораторной работы студенту необходимо перечислить основные итоги проделанной работы.

1. 1-ой подгруппе студентов необходимо пояснить, каким образом гомогенный катализатор, в частности перманганат калия, влияет на скорость разложения перекиси водорода.

2. 2-ой подгруппе студентов необходимо пояснить, какой из использованных ими образцов гетерогенного катализатора является наиболее активным в реакции разложения перекиси водорода и, каким образом структура и поверхность катализатора оказывают влияние на протекание реакции.

3. 3-ей подгруппе студентов необходимо пояснить влияние промоторов (уксусной кислоты и изопропилового спирта) на действие гомогенного катализатора.

СРАВНЕНИЕ СИНТЕЗА ГОМОГЕННОГО И ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО И ОБЩЕГО МОЛИБДЕНА

Цель работы:

- 1) изучить методику получения комплексного молибденового катализатора;
- 2) проверить принципиальную возможность извлечения растворенного молибдена сорбцией его активированным углем из растворов, полученных растворением порошкообразного металлического молибдена в воде, содержащей перекись водорода;
- 3) проверить влияние на сорбцию начального содержания молибдена.

Краткая теория

Преимуществами методов приготовления катализаторов, основанных на нанесении активного компонента на носитель, являются эффективное использование активного компонента вследствие его высокой дисперсности, меньшее количество вредных отходов и др. В зависимости от механизма взаимодействия нанесенные катализаторы можно разделить на два больших класса, которые в дальнейшем будем называть "сорбционными" и "пропиточными". В случае сорбционных катализаторов в процессе приготовления имеет место взаимодействие между носителем и исходным веществом, адсорбирующимся на поверхности. В случае пропиточных катализаторов такое взаимодействие практически отсутствует, и исходное соединение активного компонента находится в растворенном состоянии в порах носителя.

При небольшом содержании активного компонента пористая структура нанесенного катализатора очень мало отличается от структуры носителя, поэтому для создания активных катализаторов очень важным является подбор носителя с оптимальной текстурой.

Характерным свойством нанесенных катализаторов является неравномерность распределения активного компонента по сечению гранулы. На рисунке 4 представлено распределение активного компонента по грануле катализатора. Принято деление нанесенных катализаторов на четыре основных типа: I - с равномерным распределением; II - "корочковый", у которых активный компонент сосредоточен у периферии гранул; III - активный компонент сосредоточен в центре гранулы (так называемый "яичный желток"); IV - активный компонент расположен в средней области, удаленной как от центра, так и от внешней поверхности зерна катализатора.

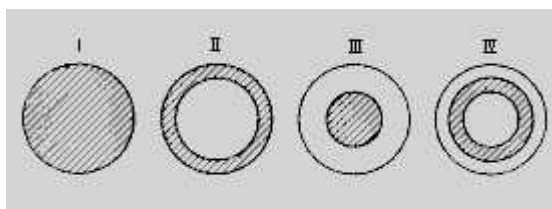


Рис. 4. Распределение активного компонента по грануле катализатора

Метод нанесения используется и для получения катализаторов более сложного состава, активный компонент которых включает два или более элементов.

Несмотря на разнообразие химического состава, для нанесенных металлооксидных катализаторов можно выделить основные особенности, обусловленные методом нанесения активного компонента: для сорбционного способа характерны высокая, близкая к атомарным, дисперсность частиц активного компонента, сохраняющаяся в широком диапазоне его содержания, и повышенная термостойкость, в случае биеlementных катализаторов.

Катализаторы, полученные способом пропитки, высокодисперсны только при малом содержании активного компонента. К достоинствам пропиточного метода следует отнести его простоту и доступность исходных веществ, в основном нитратов и карбонатов. Однако следует указать и ряд недостатков: ограничения по концентрации активного компонента, обусловленные растворимостью исходного вещества и объемом пор носителя; возможность неравномерного распределения активного компонента по сечению гранулы вследствие выноса в процессе сушки части раствора на периферию зерна и т.д. От указанных недостатков свободны сорбционные методы благодаря образованию химической связи между адсорбируемым веществом и функциональными группами носителя. Ограничения метода связаны, прежде всего, с недостаточным ассортиментом соединений, обладающих необходимой растворимостью и способных осаждаться на поверхности носителей.

Экспериментальная часть

Реактивы: перекись водорода 30% (ГОСТ 177-88); изопропиловый спирт (ГОСТ 9805-84); молибден (ГОСТ 14316-91); гидроксид натрия (ГОСТ 4328); соляная кислота (ГОСТ 3118-77); сульфат гидрозина (ГОСТ 5841); серная кислота (ГОСТ 4204); N – фенилантраниловая кислота (ТУ 6-09-3592) готовят растворением 0,20 гр препарата в 100 см³ раствора углекислого натрия; аммоний метаванадат (ванадиевокислый мета) (ГОСТ 9336-75); таблетки активированного угля (ГОСТ 6217-74); вода дистиллированная (ГОСТ 6709); калий двухромовокислый (дихромат калия) (ГОСТ 4220).

Приборы: колбы конические, вместимостью 100 см³ (ГОСТ 25336); цилиндры мерные, вместимостью 50 см³ (ГОСТ 1770); пипетки градуированные, вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³ (ГОСТ 29227); бюретка (ГОСТ 29251); весы лабораторные специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г (ГОСТ 24104); секундомер (ГОСТ 8.423); плитка электрическая (ГОСТ 14919); баня водяная (ТУ 46-22-608); термометр стеклянный лабораторный с диапазоном измерения от 0 °С до 100 °С, цена деления 1 °С (ГОСТ 28498); капельница (ГОСТ 25336).

Приготовление вспомогательных реактивов

Приготовление раствора метаванадата аммония с молярной концентрацией $C(\text{NH}_4\text{VO}_3)=0,01$ моль/дм³; 0,025 моль/дм³

Готовят разбавлением раствора с молярной концентрацией $C(\text{NH}_4\text{VO}_3)=0,01$ моль/дм³: в мерную колбу вместимостью 100 см³ пипеткой вносят 10 см³ или 25 см³ крепкого раствора, соответственно, приливают при перемешивании 15 см³ концентрированной серной кислоты ($\rho_{20^\circ\text{C}}=1,83$ г/см³), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Приготовление раствора N-фенилантраниловой кислоты

($0,10\pm 0,01$) г N-фенилантраниловой кислоты растворяют в 50 см³ раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией $C(\text{NaOH})=0,1$ моль/дм³ при нагревании и перемешивании, затем полученный раствор разбавляют дистиллированной водой до 100 см³.

Приготовление раствора соляной кислоты $C(\text{HCl})=2,0$ моль/дм³

86 см³ концентрированной соляной кислоты ($\rho_{20^\circ\text{C}}=1,18$ г/см³), осторожно, при перемешивании вливают в мерную колбу вместимостью 500 см³ с 300 см³ дистиллированной воды, после охлаждения доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

Приготовление раствора серной кислоты $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=16$ моль/дм³

229 см³ концентрированной серной кислоты ($\rho_{20^\circ\text{C}}=1,83$ г/см³) осторожно, небольшими порциями, перемешивая, вливают в фарфоровую кружку с 200 см³ дистиллированной воды. После охлаждения до комнатной температуры, раствор количественно переводят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают.

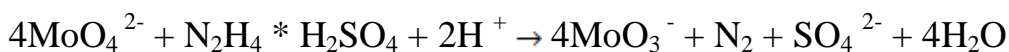
Приготовление раствора сульфата гидразина с массовой долей около 1,0%

Растворяют ($1,0\pm 0,1$) г сульфата гидразина в 100 см³ дистиллированной воды. Раствор применяют свежеприготовленным.

Проведение эксперимента

1-ая серия опытов. Для приготовления рабочего раствора в стакан на 50 мл отмерить 35,8 мл изопропилового спирта и 3,2 мл перекиси водорода. На аналитических весах отмерить навеску Мо в количестве 0,05 гр и добавить к раствору. Полученный раствор перемешивать в течении 15 минут до перехода от светло-черного оттенка до светло-зеленого. По истечению 15 минут отобрать пробу по 0,5 мл в 3 маленькие колбы туда же поместить по 10 мл гидроксида натрия (1,0 моль/дм³). Приготовленные колбы поместить на плитку и нагревать в течение 10 минут, далее охладить их таким же образом в течение 10 минут. После проведения данных операций в каждую колбу отобрать по 25 мл соляной кислоты (2 моль/дм³) и по 5 мл сульфата гидрозина (1%). Далее полученную смесь в колбах таким же образом нагревать в течение 10 минут на водяной бане. После охлаждения в каждую колбу добавить по 20 мл раствора серной кислоты (16 моль/дм³).

Для проведения титриметрического метода анализа к полученным растворам добавить несколько капель индикатора (N-фенилантраниловая кислота). Титрование реакционной смеси проводить раствором метаванадата аммония до появления светло-розового оттенка. При этом протекают следующие реакции:



2-ая серия опытов. По истечению 45 минут из рабочего раствора отобрать пробу по 0,5 мл в две маленькие колбы туда же поместить по 10 мл гидроксида натрия (1,0 моль/дм³). Методику по определению растворенного и общего молибдена провести таким же образом, как и в первой серии опытов. Результаты титрования по двум сериям опытов свести в таблицу.

3-я серия опытов. Приготовленный комплексный молибденовый катализатор (КМК) необходимо нанести на носитель. В нашем случае в качестве носителя будет служить активированный уголь. Для этого в стакан объемом 50 мл помещается приготовленный КМК, вводится активированный уголь и отмечается время начала опыта. Через каждые 30 минут от начала опыта отбирается проба на анализ из верхней части раствора, которая является наиболее чистой. Далее проводится анализ на определение растворенного и общего молибдена таким же образом, как и в первых двух сериях опыта. Результаты титрования сводятся в таблицу.

Обработка экспериментальных данных

В данном разделе лабораторной работы студенту необходимо по полученным экспериментальным данным произвести расчёты массовой доли растворенного и общего молибдена (X,%), построить график зависимости массовой доли растворенного и общего молибдена от времени.

1. Для каждой серии опытов рассчитать массовую долю растворенного и общего молибдена (X,%) по следующей формуле (5):

$$X = \frac{(V_p - V_x) \cdot C \cdot K \cdot 96 \cdot 100}{m \cdot 1000}$$

где V_p , V_x – объемы раствора метаванадата аммония, пошедшие на титрование в рабочем и холостом опытах, соответственно, см³;

C – молярная концентрация раствора метаванадата аммония, моль/дм³;

K – поправочный коэффициент к концентрации раствора метаванадата аммония; ($K=1$)

96 – молярная масса эквивалента молибдена, г/моль;

m – масса пробы, взятая на анализ, гр.

2. Для каждой серии опытов построить график зависимости времени от массовой доли растворенного и общего молибдена (X,%).

Выводы

В данном разделе лабораторной работы студенту необходимо перечислить основные итоги проделанной работы. Показать, что происходит с приготовленным комплексным молибденовым катализатором при нанесении его на носитель (увеличивается или уменьшается массовая доля растворенного и общего молибдена с течением времени).

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА МЕТОДОМ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ И ПРОВЕРКА ЕГО АКТИВНОСТИ

Цель работы:

- 1) изучить методику получения комплексного молибденового катализатора методом эпоксицирования;
- 2) приготовленный комплексный молибденовый катализатор проверить на активность в октене-1.

Краткая теория

Катализаторы должны обладать высокой производительностью. Производительность катализатора обуславливает размеры промышленных реакторов, их объём или количество. Производительность катализатора включает в себя два основных параметра: интенсивность I и активность A катализатора. Наиболее существенной характеристикой любого катализатора является его активность в определенном каталитическом процессе. Выбор методики исследования активности связан с особенностями реакций, условиями эксперимента.

Мерой каталитической активности может служить скорость протекания реакции в исследуемом направлении в присутствии катализатора. Активность можно выражать так же снижением энергии активации при участии катализатора или отношением константы скорости данной реакции в присутствии катализатора к константе скорости этой же реакции без него, количеством полученного продукта с единицы катализатора в единицу времени.

При оценке активности контактных масс в производственных условиях обычно вычисляют скорость реакции по отношению к единице объема контакта по уравнениям

$$\frac{dG_n}{v \cdot d\tau} = k\Delta C \text{ или } -\frac{dG}{v \cdot d\tau} k\Delta C \quad (6)$$

где G_n — количество полученного целевого продукта; G — количество основного вещества, превратившегося за время τ в объеме катализатора v ; k — константа скорости каталитического процесса; C — движущая сила процесса, выражаемая произведением действующих концентраций исходных веществ и учитывающая тормозящее влияние продуктов реакции.

Оценку энергии активности катализатора можно производить из разности скоростей химической реакции в присутствии катализатора и без него, данную зависимость можно увидеть по формуле (7). При этом учитывают долю объема реакционного пространства занимаемого катализатором и доступного для реагентов.

$$A = v_{\text{кат}} - v_{\text{некат}} * (1 - V_{\text{кат}}) \quad (7)$$

где $v_{\text{кат}}$ — скорость каталитической реакции;

$v_{\text{некат}}$ — скорость некаталитической реакции;

$V_{\text{кат}}$ — объём реакционного пространства, который занимает катализатор.

Экспериментальная часть

Реактивы: спирт этиловый ректификованный технический (ГОСТ 18300); гидроперекись этилбензола (ГОСТ 38.01154-86); молибден (ГОСТ 14316-91); гидроксид натрия (ГОСТ 4328); соляная кислота (ГОСТ 3118-77); сульфат гидрозины (ГОСТ 5841); серная кислота (ГОСТ 4204); N – фенилантраниловая кислота (ТУ 6-09-3592) готовят растворением 0,20 гр препарата в 100 см³ раствора углекислого натрия; аммоний метаванадат (ванадиевокислый мета) (ГОСТ 9336-75); вода дистиллированная (ГОСТ 6709); кислота уксусная ледяная (ГОСТ 61); калия йодид (ГОСТ 4232); крахмал растворимый (ГОСТ 10163); натрий серноватисто – кислый (тиосульфат натрия) 5-водный (ГОСТ 27068); натрий хлористый (хлорид натрия) (ГОСТ 4234); магний хлористый (хлорид магния) (ГОСТ 4209); калия гидроксид (ГОСТ 24363); метиловый оранжевый (ТУ 6-09-5169); бромкрезоловый зеленый (ТУ 6-09-1409); метиловый красный (ТУ 6-09-4070); н-гексан (ТУ 6-09-3375).

Приборы: колбы конические, вместимостью 100 см³ (ГОСТ 25336); цилиндры мерные, вместимостью 50 см³ (ГОСТ 1770); пипетки градуированные, вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³ (ГОСТ 29227); бюретка (ГОСТ 29251); весы лабораторные специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г (ГОСТ 24104), секундомер (ГОСТ 8.423); делительная воронка (ГОСТ 25336); плитка электрическая (ГОСТ 14919); баня водяная (ТУ 46-22-608); секундомер (ГОСТ 8.423); делительная воронка (ГОСТ 25336); капельница (ГОСТ 25336); термометр стеклянный лабораторный с диапазоном измерения от 0 °С до 100 °С, цена деления 1 °С (ГОСТ 28498).

Приготовление вспомогательных реактивов

Приготовление раствора метаванадата аммония с молярной концентрацией $C(\text{NH}_4\text{VO}_3)=0,01$ моль/дм³; 0,025 моль/дм³

Готовят разбавлением раствора с молярной концентрацией $C(\text{NH}_4\text{VO}_3)=0,01$ моль/дм³: в мерную колбу вместимостью 100 см³ пипеткой вносят 10 см³ или 25 см³ крепкого раствора, соответственно, приливают при перемешивании 15 см³ концентрированной серной кислоты ($\rho_{20^\circ\text{C}}=1,83$ г/см³), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Приготовление раствора N-фенилантраниловой кислоты

(0,10±0,01) г N-фенилантраниловой кислоты растворяют в 50 см³ раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией $C(\text{NaOH})=0,1$ моль/дм³ при нагревании и перемешивании, затем полученный раствор разбавляют дистиллированной водой до 100 см³.

Приготовление раствора соляной кислоты $C(\text{HCl})=2,0$ моль/дм³

86 см³ концентрированной соляной кислоты ($\rho_{20^\circ\text{C}}=1,18$ г/см³), осторожно, при перемешивании вливают в мерную колбу вместимостью 500 см³ с 300 см³ дистиллированной воды, после охлаждения доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

Приготовление раствора серной кислоты $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=16$ моль/дм³

229 см³ концентрированной серной кислоты ($\rho_{20^{\circ}\text{C}}=1,83$ г/см³) осторожно, небольшими порциями, перемешивая, вливают в фарфоровую кружку с 200 см³ дистиллированной воды. После охлаждения до комнатной температуры, раствор количественно переводят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Приготовление раствора сульфата гидразина с массовой долей около 1,0%

Растворяют (1,0±0,1) г сульфата гидразина в 100 см³ дистиллированной воды. Раствор применяют свежеприготовленным.

Приготовление раствора йодида калия с массовой долей 50%

(25,0±0,1) г йодида калия растворяют в 25 см³ свежепрокипяченной дистиллированной воды и помещают в склянку из темного стекла. Раствор следует применять свежеприготовленным.

Приготовление растворов тиосульфата натрия с концентрацией $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0,05$ моль/дм³ и 0,01 моль/дм³

Для приготовления раствора тиосульфата натрия с концентрацией $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0,05$ моль/дм³ методом разбавления в мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят пипеткой 50 см³ раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0,1$ моль/дм³, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Для приготовления раствора тиосульфата натрия с концентрацией $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0,01$ моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят пипеткой 10 см³ раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Приготовление раствора гидроксида калия с молярной концентрацией $C(\text{KOH})=0,5$ моль/дм³

(28,0±0,1) г гидроксида калия растворяют в воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1000 см³.

Проведение эксперимента

1-ая серия опытов. В качестве катализатора эпоксицирования октена-1 используется приготовленный в лабораторных условиях растворенный молибден в этаноле и укрепленном оксидате.

Предварительно в термостат загрузить воду. В реактор приготовления комплексного молибденового катализатора загрузить 96%-ный раствор этанола в количестве равном 11,8 мл и укрепленный оксидат (гидроперекись этилбензола) в количестве равном 10,7 мл. Затем загрузить предварительно взвешенный на аналитических весах молибден в количестве 0,08 гр. Температура при приготовлении комплексного молибденового катализатора поддерживается равной 56 °С в течение 2 часов. В ходе опыта отбирается шесть проб для определения содержания остаточного молибдена с помощью методики «Определения растворенного и общего молибдена в продуктах производства стирола», а также содержание гидроперекиси с помощью методики «Определения концен-

трации пероксидных соединений». Установка синтеза комплексного молибденового катализатора представлена на рисунке 5.

2-ая серия опытов. Методика проверки укрепленных образцов гидроперекиси этилбензола и активности катализатора в реакции эпоксирирования октена-1.

Полученный образец комплексного молибденового катализатора и раствора укрепленного оксида необходимо проверить в реакции эпоксирирования октена-1 гидропероксидом этилбензола, содержащимся в укрепленном оксидате. Опыт проводится в термостатированном реакторе, объемом 30 мл, оборудованном обратным холодильником, термометром, магнитной мешалкой и пробоотборником. Температура в реакторе поддерживается равной $96,5^{\circ}\text{C}$ с точностью $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ с помощью термостата.

В качестве эпоксирирующего агента использовали укрепленный оксидат этилбензола полученный при разгонке 10%-ного оксида. В ходе опыта отбирается шесть проб для определения содержания остаточной гидроперекиси с помощью методики «Определения концентрации пероксидных соединений». По окончании опыта реакцию массу проанализировать на содержание эпоксигруппы с помощью методики «Определения массовой доли оксида нонена в эпоксидате».

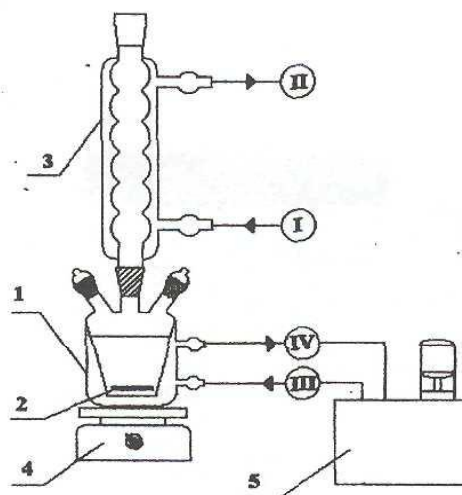


Рис. 5. Установка синтеза комплексного молибденового катализатора, где 1 – реактор; 2- магнитный размешиватель; 3 – обратный холодильник; 4 – магнитная мешалка; 5 – термостат; I – вода охлаждающая; II – вода оборотная; III – вода горячая; IV – вода горячая оборотная

Методика выполнения измерений растворенного и общего молибдена в продуктах производства

К навеске в колбе приливают цилиндром 10 см^3 раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией $C(\text{NaOH})=1\text{ моль/дм}^3$, колбу закрывают воронкой, ставят на электроплитку, нагревают до кипения и кипятят в течение 10 мин. Содержимое колбы охлаждают при комнатной температуре в течение 10 мин.

К содержимому колбы приливают цилиндром 25 см^3 соляной кислоты с молярной концентрацией $C(\text{HCl})=2 \text{ моль/дм}^3$ и 5 см^3 раствора гидразин сульфата с массовой долей 1%. Колбу с раствором помещают в водяную баню с температурой воды ($70-80^\circ\text{C}$) и нагревают в течение 10 мин. Допускается слабое кипение раствора в колбе, закрытой воронкой, на электроплитке. Затем раствор охлаждают при комнатной температуре в течение 10 мин, добавляют цилиндром 20 см^3 раствора серной кислоты с молярной концентрацией $C(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4)=16 \text{ моль/дм}^3$, снова охлаждают до комнатной температуры, добавляют три-пять капель раствора фенилантраниловой кислоты и титруют раствором метаванадата аммония с молярной концентрацией $0,01 \text{ моль/дм}^3$, до появления розовой или сиреневой окраски, устойчивой в течение 1 мин.

В аналогичных условиях, без пробы, проводят холостой опыт на реактивы.

Методика выполнения измерений концентрации пероксидных соединений

В подготовленную коническую колбу вместимостью 250 см^3 , вносят цилиндром 10 см^3 уксусной кислоты, закрывают колбу пробкой, взвешивают с записью результатов взвешивания в граммах до второго десятичного знака, приливают пипеткой анализируемую пробу, в зависимости от предполагаемой концентрации пероксидных соединений в пересчете на ГПЭБ, и снова взвешивают. По разности результатов двух взвешиваний находят массу навески пробы.

К содержимому колбы добавляют $1,5 \text{ см}^3$ раствора йодида калия с массовой долей 50%, колбу закрывают пробкой, смоченной раствором йодида калия, перемешивают и выдерживают в темноте в течение 30 мин. По истечении указанного времени приливают 100 см^3 дистиллированной воды, обмывая пробку колбы, добывают $1,0 \text{ см}^3$ крахмала и незамедлительно титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия с молярной концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$, в зависимости от концентрации пероксидных соединений в пересчете на ГПЭБ, до обесцвечивания раствора.

Методика выполнения измерений массовой доли оксида нонена в эпоксиате

В коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 250 см^3 вносят пипеткой 10 см^3 раствора соляной кислоты в насыщенном растворе хлорида натрия или магния, добавляют с помощью пипетки $(5,0-2,5) \text{ см}^3$ анализируемой пробы, цилиндром 50 см^3 этанола, колбу закрывают притертой пробкой и перемешивают на встряхивателе в течение 30 мин. Затем содержимое колбы количественно переносят в чистую делительную воронку вместимостью 250 см^3 , дважды ополаскивая колбу 10 см^3 дистиллированной воды и сливая промывные воды в ту же воронку, приливают 20 см^3 гексана, и закрыв воронку пробкой, встряхивают содержимое в течение 2 мин. После расслоения смеси нижний водный слой сливают в ту же коническую колбу, в которой проводилась реакция. В воронку с гексаном приливают 10 см^3 дистиллированной воды, взбалтывают 9-10 раз и сливают промывную воду в ту же колбу. К содержимому колбы прибавляют (5-6) капель смешанного индикатора или метилового оранжевого и титруют избыток соляной кислоты раствором

гидроксида калия с молярной концентрацией $C(\text{KOH})=0,5$ моль/дм³ до перехода окраски раствора от фиолетово-красной в зеленую, при титровании по смешанному индикатору, или от красной в желтую, при титровании по метиловому оранжевому.

Параллельно проводят контрольный опыт с теми же реактивами, но без анализируемой пробы, в полном соответствии с рабочим опытом.

Обработка экспериментальных данных

В данном разделе лабораторной работы студенту необходимо по полученным экспериментальным данным произвести расчёты массовой доли растворенного и общего молибдена ($X_M, \%$), массовой доли пероксидных соединений ($X_G, \%$), массовой доли оксида нонена в пересчете на эпоксидную группу ($X_O, \%$), построить график зависимости массовой доли растворенного и общего молибдена от времени, массовой доли пероксидных соединений от времени, массовой доли эпоксидной группы от времени.

1. Рассчитать массовую долю растворенного и общего молибдена ($X, \%$) по следующей формуле (8):

$$X_M = \frac{(V_p - V_x) * C * K * 96 * 100}{m * 1000}$$

где V_p, V_x – объемы раствора метаванадата аммония, пошедшие на титрование в рабочем и холостом опытах, соответственно, см³;

C – молярная концентрация раствора метаванадата аммония, моль/дм³;

K – поправочный коэффициент к концентрации раствора метаванадата аммония; ($K=1$)

96 – молярная масса эквивалента молибдена, г/моль;

m – масса пробы, взятая на анализ, гр.

2. Построить график зависимости времени от массовой доли растворенного и общего молибдена ($X_M, \%$).

3. Рассчитать массовую долю пероксидных соединений ($X_G, \%$) по следующей формуле (9):

$$X_G = \frac{(V_p - V_x) * C * K * \text{Э} * 100}{m * 1000}$$

где V_p, V_x – объемы раствора тиосульфата натрия, пошедшие на титрование в рабочем и контрольном опытах, соответственно, см³;

C – молярная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³;

K – поправочный коэффициент к концентрации раствора тиосульфата натрия; ($K=1$)

Э – эквивалентная масса пероксидного соединения, (69-для гидропероксида этилбензола, 8 – для активного кислорода), гр/моль.

m – масса пробы, взятая на анализ, гр. При отборе пробы на анализ по объему, масса пробы равна $V_{\text{пр}} * \rho$, где $V_{\text{пр}}$ – объем пробы, см³ и ρ – плотность анализируемой пробы при 20⁰С, гр/см³.

4. Построить график зависимости времени от массовой доли пероксидных соединений ($X_G, \%$).

5. Рассчитать массовую долю оксида нонена в пересчете на эпоксидную группу (X_o , %) по следующей формуле (10):

$$X_o = \frac{(V_p - V_x) * C * K * \text{Э} * 100}{V * \rho * 1000}$$

где V_p , V_x – объемы раствора гидроксида калия, пошедшие на титрование в рабочем и контрольном опытах, соответственно, см^3 ;

C – молярная концентрация раствора гидроксида калия, моль/ дм^3 ;

K – поправочный коэффициент к концентрации раствора гидроксида калия; ($K=1$)

Э – молярная масса эквивалента эпоксидной группы, равная 43 гр/моль.

V – объем пробы, взятый на анализ, см^3 ;

ρ – плотность пробы при 20 °C, $\text{гр}/\text{см}^3$.

6. Построить график зависимости времени от массовой доли оксида нонена в пересчете на эпоксидную группу (X_o , %).

Выводы

В данном разделе лабораторной работы студенту необходимо перечислить основные итоги проделанной работы. Показать и пояснить, что происходит с концентрацией гидроперекиси этилбензола и концентрацией окиси, тем самым показать, что происходит с активностью полученного в лабораторных условиях комплексного молибденового катализатора.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСИ ЭТИЛБЕНЗОЛА ОКИСЛЕНИЕМ ЭТИЛБЕНЗОЛА

Цель работы:

- 1) изучение процесса окисления этилбензола кислородом воздуха в присутствии катализатора (соль, гидроксид металла постоянной и переменной валентности);
- 2) изучение влияния факторов на состав продуктов окисления (температура, давление, время).

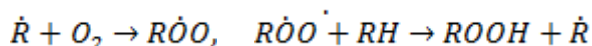
Краткая теория

Радикально-цепное окисление осуществляют главным образом в жидкой фазе в гомогенных условиях. Данное окисление можно подразделить на две группы: термическое (автоокисление) и катализируемое солями металлов переменной валентности, например кобальт.

Механизм образования продуктов окисления

При окислении углеводородов образуется целый ряд молекулярных продуктов: гидропероксиды, спирты, кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты, сложные эфиры и некоторые более сложные полифункциональные соединения. Промежуточными активными частицами являются радикалы со свободной валентностью на атоме углерода (\dot{R}) или на кислородных атомах ($R\dot{O}O$, $RC\dot{O}O$).

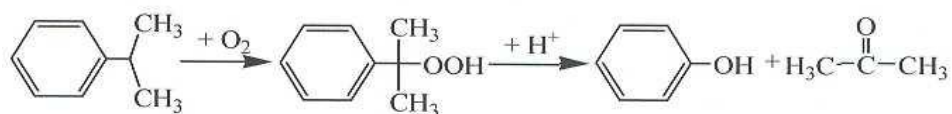
Гидропероксиды – это первичные молекулярные продукты окисления углеводородов. Звено цепи при их образовании таково:



Последняя реакция – взаимодействие пероксидного радикала с углеводородом – определяет строение образующегося гидропероксида и последующих продуктов окисления. При этом соблюдается обычный для радикальных реакций порядок изменения реакционной способности атомов водорода, определяемый относительной стабильностью промежуточного радикала \dot{R} . Вследствие этого преимущественным местом атаки молекулы при окислении алкилароматических соединений становится α – положение боковой цепи по отношению к ароматическому ядру, для олефинов – аллильное положение. Кроме того, для углеводородов всех классов справедлива известная последовательность, в изменении способности к замещению атомов водорода находящихся при разных углеродных атомах (трет- \rightarrow втор- \rightarrow перв-).

Гидропероксиды относятся к числу довольно нестабильных соединений, превращающихся при окислении в другие продукты. Поэтому их концентрация в реакционной массе, особенно при каталитическом окислении или при повышенных температурах невелика. Наиболее нестабильны первичные гидропероксиды (RCH_2OOH или $ArCH_2OOH$) и, наоборот, относительно стабильны третичные гидропероксиды, из которых гидропероксиды изобутана и изопропилбензола ($(CH_3)_3COOH$, $C_6H_5-C(CH_3)_2OOH$) являются промышленными продуктами. Из вторичных соединений относительно стабильны гидропероксиды циклоалканов C_8-C_{12} , олефинов и алкилароматических соединений.

Первое крупное производство гидропероксидов было осуществлено в 1949 году в Советском Союзе как составная часть открытого П.Г.Сергеевым, Б.Д. Кружаловым и Р.Ю. Удрисом кумольного метода получения фенола и ацетона:

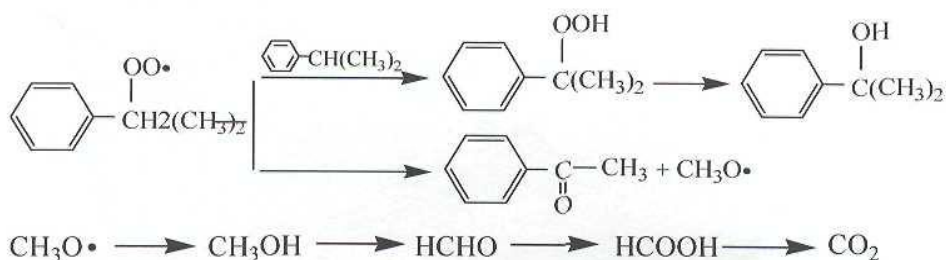


Некоторые гидропероксиды применяются как инициаторы полимеризации, а в последнее время их значение возросло в связи с разработкой нового процесса эпексидирования олефинов:



В промышленности в наиболее крупных масштабах получают гидропероксид изопропилбензола (кумола), в менее значительных – гидропероксиды м- и п-цимола (изопропилтолуола) и м- и п-диизопропилбензола для их последующего превращения соответственно в фенол, м- и п-крезол, резорцин и гидрохинон. Для эпексидирования олефинов используют главным образом гидропероксиды этилбензола и изобутана, а для одного из способов синтеза изопрена нужен трет-пентилгидропероксид. Все они относительно стабильные вещества, особенно в растворах исходных углеводородов, в таком виде они нередко используются при дальнейшей переработке. Однако гидропероксиды получают и в концентрированном виде (80-95%), тогда обращение с ними требует специальных мер безопасности (отсутствие перегревов и катализаторов разложения – металлов переменной валентности и их солей, кислот).

При получении гидропероксидов всегда образуются побочные продукты, главным образом спирты и в меньшем количестве кетоны. Так, при окислении кумола получают диметилфенилкарбинол и ацетофенон, причем характер кинетических кривых показывает, что спирт является последовательным продуктом превращения гидропероксида, а кетон образуется параллельно с ним из пероксидного радикала:



Аналогично при окислении этилбензола получают метилфенилкарбинол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) и ацетофенон, из изобутана – трет-бутанол, ацетон и метанол.

Повышению селективности по гидропероксиду способствует главным образом снижение температуры и степени конверсии; эти параметры поддерживают на оптимальном уровне, зависящем от экономических факторов. Так, при окислении алкилароматических углеводородов поддерживают температуру

100-120 °С, а при окислении изобутана 120-150 °С. Полезно снижать температуру по мере накопления гидропероксида, чтобы замедлить скорость его разложения. Чтобы избежать последовательных превращений гидропероксида, ограничивают степень конверсии в пределах от 30% (при окислении кумола) до 10% (для этилбензола).

Экспериментальная часть

Реактивы: спирт этиловый ректифицированный технический (ГОСТ 18300); этилбензол (ГОСТ 38.01154-86); молибден (ГОСТ 14316-91); гидроксид натрия (ГОСТ 4328); соляная кислота (ГОСТ 3118-77); сульфат гидрозина (ГОСТ 5841); серная кислота (ГОСТ 4204); N – фенилантраниловая кислота (ТУ 6-09-3592) готовят растворением 0,20 гр препарата в 100 см³ раствора углекислого натрия; аммоний метаванадат (ванадиевокислый мета) (ГОСТ 9336-75); вода дистиллированная (ГОСТ 6709); кислота уксусная ледяная (ГОСТ 61); калия йодид (ГОСТ 4232); крахмал растворимый (ГОСТ 10163); натрий серноватисто – кислый (тиосульфат натрия) 5-водный (ГОСТ 27068); натрий хлористый (хлорид натрия) (ГОСТ 4234); магний хлористый (хлорид магния) (ГОСТ 4209); калия гидроксид (ГОСТ 24363); метиловый оранжевый (ТУ 6-09-5169); бромкрезоловый зеленый (ТУ 6-09-1409); метиловый красный (ТУ 6-09-4070); н-гексан (ТУ 6-09-3375).

Приборы: колбы конические, вместимостью 100 см³ (ГОСТ 25336); цилиндры мерные, вместимостью 50 см³ (ГОСТ 1770); пипетки градуированные, вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³ (ГОСТ 29227); бюретка (ГОСТ 29251); весы лабораторные специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г (ГОСТ 24104), секундомер (ГОСТ 8.423); делительная воронка (ГОСТ 25336); плитка электрическая (ГОСТ 14919); баня водяная (ТУ 46-22-608); секундомер (ГОСТ 8.423); делительная воронка (ГОСТ 25336); капельница (ГОСТ 25336); термометр стеклянный лабораторный с диапазоном измерения от 0 °С до 100 °С, цена деления 1 °С (ГОСТ 28498).

Приготовление вспомогательных реактивов

Приготовление раствора йодида калия с массовой долей 50%

(25,0±0,1) г йодида калия растворяют в 25 см³ свежепрокипяченной дистиллированной воды и помещают в склянку из темного стекла. Раствор следует применять свежеприготовленным.

Приготовление растворов тиосульфата натрия с концентрацией $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0.05$ моль/дм³ и 0,01 моль/дм³

Для приготовления раствора тиосульфата натрия с концентрацией $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0.05$ моль/дм³ методом разбавления в мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят пипеткой 50 см³ раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0.1$ моль/дм³, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Для приготовления раствора тиосульфата натрия с концентрацией $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0.01$ моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят

пипеткой 10 см^3 раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Приготовление раствора гидроксида калия с молярной концентрацией $C(\text{KOH})=0,5 \text{ моль/дм}^3$

$(28,0 \pm 0,1) \text{ г}$ гидроксида калия растворяют в воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1000 см^3 .

Проведение эксперимента

Этилбензол окисляют на установке, схема которой приведена на рисунке 6. Установка состоит из компрессора сжатого воздуха 1, реле-регулятора 2, реактора 3, контактного термометра 4, обратного холодильника 5.

Реактор изготовлен из термостойкого стекла ($d=30 \text{ мм}$, $h=290 \text{ мм}$) и снабжен фильтром Шота 6 для барботажу воздуха, пробоотборником 7, электроспиралью 8 для нагрева реакционной массы.

Перед началом работы необходимо убедиться в герметичности установки. Предварительно растворяют $0,05 \text{ г}$ гидроксида натрия в 200 мл этилбензола. Растворение гидроксида натрия в этилбензоле проводят на установке, представленной на рисунке 7.

Установка состоит из электроплитки 1, круглодонной колбы 250 мл 2, обратного холодильника 3, термометра 4.

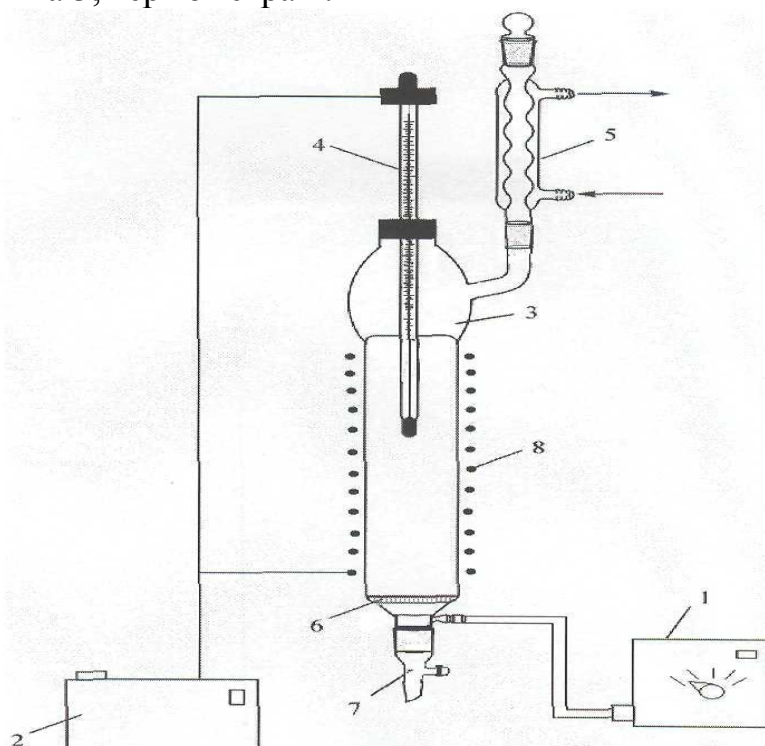


Рис. 6. Схема установки окисления этилбензола кислородом воздуха

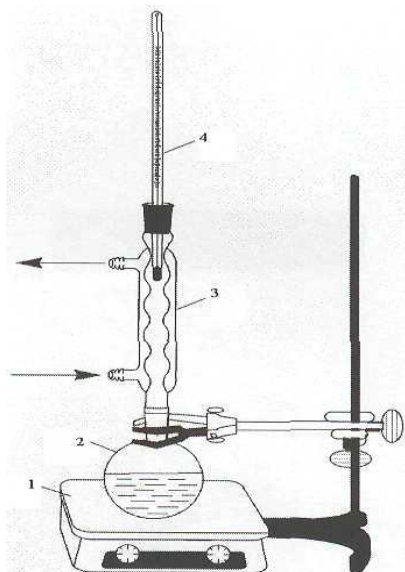


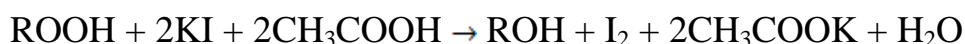
Рис.7. Схема установки растворения гидроксида натрия в этилбензоле

Смесь загружают в реактор. Подают воду в обратный холодильник, включают подачу воздуха. Момент включения подачи воздуха принимают за начало опыта.

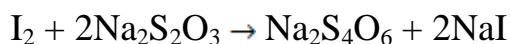
В ходе опыта каждые 15 мин в приемные колбы отбирают пробы для качественного определения гидроперекиси этилбензола в реакционной массе. Окисление продолжают 1,4 часа. По окончании опыта выключают обогрев реактора, после охлаждения до 40-45 °С - подачу воздуха и сразу отсоединяют линию воздуха от реактора для предотвращения засасывания в нее реакционной массы. После полного охлаждения реакционную массу сливают с реактора.

Определение содержания гидропероксида этилбензола

Определение органических гидропероксидов основано на реакции окисления ими йодистоводородной кислоты:



В две конические колбы емкостью 100 мл каждая с притертыми пробками помещают навески анализируемой смеси по 0,1-0,2 гр. Взвешивание проводят на аналитических весах с точностью 0,0002 гр. К навескам приливают по 10 мл ледяной уксусной кислоты и по 2 мл 50%-го водного раствора йодида калия. Содержимое колб взбалтывают и выдерживают в темном месте в течение 20 мин. Затем выделившийся йод титруют 0,1 М водным раствором тиосульфата натрия. Перед концом титрования, когда желтая окраска раствора станет ослабевать, приливают по 2 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски:



Параллельно проводят титрование смеси 10 мл ледяной уксусной кислоты и 2 мл 50%-го водного раствора йодида калия без анализируемого продукта (холостой опыт).

Обработка экспериментальных данных

В данном разделе лабораторной работы студенту необходимо по полученным экспериментальным данным произвести расчёты содержания массовой доли органических гидропероксидных групп (X , % масс.)

1. Рассчитать массовую долю органических гидропероксидных групп (X ,%) по следующей формуле (11):

$$X_{\Gamma} = \frac{(V_p - V_x) * C * K * 96 * 100}{m * 1000}$$

где V_p , V_x – объемы раствора тиосульфата натрия, пошедшие на титрование в рабочем и холостом опытах, соответственно, см^3 ;

C – молярная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм^3 ;

K – поправочный коэффициент к концентрации раствора тиосульфата натрия; ($K=1$)

\mathcal{E} – эквивалентная масса пероксидного соединения, (69 – для гидропероксида этилбензола, 8 – для активного кислорода), гр/моль ;

m – масса пробы, взятая на анализ, гр . При отборе пробы на анализ по объему, масса пробы равна $V_{\text{пр}} * \rho$, где $V_{\text{пр}}$ – объем пробы, см^3 и ρ – плотность анализируемой пробы при 20°C , гр/см^3

2. Построить график зависимости времени от массовой доли органических гидропероксидных групп (X_{Γ} ,%).

Выводы

В данном разделе лабораторной работы студенту необходимо перечислить основные итоги проделанной работы. Показать и пояснить, что происходит с концентрацией гидроперекиси этилбензола с течением времени, указать оптимальную температуру и давление данного процесса.

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

Цель работы:

- 1) изучить влияние различных ингибиторов на процесс окисления этилбензола;
- 2) провести сравнительный анализ ингибиторов по влиянию на процесс окисления этилбензола.

Краткая теория

Цепной процесс окисления ведут, чередуясь, алкильные и пероксильные радикалы. Поэтому окисление могут тормозить акцепторы как алкильных, так и пероксильных радикалов. Автоокисление развивается как цепная реакция, автоиницированная образующимся ROOH. Поэтому автоокисление можно затормозить, разрушая гидропероксид без его распада на радикалы. В соответствии со сложным механизмом окисления ингибиторы по механизму их действия можно разделить на следующие шесть групп:

1. *Ингибиторы, обрывающие цепи по реакции с пероксильными радикалами.* Такими ингибиторами являются ароматические соединения со сравнительно слабыми O- H и N- H - связями (фенолы, нафтолы, ароматические амины, аминафенолы, диамины). Такого типа соединения обладают восстановительными свойствами и быстро реагируют с пероксильными радикалами.

2. *Ингибиторы, обрывающие цепи по реакции с алкильными радикалами.* К ним относятся соединения, быстро реагирующие с алкильными радикалами: хиноны, иминоквиноны, метиленихиноны, стабильные нитроксильные радикалы, молекулярный иод. Алкильные радикалы быстро реагируют с кислородом. Поэтому такого типа ингибиторы эффективны в условиях, когда концентрация растворенного кислорода в окисляемом веществе низкая.

3. *Ингибиторы, разрушающие гидропероксиды.* К такого типа соединениям относятся вещества, быстро реагирующие с гидропероксидами без образования свободных радикалов: сульфиды, фосфиты, арсениты и т. д., а также тиофосфаты и карбаматы металлов, разнообразные комплексы металлов. Реакция с гидропероксидом может протекать стехиометрически (сульфиды, фосфиты) и каталитически (комплексы металлов).

4. *Ингибиторы - дезактиваторы металлов.* Соединения металлов переменной валентности разрушают гидропероксиды с образованием свободных радикалов, что ускоряет окисление. Такое катализированное окисление удается замедлить, вводя комплексообразователь, который образует с металлом комплекс, неактивный по отношению к гидропероксиду. В качестве такого типа ингибиторов используются диамины, гидроксикислоты и другие бифункциональные соединения, образующие с металлами прочные комплексы.

5. *Ингибиторы многократного действия.* При окислении некоторых классов веществ (спирты, алифатические амины) образуются пероксильные радикалы, обладающие как окислительным, так и восстановительным действием. В таких системах ряд ингибиторов, обрывая цепи, снова регенерируются в актах обрыва цепи: происходит каталитический обрыв цепей. Число обрывов цепей

зависит от соотношения скоростей реакций регенерации ингибитора и его обратимого расходования. Многократный обрыв цепей наблюдается в ряде случаев и в полимерах. Ингибиторами многократного обрыва цепей являются ароматические амины, нитроксильные радикалы, соединения металлов переменной валентности.

6. *Ингибиторы комбинированного действия.* Некоторые соединения тормозят окисление, одновременно вступая в несколько реакций. Например, они реагируют и с алкильными, и с пероксильными радикалами (антрацен, метиленхинон), разрушают гидропероксиды и обрывают цепи по реакции с $RO_2\cdot$ (карбаматы и тиофосфаты металлов). Такие соединения являются ингибиторами комбинированного действия. В параллельные реакции может вступать одна и та же группа. Например, с двойной связью метиленхинона реагирует и $R\cdot$ и $RO_2\cdot$. Часто в молекуле имеются две или более функциональных группы, каждая из которых вступает в соответствующую реакцию. Например, фенолсульфид реагирует с гидропероксидом своей сульфидной группой и с $RO_2\cdot$ своей фенольной группой. Наконец, в разного типа реакции могут вступать исходный ингибитор и продукты его превращения. Комбинированным действием обладают часто смеси ингибиторов. Например, при введении в окисляющийся углеводород фенола и сульфида первый тормозит, обрывая цепи по реакции с $RO_2\cdot$, а второй снижает скорость вырожденного разветвления цепей, разрушая гидропероксид. Если два ингибитора усиливают тормозящее действие друг друга, то мы имеем дело с *синергизмом*. Если их тормозящее действие просто суммируется (например, период индукции при действии смеси равен сумме периодов индукции при действии каждого из ингибиторов порознь), то мы имеем дело с их *аддитивным тормозящим действием*. Если тормозящее действие смеси меньше суммы тормозящих воздействий каждого из ингибиторов, то мы имеем дело с *антагонизмом* ингибиторов.

При автоокислении органических соединений главным источником свободных радикалов являются образующиеся в реакции гидропероксиды. Отсюда следует, что скорость автоокисления можно замедлить, если снизить концентрацию гидропероксида путем его разрушения. При этом следует иметь в виду, что возможны два принципиально разных направления распада $ROOH$: гомолитический и гетеролитический. Первый приводит к образованию свободных радикалов, и поэтому интенсификация гомолитического распада только ускорит окисление. Наоборот, гетеролитическое превращение $ROOH$ в молекулярные продукты (молекулярный распад) снизит концентрацию гидропероксида и соответственно скорость его распада на радикалы.

Квазистационарный режим. При достаточно высокой температуре или в присутствии разрушающего $ROOH$ катализатора гидропероксид быстро распадается, и в системе устанавливается квазистационарный режим окисления по гидропероксиду, когда скорость его распада становится равной скорости образования. При этом концентрация гидропероксида в процессе окисления увеличивается, так как по мере расходования ингибитора торможение ослабевает и

скорость образования ROOH нарастает. Необходимым условием квазистационарного режима ингибированного окисления является следующее неравенство: $k_e t \gg 1$, где k_e - суммарный коэффициент скорости расщепления ROOH по всем направлениям: распад на радикалы, распад на молекулярные продукты, распад под действием свободных радикалов. Переход от нестационарного к квазистационарному режиму связан с периодом индукции t , который зависит от ингибитора и его концентрации.

Механизм воздействия ингибиторов на окисление органических соединений разнообразен. Ингибиторы обрывают цепи по реакциям с RO_2 или с $R\cdot$. Образующиеся из них радикалы неактивны или участвуют в продолжении цепи по реакциям с ROOH и RH; в ряде случаев возникают циклические реакции обрыва цепей. Ингибитор может восстанавливать гидропероксид или каталитически его разрушать. Поэтому при введении в окисляемый углеводород (или другое соединение) двух или более ингибиторов возникают самые разные механизмы их взаимного тормозящего действия.

По своему воздействию на окислительный процесс все случаи торможения смесями ингибиторов можно свести к следующим трем: аддитивное действие, когда тормозящее действие смеси равно сумме тормозящих воздействий каждого из компонентов, *антагонизм*, когда ингибиторы мешают друг другу, и *синергизм*, когда действие смеси больше, чем сумма тормозящих воздействий компонентов.

Экспериментальная часть

Реактивы: спирт этиловый ректифицированный технический (ГОСТ 18300); этилбензол (ГОСТ 38.01154-86); молибден (ГОСТ 14316-91); соляная кислота (ГОСТ 3118-77); сульфат гидрозина (ГОСТ 5841); серная кислота (ГОСТ 4204); N – фенилантраниловая кислота (ТУ 6-09-3592) готовят растворением 0,20 гр препарата в 100 см³ раствора углекислого натрия; аммоний метаванадат (ванадиевокислый мета) (ГОСТ 9336-75); вода дистиллированная (ГОСТ 6709); кислота уксусная ледяная (ГОСТ 61); калия йодид (ГОСТ 4232); крахмал растворимый (ГОСТ 10163); натрий серноватисто – кислый (тиосульфат натрия) 5-водный (ГОСТ 27068); натрий хлористый (хлорид натрия) (ГОСТ 4234); магний хлористый (хлорид магния) (ГОСТ 4209); калия гидроксид (ГОСТ 24363); метиловый оранжевый (ТУ 6-09-5169); бромкрезоловый зеленый (ТУ 6-09-1409); метиловый красный (ТУ 6-09-4070); n-гексан (ТУ 6-09-3375), ингибиторы (монооксипропилированный амин, диоксипропилированный амин, Новантокс, бррд, полиоксипропилированный амин).

Приборы: колбы конические, вместимостью 100 см³ (ГОСТ 25336); цилиндры мерные, вместимостью 50 см³ (ГОСТ 1770); пипетки градуированные, вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³ (ГОСТ 29227); бюретка (ГОСТ 29251); весы лабораторные специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г (ГОСТ 24104), плитка электрическая (ГОСТ 14919); баня водяная (ТУ 46-22-608); секундомер (ГОСТ 8.423); делительная воронка (ГОСТ 25336); ка-

пельница (ГОСТ 25336); термометр стеклянный лабораторный с диапазоном измерения от 0 °С до 100 °С, цена деления 1 °С (ГОСТ 28498).

Приготовление вспомогательных реактивов

Приготовление раствора йодида калия с массовой долей 50%

(25,0±0,1) г йодида калия растворяют в 25 см³ свежепрокипяченной дистиллированной воды и помещают в склянку из темного стекла. Раствор следует применять свежеприготовленным.

Приготовление растворов тиосульфата натрия с концентрацией C(Na₂S₂O₃*5H₂O)=0.05 моль/дм³ и 0,01 моль/дм³

Для приготовления раствора тиосульфата натрия с концентрацией C(Na₂S₂O₃*5H₂O)=0.05 моль/дм³ методом разбавления в мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят пипеткой 50 см³ раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией C(Na₂S₂O₃*5H₂O)=0.1 моль/дм³, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Для приготовления раствора тиосульфата натрия с концентрацией C(Na₂S₂O₃*5H₂O)=0.01 моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят пипеткой 10 см³ раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Приготовление раствора гидроксида калия с молярной концентрацией C(KOH)=0,5 моль/дм³

(28,0±0,1) г гидроксида калия растворяют в воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1000 см³.

Проведение эксперимента

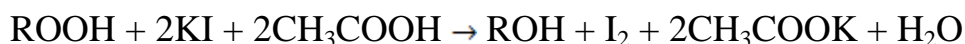
По заданию преподавателя взвесить необходимую массу ингибитора на аналитических весах. Далее ингибитор растворить в 35 мл этилбензола и смесь поместить в реактор окисления.

Этилбензол окисляют на установке, схема которой приведена на рисунке 6. Установка состоит из компрессора сжатого воздуха 1, реле-регулятора 2, реактора 3, контактного термометра 4, обратного холодильника 5.

Реактор изготовлен из термостойкого стекла (d=30 мм, h=290 мм) и снабжен фильтром Шота 6 для барботажа воздуха, пробоотборником 7, электроспиралью 8 для нагрева реакционной массы.

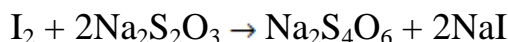
Определение содержания гидропероксида этилбензола

Определение органических гидропероксидов основано на реакции окисления ими йодистоводородной кислоты:



В две конические колбы емкостью 100 мл каждая с притертыми пробками помещают навески анализируемой смеси по 0,1-0,2 гр. Взвешивание проводят на аналитических весах с точностью 0,0002 гр. К навескам приливают по 10 мл ледяной уксусной кислоты и по 2 мл 50%-го водного раствора йодида калия. Содержимое колб взбалтывают и выдерживают в темном месте в течение 20 мин. Затем выделившийся йод титруют 0,1 М водным раствором тиосульфата

натрия. Перед концом титрования, когда желтая окраска раствора станет ослабевать, приливают по 2 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски:



Параллельно проводят титрование смеси 10 мл ледяной уксусной кислоты и 2 мл 50%-го водного раствора йодида калия без анализируемого продукта (холостой опыт).

Обработка экспериментальных данных

В данном разделе лабораторной работы студенту необходимо по полученным экспериментальным данным произвести расчёты содержания массовой доли органических гидропероксидных групп (X , % масс.)

1. Рассчитать массовую долю органических гидропероксидных групп (X ,%) по следующей формуле (11):

$$X_{\Gamma} = \frac{(V_p - V_x) * C * K * 96 * 100}{m * 1000}$$

где V_p , V_x – объемы раствора тиосульфата натрия, пошедшие на титрование в рабочем и холостом опытах, соответственно, см^3 ;

C – молярная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм^3 ;

K – поправочный коэффициент к концентрации раствора тиосульфата натрия; ($K=1$)

Э – эквивалентная масса пероксидного соединения, (69 – для гидропероксида этилбензола, 8 – для активного кислорода), гр/моль ;

m – масса пробы, взятая на анализ, гр . При отборе пробы на анализ по объему, масса пробы равна $V_{\text{пр}} * \rho$, где $V_{\text{пр}}$ – объем пробы, см^3 и ρ – плотность анализируемой пробы при 20°C , гр/см^3

2. Построить график зависимости времени от массовой доли органических гидропероксидных групп (X_{Γ} ,%).

Выводы

В данном разделе лабораторной работы студенту необходимо перечислить основные итоги проделанной работы. Провести сравнительную характеристику влияния различных ингибиторов на процесс окисления. Показать и пояснить влияние различных заместителей в ароматическом амине на ингибирование реакции окисления этилбензола.

ИНГИБИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ И ИОННОЙ РЕАКЦИЙ НА ПРИМЕРЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Цель работы:

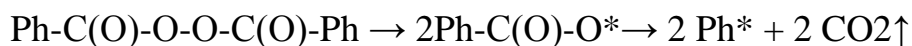
- 1) изучить кинетику радикальной и ионной полимеризации стирола;
- 2) изучить влияние различных аминных ингибиторов на процесс полимеризации стирола;
- 3) объяснить основные особенности радикальной и ионной реакций полимеризации стирола.

Краткая теория

Стирол является одним из важнейших вспомогательных мономеров, применяемых в промышленности синтетического каучука. Он входит в состав бутадиен-стирольных каучуков и термоэластопластов, а также находит широкое применение в промышленности пластмасс и ряде других областей промышленности. Производство полистирола методом термической полимеризации организовано и на ОАО «Нижекамскнефтехим». Необходимо отметить, что в настоящий момент стирол и методы его полимеризации изучены наиболее полно и служат основой для моделирования ряда других процессов, выведения кинетических закономерностей и проектирования реакторов. Это связано с простотой проведения полимеризационных процессов с его участием, сравнительно низким удельным тепловым эффектом полимеризации и доступностью мономера.

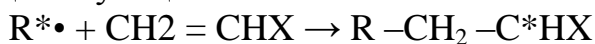
Радикальная полимеризация всегда протекает по цепному механизму. Функции активных промежуточных продуктов при радикальной полимеризации выполняют свободные радикалы. К числу распространенных мономеров, вступающих в радикальную полимеризацию, относятся: этилен, винилхлорид, винилацетат, винилиденхлорид, тетрафторэтилен, акрилонитрил, метакрилонитрил, метилакрилат, метилметакрилат, стирол, бутадиен, хлоропрен и др. Радикальная полимеризация обычно включает несколько химических стадий: инициирование, рост цепи, обрыв цепи и передачу цепи. Непременными стадиями являются инициирование и рост цепи.

Инициирование радикальной полимеризации состоит в создании в реакционной системе свободных радикалов, способных начать реакционные цепи. Наиболее распространенный метод основан на осуществлении в среде мономера термического гомолитического распада нестойких веществ - инициаторов. В качестве инициаторов широко используют различные типы перекисей: алкилперекиси (перекись трет-бутила), гидроперекиси (гидроперекись кумола), перэфиры (трет-бутилпербензоат), ацилперекиси (перекись бензоила) и др. Перекиси при нагревании распадаются следующим образом (на примере перекиси бензоила):



Инициаторы радикальной полимеризации обычно не отличаются селективным действием по отношению к разным мономерам, поэтому выбор инициатора чаще всего обуславливается температурой, при которой в каждом кон-

кретном случае может быть достигнута желаемая скорость генерирования свободных радикалов. Так, АИБН применяют при 50—70°C, перекись бензоила при 80—95°C, а перекись трет-бутила при 120—140°C. Энергия активации инициирования обычно близка к энергии связи, разрывающейся при распаде инициаторов, и колеблется в пределах 105—175 кДж/моль. Радикал, образующийся при распаде молекулы инициатора, присоединяется к двойной связи мономера и начинает реакцию цепь:



Полимеризацию при высоких температурах можно вызвать и без введения в систему специальных инициаторов. В этом случае образование радикалов происходит, как правило, вследствие разложения небольших количеств перекисных примесей, которые часто образуются при взаимодействии мономера с кислородом воздуха, или других случайных примесей. Возможность термического самоинициирования доказана только для ограниченного круга мономеров (стирола и некоторых его производных, метилметакрилата и ряда др.).

Ионной полимеризацией называется процесс синтеза полимеров, при котором активными центрами, возбуждающими цепную реакцию, являются ионы. Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов. Катализаторы ионной полимеризации можно разделить на три класса:

1. соединения - доноры протонов: кислоты Бренстена (HF, HCl и др.) и особенно кислоты Льюиса (AlCl₃ + HCl, BF₃ + HF и т.д.);
2. соединения - доноры электронов;
3. катализаторы Циглера - Натта.

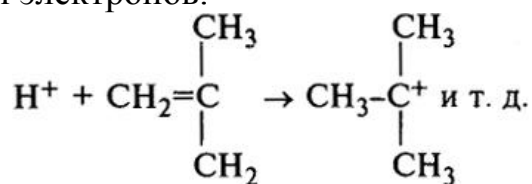
Катализаторы первой группы оказываются неэффективными для многих соединений с электроноакцепторными заместителями у двойной связи (стирол, α-винилпирролидон), но они очень активны по отношению к таким веществам, как виниловые соединения с сопряженными связями -C=O и -C≡N.

Катализаторы второй группы способствуют полимеризации виниловых соединений с повышенной электронной плотностью у двойной связи.

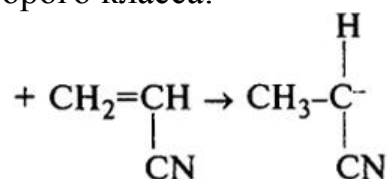
Катализаторы Циглера - Натта образуют с молекулой мономера координационный комплекс. Поэтому синтез полимеров в присутствии этих катализаторов называется ионно-координационной полимеризацией.

В зависимости от заряда образующегося иона различают катионную и анионную полимеризацию.

Катионная, или карбониевая, полимеризация протекает с образованием иона карбония - полярного соединения с трехвалентным атомом углерода, несущим положительный заряд. Катализаторами служат вещества, активные в реакциях Фриделя - Крафтса. Катализатор является акцептором, а полимеризующийся мономер - донором электронов:



Анионная, или карбанионная, полимеризация протекает с образованием карбаниона - соединения с трехвалентным атомом углерода, несущим отрицательный заряд. Анионная полимеризация протекает в присутствии доноров электронов - катализаторов второго класса:



Ионная полимеризация ускоряется в присутствии сокатализаторов. При катионной полимеризации сокатализаторами служат гидроксилсодержащие соединения (вода, спирты, кислоты); сокатализаторами полимеризации в присутствии алкилметаллов (катализаторов Циглера - Натта) являются хлориды металлов переменной валентности, например TiCl_3 . Скорость ионной полимеризации очень велика.

Экспериментальная часть

Реактивы: этилбензол (ГОСТ 38.01154-86), стирол (ГОСТ 10003-90), ингибиторы (монооксипропилированный амин, диоксипропилированный амин, Новантокс, бррд, полиоксипропилированный амин).

Приборы: колбы конические, вместимостью 100, 50 см³ (ГОСТ 25336); цилиндры мерные, вместимостью 50 см³ (ГОСТ 1770); пипетки градуированные, вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³ (ГОСТ 29227); весы лабораторные специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г (ГОСТ 24104), секундомер (ГОСТ 8.423); термометр стеклянный лабораторный с диапазоном измерения от 0 °С до 250 °С, цена деления 1 °С (ГОСТ 28498), дилатометр (ГОСТ 294-8), термостат (ГОСТ 9.024-74), штатив (ГОСТ 10197-70).

Проведение эксперимента

По заданию преподавателя взвесить необходимую массу ингибитора на аналитических весах. Приготовить раствор: 27 мл стирола, 3 мл этилбензола, 0,0243 гр диметилбензил пероксида ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$), полученный раствор хорошо перемешать, добавить навеску ингибитора. Нагреть термостат до 125-126 °С, заполнить дилатометр приготовленным раствором, дилатометр поместить в нагретый термостат.

Схема установки полимеризации стирола представлена на рисунке 8, которая состоит из термостата 1, термометра 2, штатива с лапкой 3,4 и закрепленного дилатометра 5.

Полимеризация виниловых мономеров по $\text{C}=\text{C}$ связи сопровождается уменьшением объема (порядка 20% от объема мономера при 100% конверсии) реакционной смеси, что обусловлено разностью в плотностях мономера и полимера. Поэтому, следя за усадкой полимеризующейся системы в реакционном сосуде (дилатометре) в ходе реакции, можно определить скорость реакции.

Обработка экспериментальных данных

В данном разделе лабораторной работы студенту необходимо по полученным экспериментальным данным построить график зависимости $h=h(t)$ и по уг-

лу наклона соответствующей прямой находят значение dh/dt , которое позволяет рассчитать скорость реакции по уравнению:

$$V_{\text{пм}} = \frac{10^3 \cdot \pi \cdot r^2}{V \cdot \sigma_M \cdot M} \cdot \frac{dh}{dt} \text{ (моль/л*с)}$$

где M – молекулярная масса мономера, V — начальный объем реакционной массы в мл при температуре T , r – радиус дилатометра в см, δM – параметр, связанный с концентрацией мономера при полимеризации и равный разности обратных величин плотностей мономера и полимера, т.е. $\delta M = 1/\rho_M - 1/\rho_P$. При 70°C для Ст $\rho_M = 0.860 \text{ г/см}^3$, для ПС $\rho_P = 1.046 \text{ г/см}^3$.

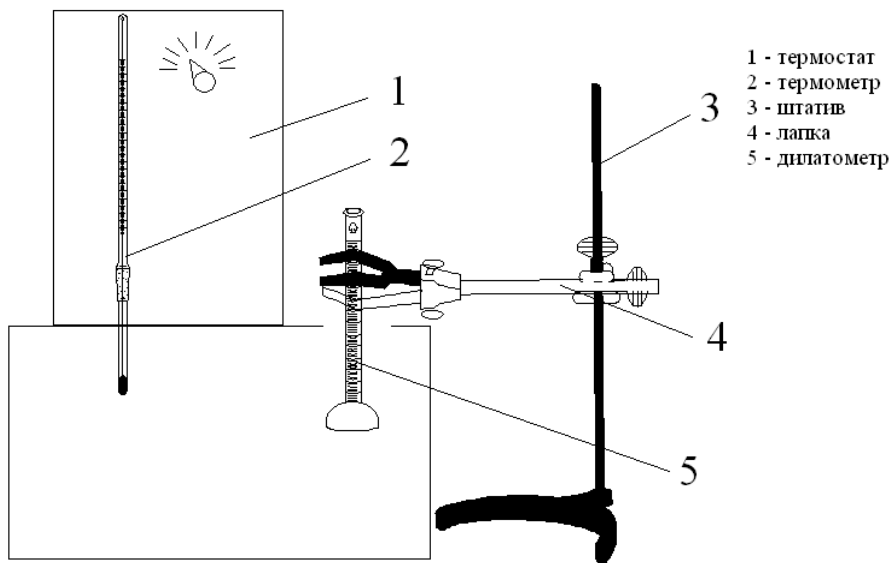


Рис. 8. Схема установки полимеризации стирола

Выводы

В данном разделе лабораторной работы студенту необходимо перечислить основные итоги проделанной работы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Замараев К. И. Химическая кинетика: Курс лекций: В 3 ч. / Под ред. А. Г. Окунева / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2003. Ч. 1. 88 с.
2. Замараев К. И. Химическая кинетика: Курс лекций: В 3 ч. / Под ред. А. Г. Окунева / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2003. Ч. 2. 80 с.
3. Замараев К. И. Химическая кинетика: Курс лекций: В 3 ч. / Под ред. А. Г. Окунева / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2003. Ч. 3. 89 с.
4. Эмануэль Н.М. Курс химической кинетики: Учебник для хим.фак.ун-тов / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. – 4-е изд., перераб. И доп. – М.: Высш. Шк., 1984 – 463 с., ил.
5. Левченков С.И. Физическая и коллоидная химия: Конспект лекций, часть 2/ С.И. Левченков/ Ростовский гос.ун-т, Ростов-на-Дону. - 25 с.
6. Кубасов А.А. Химическая кинетика и катализ. Часть 1 / А.А.Кубасов . – М.: Изд-во Московского университета, 2004. – 31с.
7. Мухленов, И.П. Технология катализаторов / И.П. Мухленов, Е.И. Добкина, В.И. Дерюжкина, В.Е. Сороко; Под ред. проф. И.П.Мухленова. 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1989 – 272 с., ил.
8. Колесников, И.М. Катализ и производство катализаторов / И.М. Колесников. – М.: Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2004. – 400 с.

Учебное издание

Хуснутдинова Гузалия Рашитовна

ПРОМЫШЛЕННЫЙ КАТАЛИЗ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СПО

Корректор Белова И.М.
Худ. редактор Фёдорова Л.Г.

Сдано в набор 25.11.15.
Подписано в печать 28.11.15.
Бумага писчая. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 3,4. Тираж 100 экз.
Заказ №26.

НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»,
г. Нижнекамск, 423570, ул. 30 лет Победы, д. 5а.