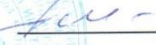


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Нижекамский химико-технологический институт (филиал)  
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»  
(НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

УТВЕРЖДАЮ



Заместитель директора по УР  
 Н.И. Никифорова  
« 30 » 05 2022 г.

## ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ

по дисциплине (модулю)

**Б1. В. 03 Обобщение и анализ существующих химических  
технологий. Планирование многостадийных синтезов**  
(наименование дисциплины)

18.04.01 «Химическая технология»

(код и наименование направления подготовки)

Профиль подготовки: «Разработка и создание высокотехнологичных  
химических производств»

Магистр

квалификация

очная

форма обучения

Нижекамск, 2022 г.

Составитель ФОС:

доцент кафедры Нефтехимического синтеза  
(должность)

  
(подпись)

Р. М. Хусаинова  
(Ф.И.О)

ФОС рассмотрен и одобрен на заседании кафедры Нефтехимического синтеза,  
протокол от 06 апреля 2022 г. № 8

Зав. кафедрой

  
(подпись)

Р.З. Агзамов  
(Ф.И.О)

Эксперт:

Руководитель программы магистратуры, разработчик учебного плана

**Вдовина С.В.**, доцент кафедры Нефтехимического синтеза НХТИ ФГБОУ  
ВО «КНИТУ»

Ф.И.О., должность, организация, подпись

***Перечень компетенций и индикаторов достижения компетенций с указанием этапов формирования в процессе освоения дисциплины***

**Компетенция:**

ПК-1 : Способен к поиску, обработке, анализу и систематизации научно-технической информации по теме исследования, выбору методик и средств решения задачи

**Индикаторы достижения компетенции:**

ПК-1 : Способен к поиску, обработке, анализу и систематизации научно-технической информации по теме исследования, выбору методик и средств решения задачи

ПК-1.1: Знает принципы формирования этапы выполнения научно-исследовательских работ и разработок; методы поиска, обработки и передачи научной информации, современные методы анализа продуктов органического и нефтехимического синтеза

ПК-1.2: Умеет осуществлять поиск информации с применением современной научной базы (Scopus, Web of Science, e-library, Pat Scape, Find Patent и др.); прогнозировать химизм процесса; устанавливать структуру химического соединения с помощью современных физико-химических методов анализа

ПК-1.3: Владеет физико-химическими методами анализа химических соединений для решения научных, научно-производственных и производственных задач; принципами организации и планирования научно-исследовательских работ; методами контроля технологических процессов;

**Компетенция:**

ПК-3 Способен владеть знаниями, позволяющими анализировать тенденции развития технологий химических производств, совершенствовать действующие, внедрять новые технологии на основе рациональных и альтернативных источников сырья

**Индикаторы достижения компетенции:**

ПК-3 Способен владеть знаниями, позволяющими анализировать тенденции развития технологий химических производств, совершенствовать действующие, внедрять новые технологии на основе рациональных и альтернативных источников сырья

ПК-3.1 Знает теоретические основы промышленных технологических процессов современных химических производств; основные направления развития и совершенствования технологий промышленных производств; принципы построения технологических схем химических производств; способы рационального использования сырья и утилизации производственных отходов

ПК-3.2 Умеет разрабатывать и совершенствовать технологию производства продуктов органического и нефтехимического синтеза; разрабатывать технологические схемы химических производств; анализировать способы рационального использования сырья и утилизации производственных отходов, проводить анализ контроля качества технологического процесса

ПК-3.3 Владеет теоретическими основами промышленных технологических процессов органического и нефтехимического синтеза; навыками разработки и совершенствования технологии производства продуктов органического и нефтехимического синтеза; принципами построения технологических схем химических производств; способами рационального использования сырья и утилизации производственных отходов; способами анализа контроля качества технологического процесса; навыками устранения технологического брака

№ п/п	Контролируемые разделы (темы) дисциплины	Код контролируемой компетенции	Наименование оценочного средства
2 семестр			
1	<b>Раздел 1.</b> Процессы подготовки и переработки нефти и природного газа	ПК- 1.1, ПК-1.2, ПК- 1.3 ПК-3.1,ПК-3.2, ПК- 3.3	Лабораторная работа №1, круглый стол № 1, экзамен(2 семестр)
2	<b>Раздел 2.</b> Исходные вещества для основного органического синтеза	ПК- 1.1, ПК-1.2, ПК- 1.3 ПК-3.1,ПК-3.2, ПК- 3.3	экзамен(2 семестр)
3	<b>Раздел 3.</b> Химия и технология процессов изомеризации	ПК- 1.1, ПК-1.2, ПК- 1.3 ПК-3.1,ПК-3.2, ПК- 3.3	Лабораторная работа №2, экзамен (2 семестр)
3 семестр			
4	<b>Раздел 4.</b> Химия и технология процессов введения галогенов в органические соединения	ПК-3.1,ПК-3.2, ПК- 3.3	Экзамен (3 семестр)
5	<b>Раздел 5.</b> Химия и технология процессов гидролиза, гидратации, дегидратации, этерификации и амидирования	ПК- 1.1, ПК-1.2, ПК- 1.3 ПК-3.1,ПК-3.2, ПК- 3.3	Лабораторная работа № 3, лабораторная работа № 4, круглый стол № 2, экзамен (3 семестр)
6	<b>Раздел 6.</b> Химия и технология процессов алкилирования и винилирования	ПК-3.1,ПК-3.2, ПК- 3.3	Экзамен (3 семестр)
7	<b>Раздел 7.</b> Процессы сульфатирования, сульфирования и нитрования	ПК- 1.1, ПК-1.2, ПК- 1.3 ПК-3.1,ПК-3.2, ПК- 3.3	Лабораторная работа № 5, лабораторная работа № 6, экзамен (3 экзамен)
8	<b>Раздел 8.</b> Процессы гидрирования и дегидрирования	ПК-3.1,ПК-3.2, ПК- 3.3	Экзамен (3 семестр)
9	<b>Раздел 9.</b> Процессы окисления	ПК- 1.1, ПК-1.2, ПК- 1.3 ПК-3.1,ПК-3.2, ПК- 3.3	Лабораторная работа № 7, круглый стол № 3, экзамен (3 семестр)

Оценивающие мероприятия	Кол-во	Баллы	
		min	max
2 семестр			

<b>Мероприятия текущего контроля</b>			
Лабораторные работы	2	26	40
Круглый стол № 1	1	10	20
Экзамен	1	24	40
ИТОГО		60	100
<b>3 семестр</b>			
<b>Мероприятия текущего контроля</b>			
Лабораторные работы	5	30	50
Круглый стол № 2, № 3	2	6	10
Экзамен	1	24	40
ИТОГО		60	100

Шкала перевода итогового рейтингового балла  $R_{дс}$  в 4-балльную систему оценки знаний.

Интервал баллов рейтинга	Оценка
$0 \leq R_{дс} < 60$	«неудовлетворительно» (2)
$60 \leq R_{дс} < 73$	«удовлетворительно» (3)
$73 \leq R_{дс} < 87$	«хорошо» (4)
$87 \leq R_{дс} \leq 100$	«отлично» (5)

*Критерии оценки ответа магистранта на экзамене:*

Оценка «отлично» или 36-40 баллов - ответы на вопросы свидетельствуют об уверенных знаниях и умении студента.

Оценка «хорошо» 32-35 баллов - ответы на вопросы свидетельствуют о достаточных знаниях и умении студента.

Оценка «удовлетворительно» 25-31 баллов - ответы на вопросы свидетельствуют о недостаточных знаниях и ограниченном умении студента.

Оценка «неудовлетворительно» 0-24 баллов - ответы на вопросы свидетельствуют о слабых знаниях и неумении студента.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Нижекамский химико-технологический институт (филиал)  
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»  
(НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ»)  
Технологический факультет  
Кафедра нефтехимического синтеза

**Комплект вопросов для экзамена (2 семестр)**

по дисциплине «Б1.В.03 Обобщение и анализ существующих химических технологий.  
Планирование многостадийных синтезов»

1. Требования, предъявляемые в качестве сырья в процессорах основного органического синтеза. Очистка газообразных углеводородов от механических примесей и химических соединений.
2. Технология пиролиза углеводородов, оборудование и схемы пиролиза при производстве этилена и пропилена.
3. Области применения капролактама.
4. Значение процесса обессеривания сырья. Методы обессеривания. Принципиальная технологическая схема сероочистки природного газа.
5. Теоретические основы и методы получения ацетилен, технология его производства и выделения.
6. Механизм оксимирования карбонильных соединений.
7. Осушка газообразных углеводородов. Разделение смесей газообразных углеводородов. Характеристика методов адсорбции, абсорбции, хемосорбции, экстрактивной дистилляции, низкотемпературной ректификации.
8. Технология производства ароматических углеводородов и синтез-газа и методы их очистки.
9. Сырье для получения капролактама.
10. Охрана окружающей среды в процессах пиролиза.
11. Принципиальная технологическая схема выделения бутадиена из смесей путем экстрактивной дистилляции.
12. Механизм перегруппировки Бекмана.
13. Очистка жидких углеводородов. Методы обессеривания. Технология процесса каталитической гидроочистки.
14. Теоретические основы процессов изомеризации парафиновых, олефиновых  $C_4-C_6$  и алкилароматических углеводородов.
15. Анилиновая схема получения капролактама.
16. Разделение смесей жидких углеводородов. Характеристика основных методов (четкая ректификация, азеотропная перегонка, экстрактивная дистилляция, адсорбция, хемосорбция, кристаллизация).
17. Изомеризация оксимов, основные закономерности процесса, получаемые продукты. Технология изомеризации циклогексаноксима в капролактаме.
18. Требования, предъявляемые в качестве сырья в процессорах основного органического синтеза.
19. Принципиальная технологическая схема ректификации фракции углеводородов  $C_3-C_5$ .
20. Теоретические и технологические основы процесса получения изопарафинов на примере получения изопентана изомеризацией н-пентана.
21. Получение капролактама из фенола.
22. Принципиальная технологическая схема выделения толуола методом азеотропной перегонки.
23. Принципиальная технологическая схема изомеризации н-пентана: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок разделения реакционной массы.
24. Технология получения капролактама из толуола

25. Основные методы очистки нефтепродуктов: щелочная, сернокислотная, адсорбционная, избирательными растворителями. Жидкофазные парофазные процессы очистки.
26. Химия и технология процессов изомеризации углеводородного сырья
27. Фотохимический способ получения капролактама.
28. Изомеризация высших алканов. Особенности каталитического и гидрокрекинга.
29. Процессы коксования и полукоксования каменного угля как способ получения сырья для нефтехимии.
30. Технология изомеризации циклогексаноксима в капролактаме.

**Критерии оценки:**

Для очной формы обучения:

Максимально 40 баллов - за полный, развернутый ответ на поставленные вопросы;

30 баллов - за неполный ответ, включающий ошибки в раскрытии понятий;

Минимально 24 балла – за неполный ответ с допущением грубых ошибок при определении сущности раскрываемых понятий, теорий, явлений.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Нижекамский химико-технологический институт (филиал)  
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»  
(НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ»)  
Технологический факультет  
Кафедра нефтехимического синтеза

## Семестр 2

### Комплект заданий для лабораторных работ

по дисциплине «Б1.В.03 Обобщение и анализ существующих химических технологий.  
Планирование многостадийных синтезов»

### Лабораторная работа № 1

«Определение состава жидких продуктов пиролиза методом фракционной перегонки. Определение компонентного состава и выхода фракций»

#### 1 часть

#### 1. Подбор оптимального состава углеводородного сырья с целью увеличения выхода газообразных продуктов пиролиза

**Цель работы:** спланировать эксперимент последовательным симплекс-методом, найти состав сырья, при котором выход газообразных продуктов максимален.

**Приборы:** установка (рис. 1) включает в себя следующие приборы:

- 1 – делительная воронка (питание реактора),
- 2 – термopapa,
- 3 – электропечь для обогрева ректора,
- 4 – холодильник,
- 5 – приемник,
- 6 – газосчетчик,
- 7 – прибор показания температуры,
- 8 – регулятор температуры (ЛАТР),
- 9 – реактор.

**Реактивы:** в качестве сырья используем 3-х компонентную смесь: гексан, бензол, и изопрен.

#### Расчет состава смеси углеводородов

**Последовательный симплекс-метод (ПСМ).** Поиск оптимального состава сырья ведется методом ПСМ. ПСМ обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами оптимизации технологического процесса: простота ПСМ, движение к оптимуму практически осуществляется при очередном эксперименте, на любом этапе экспериментирования в поиск оптимальных значений факторов можно ввести новый фактор путем дополнительного включения в текущий симплекс-план всего лишь одного опыта.

Сущность метода ПСМ лучше всего продемонстрировать на следующем рисунке (рис.1). Предположим, что неизвестная нам зависимость выхода продукта от значений двух факторов выглядит так, как это отражено на рис. 1. Поиск значений  $X_1$  и  $X_2$ , при которых выход продукта максимален, начнем с области ограниченной точками 1, 2, 3. Каждый исследователь-технолог должен исходную область экспериментирования выбрать как можно ближе к оптимальной на основе своей практической интуиции или на основании каких-то теоретических рекомендаций.



После определения исходной области экспериментирования необходимо рассчитать конкретные значения факторов в каждом эксперименте. Расчет этих значений фактически сводится к расчету координат правильного симплекса - фигуры с числом вершин (к+1) на единицу больше числа факторов (к). В данной работе симплексом является треугольник, как на рис.1.

Координаты вершин исходного симплекса определяют из следующей матрицы:

$$\begin{vmatrix} -r_1 - r_2 - r_3 \dots - r_{k-1} - r_k \\ R_1 - r_2 - r_3 \dots - r_{k-1} - r_k \\ 0 \quad R_2 - r_3 \dots - r_{k-1} - r_k \\ 0 \quad 0 \quad R_3 \dots - r_{k-1} - r_k \\ 0 \quad 0 \quad 0 \dots R_{k-1} - r_k \\ 0 \quad 0 \quad 0 \dots 0 \quad R_k \end{vmatrix}$$

Число строк в исходной матрице соответствует числу опытов  $N=k+1$ . а число столбцов равно числу факторов.

Значения  $r_k$  и  $R_k$  рассчитывают по уравнениям:

$$r_k = \frac{1}{\sqrt{2k(k+1)}} \quad R_k = \sqrt{\frac{k}{2(k+1)}}$$

В данной работе сырьем является 3-х компонентная смесь, поэтому варьируют два фактора  $x_1$  и  $x_2$  ( $N=k+1=3$ ) - процентное содержание в смеси гексана и бензола, процентное содержание изопрена является линейно зависимой переменной от содержания гексана и изопрена:  $x_3=100-(x_1+x_2)$ .

Исходная область экспериментирования определена в следующих интервалах:

$x_1=10$  % об - содержание гексана;  $x_2=70$  % об - содержание бензола;  $\delta=5$  % об - интервал варьирования факторов  $x_1$  и  $x_2$ .

Матрица исходного симплекса в относительных единицах будет выглядеть так:

Таблица 1.1 Матрица симплекс - плана для  $k=2$

N	$x_1$	$x_2$
1		
2		
3		

Для определения абсолютных значений факторов в исходном симплексе используют соотношение:

$$x_1^{i\delta i} = \frac{x_1^{\hat{a}\hat{a}\hat{n}} - x_1^{\hat{a}\hat{a}\hat{n}0}}{\delta_i}$$

где  $x_1^{i\delta i}$  - относительное значение i-ого фактора;

$x_1^{\hat{a}\hat{a}\hat{n}}$  - абсолютное значение i-ого фактора;

$x_1^{\hat{a}\hat{a}\hat{n}0}$  - абсолютное значение i-ого фактора;

$\delta_i$  - интервал варьирования i-ого фактора.

Матрица исходного симплекса - плана в абсолютных единицах:

N	$x_1$ , %об	$x_2$ , %об
1		
2		
3		

Стратегия поиска оптимума в методе ПСМ заключается в перемещении симплекса относительно вершины, имеющий наихудший результат. Наихудшая точка исходного симплекса заменяется новой, расположенной симметрично относительно вершины, имеющий наихудший результат. Наихудшая точка исходного симплекса заменяется новой, расположенной симметрично относительно центра грани симплекса, находящейся напротив наихудшей вершины. На рис. 1 наихудшая точка 1 исходного симплекса была заменена точкой 4, расположенной симметрично точке 1. Новый симплекс 2-3-4 при этом переместился в сторону оптимума.

Координаты каждой новой вершины находятся по следующей формуле:

$$x_{i,k+1} = \frac{2}{k} \sum_{i=0}^k x_{iu} - \frac{k+2}{k} x_{i0}; i=1,2,...,k$$

После того как состав углеводородной смеси рассчитан, проводят эксперимент.

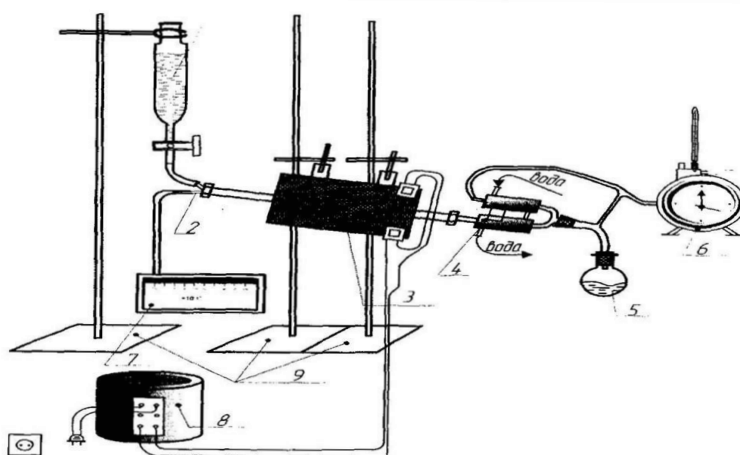
### Выполнение работы

Пиролиз углеводородного сырья ведется на установке (рис. 1) при температуре 1000 °С.

Перед началом опыта проверяют правильность сборки, надежность и герметичность всех соединений установки. Включают электропечь 3 для обогрева реактора. После того как температура в реакторе достигнет 1000 °С, в холодильник 4 подают воду. Заданную температуру в реакторе поддерживают с помощью терморегулятора 8.

Приготовленную смесь углеводородов подают в дозатор 1. Момент подачи сырья в реакционную зону принимают за начало опыта. Все эксперименты необходимо проводить при постоянной объемной скорости подачи углеводородного сырья (время истечения сырья 30-35 мин).

По окончании опыта фиксируют объем газов прошедших через газовые часы 6 и массу жидкой фазы. Составляют материальный баланс процесса, рассчитывают выход газообразных продуктов пиролиза. Сравнивают значения выхода газообразных продуктов, наихудший результат отбрасывают и рассчитывают новый состав смеси углеводородов. Эксперименты проводят до тех пор, пока не будет достигнуто предельное значение выхода газообразных продуктов, после ухудшения показателя процесса работу прекращают.



### Оформление результатов

Составляют материальный баланс процесса пиролиза:

1. Рассчитывают массу подданного сырья  $m_{см} = V_{см} \cdot \rho_{см}$ , где  $V_{см}$ ,  $\rho_{см}$  - объем (мл) и плотность (г/мл) углеводородной смеси. Плотность смеси рассчитывают по формуле  $\rho_{см} = \tilde{\alpha}_1 \cdot \rho_1 + \tilde{\alpha}_2 \cdot \rho_2 + \tilde{\alpha}_3 \cdot \rho_3$ ,  $\tilde{\alpha}_1$ ,  $\tilde{\alpha}_2$ ,  $\tilde{\alpha}_3$  - объемные проценты соответственно гексана, изопрена, бензола, % об;  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ ,  $\rho_3$  - плотности соответственно гексана, изопрена, бензола,

г/мл.

2. Рассчитывают массу газообразных продуктов пиролиза, условно считая, что в основном они содержат этилен  $m_{\text{эц}} = \frac{V}{V_{\text{н.у.}}} \cdot \dot{I}_{\text{эц}}$  где V - объем газообразных

продуктов по газосчетчику, л;  $V_{\text{н.у.}}$  - молярный объем газа при нормальных условиях;  $V_{\text{н.у.}} = 22,4$  л/моль;  $M_{\text{эт}}$  - молярная масса этилена,  $M_{\text{эт}} = 28$  г/моль.

3. Массу жидких продуктов находят по разности масс сухого приемника и приемника с жидкой фракцией.

4. Рассчитывают массу кокса, отложенного внутри реактора  $m_{\text{кокс}} = m_{\text{см}} - m_{\text{газ}} - m_{\text{жид}}$

Результаты заносят в таблицу 1.2

Таблица 1.2 Материальный баланс процесса пиролиза

Приход, г		Расход, г	
1. Углеродное сырье в том числе гексан изопрен бензол		1. Жидкие продукты пиролиза 2. Газообразные продукты пиролиза 3. Кокс	

Рассчитывают выход газообразных продуктов:  $\eta = \frac{m_{\text{эц}}}{m_{\text{cv.}}} \cdot 100\%$

Результаты эксперимента приводят в таблице 1.3

Таблица 1.3 Поиск методом ПСМ оптимального состава

N	x <sub>1</sub> , %об	x <sub>2</sub> , %об	η, %	Примечание
1				{ Исходный симплекс
2				
3				
4				Отброшена точка i. Новый симплекс *-**
5				Отброшена точка i. Новый симплекс *-**

## II часть

### 2. Изучение влияния температуры на выход газообразных продуктов пиролиза

**Цель работы:** спланировать эксперимент последовательным симплекс-методом, найти состав сырья, при котором выход газообразных продуктов максимален.

**Приборы:** установка (рис. 1) включает в себя следующие приборы

- 1 - делительная воронка (питание реактора),
- 2 - термopapa,
- 3 - электропечь для обогрева реактора,
- 4 - холодильник,
- 5 - приемник,
- 6 - газосчетчик,
- 7 - прибор показания температуры,
- 8 - регулятор температуры (ЛЛТР),
- 9 - реактор.

**Реактивы:** в качестве сырья используем 3-х компонентную смесь: гексан, бензол, изопрен.

### Выполнение работы

Эксперименты проводят на установке пиролиза (рис. 1), методические указания к выполнению работы изложены в работе №1. Найденный в работе №1 оптимальный состав

сырья подвергается пиролизу при 4-х различных температурах: 600 °С, 800 °С, 1000 °С, 1200 °С.

Эксперименты необходимо проводить при постоянной объемной скорости подачи углеводородного сырья (время истечения сырья 30-35 мин). По окончании опыта фиксируют объем газов прошедших через газовые часы б и массу жидкой фазы.

#### **Оформление результатов**

Составляют материальный баланс, результаты заносят в таблицу. Рассчитывают выход газообразных продуктов, вычисления заносят в таблицу 1.4

Таблица 1.4

N	T, °C	V <sub>газ</sub> , л	η, %
1	600		
2	800		
3	1000		
4	1200		

На основании полученных данных строят графики зависимостей выхода газообразных продуктов пиролиза от температуры.

#### III часть

### **3. Зависимость выхода газообразных продуктов пиролиза от времени пребывания углеводородного сырья в реакторе**

**Цель работы:** спланировать эксперимент последовательным симплекс-методом, найти состав сырья, при котором выход газообразных продуктов максимален.

**Приборы:** установка (рис. 1) включает в себя следующие приборы:

- 1 – делительная воронка (питание реактора),
- 2 – термopapa,
- 3 – электропечь для обогрева ректора,
- 4 – холодильник,
- 5 – приемник,
- 6 – газосчетчик,
- 7 – прибор показания температуры,
- 8 – регулятор температуры (ЛАТР),
- 9 – реактор.

**Реактивы:** в качестве сырья используем 3-х компонентную смесь: гексан, бензол, изопрен.

#### **Выполнение работы**

Эксперименты проводят на установке пиролиза (рис. 1), методические указания к выполнению работы изложены в работе №1. Найденный в работе №1 оптимальный состав сырья подвергается пиролизу при 4-х различных значениях скорости подачи сырья: 600 °С, 800°С, 1000°С, 1200°С.

Эксперименты необходимо проводить при постоянной объемной скорости подачи углеводородного сырья (время истечения сырья 30-35 мин). По окончании опыта фиксируют время истечения исходного сырья, объем газов, прошедших через газовые часы б, и массу жидкой фазы.

#### **Оформление результатов**

Составляют материальный баланс, результаты заносят в таблицу. Рассчитывают выход газообразных продуктов, вычисления заносят в таблицу 1.5

Таблица 1.5

N	$\tau_{\text{ист}}, \text{с}$	$V_{\text{об}}, \text{м}^3/\text{с}$	$\tau_{\text{пр}}, \text{с}$	$\eta, \%$
1				
2				
3				
4				

Объемную скорость подачи сырья рассчитывают по формуле:

$$V_{\text{ид}} = \frac{V_{\text{нл}}}{\tau_{\text{ид}}} \text{ где } V_{\text{см}}, \tau_{\text{ист}} - \text{объем и время истечения смеси углеводородов.}$$

Время пребывания сырья в реакторе находят по формуле:

$$\tau_{\text{ид}} = \frac{V_{\text{ид}}}{V_{\text{р}}}, \text{ где } V_{\text{р}} - \text{объем реактора, } V_{\text{р}} = \frac{\pi d^2}{4} \cdot h, \text{ где } d, h - \text{диаметр и высота}$$

реактора.

На основе полученных данных строят графики зависимостей выхода газообразных продуктов пиролиза от времени пребывания в реакторе углеводородной смеси.

*Вопросы для обсуждения на круглом столе по теме «Природное сырье»:*

1. Характеристика природного сырья
2. Основные способы очистки и переработки сырья с целью получения различных товаров органической, неорганической химии, металлургии
3. Планирование многостадийных синтезов как основа комплексного использования сырья,
4. Создание безотходных производств
5. Использование теплоты химических реакций (превращения технологии в энерготехнологию).

## Лабораторная работа № 2

### «Получение капролактама»

**Цель работы:** воспроизведение в лабораторных условиях и изучение отдельных стадий получения капролактама из циклогексанона – образования циклогексаноноксима и перегруппировки последнего в капролактамы; аналитическое определение примесей в составе полученного продукта.

Для более глубокого и продуктивного усвоения материала курса рекомендована **самостоятельная работа:** подготовка к защите лабораторных работ, поиск ответов на вопросы. Данные виды самостоятельной работы способствуют не только более глубокому и продуктивному освоению материала курса, но и выработке химического мышления.

### Теоретические основы

Капролактамы (лактамы  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты) являются мономером поликапроамида, из расплава которого можно получать полиамидные волокна. Полиамидное волокно на основе капролактама имеет различные названия в зависимости от фирмы-производителя: капрон, найлон 6, перлон, силон, додерон, грилон и др. Свойства, которыми обладает это волокно, определяют их широкое применение в производстве технических изделий и бытовых товаров. Из полиамидного волокна изготавливают корд, крученые изделия (канаты, веревки, тросы), капроновую ткань, чулочно-носочные изделия.

Следствием широкого спектра применения полиамидных волокон является повсеместное наращивание производственных мощностей для получения капролактама. Мировое производство капролактама составляет более трех миллионов тонн в год и продолжает увеличиваться.

Свойства поликапроамида в значительной степени зависят от примесей, даже в ничтожных количествах содержащихся в капролактаме, в основном их присутствие сказывается на процессе полимеризации и термостойкости полученного полимера. Основными примесями в товарном капролактаме являются амины, спирты, основания

Шиффа, сульфат аммония, ионы железа и др. Состав и количество примесей зависят от способа получения; по физико-химическим показателям капролактама должен соответствовать требованиям и нормам по ГОСТ 7850-86, указанным в таблице 1.

В рамках выполнения данной лабораторной работы предлагается определение некоторых примесей в капролактаме с использованием методик, не требующих сложного аппаратного оформления: перманганатной потребности, содержания остаточного оксима циклогексанона и летучих оснований.

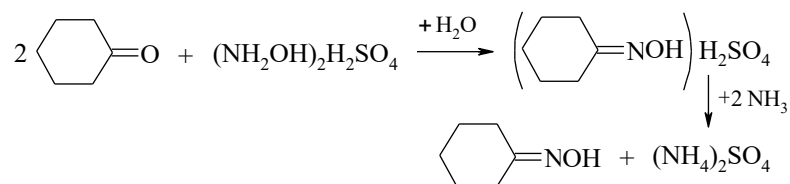
**Перманганатная потребность** — это количество раствора  $KMnO_4$  (мг), расходуемого на титрование 1 мг пробы; характеризует наличие легкоокисляющихся примесей в капролактаме. Метод основан на окислении таких примесей в процессе титрования перманганатом калия.

**Определение содержания остаточного оксима циклогексанона** основано на гидролизе непрореагировавшего циклогексаноноксима до циклогексанона, который отгоняется с водяным паром

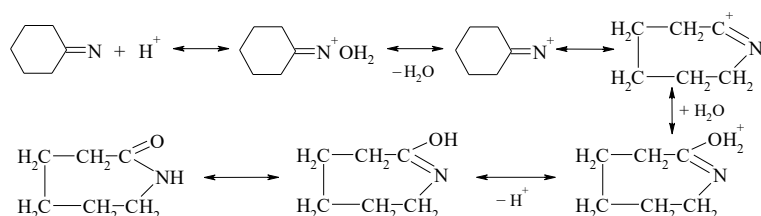
Табл. 1 - Показатели, характеризующие качество капролактама

Наименование показателя	Норма для сорта	
	высшего	первого
Перманганатный индекс, ед., не более	4	5
Цветность водного раствора капролактама		
с массовой долей 50%, ед. Хазена, не более	3,0	4,0
Оптическая плотность раствора капролактама с массовой долей 50%, не более	0,04	0,05
Температура кристаллизации, °С, не ниже	68,8	68,8
Содержание летучих оснований, ммоль/кг, не более	0,4	0,5
Массовая доля циклогексаноноксима, %, не более	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Массовая доля железа, %, не более	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Щелочность, ммоль/кг, не более	0,1	0,1
Кислотность, ммоль/кг, не более	0,05	0,05
рН 20% водного раствора	6,7-7,3	6,7-7,3

Первой стадией синтеза капролактама, исходя из циклогексанона, является превращение циклогексанона в циклогексаноноксим. Это превращение осуществляется действием водного раствора сернокислого гидроксиламина:



На второй стадии под действием олеума происходит изомеризация циклогексаноноксима в капролактама (бекмановская перегруппировка):



При этом происходит расширение цикла с внедрением NH-группы между двумя атомами углерода.

### 1 часть

## 1. Синтез циклогексаноксима

### Оборудование и реактивы

### Количество

- |   |      |
|---|------|
| 1. Установка для проведения синтеза (рис. 1). |      |
| 2. Циклогексанон ( $d_4^{20} = 0,946$ )       | 30 г |
| 3. Гидроксиламинсульфат                       | 45 г |
| 4. Натрия карбонат                            | 30 г |

Процесс оксимирования циклогексанона проводят на лабораторной установке (рис. 1), состоящей из четырехгорлой колбы, снабженной мешалкой с электроприводом, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником с водяным охлаждением.

В колбу помещают 45 г гидроксиламинсульфата и 150 мл воды, в капельную воронку 30 г циклогексанона, после чего включают мешалку. Во время растворения гидроксиламинсульфата готовят 25% раствор карбоната натрия в воде (*расчеты проверить у преподавателя*).

После полного растворения гидроксиламинсульфата реакционную смесь нагревают до 50°C, открывают кран капельной воронки и по каплям (*медленно!*) вводят циклогексанон, не допуская повышения температуры. Затем в капельную воронку помещают 25% раствор карбоната натрия и проводят нейтрализацию реакционной массы до  $pH = 5,5 \square 6,0$  (по универсальному индикатору). Нейтрализованный продукт нагревают до 60°C и продолжают перемешивание в течение 30 мин.

Реакционную смесь охлаждают, выпавший в осадок оксим циклогексанона отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе до следующего занятия. Сухой продукт взвешивают и определяют выход в процентах от теоретического.

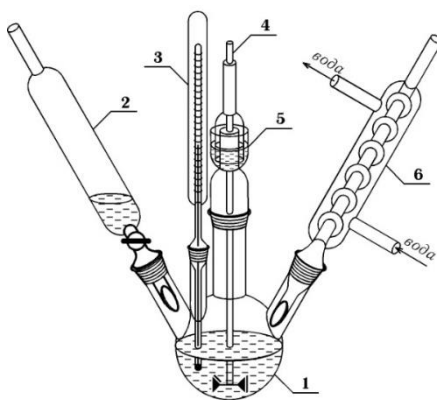


Рис. 1. Установка для проведения синтеза оксима циклогексанона: 1 – четырехгорлая колба; 2 – капельная воронка; 3 – термометр; 4 – мешалка; 5 – гидрозатвор; 6 – холодильник

## II часть

### 2. Перегруппировка циклогексаноноксима Оборудование и реактивы

1. Установка для проведения синтеза (рис. 1).
2. Химический стакан на 200 мл.
3. Делительная воронка.
4. Циклогексаноноксим 30 г
5. Серная кислота ( $d_4^{20} = 1,8370$ )  
или олеум ( $d_4^{20} = 1,8960$ ) 110 г
6. Аммиак, 25% водный раствор 100 мл
7. Трихлорэтилен 150 мл

#### Описание синтеза

##### 1. Перегруппировка

Стакан на 200 мл помещают на водяную или ледяную баню и не-большими порциями растворяют в нем 30 г циклогексаноноксима в 28 мл серной кислоты (олеума), температура при этом не должна превышать 20°C. Перегруппировку циклогексаноноксима в капролактамы проводят на той же установке, что и оксимирование (рис. 1). В четырехгорлую колбу помещают 21 мл серной кислоты (или олеума) и нагревают ее до 120°C при постоянном перемешивании. Подготовленный раствор циклогексаноноксима в серной кислоте (олеуме) осторожно через капельную воронку добавляют к нагретой серной кислоте, при этом температура не должна подниматься выше 130°C.

**Внимание!!!** При проведении перегруппировки огромное значение имеет температурный режим! Если в процессе смешения температура в колбе снижается до 115°C, добавление оксима следует временно прекратить, довести температуру до 120°C и только после этого продолжать синтез. Повышение температуры до 135°C приводит к увеличению скорости образования побочных продуктов, до 140°C – к выбросу продукта или взрыву.

После введения всего количества циклогексаноноксима реакционную смесь выдерживают в течение 20 мин при температуре 125 □ 130°C, затем охлаждают на водяной или ледяной бане до 20°C. Из реакционной массы отбирают 5 □ 7 г перегруппированного продукта для определения остаточного оксима, оставшуюся часть медленно, при постоянном охлаждении и перемешивании при  $T = 20^\circ\text{C}$  нейтрализуют 25% аммиачной водой до  $pH = 8,0$  (по универсальному индикатору).

##### 2. Выделение капролактама

Капролактамы экстрагируют из раствора, образовавшегося в процессе нейтрализации, трихлорэтиленом. Для проведения экстракции реакционную смесь переносят в делительную воронку, добавляют 30 мл трихлорэтилена и энергично перемешивают. После полного разделения органический слой, содержащий капролактамы (нижний), отделяется, а оставшийся водный (верхний) экстрагируют еще в 2 □ 4 приема, каждый раз добавляя 30 мл свежего трихлорэтилена.

Органические слои сливают в одну коническую колбу и сушат безводным хлористым кальцием до следующего занятия.

## III часть

### 3. Очистка капролактама

Обезвоженный экстракт очищают от растворителя простой перегонкой на установке рис 2. Кубовую жидкость сливают в фарфоровую чашку и охлаждают до затвердевания. Полученный капролактамы взвешивают, определяют выход в процентах от



теоретического, температуру плавления, перманганатную потребность, содержание летучих оснований.

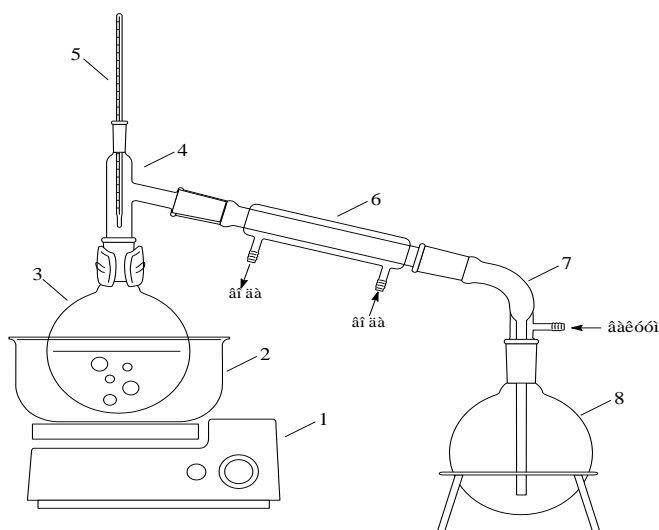


Рисунок 2 - Схема установки для прямой перегонки жидкостей: 1 – электроплитка; 2 – баня (водная, масляная или песчаная); 3 – колба круглодонная; 4 – насадка для перегонки, 5 – термометр; 6 – прямой холодильник; 7 – алонж; 8 – приемник

## МЕТОДИКИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

### 1. Определение концентрации остаточного оксима циклогексанона в продукте перегруппировки.

#### Оборудование и реактивы

1. Прибор для перегонки с водяным паром (рис. 3).
2. Колба Эрленмейера на 100 мл.
3. Серная кислота, 10% раствор.
4. Гидроксиламинсульфат, 0,1 М раствор                      40 мл
5. Натрия гидроксид, 0,1 М раствор.
6. Бромфеноловый синий (индикатор).

#### Ход анализа

Собирают прибор для перегонки с водяным паром (рис. 2), состоящий из парообразователя, промежуточной колбы, холодильника, алонжа и колбы-приемника.

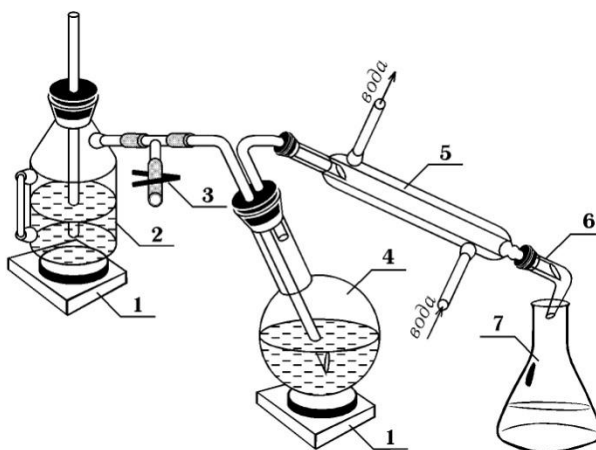


Рис. 3. Прибор для перегонки с водяным паром:

- |                           |                       |             |
|---------------------------|-----------------------|-------------|
| 1 – электрическая плитка; | 2 – парообразователь; | 3 – зажим;  |
| 4 – промежуточная колба;  | 5 – холодильник;      | 6 – аллонж; |
| 7 – колба-приёмник        |                       |             |

Навеску пробы (5 - 7 г) взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г, переносят в промежуточную колбу, разбавляют 20 мл 10% раствора серной кислоты и отгоняют выделившийся циклогексанон с водяным паром в течение 20 мин. К дистилляту добавляют 40 мл 0,1 М раствора гидроксиламинсульфата, предварительно нейтрализованного раствором 0,1 М  $NaOH$  до голубого окрашивания по бромфеноловому синему (дистиллят при добавлении бромфенолового синего окрашивается в желтый цвет). Выделившуюся при окси-мировании серную кислоту титруют 0,1 М раствором  $NaOH$  до перехода окраски из желтой в голубую.

**Процентное содержание остаточного оксима** рассчитывают по формуле:

$$\frac{V \times M \times 0,0113 \times 100}{g} X$$

где  $X$  – содержание циклогексаноноксима, %;

$V$  – объем раствора щелочи, пошедшей на титрование, мл;

$M$  – мольная концентрация раствора щелочи, моль/л;

0,0113 – количество циклогексаноноксима (г), соответствующее  
1 мл 0,1 М раствора  $NaOH$ ;

$g$  – навеска исследуемого вещества, г.

## 2. Определение перманганатной потребности капролактама

### Оборудование и реактивы

1. Колба Эрленмейера на 100 мл.
2. Серная кислота, 10 % раствор.
3. Калия перманганат, 0,1 % раствор.

### Ход анализа

На аналитических весах взвешивают колбу Эрленмейера с точностью до 0,0001 г, вносят в нее небольшое количество полученного капролактама (0,3 - 0,5 г), вновь взвешивают, определяя точную навеску. В колбу добавляют 10 мл воды, 40 мл 10% серной кислоты и титруют содержимое 0,1% раствором  $KMnO_4$  до розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

**Перманганатную потребность** определяют по формуле

$$\frac{V \times 0,1}{\Pi}$$

$$\Pi = 100 \times g$$

$V$  – объем раствора  $KMnO_4$ , пошедшего на титрование, мл;

- 0,1 – процентное содержание раствора  $KMnO_4$ ;  
 $g$  – навеска исследуемого вещества, г.

### 3. Определение содержания летучих оснований

#### Оборудование и реактивы

1. Круглодонные колбы на 250 мл.
2. Дефлегматоры.
3. Холодильники Либиха.
4. Колбы Эрленмейера на 100 мл.
5. Соляная кислота, 0,01 М раствор.
6. Натрия гидроксид, 0,01 М и 4 М растворы.
7. Смешанный индикатор.

**Примечание.** Метод приготовления смешанного индикатора.

1. Приготовить раствор 0,3 г метилового красного в 100 мл этанола.
2. Приготовить раствор 0,3 г метиленового голубого в 300 мл этанола.
3. Растворы 1 и 2 смешать, использовать не ранее, чем через сутки.

#### Ход анализа

В круглодонную колбу вносят навеску капролактама (5–7 г), растворяют ее в 150 мл воды, добавляют кипелки. Собирают установку для прямой перегонки с дефлегматором, при этом аллонж должен быть погружен в жидкость, находящуюся в колбе-приемнике. В приемную колбу помещают 10 мл 0,01 М раствора соляной кислоты, 30 мл дистиллированной воды и пять капель смешанного индикатора. Затем в круглодонную колбу вводят 50 мл 4 М раствора гидроксида натрия.

Медленно отгоняют 100 мл дистиллята (продолжительность перегонки должна составлять не менее 30–35 мин), приемную колбу отсоединяют от установки, холодильник промывают небольшим количеством дистиллированной воды, сливая ее в приемник. Содержимое приемной колбы титруют 0,01 М раствором гидроксида натрия.

Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях и с теми же реактивами, но без пробы капролактама.

Объемную долю летучих оснований в миллимолях на килограмм капролактама вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_0 - V)}{g} \cdot c \cdot 1000$$

где  $V_0$  – объем раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование избытка кислоты в контрольном опыте, мл;

$V$  – объем раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование избытка кислоты при испытании пробы капролактама, мл;

$c$  – мольная концентрация гидроксида натрия, моль/л;  $g$  – навеска капролактама, г

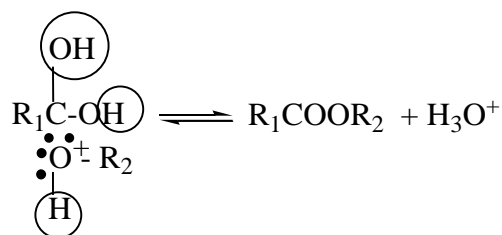
#### ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

1. Все операции с серной кислотой или олеумом следует проводить под тягой, с применением средств индивидуальной защиты: резиновые перчатки, защитные очки, клеенчатый фартук.

2. Во избежание выброса продукта или взрыва необходимо тщательно соблюдать температурный режим перегруппировки.

3. Трихлорэтилен — яд!!! Все работы с ним следует проводить под тягой!





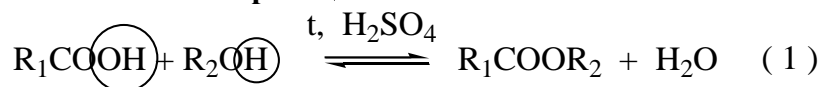
Все стадии процесса этерификации равновесны, причем сдвига равновесия можно достичь, взяв избыток одного из исходных веществ или, удаляя один из конечных продуктов. Удаляют из реакционной массы наиболее легкокипящий компонент. Время реакции определяется не только достижением равновесия и составом продуктов реакции, но и скоростью течения побочных реакций. При продолжительном пребывании исходных веществ в зоне реакции, выход эфиров уменьшается.

Многие сложные эфиры обладают приятным запахом, поэтому широко используются в парфюмерии. Сложные эфиры жирных кислот и спиртов используются в качестве поверхностно-активных веществ, которые широко применяются в производстве синтетических моющих средств, эмульгаторов и т.д. природные масла и жиры также представляют в своей основе сложные эфиры.

## 2. Экспериментальная часть.

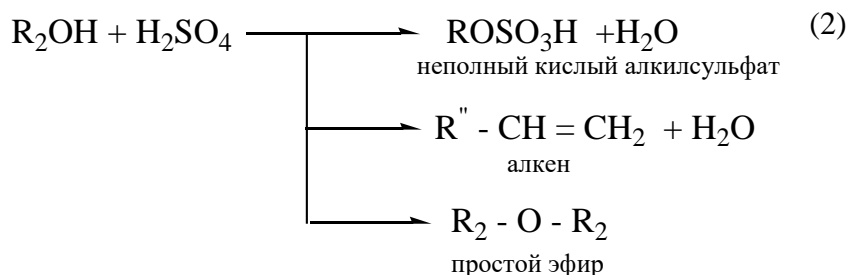
Студенту предлагается выполнить синтез сложного эфира, выдается индивидуальное задание на расчет загрузки исходных веществ с учетом **10 % избытка спирта**, студент должен проанализировать физические константы исходных и конечных продуктов синтеза и на основании этого сделать выбор метода синтеза, объема используемой посуды.

### 2.1. Уравнение основной реакции:



Кислота – уксусная, спирт – (этиловый, изопропиловый, пропиловый, бутиловый, втор.бутиловый, трет.бутиловый, изобутиловый, амиловый, изоамиловый.

### 2.2. Уравнения побочных реакций:



### 1.3 Синтез эфиров с температурой кипения менее 100 °С

Схема установки для проведения синтеза изображена на рис.1.

#### 2.3.1. Проведение синтеза

В колбу Вюрца наливают смесь: 2,5 мл спирта и 2,5 мл концентрированной серной кислоты, а остальное расчетное количество спирта и уксусной кислоты заливают в делительную воронку. При температуре реакционной смеси 100 °С начинают приливать смесь из делительной воронки с такой же скоростью, как идет отгонка эфира.

После окончания синтеза, когда вся смесь кислоты и спирта прилита в реакционную колбу, а в колбе осталось 2-2,5 мл жидкости, синтез заканчивают. Отключают нагреватель и разбирают установку. Содержимое приемника переносят в делительную воронку и промывают 30-50 мл раствора углекислого натрия (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) для удаления непрореагировавшей уксусной кислоты и 30-50 мл воды.

При промывке смесь в делительной воронке энергично встряхивают для лучшего перемешивания эфира и промывочного раствора, дают расслоиться и нижний промывочный слой удаляют. Эфир переносят в коническую колбу и сушат безводным кристаллическим сернокислым натрием (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), для чего в колбу вносят небольшими порциями соль и встряхивают. После просветления эфира, его переносят в колбу для перегонки, **предварительно, измерив объем.**

#### **2.4. Синтез эфиров с температурой кипения выше 100 °С**

Схема установки для проведения синтеза изображена на рис.2.

##### **2.4.1. Проведение синтеза**

В колбу заливают расчетное количество спирта, уксусной кислоты и 2 мл серной кислоты. Осторожно перемешивают, вносят «кипелки». Затем собирают и запускают установку. Контроль за реакцией, осуществляют по объему выделившейся воды в ловушке. Количество воды в ловушке должно быть приблизительно равным «расчетному». Обычно синтез заканчивают при прекращении поступления воды в ловушку насадки Дина – Старка.

По окончании синтеза замеряют воду в ловушке насадки, содержимое ловушки и реакционной колбы переносят в делительную установку. Далее, добавляют 30-40 мл воды, встряхивают, дают расслоиться, нижний слой, содержащий уксусную и серную кислоты, удаляют. Затем, промывают 30-50 мл раствора углекислого натрия (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) и 30-50 мл воды.

При промывке смесь в делительной воронке энергично встряхивают для лучшего перемешивания эфира и промывочного раствора, дают расслоиться и нижний промывочный слой удаляют. Эфир переносят в коническую колбу и сушат безводным кристаллическим сернокислым натрием (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), для чего в колбу вносят небольшими порциями соль и встряхивают. После просветления эфира, его переносят в колбу для перегонки, **предварительно, измеряя объем.**

#### **3. Перегонка**

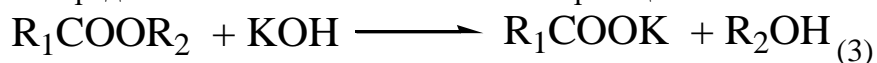
Схема установки для проведения синтеза изображена на рис.3.

##### **3.1 Проведение перегонки**

В колбу Вюрца заливают полученный эфир, добавляют «кипелки», собирают установку и перегоняют эфир. Процесс заканчивают, когда в колбе Вюрца останется 1-1,5 мл вещества. **Замеряют полученный объем эфира (вторично) и определяют на рефрактометре показатель преломления эфира (с точностью до четвертого знака).** Эфир готов к омылению.

#### **4. Определение чистоты эфира с помощью омыления.**

Если вычислить, исходя из молекулярной массы эфира количество щелочи, необходимое для омыления 1 г эфира (так называемое «**число омыления**»), а затем экспериментально определить эту величину, то, сравнивая их, можно судить о чистоте эфира. В основе определения «числа омыления» лежит реакция омыления сложного эфира.



##### **4.1. Схема установки**

Схема установки для проведения синтеза изображена на рис.4.

##### **4.2. Проведение реакции**

В колбе помещают количество **щелочи взятое в избытке 10 – 20 %**, 1 мл эфира, собирают установку и проводят омыление. Параллельно проводят холостой опыт без эфира. Через 1 час содержимое охлаждают, смывают 10 мл воды через холодильник летучие вещества и оттитровывают по фенолфталеину (1% спиртовый раствор) 0,5 н. раствором соляной кислоты (HCl). И рассчитывают «число омыления». Определяют чистоту вещества.

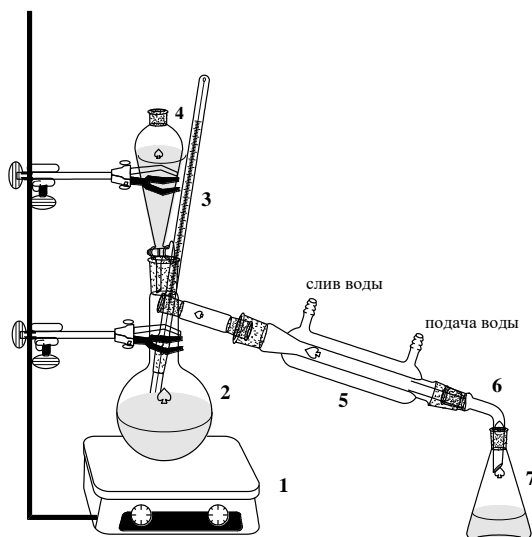


Рис. 1. Схема установки для проведения этерификации для получения эфира с температурой кипения ниже 100 °С.  
1 – электронагреватель; 2 – колба Вюрца; 3 – термометр; 4 – делительная воронка; 5 – холодильник Либиха; 6 – аллонж; 7 – приемная колба

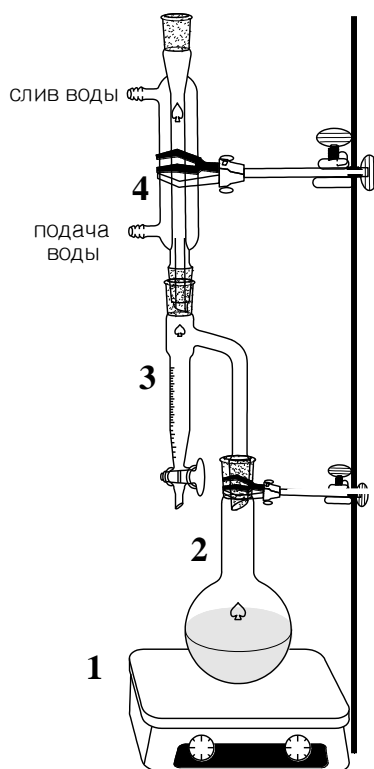


Рис. 2. Схема установки для проведения этерификации для получения эфира с температурой кипения более 100 °С.  
1 – электронагреватель; 2 – колба круглодонная; 3 – ловушка Дина - Старка; 4 – холодильник Либиха

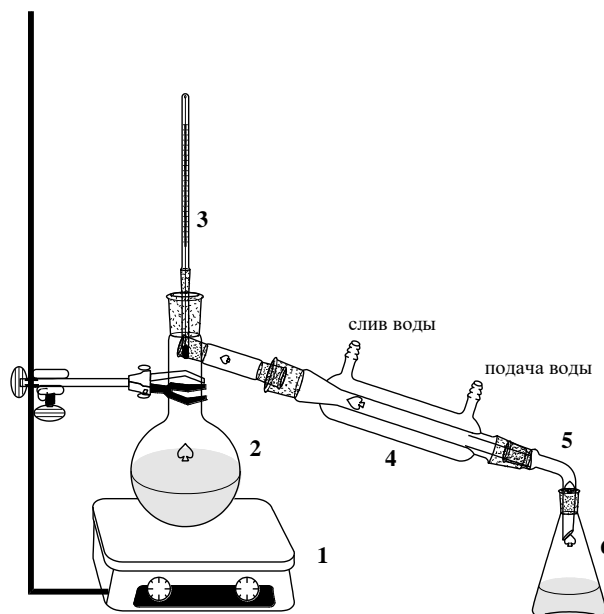


Рис. 3. Схема установки для перегонки

1 – электронагреватель; 2 – Вюрца; 3 – термометр; 4 – холодильник Либиха; 5 – аллонж; 6 – приемная колба

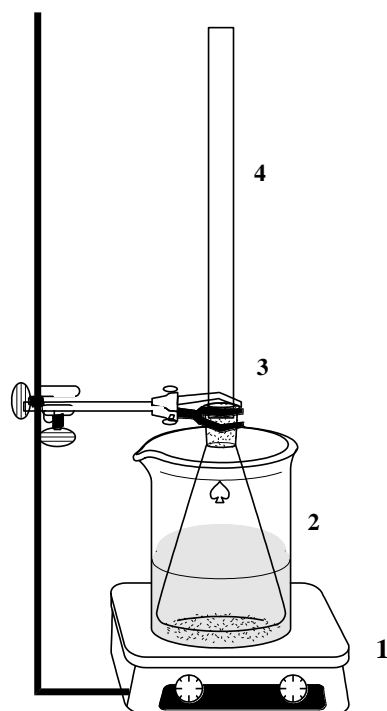


Рис. 4. Схема установки для омыления

1 – электронагреватель; 2 – водяная баня; 3 – колба коническая; 4 – воздушный холодильник

**Таблица 1 - Справочные данные к лабораторной работе «Синтез сложных эфиров»**

Название вещества	Молекулярная масса, г	Температура кипения, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления
Уксусная кислота	60,05	118,10	1,0492	1,3720
Бутиловый спирт (бутанол-1)	74,12	117,25	0,8098	1,3991
Изобутиловый спирт	74,12	108,40	0,8027	1,3878



(2-метилпропанол-1)				
Пропиловый спирт (пропанол-1)	60,06	97,20	0,8044	1,3854
Изопропиловый спирт (пропанол-2)	60,09	82,40	0,7851	1,3776
Изоамиловый спирт (3-метилбутанол-1)	88,15	132,00	0,812	1,4053
Этиловый спирт (этанол)	46,07	78,39	0,7893	1,3611
Уксусноэтиловый эфир	88,10	77,15	0,9010	1,3728
Уксуснобутиловый эфир	116,16	126,00	0,8825	1,3941
Уксусноизоамиловый эфир	130,19	142,50	0,8719	1,40535
Уксусноизобутиловый эфир	116,16	118,00	0,8700	1,3907
Уксусноизопропиловый эфир	102,14	89,00	0,8720	1,3770
Уксуснопропиловый эфир	102,14	101,60	0,8870	1,3844
Серная кислота	98,07	279,60	1,8305	1,4290
Вода	18,00	100,00	1,0000	1,3333

**Таблица 2 - Варианты синтезов и индивидуальных заданий**

№ варианта	Количество спирта				Количество уксусной кислоты			Количество сложного эфира			Количество воды		
	Название спирта	г	мл	моль	г	мл	моль	г	мл	моль	г	мл	моль
1	Бутиловый	15,8	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
2	Этиловый	x	x	x	17,0	x	x	x	x	x	x	x	x
3	Изобутиловый	x	19,4	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
4	Этиловый	x	x	x	x	x	x	20,0	x	x	x	x	x
5	Пропиловый	x	x	x	12,0	x	x	x	x	x	x	x	x
6	Изоамиловый	18,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
7	Изопропиловый	x	x	x	12,0	x	x	x	x	x	x	x	x
8	Этиловый	x	x	x	x	x	x	x	18,0	x	x	x	x
9	Бутиловый	x	x	x	x	x	x	23,2	x	x	x	x	x
10	Изоамиловый	x	x	0,26	x	x	x	x	x	x	x	x	x
11	Этиловый	x	x	x	12,0	x	x	x	x	x	x	x	x
12	Пропиловый	12,0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

## 5. Порядок оформления отчета

- 1.Название работы
- 2.Цель работы
- 3.Схема установки (рис.1 или 2, рис.3, рис.4)
- 4.Описание синтеза (в соответствии с вариантом).
- 5.Уравнение основной реакции (для своего спирта в соответствии с вариантом, формула (1)).
- 6.Уравнение побочных реакций (для своего спирта в соответствии с вариантом (2)).

7. Таблица исходных данных в соответствии с вариантом (шапка аналогична, выписываются данные по своему спирту, сложному эфиру, уксусной кислоте, воде (табл.1)).

8. Таблица расчетных данных по варианту (табл.2) (см. ниже).

**ПРИМЕР ВЫПОЛНЕНИЯ РАСЧЕТНОГО ЗАДАНИЯ** (на примере 1 варианта).

1. Исходя из табл.2 оформляем таблицу по варианту:

№ в	Кол-во кислоты			Кол-во спирта				Кол-во эфира			Кол-во воды		
	г	мл	моль	Наименов.	г	мл	моль	г	мл	моль	г	мл	моль
1	х	х	х	бутиловый	15,8	х	х	х	х	х	х	х	х

Определяем недостающие данные (**округляем моли до второго знака после запятой; все остальные значения-до первого**).

Необходимые данные для расчета (табл.1):

Уксусная кислота: мол.вес: 60,05; плотность: 1,0492.

Бутиловый спирт: мол.вес: 74,12; плотность: 0,8098.

Уксусно-бутиловый эфир: мол.вес: 116,16; плотность: 0,8825.11

Вода: мол.вес: 18; плотность: 1.

1. Исходя из формулы  $V=m/\rho$ , находим объем спирта (у кого задано численное значение другого компонента, по этой формуле находят объем или массу заданного компонента).

$$V = 15,8 / 0,8098 = 19,5.$$

2. Определяем кол-во молей спирта по формуле:  $\text{МОЛЬ} = m/M$ , т.е.  $15,8 / 74,12 = 0,21$ .

3. По уравнению реакции все вещества берутся в кол-ве 1 моля, но для того, чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования эфира, кол-во спирта берется с избытком 10%, т.е. в кол-ве 1,1 молей

Кислота	Спирт	Эфир	Вода
1	1.1	1	1

Исходя из теоретического кол-ва молей, переходим на моли по варианту:  
0,21 молей спирта – 1,1

X молей кислоты – 1  $X = 0,21 \times 1 / 1,1 = 0,19$

Следовательно, исходя из данных по теоретич.молям (см.выше) пишем:

Кислота	Спирт	Эфир	Вода
0,19	0,21	0,19	0,19

В том случае, если расчет ведется по другому компоненту, например эфиру, расчет ведется аналогично, учитывая 10% избыток спирта.

4. Далее, используя формулы пп.1,2, определяем все остальные продукты:

Кислота:  $0,19 \times 60,05 = 11,4$ ;  $11,4 / 1,0492 = 10,9$

Эфир:  $0,19 \times 116,16 = 22,1$ ;  $22,1 / 0,8825 = 25,0$ .

Вода:  $0,19 \times 18 = 3,4$ ;  $3,4 / 1 = 3,4$ .

Заполняем таблицу :

№ вар	Кол-во кислоты			Кол-во спирта				Кол-во эфира			Кол-во воды		
	г	мл	моль	Наименов	г	мл	моль	г	мл	моль	г	мл	моль
1	11.4	10,9	0,19	бутиловый	15,8	19,5	0,21	22,1	25,0	0,19	3,4	3,4	0,10

6. Расчет числа омыления (теоретического)  
Согласно уравнению (3) рассчитываем:  
М г эфира затрачивается 56000 мг щелочи.  
Следовательно,

$$\text{Ч.О.} = \frac{56000}{M} \quad (4),$$

где Ч.О – число омыления;

М – молекулярный вес эфира, г

По окончании омыления и титрования, определяем число омыления по формуле (5):

$$\text{Ч.О.} = \frac{(V_1 - V_2) * K * 0,28}{V_o * \rho} * 100 \quad (5)$$

где -  $V_1$  и  $V_2$  – количества мл НС1, пошедших на титрование холостой и рабочей проб, соответственно;

$\rho$  - плотность эфира, мг/ см<sup>3</sup>;

К – поправка к титру;

$V_o$  – объем эфира, мл;

0,28 – переходный коэффициент.

К – поправка к титру рассчитывается в отношении истинной нормальности КОН к теоретической.

Вычисляют чистоту вещества, приняв теоретическое число омыления за 100%.

По результатам выполнения лабораторной работы составляют итоговую таблицу:

**Таблица 3. Итоговая таблица результатов работы**

Этерификация	Наименование показателя					
	Температура кипения, °С		Показатель преломления		Объем эфира, мл	
	расч	теор	Расч.	Теор.	расч	теор
Уксусный эфир						
Перегонка	Температура кипения, °С		Показатель преломления		Объем эфира, мл	
Омыление	Число омыления					
	теоретическое			расчетное		

#### Лабораторная работа № 4

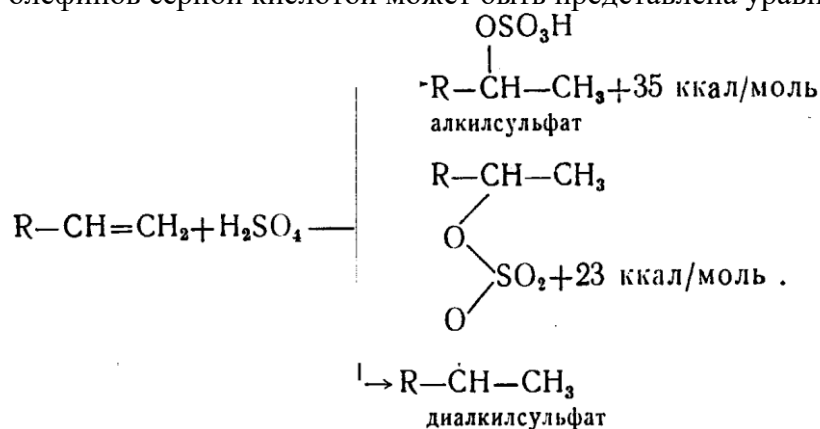
«Получение изопропилового спирта сернокислотной гидратацией пропилена»

Спирты являются одним из самых важных и крупнотоннажных продуктов нефтехимической промышленности. Широкое разнообразие, связанное со спецификой их использования в различных областях, обуславливает, в свою очередь, разнообразие методов их производства. В настоящее время основными методами производства этилового и изопропилового спиртов являются:

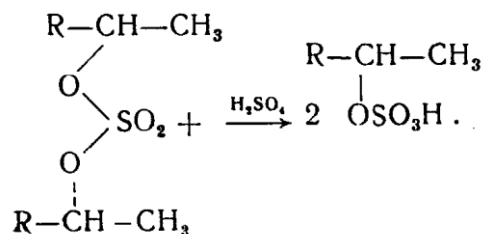
- 1) прямая гидратация олефинов (этилена и пропилена);
- 2) сернокислотная гидратация олефинов (этилена, пропилена, бутиленов).

В настоящее время метод сернокислотной гидратации низкомолекулярных олефинов широко используется в промышленности для производства низших спиртов. Гидратация олефинов является обратимым процессом и протекает в две стадии: абсорбция олефинов серной кислотой и гидролиз алкилсульфатов.

Абсорбция олефинов серной кислотой может быть представлена уравнением:



Диалкилсульфат может реагировать с серной кислотой с образованием алкилсульфата:



Чем выше степень насыщения кислоты олефином, тем меньше в реакционной смеси содержится диалкилсульфатов.

Каталитическое действие кислот в реакции гидратации олефинов связано с образованием алкилсульфатов, поэтому температурная область реакции зависит от природы и строения олефинов, их способности реагировать с серной кислотой. Из газообразных олефинов трудней всего реагирует с серной кислотой этилен, легче пропилен, бутиден, и очень легко изобутилен, который поглощается в 500 раз быстрее, чем пропилен и нормальные бутилены.

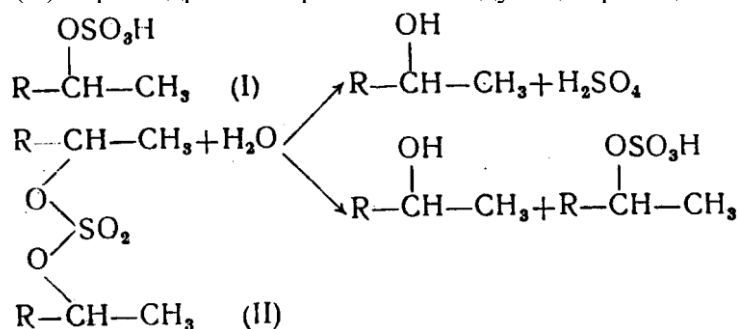
Выбор условий реакции сульфатирования обусловлен не только скоростью абсорбции олефинов серной кислотой, но и развитием побочной реакции - полимеризации олефинов. Поэтому для каждого олефина подбирают свои условия: концентрацию  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , температуру и давление .

С увеличением молекулярной массы олефина температура абсорбции понижается. Так, для этилена температура абсорбции  $65-75^\circ\text{C}$ , для пропилена –  $65-70$ , для н-бутилена –  $45$ , для изобутилена –  $30^\circ\text{C}$ ; для тех же олефинов давление соответственно также снижается:  $2,5, 0,8, 0,3$  и  $0,3$  МПа.

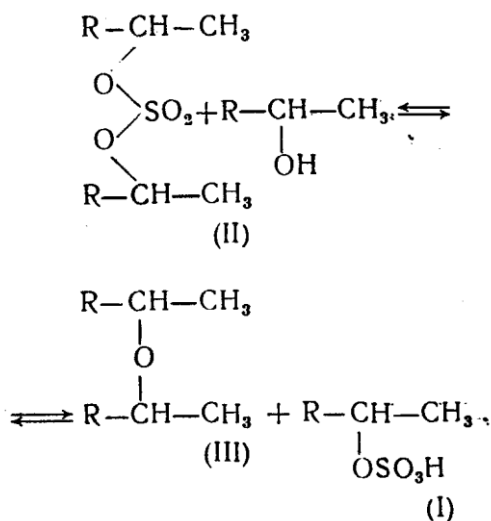
Другим важным показателем является степень насыщения олефина серной кислотой. От этого зависит количество моно-и диалкилсульфатов. При избытке олефина повышается количество диалкилсульфата, но снижается расход кислоты. Это важно, так как после гидролиза серная кислота получается в разбавленном виде и уменьшение ее расхода сказывается на экономике производства. Поэтому соотношение серная-кислота - олефин обычно берут равным  $1-1,2:1,4$ .

Скорость абсорбции олефинов серной кислотой зависит от давления. При использовании этан-этиленовой фракции, содержащей  $50-60\%$  этилена, общее давление системы  $2,5-3$  МПа. Давление способствует увеличению скорости поглощения этилена серной кислотой. Время абсорбции 3 часа.

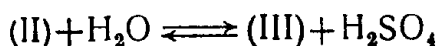
Второй стадией процесса получения спиртов является гидролиз алкил- (I) и диалкилсульфатов (II). При гидролизе протекают следующие реакции:



Кроме того, (II) может реагировать с образовавшимся в зоне реакции спиртом с выходом простого эфира (III) и алкилсульфата (I):



Образование простого эфира (III) возможно также путем взаимодействия (II) с водой



Гидролиз проводят при давлении 0,4-0,5 МПа и температуре 92-95° С. Для уменьшения выхода эфира (III) гидролиз ведут по возможности быстро и образовавшийся спирт быстро отгоняют от смеси, чтобы его концентрация в растворе была небольшой. Можно поступать и иначе. Реакционную смесь разбавляют водой, серная кислота и алкилсульфаты переходят в раствор, а диалкилсульфат выделяется в виде нижнего слоя. Выход спиртов 96-97%, простого эфира образуется 1-2%.

Недостатком метода сернокислотной гидратации является участие в процессе больших объемов серной кислоты, ее разбавление, а отсюда необходимость ее упаривания, перекачки больших объемов, что связано с коррозией аппаратуры и большими капитальными затратами на сооружение заводов.

Следует отметить, что процесс сернокислотной гидратации олефинов позволяет проводить реакцию не с концентрированными олефинами (95-98% степени чистоты), как это имеет место при прямой гидратации, а с фракциями олефинов, где содержание олефинов 30-50%. Это основное преимущество метода сернокислотной гидратации.

#### **Цель работы**

Получение изопропилового спирта сернокислотной гидратацией пропилена, определение конверсии пропилена, выхода спирта на пропущенный и прореагировавший пропилен.

#### **Порядок проведения работы**

При подготовке к лабораторной работе студент оформляет таблицу 29, которая заполняется данными по мере их получения во время опыта.

Таблица 29

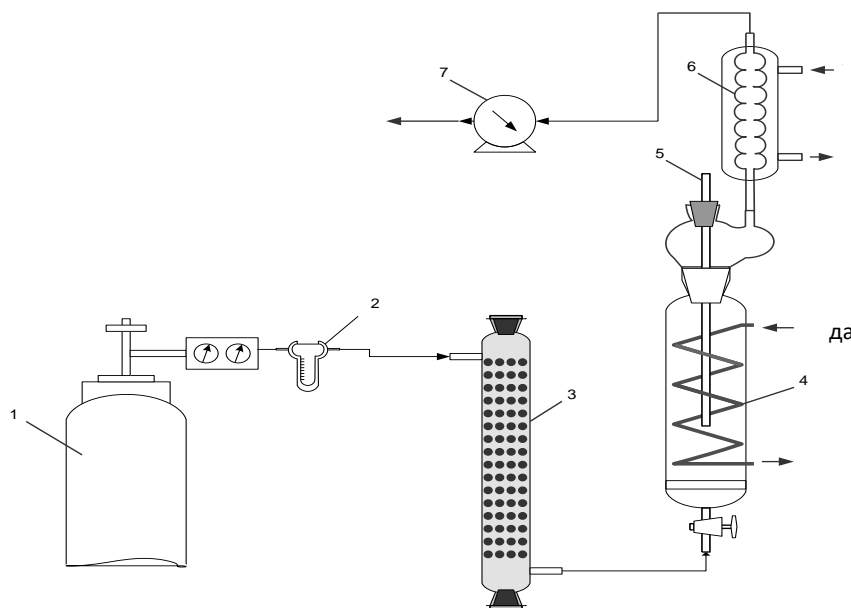
Условия проведения эксперимента и результаты наблюдений

Содержание пропилена в пропиленсодержащем газе, % об.	
Температура, °С	
Продолжительность опыта, ч	
Количество пропущенного пропилена, моль	
Количество пропущенного пропиленсодержащего газа, л	
Количество непрореагировавшего пропиленсодержащего газа, л	
Содержание пропилена в непрореагировавшем газе, % об.	
Расход пропиленсодержащего газа, мл/мин	

### **Установка получения изопропилового спирта**

Опыт проводят на установке, схема которой приведена на рис. 1

Пропиленсодержащий газ из баллона 1, через реометр 2, осушитель 3 подают в реактор 4. Реактор представляет собой стеклянный цилиндрический сосуд, внизу которого впаяна пористая пластина для равномерного распределения газа по всему сечению. Внутри реактора находится змеевик для отвода тепла реакции. По центру реактора вставляют термометр 5. На выходе из реактора установлен обратный холодильник 6 и газовый счетчик 7 для контроля за полнотой поглощения газа. Не вступивший в реакцию газ собирают в газометр.



**Рис. 1- Схема установки получения изопропилового спирта**

1 – баллон с пропиленсодержащим газом; 2 – реометр; 3 – осушитель; 4 – реактор; 5 – термометр; 6 – холодильник; 7 – газовый счетчик

### **Проведение опыта**

В реактор заливают 60 мл 87 % - ной серной кислоты. Через тубус вставляют термометр 5 по центру реактора так, чтобы ртутный шарик был погружен в реакционную смесь, и начинают пропускать пропиленсодержащий газ со скоростью, обеспечивающей его полное поглощение. Зная содержание пропилена в пропиленсодержащем газе, рассчитывают необходимое количество последнего и определяют расход газа в мл/мин. Расход газа устанавливают по показанию реометра 2. В реакторе 4 поддерживают температуру 15-20°С, подавая в его змеевик водопроводную воду. Пропустив рассчитанное

количество пропилен содержащего газа, опыт прекращают, записывают количество пропущенного и непрореагировавшего газа, а реакционную массу из реактора переносят в круглодонную колбу для гидролиза. К содержимому колбы добавляют четыре объема воды и нагревают смесь с обратным холодильником до температуры кипения, затем кипятят 30 мин. После этого заменяют обратный холодильник на прямой и из колбы отгоняют 150 мл азеотропной смеси спирта и воды. Добавив к смеси 54 г поваренной соли, снова перегоняют ее из колбы Вьюрца, отбирая фракцию 80-84°C в предварительно взвешенную колбу и определяют показатель преломления спирта (чистый изопропиловый спирт – бесцветная жидкость с характерным спиртовым запахом,  $t_{\text{кип}}=82,4^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{4}^{20}=0,7887$ ,  $n_D^{20}=1,3775$ . С водой спирт образует азеотропную смесь). Взвешивают полученный спирт и рассчитывают выход на пропущенный и прореагировавший пропилен. Содержание пропилена в непрореагировавшем газе определяют хроматографическим методом. Это дает возможность определить конверсию пропилена.

### **Обработка полученных результатов**

1. Объем пропилен содержащего газа, необходимый для опыта (при н.у.):

$$V_o = \frac{N * 22,4}{y_1} * 100, л$$

где:  $y_1$  – содержание пропилена в исходном пропилен содержащем газе, % об; N – число молей пропилена, которое по условиям опыта необходимо подать на реакцию.

2. Объем пропилен содержащего газа при условиях опыта:

$$V_1 = \frac{V_o(273 + t)}{273}, л$$

3. Расход пропилен содержащего газа, который необходимо поддерживать в течение всего опыта:

$$Q_1 = \frac{V_1}{\tau}, мл / мин$$

где:  $\tau$ - продолжительность опыта, мин.

4. Объем прореагировавшего пропилена:

$$V'_3 = \frac{V'_1 y_1 - V'_2 y_2}{100}, л$$

где:  $V'_1$ ,  $V'_2$ ,  $V'_3$  – объем пропущенного, непрореагировавшего и прореагировавшего пропилена соответственно, л,  $y_1$  и  $y_2$  – содержание пропилена в исходном и непрореагировавшем пропиленсодержащем газе соответственно, % об.

5. Объем прореагировавшего пропилена при н.у.:

$$V_3 = \frac{V'_3 * 273}{(273 + t)}, л$$

6. Количество прореагировавшего пропилена:

$$G_2 = \frac{V_3}{22,4} * M, г$$

7. Конверсия пропилена:

$$K = \frac{G_2}{G_1} * 100, \% масс$$

где:  $G_1$ - количество пропущенного пропилена.

8. Выход изопропилового спирта

а) на пропущенный пропилен:

$$B = \frac{G_3}{G_4} * 100, \% масс$$

б) на прореагировавший пропилен:

$$G = \frac{G_2}{G_5} * 100, \% \text{ масс}$$

где:  $G_3$ ,  $G_4$ ,  $G_5$  – количества изопропилового спирта, образовавшегося и теоретически возможные по реакции из пропущенного и прореагировавшего пропилен соответственно, г.

#### Содержание отчета

Лабораторная работа считается выполненной после предоставления исполнителем письменного отчета. В отчет рекомендуется включать следующие разделы: цель работы и задание; химизм и механизм реакции, описание установки, схем, материалов, реактивов; методику выполнения работы; анализы результатов исследования; выводы.

*Вопросы для обсуждения на круглом столе по теме «Химическая технология»:*

1. Химия и теоретические основы, технология гидролиза и щелочного дегидрохлорирования хлорпроизводных.
2. Процессы гидратации олефинов и ацетилен. Продукты, реакционные узлы и технологии.
3. Процессы и реакционные узлы дегидратации с образованием ненасыщенных соединений, с образованием простых эфиров. Дегидратация карбоновых кислот.
4. Химия, продукты и технология этерификации. Процесс непрерывного получения этилацетата.
5. Амидирование, дегидратация амидов и гидратация нитрилов, гидролиз и этерификация нитрилов.
6. Получение спиртов. Технология получения изопропилового спирта.
7. Охрана окружающей среды в процессах гидролиза, гидратации, дегидратации, этерификации и амидирования.
8. Синтез карбонатов и эфиров кислот фосфора.
9. Синтез изоцианатов, карбаматов (уретанов), карбамида (мочевины) и его замещенных.
10. Технология получения метилметакрилата из ацетонциангидрина

### Лабораторная работа № 5

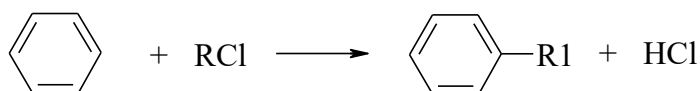
#### «Получение изопропилбензола»

Алкилированием называют процессы, в которых происходит введение алкильных групп в молекулы органических и неорганических соединений. Среди этих реакций большое практическое значение имеют процессы алкилирования ароматических соединений в ядро. Также важно проведение алкилирования изопарафинов, меркаптанов, аминов и др. Процессы алкилирования часто являются промежуточными стадиями в производстве мономеров, моющих веществ и т.д.

В процессах алкилирования в качестве алкилирующих агентов используются: ненасыщенные соединения – олефины и ацетилен (у которых происходит разрыв связи между атомами углерода), хлорпроизводные с достаточно подвижным атомом хлора (способным замещаться под влиянием различных агентов), спирты, простые и сложные эфиры (например оксиды олефинов, у которых при алкилировании разрывается углерод-кислородная связь). Этилен, пропилен, бутилен и высшие имеют первостепенное значение в качестве алкилирующих агентов.

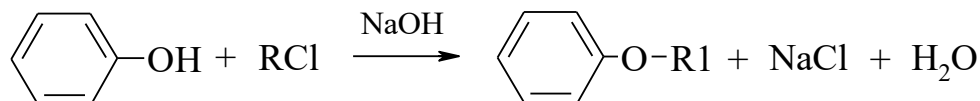
Одна из классификаций процессов алкилирования основана на типе вновь образующейся связи, т. е. на том, с каким атомом связывается алкильная группа. По этой классификации различают:

- а) С-алкилирование парафиновых и ароматических углеводородов (замещение на алкильную группу атома водорода, находящегося при углеродном атоме):

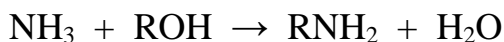
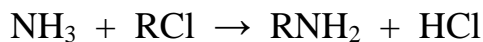




б) О-алкилирование (связывание алкильной группы с атомом кислорода):



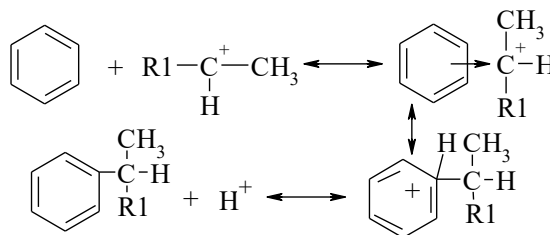
в) N-алкилирование (замещение атомов водорода в аммиаке или аминах на алкильные группы):



К продуктам алкилирования, которые производятся в очень крупных масштабах относятся: этилбензол, изопарафиновый алкилат, высшие алкилбензолы, гликоли и другие продукты превращения  $\alpha$ -оксидов. Данные продукты являются не только промежуточными, но и широко используются в качестве компонентов топлив, растворителей, пластификаторов, присадок к маслам и других целях.

#### Получение изопропилбензола

Изопропилбензол (кумол) – ароматическое соединение, которое в промышленности получают алкилированием бензола пропиленом. При этом протекает ряд побочных реакций заключающихся в последовательном введении алкильных радикалов в образовавшийся изопропилбензол:



Катализатором процесса является хлоралюминиевый каталитический комплекс ( $\text{AlCl}_3$  с  $\text{HCl}$  и алкилароматическим углеводородом). Процесс проводят при 100–130 °С и мольном соотношении бензол:пропилен равным 3:3,5. За рубежом используют фосфорнокислотные катализаторы на твердом носителе. Процесс осуществляют при температуре около 200 °С и давлении 2,8–4,2 мПа. Для уменьшения выхода побочных продуктов процесс ведут при мольном соотношении бензол:пропилен 10:1. При это выход кумола достигает 96–97 %.

Применяют изопропилбензол для производства фенола, ацетона,  $\alpha$ -метилстирола, и в качестве добавки к авиационным бензинам.

**Цель работы:** Изучить реакцию алкилирования бензола пропиленом в присутствии хлористого алюминия и рассмотреть факторы, влияющие на выход продуктов алкилирования, определить константы скорости реакции.

Характеристика реагентов, применяемых в синтезе и получаемых продуктов

**Бензол** – бесцветная прозрачная жидкость своеобразного запаха,  $t_{\text{пл}}=5,5^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}}=80,1^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20}=1,5011$ ,  $d_4^{20}=0,8890$ ,  $t_{\text{воспл}}=10,7^\circ\text{C}$ , взрывоопасные концентрации в смеси с воздухом = 1,5-8% об., температура самовоспламенения  $534^\circ\text{C}$ . С во-дой даёт азеотропную смесь (91,17% масс бензола),  $t_{\text{кип}}=96,25^\circ\text{C}$ , образует двой-ные и тройные азеотропы со многими соединениями. Весьма активен физиоло-гически, в больших концентрациях паров действует на центральную нервную систему. Малые концентрации паров при длительном воздействии вызывают изменение состава крови. Жидкий бензол раздражает кожу. ПДК = 5 мг/м<sup>3</sup>.

*Изопропилбензол* – бесцветная жидкость с ароматичным запахом,  $t_{пл} = -96,03^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{кип} = 152,39^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,4913$ ,  $d_4^{20} = 0,8618$ , горит и образует взрывоопасные смеси с воздухом,  $t_{всп} = 38^{\circ}\text{C}$ . Ядовит (в большей степени нежели бензол), при ингаляции вызывает острые и хронические поражения кроветворных органов, ПДК = 50 мг/м<sup>3</sup>.

*Пропилен* – бесцветный горючий газ со слабым запахом,  $t_{пл} = -185,25^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{кип} = -47,70^{\circ}\text{C}$ ,  $d_4^{20} = 0,5139$ ,  $t_{самовоспл} = 455^{\circ}\text{C}$ , пределы взрываемости в смеси с воздухом 2,0-11,1% об, ПДК = 30 мг/м<sup>3</sup>, обладает слабым наркотическим действием

*Хлорид алюминия* (безводный) – бесцветные кристаллы,  $d^{25} = 2,44$ . При обычном давлении возгоняется, не плавясь. Вследствие гидролиза дымит на воздухе, бурно реагирует с водой, при этом выделяется большое количество тепла и хлористого водорода. Нерастворим в бензоле.

*Изопропиловый спирт* (изопропанол, пропанол-2, диметилкарбинол) -  $t_{пл} = -89,5^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{кип} = 82,4^{\circ}\text{C}$ ,  $d_4^{20} = 0,7851$ , ПДК = 980 мг/м<sup>3</sup>.

Краткое описание установки алкилирования

Алкилирование проводится в реакторе смешения 5, помещённом в термостат (рис.1). Реактор снабжён мешалкой 6 для интенсивного перемешивания катализаторного комплекса и реагентов, обратным холодильником 8 для уменьшения уноса бензола и продуктов реакции с непрореагировавшим газом, а также барботёром для подачи газа.

Пропилен получают по реакции дегидратации изопропилового спирта. По ходу пропилена установлены последовательно следующие приборы: осушитель 4 с хлористым кальцием; реактор алкилирования 5; обратный холодильник 8, газометр 9 для сбора непрореагировавшего пропилена и замера его объема.

Краткое описание установки для получения пропилена.

Дегидратация изопропилового спирта проводится на установке, состоящей из реактора идеального вытеснения, помещенного в термостатируемую электрически обогреваемую печь, системы подачи спирта, системы конденсации непрореагировавшего спирта и системы очистки и осушки пропилена. Дегидратация изопропилового спирта проводится при температуре 350 - 400<sup>0</sup>С в присутствии катализатора - безводного оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Продукты дегидратации, пройдя систему конденсации (обратный холодильник и сборник конденсата), поступают на трехходовой кран, откуда газообразные продукты (пропилен) могут поступать или в атмосферу (при нестационарном режиме), или через систему осушки в реактор алкилирования.

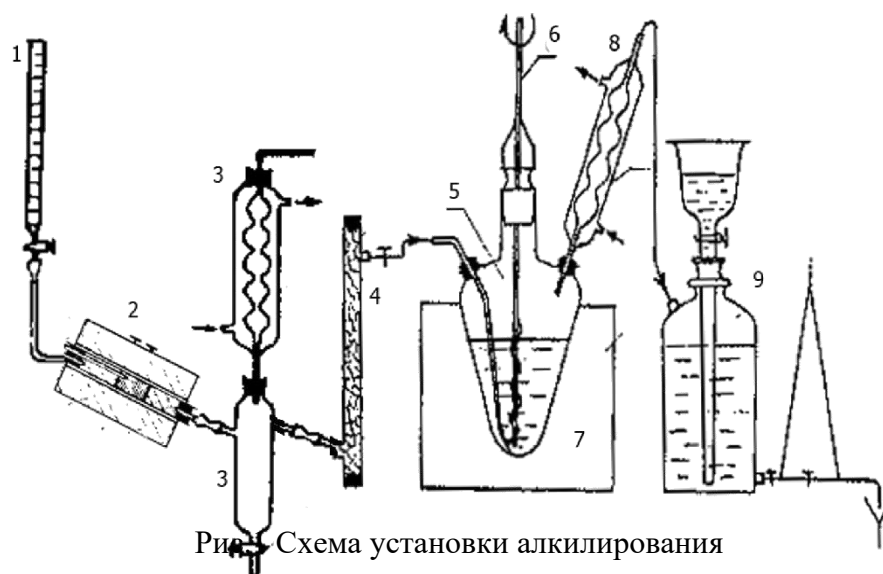


Рис.1 Схема установки алкилирования

1-дозировочная бюретка; 2-реактор дегидрирования изопропилового спирта; 3-система конденсации непрореагировавшего спирта; 4-осушитель; 5-реактор; 6-мешалка; 7-термостат; 8-холодильник; 9-газометр

Последовательность выполнения работы.

- 1) Проверка установки на герметичность;
- 2) Подготовка установки дегидратации спирта;
- 3) Подготовка установки алкилирования;
- 4) Подготовка каталитического комплекса;
- 5) Проведение процесса алкилирования;
- 6) Проведение анализов - алкилата и газа из газометра.

Методика проведения эксперимент

Перед проведением алкилирования (алкилирование проводить только в вытяжном шкафу) установка проверяется на герметичность, для чего закрывается кран «А» на линии подачи пропилена, открываются все краны между аппаратами установки алкилирования, открывается также кран «Г» на линии слива рассола из газометра. Таким образом, в системе создаётся разрежение. Если уровень рассола в газометре снижается только в первые мгновения, а затем в течение 10 минут остаётся постоянным, система считается герметичной и можно приступать к проведению опыта. Если система не герметична, следует устранить место утечки и повторить операцию проверки на герметичность.

Условия алкилирования выбираются на основании литературного обзора или задаются преподавателем. В любом случае, прежде чем начать процесс алкилирования, готовится каталитический комплекс, для чего в реакторе при определённой температуре смешиваются в заданных соотношениях следующие компоненты: бензол, хлорид алюминия, полиалкилбензолы (ПАБ), хлористый алкил.

Во время приготовления каталитического комплекса реактор должен быть отключен краном «Б» от линии подачи пропилена. В обратный холодильник должна быть подана вода для охлаждения.

Образовавшийся каталитический комплекс представляет собой тёмную тяжёлую маслянистую жидкость.

По окончании приготовления каталитического комплекса в реактор вводится необходимое количество бензола (до расчётного или заданного), реактор термостатируется при температуре реакции, и начинается подача пропилена, для чего трехходовой кран поворачивают на реактор алкилирования. Одновременно отмечают уровень изопропилового спирта в дозаторе. Рекомендуется на алкилирование израсходовать не менее 0.5 моля ИПС.

Перед началом опыта газометр должен быть заполнен.

Пропилен в систему следует подавать с постоянной скоростью. Во время опыта ведут наблюдения за системой. Форма записи результатов наблюдений приведена в табл. 3.1.

Таблица 3.1 - Результаты наблюдений в ходе эксперимента

Продолжительность опыта, мин	Уровень изопропилового спирта в бюретке, мл	Объем поданного изопро- пилового спирта, мл
Начало опыта, 0 мин		
10		
20		
30		
40		
50		
60		

По истечении времени реакции алкилирования подачу ИПС прекращают, трехходовой кран переключают на воздушку, закрывают все краны на газомет-ре, реактор алкилирования вынимают из термостата, закрывают трубками. Затем приступают к обработке и анализу алкилата и газа.

Анализ жидких продуктов реакции (все операции проводить только в тяге!)

Алкилат обрабатывают дистиллированной водой непосредственно в реакторе в вытяжном шкафу (под тягой). Катализаторный комплекс при этом разлагается. Реакционная масса до обработки и вода должны быть холодными. Органические продукты отделяются от водного слоя в делительной воронке и промываются в ней 10%-ным раствором соды до слабощелочной реакции промывных вод. Затем органические продукты промываются дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. После этого они отделяются тщательно от воды на делительной воронке и переносятся в чистую, сухую, предварительно взвешенную колбу и вновь взвешиваются на весах. По разности весов определяется вес алкилата. Продукты алкилирования сушатся над хлоридом кальция до получения прозрачной подвижной жидкости. После этого они разделяются перегонкой с дефлегматором на фракции:

бензольную (н.к. - 85°),  
кумольную (85-155°),  
полиалкилбензольную (155°).

В первых двух фракциях определяется содержание бензола и изопропилбензола хроматографически или рефрактометрически. Кроме того, определяются масса каждой фракции.

Анализ газообразных продуктов

1. Измеряется объем газа, поступившего в газометр;
2. Определяется состав газа (% об) на ВТИ или хроматографически: а) содержание углекислого газа; б) содержание кислорода; в) содержание суммы непредельных.
3. Записываются температура в помещении и барометрическое давление. По количеству поданного и непрореагировавшего газа и составам алкилата и газа в газометре рассчитывается количество каждого компонента в алкилате. Все полученные результаты заносятся в табл. 2.

Пример.

Исходные данные: в реактор алкилирования загрузили 80 мл бензола и 7,1 г.  $\text{AlCl}_3$ . Для получения каталитического комплекса в реактор ввели 1,5 мл бромистого бутила (можно и хлористого). Образование комплекса требует перемешивания и подогрева до температуры 75°C. Образование комплекса можно считать законченным, если весь порошкообразный  $\text{AlCl}_3$  перейдет в жидкую фазу (каталитический комплекс представляет собой темно-коричневую жидкость, которая при выключенной мешалке собирается на дне реактора). С этого момента можно начать подачу пропилена.

Изопропиловый спирт подавали на дегидратацию с объемной скоростью 1 час<sup>-1</sup>.

Полученный алкилат, после отмытки и сушки над безводным сульфатом натрия, взвесили, его вес составил 91 г, состав % мол.: бензол -53,25; ИПБ-43,68; ди — ИПБ — 3,07 %, соответственно.

Рассчитаем количество бензола, вступившего в реакцию — на ИПБ - 0,397 моль, на ди-ИПБ - 0,028 моль. Суммарно количество молей бензола вступившего в реакцию составит 0,425 моль. Не прореагировало бензола 0,91 - 0,425 = 0,485 моль.

Рассчитаем количество пропилена, вступившего в реакцию = 0,4 + 0,06 = 0,46 молей. В газометре остался непрореагировавший пропилен (0,062 моль). Потери пропилена

составили  $0,728 - 0,5295 = 0,1965$  моль, 8,25 г (часть пропилена заполимеризовалась в реакторе дегиратации), потери бензола составили 5,37 г.

По результатам опыта рассчитывают в процентах конверсию и селективность по бензолу.

Конверсия бензола =  $(0,397 + 0,028)/0,91 = 0,467$  мол. дол.

Селективность по бензолу =  $0,397/0,425 = 0,934$  мол. дол.

Таблица.2 – Материальный баланс процесса алкилирования бензола

Подано				Получено			
Жидкие реагенты				Жидкие продукты			
Компонент	Объем, мл.	Масса, г.	Кол-во, моль	Компонент	Объем, мл.	Масса, г.	Кол-во, моль
Бензол	80	71,12	0,91	Бензол	39,25	0,53	38,8
ИПС	80	62,5	1,04	ИПБ	48,2	0,4	47,64
Прореагировало				ди-ИПБ	4,59	0,03	0,028
Бензол	80	71,12	0,91	Газ в газометре			
				Пропилен (проскок), 1,5 л ( $V_0=1,4$ л)			
ИПС		33,49	0,728		2,6	0,062	
				Потери	13,62		
ИТОГО		104,61	0,44	ИТОГО	104,61		

#### Содержание отчета

Лабораторная работа считается выполненной после предоставления исполнителем письменного отчета. В отчет рекомендуется включать следующие разделы: цель работы и задание; химизм и механизм реакции, описание установки, схем, материалов, реактивов; методику выполнения работы; анализы результатов исследования; выводы.

#### Контрольные вопросы к работе «Получение изопропилбензола»

Напишите основные реакции алкилирования бензола пропиленом.

1. Какие соединения можно отнести к кислотам Льюиса?
2. Что определяет глубину процесса алкилирования?
3. При какой температуре следует проводить процесс алкилирования?
4. Как можно рассчитать теоретическую конверсию процесса алкилирования?
5. Что такое селективность процесса?
6. Где находит применение изопропилбензол?
7. На что влияет молярное соотношение бензол : пропилен?
8. Можно ли проводить процесс алкилирования бензола в присутствии фосфорной кислоты?

#### ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ

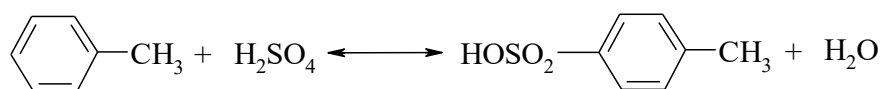
## НА ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

1. Работу с хлористым алюминием выполнять только в вытяжном шкафу.
2. Во время работы нельзя касаться нагревательных устройств и электропроводки.
3. При заполнении системы дозирования следует соблюдать предельную осторожность, чтобы не допустить попадания сырья на разогретую печь.
4. При сборке установки обратить внимание на герметичность всех соединений с целью предотвращения утечек газа или жидкости.
5. Углеводородные газы вытеснять из газометра только в линию стравливания.
6. Категорически запрещается оставлять установку без наблюдения.

### Лабораторная работа № 6

#### «Получение *n*-толуолсульфонокислоты»

*n*-Толуолсульфонокислоту применяют для синтеза *n*-крезола, в качестве более мягкого, чем серная кислота, кислотного катализатора, при анализе аминов и т.д. Ее получают обычно прямым сульфированием толуола серной кислотой:



Параллельно с *n*-толуолсульфонокислотой образуется некоторое количество *o*-толуолсульфонокислоты, так как метильная группа является заместителем первого рода. Для предотвращения образования ди- и полисульфонокислот сульфирование ведут в избытке толуола и при хорошем перемешивании реакционной массы, а для смещения равновесия реакции в сторону образования суфонокислоты реакционную воду в процессе сульфирования отгоняют в виде азеотропной смеси с толуолом.

**Цель работы:** Изучение реакции сульфирования толуола серной кислотой, выделение *n*-толуолсульфонокислоты, определение температуры плавления, кислотного числа и составление материального баланса опыта.

**Реактивы:** толуол (46,1 г), серная кислота концентрированная (13,3 г), соляная кислота концентрированная (120 мл), гидроксид калия (30 г)

**Оборудование:** электроплитка, баня, круглодонная колба, термометр, насадка Дина-Старка, мешалка, холодильник.

**Проведение опыта:**

Сульфирование толуола серной кислотой ведут на установке, схема которой приведена на рисунке 6. Перед началом опыта проверяют правильность сборки и герметичность всех соединений установки. Убеждаются в надежной работе мешалки.

**Важно! Опыт проводят в резиновых перчатках и защитных очках при соблюдении правил работы с агрессивными веществами!**

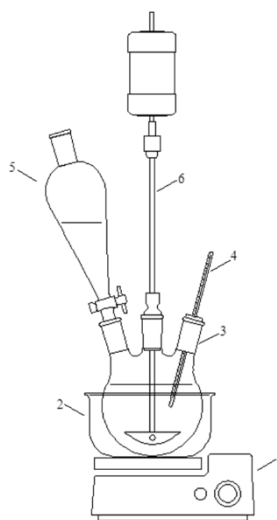


Рисунок 1 - Схема лабораторной установки: 1 – электроплитка, 2 – баня, 3 – круглодонная колба, 4 – термометр, 5 – капельная воронка, 6 – мешалка

В реактор, помещенный в песочную баню, осторожно загружают 46,1 г толуола и 13,3 г концентрированной серной кислоты. Устанавливают термометр, включают обратный холодильник, мешалку и электроплитку. Реакционную массу нагревают при энергичном перемешивании до умеренного кипения. Опыт продолжают до прекращения отгонки воды в насадку Дина-Старка, примерное время реакции на массу загруженного сырья составляет 5 ч.

После выделения максимально возможного количества воды реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, добавляют дистиллированной воды (3 мл). Выпавшие кристаллы *n*-толуолсульфокислоты отфильтровывают с помощью фильтра Шотта. Побочно образовавшаяся *o*-толуолсульфокислота удаляется с фильтратом.

Выделенные кристаллы *n*-толуолсульфокислоты подвергают очистке. Для этого их растворяют в 20 мл горячей воды, охлаждают до комнатной температуры, приливают 50 мл концентрированной соляной кислоты и охлаждают на ледяной бане. Выпавшие кристаллы отделяют на воронке со стеклянным фильтром и промывают холодной концентрированной соляной кислотой в объеме 10 мл. Очистку проводят дважды. После второй очистки кристаллы хорошо отжимают на фильтре с помощью стеклянной пробки, переносят в предварительно взвешенную чашку и сушат в эксикаторе над твердым гидроксидом калия до постоянной массы.

После сушки определяют массу полученного продукта, его температуру плавления и составляют материальный баланс эксперимента.

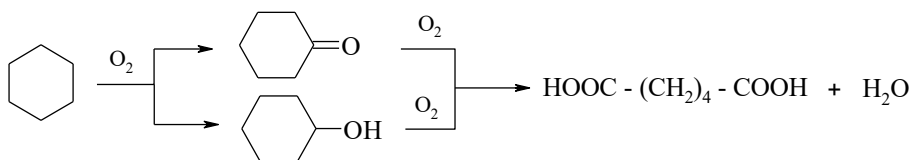
Лабораторная работа считается выполненной после предоставления исполнителем письменного отчета. В отчет рекомендуется включать следующие разделы: цель работы и задание; химизм и механизм реакции, описание установки, схем, материалов, реактивов; методику выполнения работы; анализы результатов исследования; выводы.

### Лабораторная работа № 7

#### «Получение адипиновой кислоты окислением циклогексанола»

Адипиновая кислота – является важнейшей в техническом отношении насыщенной дикарбоновой кислотой, которая производится в крупных заводских масштабах и применяется для получения полиамидных, полиэфирных и полиуретановых смол, а также для синтеза пластификаторов и ряда других продуктов.

Наиболее экономичными методами синтеза адипиновой кислоты являются окислительные технологии, в которых используется наиболее дешевое сырье – циклогексанол, циклогексанон и циклогексан:



*Цель работы:* получить адипиновую кислоту путем окисления циклогексанола и оценить факторы, влияющие на ее выход и чистоту.

*Реактивы:* циклогексанол (0,1 моль), азотная кислота (51,7% -ная, 0,43 моля), ванадат аммония (0,02 г)

*Оборудование:* колба круглодонная трехгорлая, холодильник обратный, мешалка механическая, стакан химический, термометр, капельная воронка, фильтр Шотта, колба Бунзена, баня водяная, электроплитка.

*Проведение опыта:*

Перед началом выполнения лабораторной работы необходимо рассчитать требуемое количество реагентов, согласно выданному заданию.

В круглодонную трёхгорлую колбу (рис. 1), снабжённую механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, заливают азотную кислоту и добавляют катализатор (реакцию можно проводить без катализатора, в этом случае температура реакции должна быть 85–90 °С).

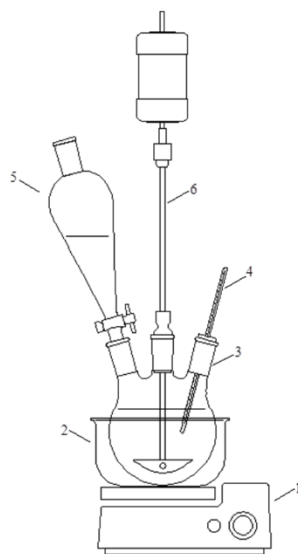


Рисунок 1- Схема лабораторной установки: 1 – электроплитка, 2 – баня, 3 – круглодонная колба, 4 – термометр, 5 – капельная воронка, 6 – мешалка

Колбу нагревают до 55 °С на водяной бане и при энергичном перемешивании (ОСТОРОЖНО!) приливают из капельной воронки несколько капель спирта. Реакция начинается через 5 мин (после короткого периода индукции). В результате реакции происходит выделением бурых оксидов азота. Температуру в колбе (около 55–60 °С) поддерживают путём охлаждения реакционной массы в бане со льдом и приливания с соответствующей скоростью циклогексанола (в течение 1–1,5 ч). К концу реакции, когда в капельной воронке останется небольшое количество циклогексанола, охлаждение прекращают и для поддержания температуры 55–60 °С слегка подогревают колбу на водяной бане до окончания прибавления остатка циклогексанола. Нагревание смеси на кипящей водяной бане при непрерывном перемешивании продолжают и после прибавления всего количества циклогексанола до прекращения выделения оксидов азота. Жидкость в горячем состоянии переливают в стакан и оставляют кристаллизоваться в прохладном



месте. Выпавший кристаллический осадок адипиновой кислоты отфильтровывают, промывают 10–12 мл очень холодной воды и сушат на воздухе.

Далее определяют массу и температуру плавления полученной адипиновой кислоты и составляют материальный баланс процесса. Обсуждают результаты опыта и формулируют выводы о выполненной работе.

Лабораторная работа считается выполненной после предоставления исполнителем письменного отчета. В отчет рекомендуется включать следующие разделы: цель работы и задание; химизм и механизм реакции, описание установки, схем, материалов, реактивов; методику выполнения работы; анализы результатов исследования; выводы.

*Вопросы для обсуждения на круглом столе по теме «Процессы окисления»:*

1. Классификация реакций окисления, окислительные агенты, энергетические характеристики
2. Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода. Механизм, кинетика и катализ, селективность гомогенного окисления.
3. Основные закономерности получения гидропероксидов и их кислотного разложения. Технология производства фенола и ацетона.
4. Окисление парафинов. Технология окисления низших парафинов в газовой фазе. Жидкофазное окисление парафинов в спирты.
5. Технология жидкофазного окисления углеводородов  $C_8-C_{18}$  в карбоновые кислоты.
6. Технология жидкофазного окисления твердого парафина в синтетические жирные кислоты
7. Окисление нафтен и их производных в спирты и кетоны. Получение дикарбоновых кислот. Технология окисления циклогексана в адипиновую кислоту
8. Окисление метилбензолов в ароматические карбоновые кислоты. Технология производства диметилтерефталата. Получение терефталевой кислоты.
9. Окисление насыщенных альдегидов и спиртов. Окисление ацетальдегида в уксусную кислоту. Совместное получение уксусной кислоты и уксусного ангидрида. Окисление вторичных спиртов. Получение перекиси водорода
10. Окисление олефинов по насыщенному атому углерода. Окисление пропилена в акролеин и акриловую кислоту. Окисление изобутилена в метакролеин и метакриловую кислоту
11. Окислительный аммонолиз углеводородов. Синтез синильной кислоты. Окислительный аммонолиз пропилена
12. Производство циклических ангидридов кислот. Производство фталевого ангидрида. Производство малеинового ангидрида. Производство оксида этилена путем окисления этилена воздухом и кислородом.
13. Окисление олефинов в присутствии металлокомплексных соединений. Эпоксидирование ненасыщенных соединений. Технология совместного производства оксида пропилена и стирола Халкон-методом
14. Окисление и окислительное сочетание олефинов при катализе комплексами металлов. Получение ацетальдегида окислением этилена

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Нижекамский химико-технологический институт (филиал)  
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»  
(НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ»)  
Технологический факультет  
Кафедра нефтехимического синтеза  
Семестр 3

### Экзаменационные вопросы

по дисциплине «Б1.В.03 Обобщение и анализ существующих химических технологий. Планирование многостадийных синтезов»

1. Теоретические и технологические основы процесса получения низших олефинов на примере получения этилена пиролизом прямогонного бензина. Принципиальная технологическая схема: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок разделения реакционной массы
2. Теоретические и технологические основы процесса получения простых эфиров на примере получения метил-трет-бутилового эфира алкилированием метанола изобутиленом. Принципиальная технологическая схема: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок разделения реакционной массы.
3. Теоретические и технологические основы процесса получения линейных  $\alpha$ -олефинов на примере процесса олигомеризации этилена в присутствии триэтилалюминия. Принципиальная технологическая схема: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок разделения реакционной массы.
4. Теоретические и технологические основы процесса получения окисей олефинов на примере получения окиси этилена окислением этилена кислородом. Принципиальная технологическая схема: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок разделения реакционной массы.
5. Теоретические и технологические основы процесса получения высших разветвленных олефинов на примере получения тримеров пропилена олигомеризацией пропилен в присутствии фосфорнокислотного катализатора. Принципиальная технологическая схема: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок разделения реакционной массы.
6. Теоретические и технологические основы процесса получения окисей олефинов на примере получения окиси пропилен эпоксидированием пропилен гидроперекисью этилбензола. Принципиальная технологическая схема: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок разделения реакционной массы.
7. Теоретические и технологические основы процесса получения изопарафинов на примере получения изопентана изомеризацией н-пентана. Принципиальная технологическая схема: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок разделения реакционной массы.
8. Теоретические и технологические основы процесса получения гидропероксидов на примере получения гидроперекиси этилбензола окислением бензола кислородом воздуха. Принципиальная технологическая схема: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок разделения реакционной массы
9. Теоретические и технологические основы процесса получения ненасыщенных соединений на примере получения стирола дегидратацией метилфенилкарбинола. Принципиальная технологическая схема: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок разделения реакционной массы.
10. Теоретические и технологические основы процесса получения алкилбензола на примере получения этилбензола алкилированием бензола этилена. Принципиальная технологическая схема: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок разделения реакционной массы
11. Теоретические и технологические основы процесса получения ароматических углеводородов на примере получения бензола гидродеалкилированием пиролизной фракции  $C_6-C_8$ . Принципиальная технологическая схема: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок разделения реакционной массы.

12. Теоретические и технологические основы процесса получения спиртов на примере получения триметилкарбинола гидратацией изобутилен содержащей фракции. Принципиальная технологическая схема: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок разделения реакционной массы.

13. Теоретические и технологические основы процесса получения гликолей на примере получения моноэтиленгликоля гидратацией окиси этилена. Принципиальная технологическая схема: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок разделения реакционной массы.

14. Теоретические и технологические основы процесса получения олефинов на примере получения изобутилена дегидратацией триметилкарбинола. Принципиальная технологическая схема: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок разделения реакционной массы.

15. Теоретические и технологические основы процесса получения алкилбен-зола на примере получения этилбензола алкилированием бензола этилена. Принципиальная технологическая схема: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок разделения реакционной массы

16. Теоретические и технологические основы процесса получения ароматических углеводородов на примере получения бензола гидродеалкилированием пиролизной фракции  $C_6-C_8$ . Принципиальная технологическая схема: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок разделения реакционной массы.

17. Теоретические и технологические основы процесса получения высших разветвленных олефинов на примере получения тримеров пропилена олигомеризацией пропилена в присутствии фосфорнокислотного катализатора. Принципиальная технологическая схема: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок разделения реакционной массы.

18. Теоретические и технологические основы процесса получения окисей олефинов на примере получения окиси пропилена эпоксидированием пропилена гидроперекисью этилбензола. Принципиальная технологическая схема: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок разделения реакционной массы.

19. Теоретические и технологические основы процесса получения низших олефинов на примере получения этилена пиролизом прямогонного бензина. Принципиальная технологическая схема: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок разделения реакционной массы

20. Теоретические и технологические основы процесса получения простых эфиров на примере получения метил-трет-бутилового эфира алкилированием метанола изобутиленом. Принципиальная технологическая схема: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок разделения реакционной массы.

#### **Критерии оценки:**

Студент должен выполнить 5 лабораторных работ и участвовать в круглых столах:

<b>Оценивающие мероприятия</b>	<b>Баллы</b>	
	<b>min</b>	<b>max</b>
<b>Мероприятия текущего контроля</b>		
Лабораторная работа № 3	6	10
Лабораторная работа № 4	6	10
Лабораторная работа № 5	6	10
Лабораторная работа № 6	6	10
Лабораторная работа № 7	6	10
Круглый стол № 2, № 3	6	10
<b>ИТОГО</b>	<b>36</b>	<b>60</b>

Оценка «отлично» или 36-40 баллов - ответы на вопросы свидетельствуют об уверенных знаниях и умении студента.

Оценка «хорошо» 32-35 баллов - ответы на вопросы свидетельствуют о достаточных знаниях и умении студента.

Оценка «удовлетворительно» 25-31 баллов - ответы на вопросы свидетельствуют о недостаточных знаниях и ограниченном умении студента.

Оценка «неудовлетворительно» 0-24 баллов - ответы на вопросы свидетельствуют о слабых знаниях и неумение студента.

Интервал баллов рейтинга	Оценка
$0 \leq R_{\text{дс}} < 60$	«неудовлетворительно» (2)
$60 \leq R_{\text{дс}} < 73$	«удовлетворительно» (3)
$73 \leq R_{\text{дс}} < 87$	«хорошо» (4)
$87 \leq R_{\text{дс}} \leq 100$	«отлично» (5)