

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

**КАТАЛИЗ В ТЕХНОЛОГИИ ОСНОВНОГО
ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО
СИНТЕЗА**

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К СЕМИНАРСКИМ И
ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ

**Нижекамск
2012**

УДК 66.097
Я 78

Печатаются по решению редакционно-издательского совета Нижнекамского химико-технологического института (филиала) ФГБОУ ВПО «КНИТУ».

Рецензенты:

Хвостик Г.М., доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник ФГУП НИИСК;
Гильмуллин Р.Р., кандидат технических наук,
начальник лаборатории НТЦ ОАО «НКНХ».

Ярулина, Г.Р.

Я 78 Катализ в технологии основного органического и нефтехимического синтеза : методические указания к семинарским и лабораторным занятиям / Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский. – Нижнекамск : Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2012. – 60 с.

Рассмотрены методики для выполнения лабораторных работ и темы рефератов и коллоквиумов для подготовки к семинарским занятиям по предмету «Катализ в технологии основного органического и нефтехимического синтеза».

Методические рекомендации предназначены для студентов обучающихся по специальности 240401 «Химическая технология органических веществ» и направлению 240000 «Химическая технология и биотехнология».

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

УДК 66.097

© Ярулина Г.Р., Земский Д.Н., 2012
© Нижнекамский химико-технологический
институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2012

ВВЕДЕНИЕ

Целью курса «Катализ в технологии основного органического и нефтехимического синтеза» являются:

- изучение основных проблем гомогенного и гетерогенного катализа в технологических процессах и методов анализа каталитических систем;
- ознакомление с основными принципами и методами создания и использования промышленных катализаторов;
- ознакомление с типом реакторных устройств, используемых при эксплуатации гомогенных и гетерогенных катализаторов.

Важную роль в изучении и освоении курса, помимо лекционных занятий, несут лабораторные и семинарские занятия. Целью лабораторных и семинарских занятий является изучение студентами основных приемов синтеза и использования катализаторов классических технологических процессов путем выполнения экспериментальных работ на лабораторных исследовательских установках и приобретение навыков обработки полученных экспериментальных данных; освоение лекционного материала и выработка определенных умений анализа и разработки технологических схем приготовления и использования промышленных катализаторов для производств основного органического и нефтехимического синтеза на основе изучения специальной литературы и другой научно-технической информации, достижений отечественной и зарубежной науки и техники в области производства органических веществ.

Для достижения поставленных целей в данном методическом указании студентам предлагается следующий порядок оформления выполненной лабораторной работы. Первое: необходимо указать заголовок с названием лабораторной работы, далее излагаются цели, поставленные перед студентом. Следующими записываются приборы и реактивы, необходимые для проведения опытов, а также зарисовывается установка с указанием всех составных частей. После проведения опыта необходимо произвести обработку экспериментальных данных, а также статистическую обработку результатов эксперимента. Подыто-

жив всю проделанную работу, необходимо сформулировать выводы по проделанной работе. Студенту следует сформулировать свои заключения в форме кратких и логически завершенных выводов.

При оценке результатов деятельности студентов в рамках дисциплины «Катализ в технологии основного органического и нефтехимического синтеза» используется рейтинговая система.

Для оценки систематической работы студентов в течение семестра и расчета вводится ряд контрольных точек, таких, как работа на практических занятиях (активность на занятиях, самостоятельность решения задач, выполнение заданий), сдача коллоквиумов, работа на лабораторных занятиях (подготовка к лабораторной работе, выполнение лабораторной работы), защита отчета по лабораторной работе, реферативная работа (написание реферата, устное выступление на практике). Каждая позиция, оцениваемая в баллах, имеет неодинаковую значимость и поэтому оценивается разным количеством баллов. Дополнительные баллы (бонусы) получают студенты, выполняющие все требования в срок и по расписанию кафедры, а также студенты, принимающие активное участие в научно-исследовательской деятельности в рамках кафедры. В таблице 1 представлены контрольные точки и система оценки знаний студентов.

Таблица 1 –Контрольные точки и система оценки знаний студентов

Контрольные точки	Баллы
1	2
Работа на практических занятиях (за занятие)	0,5
Устный доклад на семинаре (за каждый доклад)	8
Коллоквиум №1	8
Коллоквиум №2	8
Коллоквиум №3	8
Домашние письменные работы, СРС (за задание)	0,5
Работа на лабораторных занятиях (за занятие)	1
Защита отчета по лабораторному практикуму	3

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

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

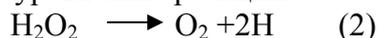
Цель работы: определить скорость разложения перекиси водорода заданной концентрации в присутствии гомогенного и гетерогенного катализатора.

Краткая теория

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



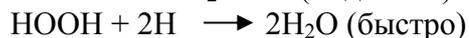
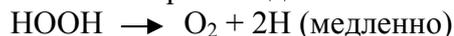
Реже только под действием некоторых сильных окислителей перекись водорода проявляет свойства восстановителя согласно уравнению реакции:



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

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

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



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

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

Экспериментальная часть.

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

Приборы: бюретка газовая (ГОСТ 29252-91); колбы конические, вместимостью 100 см³ (ГОСТ 25336); цилиндры мерные, вместимостью 50 см³ (ГОСТ 1770); пипетки градуированные, вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³ (ГОСТ 29227); секундомер (ГОСТ 8.423); термометр стеклянный лабораторный с диапазоном измерения от 0 °С до 100 °С, цена деления 1 °С (ГОСТ 28498).

Проведение эксперимента

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

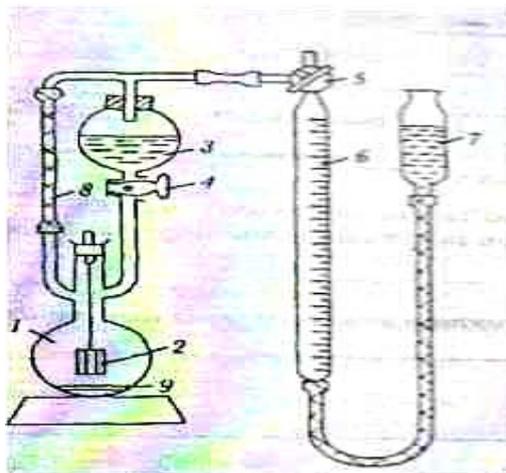


Рисунок 1 – Установка каталитического разложения перекиси водорода

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

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

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

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

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

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

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

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

Обработка экспериментальных данных

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

1. Для каждой серии опытов построить график зависимости выделившегося объема кислорода от времени (рисунок 2).
2. Для каждой кривой графически найти эффективную скорость реакции, проведя касательную к кинетической кривой (рисунок 3); эффективная скорость реакции в данный момент времени равна по абсолютной величине тангенсу угла наклона касательной (3):

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

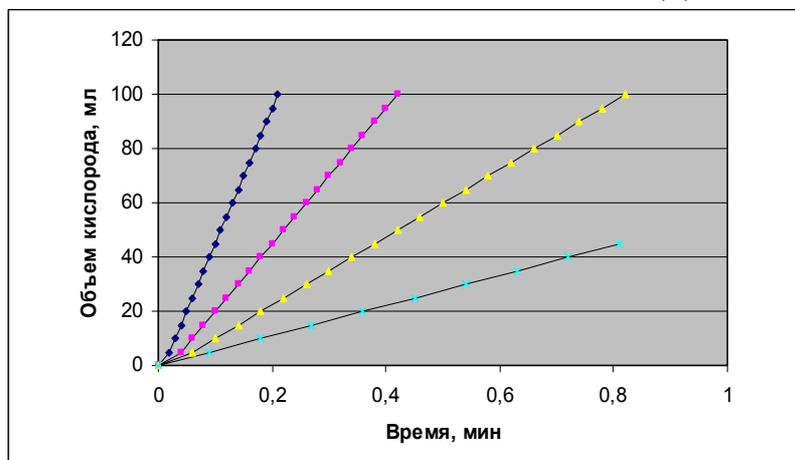


Рисунок 2 – График зависимости выделившегося объема кислорода (мл) от времени (мин)

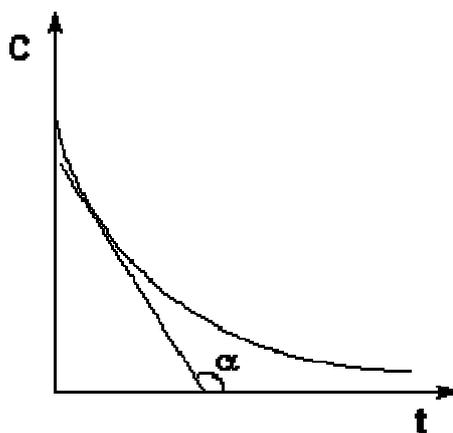


Рисунок 3 – График зависимости концентрации от времени для определения эффективной скорости реакции

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

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

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

Статистическая обработка результатов эксперимента.

В данном разделе лабораторной работы студенту необходимо по полученным экспериментальным данным произвести статическую обработку результатов эксперимента.

1. Рассчитать среднеарифметическое значение результатов эксперимента:

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n},$$

где n – число экспериментов.

2. Рассчитать отклонение от среднего значения ($C_i - \bar{C}$)

3. Рассчитать квадрат отклонения от среднего значения $(C_i - \bar{C})^2$
4. Рассчитать сумму квадратов отклонения от среднего значения:
 $\Sigma(C_i - \bar{C})^2$
5. Рассчитать стандартное отклонение единичного результата от среднеарифметического значения:

$$S_{\bar{C}} = \sqrt{\frac{\Sigma(C_i - \bar{C})^2}{n(n-1)}}$$

6. Рассчитать доверительный интервал определяемой величины:

$$C = \bar{C} \pm S_{\bar{C}} * t_{p,m}$$

где $t_{p,m}$ - коэффициент Стьюдента. Его значение находят из таблицы 2, задаваясь доверительной вероятностью P.

Таблица 2 – Значения коэффициента Стьюдента $t_{p,m}$

	$t_{p,m}$								
P	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7	n=8	n=9	n=10
0,90	6,31	2,92	2,35	2,13	2,01	1,87	1,83	1,81	1,81
0,95	12,7	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,31	2,26	2,23

Выводы

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

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

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

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

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

Цель работы: 1. Изучить методику получения комплексного молибденового катализатора;

2. Проверить принципиальную возможность извлечения растворенного молибдена сорбцией его активированным углем из растворов, полученных растворением порошкообразного металлического молибдена в воде, содержащей перекись водорода;

3. Проверить влияние на сорбцию начального содержания молибдена.

Краткая теория

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

При небольшом содержании активного компонента пористая структура нанесенного катализатора очень мало отличается от структуры носителя, поэтому для создания активных ка-

тализаторов очень важным является подбор носителя с оптимальной текстурой.

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

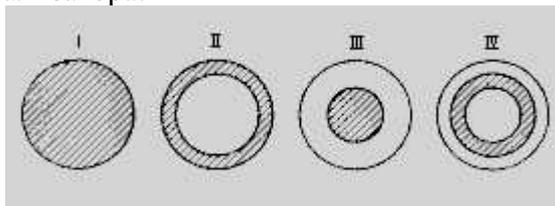


Рисунок 4 – Распределение активного компонента по грануле катализатора

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

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

Катализаторы, полученные способом пропитки, высокодисперсны только при малом содержании активного компонента. К достоинствам пропиточного метода следует отнести его

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

Экспериментальная часть

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

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

Приготовление вспомогательных реактивов

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

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

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

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

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

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

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

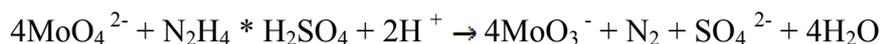
Приготовление раствора сульфата гидразина с массовой долей около 1,0%

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

Проведение эксперимента

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

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



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

3-я серия опытов. Приготовленный комплексный молибденовый катализатор (КМК) необходимо нанести на носитель. В нашем случае в качестве носителя будет служить активированный уголь. Для этого в стакан объемом 50 мл помещается при-

готовленный КМК, вводится активированный уголь и отмечается время начала опыта. Через каждые 30 минут от начала опыта отбирается проба на анализ из верхней части раствора, которая является наиболее чистой. Далее проводится анализ на определение растворенного и общего молибдена таким же образом, как и в первых двух сериях опыта. Результаты титрования сводятся в таблицу.

Обработка экспериментальных данных

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

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

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

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

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

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

96 – молярная масса эквивалента молибдена, г/моль;

m – масса пробы, взятая на анализ, гр.

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

Статистическая обработка результатов эксперимента.

В данном разделе лабораторной работы студенту необходимо по полученным экспериментальным данным произвести статическую обработку результатов эксперимента.

1. Рассчитать среднеарифметическое значение результатов эксперимента:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n},$$

где n – число экспериментов.

2. Рассчитать отклонение от среднего значения ($x_i - \bar{x}$)
3. Рассчитать квадрат отклонения от среднего значения $(x_i - \bar{x})^2$

4. Рассчитать сумму квадратов отклонения от среднего значения:

$$\sum (x_i - \bar{x})^2$$

5. Рассчитать стандартное отклонение единичного результата от среднеарифметического значения:

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

6. Рассчитать доверительный интервал определяемой величины:

$$x = \bar{x} \pm S_{\bar{x}} * t_{p,m}$$

где $t_{p,m}$ - коэффициент Стьюдента. Его значение находят из таблицы 2, задаваясь доверительной вероятностью P .

Выводы

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

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА МЕТОДОМ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ И ПРОВЕРКА ЕГО АКТИВНОСТИ

Цель работы: 1. Изучить методику получения комплексного молибденового катализатора методом эпоксидирования;
2. Приготовленный комплексный молибденовый катализатор проверить на активность в октене - 1.

Краткая теория

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

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

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

$$\frac{dG_n}{v \cdot dt} = k \Delta C \text{ или } - \frac{dC}{v \cdot dt} = k \Delta C \quad (6)$$

где G_n — количество полученного целевого продукта; G — количество основного вещества, превратившегося за время τ в объеме катализатора v ; k — константа скорости каталитического процесса; C — движущая сила процесса, выражаемая произве-

дением действующих концентраций исходных веществ и учитывающая тормозящее влияние продуктов реакции.

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

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

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

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

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

Экспериментальная часть

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

Приборы: колбы конические, вместимостью 100 см³ (ГОСТ 25336); цилиндры мерные, вместимостью 50 см³ (ГОСТ 1770); пипетки градуированные, вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³ (ГОСТ 29227); бюретка (ГОСТ 29251); весы лабораторные специального класса точности с наибольшим пределом взвешива-

ния 200 г (ГОСТ 24104), секундомер (ГОСТ 8.423); делительная воронка (ГОСТ 25336); плитка электрическая (ГОСТ 14919); баня водяная (ТУ 46-22-608); секундомер (ГОСТ 8.423); делительная воронка (ГОСТ 25336); капельница (ГОСТ 25336); термометр стеклянный лабораторный с диапазоном измерения от 0 °С до 100 °С, цена деления 1 °С (ГОСТ 28498).

Приготовление вспомогательных реактивов

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

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

Приготовление раствора N-фенилантраниловой кислоты

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

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

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

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

229 см³ концентрированной серной кислоты ($\rho_{20^\circ\text{C}}=1,83$ г/см³) осторожно, небольшими порциями, перемешивая, вливают в фарфоровую кружку с 200 см³ дистиллированной воды. После охлаждения до комнатной температуры, раствор количе-

ственно переводят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают.

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

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

Приготовление раствора йодида калия с массовой долей 50%

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

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

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

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

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

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

Проведение эксперимента

1-ая серия опытов. В качестве катализатора эпоксицирования октена-1 используется приготовленный в лабораторных

условиях растворенный молибден в этаноле и укрепленном оксидате.

Предварительно в термостат загрузить воду. В реактор приготовления комплексного молибденового катализатора загрузить 96%-ный раствор этанола в количестве равном 11,8 мл и укрепленный оксидат (гидроперекись этилбензола) в количестве равном 10,7 мл. Затем загрузить предварительно взвешенный на аналитических весах молибден в количестве 0,08 гр. Температура при приготовлении комплексного молибденового катализатора поддерживается равной 56°C в течение 2 часов. В ходе опыта отбирается шесть проб для определения содержания остаточного молибдена с помощью методики «Определения растворенного и общего молибдена в продуктах производства стирола», а также содержание гидроперекиси с помощью методики «Определения концентрации пероксидных соединений». Установка синтеза комплексного молибденового катализатора представлена на рисунке 5.

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

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

В качестве эпоксицирующего агента использовали укрепленный оксидат этилбензола полученный при разгонке 10%-ного оксидата. В ходе опыта отбирается шесть проб для определения содержания остаточной гидроперекиси с помощью методики «Определения концентрации пероксидных соединений». По окончании опыта реакционную массу проанализировать на

содержание эпокси группы с помощью методики «Определения массовой доли оксида нонена в эпоксидате».

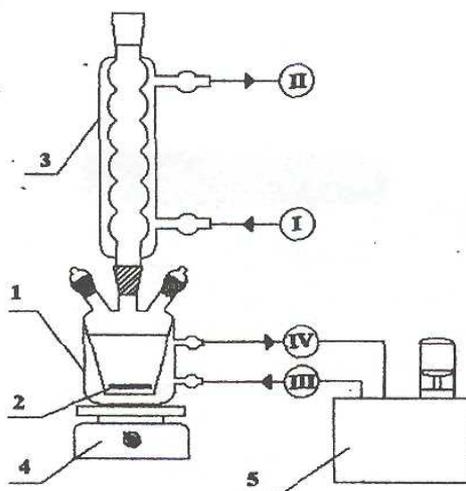


Рисунок 5 – Установка синтеза комплексного молибденового катализатора

где 1 – реактор; 2- магнитный размешиватель; 3 – обратный холодильник; 4 – магнитная мешалка; 5 – термостат; I – вода охлаждающая; II – вода оборотная; III – вода горячая; IV – вода горячая оборотная.

Методика «Выполнения измерений растворенного и общего молибдена в продуктах производства».

К навеске в колбе приливают цилиндром 10 см³ раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией $C(\text{NaOH})=1$ моль/дм³, колбу закрывают воронкой, ставят на электроплитку, нагревают до кипения и кипятят в течение 10 мин. Содержимое колбы охлаждают при комнатной температуре в течение 10 мин.

К содержимому колбы приливают цилиндром 25 см³ соляной кислоты с молярной концентрацией $C(\text{HCl})=2$ моль/дм³ и 5 см³ раствора гидразин сульфата с массовой долей 1%. Колбу с раствором помещают в водяную баню с температурой воды (70-80⁰С) и нагревают в течение 10 мин. Допускается слабое

кипение раствора в колбе, закрытой воронкой, на электроплитке. Затем раствор охлаждают при комнатной температуре в течение 10 мин, добавляют цилиндром 20 см³ раствора серной кислоты с молярной концентрацией $C(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4)=16$ моль/дм³, снова охлаждают до комнатной температуры, добавляют три-пять капель раствора фенилантраниловой кислоты и титруют раствором метаванадата аммония с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³, до появления розовой или сиреневой окраски, устойчивой в течение 1 мин.

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

Методика «Выполнения измерений концентрации пероксидных соединений».

В подготовленную коническую колбу вместимостью 250 см³, вносят цилиндром 10 см³ уксусной кислоты, закрывают колбу пробкой, взвешивают с записью результатов взвешивания в граммах до второго десятичного знака, приливают пипеткой анализируемую пробу, в зависимости от предполагаемой концентрации пероксидных соединений в пересчете на ГПЭБ, и снова взвешивают. По разности результатов двух взвешиваний находят массу навески пробы.

К содержимому колбы добавляют 1,5 см³ раствора йодида калия с массовой долей 50%, колбу закрывают пробкой, смоченной раствором йодида калия, перемешивают и выдерживают в темноте в течение 30 мин. По истечении указанного времени приливают 100 см³ дистиллированной воды, обмывая пробку колбы, добывают 1,0 см³ крахмала и незамедлительно титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³, в зависимости от концентрации пероксидных соединений в пересчете на ГПЭБ, до обесцвечивания раствора.

Методика «Выполнения измерений массовой доли оксида нонена в эпоксидате».

В коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 250 см³ вносят пипеткой 10 см³ раствора соляной кислоты в насыщенном растворе хлорида натрия или магния, добавляют с

помощью пипетки (5,0-2,5) см³ анализируемой пробы, цилиндром 50 см³ этанола, колбу закрывают притертой пробкой и перемешивают на встряхивателе в течение 30 мин. Затем содержимое колбы количественно переносят в чистую делительную воронку вместимостью 250 см³, дважды ополаскивая колбу 10 см³ дистиллированной воды и сливая промывные воды в ту же воронку, приливают 20 см³ гексана, и закрыв воронку пробкой, встряхивают содержимое в течение 2 мин. После расслоения смеси нижний водный слой сливают в ту же коническую колбу, в которой проводилась реакция. В воронку с гексаном приливают 10 см³ дистиллированной воды, взбалтывают 9-10 раз и сливают промывную воду в ту же колбу. К содержимому колбы прибавляют (5-6) капель смешанного индикатора или метилового оранжевого и титруют избыток соляной кислоты раствором гидроксида калия с молярной концентрацией $C(\text{KOH})=0,5$ моль/дм³ до перехода окраски раствора от фиолетово-красной в зеленую, при титровании по смешанному индикатору, или от красной в желтую, при титровании по метиловому оранжевому.

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

Обработка экспериментальных данных

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

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

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

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

C – молярная концентрация раствора метаванадата аммония, моль/дм^3 ;

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

96 – молярная масса эквивалента молибдена, г/моль ;

m – масса пробы, взятая на анализ, гр .

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

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

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

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

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

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

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

m – масса пробы, взятая на анализ, гр . При отборе пробы на анализ по объему, масса пробы равна $V_{пр} * \rho$, где $V_{пр}$ – объем пробы, см^3 и ρ – плотность анализируемой пробы при 20^0C , гр/см^3 .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Статистическая обработка результатов эксперимента

В данном разделе лабораторной работы студенту необходимо по полученным экспериментальным данным произвести статическую обработку результатов эксперимента.

1. Рассчитать среднеарифметическое значение результатов эксперимента:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n},$$

где n – число экспериментов.

2. Рассчитать отклонение от среднего значения ($x_i - \bar{x}$)

3. Рассчитать квадрат отклонения от среднего значения $(x_i - \bar{x})^2$

4. Рассчитать сумму квадратов отклонения от среднего значения:

$$\sum (x_i - \bar{x})^2$$

5. Рассчитать стандартное отклонение единичного результата от среднеарифметического значения:

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

6. Рассчитать доверительный интервал определяемой величины:

$$x = \bar{x} \pm S_{\bar{x}} * t_{p,m}$$

где $t_{p,m}$ - коэффициент Стьюдента. Его значение находят из таблицы 2, задаваясь доверительной вероятностью Р.

Выводы

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

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСИ ЭТИЛБЕНЗОЛА ОКИСЛЕНИЕМ ЭТИЛБЕНЗОЛА

Цель работы: 1. Изучение процесса окисления этилбензола кислородом воздуха в присутствии катализатора (соль, гидроксид металла постоянной и переменной валентности);

2. Изучение влияния факторов на состав продуктов окисления (температура, давление, время).

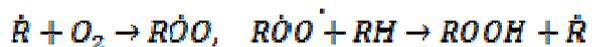
Краткая теория

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

Механизм образования продуктов окисления

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

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

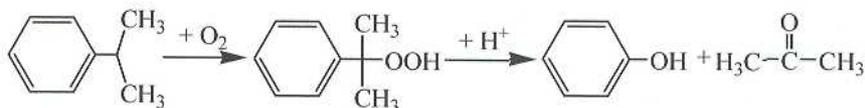


Последняя реакция – взаимодействие пероксидного радикала с углеводородом – определяет строение образующегося гидропероксида и последующих продуктов окисления. При этом соблюдается обычный для радикальных реакций порядок изменения реакционной способности атомов водорода, определяемый относительной стабильностью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

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

ричных соединений относительно стабильны гидропероксиды циклоалканов C₈-C₁₂, олефинов и алкилароматических соединений.

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



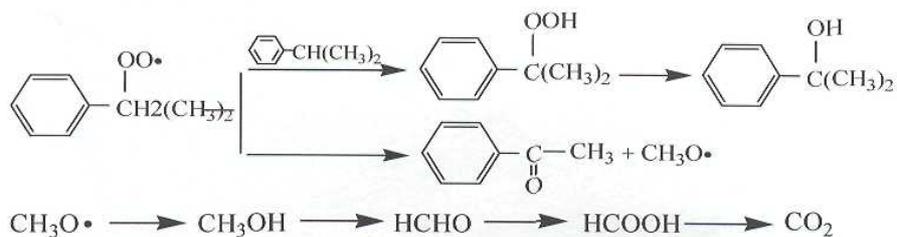
Некоторые гидропероксиды применяются как инициаторы полимеризации, а в последнее время их значение возросло в связи с разработкой нового процесса эпоксицирования олефинов:



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

При получении гидропероксидов всегда образуются побочные продукты, главным образом спирты и в меньшем количестве кетоны. Так, при окислении кумола получают диме-

тилфенилкарбинол и ацетофенон, причем характер кинетических кривых показывает, что спирт является последовательным продуктом превращения гидропероксида, а кетон образуется параллельно с ним из пероксидного радикала:



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

Повышению селективности по гидропероксиду способствует главным образом снижение температуры и степени конверсии; эти параметры поддерживают на оптимальном уровне, зависящем от экономических факторов. Так, при окислении алкилароматических углеводородов поддерживают температуру 100-120 °С, а при окислении изобутана 120-150 °С. Полезно снижать температуру по мере накопления гидропероксида, чтобы замедлить скорость его разложения. Чтобы избежать последовательных превращений гидропероксида, ограничивают степень конверсии в пределах от 30% (при окислении кумола) до 10% (для этилбензола).

Экспериментальная часть

Реактивы: спирт этиловый ректификованный технический (ГОСТ 18300); этилбензол (ГОСТ 38.01154-86); молибден (ГОСТ 14316-91); гидроксид натрия (ГОСТ 4328); соляная кислота (ГОСТ 3118-77); сульфат гидрозины (ГОСТ 5841); серная кислота (ГОСТ 4204); N – фенилантраниловая кислота (ТУ 6-09-3592) готовят растворением 0,20 гр препарата в 100 см³ раствора углекислого натрия; аммоний метаванадат (ванадиевокислый мета) (ГОСТ 9336-75); вода дистиллированная (ГОСТ 6709); кислота уксусная ледяная (ГОСТ 61); калия йодид (ГОСТ 4232); крахмал растворимый (ГОСТ 10163); натрий серноватисто –

кислый (тиосульфат натрия) 5-водный (ГОСТ 27068); натрий хлористый (хлорид натрия) (ГОСТ 4234); магний хлористый (хлорид магния) (ГОСТ 4209); калия гидроксид (ГОСТ 24363); метиловый оранжевый (ТУ 6-09-5169); бромкрезоловый зеленый (ТУ 6-09-1409); метиловый красный (ТУ 6-09-4070); н-гексан (ТУ 6-09-3375).

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

Приготовление вспомогательных реактивов

Приготовление раствора йодида калия с массовой долей

50%

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

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

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

Для приготовления раствора тиосульфата натрия с концентрацией $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0.01$ моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят пипеткой 10 см³ раствора тиосуль-

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

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

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

Проведение эксперимента

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

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

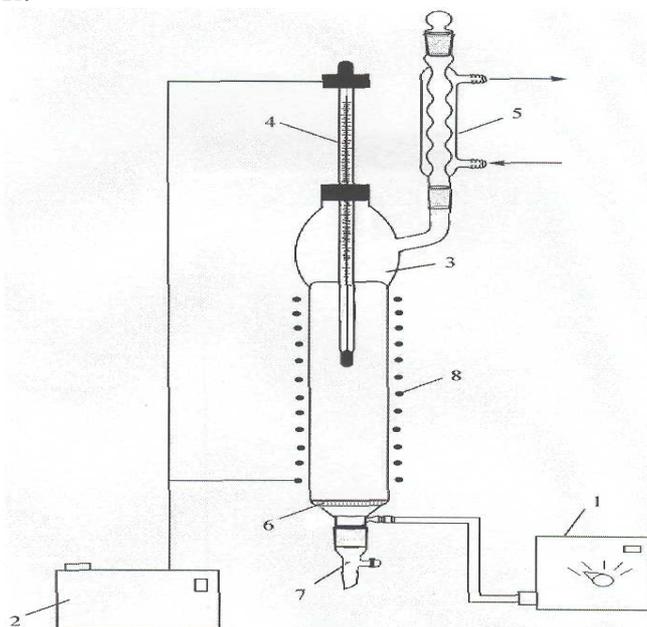


Рисунок 6 – Схема установки окисления этилбензола кислородом воздуха

Перед началом работы необходимо убедиться в герметичности установки.

Предварительно растворяют 0,05 гр гидроокиси натрия в 200 мл этилбензола. Растворение гидроокиси натрия в этилбензоле проводят на установке, представленной на рисунке 7.

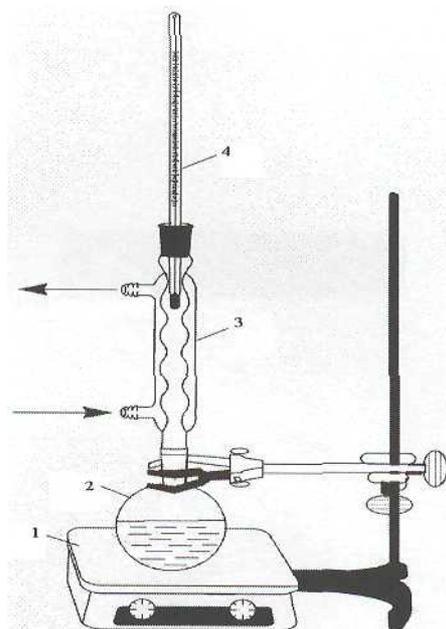


Рисунок 7 – Схема установки растворения гидроксида натрия в этилбензоле

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

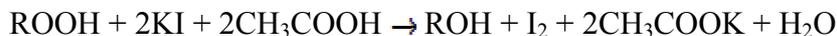
Смесь загружают в реактор. Подают воду в обратный холодильник, включают подачу воздуха. Момент включения подачи воздуха принимают за начало опыта.

В ходе опыта каждые 15 мин в приемные колбы отбирают пробы для качественного определения гидроперекиси этилбензола в реакционной массе. Окисление продолжают 1,4 часа. По окончании опыта выключают обогрев реактора, после охла-

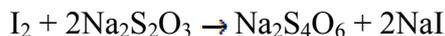
ждения до 40-45 °С - подачу воздуха и сразу отсоединяют линию воздуха от реактора для предотвращения засасывания в нее реакционной массы. После полного охлаждения реакционную массу сливают с реактора.

Определение содержания гидропероксида этилбензола.

Определение органических гидропероксидов основано на реакции окисления ими йодистоводородной кислоты:



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



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

Обработка экспериментальных данных

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

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

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

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

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

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

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

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

2. Построить график зависимости времени от массовой доли органических гидропероксидных групп ($X_{\text{Г}}$, %).

Статистическая обработка результатов эксперимента

В данном разделе лабораторной работы студенту необходимо по полученным экспериментальным данным произвести статическую обработку результатов эксперимента.

1. Рассчитать среднеарифметическое значение результатов эксперимента:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n},$$

где n – число экспериментов.

2. Рассчитать отклонение от среднего значения ($x_i - \bar{x}$)
3. Рассчитать квадрат отклонения от среднего значения ($x_i - \bar{x}$)²
4. Рассчитать сумму квадратов отклонения от среднего значения:

$$\sum (x_i - \bar{x})^2$$

5. Рассчитать стандартное отклонение единичного результата от среднеарифметического значения:

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

6. Рассчитать доверительный интервал определяемой величины:

$$x = \bar{x} \pm S_{\bar{x}} * t_{p,n}$$

где $t_{p,n}$ - коэффициент Стьюдента. Его значение находят из таблицы 2, задаваясь доверительной вероятностью Р.

Выводы

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

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

Цель работы: 1. Изучить влияние различных ингибиторов на процесс окисления этилбензола;

2. Провести сравнительный анализ ингибиторов по влиянию на процесс окисления этилбензола.

Краткая теория

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

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

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

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

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

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

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

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

При автоокислении органических соединений главным источником свободных радикалов являются образующиеся в ре-

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

Квазистационарный режим. При достаточно высокой температуре или в присутствии разрушающего ROOH катализатора гидропероксид быстро распадается, и в системе устанавливается квазистационарный режим окисления по гидропероксиду, когда скорость его распада становится равной скорости образования. При этом концентрация гидропероксида в процессе окисления увеличивается, так как по мере расходования ингибитора торможение ослабевает и скорость образования ROOH нарастает. Необходимым условием квазистационарного режима ингибированного окисления является следующее неравенство: $k_{et} \gg 1$, где k_e - суммарный коэффициент скорости расходования ROOH по всем направлениям: распад на радикалы, распад на молекулярные продукты, распад под действием свободных радикалов. Переход от нестационарного к квазистационарному режиму связан с периодом индукции t , который зависит от ингибитора и его концентрации.

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

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

Экспериментальная часть

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

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

Приготовление вспомогательных реактивов

Приготовление раствора йодида калия с массовой долей

50%

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

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

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

Для приготовления раствора тиосульфата натрия с концентрацией $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0.01$ моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят пипеткой 10 см³ раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают.

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

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

Проведение эксперимента

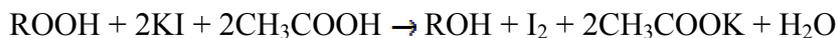
По заданию преподавателя взвесить необходимую массу ингибитора на аналитических весах. Далее ингибитор растворить в 35 мл этилбензола и смесь поместить в реактор окисления.

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

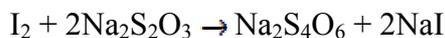
Реактор изготовлен из термостойкого стекла ($d=30$ мм, $h=290$ мм) и снабжен фильтром Шота 6 для барботажа воздуха, пробоотборником 7, электроспиралью 8 для нагрева реакционной массы.

Определение содержания гидропероксида этилбензола.

Определение органических гидропероксидов основано на реакции окисления ими йодистоводородной кислоты:



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



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

Обработка экспериментальных данных

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

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

$$X_{\text{г}} = \frac{(V_{\text{р}} - V_{\text{х}}) * C * K * 96 * 100}{m * 1000}$$

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

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

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

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

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

2. Построить график зависимости времени от массовой доли органических гидропероксидных групп ($X_{\text{Г}}$, %).

Статистическая обработка результатов эксперимента

В данном разделе лабораторной работы студенту необходимо по полученным экспериментальным данным произвести статистическую обработку результатов эксперимента.

1. Рассчитать среднеарифметическое значение результатов эксперимента:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n},$$

где n – число экспериментов.

2. Рассчитать отклонение от среднего значения ($x_i - \bar{x}$)

3. Рассчитать квадрат отклонения от среднего значения ($x_i - \bar{x}$)²

4. Рассчитать сумму квадратов отклонения от среднего значения:

$$\sum (x_i - \bar{x})^2$$

5. Рассчитать стандартное отклонение единичного результата от среднеарифметического значения:

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

6. Рассчитать доверительный интервал определяемой величины:

$$x = \bar{x} \pm S_{\bar{x}} * t_{p,n}$$

где $t_{p,n}$ - коэффициент Стьюдента. Его значение находят из таблицы 2, задавая доверительной вероятностью Р.

Выводы

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

ИНГИБИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ И ИОННОЙ РЕАКЦИЙ НА ПРИМЕРЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Цель работы: 1. Изучить кинетику радикальной и ионной полимеризации стирола;

2. Изучить влияние различных аминных ингибиторов на процесс полимеризации стирола;

3. Объяснить основные особенности радикальной и ионной реакций полимеризации стирола.

Краткая теория

Стирол является одним из важнейших вспомогательных мономеров, применяемых в промышленности синтетического каучука. Он входит в состав бутадиен-стирольных каучуков и термоэластопластов, а также находит широкое применение в промышленности пластмасс и ряде других областей промышленности. Производство полистирола методом термической полимеризации организовано и на ОАО «Нижекамскнефтехим».

Необходимо отметить, что в настоящий момент стирол и методы его полимеризации изучены наиболее полно и служат основой для моделирования ряда других процессов, выведения кинетических закономерностей и проектирования реакторов. Это связано с простотой проведения полимеризационных процессов с его участием, сравнительно низким удельным тепловым эффектом полимеризации и доступностью мономера.

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

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



Инициаторы радикальной полимеризации обычно не отличаются селективным действием по отношению к разным мономерам, поэтому выбор инициатора чаще всего обуславливается температурой, при которой в каждом конкретном случае может быть достигнута желаемая скорость генерирования свободных радикалов. Так, АИБН применяют при 50—70°C, перекись

бензоила при 80—95°C, а перекись трет-бутила при 120—140°C. Энергия активации инициирования обычно близка к энергии связи, разрывающейся при распаде инициаторов, и колеблется в пределах 105—175 кДж/моль. Радикал, образующийся при распаде молекулы инициатора, присоединяется к двойной связи мономера и начинает реакционную цепь:



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

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

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

2. соединения - доноры электронов;

3. катализаторы Циглера - Натта.

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

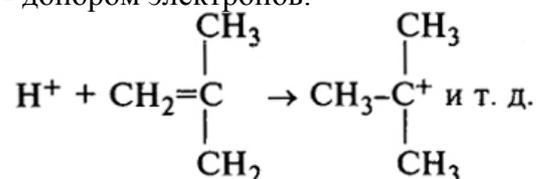
Катализаторы второй группы способствуют полимеризации виниловых соединений с повышенной электронной плотностью у двойной связи.

Катализаторы Циглера - Натта образуют с молекулой мономера координационный комплекс. Поэтому синтез полимеров

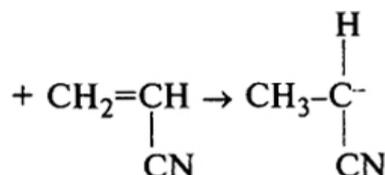
в присутствии этих катализаторов называется ионно-координационной полимеризацией.

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

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



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



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

Экспериментальная часть

Реактивы: этилбензол (ГОСТ 38.01154-86), стирол (ГОСТ 10003-90), ингибиторы (монооксипропилированный амин, диок-

сипропилированный амин, Новантокс, бppd, полиоксипропилированный амин).

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

Проведение эксперимента

По заданию преподавателя взвесить необходимую массу ингибитора на аналитических весах. Приготовить раствор: 27 мл стирола, 3 мл этилбензола, 0,0243 г диметилбензил пероксида (C₁₈H₂₂O₂), полученный раствор хорошо перемешать, добавить навеску ингибитора. Нагреть термостат до 125-126⁰С, заполнить dilatометр приготовленным раствором, dilatометр поместить в нагретый термостат.

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

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

Обработка экспериментальных данных

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

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

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

где M – молекулярная масса мономера, V — начальный объем реакционной массы в мл при температуре T , r – радиус дилатометра в см, δ_M – параметр, связанный с концентрацией мономера при полимеризации и равный разности обратных величин плотностей мономера и полимера, т.е. $\delta_M = 1/\rho_M - 1/\rho_P$. При 70°C для Ст $\rho_M = 0.860$ г/см³, для ПС $\rho_P = 1.046$ г/см³.

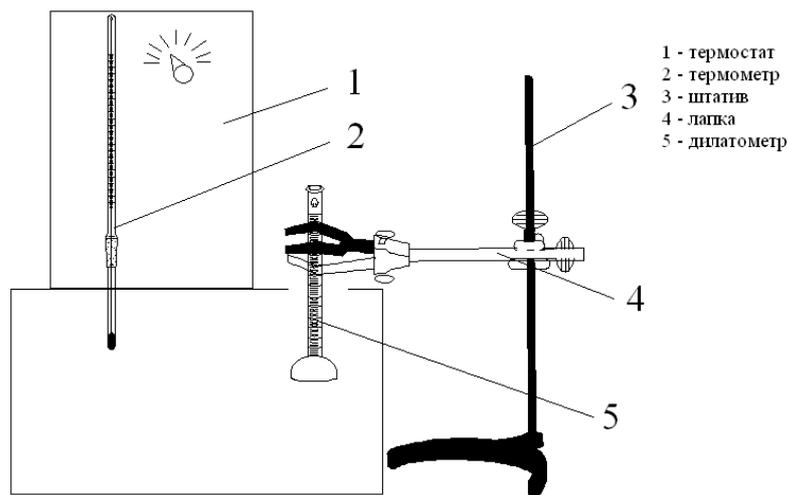


Рисунок 8 – Схема установки полимеризации стирола

Статистическая обработка результатов эксперимента

В данном разделе лабораторной работы студенту необходимо по полученным экспериментальным данным произвести статическую обработку результатов эксперимента.

1. Рассчитать среднеарифметическое значение результатов эксперимента:

$$\bar{v} = \frac{\sum_{i=1}^n v_i}{n},$$

где n – число экспериментов.

2. Рассчитать отклонение от среднего значения ($v_i - \bar{v}$)
3. Рассчитать квадрат отклонения от среднего значения $(v_i - \bar{v})^2$
4. Рассчитать сумму квадратов отклонения от среднего значения:

$$\sum (v_i - \bar{v})^2$$

5. Рассчитать стандартное отклонение единичного результата от среднеарифметического значения:

$$S_{\bar{v}} = \sqrt{\frac{\sum (v_i - \bar{v})^2}{n(n-1)}}$$

6. Рассчитать доверительный интервал определяемой величины:

$$v = \bar{v} \pm S_{\bar{v}} * t_{p,n}$$

где $t_{p,n}$ - коэффициент Стьюдента. Его значение находят из таблицы 2, задаваясь доверительной вероятностью P.

Выводы.

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

ТЕМЫ РЕФЕРАТОВ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

- 1) Понятие о катализе и катализаторах.
- 2) Катализ в газонефтепереработке.
- 3) Мультиплетная теория катализа А.А. Баландина.
- 4) Теория активных центров Х.С. Тейлора.
- 5) Теория Н.И. Кобозева.
- 6) Химическая теория активной поверхности С.З. Рогинского.

- 7) Удельная активность катализаторов и её зависимость от химического состава и метода приготовления. Правило Борескова.
- 8) Каталитические яды. Отравление катализаторов.
- 9) Катализаторы на носителях, получаемые методом пропитки.
- 10) Катализаторы, получаемые механическим смешением компонентов.
- 11) Плавленные и скелетные контактные массы.
- 12) Цеолиты. Способы получения и применение в промышленности.
- 13) Производство силикагеля.
- 14) Основные способы производства твердых катализаторов.
- 15) Производство оксида алюминия.
- 16) Производство катализаторов крекинга.
- 17) Катализаторы гидроочистки нефтяных фракций.
- 18) Катализаторы гидрирования и дегидрирования.
- 19) Катализаторы для производства синтез-газа. Производство алюмоникелевого катализатора.
- 20) Катализаторы окисления. Производство серебряного катализатора.
- 21) Катализаторы риформинга углеводородов. Технология приготовления катализатора риформинга.
- 22) Охрана труда и техника безопасности работы на катализаторных фабриках.
- 23) Оборудование катализаторных производств. Реакторы для жидкофазных процессов.
- 24) Оборудование катализаторных производств. Аппараты для сгущения и разделения суспензий.
- 25) Оборудование катализаторных производств. Оборудование для сушки и термообработки.
- 26) Оборудование катализаторных производств. Машины для проведения механических процессов.
- 27) Особенности катализа твердыми катализаторами.
- 28) Кислотный, основной и общий катализ.

- 29) Методы исследования катализаторов. Метод определения активности.
- 30) Методы исследования катализаторов. Определение механической прочности.
- 31) Органохлорсиланы и их применение в катализе.
- 32) Катализ органометаллосилоксанами и их производство.
- 33) Природные катализаторы и их активация.
- 34) Методы исследования катализаторов. Исследование структуры.

ВОПРОСЫ КОЛЛОКВИУМОВ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ СТУДЕНТОВ

Вопросы первого коллоквиума:

- определение катализ, катализаторы;
- гомогенные и гетерогенные системы;
- интенсивность и активность катализатора;
- селективность катализатора;
- требования, предъявляемые к катализатору (состав катализатора, примесей; частота катализатора; механические свойства катализатора; механические характеристики; требования к термической стабильности; требования к размерам гранул и форме гранул катализатора; теплопроводность катализатора; срок службы катализатора);
- текстурные характеристики катализатора (величина поверхности, объём пор, форма и размер пор, распределение пор по размерам);

Вопросы второго коллоквиума:

- методы приготовления гетерогенных катализаторов;
- производство осаждённых катализаторов (достоинства метода, недостатки метода, общая схема получения);
- получение силикагеля – носителя катализаторов;
- производство активного оксида алюминия;
- цеолиты, типы цеолитов, классификация цеолитов, промышленные способы их получения.

Вопросы третьего коллоквиума:

- получение катализаторов нанесением активного компонента на носитель;
- методы приготовления катализаторов основанные на механическом смешении компонентов, сухой и мокрый метод смешения;
- методы приготовления плавленных и скелетных каталитических систем.

**ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЕ ВОПРОСЫ ПО КУРСУ
«КАТАЛИЗ В ТЕХНОЛОГИИ ОСНОВНОГО
ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО
СИНТЕЗА»**

1. Понятие о катализе и катализаторах. Три области катализа.
2. Важнейшие каталитические реакции и катализаторы.
3. Технологическая схема каталитического производства. Основные признаки для катализаторов и каталитических процессов.
4. Важнейшие производители катализаторов в России. Специфические требования, предъявляемые к катализаторам.
5. Интенсивность катализатора.
6. Активность катализатора.
7. Процессы, протекающие на твердых катализаторах. Области протекания гетерогенных каталитических процессов.
8. Факторы, определяющие активность промышленных катализаторов. Селективность катализатора. Факторы, оказывающие влияние на селективность катализатора.
9. Гомогенные и гетерогенные системы.
10. Требования, предъявляемые к катализатору.
11. Текстульные характеристики катализатора. Агрегаты. Агломераты. Признаки пористых тел.
12. Каталитические яды. Влияние содержания примесей. Факторы, определяющие активность промышленных катализаторов.

13. Цеолиты. Типы цеолитов. Классификация цеолитов.
14. Схема ионного обмена в цеолите. Применение цеолитов
15. Гидротермальный синтез цеолита.
16. Методы приготовления гетерогенных катализаторов.
17. Производство осажденных катализаторов. Типы осажденных катализаторов. Достоинства метода. Недостатки метода.
18. Общая схема получения осажденных катализаторов. Стадия растворения. Процессы, ускоряющие растворение.
19. Стадия осаждения. Механизм зародышеобразования.
20. Рост кристаллов. Формирование поверхности гидроксидов. Классификация гидроксидов по способности кристаллизации.
21. Механизм формирования поверхности гидроксида.
22. Гидролиз исходного вещества.
23. Конденсация продукта гидролиза.
24. Коагуляция золя. Золь. Коагель.
25. Кристаллизующиеся и некристаллизующиеся гидроксиды.
26. Силикагель. Важнейшие свойства силикагеля, как носителя катализаторов.
27. Золь-гель метод получения силикагеля.
28. Получение силикагеля, осаждением коагеля.
29. Получение кускового силикагеля. Технология производства гранулированных силикагелей.
30. Оксид алюминия. Основные способы получения оксида алюминия. Общая схема получения активного оксида алюминия.
31. Фазовые превращения гидроксидов алюминия.
32. Процесс Баера (процесс получения оксида алюминия). Требования, предъявляемые к оксиду алюминия.
33. Переосаждение глинозёма.
34. Получение катализаторов, нанесением активного компонента на носитель. Преимущества метода. Основные этапы приготовления катализатора.

35. Типы нанесенных катализаторов. Способы нанесения активного компонента из раствора.
36. Распределение активного компонента по грануле катализатора.
37. Методы приготовления катализаторов основанных на механическом смешении компонентов. Достоинства метода. Общая технологическая схема получения катализаторов методом смешения. Характерная особенность метода.
38. Способы получения смешанных катализаторов. Сухой и мокрый метод смешения.
39. Производство смесового катализатора дегидрирования парафинов.
40. Плавленные и скелетные каталитические системы. Типы плавленных каталитических систем. Технология приготовления плавленных катализаторов.
41. Приготовление оксидного плавленного ванадиевого катализатора.
42. Плавленные массивные металлические катализаторы. Платиновый сетчатый катализатор.
43. Скелетные катализаторы. Катализатор Никеля - Ренея. Производство скелетного катализатора Никеля-Ренея.
44. Основные группы оборудования катализаторных производств.
45. Оборудование катализаторных производств. Реакторы для жидкофазных процессов.
46. Аппараты для сгущения и разделения суспензий.
47. Оборудование для сушки и термообработки.
48. Машины для проведения механических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков, Г.К. - Гетерогенный катализ : учебное пособие / Г.К. Боресков. – М. : Наука, 1988. – 318 с.
2. Мухленов, И.П. Технология катализаторов / И.П. Мухленов [и др.] ; под ред. проф. И.П. Мухленова. - 3-е изд., перераб. – Л. : Химия, 1989 – 272 с., ил.
3. Колесников, И.М. Катализ и производство катализаторов / И.М. Колесников. – М. : Издательство «Техника», ТУ-МА ГРУПП, 2004. – 400 с.
4. Методика 181 «Выполнение измерений концентрации пероксидных соединений» ОАО «Нижекамскнефтехим», 2006г.
5. Методика 1818 «Выполнение измерений растворенного и общего молибдена в продуктах производства стирола» ОАО «Нижекамскнефтехим», 2008 г.
6. Методика 1664 «Выполнение измерений массовой доли оксида нонена в эпоксидате» ОАО «Нижекамскнефтехим», 2006 г.
7. Максимов, Д.А. Катионная полимеризация стирола: методические указания к лабораторной работе / сост. Д.А. Максимов, В.П. Дорожкин. – Казань : Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2007. – 40 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Каталитическое разложение перекиси водорода.....	5
Сравнение синтеза гомогенного и гетерогенного катализатора и определение растворенного и общего молибдена.....	12
Приготовление комплексного молибденового катализатора методом эпоксидирования и проверка его активности.....	19
Получение гидроперекиси этилбензола окислением этилбензола.....	29
Влияние ингибиторов на процесс окисления этилбензола.....	38
Ингибирование радикальной и ионной реакций на примере полимеризации стирола.....	46
Темы рефератов для самостоятельной работы студентов	52
Вопросы коллоквиумов для проверки текущего контроля знаний студентов.....	54
Экзаменационные вопросы по курсу «Катализ в технологии основного органического и нефтехимического синтеза».....	55
Литература.....	58

Учебное издание

Ярулина Г.Р.

Земский Д.Н.

кандидат химических наук

**КАТАЛИЗ В ТЕХНОЛОГИИ ОСНОВНОГО
ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО
СИНТЕЗА**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К СЕМИНАРСКИМ И
ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ**

Корректор Габдурахимова Т.М.
Худ.редактор Федорова Л.Г.

Сдано в набор 30.10.2012
Подписано в печать 28.11.2012.
Бумага писчая. Гарнитура Таймс.
Усл.печ.л. 3,75. Тираж 100.
Заказ №54.

НХТИ (филиал) ФГОУ ВПО «КНИТУ»,
г. Нижнекамск, 423570, ул.30 лет Победы, д.5а.