

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

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по УР

Н.И. Никифорова

« 30 » 03 2022 г.



ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ

по дисциплине (модулю)

Б1.В.ДВ.03.02 Радикально-цепные процессы и инициаторы
(наименование дисциплины)

18.03.01 «Химическая технология»
(код и наименование направления подготовки)

«Химическая технология органических веществ»
(профиль подготовки)

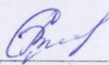
бакалавр
квалификация

очная, очно-заочная, заочная
форма обучения

Нижнекамск, 2022 г.

Составитель ФОС:

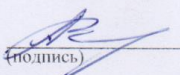
доцент кафедры Нефтехимического синтеза
(должность)


(подпись)

С.В. Вдовина
(Ф.И.О)

ФОС рассмотрен и одобрен на заседании кафедры Нефтехимического синтеза,
протокол от 6 апреля 2022 г. № 8

Зав. кафедрой


(подпись)

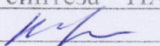
Р.З. Агзамов
(Ф.И.О)

Эксперт:

Ответственный за ООП, разработчик учебного плана

Новожилова А.И., доцент кафедры Нефтехимического синтеза НХТИ
ФГБОУ ВО «КНИТУ»

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



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

Компетенция:

ПК-1 Способен к обеспечению выработки компонентов и приготовление товарной продукции.

Индикаторы достижения компетенции:

1.1 Знает технологию производства товарной продукции; основное оборудование процесса, принципы его работы и правила технической эксплуатации; технические требования, предъявляемые к сырью, материалам, катализаторам, готовой товарной продукции.

1.2 Умеет осуществлять оперативное руководство работой производственного подразделения и организовывать работу подчиненного персонала на выполнение производственной программы и качества товарной продукции; проводить сверку сходимости баланса потребляемого сырья и выработки товарной продукции; рассчитывать планируемую потребность присадок, реагентов, катализаторов, материалов для выполнения производственных заданий на планируемый период с указанием срока поставки.

1.3 Владеет навыками руководства деятельностью технологического участка и подчиненным персоналом; контроля соблюдения технологических параметров в пределах, утвержденных технологическим регламентом; применения мер по устранению причин, вызывающих отклонение от норм технологического регламента; подготовки предложений по разработке мероприятий по совершенствованию технологических процессов, повышающих качество товарной продукции.

<i>Индикаторы достижения компетенции</i>	<i>Этапы формирования в процессе освоения дисциплины</i>				<i>Наименование оценочного средства</i>
	<i>Лекции</i>	<i>Практические занятия, лабораторный практикум</i>	<i>Лабораторные занятия</i>	<i>Курсовой проект (работа)</i>	
ПК-1.1	<i>Темы 1-10</i>	<i>Не предусмотрены</i>	<i>Темы 1-10</i>	<i>Не предусмотрены</i>	<i>Лабораторные работы, коллоквиумы, контрольные работы, зачет с оценкой, экзамен</i>
ПК-1.2	<i>Темы 1-10</i>	<i>Не предусмотрены</i>	<i>Темы 1-10</i>	<i>Не предусмотрены</i>	
ПК-1.3	<i>Темы 1-10</i>	<i>Не предусмотрены</i>	<i>Темы 1-10</i>	<i>Не предусмотрены</i>	

Перечень оценочных средств по дисциплине (модулю)

для очной и очно-заочной форм обучения

Оценочные средства	Кол-во	Min, баллов	Max, баллов
<i>Лабораторная работа</i>	<i>6</i>	<i>4</i>	<i>6</i>
<i>Коллоквиум</i>	<i>4</i>	<i>4</i>	<i>6</i>
<i>Экзамен</i>	<i>1</i>	<i>24</i>	<i>40</i>
<i>Итого:</i>		<i>60</i>	<i>100</i>

для заочной формы обучения

Оценочные средства	Кол-во	Min, баллов	Max, баллов
<i>Лабораторная работа</i>	<i>3</i>	<i>8</i>	<i>12</i>
<i>Контрольная работа</i>	<i>1</i>	<i>12</i>	<i>24</i>
<i>Экзамен</i>	<i>1</i>	<i>24</i>	<i>40</i>
<i>Итого:</i>		<i>60</i>	<i>100</i>

Шкала оценивания

Цифровое выражение	Выражение в баллах:	Словесное выражение	Критерии оценки индикаторов достижения при форме контроля:	
			экзамен / зачет с оценкой	зачет
5	87 - 100	Отлично (зачтено)	Оценка «отлично» выставляется студенту, если теоретическое содержание курса освоено полностью, без пробелов; исчерпывающе, последовательно, четко и логически стройно излагает материал; свободно справляется с задачами, вопросами и другими видами применения знаний; использует в ответе дополнительный материал все предусмотренные программой задания выполнены, качество их выполнения оценено числом баллов, близким к максимальному; анализирует полученные результаты; проявляет самостоятельность при выполнении заданий	Оценка «зачтено» выставляется студенту, если ответы на вопросы по темам дисциплины последовательны, логически изложены, допускаются незначительные недочеты в ответе студента, такие как отсутствие самостоятельного вывода, речевые ошибки и пр
4	74 - 86	Хорошо (зачтено)	Оценка «хорошо» выставляется студенту, если теоретическое содержание курса освоено полностью, необходимые практические компетенции в основном сформированы, все предусмотренные программой обучения учебные задания выполнены, качество их выполнения достаточно высокое. Студент твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, не допуская существенных неточностей в ответе на вопрос.	
3	60 - 73	Удовлетворительно (зачтено)	Оценка «удовлетворительно» выставляется студенту, если теоретическое содержание курса освоено частично, но пробелы не носят существенного характера, большинство предусмотренных программой заданий выполнено, но в них имеются ошибки, при ответе на поставленный вопрос студент допускает неточности, недостаточно правильные формулировки, наблюдаются нарушения логической последовательности в изложении программного материала.	
2	Ниже 60	Неудовлетворительно (не зачтено)	Оценка «неудовлетворительно» выставляется студенту, если он не знает значительной части программного материала, допускает существенные ошибки, неуверенно, с большими затруднениями выполняет практические работы, необходимые практические компетенции не сформированы, большинство предусмотренных программой обучения учебных заданий не выполнено, качество их выполнения оценено числом баллов, близким к минимальному	Оценка «не зачтено» выставляется студенту, если студент не знает основных понятий темы дисциплины, не отвечает на дополнительные и наводящие вопросы преподавателя.

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

Факультет технологический
Кафедра НХС

Направление подготовки/специальность: 18.03.01 –Химическая технология
(код и наименование)

Профиль/специализация: «Химическая технология органических веществ»,
(наименование)

Семестр 6 (очная), 7 (очно-заочная, заочная)

Вопросы для подготовки к экзамену
по дисциплине Б1.В.ДВ.03.02 Радикально-цепные процессы и инициаторы
(наименование дисциплины)

1. Активные частицы в органическом синтезе;
2. Основы теории реакционной способности органических соединений.
3. Правила отбора элементарных стадий при выдвижении гипотез о механизме реакций
4. Теория реакций в газовой фазе
5. Теория реакций в конденсированных средах
6. Типы реакций свободных радикалов
7. Реакции радикалов: рекомбинация (сочетание), диспропорционирование, β -распад, замещение, присоединение.
8. Радикальные и ион-радикальные реакции. Цепные радикальные реакции
9. Типичные инициаторы. Основные инициаторы: органические и неорганические пероксиды, азосоединения, нитрозаанилиды, триазены, элементоорганические соединения (в т.ч. карбонилы металлов), дибензилы.
10. Генерирование радикалов путем фотолиза, термолиза, радиолиза, разрывом лабильных связей, предварительно введенных в макромолекулы полимеров, путем переноса электрона от металла.
11. Реакции присоединения, замещения, элиминирования и перегруппировки.
12. Реакционная способность и селективность в радикальных реакциях
13. Радикально-цепные процессы. Ингибиторы, инициаторы и промоторы цепных реакций. Цепной механизм и его стадии.
14. Кинетические закономерности неразветвленных цепных реакций.
15. Разветвленные цепные реакции.
16. Реакции с вырожденным разветвлением
17. Научные основы радикально-цепных процессов хлорирования парафинов, олефинов и ароматических соединений. Механизм и кинетика реакций хлорирования, состав продуктов и селективность процесса.
18. Технологии жидкофазного и газофазного хлорирования.
19. Химия и теоретические основы процессов окисления. Механизм, кинетика, катализ, селективность процессов окисления.
20. Окисление углеводородов в гидропероксиды. Основные направления окислительной переработки парафинов.
21. Особенности газофазного окисления низших парафинов.
22. Методы инициирования радикальной полимеризации. Инициаторы и скорость инициирования. Стадии и кинетика процесса. Сравнение цепных реакций низкомолекулярных веществ и радикальной полимеризации.

Набор утвержденных экзаменационных билетов хранится на кафедре. Каждый экзаменационный билет содержит два теоретических вопроса. Максимальное количество баллов, которое студент может получить за экзамен – 40, из них за ответ на один теоретический вопрос – 20. Минимальное количество баллов за экзамен – 0.

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

Факультет технологический
Кафедра НХС

Направление подготовки/специальность: 18.03.01 –Химическая технология
(код и наименование)

Профиль/специализация: «Химическая технология органических веществ»,
(наименование)

Семестр 6 (очная), 7 (очно-заочная, заочная)

Учебным планом по направлению подготовки 18.03.01 –Химическая технология для обучающихся предусмотрено проведение лабораторных занятий по дисциплине Б1.В.ДВ.03.01 Б1.В.ДВ.03.02 Радикально-цепные процессы и инициаторы.

Лабораторные занятия по дисциплине проводятся в специально оборудованных лабораториях с применением необходимых средств обучения: лабораторного оборудования, образцов для исследований, методических пособий.

Цель проведения лабораторных работ - практическое освоение теоретических положений лекционного материала, а также выработка студентами определенных умений и навыков самостоятельного экспериментирования.

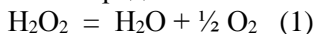
Комплект лабораторных работ
по дисциплине Б1.В.ДВ.03.02 Радикально-цепные процессы и инициаторы
(наименование дисциплины)

Лабораторная работа № 1
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

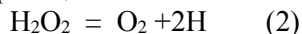
Цель работы: определить скорость разложения перекиси водорода заданной концентрации в присутствии гомогенного и гетерогенного катализатора.

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:



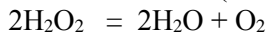
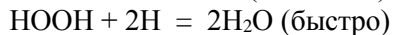
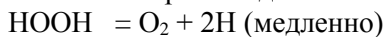
Реже только под действием некоторых сильных окислителей перекись водорода проявляет свойства восстановителя согласно уравнению реакции:



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%; калий марганцовокислый (перманганат); уголь марки БАУ); окись меди (II); окись цинка; дистиллированная вода.

Приборы: бюретка газовая; колбы конические, вместимостью 100 см³; цилиндры мерные, вместимостью 50 см³; пипетки градуированные, вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³; секундомер; термометр стеклянный лабораторный с диапазоном измерения от 0 °С до 100 °С, цена деления 1 °С.

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.

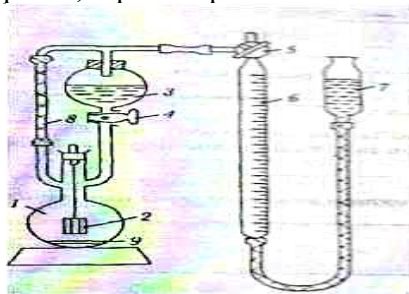


Рисунок 1 – Установка каталитического разложения перекиси водорода

1 – реакционный сосуд; 2 – образец катализатора; 3 – сосуд для раствора перекиси; 4 – проходной кран; 5 – трехходовой кран; 6 – газовая бюретка; 7 – уравнивающая 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 уравнивающей 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 измеряют 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 уравнивающую склянку опускают так, чтобы на протяжении всего опыта разность уровней в бюретке и уравнивающей 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 выделяться при полном разложении перекиси.

2-ая серия опытов. Вторая серия опытов проводится 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.

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

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

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

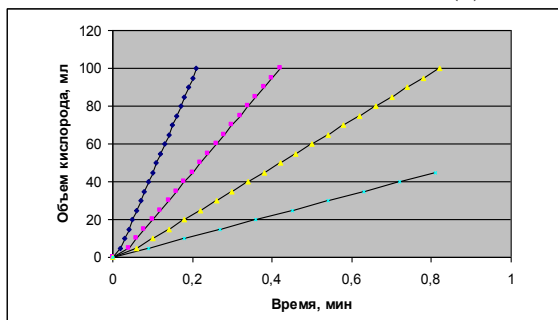


Рисунок 2 – График зависимости выделившегося объема кислорода (мл) от времени (мин)

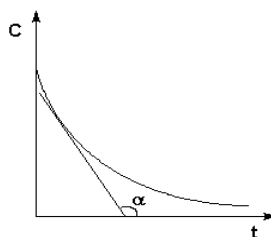


Рисунок 3 – График зависимости концентрации от времени для определения эффективной скорости реакции

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

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

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.

Рассчитать среднеарифметическое значение результатов эксперимента:

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n}, \quad \text{где } n - \text{число экспериментов}$$

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

Рассчитать квадрат отклонения от среднего значения ($C_i - \bar{C}$)²

Рассчитать сумму квадратов отклонения от среднего значения: $\sum (C_i - \bar{C})^2$

Рассчитать стандартное отклонение единичного результата от среднеарифметического значения:

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

Рассчитать доверительный интервал определяемой величины: $C = \bar{C} \pm S_{\bar{C}} * t_{p,n}$

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

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

	$t_{p,n}$								
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	1,57	1,89	1,83	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.

Лабораторная работа № 2

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

Цель работы:

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

Краткая теория.

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

1. Ингибиторы, обрывающие цепи по реакции с пероксильными радикалами. Такими ингибиторами являются ароматические соединения со сравнительно слабыми O- H и N- H - связями (фенолы, нафтолы, ароматические амины, 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, метиленихиноны, стабильные нитроксильные радикалы, молекулярный иод. Алкильные радикалы быстро реагируют с кислородом. Поэтому такого типа ингибиторы эффективны в условиях, когда концентрация растворенного кислорода в окисляемом веществе низкая.

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

4. Ингибиторы - дезактиваторы металлов. Соединения металлов переменной валентности разрушают гидропероксиды с образованием свободных радикалов, что ускоряет окисление. Такое катализируемое окисление удастся 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 $\text{RO}_2\cdot$ (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 $\text{R}\cdot$ и $\text{RO}_2\cdot$. 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 $\text{RO}_2\cdot$ 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 $\text{RO}_2\cdot$, а второй снижает скорость вырожденного разветвления цепей, разрушая гидропероксид. Если два ингибитора усиливают тормозящее действие друг друга, то мы имеем дело с *синергизмом*. Если их тормозящее действие просто суммируется (например, период индукции при действии смеси равен сумме периодов индукции при действии каждого из ингибиторов порознь), то мы имеем дело с их *аддитивным тормозящим действием*. Если тормозящее действие смеси меньше суммы тормозящих воздействий каждого из ингибиторов, то мы имеем дело с *антагонизмом* ингибиторов.

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

Квазистационарный режим. При достаточно высокой температуре или в присутствии разрушающего ROOH катализатора гидропероксид быстро распадается, и в системе устанавливается квазистационарный режим окисления по гидропероксиду, когда скорость его распада становится равной скорости образования. При этом концентрация гидропероксида в процессе окисления увеличивается, так как по мере расходования ингибитора торможение ослабевает и скорость образования ROOH нарастает. Необходимым условием квазистационарного режима ингибированного окисления является следующее неравенство: $k_4 t \gg 1$, где k_4 – 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 $\text{RO}_2\cdot$ или с $\text{R}\cdot$. Образующиеся из них радикалы неактивны или участвуют в продолжении цепи по реакциям с ROOH и RH ; в ряде случаев возникают циклические реакции обрыва цепей. Ингибитор может восстанавливать гидропероксид или каталитически его разрушать. Поэтому при введении в окисляемый углеводород (или другое соединение) двух или более ингибиторов возникают самые разные механизмы их взаимного тормозящего действия.

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

Экспериментальная часть.

Реактивы: спирт этиловый ректификованный 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 серноватистый – 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, бпрд, 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 свежепрокипяченной дистиллированной воды и помещают в склянку из темного стекла. Раствор следует применять свежеприготовленным.

Приготовление растворов тиосульфата натрия с концентрацией C(Na₂S₂O₃*5H₂O)=0.05 моль/дм³ и 0.01 моль/дм³

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

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

Приготовление раствора гидроксида калия с молярной концентрацией C(KOH)=0,5 моль/дм³ (28,0±0,1) г

Проведение эксперимента.

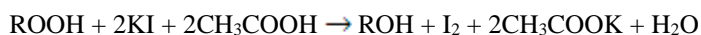
По заданию преподавателя взвесить необходимую массу ингибитора на аналитических весах. Далее ингибитор растворить в 35 мл этилбензола и смесь поместить в реактор окисления.

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.

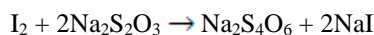
Реактор изготовлен из термостойкого стекла (d=30 мм, h=290 мм) и снабжен фильтром Шота 6 для барботажки воздуха, пробоотборником 7, электроспиралью 8 для нагрева реакционной массы.

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:

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

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

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

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

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

m – масса пробы, взятая на анализ, гр. При отборе пробы на анализ по объему, масса пробы равна V_{пр} * ρ, где V_{пр} – объем пробы, см³

и ρ – плотность анализируемой пробы при 20 °С, гр/см³

2. Построить график зависимости времени от массовой доли органических гидропероксидных групп (X_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, 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.

Лабораторная работа № 3 **ИНГИБИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ И ИОННОЙ РЕАКЦИЙ** **НА ПРИМЕРЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА**

Цели работы:

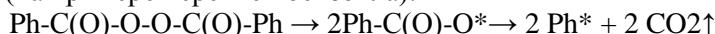
1. изучить кинетику радикальной и ионной полимеризации стирола;
2. изучить влияние различных аминных ингибиторов на процесс полимеризации стирола;
3. объяснить основные особенности радикальной и ионной реакций полимеризации стирола.

Краткая теория

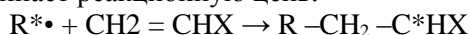
Стирол является одним из важнейших вспомогательных мономеров, применяемых в промышленности синтетического каучука. Он входит в состав бутадиен-стирольных каучуков и термоэластопластов, а также находит широкое применение в промышленности пластмасс и ряде других областей промышленности. Производство полистирола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

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

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



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

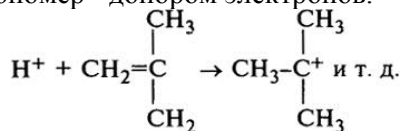
Ионной полимеризацией называется процесс синтеза полимеров, при котором активными центрами, возбуждающими цепную реакцию, являются ионы. Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов. Катализаторы ионной полимеризации можно разделить на три класса:

1. соединения - доноры протонов: кислоты Бренстеда (HF, HCl и др.) и особенно кислоты Льюиса ($\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$, $\text{BF}_3 + \text{HF}$ и т.д.);
2. соединения - доноры электронов;
3. катализаторы Циглера - Натта.

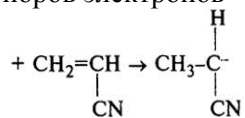
Катализаторы первой группы оказываются неэффективными для многих соединений с электроноакцепторными заместителями у двойной связи (стирол, α -винилпирролидон), но они очень активны по отношению к таким веществам, как виниловые соединения с сопряженными связями $-\text{C}=\text{O}$ и $-\text{C}\equiv\text{N}$. 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 - Крафта. 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, стирол, ингибиторы (монооксипропилированный амин, диоксипропилированный амин, Новантокс, бпрд, полиоксипропилированный амин).

Приборы: колбы конические, вместимостью 100, 50 см³; цилиндры мерные, вместимостью 50 см³; пипетки градуированные, вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³; весы лабораторные специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г, секундомер; термометр стеклянный лабораторный с диапазоном измерения от 0 °С до 250 °С, цена деления 1 °С, dilatометр, термостат, штатив.

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 ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$), полученный раствор хорошо перемешать, добавить навеску ингибитора. Нагреть термостат до 125-126 °С, 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 $\text{C}=\text{C}$ связи сопровождается уменьшением объема

(порядка 20% от объема мономера при 100% конверсии) реакционной смеси, что обусловлено разностью в плотностях мономера и полимера. Поэтому, следя за усадкой полимеризующейся системы в реакционном сосуде (дилатометре) в ходе реакции, можно определить скорость реакции.

Обработка экспериментальных данных.

В данном разделе лабораторной работы студенту необходимо по полученным экспериментальным данным построить график зависимости $h=h(t)$ и по 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, δM – параметр, связанный с концентрацией мономера при полимеризации и равный разности обратных величин плотностей мономера и полимера, т.е. $\delta M = 1/\rho_M - 1/\rho_P$.
При 700 С для Ст $\rho M = 0.860$ г/см³, для ПС $\rho P = 1.046$ г/см³.

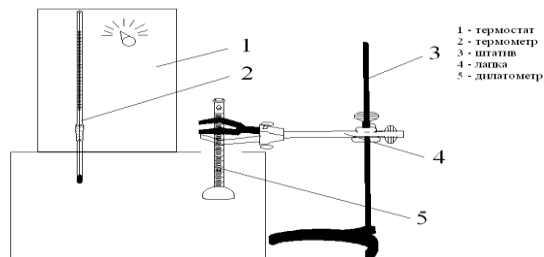


Рисунок Схема установки полимеризации стирола

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

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.

Лабораторная работа № 4 **КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ**

Аппаратура, реактивы и материалы

лабораторная установка каталитического крекинга (рисунок 1);

исследуемое сырье;

катализатор (NaX-БКО);

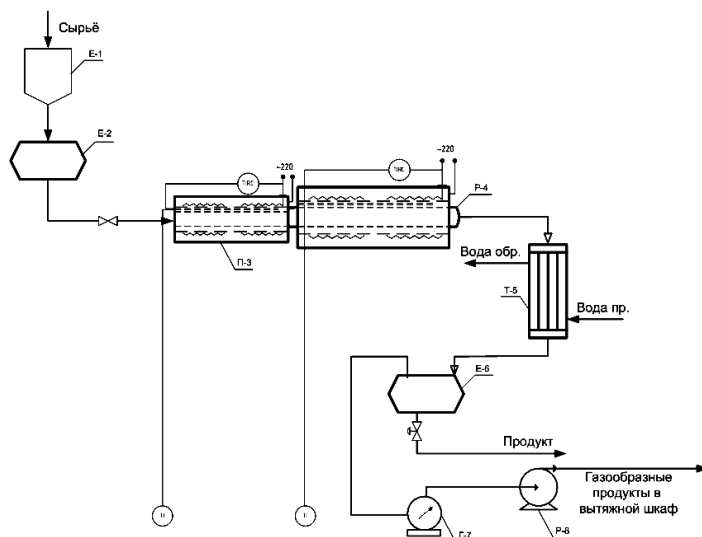


Рисунок 1. Схема лабораторной установки каталитического крекинга

Проведение эксперимента

Процесс каталитического крекинга проводится на установке со стационарным слоем катализатора, в качестве которого был используется цеолитный катализатор NaX-БКО (насыпная плотность — $0,65 \text{ г/см}^3$, средний диаметр частиц — $2-4,5 \text{ м}$, форма гранул экструдат). Температура в зоне реакции варьировалась в пределах от 400 до $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$, объемная скорость подачи сырья – от 1 до 5 ч^{-1} .

Исходное сырьё после подачи из мерной ёмкости Е-1 в промежуточную ёмкость Е-2, снабженной краном для регулирования подачи сырья, поступает на предварительный нагрев и испарение в печь-пиролизер П-3. В печи исходное сырьё нагревается до $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, а для повышения скорости теплопередачи трубка пиролизера представляет собой дефлегматор. Из печи нагретое сырьё подается в реактор Р-4, в котором с помощью электрообогревателя поддерживается необходимая температура процесса. Объем реактора составляет 100 см^3 . Пары продуктов после реактора проходят теплообменник Т-5 и поступают в ёмкость-сепаратор Е-6, где накапливается жидкая фаза. Из ёмкости-сепаратора Е-6 газовая фаза попадает в газовые часы, с помощью которых происходит замер их количества, а затем сбрасывается через вентилятор Н-7 в атмосферу.

в) Обработка результатов

Жидкие продукты крекинга, полученные смешением дистиллята из приемника с продуктом подвергают разгонке. Крекинг-бензин отбирают до $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, затем, отгоняют промежуточную фракцию $200 - 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, которую на промышленной установке направляют в печь глубокого крекинга. Атмосферную разгонку ведут примерно до $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в парах, после этого колбу охлаждают и дальнейшую разгонку ведут в вакууме. Таким образом, материальный баланс разгонки дает выход бензина, промежуточной фракции и остатка. Полученные выходы пересчитывают на загрузку. Общий материальный баланс опыта представлен в таблице 3.

Таблица 1 – Общий материальный баланс

Взято	Выход	
	г	% (масс.)
Сырьё.....		100
Всего.....		100
Получено		
Газ.....		
Бензин до $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
Фракция $200 - 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
Крекинг – остаток.....		
Потери.....		
Итого.....		100

Лабораторная работа № 5

ЛАТЕКСНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Цели работы:

1. Синтезировать полиметилметакрилат методом латексной полимеризации.
2. Определить выход полимера (в % масс. от исходного мономера).
3. Оценить растворимость полимера в трёх различных растворителях.
4. Определить термостабильность полимера.
5. Идентифицировать продукт деполимеризации.

Приборы:

- штатив лабораторный – 2 шт;
- круглодонная трёхгорлая колба вместимостью 500,00 см³ – 1 шт;
- круглодонная двугорлая колба вместимостью 100,00 см³ – 1 шт;
- обратный холодильник - 1 шт;
- механическая мешалка с мотором – 1 шт;
- капельной воронкой – 1 шт;
- водяной термостат – 1 шт;
- термометр со шкалой на 100 °С – 1 шт;
- парообразователь – 1 шт;
- колбонагреватель (или электроплитка) – 1шт;
- воронка Бюхнера – 1 шт;
- колба Бунзена – 1 шт;
- микропипетка – 1 шт;
- коническая термостойкая колба вместимостью 500,00 см³;
- аналитические весы;
- пробирка вместимостью 10,00 см³ – 6 шт;
- колба Вюрца – 1 шт;;
- холодильник Либиха – 1 шт;
- рефрактометр.

Реактивы:

- свежеперегнанный метилметакрилат (ММА);
- персульфат аммония или калия;
- дистиллированная вода;
- концентрированная соляная кислота;
- метиленхлорид;
- хлороформ;
- четырёххлористый углерод;
- ацетон;
- *n*-гексан;
- *n*-гептан;
- петролейный эфир.

Выполнение эксперимента

Работу рекомендуется выполнять в следующей последовательности:

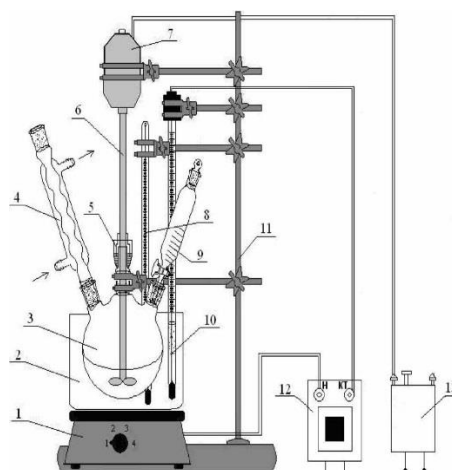
Шаг 1. Навеску инициатора (персульфата аммония или калия) массой *m* г (рецептура реакционных смесей приведена в табл. А) растворяют в объеме *v* см³ дистиллированной воды в реакторе, соединяют его с обратным холодильником, механической мешалкой, капельной воронкой и помещают в водяной термостат, нагретый до 80 °С. Схема лабораторной установки приведена на рис. 4.

Таблица А

Загрузки исходных компонентов синтеза латексного полиметилметакрилата

№ п/п	Персульфат		Метилметакрилат		Вода
	аммония	калия	навеска М, г	объем V, см³	объем v, см³
	навеска m, г				

1	1,00	-	10,00	10,70	100,00
2	1,05	-	11,00	11,80	90,00
3	1,12	-	12,30	13,10	105,00
4	1,09	-	11,50	12,30	103,00
5	0,95	-	9,90	10,60	95,00
6	-	1,00	10,00	10,70	100,00
7	-	1,08	11,20	12,00	95,00
8	-	1,20	12,80	13,70	105,00
9	-	1,15	12,50	13,40	100,00
10	-	1,10	10,20	10,90	97,00



1- электрическая плитка, 2 - водяной термостат, 3 - реактор (трёхгорлая круглодонная колба), 4 - обратный холодильник, 5 - гидрозатвор, 6 - мешалка, 7 - электродвигатель, 8 - лабораторный термометр, 9 - капельная воронка, 10 - контактный термометр, 11- штатив, 12 - реле, 13 - латр.

Рис. 4. Схема лабораторной установки синтеза латексного полиметилметакрилата

Шаг 2. В капельную воронку наливают M г (v см³) метилметакрилата и, сохраняя температуру реакции 80 °С, добавляют по каплям метилметакрилат в течение 30 мин. Содержимое реактора энергично перемешивают мешалкой.

Шаг 3. Через 4 ч от начала синтеза реакционную массу, напоминающую молоко, переливают в коническую колбу вместимостью 500 см³ и оставляют под пробкой до следующего занятия.

Шаг 4. Далее в колбу пропускают пар из парообразователя с целью коагуляции полимера (при необходимости добавляют от 1 до 2 см³ концентрированной соляной кислоты).

Шаг 5. Осадок полимера отфильтровывают на воронке Бюхнера, соединенной с колбой Бунзена и вакуумным насосом, промывают до отрицательной реакции на хлорид-ион, высушивают в сушильном шкафу при температуре не выше 80 °С (или оставляют на воздухе в вытяжном шкафу при комнатной температуре до следующего занятия) и взвешивают на аналитических весах.

Определение растворимости

Шаг 6. В 6 сухих пробирок помещают навески хорошо измельченного полимера массой 0,10 г, взвешенные на аналитических весах, и растворяют в 3,00 см³ испытуемого растворителя (по 2 определения для каждого).

Шаг 7. Из микробюретки по каплям приливают к каждому раствору осадитель при постоянном перемешивании до появления не исчезающей мути.

Объём (в см³) осадителя, приходящийся на 1,00 см³ взятого растворителя, является количественной характеристикой растворимости полимера в данном растворителе.

Перечень возможных растворителей и соответствующих им осадителей для полиметилметакрилата приведен в табл. Б.

Таблица Б

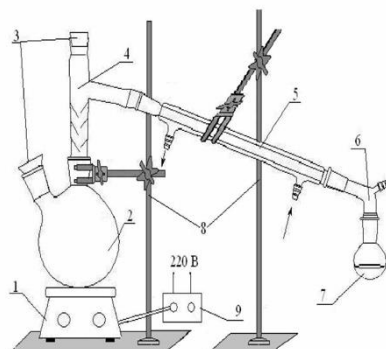
Растворители и осадители для полиметилметакрилата

№ п/п	Растворитель	Осадитель	Осадитель
1	ацетон	вода	вода
2	метиленхлорид	н-г ексан	петролейный эфир
3	хлороформ	н-г ексан	петролейный эфир
4	четырёххлористый углерод	н-г ексан	петролейный эфир
5	ацетон	н-г ексан	н-гептан

Деполимеризация полимера

Шаг 8. Для определения термостабильности полимера навеску его массой 7,00 г помещают в колбу Вюрца, соединённую с холодильником Либиха и круглодонным стеклянным приёмником, имеющим связь с атмосферой, и нагревают на электроплитке до разложения и выделения паров, которые, конденсируясь в холодильнике, собираются в приёмнике. Схема лабораторной установки деполимеризации полиметилметакрилата приведена на рис. 5.

Продукты разложения идентифицируют по коэффициенту рефракции, сравнивая его с величиной, измеренной в тех же условиях для исходного мономера, и приведённой в литературе для метилметакрилата.



1 - электроплитка, 2 - двугорлая круглодонная колба (шлиф № 29), 3 - пробки (№ 29 и 14,5), 4 - насадка Вюрца с дефлегматором, 5 - холодильник Либиха, 6 - аллонж, 7 - круглодонный стеклянный приёмник, 8 - штатив, 9 – электросеть

Рис. 5. Схема установки деполимеризации полиметилметакрилата

Лабораторная работа № 6

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Цели работы:

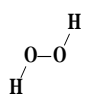
1. Выявить сущность реакций полимеризации.
2. Написать уравнение реакции полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты в полиметилметакрилат в присутствии различных инициаторов.
3. Определить наиболее эффективный инициатор процесса полимеризации метилметакрилата.

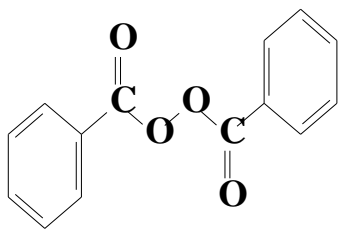
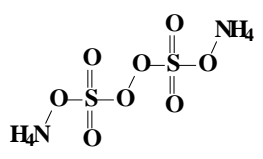
Экспериментальная часть

Приборы: термостат, 5 стеклянных пробирок, 5 резиновых пробок, снабженных воздушными холодильниками.

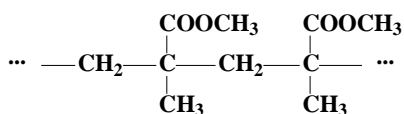
Реактивы:

Название и характеристика соединения	Формула соединения
<p>Метилловый эфир метакриловой кислоты (метилметакрилат) – бесцветная жидкость с приятным эфирным запахом, легко воспламеняющаяся, поэтому при работе с ней необходимо тщательно соблюдать правила противопожарной безопасности. $T_{пл} = 48,2\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{кип} = 100,6\text{ }^{\circ}\text{C}$.</p> <p>Местное действие жидкого мономера на кожу оказывает временное слабое раздражение. Первый признак острого отравления – угнетённое состояние, после чего наступает нарушение дыхания, раздражение слизистой оболочки глаз.</p>	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$

<p>Перекись водорода (пероксид водорода), 30%-ый раствор – бесцветная жидкость с «металлическим» вкусом, неограниченно растворимая в воде, спирте и эфире. Концентрированные растворы её чрезвычайно взрывоопасны.</p> <p><i>Местное действие на кожу: оказывает временное слабое раздражение.</i></p>	

Название и характеристика соединения	Формула соединения
<p>Перекись бензоила (пероксид бензоила) – белое кристаллическое вещество с лёгким запахом миндаля, неустойчивое, способное разлагаться со взрывом при сотрясении, трении, нагревании. Растворима в эфире, бензоле, трудно растворима в воде. $T_{пл} = 106-108\text{ }^{\circ}\text{C}$.</p> <p><i>Местное действие на кожу: оказывает временное слабое раздражение.</i></p>	
<p>Персульфат аммония (надсерноокислый аммоний, пищевая добавка E923) – белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Сильный окислитель, в воде разлагается с выделением кислорода и озона, в сухом виде хранится неограниченно долго. $T_{разл} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Широко применяется в качестве ускорителя процессов полимеризации и поликонденсации.</p>	

Полиметилметакрилат – продукт полимеризации метилметакрилата – синтетический полярный термопластичный полимер. Твёрдое жесткое прозрачное вещество. Полиметилметакрилат получают преимущественно радикальной полимеризацией метилметакрилата при умеренных температурах в присутствии пероксидных инициаторов. Полиметилметакрилат содержит в цепных макромолекулах группы:



Полимеризация осуществляется главным образом в блоке или суспензии, а также в эмульсии, реже в растворе. Температура стеклования полимера - 115-120 °С. Выше температуры 200 °С полиметилметакрилат деполимеризуется.

Основные области применения полиметилметакрилата определяются его главным качеством – высокой прозрачностью. Полиметилметакрилат используется в светотехнике, медицине, авиа- и машиностроении. Листовой полиметилметакрилат применяется для изготовления светильников, атрибутов рекламы, дорожных знаков, боксов для CD-дисков, прозрачных корпусных деталей промышленного оборудования, бытовой техники и оргтехники. Гранулированный полиметилметакрилат перерабатывают экструзией в профилированные изделия и трубы, а литьем под давлением – в линзы, призмы, очки и другие элементы оптики. Также из полиметилметакрилата изготавливают рассеиватели фар, фонарей, прочих осветительных приборов, шкалы и индикаторы для всевозможного оборудования, прозрачные канцелярские принадлежности, элементы приборов для переливания крови в медицинской технике и элементы резонаторов в лазерной технике.

Выполнение эксперимента

Работу следует выполнять в следующей последовательности:

Шаг 1. Взять 5 пробирок, пронумеровать их.

Шаг 2. В каждую пронумерованную пробирку поместить по 1-2 см³ метилового эфира метакриловой кислоты, а также добавить:

- в пробирку № 1 примерно равный объём перекиси водорода,
- в пробирку № 2 несколько крупинок перекиси бензоила,

- в пробирку № 3 раствор персульфата аммония (1 грамм персульфата аммония растворяют в 3 мл воды),
 - в пробирку № 4 несколько крупинок перекиси бензоила и капельку йода,
 - в пробирку № 5 ничего не добавлять (контрольный опыт).
- Шаг 3.** Закрывать пробирки резиновыми пробками, снабжёнными воздушными холодильниками.
- Шаг 4.** Установить каждую пробирку в штатив и поместить в водяной термостат.
- Шаг 5.** Установить на термостате температуру 80-90 °С.
- Шаг 6.** После достижения заданной температуры внимательно следить за ходом реакции в каждой пробирке.
- Смесь в пробирке № 1 при встряхивании постепенно становится однородной и через 5-10 минут превращается в мягкую прозрачную смолу, которая при охлаждении мутнеет и постепенно твердеет.
 - В пробирке № 2 крупинки перекиси бензоила быстро растворяются, довольно скоро жидкость внезапно (иногда с резким звуком) превращается в густую белую массу.
 - В пробирке № 3 через несколько минут появляются белые хлопья, при дальнейшем нагревании и встряхивании они слипаются в комок смолы, который тонет и становится прозрачным.
 - В пробирке № 4 крупинки перекиси бензоила быстро растворяются, йод окрашивает смесь в коричневый цвет, который со временем обесцвечивается. При дальнейшем нагревании жидкость внезапно превращается в густую белую массу.
- Шаг 7.** Отметить в протоколе время реакции полимеризации для каждого инициатора.

Форма записи результатов протокола эксперимента

№ опы- та	Загрузка		Тем- пература, °С	В- ремя, мин.	Выход д полимера		Скорость полимеризации, % / мин
	нономер	инициатор					
1							
2							
3							
4							
5							

Критерии оценки лабораторных работ в семестре

Критерий оценки (за выполнение одной лабораторной работы)	Балл оч/оч- заоч/заоч
Лабораторная работа отличается последовательностью, правильностью полученных результатов, выводов. При ответе на вопросы студент демонстрирует хорошую степень владения представленным материалом. Ответы формулируются аргументированно. Отсутствие ошибочных ответов.	6/6/12
Лабораторная работа отличается последовательностью, правильностью полученных результатов, выводов. При ответе на вопросы студент даёт достаточно полный ответ, с нарушением последовательности изложения. Есть небольшой процент ошибочных ответов.	5/5/10
Лабораторная работа выполнена с грубыми ошибками, полученные результаты значительно отличаются от истинных. У студента отсутствует четкий ответ на поставленные вопросы.	4/4/8
Лабораторная работа не выполнена.	0

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

Факультет технологический
Кафедра НХС

Направление подготовки/специальность: 18.03.01 –Химическая технология
(код и наименование)

Профиль/специализация: «Химическая технология органических веществ»,
(наименование)

Семестр 6 (очная), 6 (очно-заочная)

Комплект заданий к коллоквиумам
по дисциплине Б1.В.ДВ.03.02 Радикально-цепные процессы и инициаторы
(наименование дисциплины)

Коллоквиум № 1 Темы № 1-3.

1. Активные частицы в органическом синтезе;
2. Основы теории реакционной способности органических соединений.
3. Правила отбора элементарных стадий при выдвижении гипотез о механизме реакций
4. Теория реакций в газовой фазе
5. Теория реакций в конденсированных средах
6. Типы реакций свободных радикалов

Коллоквиум № 2 Темы № 4-5.

1. Реакции радикалов: рекомбинация (сочетание), диспропорционирование, β -распад, замещение, присоединение.
2. Радикальные и ион-радикальные реакции. Цепные радикальные реакции
3. Типичные инициаторы. Основные инициаторы: органические и неорганические пероксиды, азосоединения, нитрозаанилиды, триазены, элементоорганические соединения (в т.ч. карбонилы металлов), дибензилы.
4. Генерирование радикалов путем фотолиза, термолиза, радиоллиза, разрывом лабильных связей, предварительно введенных в макромолекулы полимеров, путем переноса электрона от металла.

Коллоквиум № 3 Темы № 6-7.

1. Реакции присоединения, замещения, элиминирования и перегруппировки.
2. Реакционная способность и селективность в радикальных реакциях
3. Радикально-цепные процессы. Ингибиторы, инициаторы и промоторы цепных реакций. Цепной механизм и его стадии.
4. Кинетические закономерности неразветвленных цепных реакций.
5. Разветвленные цепные реакции.
6. Реакции с вырожденным разветвлением

Коллоквиум № 3 Темы № 8-10.

1. Научные основы радикально-цепных процессов хлорирования парафинов, олефинов и ароматических соединений. Механизм и кинетика реакций хлорирования, состав продуктов и селективность процесса.
2. Технологии жидкофазного и газофазного хлорирования.
3. Химия и теоретические основы процессов окисления. Механизм, кинетика, катализ, селективность процессов окисления.
4. Окисление углеводородов в гидропероксиды. Основные направления окислительной переработки парафинов.
5. Особенности газофазного окисления низших парафинов.
6. Методы инициирования радикальной полимеризации. Инициаторы и скорость инициирования. Стадии и кинетика процесса. Сравнение цепных реакций низкомолекулярных веществ и радикальной полимеризации.

<i>Критерий оценки</i>	<i>Балл</i>
Отчет отличается последовательностью, правильностью полученных результатов, выводов. Отсутствие ошибочных ответов.	6

Отчет отличается последовательностью, правильностью полученных результатов, выводов. Есть небольшой процент ошибочных ответов.	5
Отчет выполнен с грубыми ошибками, полученные результаты значительно отличаются от истинных.	4

Студент должен выполнить все коллоквиумы.

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

Факультет технологический
Кафедра НХС

Направление подготовки/специальность: 18.03.01 –Химическая технология
(код и наименование)

Профиль/специализация: «Химическая технология органических веществ»,
(наименование)

Семестр 7 (заочная)

Комплект заданий для контрольных работ
по дисциплине Б1.В.ДВ.03.02 Радикально-цепные процессы и инициаторы
(наименование дисциплины)

Вариант 1

1. Химические реакции. Классификация химических реакций. Скорость реакции. Движущая сила процесса.
2. Требования, предъявляемые к катализаторам. Основные потребительские характеристики катализаторов.
3. Катализ в газонефтепереработке.

Вариант 2

1. Простые и сложные реакции. Равновесие в системе. Обратимые и не обратимые реакции в химической кинетике.
2. Типы катализаторов. Специальные требования, предъявляемые к промышленным катализаторам.
3. Способы приготовления твердых катализаторов и адсорбентов. Золь-гель метод.

Вариант 3

1. Понятие о механизме химической реакции и лимитирующей стадии процессов.
2. Понятие об интенсивности работы катализатора. Факторы, влияющие на интенсивность работы катализатора.
3. Производство цеолиталюмосиликатных катализаторов крекинга. Типы промышленных катализаторов крекинга.

Вариант 4

1. Скорость химической реакции. Константа скорости. Порядок реакции. Молекулярность. Методы определения порядка реакции.
2. Гетерогенные каталитические системы. Влияние концентрации исходных компонентов. Влияние концентрации продуктов реакции и примесей.
3. Производство цеолиталюмосиликатных катализаторов крекинга. Технология синтеза шарикового цеолиталюмосиликатного катализатора.

Вариант 5

1. Влияние температуры на скорость реакции. Энергия активации. Способы определения параметров уравнения Аррениуса: графический и аналитический.
2. Факторы, влияющие на селективность работы катализатора. Текстуальные характеристики катализатора.
3. Производство цеолиталюмосиликатных катализаторов крекинга. Технология синтеза микросферического цеолиталюмосиликатного катализатора.

Вариант 6

1. Катализ и катализаторы. Типы каталитических реакций.
2. Влияние дозировки катализатора на селективность образования целевого продукта при гомогенном катализе. Методы установления структуры катализатора. Методы извлечения гомогенных катализаторов.
3. Технология катализаторов гидроочистки нефтяных фракций. Особенности синтеза катализаторов гидроочистки.

Вариант 7

1. Влияние на реакции температуры, концентрации реагентов, катализатора и давления. Механизм каталитического ускорения процесса.
2. Технология производства гомогенных каталитических систем. Катализатор серноокислотного алкилирования изопарафинов олефинами. Характеристика, состав, стабильность при хранении. Технологическая схема установки полимеризации с вертикальными и горизонтальными реакторами.
3. Технология катализаторов гидроочистки нефтяных фракций. Синтез алюмокобальтового катализатора.

Вариант 8

1. Гомогенный и гетерогенный катализ.
2. Фосфорно-кислотный катализатор олигомеризации бутиленов. Состав фосфорных кислот. Пирофосфорная кислота. Технологическая схема установки олигомеризации бутан-бутиленовой фракции в присутствии фосфорной кислоты на кизельгуре.
3. Технология катализаторов гидроочистки нефтяных фракций. Производство алюмомолибденового катализатора.

Вариант 9

1. Автокатализ. Пример автокаталитической реакции. Характерный вид кинетической кривой автокаталитической реакции.
2. Технологическая схема получения каталитического комплекса для производства изопренового каучука СКИ-3. Оптимальный состав катализатора, примеси. Гомогенные катализаторы, используемые в технологиях ОАО "Нижнекамскнефтехим".
3. Технология катализаторов гидроочистки нефтяных фракций. Производство алюмокобальт – молибденового катализатора.

Вариант 10

1. Кисотно-основной катализ. Типы кислотно-основного катализа. Кинетика реакций кислотно-основного катализа.
2. Основные методы приготовления катализаторов. Получение основного компонента катализатора осаждением гидроксидов. Достоинства и недостатки метода.
3. Технология катализаторов гидроочистки нефтяных фракций. Производство алюмоникель – молибденового катализатора.

Вариант 11

1. Катализаторы реакций специфического кислотного, общего кислотного и электрофильного катализа.
2. Общая технологическая схема получения осажденных катализаторов при сухом и влажном способах формования.
3. Технология катализаторов гидроочистки нефтяных фракций. Производство катализатора для очистки керосиновых фракций и дизельного топлива.

Вариант 12

1. Катализаторы реакций специфического основного, общего основного и нуклеофильного катализа.
2. Создание определенной пористой структуры катализаторов.
3. Производство катализаторов гидрирования и дегидрирования. Производство палладиевого катализатора на носителе.

Вариант 13

1. Солевые эффекты в катализе. Первичный и вторичный солевой эффекты.
2. Производство осажденных катализаторов. Получение силикагеля - пористого кремнезема-носителя катализатора. Параметры пористой структуры силикагеля.
3. Производство катализаторов гидрирования и дегидрирования. Производство бор – алюмопалладиевого катализатора.

Вариант 14

1. Ферментативный катализ. Определение и общее понятие. Типы взаимодействия ферментов. Понятие о коферменте.
2. Методы получения силикагеля. Получение кускового и гранулированного силикагеля.
3. Катализатор гидрирования олефинов.

Вариант 15

1. Кинетика ферментативной реакции с одним субстратом. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата.
2. Получение катализаторов нанесением активного компонента на носитель. Основные этапы приготовления. Типы катализаторов. Сорбционные нанесенные катализаторы.
3. Катализатор гидрирования альдегидов и сложных эфиров.

Требования к оформлению контрольной работы

1. Контрольная работа оформляется в отдельной тетради.
2. При оформлении работы сначала идет запись задания, затем его решение.
3. Контрольная работа состоит из трех заданий. Задания требуют ответа на теоретические вопросы, в которых необходимо дать полный, развернутый ответ на поставленный вопрос.
4. В конце работы необходимо указать список использованной литературы.
5. Студент подписывает контрольную работу и предоставляет ее в деканат факультета на рецензирование.
6. Если контрольная работа не зачтена рецензентом, то ошибочно выполненные задания решаются

повторно в той же тетради.

7. Студент должен выполнять контрольную работу своего варианта, в противном случае работа рецензентом не засчитывается.

Критерий оценки	Балл
Демонстрирует полное понимание поставленной задачи. Дает логически обоснованный, полный и правильный ответ на поставленный вопрос. Отсутствие ошибочных ответов.	24
Дает достаточно полный ответ, с нарушением последовательности изложения.	18
Дает неполный ответ на вопрос.	12
Нет ответа.	0

Максимальное количество баллов за выполнение контрольной работы студент получает 50, минимальное количество баллов – 30 .