

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



УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по УР

Н.И. Никифорова

«14» _____ 2021 г.

ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ

по дисциплине:

Б1.В.ДВ.02.01 Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза

Направление подготовки:

18.03.01 «Химическая технология»

Профиль подготовки:

«Химическая технология органических веществ»

Квалификация:

бакалавр

Форма обучения:

очная

Нижнекамск 2021

Составитель ФОС:

Старший преподаватель кафедры НХС  Н.И. Мифтахова

ФОС рассмотрен и одобрен на заседании кафедры НХС, протокол от
24.03 2021 г. № 8

Зав. кафедрой НХС



Т.Б. Минигалиев

Ответственный за ООП, разработчик



А.И. Новожилова

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

Компетенции:

ПК-5 Способен к проведению научно-исследовательских работ в области химии и технологии органических веществ

ПК-5.1 Знает химию и технологию органических веществ, новейшие достижения в этой области науки и техники, историю развития конкретной научной проблемы; современные методы исследования и средств исследования свойств и структур органических веществ; основные поисковые системы для работы с научно-технической информацией

ПК-5.2 Умеет осуществлять поиск, обработку, анализ и систематизацию научно-технической информации по теме исследования; формулировать цели и задачи исследования; определять объект и предмет исследования; проводить обоснование актуальности выбранной темы и характеристики современного состояния изучаемой проблемы; обрабатывать полученные результаты, планировать и проводить химические эксперименты, анализировать и представлять их в виде законченных научно-исследовательских разработок; формулировать и разрешать задачи, возникающие в ходе выполнения научно-исследовательской работы; выбирать необходимые методы исследования, исходя из задач конкретного исследования; составлять отчет о научных исследованиях; пользоваться физико-химическими методами установления строения органических веществ; пользоваться набором компьютерных программ для обработки полученных результатов

ПК-5.3 Владеет основными понятиями и знаниями в области химии и технологии органических веществ; современными информационными технологиями при проведении научных исследований, конкретными программными продуктами и информационными ресурсами; навыками проведения научных исследований и технических разработок; методами контроля технологических процессов и аналитической стандартизации качества органических продуктов с использованием физико-химических методов; навыками самостоятельной работы, способами проведения научных обсуждений, навыками выступлений с научными докладами; оценки полученных результатов

Индикаторы достижения компетенции	Этапы формирования в процессе освоения дисциплины (указать все темы из РПД)				Наименование оценочного средства
	Лекции	Практические занятия, лабора- торный практикум	Лабораторные занятия	Курсовой проект (работа)	
ПК-5.1	Темы 1-18	Тема 1-17	Тема 1-10	Не предусмотрены	Отчет по лаборатор- ным работам, коллок- виумы, круглые столы, экзамен
ПК-5.2	Темы 1-18	Тема 1-17	Тема 1-10	Не предусмотрены	Отчет по лаборатор- ным работам, коллок- виумы, круглые столы, экзамен
ПК-5.3	Темы 1-18	Тема 1-17	Тема 1-10	Не предусмотрены	Отчет по лаборатор- ным работам, коллок- виумы, круглые столы, экзамен

Перечень оценочных средств по дисциплине (модулю)

Оценивающие мероприятия	Кол-во	Баллы	
		min	max
5 семестр			
Лабораторная работа	7	14	32
Коллоквиум	3	18	28
Круглый стол	2	24	40
ИТОГО		60	100
6 семестр			
Лабораторная работа	3	9	15
Коллоквиум	3	18	30
Круглый стол	1	9	15
Экзамен	1	24	40
ИТОГО		60	100

Шкала оценивания

Цифровое выражение	Выражение в баллах:	Словесное выражение	Критерии оценки индикаторов достижения при форме контроля:
			экзамен / зачет с оценкой
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
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

Краткая характеристика оценочных средства

<i>№ п/п</i>	<i>Наименование оценочного сред- ства</i>	<i>Краткая характеристика оценочного средства</i>	<i>Представление оценочного средст- ва в фонде</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
1.	Лабораторная ра- бота	Это вид учебной работы, целью которой является изучение (исследование, измерение) характери- стик лабораторного объекта. Цель лабораторных занятий: освоение изучаемой учебной дисциплины; приобретение навыков практического применения знаний учебной дис- циплины (дисциплин) с использованием техниче- ских средств и (или) оборудования	Темы лабораторных работ, контрольные вопросы по теме ла- бораторной работы, вопросы к коллок- виуму
2.	Практическое за- нятие	В ходе практических работ студенты овладевают умениями пользоваться работать с нормативными документами и инструктивными материалами, справочниками, составлять техническую доку- ментацию; выполнять чертежи, схемы, таблицы, решать разного рода задачи, делать вычисления, определять характеристики различных веществ, объектов, явлений. Цель практических занятий заключается в выработке у студентов навыков применения полученных знаний для решения практических задач в процессе совместной дея- тельности с преподавателями.	Темы практических занятий; контроль- ные вопросы и зада- ния по теме прак- тического занятия
3.	Коллоквиум	Средство контроля усвоения учебного материала темы, раздела или разделов дисциплины, органи- зованное как учебное занятие в виде собеседова- ния преподавателя с обучающимися.	Вопросы по те- мам/разделам дис- циплины
4.	Круглый стол, дискуссия, поле- мика, диспут, де- баты	Оценочные средства, позволяющие включить обучающихся в процесс обсуждения спорного вопроса, проблемы и оценить их умение аргумен- тировать собственную точку зрения.	Перечень дискусси- онных тем для про- ведения круглого стола, дискуссии, полемики, диспута, дебатов

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Нижекамский химико-технологический институт (филиал) федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
Направление подготовки: 18.03.01 Химическая технология
Профиль подготовки: «Химическая технология органических веществ»

Перечень вопросов на экзамен
по дисциплине «Химия и технология основного органического и
нефтехимического синтеза»

1. Пиролиз углеводородного сырья
2. Каталитический риформинг
3. Каталитический крекинг
4. Получение изопентана изомеризацией н-пентана
5. Получение этилбензола алкилированием бензола этиленом
6. Получение триметилкарбинола гидратацией изобутилена
7. Получение изобутилена дегидратацией триметилкарбинола
8. Получение метил-трет-бутилового эфира
9. Олигомеризация олефинов на фосфорнокислотных катализаторах
10. Олигомеризация этилена в присутствии триэтилалюминия
11. Получение этиленгликоля гидратацией окиси этилена
12. Эпоксидирование пропилена
13. Получение окиси этилена
14. Очистка пропилена гидрированием МАПД
15. Получение стирола дегидратацией метилфенилкарбинола
16. Исходные вещества органического синтеза - парафины
17. Исходные вещества органического синтеза – олефины
18. Исходные вещества органического синтеза – ароматические углеводороды
19. Исходные вещества органического синтеза – СО и синтез-газ

Критерии оценки:

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

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

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

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

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

Содержание коллоквиумов
по дисциплине Б1.В.ДВ.02.01 Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза

Коллоквиум 1 «Структура производств основного органического синтеза»

1. Теоретические основы технологии основного органического синтеза. Структура производств основного органического синтеза.
2. Особенности технологии основного органического синтеза.
3. Этапы развития нефтеперерабатывающей и газовой промышленности. Важнейшие продукты основного органического и нефтехимического синтеза.

Коллоквиум 2 «Исходные вещества для процессов основного органического и нефтехимического синтеза»

1. Парафины. Источники и методы выделения низших и высших парафинов. Принцип работы ЦГФУ. Получение изопарафинов. Области применения парафинов.
2. Олефины. Пиролиз. Параметры процесса пиролиза и их значение для оптимального ведения процесса. Основные закономерности каталитического крекинга. Области применения низших олефинов.
3. Ароматические углеводороды. Источники ароматических углеводородов. Продукты пиролиза как источник ароматических углеводородов. Научные основы и технология процесса риформинга. Коксование каменного угля. Получение ароматических углеводородов деалкилированием. Области применения ароматических углеводородов.
4. Оксид углерода и синтез-газ. Химия и технология процесса каталитической конверсии углеводородов. Перспективы развития и применения синтезов на основе $\text{CO} + \text{H}_2$.

Коллоквиум 3 «Процессы олигомеризации и алкилирования»

1. Основные закономерности реакций олигомеризации низших олефинов на кислотных катализаторах. Технология производства тримеров и тетрамеров пропилена. Область применения высших разветвленных α -олефинов.
2. Изомеризация пентана. Химизм, катализаторы, кинетика, условия проведения процесса.
3. С-алкилирование ароматических углеводородов. Химизм, катализаторы, кинетика, условия проведения процесса. Получаемые продукты.
4. О-алкилирование ароматических углеводородов. Химизм, катализаторы, кинетика, условия проведения процесса. Производство неионогенных ПАВ.

Коллоквиум 4 «Процессы гидратации и дегидратации»

1. Термодинамика, механизм, кинетика реакций. Побочные реакции и селективность процессов гидратации и дегидратации.

2. Гидратация окисей олефинов. Химизм, катализаторы, условия ведения процесса гидратации окисей олефинов. Получаемые продукты.
3. Получение изобутилена полимеризационной чистоты. Химизм, термодинамика и кинетика реакций гидратации БИФ и дегидратации ТМК. Техничко-экономические показатели процесса. Принципиальная технологическая схема, аппаратное оформление.

Коллоквиум 5 «Процессы окисления»

1. Характеристика реакций окисления, их классификация. Окислительные агенты.
2. Окисление насыщенных углеводородов в гидроперексиды: механизм, кинетика, катализ реакций. Применение гидроперекиси этилбензола в органическом синтезе.
3. Гетерогенно-каталитическое эпокси́дирование олефинов (на примере получения окиси этилена). Теоретические и технологические основы процесса, катализаторы. Техничко-экономические показатели процесса. Области применения окиси этилена.
4. Гомогенно-каталитическое эпокси́дирование олефинов (на примере получения окиси пропилена). Химизм, катализаторы, условия ведения процесса эпокси́дирования пропилена гидропероксидами. Области применения окиси пропилена.

Коллоквиум 6 «Процессы гидрирования и дегидрирования»

1. Классификация реакций гидрирования и дегидрирования. Катализаторы, механизм и кинетика реакций гидрирования и дегидрирования.
2. Химия и технология дегидрирования парафинов и олефинов. Производство бутадие́на и изопрена.
3. Химия и технология процесса гидрирования кислородсодержащих соединений.
4. Химия и технология процесса дегидрирования алкилароматических соединений. Производство стирола и его гомологов.

Критерии оценки:

5 семестр:

Максимально 9 баллов (за 1 коллоквиум) - за полный, развернутый ответ на поставленные вопросы.

Минимально 6 баллов (за 1 коллоквиум) – за неполный ответ с допущением грубых ошибок при определении сущности раскрываемых понятий, теорий, явлений

6 семестр:

Максимально 10 баллов (за 1 коллоквиум) - за полный, развернутый ответ на поставленные вопросы.

Минимально 6 баллов (за 1 коллоквиум) – за неполный ответ с допущением грубых ошибок при определении сущности раскрываемых понятий, теорий, явлений

Комплект заданий для лабораторных работ
по дисциплине Б1.В.ДВ.02.01 Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза

Лабораторная работа №1 «Методы разделения органических смесей.
Простая перегонка»

Простая перегонка является наиболее быстрым методом разделения смеси жидких веществ. Однако она обеспечивает удовлетворительное разделение только такой смеси, компоненты которой различаются по температурам кипения не менее чем на 80 °С, а для хорошего разделения эта разница должна быть не менее 150 °С. Поэтому простую перегонку обычно используют для отгонки низкокипящего растворителя от реакционной массы или для очистки жидкости, содержащей небольшое количество высококипящих примесей.

Часто при перегонке температура кипящей жидкости вследствие перегрева несколько выше, чем температура пара. Перегревы, возникающие при отсутствии центров кипения в перегоняемой жидкости, приводят к сильным толчкам, в результате которых вещество вместе с примесями и загрязнениями может быть переброшено в приёмник. Для предотвращения этого в колбу с перегоняемой жидкостью вносят так называемые «кипелки» (рис. 2.1).



Р и с. 2.1. Простая перегонка

Метод фракционной перегонки основан на том, что при частичном испарении жидкой смеси концентрация более летучего компонента в парах больше, чем в жидкости, из которой они образовались. В жидкости, оставшейся в перегонной колбе, процентное содержание летучего компонента становится меньше, чем в исходной смеси, поэтому температура кипения перегоняемой смеси в процессе перегонки будет непрерывно повышаться, и состав паров будет меняться.

Фракционную перегонку производят следующим образом. Когда весь прибор собран, его тщательно проверяют и затем начинают нагревание. В зависимости от температуры кипения нагревание ведут на бане или на закрытом электронагревательном приборе. Скорость перегонки выбирают такую, чтобы стекало не более 1–2 капль дистиллята в секунду. Простая перегонка на практике чаще всего используется для отгонки растворителей: ацетона, спирта, бензола, эфира.

При выполнении работ по фракционной перегонке необходимо соблюдать следующие правила:

1. Перегонную колбу нужно заполнять перегоняемым веществом не более чем на $\frac{2}{3}$ объема. Следует применять только круглодонные или грушевидные колбы.
2. В перегоняемую жидкость необходимо внести «кипелки» - запаянные с одного конца капилляры или кусочки пористого материала (кирпича, неглазурованного фарфора, пемзы). Ни в коем случае не следует вносить кипелки в нагретую жидкость, в противном случае может произойти бурное вскипание и выброс жидкости из перегонной колбы.

3. При нагреве перегонной колбы на электроплитке следует предохранять часть колбы выше уровня жидкости от перегрева, закрывая ее асбестом.

4. Холодильник должен иметь достаточный наклон, чтобы в широкой части трубки не скапливалась жидкость.

5. При температурах перегонки выше 160 °С следует применять только воздушный холодильник. Применение водяного холодильника в этом случае возможно только при охлаждении горячей водой.

Дано: смесь органического вещества (А) с растворителем (В).

Задание: простой перегонкой очистить вещество А от растворителя В.

Ход перегонки охарактеризовать графической зависимостью между количеством дистиллята и температурой перегонки.

Рассчитать выход основной фракции в % от потенциала.

Лабораторная работа №2 «Методы разделения органических смесей. Вакуумная перегонка»

Между перегонной установкой и вакуумным насосом всегда необходимо устанавливать предохранительные системы. В случае применения водоструйного насоса назначение предохранительной системы – предотвращение затягивания воды из насоса в манометр и перегонную установку при случайном падении напора воды в водопроводной сети. Предохранителем может служить склянка или обратный клапан или же сочетание того и другого.

При нагревании под вакуумом из жидкостей легко удаляются все растворенные газы, поэтому жидкости могут перегреваться выше температуры кипения и кипят неравномерно. При бурном вскипании возможно бурное вспенивание и переброс из перегонной колбы. Обычные кипелки в этом случае не помогают, поэтому для обеспечения равномерного кипения в вакууме применяют специальные методы. Чаще всего подводят воздух или инертный газ через капилляр, вставленный через горло перегонной колбы и доходящий до дна. Очень важно, чтобы капилляр пропускал газа не больше, чем это необходимо для обеспечения равномерного кипения, так как при разбавлении паров перегоняемого вещества газом температура, показываемая термометром, не будет соответствовать температуре кипения перегоняемого вещества при данном вакууме. Кроме того, будет затруднена полная конденсация паров в холодильнике, что вызовет их унос в вакуумную линию.

При перегонке под вакуумом следует соблюдать следующие правила:

1. Все детали установки для вакуумной перегонки должны легко выдерживать давление атмосферного воздуха. Совершенно недопустимо применение тонкостенных сосудов с плоским дном. Установку для работы с вакуумом следует расположить в таком месте, чтобы в случае разрыва ее разлетающиеся осколки не поранили бы соседей по работе. Работающий должен обязательно применять защитные средства (очки, щиток, экран).

2. Кипение жидкостей в условиях вакуума часто происходит при значительном вспенивании, поэтому перегонную колбу нельзя наполнять перегоняемой жидкостью более, чем наполовину.

3. Приемник для дистиллята должен обеспечивать возможность отбора нескольких фракций без прекращения перегонки.

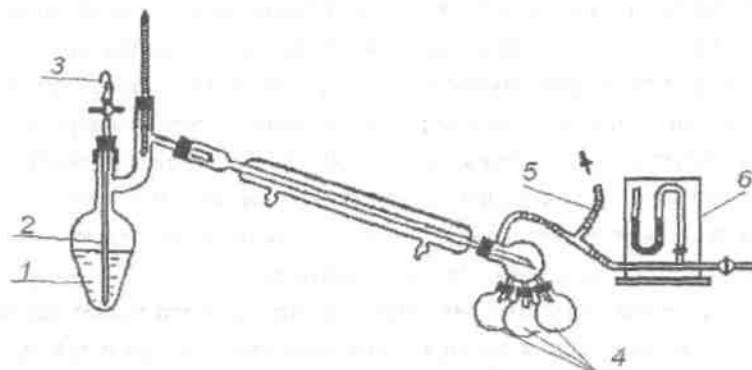
4. До начала перегонки нужно убедиться в том, что установка достаточно герметична и необходимый вакуум легко достигается.

5. Нагревать перегонную колбу, во избежание перегрева и бурного вскипания жидкости, можно лишь после создания необходимого вакуума.

6. при вынужденном временном прекращении перегонки (например, смена приемников), во избежание перегрева жидкости, нагрев перегонной колбы следует прекращать.

7. Заканчивая перегонку, необходимо сначала убрать нагревательный прибор из-под перегонной колбы, затем, не прекращая работы насоса, стравить вакуум в системе, открыв кран, сообщающий вакуумную установку с атмосферой, и только после этого останавливать насос.

Прибор для перегонки в вакууме (рис. 2.3) состоит из колбы Клайзена, форма которой такова, что возможность переброса перегоняющейся жидкости в дистиллят при вспенивании или разбрызгивании минимальна. Капилляр (стеклянная трубка с тонко оттянутым концом) должен доходить почти до дна колбы (1-2 мм от дна) для поддержания равномерного кипения. Через капилляр просасывают мелкие пузырьки газа (воздуха, азота, углекислого газа). Количество газа, поступающего через капилляр, можно регулировать зажимом. Приступая к работе при пониженном давлении (под вакуумом), необходимо соблюдать все меры предосторожности и надевать защитные очки или лицевые щитки из пластмассы.



Р и с. 2.3. Перегонка под вакуумом:
1 – перегонная колба; 2 – капилляр с оттянутым концом; 3 – тонкая проволока, вставленная в каучуковую трубку; 4 – приёмники конденсата; 5 – отвод к предохранительной склянке вакуум-насоса; 6 – манометр

Эффективность вакуум-перегонки в значительной степени зависит от герметичности установки. Чтобы проверить это, плотно закрывают зажимом резиновую трубку, соединённую к капилляру, включают насос и наблюдают, как быстро создаётся необходимое разрежение. Если поворотом зажима отключают прибор от насоса, уровень ртути в манометре должен оставаться без изменения.

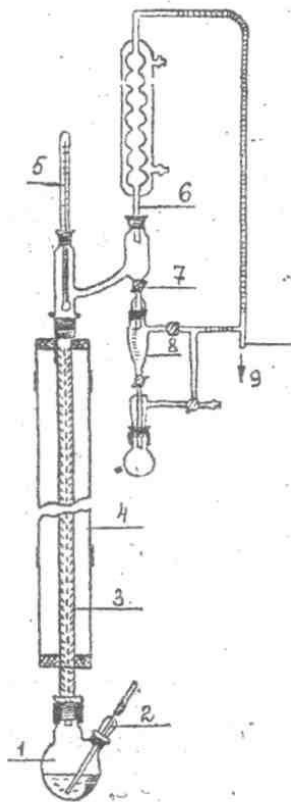
После окончания перегонки, прежде всего, убирают нагрев, поворотом зажима отключают прибор и манометр от вакуум-насоса и, медленно открывая винтовой зажим, который зажимает резиновую трубку на капилляре колбы Клайзена, дают воздуху проникнуть внутрь прибора для выравнивания давления.

Дано: смесь вещества А с растворителем В, как в опыте 1.

Задание: очистить вещество А от растворителя В при помощи вакуумной перегонки (степень разрежения задаётся преподавателем). Построить график зависимости между количеством дистиллята и температурой перегонки (см. рис. 2.5). Рассчитать выход основной фракции в % от потенциала.

Лабораторная работа №3 «Ректификация бинарных смесей»

Наиболее распространенным методом разделения смесей или очистки веществ является ректификация.



Р и с. 2.4. Ректификационная установка:
1 – колба; 2 – капилляр; 3 – колонка;
4 – рубашка; 5 – термометр;
6 – конденсатор; 7 – вентиль для регулирования соотношения флегмы и конденсата; 8 – приемник; 9 – выход к вакуум-насосу

Схема лабораторной ректификационной установки изображена на рис. 2.4.

Эффективность работы колонки зависит от количества флегмы, поступающей на орошение.

Ректификацию можно вести как при атмосферном давлении, так и в вакууме.

Ректификация бинарной смеси

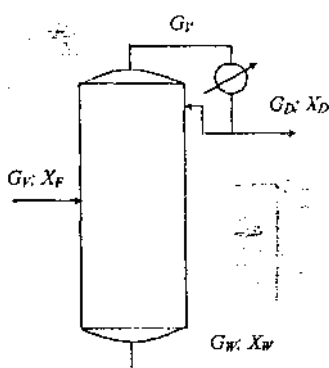
Целью работы является разделение бинарной смеси на лабораторной ректификационной колонке; составление материального баланса процесса; расчёт числа теоретических тарелок графическим методом; расчёт оптимального избытка флегмы.

Проведение работы.

Дано: смесь компонентов А и В.

Задание: разделить бинарную смесь ректификацией на колонне с определённым флегмовым числом, которое задаётся преподавателем.

Потоки при ректификации (рис. 2.6):



Р и с. 2.6. Схема потоков ректификационной колонны

G_F – количество питания, г/час;

X_F – массовая доля легкокипящего компонента (ЛКК) в питании;

G_D – количество дистиллята, г/час;

X_D – массовая доля ЛКК в дистилляте;

G_W – количество кубовой жидкости, г/час;

X_W – массовая доля ЛКК в кубе;

G_V – количество паров, уходящих сверху колонны, г/час;

G_R – количество флегмы, подаваемой в колонну, кг/час, кмоль/час, м³/час.

Исходные данные для разделяемой смеси

№ п/п	Компонент	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	M_i , г/моль	Вязкость при 84 °С	Количество G_F смеси (питания), г	Флегмовое число (экспериментальное)
1	А	89	99	0,34	126	4
2	В	109	133	0,46		

Получив у лаборанта бинарную смесь (А+В), подвергаемую перегонке, следует отобрать пробу и с помощью рефрактометра определить показатель преломления смеси n_D^{20} . Полученную величину заносят в отчёт. Одновременно определяют показатель преломления чистых компонентов А и В ($n_{D(A)}^{20}, n_{D(B)}^{20}$) и строят диаграмму в координатах х-у-2 (рис. 2.7). Так как показатель преломления является величиной аддитивной (т.е. показатель преломления любой смеси равен сумме показателей преломления всех компонентов смеси с учётом их содержания), то точки показателей преломления любой из смесей будут располагаться на прямой, соединяющей $n_{D(A)}^{20}$ и $n_{D(B)}^{20}$ (линия А-В на рис.

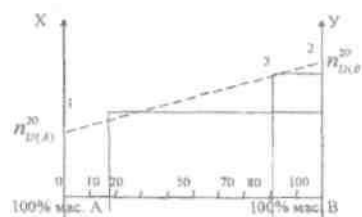


Рис. 2.7. Диаграмма зависимости показателя преломления от составов исследуемых смесей

2.7). На рисунке точка 3 является величиной показателя преломления исследуемой смеси. Опустившись на ось X, определяем её состав (массовые %): 19,8% А и 80,2% В.

Затем следует взвесить пустую перегонную колбу (куб колонны) на 200-250 мл и зафиксировать её вес в отчёте. Далее производят загрузку перегонной двугорлой колбы, взвешивают вместе с перегоняемой смесью и вычисляют вес смеси. После этого присоединяют куб к нижней части колонки, включают обогрев и доводят жидкость до кипения. Одновременно с помощью ЛАТРа включают небольшой обогрев «рубашки» колонны. Далее регулируют обогрев колбы и рубашки так, чтобы с нижнего капельника колонки стекало больше капель, чем с верхнего, но захлёбывания не происходило.

В таком режиме колонка должна поработать на себя (т.е. без отбора дистиллята) в течение 1-2 ч.

Сущность работы заключается в следующем: после установления равновесия в колонке отбирают одновременно пробу из перегонной колбы и пробу дистиллята и определяют их состав.

Отбор дистиллята осуществляется поворотом крана головки, при этом часть конденсирующихся в холодильнике паров поступает в приёмник. Скорость отбора дистиллята подбирают в соответствии с заданной величиной флегмового числа (R):

$$R = \frac{\text{количество}_\text{орошения} \text{ капли} / \text{мин}}{\text{количество}_\text{дистиллята} \text{ капли} / \text{мин}},$$

Отбор дистиллята можно проводить непрерывно или периодически. Следует иметь в виду, что при отборе индивидуального вещества величину флегмового числа можно уменьшить; при отборе промежуточных фракций, для достижения наиболее чёткого разделения, флегмовое число увеличивают, уменьшая скорость отбора фракций.

Нарушение режима ректификации может сопровождаться захлёбыванием колонки. Независимо от того, где колонка начинает захлёбываться, в верхней или нижней части, прежде всего, необходимо уменьшить подогрев колбы. Обогрев рубашки следует регулировать только при малой величине флегмы.

По полученным экспериментальным значениям n_D^{20} определяем содержание легкокипящего компонента (% мас.) в дистилляте (X_D), кубе (X_R) и в питании (X_F). Получаем следующие значения, % мас. Записываем результаты эксперимента в виде таблицы:

$$X_D = 99.5\%, X_R = 2\%, X_F = 19.8\%$$

Находим количество дистиллята и куба по уравнениям материального баланса ректификационной колонны непрерывного действия:

$$\begin{cases} G_D \bar{x}_D + G_W \bar{x}_W = G_F \bar{x}_F, \\ G_D + G_W = G_F. \end{cases}$$

Следовательно, $G_W = 126 - G_D$;

$$0.995 G_D + 0.02(126 - G_D) = 126 \cdot 0.198;$$

$$0.993 G_D = 22.47;$$

$$G_D = 22.63 \text{ г / час.}$$

$$22,36 \cdot 0,995 = 22,52 \text{ г / час}(A);$$

$$22,63 \cdot 0,005 = 0,11 \text{ г / час}(B);$$

$$G_W = 126 - 22.63 = 103.37 \text{ г / час};$$

$$103,37 \cdot 0,02 = 103,37 \text{ г / час}(A);$$

Отсюда

$$103,37 \cdot 0,98 = 101,3 \text{ г / час}(B).$$

Для дальнейших расчетов переходим от массовых процентов (долей) к мольным:

$$x_D = \frac{\bar{x}_D / M_A}{\sum \bar{x}_{Di} / M_i} = \frac{0.995 / 99}{0.995 / 99 + 0.005 / 133} = 0.996 (\text{мольн});$$

$$x_R = \frac{\bar{x}_R / M_A}{\sum \bar{x}_{Ri} / M_i} = \frac{0.02 / 99}{0.02 / 99 + 0.98 / 133} = 0.027 (\text{мольн});$$

$$x_F = \frac{\bar{x}_F / M_A}{\sum \bar{x}_{Fi} / M_i} = \frac{0.198 / 99}{0.198 / 99 + 0.802 / 133} = 0.25 (\text{мольн});$$

Графический расчёт числа тарелок (ЧТ) по экспериментальным данным. Построение кривой равновесия бинарной смеси X-Y, где X- содержание легколетучего компонента в жидкой фазе, осуществляют после выполнения расчётов по определению X и Y в интервале температур кипения легкокипящего и тяжелокипящего компонентов.

Расчёт содержания легколетучего компонент проводят по уравнениям

$$X = \frac{P - P_{т.к.к.}}{P_{л.к.к.} - P_{т.к.к.}}; Y = \frac{P_{л.к.к.} \cdot X}{P},$$

где P - атмосферное давление; $P_{т.к.к.}$ - давление тяжелокипящего компонента;

$P_{л.к.к.}$ — давление легкокипящего компонента.

Давление насыщенных паров чистых компонентов находят в справочниках или определяют по уравнению Антуана:

$$\lg P = A - \left[\frac{B}{t + C} \right]$$

где t - температура, °C; A, B, C - коэффициенты Антуана (табл. 2).

Таблица 2

Коэффициенты Антуана для некоторых органических веществ

Вещество	A	B	C
Гексан	6,8770	1171,530	224,366
Гептан	6,9020	1266,870	216,760
Октан	7,4717	1641,520	234,500
Декан	6,9540	1501,268	194,480
Бензол (-20 – 5,5 °C)	6,4890	902,280	178,100
« (5,5 – 160 °C)	6,9121	1214,640	221,200

« (160–289 °С)	7,4291	1628,320	279,560
Толуол (20–200 °С)	6,9533	1343,940	219,377
Изопропилбензол (60–200 °С)	6,9367	1460,793	207,777
Изопропиловый спирт	8,2410	1652,600	230,000

Расчётные данные в интервале $t_{л.к.к.} - t_{м.к.к.}$ сводим в таблицу (табл.3).

Таблица 3

Расчёт содержания легколетучего компонента (А) в жидкой (Х) и газовой (У) фазах

t, °С	Давления насыщенных паров чистых компонентов, мм рт.ст.		Р _{общ} , мм рт. ст.	Р _А – Р _В , мм рт.ст.	Р _{общ} – Р _В , мм рт.ст.	$X = \frac{P_{общ} - P_B}{P_A - P_B}$	$Y = \frac{P_A}{P_{общ}} \cdot X$
	Р _В	Р _А					
89	354	895	760	541	406	0,75	0,88
94	417	1036	760	619	343	0,55	0,68
99	488	1194	760	706	372	0,38	0,61
104	569	1371	760	802	191	0,24	0,43
109	660	1561	760	907	100	0,11	0,23

Полученные расчётом значения Х и У наносим на график в координатах Х–У. Объединив точки $Y_{89, \dots, 109}$, получаем кривую равновесия фаз (рис. 2.8). После завершения разгонки и определения X_D и X_W строим рабочие линии (ОД) исчерпывающей и укрепляющей частей колонны.

Уравнение рабочей линии верхней части колонны рассчитывается по формуле

$$y = \frac{R}{R+1}x + \frac{X_D}{R+1}$$

Здесь R – реальное флегмовое число, $R = \beta \cdot R_{\min} + 0.3$, где β – коэффициент избытка флегмы;

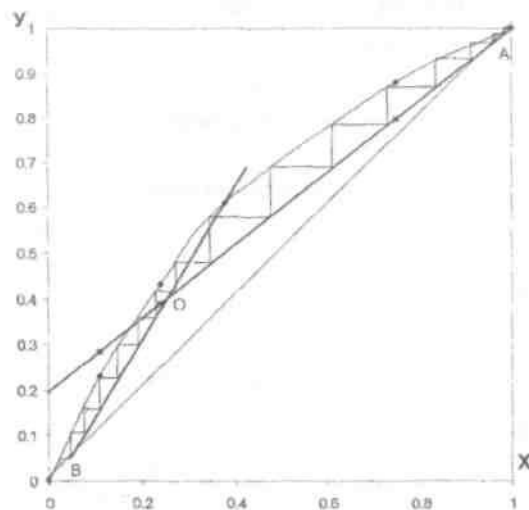
$$R_{\min} = \frac{X_D - Y_F^*}{Y_F^* - X_F}$$

где Y_F^* – содержание легколетучего компонента в парах питания, определяется по кривой равновесия; в нашем случае $Y_F^* = 0,44$;

$$R_{\min} = \frac{0.996 - 0.44}{0.44 - 0.25} = \frac{0.556}{0.19} = 2.93$$

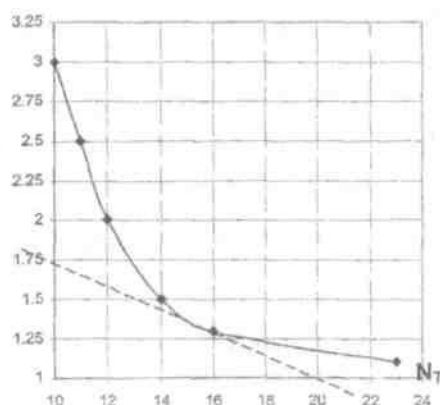
Реальное флегмовое число R находится по уравнению

$$R = \beta \cdot R_{\min} + 0.3,$$



Р и с. 2.8. Построение рабочих линий ректификационной колонны

Пределы изменения β обычно очень широки - от 1 до 3, поэтому необходимо определить оптимальное флегмовое число и значение β . Оно находится из графика $R = f(N_T)$ (рис. 2.9).



Р и с. 2.9. Зависимость числа теоретических тарелок от коэффициента избытка флегмы

Для построения графика принимаем ряд значений β в интервале 1-3, вычисляем R ; для каждого полученного значения R выводим уравнение рабочей линии верхней части колонны.

Результаты расчёта приведены в табл.4.

Таблица 4

Результаты расчёта

Коэффициент избытка флегмы β	$R = \beta \cdot R_{\min} + 0.3,$ $R_{\min} = 2,93$	$\frac{R}{R+1}$	$\frac{X_D}{R+1}$	$y = \frac{R}{R+1}x + \frac{X_D}{R+1}$	Число теорети- ческих тарелок
1,1	3,52	0,78	0,220	$y=0.78x+0.22$	23
1,3	4,10	0,80	0,195	$y=0.80x+0.195$	16
1,5	4,69	0,82	0,175	$y=0.82x+0.175$	14
2,0	6,16	0,86	0,139	$y=0.8x+0.139$	12
2,5	7,62	0,88	0,115	$y=0.88x+0.115$	11
3,0	9,03	0,90	0,099	$y=0.90x+0.099$	10

Задаёмся значениями X в пределах $0.1 < x < 0.75$ (меньше, чем содержание высококипящего компонента в питании) и рассчитываем Y :

$$Y = 0.80X + 0.195$$

X	0.75	0.55	0.385	0.24	0.11
Y	0.795	0.635	0.503	0.387	0.283

Для определения числа теоретических тарелок необходимо вывести уравнение ра-

бочей линии нижней части колонны;

$$y = \frac{R+F}{R+1}x - \frac{F-1}{R+1}X_w,$$

где F - мольный расход питания (относительный),

$$F = \frac{X_D - X_w}{X_F - X_w} = \frac{0.996 - 0.027}{0.25 - 0.027} = 4.34.$$

Для выбранного нами случая $R=4,1$ (при $\beta=1,3$) получаем

$$y = \frac{4,1 + 4,34}{4,1 + 1}x - \frac{4,34 - 1}{4,1 - 1}0,027;$$

$$y = 1,65x - 0,0177$$

Значения X должны быть меньше X_F :

X	0.24	0.11	0.05	0.02
Y	0.378	0.163	0.118	0.015

Число теоретических тарелок (ступеней изменения концентрации) определяется путём построения ступенчатой линии (см. рис.2.8), состоящей из горизонтальных и вертикальных отрезков между рабочими линиями и кривой равновесия в пределах изменения X (содержание легкокипящего компонента) от X_D до X_w . Количество ступеней соответствует числу теоретических тарелок.

Из табл. 2.6 видно, что при изменении избытка флегмы от 1,1 до 3,0 число теоретических тарелок уменьшается от 23 до 10.

Оптимальное значение β соответствует точке М, ниже которой с уменьшением количества избытка флегмы резко возрастает. Для рассматриваемого случая $\beta=1,3$; число теоретических тарелок равно 16.

Для определения реального количества тарелок необходимо принять коэффициент полезного действия тарелки

$$N = \frac{N_T}{\eta_{к.п.д.}}$$

который в зависимости от типа тарелки может изменяться в широких пределах от 0,2 до 0,9.

Можно оценить КПД тарелки по эмпирическому уравнению

$$\eta = 0,49(\mu_{ж} \cdot \alpha)^{-0,245} = 0,49(0,43 \cdot 2,53)^{-0,245} = 0,28,$$

где a - коэффициент относительной летучести смеси, $\alpha = \frac{P_{л.к.к.}}{P_{т.к.к.}}$; μ - вязкость жидкой смеси, сП.

Вязкость смеси углеводородов можно определить в зависимости от молярной концентрации их в смеси по правилу аддитивности:

$$\mu_{см} = \sum X_i' \cdot M_i = 0,25 \cdot 0,345 + 0,75 \cdot 0,46 = 0,43 сП;$$

$$\eta = 0,49(0,43 \frac{895}{354})^{-0,245} = 0,42;$$

$$N = \frac{N_T}{\eta} = \frac{16}{0,42} = 38 тарелок.$$

По экспериментальным и расчётным данным составляем материальный баланс процесса ректификации (табл. 5).

Таблица 5

Материальный баланс ректификации

Компоненты	M _i , г/моль	Питание				Дистиллят				Куб		
		m _i , г	% мас	n _i , моль	% мол.	m _i , г	% масс.	n _i , моль	% мол.	m _i , г	% масс.	n _i , моль
А	99	25,0	19,8	0,252	0,25	22,5	99,5	0,227	99,6	2,0	2,0	0,02
В	133	101,0	80,2	0,758	0,75	0,1	0,5	0,008	0,4	101,4	98,0	0,76

		126,0	100	1,0	100	22,6	100	0,228	100	103,4	100	0,78
--	--	-------	-----	-----	-----	------	-----	-------	-----	-------	-----	------

Лабораторная работа №4 «Карбамидная депарафинизация»

Цели работы: 1) изучение процесса карбамидной депарафинизации;
2) изучение влияния технологических параметров на протекание процесса;
3) качественное и количественное исследования продуктов, извлеченных из депарафинируемого сырья.

Теоретическая часть

Целью карбамидной парафинизации является снижение температуры застывания нефтяных фракций, удаление из них парафиновых углеводородов нормального строения при одновременном получении парафинов - ценного нефтехимического и биохимического сырья.

Карбамидная депарафинизация основана на принципе образования нерастворимого в углеводородах комплекса (аддукта) мочевины с парафинами нормального ряда.

Механизм этого явления до конца не выяснен, но считают, что в процессе комплексообразования кристаллы карбамида, имеющие тетрагональную структуру, перестраиваются в гексагональную. Последние имеют полости, в которые могут располагаться углеводороды нормального ряда. Напомним, что связь между молекулами карбамида, а значит образование «сотов», осуществляется за счёт межмолекулярной водородной связи. В образовании этой связи участвуют атом кислорода одной молекулы и атом водорода амидной группы другой молекулы, а сами молекулы повернуты по отношению друг к другу на 120°. При образовании комплекса большое число молекул карбамида нависает над молекулу нормального алкана с образованием полости с поперечным сечением 5-6А°. В этой полости располагается молекула нормального алкана, имеющая в поперечном сечении 3.8-4.2 А°. Любая другая молекула, имеющая большие молекулы в поперечнике, не может образовать комплексы с карбамидом, если только она не имеет длинную углеводородную цепь нормального строения. Длина этой, необходимой для комплексообразования части молекулы, колеблется в широких пределах в зависимости от характера заместителя, нарушающего геометрическое соответствие комплексообразующей молекулы и кристаллической решетки карбамида в комплексе.

С ростом длины цепи комплексообразование облегчается, поэтому первые порции карбамида будут образовывать комплекс с наиболее высокомолекулярной частью парафиновых углеводородов.

При комнатной температуре и атмосферном давлении углеводороды нормального строения, начиная с гептана, образуют комплекс с карбамидом. Найдено, что подбором условий (понижением температуры и повышением давления) можно добиться образования комплекса и с парафинами более низкого молекулярного веса, чем гептан. Процесс комплексообразования не является чисто химическим процессом: молярное соотношение парафин- карбамид непостоянно и меняется в зависимости от структуры углеводорода и длины цепи нормального строения. Предложено несколько эмпирических формул, связывающих число молей карбамида с числом молей комплексообразующих углеводородов. Несмотря на это, соотношение для каждого типа очищаемого сырья обычно устанавливается экспериментально.

Результаты карбамидной депарафинизации зависят от множества факторов. Одним из важнейших является активаторы – вещества, способствующие к комплексообразованию и влияющие на результаты депарафинизации. Активирующее влияние оказывают спирты, кетоны, вода, низкомолекулярные хлорированные углеводороды и некоторые другие вещества. Количество каждого активатора должно быть оптимальным: как увеличение его, так и уменьшение ниже оптимального ухудшает качество депарафинированного продукта, повышает его температуру застывания. Из активаторов наиболее широкое применение нашли низкомолекулярные спирты. С увеличением длины радикала спиртов, их активирующее влияние падает. Выбор активатора также зависит от природы депара-

рафинируемого сырья. Кроме того, эффективность активатора зависит от чистоты активатора.

Единого взгляда на роль активатора в комплексообразовании и на механизм явления не существует. По мнению некоторых ученых активатор нейтрализует вредное влияние примесей на комплексообразование. Другие авторы склонны рассматривать активатор как растворитель, который способствует переходу карбамида из тетрагональной кристаллической структуры в гексагональную. Такой переход облегчается, если увеличивается растворимость одного из комплексообразующих компонентов и весь процесс протекает в гомогенной фазе.

Для этих же целей при карбамидной депарафинизации широко используют большое число разнообразных по структуре растворителей. Кроме создания гомогенной фазы, растворители обеспечивают лёгкость перемешивания и транспортировки компонентов, участвующих в процессе депарафинизации, используются для промывки комплекса.

Не существуют такие растворители, которые одинаково хорошо растворяли бы как нефтепродукт. Так и карбамид. В этом отношении интерес представляют низкомолекулярные спирты изостроения, например, изопропанол. Одновременно этот спирт является активатором комплексообразования. Наряду с этим растворителем применяют растворители, растворяющие только один из компонентов, участвующих в комплексообразовании: нефтепродукт или карбамид. К первым относятся галоидалкилы, кетоны, некоторые спирты, углеводороды или фракции углеводородов с низкой температурой кипения. К растворителям, применяемым на практике и растворяющим только карбамид, относятся вода и водные растворы низкомолекулярных спиртов.

Выбор типа растворителя зависит от природы депарафинируемого сырья. Однако в целом структура и состав растворителя не имеют решающего влияния на результаты депарафинизации. Использование определённого растворителя в этом процессе обуславливается его дешевизной, доступностью, малой токсичностью, экономичностью.

Количество растворителя должно быть оптимальным. Большое разбавление сырья растворителем может привести к уменьшению эффекта активатора: низкая кратность растворителя - к ухудшению условий контакта, перемешивания.

Результаты депарафинизации нефтепродуктов карбамидом во многом зависят от природы сырья. С повышением температуры кипения фракции эффективность карбамидной депарафинизации падает. Это связано с тем, что в высококипящих фракциях парафины имеют значительное количество высокоплавких углеводородов гибридного строения, не образующих комплекса с карбамидом, т.е. с повышением температуры кипения фракции, доля парафинов нормального строения в твёрдых углеводородах фракций, как правило, уменьшается. Этим объясняется ограниченность использования процесса карбамидной парафинизации для снижения температуры застывания только дизельных и летучих масляных фракций.

Очень большое влияние на результаты процесса оказывает наличие различных примесей в очищаемой фракции. Смолы, содержащиеся в нефтепродуктах, не только замедляют комплексообразование, но и ухудшают качество полученных продуктов.

Так же, как и смолы сернистые, кислород- и азотсодержащие вещества отрицательно влияют на комплексообразование. Например, чем ниже содержание серы во фракциях, тем выше выход парафинов. Если оно превышает 0.5%, то сераорганические вещества проявляют сильное ингибирующее влияние на комплексообразование. Имеются сведения о том, что ароматические углеводороды могут тормозить образование аддукта карбамида с н-парафинами. Отрицательное влияние примесей заключается в том, что, адсорбируясь на комплексе, они затрудняют рост кристаллов комплекса. В связи с этим желательно подвергать карбамидной депарафинизации фракции, предварительно очищенные, например, в процессе гидроочистки. Тем не менее, известно, что даже сырую нефть можно подвергать депарафинизации карбамидом.

Количество карбамида, необходимое для депарафинизации, обычно подбирают экспериментальным путём для каждого типа сырья, как правило, оно колеблется в пределах 70-150% на сырьё. С увеличением количества карбамида примерно до 70% на сырьё температура застывания депарафинированного продукта и температура плавления выделенного парафина снижаются быстро, а дальнейшее увеличение количества карбамида незначительно уменьшает эти показатели, но при этом заметно снижается выход депарафинированной фракции.

Количество карбамида, необходимого для полного извлечения парафинов, зависит также от содержания парафинов в сырье и фракционного состава депарафинируемого продукта.

С утяжелением фракции количество карбамида, необходимого для полного извлечения парафинов, должно быть увеличено.

Результаты процесса депарафинизации карбамидов зависят также от состояния и чистоты карбамида. Влияние различных примесей, содержащихся в карбамиде или образующихся в нём в ходе работы, носит весьма сложный характер. Как правило (особенно если этих примесей накопилось много), они ухудшают условия комплексообразования, снижают температуру застывания депарафинизата.

Восстановление активности карбамида можно либо его переосаждением из раствора этанола, либо обработкой ацетоном. При депарафинизации кристаллическим карбамидом важно предупредить сильное увлажнение карбамида, так как в этом случае происходит комкование, слипание карбамида и, как следствие, закупорка коммуникации и аппаратов. В этом случае необходима осушка карбамида. При депарафинизации водным раствором карбамида чрезвычайно важно поддерживать в ходе процесса насыщенное состояние раствора карбамида, так как только в этом случае наблюдается интенсивное комплексообразование н-парафинов с мочевиной.

Температура процесса, так же как и соотношение, карбамид: сырьё подбирается опытным путем. Для высококипящих фракций температура, при которой следует проводить депарафинизацию, должна быть повыше. Для керосиновых и дизельных фракций, в зависимости от способа подачи карбамида, температура депарафинизации составляет 20-30 °С, а для масляных фракций она несколько выше - 30-50 °С. Повышение температуры способствует комплексообразованию за повышение растворимости компонентов и снижение вязкости сырья. Вместе с тем оно сдвигает равновесие в сторону распада комплекса на исходные парафины и карбамид.

Температура процесса может несколько повышаться вследствие выделения тепла при контакте карбамида с сырьем, поэтому необходимо предусмотреть отвод тепла, выделяющегося при комплексообразовании. Следует иметь в виду, что при повышенных температурах в первую очередь комплекс с карбамидом образуют высокомолекулярные парафины, а с понижением температуры в комплексообразование вовлекаются и низкомолекулярные парафины, поэтому при более низких температурах комплексообразования температура застывания депарафинированного продукта и температура плавления парафина понижаются. Чрезмерное понижение температуры ухудшает условия комплексообразования.

Выбор температуры процесса зависит также от того, в каком виде используют карбамид. Депарафинизация кристаллической мочевиной может быть проведена при более высокой температуре, чем депарафинизация в растворе карбамида.

Если для депарафинизации используют водный раствор карбамида, лучше всего сырьё смешивать насыщенным раствором карбамида при температуре около 70 °С, а затем постепенно понижать до более низкой температуры депарафинизации.

Как уже указывалось карбамид и нефтяные фракции практически нерастворимы друг в друге, и даже применение растворителей не позволяет проводить процесс в однофазной системе. Для обеспечения тесного контакта фаз необходимо интенсивное перемешивание. Считают, что при этом ингибиторы комплексообразования десорби-

руются с поверхности контактирующих молекул и более быстро обновляется граница раздела фаз, что облегчает комплексообразование.

Развитая поверхность контакта фаз соответствует сокращению индукционного периода и уменьшению времени контакта. В общем случае комплексообразование завершается даже в первые минуты контакта, однако, для более полного извлечения н-парафинов время контакта увеличивается до 0,5-1 часа. Для сокращения продолжительности контакта целесообразно введение «затравки» - комплекса, образованного ранее карбамидом и н-парафиновым углеводородом.

Экспериментальная часть

Реактивы: исходное сырье, карбамид, октан, дистиллированная вода.

В трехгорлую колбу, снабженную термометром, механической мешалкой помещают 10 г. парафина, туда же при энергичном перемешивании 50 мл октана, 15 г. карбамида и затем 18 мл дистиллированной воды. При 70 °С проводят интенсивное перемешивание в течение 30 минут.

По истечении времени полученную смесь переливают в стакан и помещают в эксикатор, наполненный холодной водой со льдом, для охлаждения. По мере понижения температуры происходит выпадение белого сметанообразного осадка.

После содержимое стакана переливают в делительную воронку и сливают нижний прозрачный слой. Проводят промывание водой 2 раза.

Оставшийся белый осадок заливают горячей дистиллированной водой до его растворения и расслаивания на 2 слоя. Нижний слой сливается при помощи делительной воронки.

Верхний слой фильтруют на вакуумной установке. Полученный фильтрат охлаждают и определяют его массу.

Лабораторная работа №5 «Пиролиз углеводородов»

Цель работы: *Найти состав сырья, при котором выход жидких продуктов максимален.*

Установка (рис. 1) включает в себя следующие приборы:

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

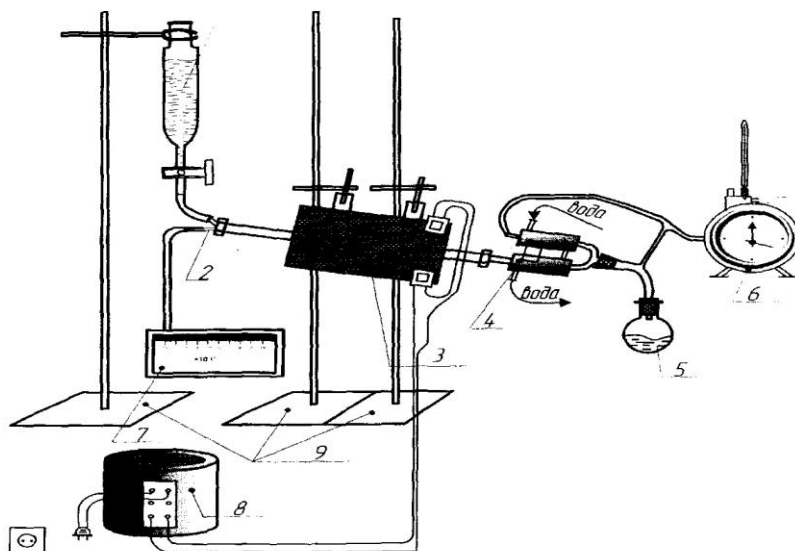


Рисунок 1 – Установка термического крекинга углеводородов.

Выполнение работы.

Термический углеводородного сырья ведется на установке (рис. 1) при температуре 500 °С.

Перед началом опыта проверяют правильность сборки, надежность и герметичность всех соединений установки. Включают электропечь 3 для обогрева реактора. После того как температура в реакторе достигнет 500 °С, в холодильник 4 подают воду. Заданную температуру в реакторе поддерживают с помощью терморегулятора 8.

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

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

Оформление результатов

Составляют материальный баланс процесса пиролиза:

1. Рассчитывают массу поданного сырья

$$m_{\text{см}} = V_{\text{см}} \cdot \rho_{\text{см}},$$

где $V_{\text{см}}$, $\rho_{\text{см}}$ - объем (мл) и плотность (г/мл) углеводородной смеси. Плотность смеси рассчитывают по формуле

$$\rho_{\text{смеси}} = x_1 \cdot \rho_1 + x_2 \cdot \rho_2 + x_3 \cdot \rho_3,$$

x_1 , x_2 , x_3 - объемные проценты соответственно гексана, изопрена, бензола, %об;

ρ_1, ρ_2, ρ_3 - плотности соответственно гексана, изопрена, бензола, г/мл.

2. Рассчитывают массу газообразных продуктов пиролиза, условно считая, что в основном они содержат этилен

$$m_{\text{газ}} = \frac{V}{V_{\text{н.у.}}} \cdot M_{\text{эт}}$$

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

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

4. Рассчитывают массу кокса, отложенного внутри реактора

$$m_{\text{кокс}} = m_{\text{см}} - m_{\text{газ}} - m_{\text{жид}}$$

Результаты заносят в таблицу 1.

Таблица 1. - Материальный баланс процесса пиролиза

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

$$\text{Рассчитывают выход жидких продуктов: } \eta = \frac{m_{\text{жс}}}{m_{\text{св}}} \cdot 100\% .$$

Лабораторная работа №6 «Термический крекинг»

а) Аппаратура, реактивы и материалы

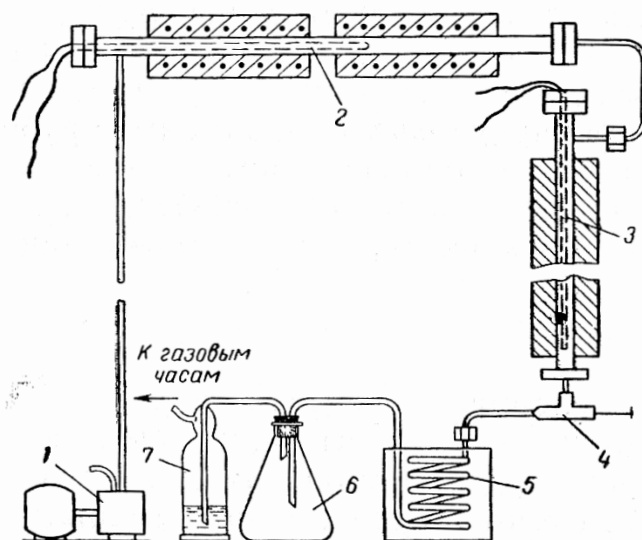
■ лабораторная установка термического крекинга непрерывного действия (рисунок 14);

- технические весы;
- лед;
- поглотительное масло (соляр);
- исследуемое сырье (гудрон).

б) Проведение эксперимента

Условия проведения опыта в основном зависят от качества сырья: чем легче сырье, тем выше температура на выходе из реактора; продолжительность опыта также зависит от сырья, так как определяется глубиной его разложения или выходом газа (в % от сырья). Режим лабораторной установки устанавливают для каждого вида сырья одновременной регулировкой температуры в реакторе, давления на выходе из него и производительности сырьевого насоса. При установившемся режиме установки – постоянных температуре, давлении и производительности сырьевого насоса – скорость газообразования (т. е. объем газа, выделяющегося в единицу времени, например в 1 мин) тоже постоянна, поэтому глубину крекинга можно контролировать по выходу газа.

Во время подготовки аппаратуры к опыту включают электрообогрев вначале реактора, а затем подогревателя. Приемников для дистиллята следует приготовить два, один для режимного пробег, другой – для сбора дистиллята во время пускового периода; его можно не взвешивать. Перед началом опыта к холодильнику присоединяют только приемник (невзвешенный) и газовые часы. Сырье заливают в мерный цилиндр емкостью 3 л, откуда его подают к насосу.



1 – сырьевой насос; 2 – трубчатый подогреватель;
3 – реактор; 4 – редукционный вентиль; 5 – холодильник;
6 – приемник; 7 – абсорбер

Рисунок 14 – Схема проточной лабораторной установки термического крекинга под давлением

Когда температура в реакторе достигнет 350 – 400 °С, пускают насос и начинают подавать сырье через подогреватель в реактор. Отрегулировав постоянную скорость подачи сырья (от 400 до 500 мл/ч), постепенно доводят температуру до заданной и одновременно повышают давление при помощи редукционного вентиля. Температуру в реакторе регулируют при помощи ЛАТРов, а также увеличивая или уменьшая подачу сырья в реактор. Таким образом, совместной регулировкой температуры, давления и подачи сырья устанавливают требуемую глубину крекинга по соотношению производительности и выхода газа – установку «выводят на режим». Продолжительность этого периода зависит от практических навыков и при нормальных условиях составляет около 2 ч. После того как достигнуты заданные условия опыта и режим установлен, меняют приемник для дистиллята на другой (взвешенный) и присоединяют абсорбер. Если требуется провести анализ газа, то между газовыми часами и абсорбером устанавливают газометр для отбора газа.

Результаты опыта записывают по форме, представленной в таблице 1 и 2:

Таблица 1 – Форма записи результатов эксперимента

Крекинг.....	(наименование сырья)
Условия опыта	
температура, °С.....	
давление, МПа.....	
средняя производительность насоса, л/мин.....	
Продолжительность опыта при установившемся режиме,	
ч.....	
Пропущено сырья, л (г).....	
Масса приемника, г.....	
с крекинг-продуктом.....	
пустого.....	
Масса крекинг продукта, г.....	
Масса абсорбера, г.....	
после опыта.....	
до опыта.....	
Прирост массы абсорбента, г.....	
Показания газовых часов, л.....	
после опыта.....	
до опыта.....	
Отбор газа, л (г).....	
Потери, г.....	

Таблица 2 – Форма записи результатов эксперимента

Время	Температура, °С				Давление в реакторе, МПа (кгс/см ²)	Уровень сырья в мернике, мм
	в подогревателе	вверху реактора	в середине реактора	внизу реактора		
Начало опыта _____ ч _____ мин						
Через _____ ч _____ мин						
_____ ч _____ мин						
_____ ч _____ мин						
.....						
Конец опыта _____ ч _____ мин						
Средние данные пробега						

Продолжительность опыта при установившемся режиме от 2 до 4 ч. С момента смены приемника и в течение всего опыта записывают температуру, давление и скорость подачи сырья по приведенной выше форме. Перед прекращением опыта выключают электрообогрев, вновь меняют приемник (на первый, использованный в период пуска), отключают абсорбер и фиксируют время окончания опыта и показания газовых часов. Подачу сырья прекращают, когда температура в реакторе снизится до 300 – 320°C; во время снижения температуры постепенно открывают редукционный вентиль, снижая таким образом давление в реакторе до атмосферного.

в) Обработка результатов

Жидкие продукты крекинга, полученные смешением дистиллята из приемника с продуктом, подвергают разгонке. Крекинг-бензин отбирают до 200°C, затем, отгоняют промежуточную фракцию 200–350°C, которую на промышленной установке направляют в печь глубокого крекинга. Атмосферную разгонку ведут примерно до 250°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 представляют в таблице 3.

Таблица 3 – Общий материальный баланс

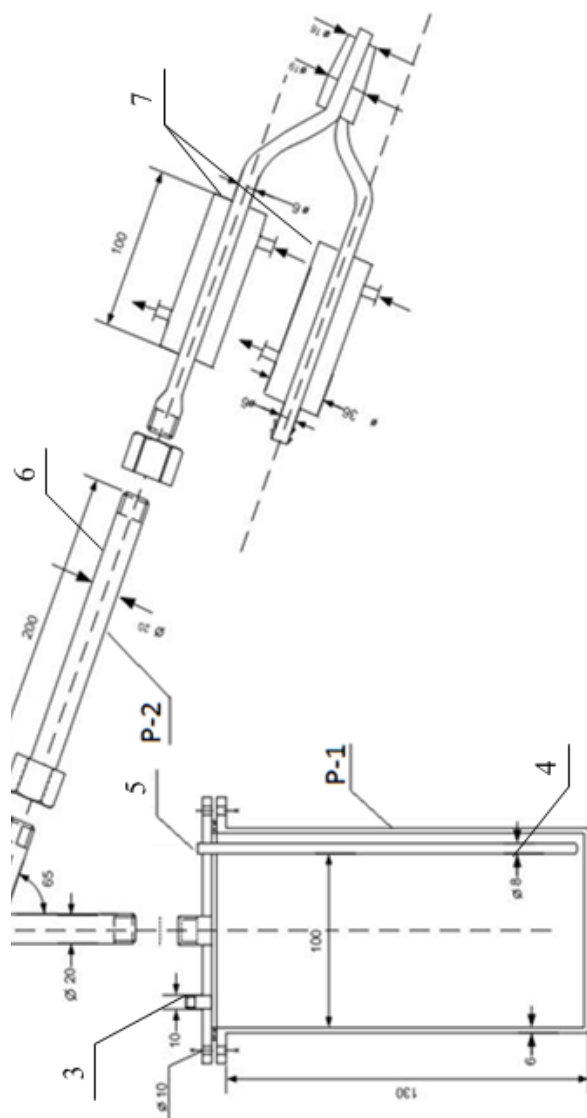
Взято	Выход	
	г	% (масс.)
Сырье.....		100
Всего.....		100
Получено.....		
Газ.....		
Бензин до 200 °С.....		
Фракция 200 – 350 °С.....		
Крекинг – остаток.....		
Потери.....		
Итого.....		100

Лабораторная работа №7 Каталитический крекинг

а) Аппаратура, реактивы и материалы

- лабораторная установка каталитического крекинга (рисунок 16);
- исследуемое сырье;
- катализатор (NaX-БКО).

б) Проведение эксперимента



1 - реактор P-1; 2 - реактор P-2; 3 - штуцер ввода газа; 4 - карман термомпары; 5 - крышка ; 6 - рубашка; 7 - холодильник

Рисунок 16 – Схема установки крекинга высоковязких продуктов

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 м, форма гранул экструдат).

Реактор P-1 представляет собой цилиндрический толстостенный реактор, со съемной крышкой, в который загружается сырье. Здесь необходимо измерять температуру, поэтому в крышку вмонтирован карман для термодпары, соединенной с регулятором температуры. В реакторе при увеличении температуры сырье, разрушаясь, образует пары, которые направляются во второй реактор P-2, представляющий собой пиролизер, в котором находится катализатор. Для его активации в пиролизере поддерживается постоянная температура 450°C . Так же здесь происходит дополнительная деструкция. Далее продукты поступают в холодильник Т-1, затем в приемник Е-1, представляющий собой отстойник для отделения воды. После разделения продукт отфильтровывается.

Необходимо учитывать, что пары образуются в свободном объеме реактора; рекомендуемая загрузка реактора $\approx 70\%$.

в) *Определение основных физических свойств продуктов каталитического крекинга*

1) *Определение температуры вспышки*

Описание аппарата Тага

Аппарат Тага с закрытым тиглем должен состоять из: испытательного тигля, крышки с запалом и жидкостной бани. Испытательный тигель из латуни или другого нержавеющей металла такой же теплопроводности с размерами представлен на рисунке 17.

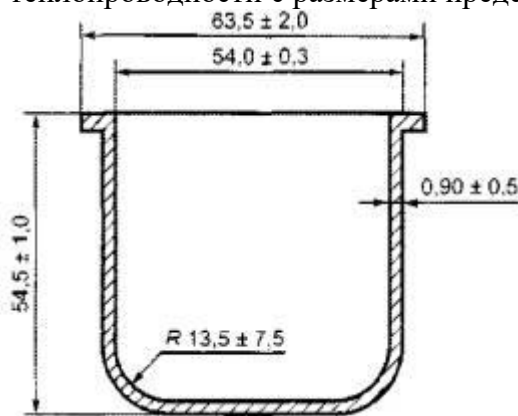


Рисунок 17 - Испытательный тигель

Крышка представляет собой круг из нержавеющей металла с ободком, выступающим вниз примерно на 15,9 мм, со скользящей заслонкой с наклонным фланцем, в который вставлен хомутике термометром для тигля и устройством, которое одновременно открывает заслонку и опускает источник воспламенения.

Ободок должен прилегать к манжете жидкостной бани с зазором не более 0,4 мм и должен быть врезан так, чтобы плотно прижимать крышку к верхней части тигля, когда последний находится в бане. Если данное требование не выполняется, то вертикальное положение тигля в бане должно быть соответствующим образом отрегулировано, например помещением тонкого кольца металла под фланец тигля.

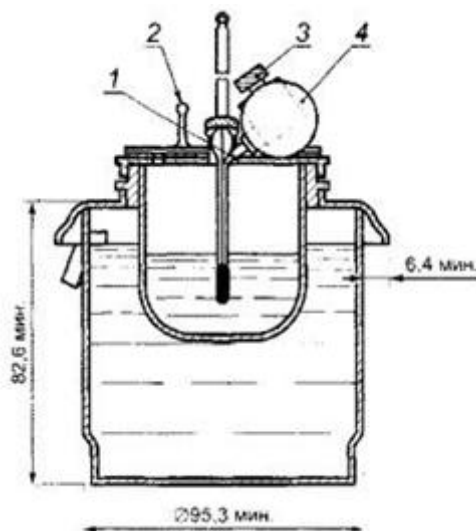
Заслонка должна быть таких размера и формы, чтобы она могла закрывать три отверстия в крышке в закрытом положении и открывать их полностью в открытом положении. Форсунка (сопло) запала должна соответствовать размерам, приведенным в таблице А1.1. Запал должен быть сконструирован и изготовлен так, чтобы при открытии заслонки наконечник опускался примерно на 2 мм (0,08 дюйма) правее по горизонтали от центра среднего отверстия крышки (рисунок 17). Запал устанавливается при этом приблизительно в центре отверстия. Плоскость нижней стороны крышки должна быть посередине наконечника запала, когда он полностью опущен в отверстие.

Фланец для хомута с термометром должен быть расположен под углом, чтобы обеспечивать размещение резервуара термометра по горизонтали приблизительно в центре тигля.

Жидкостная баня должна быть в основной части конструкции изготовлена из латуни, меди или другого некорродирующего металла. Применяют тонкий листовой металл толщиной примерно 0,812 мм (№ 20B&S). При желании, баня может быть обшита теплоизолирующим материалом для облегчения регулирования температуры.

Нагреватель любого типа (электрический, газовый, спиртовой и т.д.), способный поддерживать температуру. Рекомендуется внешний электрообогреватель с трансформатором.

Для электрообогрева может быть использован любой тип подставки. Для спиртовой лампы или газовой горелки, для защиты пламени от потоков воздуха, требуется подставка (если испытания не могут проводиться в помещении без сквозняков).



1 - наконечник горелки; 2 - бусина для регулировки размера пламени; 3 - регулятор величины пламени; 4 - камера для топлива

Рисунок 18 - Сечение жидкостной бани и испытательного тигля (ручная аппаратура)

Проведение испытания (ручной метод). Помещают $(50 \pm 0,5)$ см³ образца в тигель, используя градуированный цилиндр и избегая смачивания тигля над верхним уровнем жидкости. При необходимости и образец, и градуированный цилиндр предварительно охлаждают так, чтобы температура образца при измерении его объема была (27 ± 5) °С или не менее чем на 10 °С ниже ожидаемой температуры вспышки в зависимости от того, какая температура ниже. Важно, чтобы при переносе образца из контейнера в цилиндр и из цилиндра в испытательный тигель температуру образца поддерживали не менее чем на 10 °С ниже ожидаемой температуры вспышки. Разрушают воздушные пузырьки на поверхности образцов, используя кончик ножа или другое подходящее устройство. Протирают внутреннюю поверхность крышки чистой впитывающей тканью, подобной бумаге, затем помещают крышку с устройством для измерения температуры на ободок бани.

Поджигают запал, регулируя его по размеру шаблона (бусины) на крышке. Манипулируют со скользящей заслонкой на крышке таким образом, чтобы ввести запал в паровое пространство тигля и сразу же снова перевести его вверх. Время, затрачиваемое на всю эту операцию, должно быть не более 1 с, при этом введение и подъем пламени запала проводят через равные промежутки времени. Избегают любых рывков при опускании и поднятии запала. Если вспышка наблюдается в начале работы аппарата, прекращают испытание, а результат не учитывают. В этом случае новый образец должен быть дополнительно охлажден до температуры на 10 °С ниже исходной температуры образца.

При использовании запала соблюдают осторожность, так как если пламя погаснет, оно не зажжет образец, а газ, поступивший в паровое пространство, может исказить результат. Поэтому, если пламя преждевременно гаснет, испытание прекращают, а результат не учитывают.

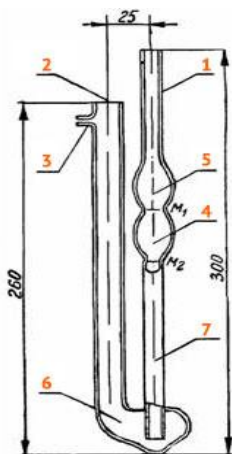
2) Определение вязкости

Устройство и принцип работы вискозиметра ВПЖ-2

Вискозиметр капиллярный ВПЖ-2 - прибор в виде U-образной трубки, колено (1) спаяно с капилляром (7). Измерение вязкости вискозиметром основано на определении времени, за которое определенный объем жидкости истечет через капилляр.

Порядок работы. Для определения времени течения на отводную трубку (3) надевают резиновую трубку. Потом, зажав колено (2) вискозиметр переворачивают и погружают колено (1) в резервуар с жидкостью. Жидкость засасывают (при помощи груши либо насоса) до отметки М₂, при этом в жидкости не должны образовываться пузырьки воздуха.

Рисунок 19 – Вискозиметр ВПЖ-2



В момент, когда жидкость достигает отметки M_2 , прибор вынимают из сосуда и сразу же переворачивают в исходное положение. Снимают с колена (1) лишнюю жидкость и надевают на него резиновую трубку. Затем вискозиметр помещают в термостат таким образом, чтобы расширение (5) находилось ниже чем уровень жидкости в термостате. Выдерживают в термостате больше 15 минут при заданной температуре и потом засасывают жидкость в колено до уровня одной трети расширения (5). Сообщают колено (1) с атмосферой и устанавливают время снижения уровня мениска от отметки M_1 до отметки M_2 . Вязкость определяют по формуле, по среднему времени истечения жидкости (из нескольких измерений).

3) Определение плотности

Ареометр общего назначения АОН-1. Ареометр АОН-1 предназначен для измерения плотности и концентрации веществ в двухкомпонентных растворах различных жидкостей, например: измерение плотности компонентов эмали.

Ареометр АОН-1 представляет собой стеклянную трубку, расширенная нижняя часть которой заполнена балластом - чистой сухой металлической дробью, залитой слоем смолы, сургуча или другого связывающего вещества - с температурой плавления не ниже $+80^{\circ}\text{C}$. Диапазон измерения плотности жидкости составляет от 700 до 1840 кг/м^3 , цена деления шкалы 1 кг/м^3 , высота нижней части прим. 80 мм , диаметр $17\text{-}19 \text{ мм}$, высота верхней части прим. 85 мм , диаметр $5\text{-}6 \text{ мм}$. Ареометры общего назначения АОН-1 выпускаются также в виде набора из 19 предметов.

На верхней (узкой) части ареометра нанесена шкала, градуированная в единицах плотности или в процентах, в зависимости от назначения ареометра.

Чем меньше плотность жидкости, тем глубже погружается в нее ареометр, поэтому верхние деления шкалы соответствуют наименьшей, а нижние - наибольшей плотности. Показания отсчитываются по нижнему мениску.

Проведение испытания. Помещают образец, температура которого соответствует температуре проведения испытания, в чистый цилиндр для ареометра с установившейся температурой, избегая разбрызгивания нефтепродукта и попадания пузырьков воздуха, а также сводя к минимуму испарение компонентов летучих продуктов, имеющих более низкую температуру кипения.

Удаляют пузырьки, собравшиеся на поверхности образца, прикасаясь к ним чистой фильтровальной бумагой.

Помещают цилиндр с образцом в вертикальном положении в месте, где нет циркуляции воздуха и в котором температура окружающей среды в процессе проведения испытания не изменяется более чем на 2°C . Если испытание проводят при температурах, отличающихся от температуры окружающей среды более чем на 2°C , необходимо использовать термостат для исключения чрезмерных изменений температуры.

Погружают ареометр в жидкость и освобождают его, чтобы он пришел в равновесие. Избегают смачивания стержня ареометра на участке выше уровня, на котором он свободно плавает. Наблюдают за формой мениска, когда ареометр в результате надавливания опускается на 1 или 2 мм ниже уровня равновесия, а затем возвращается в исходное равновесное положение. Если форма мениска изменяется, чистят стержень ареометра. Повторяют эти действия до тех пор, пока форма мениска не будет оставаться постоянной.

При испытаниях непрозрачных вязких жидкостей обеспечивают медленное погружение ареометра в жидкость.

При испытаниях прозрачных маловязких жидкостей надавливают на ареометр так, чтобы он погрузился в жидкость приблизительно на два деления, а затем отпускают его.

Верхняя часть стержня ареометра, находящаяся выше уровня жидкости, должна быть сухой, поскольку наличие на ней жидкости влияет на считываемые показания.

Ареометр приводят в медленное вращение так, чтобы он свободно плавал вдали от стенок цилиндра. Следует подождать, пока ареометр примет состояние покоя, а все образовавшиеся пузырьки воздуха выйдут на поверхность. Удаляют пузырьки с поверхности перед считыванием показаний.

Когда ареометр останавливается, свободно плавая вдали от стенок цилиндра, считывают его показание на шкале, округляя последнее до ближайшей $1/5$ деления шкалы.

При испытаниях прозрачных жидкостей записывают показание ареометра в том месте его шкалы, где основная поверхность жидкости пересекает шкалу, располагая уровень глаз несколько ниже уровня жидкости и медленно поднимая его, пока поверхность, сначала видимая как деформированный эллипс, не станет прямой линией, пересекающей шкалу ареометра.

При испытаниях непрозрачных жидкостей снимают показания в том месте шкалы ареометра, до которого поднимается поверхность испытуемого образца, при этом уровень глаз должен находиться несколько выше плоскости поверхности жидкости.

Сразу же после считывания показаний шкалы ареометра осторожно вынимают его из жидкости и перемешивают образец в вертикальном направлении термометром. Записывают значение температуры испытуемого образца, округляя его до $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Если эта температура отличается от температуры, считанной в начале испытаний, более чем на $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, повторяют измерения ареометром, а затем термометром до тех пор, пока температура не станет стабильной в пределах $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Если температура не становится стабильной, помещают цилиндр для ареометра и его содержимое в термостат и последовательно повторяют все действия.

4) Определение показателя преломления

Описание. Принцип действия рефрактометра основан на явлении полного внутреннего отражения при прохождении светом границы раздела двух сред с разными показателями преломления.

Основной измерительной шкалой является шкала показателя преломления. Шкала определения процентного содержания сухих веществ в растворах является справочной (дополнительной), которая конструктивно жестко привязана к основной шкале в соответствии с таблицами ГОСТ 2862-90.

Источником света может служить дневной свет или входящие в комплект осветитель с источником питания, питающегося от сети переменного тока напряжением $(220\pm 22)\text{ В}$, частотой 50-60 Гц.

Для проведения измерений показателя преломления твердых тел применяется иммерсионная жидкость (наносится на измерительную призму, куда устанавливается твердое тело):

- 1-бромнафталин с $n_D = 1,66...$ для вещества с показателем преломления до 1,66;
- для веществ с более высоким показателем - раствор ртутно-йодисто-калиевый с $n_D = 1,72$.

Измерения показателей преломления жидких тел (2-3 капли наносятся на измерительную призму) проводят:

- в проходящем свете – прозрачных жидкостей;
- в отраженном свете – окрашенных и мутных жидкостей.

Конструктивно рефрактометр выполнен и в виде металлического корпуса, на котором закреплены рефрактометрический блок, зеркало подсветки, призмы Амичи, нониус, окуляр.

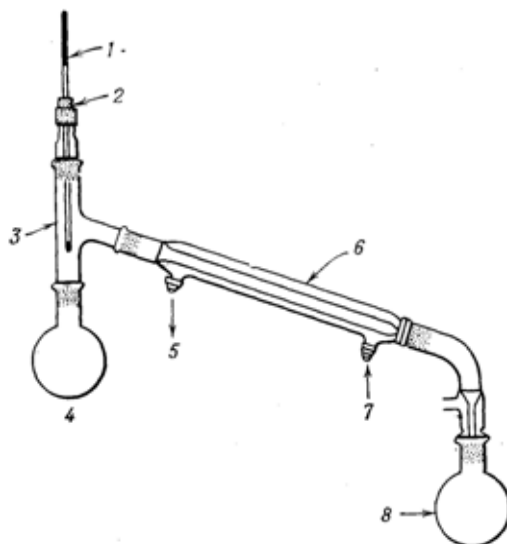
5) Построение кривых разгонки

Кривая разгонки – это график зависимости температуры кипения и объемных долей выкипевшей нефти.

Кривая разгонки позволяет определить качественный состав нефти.

Каждый сорт нефти характеризуется своей собственной кривой разгонки.

Собирают установку для перегонки (рис. 20). Во взвешенную колбу помещают отфильтрованный нефтепродукт и снова взвешивают для определения массы нефтепродукта. В колбу помещают кипелки. При простой перегонке термометр следует помещать так, чтобы верхняя граница ртутного шарика находилась на уровне нижнего края отверстия отводной трубки. После того, как установка для перегонки полностью собрана, подставляют нагревательный прибор. Каждую фракцию отгоняют в отдельный приемник.



1-термометр, 2 – шлиф или резиновая муфта, 3 – насадка Вюрца, 4 – колба Вюрца, 5 – слив охлаждающей воды, 6 – холодильник, 7 – подача охлаждающей воды, 8 – приемник

Рисунок 20 – Установка для перегонки

По окончании перегонки, остывшую колбу взвешивают для определения массы кубового остатка.

г) Обработка результатов

Жидкие продукты крекинга, полученные смешением дистиллята из приемника с продуктом подвергают разгонке. Крекинг-бензин отбирают до 200 °С, затем, отгоняют промежуточную фракцию 200 – 350 °С, которую на промышленной установке направляют в печь глубокого крекинга. Атмосферную разгонку ведут примерно до 250 °С 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 6.

Таблица 6 – Общий материальный баланс

Взято	Выход	
	г	% (масс.)
Сырье.....		100
Всего.....		100
Получено		
Газ.....		
Бензин до 200 °С.....		
Фракция 200 – 350 °С.....		
Крекинг – остаток.....		
Потери.....		
Итого.....		100

Лабораторная работа №8 Получение гидроперекиси этилбензола окислением этилбензола

Цель работы: 1) изучение процесса окисления этилбензола кислородом воздуха в при-

сутствии катализатора (соль, гидроксид металла постоянной и переменной валентности);
2) изучение механизма реакции окисления этилбензола в гидроперекись этилбензола;
3) изучение кинетики процесса окисления этилбензола;
4) изучение влияния факторов на состав продуктов окисления (температура, давление, время).

Реактивы: этилбензол, сжатый воздух, катализатор.

Этилбензол окисляют на установке, схема которой приведена на рис. 1. 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.

Перед началом работы необходимо убедиться в герметичности установки.

Предварительно растворяют 0,05 г гидроокиси натрия в 200 мл этилбензола. Растворение гидроокиси натрия в этилбензоле проводят на установке рис. 2.

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

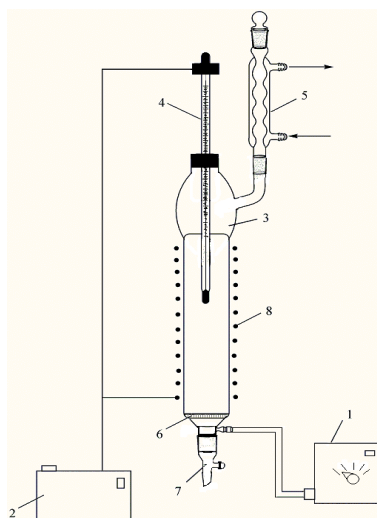


Рис. 1 - Схема установки окисления этилбензола кислородом воздуха

Смесь загружают в реактор. Подают воду в обратный холодильник, включают обогрев реактора. По достижении температуры 80°C и ее стабилизации включают подачу воздуха. Момент включения подачи воздуха принимают за начало опыта.

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

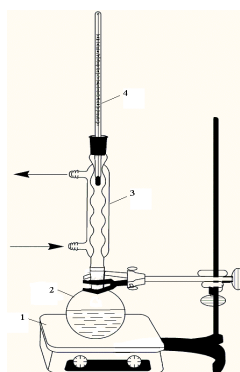
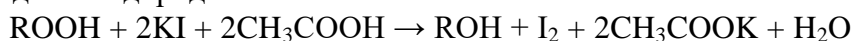
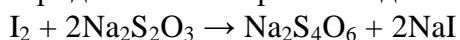


Рис. 2 - Схема установки растворения гидроксида натрия в этилбензоле
Определение содержания гидропероксида этилбензола

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 г. Взвешивание проводят на аналитических весах с точностью 0,0002 г. 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).

Содержание органических гидропероксидных групп X % (масс.) в анализируемой смеси вычисляют по формуле:

$$X = (a - b) \cdot 0,00225K \cdot 100/g$$

где a — объем 0,1 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование навески, мл; b — объем 0,1 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование в холостом опыте, мл; 0,00225 — содержание гидропероксидных групп, соответствующее 1 мл 0,1 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г; K — поправка на 0,1 М раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; g — навеска анализируемого вещества, г.

Из двух параллельных определений находят среднее содержание гидропероксидов в анализируемой смеси.

Лабораторная работа №9 «Полиоксипропилирование ароматических аминов. Манометрическая установка»

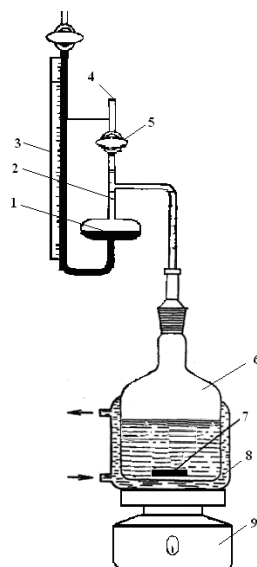
Для изучения реакционной способности первичной и вторичной аминных групп были проведены модельные реакции взаимодействия окиси пропилена с анилином и дифениламином на манометрической установке, изображенной на рисунке 1.1.

Поскольку окись пропилена имеет достаточно высокую упругость пара при температуре реакции, то удобно использовать манометрическую установку для исследования кинетики реакции. При оксиалкилировании ароматических аминов протекание реакции сопровождается существенным изменением парциального давления окиси пропилена, которое легко зафиксировать с помощью манометрического прибора.

Для проведения кинетического эксперимента исходную смесь реагентов помещают в реактор 6, присоединяют к манометрическому прибору 2 и закрывают кран 5. Затем реакционный сосуд замораживают в чашке со смесью ацетона с сухим льдом и вакуумируют прибор через трубку 4 и кран 5.

После размораживания в рубашку реактора 8 подается органический теплоноситель «Термолан» для поддержания строго определенной температуры. Температура процесса поддерживается термостатом MLW U2C. После загрузки исходной смеси в реактор включают магнитную мешалку 9 и начинают отсчет давления в показывающем колене манометра 3 по времени (P_t).

Исходная смесь реагентов представляла собой смесь расчетных количеств ароматического амина и окиси пропилена в мольном соотношении 1:1. Исходную смесь готовили заранее, при этом была спланирована серия экспериментов при разных значениях температуры – 100 °С, 120 °С, 150 °С.

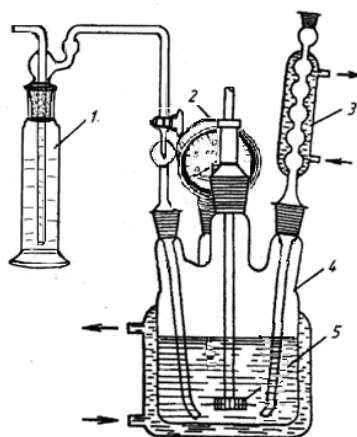


1 – чашечный ртутный манометр, 2 – манометрический прибор, 3 – показывающее колено манометра, 4 – трубка для соединения манометра и реактора с атмосферой, 5 – кран, 6 – реактор, 7 – магнитная мешалка, 8 – рубашка реактора, 9 – мотор магнитной мешалки

Рисунок 1.1 – Установка для исследования кинетики модельных реакций манометрическим способом

Парциальное давление окиси пропилена (P) в области соблюдения закона Генри пропорционально ее концентрации в реакционной массе и равно разности текущего и конечного давления $P_t - P_\infty$. Значение P_∞ может быть замерено непосредственно в ходе эксперимента или в холостом опыте: P_∞ – без низкокипящего исходного реагента – окиси пропилена [116].

Синтез аминных стабилизаторов проводили в лабораторном полупериодическом реакторе, представленном на рисунке 1.2. Реактор представляет собой термостатируемую колбу 1 с мешалкой 5. Его особенностью является непрерывная равномерная подача окиси пропилена в реактор.



1 – дозатор окиси олефина, 2 – манометр, 3 – обратный холодильник, 4 – стеклянный реактор с рубашкой, 5 – мешалка

Рисунок 1.2 – Лабораторная установка получения аминных стабилизаторов

Термостатирование осуществляется с помощью подачи высокотемпературного органического теплоносителя «Термолан» в рубашку реактора из термостата.

При исследовании гетерофазных реакций необходимо интенсивное перемешивание, обеспечивающее проведение процесса в кинетической области. С этой целью использовали быстроходную турбинную мешалку 5.

Так как реакция протекает при температуре выше температуры кипения окиси пропилена, то в реакторе происходит ее испарение. Поэтому реактор снабжен обратным хо-

лодильником 3 для предотвращения уноса реакционной массы в виде паров. Обратный холодильник имеет удлиненный носик для стекания конденсированных паров окиси пропилена непосредственно в объем реакционной массы.

Окись пропилена подается в реактор в жидком состоянии с помощью дозатора, имеющего удлиненный капилляр, опущенный в амин. Для обеспечения непрерывной скорости прикапывания окиси пропилена дозатор соединен с реактором через насадку. Таким образом, давление перед краном постоянно, что обеспечивает постоянную скорость прикапывания при фиксированном положении крана независимо от уровня окиси пропилена в дозаторе.

Для проведения эксперимента в сухой чистый реактор 4 через воронку, вставленную на место дозатора окиси пропилена 1, загружают отмеренное количество амина. Исходное мольное соотношение анилин : окись пропилена составляло 1,2:1; п-аминодифениламин : окись пропилена – 1:1.

Устанавливают дозатор 1 с расчетным количеством окиси пропилена, мешалку 5 с заданным числом оборотов при использовании реактора, подачу воды в обратный холодильник 3 и обогрев реактора. По достижении в реакторе 4 температуры 100 °С осуществляют подачу окиси пропилена, принимают за начало опыта.

После истечения срока прикапывания окиси пропилена продолжают интенсивное перемешивание реакционной массы мешалкой 5 для полного превращения окиси пропилена. Контроль степени превращения окиси пропилена осуществляется манометром 2. Установление постоянного минимального значения избыточного давления на манометре свидетельствует о прекращении реакции. Состав реакционной смеси определяли хроматографически. Остаточную окись пропилена удалили под вакуумом -0,6 кгс/см² при температуре 100 °С. Вакуум создавали подключением к установке вакуумного насоса.

Затем в реактор загружают навеску катализатора – металлический калий – и ведут перемешивание реакционной массы в течение 30 минут при температуре 100 °С. Калий загружают в мольном соотношении 1:1 в расчете на монооксипропилированный амин.

Затем в дозатор 1 заливают расчетное количество окиси пропилена. Мольное соотношение ароматический амин : окись пропилена варьировалось в диапазоне от 1:2 до 1:4. После окончания подачи окиси пропилена в реактор перемешивание реакционной массы проводят в течении 30 минут для полного превращения окиси пропилена.

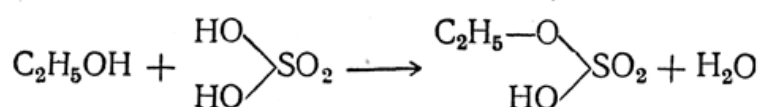
После завершения опыта выключают турбинную мешалку 5, обратный холодильник 3 и обогрев реактора. Реакционную массу охлаждают до температуры 60 °С и выгружают из реактора 4.

Из реакционной массы отгоняют непревращенные окись пропилена и анилин на установке вакуумной перегонки.

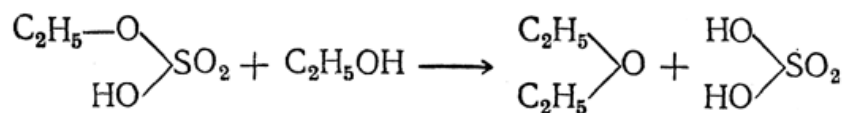
Оксипропилированные ароматические амины подвергают нейтрализации уксусной кислотой. Затем нейтрализованные окиспропилированные амины отмывают пятикратным избытком дистиллированной воды от образовавшихся в процессе нейтрализации солей калия. Реакционную массу от воды осушают в вакуумном шкафу.

Лабораторная работа №10 Получение трет-бутиловых эфиров

Классическим способом получения простых эфиров является действие на спирты серной кислоты. При этом, например, из этилового спирта сначала получается этилсерная, или серновинная, кислота (Вильямсон):

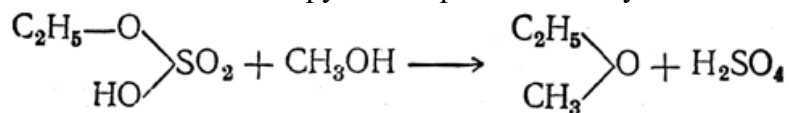


которая при нагревании с избытком спирта образует простой эфир, причем выделяется молекула серной кислоты:

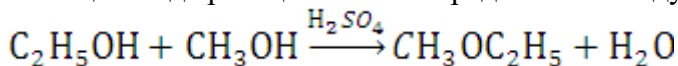


Таким образом, серная кислота в конце процесса оказывается неизменной и может снова войти в реакцию со спиртом, т. е. она играет роль катализатора.

Во второй фазе реакции можно взять другой спирт. Тогда получается смешанный эфир:



В общем виде реакцию можно представить следующим образом:



Цель работы: получить этил-трет-бутиловый эфир путём взаимодействия этилового спирта с триметилкарбинолом, определить выход и чистоту продукта. Составить материальный баланс. Определить октановое число полученного эфира.

Реактивы: этиловый спирт, триметилкарбинол, серная кислота, гидроксида натрия, насыщенный раствор хлористого кальция, безводный хлористый кальций.

Оборудование: электроплитка, баня песчаная, термометр, насадка Дина-Старка, обратный холодильник, прямой холодильник, круглодонная колба, насадка, алонж, приемники, делительная воронка, дефлегматор.

Проведение опыта:

Этил-трет-бутиловый эфир получают на лабораторной установке, схема которой приведена на рисунке 1. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, устанавливают ловушку Дина-Старка, обратный холодильник и наливают этиловый спирт и ТМК.

Далее, осторожно, при перемешивании добавляют концентрированную серную кислоту, вносят «кипелки» и смесь осторожно кипятят.

Нагревание прекращают, когда количество воды в ловушке перестанет увеличиваться и будет примерно равно расчетному значению, определенного предварительно по уравнению реакции.

К содержимому колбы при охлаждении и перемешивании приливают 3 н раствор гидроксида натрия, переносят в делительную воронку и промывают до щелочной реакции промывных вод. После добавляют 15 мл воды и 12 мл насыщенного раствора хлористого кальция и промывают до нейтральной реакции по лакмусу.

Полученный продукт сушат безводным хлоридом кальция. Реакционную массу, после отмытки переносят в перегонную колбу с высоким дефлегматором, фильтруя ее через бумажный складчатый фильтр. Далее ведут перегонку, отбирая фракцию, кипящую до 75 °С.

По окончании перегонки снимают показатель преломления, определяют октановое число, считают выход и составляют материальный баланс процесса.

Оформление результатов

1. Перед началом эксперимента необходимо записать все возможные протекающие реакции (целевые и побочные).
2. По уравнению целевой реакции рассчитать количество загружаемых реактивов.

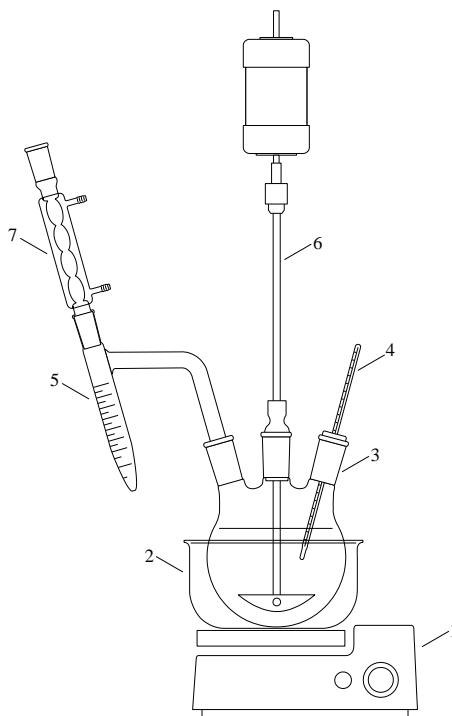


Рисунок 1. Схема лабораторной установки:

- 1 – электроплитка, 2 – баня, 3 – круглодонная колба, 4 – термометр, 5 – насадка Дина-Старка, 6 – мешалка, 7 – холодильник

3. Заполнить следующую таблицу:

Компонент	Молекулярная масса	Температура кипения, $T_{\text{кип}}$	Показатель преломления, n_4^{20}	Плотность, ρ_4^{20}	Масса, гр

4. Составить материальный баланс опыта (табл.1), определить конверсию изоамилового спирта и выход целевого эфира на загруженный и прореагировавший спирт.

Таблица 1 – Материальный баланс опыта

Взято	г	% масс.	Получено	г	% масс.
Этанол ТМК			Катализат, в том числе: этил-трет-бутиловый эфир; ТМК; этанол; вода и т.д. Потери		
Всего:			Всего:		

Критерии оценки:

Студент должен выполнить девять работ лабораторных работ:

5 семестр:

- максимально 4 баллов – за полный, развернутый ответ на поставленные вопросы при защите отчета;

- минимально 2 балла – за неполный ответ с допущением грубых ошибок при определении сущности раскрываемых понятий, теорий, явлений.

6 семестр:

- максимально 5 баллов – за полный, развернутый ответ на поставленные вопросы при защите отчета;

- минимально 3 балла – за неполный ответ с допущением грубых ошибок при определении сущности раскрываемых понятий, теорий, явлений.

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

Комплект вопросов для круглых столов
по дисциплине Б1.В.ДВ.02.01 Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза

Круглый стол №1 «Сырье для процессов основного органического и нефтехимического синтеза»

Парафины, их свойства и источники. Методы и технология выделения парафинов из газов и нефтяных фракций. Применение низших и высших парафинов.

Олефины, их свойства, применение. Методы получения олефинов. Теоретические и технологические основы процесса пиролиза прямогонного бензина. Принципиальная технологическая схема процесса.

Ароматические углеводороды, их свойства, применение. Источники ароматических углеводородов. Теоретические и технологические основы процесса гидродеалкилирования фракции С6-С8 пиролиза прямогонного бензина. Принципиальная технологическая схема процесса.

Синтез-газ как альтернатива нефти. Промышленные методы получения синтез-газа. Синтез углеводородов по Фишеру-Тропшу. Химия и теоретические основы процесса. Технология процесса.

Круглый стол №2 «Процессы алкилирования»

С-алкилирование ароматических углеводородов олефинами. Применение алкилбензолов. Теоретические и технологические основы процесса алкилирования бензола этиленом. Принципиальная технологическая схема процесса.

О-алкилирование спиртов олефинами. Области применения простых эфиров. Теоретические и технологические основы процесса алкилирования метанола изобутиленом. Принципиальная технологическая схема процесса.

Круглый стол №3 «Процессы гидратации-дегидратации»

Гидратация олефинов. Теоретические и технологические основы процесса гидратации бутилен-изобутиленсодержащей фракции. Назначение процесса. Принципиальная технологическая схема процесса.

Дегидратация спиртов. Теоретические и технологические основы процесса дегидратации триметилкарбинола. Принципиальная технологическая схема процесса.

Гидратация окисей олефинов. Применение гликолей. Теоретические и технологические основы процесса гидратации окиси этилена. Принципиальная технологическая схема процесса.

Критерии оценки:

За участие в одном круглом столе:

5 семестр:

Максимально 20 баллов - за полный, развернутый ответ на поставленные вопросы в ходе

обсуждения;

Минимально 12 балла - за неполный ответ с допущением грубых ошибок при определении сущности раскрываемых понятий, теорий, явлений.

6 семестр:

Максимально 15 баллов - за полный, развернутый ответ на поставленные вопросы в ходе обсуждения;

Минимально 9 балла - за неполный ответ с допущением грубых ошибок при определении сущности раскрываемых понятий, теорий, явлений.