

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

«03» 05 2023 г.

**ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ**

по дисциплине (модулю)

**Б1.В.ДВ.03.01 Катализ и катализаторы в нефтепереработке**

(наименование дисциплины)

**18.03.01 «Химическая технология»**

(код и наименование направления подготовки)

**«Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов»**

(профиль подготовки)

бакалавр

квалификация


заочная

форма обучения

Нижнекамск 2023

Составитель ФОС:

старший преподаватель кафедры НХС  
(должность)

  
(подпись)

Г.Р. Хуснутдинова

ФОС рассмотрен и одобрен на заседании кафедры Нефтехимического синтеза,  
протокол от 12.04.2023 г. № 8

Зав. кафедрой

  
(подпись)

Р.З.Агзамов

Эксперт:

Ответственный за ООП, разработчик УП

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

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

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

**Компетенция:**

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

**Индикаторы достижения компетенции:**

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

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

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

<b>Индикаторы достижения компетенции</b>	<b>Этапы формирования в процессе освоения дисциплины</b>				<b>Наименование оценочного средства</b>
	<b>Лекции</b>	<b>Практические занятия, лабораторный практикум</b>	<b>Лабораторные занятия</b>	<b>Курсовой проект (работа)</b>	
ПК-1.1	Темы 1-18	Не предусмотрены	Темы 1-18	Не предусмотрены	Лабораторные работы, коллоквиумы, контрольные работы, зачет с оценкой, экзамен
ПК-1.2	Темы 1-18	Не предусмотрены	Темы 1-18	Не предусмотрены	
ПК-1.3	Темы 1-18	Не предусмотрены	Темы 1-18	Не предусмотрены	

**Перечень оценочных средств по дисциплине (модулю)  
для заочной (7 семестр) формы обучения**

<b>Оценочные средства</b>	<b>Кол-во</b>	<b>Min, баллов</b>	<b>Max, баллов</b>
<i>Лабораторная работа</i>	<i>4</i>	<i>6</i>	<i>10</i>
<i>Контрольная работа</i>	<i>1</i>	<i>12</i>	<i>20</i>
<i>Экзамен</i>	<i>1</i>	<i>24</i>	<i>40</i>
<i>Итого:</i>		<i>60</i>	<i>100</i>

**Краткая характеристика оценочных средства**

<b>№ п/п</b>	<b>Наименование оценочного средства</b>	<b>Краткая характеристика оценочного средства</b>	<b>Представление оценочного средства в фонде</b>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
1.	Лабораторная работа	Это вид учебной работы, целью которой является изучение (исследование, измерение) характеристик лабораторного объекта. Цель лабораторных занятий: освоение изучаемой учебной дисциплины; приобретение навыков практического применения знаний учебной дисциплины (дисциплин) с использованием технических средств и (или) оборудования	Темы лабораторных работ, контрольные вопросы по теме лабораторной работы, вопросы к коллоквиуму
2.	Контрольная работа	Средство проверки умений применять полученные знания для решения задач определенного типа по теме или разделу	Комплект контрольных заданий по вариантам

### ***Шкала оценивания***

<b>Цифровое выражение</b>	<b>Выражение в баллах:</b>	<b>Словесное выражение</b>	<b>Критерии оценки индикаторов достижения при форме контроля:</b>
			<b>экзамен</b>
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

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

Факультет технологический  
Кафедра НХС

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

Профиль/специализация: «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов»  
(наименование)

Семестр 7 (заочная)

**Вопросы для подготовки к экзамену**  
по дисциплине Б1.В.ДВ.03.01 Катализ и катализаторы в нефтепереработке  
(наименование дисциплины)

1. Понятие о катализе и катализаторах;
  2. Гомогенные и гетерогенные системы;
  3. Интенсивность и активность катализатора;
  4. Селективность катализатора;
  5. Требования, предъявляемые к катализатору (состав катализатора, примесей; частота катализатора; механические свойства катализатора; механические характеристики; требования к термической стабильности; требования к размерам гранул и форме гранул катализатора; теплопроводность катализатора; срок службы катализатора);
  6. Текстульные характеристики катализатора (величина поверхности, объём пор, форма и размер пор, распределение пор по размерам);
  7. Методы приготовления гетерогенных катализаторов;
  8. Производство осаждённых катализаторов (достоинства метода, недостатки метода, общая схема получения);
  9. Получение силикагеля – носителя катализаторов;
  10. Производство активного оксида алюминия;
  11. Цеолиты, типы цеолитов, классификация цеолитов, промышленные способы их получения;
  12. Получение катализаторов нанесением активного компонента на носитель;
  13. Методы приготовления катализаторов основанные на механическом смешении компонентов, сухой и мокрый метод смешения;
  14. Методы приготовления плавящихся и скелетных каталитических систем;
- Понятие о катализе и катализаторах.
15. Каталитические яды. Отравление катализаторов.
  16. Производство катализаторов крекинга.
  17. Катализаторы гидроочистки нефтяных фракций.
  18. Катализаторы гидрирования и дегидрирования.
  19. Катализаторы для производства синтез-газа. Производство алюмоникелевого катализатора.
  20. Катализаторы окисления. Производство серебряного катализатора.
  21. Катализаторы риформинга углеводородов. Технология приготовления катализатора риформинга.
  22. Охрана труда и техника безопасности работы на катализаторных фабриках.
  23. Оборудование катализаторных производств. Реакторы для жидкофазных процессов.
  24. Оборудование катализаторных производств. Аппараты для сгущения и разделения суспензий.
  25. Оборудование катализаторных производств. Оборудование для сушки и термообработки.
  26. Оборудование катализаторных производств. Машины для проведения механических процессов.
  27. Катализ органометаллосилоксанами и их производство.
  28. Методы исследования катализаторов. Исследование структуры.

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

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

Факультет технологический  
Кафедра НХС

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

Профиль/специализация: «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов»  
(наименование)

Семестр 7 (заочная)

Учебным планом по направлению подготовки 18.03.01 –Химическая технология для обучающихся предусмотрено проведение лабораторных занятий по дисциплине Б1.В.ДВ.03.01 Катализ и катализаторы в нефтепереработке.

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

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

**Комплект лабораторных работ**  
по дисциплине Б1.В.ДВ.03.01 Катализ и катализаторы в нефтепереработке  
(наименование дисциплины)

**Семестр: 7 (заочная)**

**Лабораторная работа № 1**

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА**

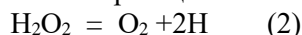
*Цель работы:* определить скорость разложения перекиси водорода заданной концентрации в присутствии гомогенного и гетерогенного катализатора.

*Краткая теория*

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



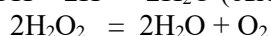
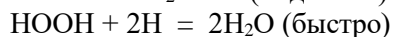
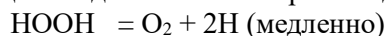
Реже только под действием некоторых сильных окислителей перекись водорода проявляет свойства восстановителя согласно уравнению реакции:



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

Распад по схеме (1) идёт со значительной скоростью в присутствии веществ, способных окисляться выделяющимся кислородом. Ускоряющее действие на разложение перекиси водорода оказывают также твердые катализаторы (стекло, многие металлы, в частности платина, соли и окислы металлов, уголь и т.п.). На течение каталитической реакции разложения перекиси водорода влияют состояние поверхности катализатора, pH среды и каталитические яды. Сильными ядами при разложении перекиси водорода на платине являются: Cs, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, I<sub>2</sub>, P, CO, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.

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



Суммарная скорость реакции определяется первой стадией, и поэтому реакция идёт по

первому порядку. Предполагается, что стадия адсорбции – десорбции происходит весьма быстро и не лимитирует процесс. Скорость разложения перекиси водорода в значительной степени зависит от концентрации раствора. Это обусловлено каталитическим действием воды.

#### *Экспериментальная часть*

**Реактивы:** перекись водорода 30%; калий марганцовокислый (перманганат); уголь марки БАУ; окись меди (II); окись цинка; дистиллированная вода.

**Приборы:** бюретка газовая; колбы конические, вместимостью 100 см<sup>3</sup>; цилиндры мерные, вместимостью 50 см<sup>3</sup>; пипетки градуированные, вместимостью 1, 2, 5 и 10 см<sup>3</sup>; секундомер; термометр стеклянный лабораторный с диапазоном измерения от 0 °С до 100 °С, цена деления 1 °С.

#### *Проведение эксперимента.*

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

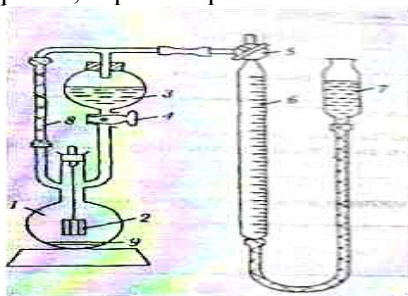


Рисунок 1 – Установка каталитического разложения перекиси водорода

1 – реакционный сосуд; 2 – образец катализатора; 3 – сосуд для раствора перекиси; 4 – проходной кран; 5 – трехходовой кран; 6 – газовая бюретка;

7 – уравнивательная склянка; 8 – соединительная трубка; 9 – магнитная мешалка

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

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

Для приготовления исследуемого раствора отмеряют пипеткой или микробюреткой заданный преподавателем объем исходного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и разбавляют дистиллированной водой, добавляют раствор  $\text{KMnO}_4$  в заданном преподавателем объеме и закрывают крышкой. После тщательно перемешивают и отбирают для анализа градуированной пипеткой 10 мл приготовленного раствора.

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

В момент ввода  $\text{KMnO}_4$  включаем секундомер. Значение объема выделяющегося кислорода следует регистрировать постоянно вместе со временем, начиная с ввода  $\text{KMnO}_4$  в реактор. В ходе 1 опыта делают 15-20 замеров. Опыт следует заканчивать, когда объем выделившегося кислорода составит более 70-75% от общего объема, который может выделяться при полном разложении перекиси.

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

3-я серия опытов. Третья серия опытов проводится аналогично первой, к гомогенному



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

#### Обработка экспериментальных данных

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

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

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

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

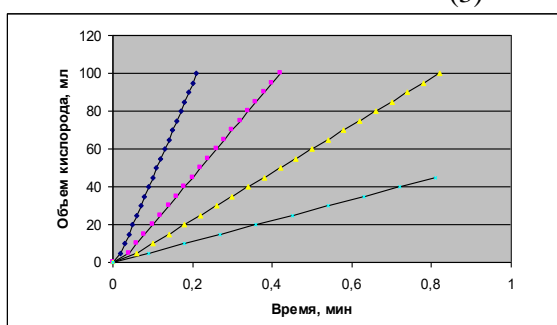


Рисунок 2 – График зависимости выделившегося объема кислорода (мл) от времени (мин)

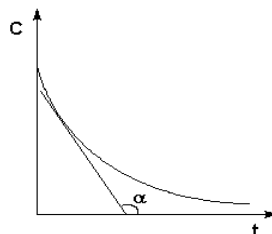


Рисунок 3 – График зависимости концентрации от времени для определения эффективной скорости реакции

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

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

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

#### Статистическая обработка результатов эксперимента

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

Рассчитать среднеарифметическое значение результатов эксперимента:

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

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

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

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

Рассчитать стандартное отклонение единичного результата от среднеарифметического значения:

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

$$C = \bar{C} \pm s_c * t_{p,n}$$

Рассчитать доверительный интервал определяемой величины:

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

вероятностью Р.

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

	$t_{p,n}$								
$P$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$	$n=9$	$n=10$
0,90	6,31	2,92	2,35	2,13	2,01	1,87	1,89	1,83	1,81
0,95	12,7	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,31	2,26	2,23

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

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

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

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

## Лабораторная работа № 2

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

#### Цели работы:

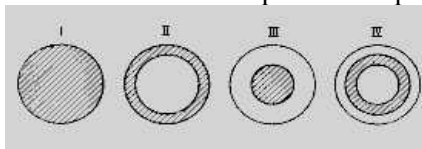
1. изучить методику получения комплексного молибденового катализатора;
2. проверить принципиальную возможность извлечения растворенного молибдена сорбцией его активированным углем из растворов, полученных растворением порошкообразного металлического молибдена в воде, содержащей перекись водорода;
3.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

#### Краткая теория

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

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

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



#### Рисунок 4 – Распределение активного компонента по грануле катализатора

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

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

Катализаторы, полученные способом пропитки, высокодисперсны только при малом содержании активного компонента. К достоинствам пропиточного метода следует отнести его простоту и доступность исходных веществ, в основном нитратов и карбонатов. Однако следует указать и ряд недостатков: ограничения по концентрации активного компонента, обусловленные растворимостью исходного вещества и объемом пор носителя; возможность неравномерного распределения активного компонента по сечению гранулы вследствие выноса в процессе сушки части раствора на периферию зерна и т.д.

От указанных недостатков свободны сорбционные методы благодаря образованию химической связи между адсорбируемым веществом и функциональными группами носителя. Ограничения метода связаны, прежде всего, с недостаточным ассортиментом соединений, обладающих необходимой растворимостью и способных осаждаться на поверхности носителей.

#### *Экспериментальная часть*

*Реактивы:* перекись водорода 30%; изопропиловый спирт; молибден; гидроксид натрия; соляная кислота; сульфат гидразина; серная кислота; N – фенилантраниловая кислота готовят растворением 0,20 гр препарата в 100 см<sup>3</sup> раствора углекислого натрия; аммоний метаванадат (ванадиевокислый мета); таблетки активированного угля; вода дистиллированная; калий двуххромовокислый (дихромат калия).

*Приборы:* колбы конические, вместимостью 100 см<sup>3</sup>; цилиндры мерные, вместимостью 50 см<sup>3</sup>; пипетки градуированные, вместимостью 1, 2, 5 и 10 см<sup>3</sup>; бюретка; весы лабораторные специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г; секундомер; плитка электрическая; баня водяная; термометр стеклянный лабораторный с диапазоном измерения от 0 °С до 100 °С, цена деления 1 °С; капельница.

#### *Приготовление вспомогательных реактивов*

Приготовление раствора метаванадата аммония с молярной концентрацией  $C(\text{NH}_4\text{VO}_3)=0,01$  моль/дм<sup>3</sup>; 0,025 моль/дм<sup>3</sup> Готовят разбавлением раствора с молярной концентрацией  $C(\text{NH}_4\text{VO}_3)=0,01$  моль/дм<sup>3</sup>: в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> пипеткой вносят 10 см<sup>3</sup> или 25 см<sup>3</sup> крепкого раствора, соответственно, приливают при перемешивании 15 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты ( $\rho_{20^\circ\text{C}}=1,83$  г/см<sup>3</sup>), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Приготовление раствора N-фенилантраниловой кислоты (0,10±0,01) г N-фенилантраниловой кислоты растворяют в 50 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией  $C(\text{NaOH})=0,1$  моль/дм<sup>3</sup> при нагревании и перемешивании, затем полученный раствор разбавляют дистиллированной водой до 100 см<sup>3</sup>.

Приготовление раствора соляной кислоты  $C(\text{HCl})=2,0$  моль/дм<sup>3</sup> 86 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты ( $\rho_{20^\circ\text{C}}=1,18$  г/см<sup>3</sup>), осторожно, при перемешивании вливают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> с 300 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, после охлаждения доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

Приготовление раствора серной кислоты  $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=16$  моль/дм<sup>3</sup> 229 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты ( $\rho_{20^\circ\text{C}}=1,83$  г/см<sup>3</sup>) осторожно, небольшими порциями, перемешивая, вливают в фарфоровую кружку с 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. После охлаждения до комнатной температуры, раствор количественно переводят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают.

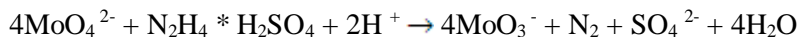
Приготовление раствора сульфата гидразина с массовой долей около 1,0% Растворяют (1,0±0,1) г сульфата гидразина в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор применяют свежеприготовленным.

#### *Проведение эксперимента*

1-ая серия опытов. Для приготовления рабочего раствора в стакан на 50 мл отмерить 35,8 мл изопропилового спирта и 3,2 мл перекиси водорода. На аналитических весах отмерить навеску Мо в количестве 0,05 гр и добавить к раствору. Полученный раствор перемешивать в течении 15 минут до перехода от светло-черного оттенка до светло-зеленого. По истечению 15 минут

отобрать пробу по 0,5 мл в 3 маленькие колбы туда же поместить по 10 мл гидроксида натрия (1,0 моль/дм<sup>3</sup>). Приготовленные колбы поместить на плитку и нагревать в течение 10 минут, далее охладить их таким же образом в течение 10 минут. После проведения данных операций в каждую колбу отобрать по 25 мл соляной кислоты (2 моль/дм<sup>3</sup>) и по 5 мл сульфата гидрозина (1%). Далее полученную смесь в колбах таким же образом нагревать в течение 10 минут на водяной бане. После охлаждения в каждую колбу добавить по 20 мл раствора серной кислоты (16 моль/дм<sup>3</sup>).

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



2-ая серия опытов. По истечению 45 минут из рабочего раствора отобрать пробу по 0,5 мл в две маленькие колбы туда же поместить по 10 мл гидроксида натрия (1,0 моль/дм<sup>3</sup>). Методику по определению растворенного и общего молибдена провести таким же образом, как и в первой серии опытов. Результаты титрования по двум сериям опытов свести в таблицу.

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

#### *Обработка экспериментальных данных*

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

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

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

где  $V_p$ ,  $V_x$  – объемы раствора метаванадата аммония, пошедшие на титрование в рабочем и холостом опытах, соответственно, см<sup>3</sup>;

$C$  – молярная концентрация раствора метаванадата аммония, моль/дм<sup>3</sup>;

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

96 – молярная масса эквивалента молибдена, г/моль;

$m$  – масса пробы, взятая на анализ, гр.

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

#### *Статистическая обработка результатов эксперимента*

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

1. Рассчитать среднеарифметическое значение результатов эксперимента:  $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$ , где  $n$  – число экспериментов.

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

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

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

5. Рассчитать стандартное отклонение единичного результата от среднеарифметического значения:

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

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

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

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

### Лабораторная работа № 3

#### ПРИГОТОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА МЕТОДОМ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ И ПРОВЕРКА ЕГО АКТИВНОСТИ

Цели работы:

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

#### Краткая теория

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

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

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

$$\frac{dG_n}{v \cdot d\tau} = k \Delta C \text{ или } - \frac{dG}{v \cdot d\tau} k \Delta C \quad (1)$$

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

Оценку энергии активности катализатора можно производить из разности скоростей химической реакции в присутствии катализатора и без него, данную зависимость можно увидеть по формуле (2). При этом учитывают долю объема реакционного пространства занимаемого катализатором и доступного для реагентов.

$$A = v_{\text{кат}} - v_{\text{некат}} * (1 - V_{\text{кат}}) \quad (2)$$

где  $v_{\text{кат}}$  — скорость каталитической реакции;  $v_{\text{некат}}$  — скорость некаталитической реакции;  $V_{\text{кат}}$  — объём реакционного пространства, который занимает катализатор.

#### Экспериментальная часть

**Реактивы:** спирт этиловый ректификованный технический; гидроперекись этилбензола; молибден; гидроксид натрия; соляная кислота; сульфат гидразина; серная кислота; N – фенилантраниловая кислота готовят растворением 0,20 гр препарата в 100 см<sup>3</sup> раствора углекислого натрия; аммоний метаванадат (ванадиевокислый мета); вода дистиллированная; кислота уксусная ледяная; калия йодид; крахмал растворимый; натрий серноватисто – кислый (тиосульфат натрия) 5-водный; натрий хлористый (хлорид натрия); магний хлористый (хлорид магния); калия гидроксид; метиловый оранжевый; бромкрезоловый зеленый; метиловый красный; н-гексан.

**Приборы:** колбы конические, вместимостью 100 см<sup>3</sup>; цилиндры мерные, вместимостью 50 см<sup>3</sup>; пипетки градуированные, вместимостью 1, 2, 5 и 10 см<sup>3</sup>; бюретка; весы лабораторные специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г, секундомер; делительная воронка; плитка электрическая; баня водяная; секундомер; делительная воронка; капельница; термометр стеклянный лабораторный с диапазоном измерения от 0 °С до 100 °С, цена



деления 1 °С.

#### *Приготовление вспомогательных реактивов*

Приготовление раствора метаванадата аммония с молярной концентрацией  $C(\text{NH}_4\text{VO}_3)=0,01$  моль/дм<sup>3</sup>; 0,025 моль/дм<sup>3</sup> Готовят разбавлением раствора с молярной концентрацией  $C(\text{NH}_4\text{VO}_3)=0,01$  моль/дм<sup>3</sup>: в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> пипеткой вносят 10 см<sup>3</sup> или 25 см<sup>3</sup> крепкого раствора, соответственно, приливают при перемешивании 15 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты ( $\rho_{20^\circ\text{C}}=1,83$  г/см<sup>3</sup>), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Приготовление раствора N-фенилантраниловой кислоты (0,10±0,01) г N-фенилантраниловой кислоты растворяют в 50 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией  $C(\text{NaOH})=0,1$  моль/дм<sup>3</sup> при нагревании и перемешивании, затем полученный раствор разбавляют дистиллированной водой до 100 см<sup>3</sup>.

Приготовление раствора соляной кислоты  $C(\text{HCl})=2,0$  моль/дм<sup>3</sup> 86 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты ( $\rho_{20^\circ\text{C}}=1,18$  г/см<sup>3</sup>), осторожно, при перемешивании вливают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> с 300 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, после охлаждения доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

Приготовление раствора серной кислоты  $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=16$  моль/дм<sup>3</sup> 229 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты ( $\rho_{20^\circ\text{C}}=1,83$  г/см<sup>3</sup>) осторожно, небольшими порциями, перемешивая, вливают в фарфоровую кружку с 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. После охлаждения до комнатной температуры, раствор количественно переводят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Приготовление раствора сульфата гидразина с массовой долей около 1,0% Растворяют (1,0±0,1) г сульфата гидразина в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор применяют свежеприготовленным.

Приготовление раствора йодида калия с массовой долей 50% (25,0±0,1) г йодида калия растворяют в 25 см<sup>3</sup> свежепрокипяченной дистиллированной воды и помещают в склянку из темного стекла. Раствор следует применять свежеприготовленным.

Приготовление растворов тиосульфата натрия с концентрацией  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> и 0,01 моль/дм<sup>3</sup> Для приготовления раствора тиосульфата натрия с концентрацией  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> методом разбавления в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят пипеткой 50 см<sup>3</sup> раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Для приготовления раствора тиосульфата натрия с концентрацией  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0,01$  моль/дм<sup>3</sup> в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят пипеткой 10 см<sup>3</sup> раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Приготовление раствора гидроксида калия с молярной концентрацией  $C(\text{KOH})=0,5$  моль/дм<sup>3</sup> (28,0 ±0,1) г гидроксида калия растворяют в воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1000 см<sup>3</sup>.

#### *Проведение эксперимента*

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

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

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

Полученный образец комплексного молибденового катализатора и раствора укрепленного оксидата необходимо проверить в реакции эпексидирования октена-1 гидроперексидом

этилбензола, содержащимся в укрепленном оксидате. Опыт проводится в термостатированном реакторе, объемом 30 мл, оборудованном обратным холодильником, термометром, магнитной мешалкой и пробоотборником. Температура в реакторе поддерживается равной  $96,5^{\circ}\text{C}$  с точностью  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  с помощью термостата.

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

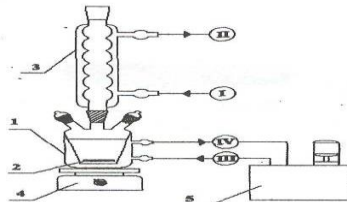


Рисунок Установка синтеза комплексного молибденового катализатора

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

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

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

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

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

#### Методика «Выполнения измерений концентрации пероксидных соединений»

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

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

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

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

взбалтывают 9-10 раз и сливают промывную воду в ту же колбу. К содержимому колбы прибавляют (5-6) капель смешанного индикатора или метилового оранжевого и титруют избыток соляной кислоты раствором гидроксида калия с молярной концентрацией  $C(\text{KOH})=0,5$  моль/дм<sup>3</sup> до перехода окраски раствора от фиолетово-красной в зеленую, при титровании по смешанному индикатору, или от красной в желтую, при титровании по метиловому оранжевому. Параллельно проводят контрольный опыт с теми же реактивами, но без анализируемой пробы, в полном соответствии с рабочим опытом.

#### *Обработка экспериментальных данных*

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

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

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

где  $V_p, V_x$  – объемы раствора метаванадата аммония, пошедшие на титрование в рабочем и холостом опытах, соответственно, см<sup>3</sup>;

$C$  – молярная концентрация раствора метаванадата аммония, моль/дм<sup>3</sup>;

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

96 – молярная масса эквивалента молибдена, г/моль;

$m$  – масса пробы, взятая на анализ, гр.

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

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

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

где  $V_p, V_x$  – объемы раствора тиосульфата натрия, пошедшие на титрование в рабочем и контрольном опытах, соответственно, см<sup>3</sup>;

$C$  – молярная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм<sup>3</sup>;

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

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

$m$  – масса пробы, взятая на анализ, гр. При отборе пробы на анализ по объему, масса пробы равна  $V_{пр} * \rho$ , где  $V_{пр}$  – объем пробы, см<sup>3</sup> и  $\rho$  – плотность анализируемой пробы при 200С, гр/см<sup>3</sup>.

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

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

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

где  $V_p, V_x$  – объемы раствора гидроксида калия, пошедшие на титрование в рабочем и контрольном опытах, соответственно, см<sup>3</sup>;

$C$  – молярная концентрация раствора гидроксида калия, моль/дм<sup>3</sup>;

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

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

$V$  – объем пробы, взятый на анализ, см<sup>3</sup>;

$\rho$  – плотность пробы при 20 0С, гр/см<sup>3</sup>.

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

#### *Статистическая обработка результатов эксперимента*

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

1. Рассчитать среднеарифметическое значение результатов эксперимента:  $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$ , где  $n$  – число экспериментов.

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

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



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

5. Рассчитать стандартное отклонение единичного результата от среднеарифметического значения:

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

6. Рассчитать доверительный интервал определяемой величины:  $x = \bar{x} \pm S_{\bar{x}} * t_{p,n}$   
где  $t_{p,n}$  - коэффициент Стьюдента. Его значение находят из таблицы, задаваясь доверительной вероятностью Р.

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

#### **Лабораторная работа № 4** **ИНГИБИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ И ИОННОЙ РЕАКЦИЙ** **НА ПРИМЕРЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА**

*Цели работы:*

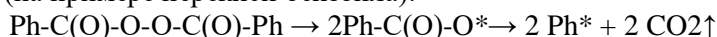
1. изучить кинетику радикальной и ионной полимеризации стирола;
2. изучить влияние различных аминных ингибиторов на процесс полимеризации стирола;
3. объяснить основные особенности радикальной и ионной реакций полимеризации стирола.

##### *Краткая теория*

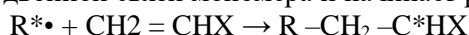
Стирол является одним из важнейших вспомогательных мономеров, применяемых в промышленности синтетического каучука. Он входит в состав бутадиен-стирольных каучуков и термоэластопластов, а также находит широкое применение в промышленности пластмасс и ряде других областей промышленности. Производство полистирола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

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

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



Инициаторы радикальной полимеризации обычно не отличаются селективным действием по отношению к разным мономерам, поэтому выбор инициатора чаще всего обуславливается температурой, при которой в каждом конкретном случае может быть достигнута желаемая скорость генерирования свободных радикалов. Так, АИБН применяют при 50—70°C, перекись бензоила при 80—95°C, а перекись трет-бутила при 120—140°C. Энергия активации инициирования обычно близка к энергии связи, разрывающейся при распаде инициаторов, и колеблется в пределах 105—175 кДж/моль. Радикал, образующийся при распаде молекулы инициатора, присоединяется к двойной связи мономера и начинает реакционную цепь:



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

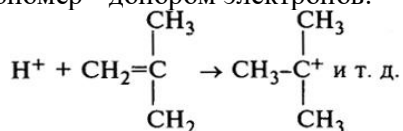
Ионной полимеризацией называется процесс синтеза полимеров, при котором активными центрами, возбуждающими цепную реакцию, являются ионы. Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов. Катализаторы ионной полимеризации можно разделить на три класса:

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

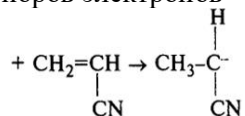
Катализаторы первой группы оказываются неэффективными для многих соединений с электроноакцепторными заместителями у двойной связи (стирол,  $\alpha$ -винилпирролидон), но они очень активны по отношению к таким веществам, как виниловые соединения с сопряженными связями  $-\text{C}=\text{O}$  и  $-\text{C}\equiv\text{N}$ . Катализаторы второй группы способствуют полимеризации виниловых соединений с повышенной электронной плотностью у двойной связи. Катализаторы Циглера - Натта образуют с молекулой мономера координационный комплекс. Поэтому синтез полимеров в присутствии этих катализаторов называется ионно-координационной полимеризацией.

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

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



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



Ионная полимеризация ускоряется в присутствии сокатализаторов. При катионной полимеризации сокатализаторами служат гидроксилсодержащие соединения (вода, спирты, кислоты); сокатализаторами полимеризации в присутствии алкилметаллов (катализаторов Циглера - Натта) являются хлориды металлов переменной валентности, например  $\text{TiCl}_3$ . Скорость ионной полимеризации очень велика.

#### Экспериментальная часть

**Реактивы:** этилбензол, стирол, ингибиторы (монооксипропилированный амин, диоксипропилированный амин, Новантокс, бррд, полиоксипропилированный амин).

**Приборы:** колбы конические, вместимостью 100, 50  $\text{см}^3$ ; цилиндры мерные, вместимостью 50  $\text{см}^3$ ; пипетки градуированные, вместимостью 1, 2, 5 и 10  $\text{см}^3$ ; весы лабораторные специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г, секундомер; термометр стеклянный лабораторный с диапазоном измерения от 0  $^{\circ}\text{C}$  до 250  $^{\circ}\text{C}$ , цена деления 1  $^{\circ}\text{C}$ , дилатометр, термостат, штатив.

#### Проведение эксперимента

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

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

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

#### Обработка экспериментальных данных.

В данном разделе лабораторной работы студенту необходимо по полученным экспериментальным данным построить график зависимости  $h=h(t)$  и по углу наклона соответствующей прямой находят значение  $dh/dt$ , которое позволяет рассчитать скорость реакции по уравнению:

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

где  $M$  – молекулярная масса мономера,  $V$  — начальный объем реакционной массы в мл при температуре  $T$ ,  $r$  – радиус дилатометра в см,  $\delta M$  – параметр, связанный с концентрацией мономера при полимеризации и равный разности обратных величин плотностей мономера и полимера, т.е.  $\delta M = 1/\rho_M - 1/\rho_P$ .  
При 700 С для Ст  $\rho_M = 0,860 \text{ г/см}^3$ , для ПС  $\rho_P = 1,046 \text{ г/см}^3$ .

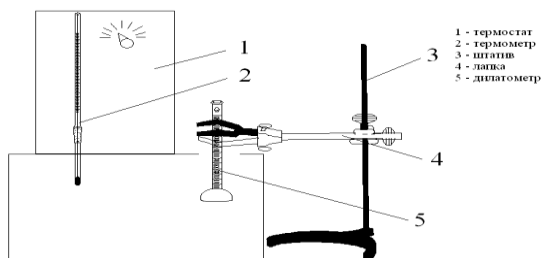


Рисунок Схема установки полимеризации стирола

#### Статистическая обработка результатов эксперимента

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

1. Рассчитать среднеарифметическое значение результатов эксперимента:  $\bar{v} = \frac{\sum_{i=1}^n v_i}{n}$ , где  $n$  – число экспериментов.

2. Рассчитать отклонение от среднего значения:  $(v_i - \bar{v})$

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

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

5. Рассчитать стандартное отклонение единичного результата от среднеарифметического значения:

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

6. Рассчитать доверительный интервал определяемой величины:  $v = \bar{v} \pm S_{\bar{v}} \cdot t_{p,n}$

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

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

#### Критерии оценки лабораторных работ в семестре

Критерий оценки (за выполнение одной лабораторной работы)	Балл
Лабораторная работа отличается последовательностью, правильностью полученных результатов, выводов. При ответе на вопросы студент демонстрирует хорошую степень владения представленным материалом. Ответы формулируются аргументированно. Отсутствие ошибочных ответов.	25
Лабораторная работа отличается последовательностью, правильностью полученных результатов, выводов. При ответе на вопросы студент дает достаточно полный ответ, с нарушением последовательности изложения. Есть небольшой процент ошибочных ответов.	20

Лабораторная работа выполнена с грубыми ошибками, полученные результаты значительно отличаются от истинных. У студента отсутствует четкий ответ на поставленные вопросы.	15
Лабораторная работа не выполнена.	0

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

Факультет технологический  
Кафедра НХС

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

Профиль/специализация: «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов»  
(наименование)

Семестр 7 (заочная)

**Комплект заданий для контрольных работ**  
по дисциплине Б1.В.ДВ.03.01 Катализ и катализаторы в нефтепереработке  
(наименование дисциплины)

**Контрольная работа №1 по темам № 1-7**

**Вариант 1**

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

**Вариант 2**

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

**Вариант 3**

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

**Вариант 4**

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

**Вариант 5**

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

**Вариант 6**

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

**Вариант 7**

1. Влияние на реакции температуры, концентрации реагентов, катализатора и давления. Механизм каталитического ускорения процесса.

2. Технология производства гомогенных каталитических систем. Катализатор серноокислотного алкилирования изопарафинов олефинами. Характеристика, состав, стабильность при хранении. Технологическая схема установки полимеризации с вертикальными и горизонтальными реакторами.
3. Технология катализаторов гидроочистки нефтяных фракций. Синтез алюмокобальтового катализатора.

#### **Вариант 8**

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

#### **Вариант 9**

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

#### **Вариант 10**

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

#### **Вариант 11**

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

#### **Вариант 12**

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

#### **Вариант 13**

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

#### **Вариант 14**

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

#### **Вариант 15**

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

#### *Требования к оформлению контрольной работы*

1. Контрольная работа оформляется в отдельной тетради.
2. При оформлении работы сначала идет запись задания, затем его решение.
3. Контрольная работа состоит из трех заданий. Задания требуют ответа на теоретические

вопросы, в которых необходимо дать полный, развернутый ответ на поставленный вопрос.

4. В конце работы необходимо указать список использованной литературы.

5. Студент подписывает контрольную работу и предоставляет ее в деканат факультета на рецензирование.

6. Если контрольная работа не зачтена рецензентом, то ошибочно выполненные задания решаются повторно в той же тетради.

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

Критерий оценки	Балл
Демонстрирует полное понимание поставленной задачи. Дает логически обоснованный, полный и правильный ответ на поставленный вопрос. Отсутствие ошибочных ответов.	50
Дает достаточно полный ответ, с нарушением последовательности изложения.	40
Дает неполный ответ на вопрос.	30
Нет ответа.	0

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