

Министерство общего и профессионального образования
Российской Федерации

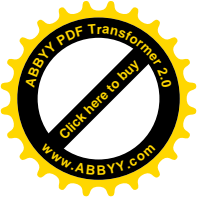
Уфимский государственный нефтяной технический университет
Салаватский филиал

Кафедра «Химико-технологические процессы»

СБОРНИК ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО ОБЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Часть 1

Для студентов технологических специальностей



СОДЕРЖАНИЕ

Сборник предназначен студентам дневного и вечернего отделений для выполнения лабораторных работ по курсу общей химической технологии.

Приведены основные правила выполнения лабораторных работ, краткие теоретические основы процессов, проводимых в лабораторных условиях, методики проведения работ и обработки экспериментальных результатов.

Составители: Алексеев С.В., доцент

Рецензент Патрин А.В., доцент, к.т.н.

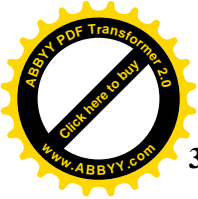
ОБЩИЕ ПРАВИЛА ПРОВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

с.
3**ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1**
АЛКИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА ПРОПИЛЕНОМ

1 Краткие сведения о процессах алкилирования	4
1.1 Алкилирующие агенты и катализаторы	4
1.2 Энергетическая характеристика реакций алкилирования	6
1.3 Химия и теоретические основы алкилирования ароматических соединений	6
1.4 Кинетика процесса	9
1.5 Технологическое оформление процесса	10
1.6 Основные продукты и область их применения	10
2 Порядок проведения лабораторной работы	11
2.1 Особенности работы и лабораторной установки	11
2.2 Анализ продуктов и обработка результатов	16
3 Контрольные вопросы для подготовки к защите работы	20

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2
ДЕГИДРИРОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО БУТИЛОВОГО СПИРТА В МЕТИЛЭТИЛКЕТОН

1 Физико-химические закономерности процессов дегидрирования	21
1.1 Термодинамика реакций дегидрирования	21
1.2 Катализ и механизм реакций дегидрирования	22
2 Порядок проведения работы	24
2.1 Особенности работы и лабораторной установки	24
2.2 Ход работы	25
2.3 Анализ продуктов реакции и обработка экспериментальных результатов	26
3 Контрольные вопросы для подготовки к защите работы	30
Литература	30



3 Контрольные вопросы для подготовки к защите работы

- 1) Назначение процессов гидрирования и дегидрирования, продукты, получаемые в результате этих процессов, их свойства и область применения.
- 2) Катализаторы процессов гидрирования и дегидрирования.
- 3) Химизм и механизм процессов гидрирования и дегидрирования.
- 4) Термодинамика и кинетика процессов гидрирования и дегидрирования.
- 5) Технологическое оформление этих процессов.

Литература

1. Лебедев Н.Н., Макаров В.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1984.
2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1987.
3. Белов П.С., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Практикум по нефтехимическому синтезу. – М.: Химия, 1987.
4. Паушкин Я.М., Адельсон С.В., Вишнякова Т.П. Технология нефтехимического синтеза. Ч. 1,2 – М.: Химия, 1973.
5. Далин М.А., Марков П.И. Алкилирование бензола олефинами. М.: Госхимиздат, 1957.



ОБЩИЕ ПРАВИЛА ПРОВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Лабораторные работы по общей химической технологии проводятся студентами под руководством преподавателя и лаборанта.

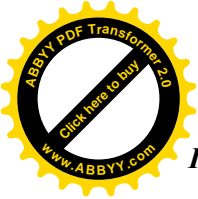
Перед началом выполнения работы студент обязан ознакомиться с теоретическими основами процесса, проводимого в лабораторных условиях, особенностями лабораторной установки, физико-химическими свойствами исходных веществ и продуктов, а также; с правилами безопасности при выполнении работы. Далее студент обязан ознакомиться и уяснить порядок выполнения работы, анализа получаемых продуктов, методику обработки результатов.

После проведения подготовительных работ студент получает у преподавателя разрешение на выполнение практической части" работы, что заключается в проверке преподавателем степени подготовленности студента к данной работе.

По окончании практической части работы студент представляет преподавателю полученные в ходе работы предварительные результаты и после их утверждения преподавателем приступает к их обработке. Окончательные результаты лабораторной работы должны быть представлены в виде отчета. Материал в отчете необходимо излагать в следующей последовательности:

1. Формулировка цели лабораторной работы и конкретное содержание задания.
2. Краткий теоретический обзор по теме.
3. Данные о сырье и реактивах (физ. свойства, количество).
4. Схема лабораторной установки и ее описание.
5. Подробное описание хода работы.
6. Таблицы экспериментальных данных.
7. Результаты анализа полученных продуктов.
8. Обработка экспериментальных данных, составление материального баланса, таблицы, графики, расчеты и т. д.
9. Вывод по работе.

Лабораторная работа считается законченной после ее защиты студентом. По результатам, представленным в отчете, и результатам защиты работы преподаватель оценивает работу студента.



Правила безопасности при проведении работы

- 1) К работе допускаются студенты, изучившие несостоящее руководство и прошедшие общий инструктаж по технике безопасности в лаборатории.
- 2) Приступать к работе только с разрешения преподавателя.
- 3) Эксплуатировать установку разрешается только при работающей общей вентиляции в лаборатории.
- 4) Перед началом работы необходимо убедиться в правильности сборки установки, исправности линий отвода газа в атмосферу, подвода и отвода воды в холодильники, герметичности всех соединений.
- 5) Включать электрообогрев реакторов разрешается только через ЛАТР.
- 6) Категорически запрещается оставлять установку без присмотра.
- 7) После завершения работы необходимо привести рабочее место в порядок.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

АЛКИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА ПРОПИЛЕНОМ

1 Краткие сведения о процессах алкилирования

Алкилирование – это процесс введения алкильных групп в молекулы органических и некоторых неорганических веществ. Реакции алкилирования имеют очень большое практическое значение для синтеза алкилароматических соединений, изопарафинов, меркаптанов, сульфидов, аминов, простых эфиров и т. д. Алкилирование ароматических соединений используют в промышленности для получения важных промежуточных продуктов нефтехимического синтеза, которые, в свою очередь, используются для получения мономеров, присадок к маслам, компонентов моторных топлив, поверхностно-активных веществ и т. д.

1.1 Алкилирующие агенты и катализаторы

В основе процесса алкилирования лежит реакция электрофильного замещения протона водорода на алкильную группу. Такую реакцию можно провести, используя различные алкилирующие агенты, которые можно разделить на три группы:

Опыт 1 (200°C):

$$G_{H_2} = \frac{3,93 \cdot 2}{72} = 0,109 \text{ г} \quad - \quad \text{водорода в газе}$$

$$G_B = \frac{0,2 \cdot 56}{18} = 0,611 \text{ г} \quad - \quad \text{бутилена в газе}$$

Опыт 2 (250°C):

$$G_{H_2} = \frac{4,32 \cdot 2}{72} = 0,120 \text{ г} \quad - \quad \text{водорода в газе}$$

$$G_B = \frac{0,24 \cdot 56}{18} = 0,730 \text{ г} \quad - \quad \text{бутилена в газе}$$

Опыт 3 (300°C):

$$G_{H_2} = \frac{4,72 \cdot 2}{72} = 0,131 \text{ г} \quad - \quad \text{водорода в газе}$$

$$G_B = \frac{0,292 \cdot 56}{18} = 0,919 \text{ г} \quad - \quad \text{бутилена в газе}$$

5) На основании экспериментальных и расчетных данных строим материальные балансы всех опытов.

Таблица 4 – Материальный баланс опытов

Температура, °C	Взято	масса, г	%, масс	Получено	масса, г	%, масс
200	Бутанол - 2	8,08	100	МЭК	3,93	48,6
				Бутанол - 2	3,23	40,0
				Вода	0,20	2,5
				Водород	0,11	1,3
				Бутилен	0,61	7,6
	Итого	8,08	100	Итого	8,08	100

Аналогичные таблицы составляются для всех опытов.

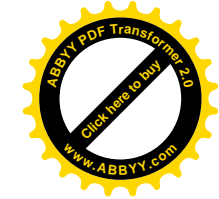


Таблица 3 – Содержание компонентов в продуктах реакции

Температура в реакторе, °C	Содержание компонентов в продуктах					
	Метилэтилкетон		2-Бутанол		Вода	
	% масс.	г	% масс.	г	% масс.	г
200	53,4	3,93	43,9	3,23	2,7	0,20
250	59,8	4,32	36,9	2,67	3,3	0,24
300	67,1	4,72	28,7	2,02	4,2	0,30

3) Определяем степень превращения бутанола, выход продукта и селективность процесса для опыта при 200°C:

$$X = \frac{G_H - G_K}{G_H} \cdot 100\% = \frac{8,08 - 3,23}{8,08} \cdot 100\% = 60\%$$

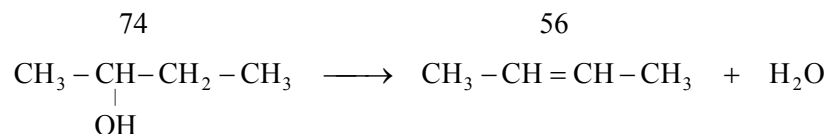
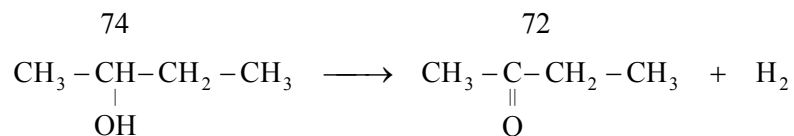
$$B = \frac{G_{\text{МЭК, Ф}}}{G_{\text{МЭК, Т}}} \cdot 100\% = \frac{3,93}{7,86} \cdot 100\% = 50\%$$

$$S = \frac{G_{\text{МЭК}}}{G_{\text{МЭК}} + G_B} \cdot 100\% = \frac{3,93}{3,93 + 0,2} \cdot 100\% = 95,15\%$$

Для остальных опытов расчет ведется аналогично.

На основании расчетов строятся зависимости степени превращения бутанола, выхода метилэтилкетона и селективности процесса от температуры.

4) Определяем состав водородсодержащего газа по уравнениям химических реакций:



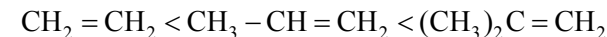
- Непредельные углеводороды.
- Хлорпроизводные углеводородов,
- Спирты и эфиры.

Олефины (этилен, пропилен и т. д.) имеют первостепенное значение в качестве алкилирующих агентов. Ввиду относительной дешевизны ими стараются пользоваться во всех случаях, где это возможно. Главное применение они нашли для С-алкилирования парафинов и ароматических соединений.

Алкилирование олефинами в большинстве случаев протекает по ионному механизму через промежуточное образование карбокатионов и катализируется протонными и апротонными кислотами. Реакционная способность олефинов в реакциях такого типа определяется их способностью образовывать карбокатион:

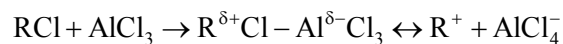


Поэтому удлинение и разветвление цепи углеродных атомов в олефине значительно повышает его способность к алкилированию:

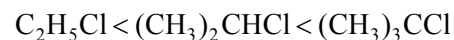


В ряде случаев алкилирование олефинами может протекать по радикальному механизму. Здесь промежуточными активными частицами являются свободные радикалы, образованию которых способствует присутствие инициаторов радикально-цепных реакций: органические перекиси, динитрил азобисизомасляной кислоты, ультрафиолетовые лучи.

Хлорпроизводные углеводородов являются алкилирующими агентами наиболее широкого диапазона действия. Они пригодны для алкилирования по атомам углерода, кислорода, серы, азота, а также для синтеза большинства элементо- и металлоорганических соединений. Применение хлорпроизводных рационально для тех процессов, в которых их невозможно заменить или когда использование хлорпроизводных дешевле, чем использование олефинов. Алкилирующее действие хлорпроизводных проявляется в трех различных типах взаимодействия: электрофильном замещении, нуклеофильном замещении и в свободно-радикальных процессах. Механизм электрофильного замещения характерен главным образом для алкилирования по атому углерода, но, в отличие от олефинов, реакции катализируются только апротонными кислотами:



Реакционная способность алкилхлоридов зависит от поляризации связи C–Cl или от стабильности карбокатионов и повышается при удлинении и разветвлении алкильной группы:



Алкилирование спиртами и эфирами нашло менее широкое применение. Спирты могут использоваться для алкилирования по атомам кислорода и азота. Катализаторами в этом случае являются протонные кислоты.

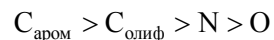
1.2 Энергетическая характеристика реакций алкилирования

В зависимости от алкилирующего агента и типа разрывающейся связи в алкилируемом веществе процессы алкилирования имеют сильно различающиеся энергетические характеристики. Значения тепловых эффектов для газообразного состояния всех веществ в некоторых процессах алкилирования приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Тепловые эффекты реакций алкилирования

Алкилирующий агент	Разрывающаяся связь	Тепловой эффект, кДж/моль	Алкилирующий агент	Разрывающаяся связь	Тепловой эффект, кДж/моль
RCH=CH ₂	C _{олиф} –H	84 ... 100	RCl	C _{аром} –H	34 ... 42
	C _{аром} –H	96 ... 104		O–H	0
	O–H	50 ... 63		N–H	0 ... 25
ROH	O–H	0 ... 21	(CH ₂) ₂ O	O–H	88 ... 104
	N–H	21 ... 42	CH≡CH	O–H	100 ... 117

Из сравнения приведенных данных видно, что при использовании одного и того же алкилирующего агента теплота реакции при алкилировании по разным атомам уменьшается в следующем порядке:



А для разных алкилирующих агентов:



1.3 Химия и теоретические основы алкилирования ароматических соединений

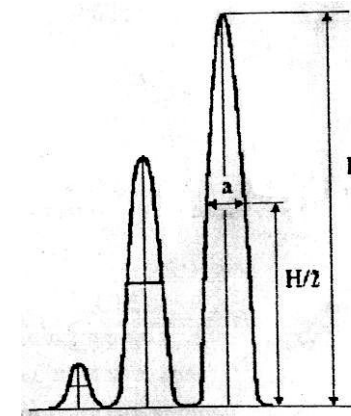


Рисунок 2 – Пример обработки хроматограммы

2.3.1 Пример обработки экспериментальных результатов

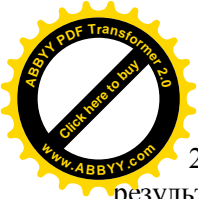
1) Условия проведения и результаты опытов:

Температура, °C:
в реакторе 200, 250, 300
окружающего воздуха 20
Давление, МПа 0,099

Таблица 2 – Основные физико-химические свойства сырья и продуктов

Взято спирта		Показания газометра, л		Получено	
мл	г	до опыта	после опыта	жидких продуктов, г	газа, л
10	8,08	4,85	1,45	7,36	1,60
10	8,08	1,45	2,09	7,23	1,64
10	8,08	2,09	3,92	7,03	1,83

2) По результатам хроматографии рассчитываем содержание всех компонентов в продуктах реакции и полученные данные заносим в таблицу 3.



2.3 Анализ продуктов реакции и обработка экспериментальных результатов

Анализ продуктов реакции проводят методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе ХЛ-4 с детектором по теплопроводности.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	4*6000
Температура, °C	
колонки	120
испарителя	200
Скорость газа носителя (гелий), мл/мин	40

Содержание каждого компонента (% масс.) определяют по формуле

$$C_i = \frac{K_i \cdot S_i}{\sum (K_i \cdot S_i)}$$

где C_i – содержание определяемого компонента;

K_i – поправочный коэффициент;

S_i – площадь соответствующего пика, определяемая как произведение высоты пика на ширину, измеренную на уровне середины высоты пика (рисунок 2).

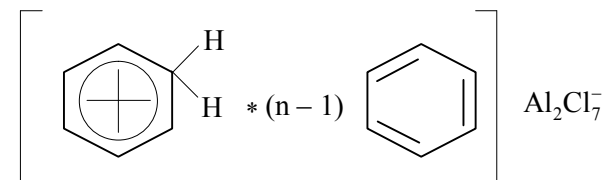
Последовательность выхода компонентов на хроматограмме и поправочные коэффициенты для расчета приведены ниже:

	K_i
1) $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	1,00
2) $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	1,027
3) H_2O	0,743



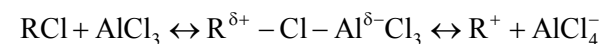
В качестве алкилирующих агентов при алкилировании ароматических углеводородов в промышленности применяют главным образом олефины и хлорпроизводные. При алкилировании ароматических углеводородов хлорпроизводными в качестве катализатора используют только AlCl_3 , отличающийся наибольшей активностью из всех доступных апротонных кислот. Он же применяется при алкилировании олефинами, но в этом случае пригодны и другие катализаторы кислотного типа: H_2SO_4 , безводный HF , BF_3 , фосфорная кислота на носителях, цеолиты, ионообменные смолы и т. д.

Хлорид алюминия в твердом виде практически не растворим в углеводородах и слабо катализирует реакцию. Поэтому при алкилировании олефинами в промышленности используют каталитический комплекс, который представляет собой соединение AlCl_3 и HCl с 1 ... 6 молекулами ароматического углеводорода, одна из которых находится в особом структурном состоянии (δ -комплекс), а остальные образуют сольватную оболочку:

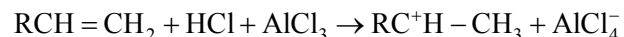


Такой комплекс носит название комплекс Густавсона. Этот каталитический комплекс целесообразно готовить предварительно и потом подавать на реакцию. Его можно приготовить, пропуская HCl при нагревании через суспензию AlCl_3 в ароматическом, углеводороде. Кроме HCl , его образованию способствует добавление небольшого количества воды или соответствующего хлорпроизводного, роль которых состоит в генерации HCl . Более приемлемо использовать HCl или хлорпроизводное, так как вода дезактивирует часть катализатора, разлагая его.

Реакция алкилирования ароматических углеводородов протекает в две стадии. Первая стадия заключается в образовании карбокатиона. При использовании в качестве алкилирующего агента хлорпроизводного роль AlCl_3 заключается в том, что он активирует атом хлора, что приводит к образованию сильно поляризованного комплекса или карбокатиона:

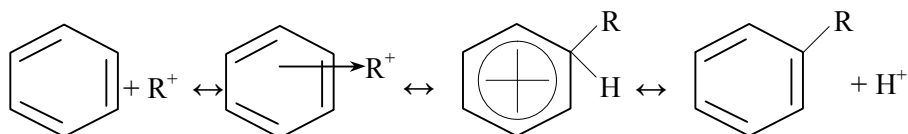


В случае использования олефинов образование карбокатиона происходит через протонирование олефина:



В действительности при катализе комплексом Густавсона необходимый для образования карбокатиона протон водорода уже имеется в составе δ -комплекса. Он передается молекуле олефина и образуется карбокатион.

На второй стадии, образовавшийся карбокатион или сильно поляризованный комплекс атакует ароматическое ядро, причем реакция протекает через образование промежуточных π и δ -комплексов и отщепление протона:



Строение алкильной группы в полученном продукте определяется правилом о промежуточном образовании наиболее стабильного карбокатиона. Поэтому в случае использования низших олефинов только из этилена образуется первичный алкилбензол (этилбензол), из пропилена- вторичный (изопропилбензол), а из изобутилена- третичный (трет-бутилбензол).

Наличие заместителей в ядре влияет на алкилирование ароматических углеводородов так же, как и при других процессах электро-фильного замещения в ароматическое ядро. Так, активирующее влияние электрондонорных алкильных групп при катализе $AlCl_3$ изменяется следующим образом:



Электронакцепторные заместители сильно дезактивируют ароматическое ядро. Хлорбензол алкилируется примерно в 10 раз медленнее бензола, а карбонильные, карбокси-, циано-, нитро- группы приводят к полному дезактивированию ароматического ядра.

При алкилировании ароматических соединений в присутствии любых катализаторов происходит последовательное замещение атомов водорода с образованием смеси продуктов разной степени алкилирова-

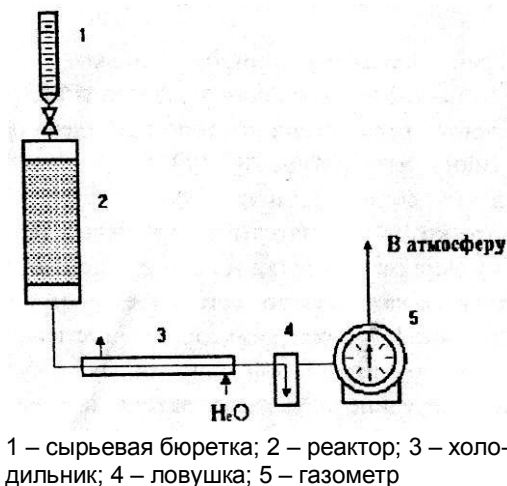
2.2 Ход работы

1) Ознакомиться со схемой лабораторной установки и методикой проведения лабораторной работы. Проверить правильность сборки установки и надежность всех соединений.

2) В сырьевую бюретку загрузить 10 мл вторичного бутилового спирта, подать воду в холодильник. Ловушку для паров метилэтилкетона погрузить в смесь снега с поваренной солью.

3) Включить электрообогрев реактора дегидрирования и постепенно поднимать температуру в нем до 200°C.

4) После выхода реактора на заданный температурный режим медленно открыть кран подачи сырья и установить необходимый расход (по заданию преподавателя). Записать показания газометра в начале опыта.

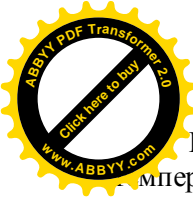


1 – сырьевая бюретка; 2 – реактор; 3 – холодильник; 4 – ловушка; 5 – газометр
Рисунок 1 – Схема лабораторной установки

5) После прохождения всего бутилового спирта через реактор кран подачи сырья закрыть. Продукты из ловушки перегрузить в бюкс с плотно прилегающей крышкой и взвесить на весах, предварительно взвесив пустой бюкс. Записать показания газометра после проведения опыта. Результаты опыта занести в таблицу 1.

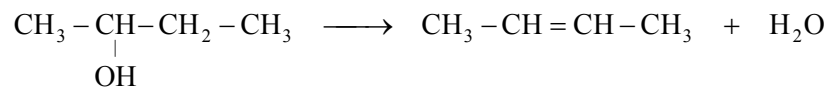
6) Далее опыт повторить с температурой в реакторе 250°C и 300°C. Не допускать повышения температуры в реакторе выше 300°C.

7) После окончания опытов выключить электрообогрев реактора, прекратить подачу воды в холодильник.



Первый механизм преобладает при относительно низких температурах, а при более высоких – второй.

Кроме указанных выше реакций дегидрирования, возможно протекание побочной реакции дегидратации, которая начинает проявляться при температуре выше 300°C.



ЦЕЛЬ РАБОТЫ: получение метилэтилкетона из вторичного бутилового спирта при различных температурах в реакторе; построение кривых зависимости выхода продукта, селективности процесса, степени превращения исходного сырья от температуры в реакторе; составление материального баланса опыта.

2 Порядок проведения лабораторной работы

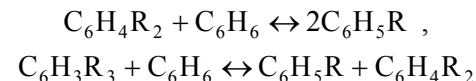
2.1 Особенности работы и лабораторной установки

Дегидрирование вторичного бутилового спирта в МЭК проводят на установке проточного типа, схема которой приведена на рисунке 1, при атмосферном давлении и температуре 200-300°C.

Реактор представляет собой цилиндрическую трубку из термостойкого стекла, в центре которого находится карман для термопары. Сверху реактора имеется сырьевая бюретка и кран для подачи сырья. В середине реактора находится катализатор, остальное пространство заполнено стеклянной насадкой. Обогрев реактора осуществляется электрическим током с помощью нихромовой спирали и регулируется ЛАТРОм. Температура в середине слоя катализатора замеряется хромель-капельной термопарой, соединенной с потенциометром ЭПП-09. Верхняя часть реактора, заполненная насадкой, служит для нагрева и испарения подаваемого сырья. Продукты реакции с низа реактора поступают в холодильник, где происходит конденсация паров высококипящих компонентов. Затем они поступают в ловушку, охлаждаемую смесью снега и поваренной соли, где происходит более глубокое охлаждение паров и конденсация низкокипящих компонентов. Водородсодержащий газ, выходящий из ловушки, проходит через газометр, который фиксирует его объем, и выводится в атмосферу.



ния. Например, этилирование бензола может протекать вплоть до получения гексаэтилбензола, пропилирование – до получения тетраизопропилбензола и т.д. Каждая из реакций при умеренной температуре протекает необратимо. Так, константы равновесия при синтезе этилбензола при 0, 200, 500 °C равны соответственно $6 \cdot 10^{11}$, $2,2 \cdot 10^4$ и 1,9. Однако при катализе AlCl_3 возможно протекание реакции переалкилирования (диспропорционирования) с межмолекулярной миграцией алкильных групп:

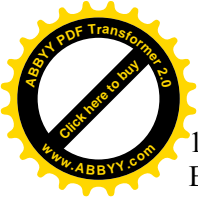


Кроме рассмотренного ранее образования полиалкилбензолов, при алкилировании нежелательны смолообразование, деструкция алкильных групп, полимеризация олефинов. Эти побочные процессы становятся особенно существенными при повышении температуры.

1.4 Кинетика процесса

Реакция алкилирования с активным комплексом хлористого алюминия идет очень быстро, сильно ускоряется при механическом перемешивании или интенсивном барботировании газообразных олефинов через реакционную массу и протекает в диффузионной или близкой к ней области. Скорость реакции повышается с ростом давления, но мало зависит от температуры, имея низкую энергию активации. Вероятно, лимитирующей стадией является стадия диффузии олефина через пограничную пленку каталитического комплекса хлористого алюминия, в которой протекает реакция. В отличие от этого переалкилирование идет значительно медленнее и существенно ускоряется при повышении температуры, так как имеет энергию активации $E = 63$ кДж/моль. Обе реакции замедляются при постепенном дезактивировании катализатора, но особенно сильно падает скорость реакции переалкилирования.

На дезактивирование катализатора влияет как наличие примесей в сырье, так и накопление некоторых побочных продуктов алкилирования, способных прочно связывать AlCl_3 или образовывать стабильные комплексы, с трудом отдающие свой протон молекуле олефина. Такими веществами при низких температурах являются полиалкилароматические соединения, а при высоких температурах – полициклические ароматические соединения и смолы. В результате оказалось, что оптимальная температура, обеспечивающая наибольшую производительность, лежит в пределах 100°C.



1.5 Технологическое оформление процесса

В промышленности алкилирование бензола олефинами проводят по непрерывной схеме. Алкилирование газообразными олефинами проводят в барботажных колоннах, внутренняя поверхность которых защищена от коррозии кислотостойкими плитками. Колонна заполнена жидкой реакционной массой, которая состоит из каталитического комплекса (20...40 % об.) и не растворимой в нем смеси ароматических соединений. В нижнюю часть колонны подают сухой бензол и олефин, который барботирует через жидкость, активно перемешивая ее. Вверху колонны имеется боковой перелив для отвода продуктов. Тепло реакции отводится за счет нагревания реагентов и испарения бензола. Алкилат после реакции очищается от катализатора промывкой раствором щелочи и подвергается ректификации.

1.6 Основные продукты и область их применения

К наиболее многотоннажным продуктам, получаемым алкилированием ароматических соединений, относятся этил- и изопропилбензол.

Этилбензол $C_6H_5 - C_2H_5$ в основном применяется для дальнейшего превращения в стирол $C_6H_5 - CH = CH_2$, являющийся одним из важнейших мономеров для производства пластмасс и синтетического каучука.

Диэтилбензол $C_6H_4(C_2H_5)_2$ используется для получения дивинилбензола $C_6H_4(CH = CH_2)_2$ – ценного мономера для синтеза ионообменных смол.

Изопропилбензол $C_6H_5 - CH(CH_3) = CH_2$ (кумол) получают алкилированием бензола пропиленом. Первоначально его использовали в качестве высокооктановой добавки к моторному бензину. В настоящее время основная его часть перерабатывается в альфа-метилстирол $C_6H_5 - C(CH_3) = CH_2$ – мономер для получения синтетического каучука и в гидропероксид кумола $C_6H_5 - C(CH_3)_2OOH$, из которого получают фенол и ацетон. Аналогичным образом из диизопропилбензола получают гидрохинон и резорцин, из изопропилтолуола – крезолы и ацетон.

Алкилированием ароматических соединений получают также пластификаторы, смазочные масла, присадки к маслам, поверхностно-активные вещества. Смазочные масла синтезируют алкилированием нафталина или смесей ароматических соединений, экстрагируемых из нефтяных фракций. Алкилирующими агентами служат высшие олефины или хлорированные фракции керосина.

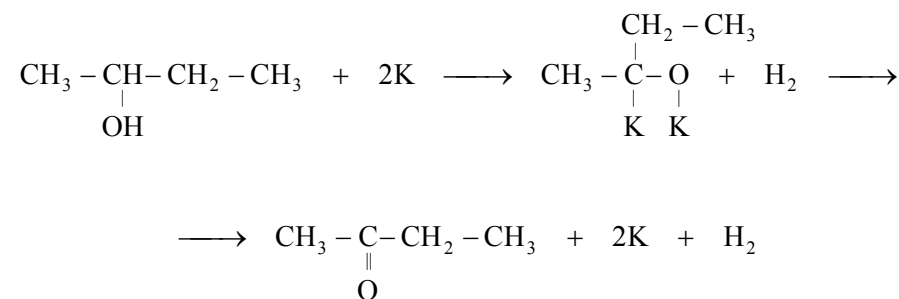


Эти катализаторы, совместно с промоторами, применяют в различных формах – от тонкодиспергированных в жидкостях до формованных (в виде цилиндров, колец, таблеток). Они обладают разной активностью и селективностью для каждого конкретного процесса.

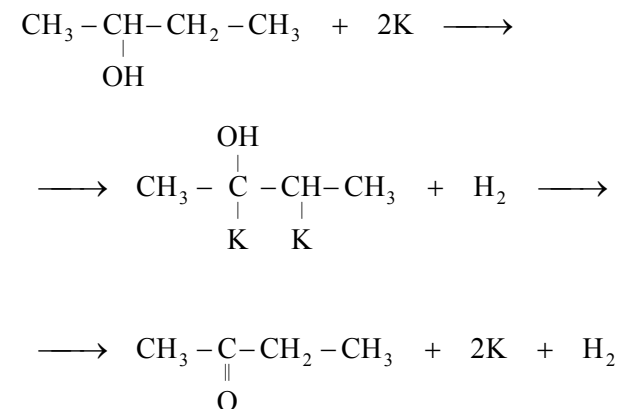
Для дегидрирования вторичных спиртов в промышленности обычно используют медь, оксид цинка, серебро на пемзе и др.

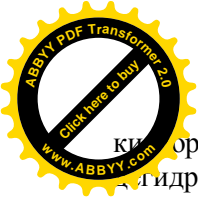
Процессы дегидрирования относятся к гетерогенно-каталитическим, поэтому важную роль играет хемосорбция реагентов на активных центрах катализатора (К), при которой в результате электронных переходов с участием катализатора ослабевают или полностью разрываются химические связи в адсорбированной молекуле.

В случае дегидрирования спиртов процесс может идти по двум механизмам: карбонильному и енольному. Карбонильный механизм заключается в хемосорбции по C-O связям:



Енольный механизм сопровождается хемосорбцией по C-C связи:





ки родсодержащих соединений значительно ниже, чем при дегидрировании насыщенных углеводородов. Так, при дегидрировании вторичных спиртов в кетоны поглощается приблизительно в два раза меньше тепла, чем при образовании олефинов из алкенов. Эндотермичность реакций дегидрирования сильно отражается на технологическом оформлении этих процессов в производстве.

Важной особенностью всех реакций дегидрирования является их обратимость. Очевидно, что смещению равновесия в сторону образования продуктов при дегидрировании способствует повышение температуры. Поэтому процессы дегидрирования необходимо проводить при относительно высокой температуре, которая для различных процессов меняется от 200 до 600-650°C.

Спирты и амины более склонны к дегидрированию, поэтому эти процессы проводят при температуре 200-400°C, в то время как при получении олефинов, диенов и арилолефинов требуется температура 500-650°C.

При дегидрировании ввиду отщепления водорода происходит увеличение объема газов. Следовательно, благоприятному смещению равновесия будет способствовать низкое давление, близкое к атмосферному, а в некоторых случаях осуществляют процесс в вакууме.

1.2 Катализ и механизм реакций дегидрирования

При изучении процессов дегидрирования необходимо отметить, что все они являются каталитическими. Применение катализаторов позволяет достигнуть высокой скорости процессов при сравнительно низких температурах. Ввиду обратимости реакций дегидрирования-гидрирования и способности катализаторов одинаково ускорять как прямой, так и обратный процесс обе эти реакции катализируются одними и теми же катализаторами.

Все катализаторы дегидрирования-гидрирования можно разделить на три группы:

- 1) Металлы VIII группы (Fe, Co, Ni, Pd, Pt) и IB подгруппы (Cu, Ag) периодической системы, а также сплавы этих металлов.
- 2) Оксиды металлов (MgO, ZnO, Cr₂O₃, Fe₂O₃ и др.).
- 3) Сложные оксиды и сульфидные катализаторы, состоящие из смеси или соединений оксидов или сульфидов (хромиты – CuO*Cr₂O₃, ZnO*Cr₂O₃, молибдаты и вольфраматы – CoO*MoO₃, NiO*WO₃, CoO*WO₃).



Присадки к маслам имеют различное назначение. Так монохлорпарафинов и нафталина синтезируют «парафлоу» – присадку к маслам для понижения температуры застывания масла (депрессоры).

Алкилбензолы с достаточно длинной алкильной группой являются промежуточными продуктами для получения поверхностно-активных веществ и моющих средств типа сульфонолов.

2 Порядок проведения лабораторной работы

2.1 Особенности работы и лабораторной установки

Как уже отмечалось выше, алкилирование ароматических соединений олефинами с использованием каталитического комплекса хлористого алюминия протекает достаточно быстро в мягких условиях. В данной работе в качестве катализатора используется твердый AlCl₃. Это связано с трудностями получения и использования безводного HCl для образования жидкого каталитического комплекса. Использование же разбавленной HCl ведет к частичному дезактивированию AlCl₃ водой.

В данном случае реакция алкилирования толуола пропиленом имеет ряд особенностей. Реакция протекает в трехфазной системе газ-жидкость-твердый катализатор.

Так как непосредственное превращение происходит только на поверхности катализатора, то газ, прежде чем прореагировать, должен раствориться в жидкости. Поэтому активной концентрацией газа является его концентрация в растворе. При достаточно интенсивном перемешивании и барботаже газа через реакционный объем можно считать, что концентрация газа в ходе всего опыта не меняется. Следовательно, изменение скорости реакции в ходе опыта определяется изменением концентрации жидких веществ. Для упрощения кинетического анализа реакции алкилирования допустим, что эта реакция двухстадийная и обе ее стадии необратимы. При этих допущениях реакцию можно описать следующей схемой:



где А-толуол; В-изопропилтолуол; С-полиалкилтолуол; k_1 и k_2 константы скоростей 1 и 2-й стадий реакции, мин⁻¹.

Как показано выше, скорость каждой стадии в ходе опыта меняется только в зависимости от изменения концентрации жидких продуктов. Поэтому можно принять, что скорости первой и второй



Скорости реакции пропорциональны концентрации толуола C_A и изопропилтолуола C_B :

$$r_1 = k_1 \cdot C_A, \quad (1)$$

$$r_2 = k_2 \cdot C_B. \quad (2)$$

Для определения k_1 и k_2 воспользуемся уравнениями

$$k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}, \quad (3)$$

$$t_{\text{MAX}} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2}, \quad (4)$$

где $t_{1/2}$ – время полупревращения толуола;

t_{MAX} – время максимального выхода изопропилтолуола.

Таким образом, если экспериментально найдены $t_{1/2}$ и t_{MAX} , то, используя приведенные соотношения, можно определить константы скорости первой и второй стадий реакции.

Зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$k = k_0 \cdot \exp(-E/RT), \quad (5)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель;

E – энергия активации, кДж/моль;

T – температура реакции, К;

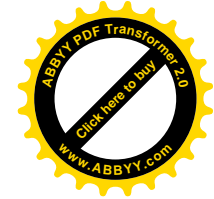
R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Прологарифмируем уравнение Аррениуса, получим

$$\ln k - \ln k_0 = -\frac{E}{RT}, \quad (6)$$

Если известны константы скорости реакции при двух или более значениях температуры процесса, энергию активации реакции алкилирования толуола пропиленом можно рассчитать по формуле

$$E = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}, \quad (7)$$



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО БУТИЛОВОГО СПИРТА В МЕТИЛЭТИЛКЕТОН

1 Физико-химические основы процессов дегидрирования

Под дегидрированием понимают химические процессы, связанные с отщеплением атомов водорода от органического соединения.

Процессы дегидрирования имеют большое значение в промышленности. Дегидрированием получают ненасыщенные соединения, представляющие большую ценность в качестве мономеров для производства синтетического каучука и пластических масс (бутадиен-1,3, изопрен, стирол), а также некоторые альдегиды и кетоны (формальдегид, ацетон, метилэтилкетон). Очень часто реакции дегидрирования являются этапами многостадийных синтезов ценных органических соединений – мономеров, поверхностно-активных веществ, растворителей и т.д.

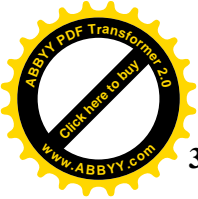
1.1 Термодинамика реакций дегидрирования

Ниже приведены стандартные тепловые эффекты основных реакций дегидрирования для газообразного состояния всех веществ.

Таблица 1 – Тепловой эффект реакций дегидрирования

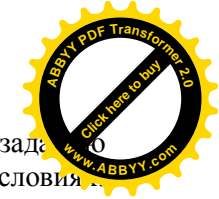
Реакция	Тепловой эффект, кДж/моль
$RCH_2-CH_3 \rightarrow RCH=CH_2 + H_2$	111...134
$CH_3-CH_3 \rightarrow CH \equiv CH + 2H_2$	311
$C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$	206
$RCH_2-OH \rightarrow RCHO + H_2$	67...83
$R_2CHOH \rightarrow R_2CO + H_2$	55...61
$RCH_2-NH_2 \rightarrow RCN + 2H_2$	134...159

Все реакции дегидрирования протекают с поглощением тепла, то есть являются эндотермическими. При расчете на одну молекулу отщепляющегося водорода наибольшим тепловым эффектом обладают реакции дегидрирования алканов до ацетиленовых углеводородов и дегидрирования алканов в олефины. Тепловой эффект дегидрирования



3 Контрольные вопросы для подготовки к защите работы

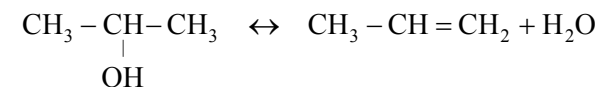
- 1) Назначение процессов алкилирования, продукты, получаемые в результате процесса, их свойства и область использования.
- 2) Алкилирующие агенты и катализаторы.
- 3) Химизм и механизм процессов алкилирования.
- 4) Термодинамика и кинетика процессов алкилирования.
- 5) Технологическое оформление процессов алкилирования.



Для этого проводят опыт при другой температуре (по заданию преподавателя), но при тех же остальных условиях. Экспериментальные данные обрабатывают как указано выше, определяют k_1 и k_2 затем рассчитывают энергию активации.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: построение кинетических кривых изменения состава алкилата в зависимости от продолжительности реакции, определение констант скоростей первой и второй стадий реакции, составление материального баланса опыта и определение конверсии пропилена, толуола, выхода целевого продукта, селективности процесса.

Реакцию алкилирования толуола пропиленом проводят на лабораторной установке, схема которой приведена на рисунке 1. В качестве сырья в данной работе используется не газообразный пропилен, а изопропиловый спирт, который подвергается дегидратации с получением пропилена и воды:

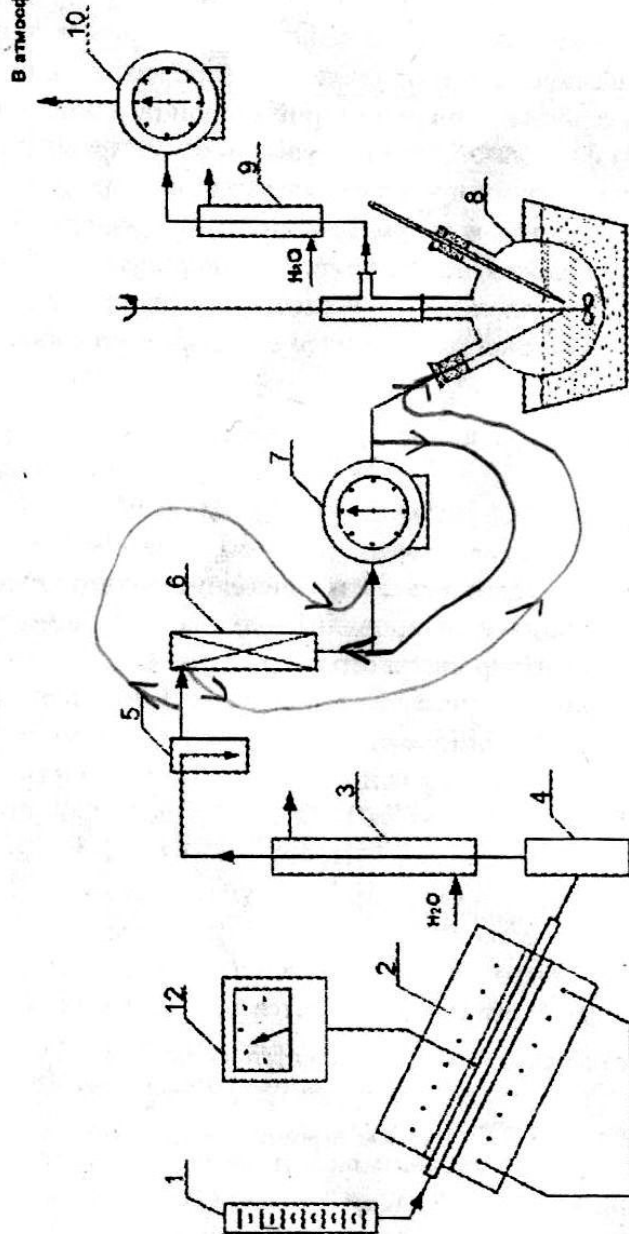


Поэтому лабораторная установка состоит из двух секций: секции разложения спирта и секции алкилирования толуола. В таблице 3 приведен режим разложения изопропилового спирта.

Изопропиловый спирт из сырьевой бюретки 1 подается в реактор разложения спирта 2. В реакторе спирт разлагается на соответствующий олефин и воду. Продукты разложения спирта проходят обратный холодильник 3, где конденсируется вода и не разложившийся спирт, которые собираются в приемнике 4. Пропилен, через счетчик пузырьков 5, осушитель с CaCl_2 6 и газометр 7 поступает в реактор алкилирования 8. Непрореагировавший пропилен через обратный холодильник 9 поступает в газометр 10 и выводится в атмосферу. Температура в реакторе разложения спирта поддерживается ЛАТРОм и контролируется термопарой подсоединенной к потенциометру. Температура в реакторе алкилирования поддерживается с помощью водяной бани и контролируется ртутным термометром.

Работу необходимо выполнять в следующей последовательности:

- 1) Ознакомиться со схемой лабораторной установки и методикой проведения лабораторной работы. Собрать установку, как показано на рисунке 1, и проверить надежность всех соединений.



1 – сырьевая бюретка; 2 – реактор разложения изопропанола; 3, 9 – обратный холодильник; 4 – приемник; 5 – счетчик пузырьков; 6 – осушитель с CaCl_2 ; 7, 10 – газометр; 8 – реактор алкилирования; 12 – потенциометр

Рисунок 1 – Схема лабораторной установки

Для определения k_2 удобно, задавшись несколькими значениями k_2 , близкими к k_1 , рассчитать t_{MAX} по уравнению 4. Расчеты сводим в таблицу 6. По полученным данным строим график зависимости $(k_2 - t_{\text{MAX}})$ (рисунок 3) и по нему для t_{MAX} , найденному из графика на рисунке 2 находим k_2 .

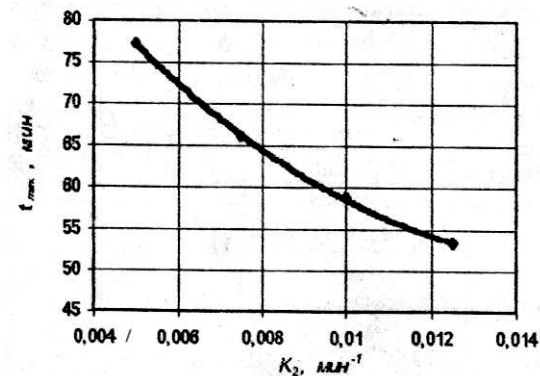


Рисунок 3 – Зависимость времени максимального выхода изопропилтолуола от константы скорости второй стадии процесса

Таблица 6 – Данные для расчета k_2

$k_2, \text{мин}^{-1}$	$\ln k_2$	$t_{\text{max}}, \text{мин}$
0,005	-5,298	77,20
0,0075	-4,893	66,13
0,01	-4,605	58,81
0,0125	-4,382	53,45

Таблица 7 – Основные физико-химические свойства сырья и продуктов

Вещество	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{всп}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{самовос.}}, ^\circ\text{C}$	Плотность, кг/м^3	ПДК, мг/м^3	Класс опас.
Толуол	110	7	535	867	20	3
Изопропанол	82	23	371	789	10	3
Пропилен	-48	-	455	1,92	50	4
Изопропилтолуол	177	43	495	869	100	4
Диизопропилтолуол	198	49	515	891	100	4

$$G_{C_3H_7OH} = \frac{M_{C_3H_7OH} \cdot G_{И}}{M_{C_3H_6}} = \frac{60 \cdot 8,56}{42} = 12,29 \text{ г}$$

$$X_{C_3H_7OH} = \frac{G_{C_3H_7OH}}{G_{И}} \cdot 100\% = \frac{12,29}{23,67} \cdot 100\% = 51,7\%$$

7) Рассчитываем конверсию толуола:

$$X_{C_6H_5CH_3} = \frac{G_{И} - G_{П}}{G_{И}} \cdot 100\% = \frac{90 - 12,77}{90} \cdot 100\% = 85,5\%$$

8) Определяем селективность процесса по целевому продукту:

$$S = \frac{G_{ЦП}}{\sum G_{П}} \cdot 100\% = \frac{48,02}{48,02 + 28,11} \cdot 100\% = 63\%$$

9) По данным таблицы 4 строим график зависимости состава реакционной массы от времени (рисунок 2). Из графика находим время полупревращения толуола $t_{1/2}$ и время максимального выхода изопропилтолуола $t_{\text{МАХ}}$.

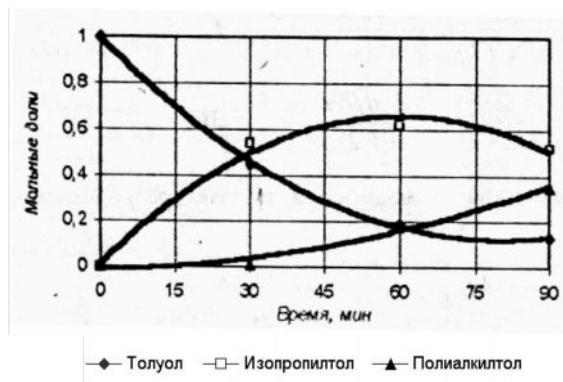


Рисунок 2 – Зависимость состава реакционной массы от времени

10) Находим величины констант первой и второй реакции:

$$k_1 = \frac{\ln 2}{29} = \frac{0,693}{29} = 0,0267 \text{ мин}^{-1}$$

2) В реактор алкилирования загрузить толуол (90г) и $AlCl_3$ включить мешалку и подать воду в холодильники. Установить температуру в водяной бане 25 ... °60 С (по заданию преподавателя).

3) Загрузить изопропиловый спирт в сырьевую бюретку в количестве 45 мл. Включить электрообогрев реактора разложения спирта и постепенно поднимать температуру в нем до 350°C. Не допускать перегрева реактора, т. к. это может привести к быстрому закоксовыванию катализатора и потере его активности.

4) После вывода реакторов не заданный температурный режим медленно открыть кран капельной воронки и установить необходимый расход спирта.

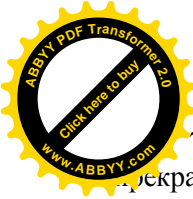
5) Начать отсчет времени и через каждые 15 минут в режимном листе записывать расход спирта, температуру в реакторах, расход газа в обоих газометрах. Режимный лист следует вести по форме, приведенной в таблице 2.

Таблица 2 – Режимный лист

Время, мин	Расход спирта, мл	Температура в Р-2, °С	Температура в Р-8, °С	Пропущено газа, л	Не прореагировало газа, л	Примечание
0	0	350	40	0	0	
15	5	345	40	1,1	0,05	
30	10	350	45	2,0	0,1	Отобрана 1-я проба
45	15	355	43	2,9	0,3	
60	20	350	40	3,8	0,5	Отобрана 2-я проба
75	25	350	40	4,5	0,8	
90	30	350	40	5,0	1,1	Отобрана 3-я проба

6) Через каждые 30 минут после начала опыта из реактора пипеткой отбирают пробу 20-25 мл. К отобранной пробе для прекращения реакции добавляют 20 мл воды, а затем 20 мл 10%-ного раствора щелочи для отмывки от $AlCl_3$. После отделения водного слоя, углеводородный слой промывают водой до нейтральной реакции, сушат над безводным $CaCl_2$, взвешивают и проводят разгонку.

При разгонке каждую пробу делят на 3 фракции: толуольную (Т.к. до 120°C), изопропилтолуольную (Т.к. 120...180°C) и полиалкилтолуольную (Т.к. выше 180°C). Каждая фракция взвешивается и определяется показатель преломления.



7) Через 90 минут после начала опыта, после отбора 3-х проб, прекращают подачу спирта, выключают электрообогрев реактора разложения спирта. Реакционную массу обрабатывают, как указано выше, и взвешивают. Полученную в приемнике смесь спирта и воды взвешивают.

Таблица 3 – Режим разложения изопропанола и алкилирования толуола

Показатели режима	На стадии разложения спирта	На стадии алкилирования толуола
1. Катализатор	Al_2O_3	$AlCl_3$
2. Размер зерен катализатора, мм	3 ... 4	–
3. Количество катализатора	25 мл	9 г
4. Температура, °C	350	25 ... 60
5. Объемный расход сырья, мл/ч	20 ... 25	–

2.2 Анализ продуктов и обработка результатов

После проведения разгонки всех проб и определения веса всех фракций полученные данные записываются в таблицу 4. По результатам анализа проб составляется материальный баланс процесса.

Пример обработки экспериментальных результатов.

1) Условия проведения и результаты опытов.

Температура, °C:	Количество:
в реакторе алкилирования 40	толуола в реакторе, г 90
окружающего воздуха 20	катализатора $AlCl_3$, г 9
Давление, МПа 0,099	пропущенного пропилена, л 5
Время опыта, мин 90	не прореагировавшего, л 1,1

Таблица 4 – Состав проб реакционной смеси

№ пробы	Время, мин	Масса пробы, г	Компонент	Мол. масса	Масса, г	Доли масс.	Кол-во моль	Мольные доли
1	30	18,1	Толуольная фракция	92	5,95	0,356	0,0647	0,45
			Изопропилтол. фр.	134	10,45	0,626	0,0779	0,54
			Полиалкилтол. фр.	176	0,30	0,018	0,0017	0,01
2	60	17,6	Толуольная фракция	92	2,20	0,135	0,0239	0,19
			Изопропилтол. фр.	134	10,30	0,627	0,0769	0,62
			Полиалкилтол. фр.	176	3,95	0,238	0,0224	0,19
3	90	16,7	Толуольная фракция	92	1,35	0,083	0,0147	0,13
			Изопропилтол. фр.	134	3,00	0,489	0,0597	0,52
			Полиалкилтол. фр.	176	7,00	0,428	0,0393	0,35
4	90	40,6	Толуольная фракция	92	3,27	0,083	0,0353	0,13
			Изопропилтол. фр.	134	19,27	0,489	0,1438	0,52
			Полиалкилтол. фр.	176	16,86	0,428	0,0958	0,35



Четвертой пробой в данном случае является реакционная масса отобранная из реактора после окончания опыта, состав которой рассчитывается на основании анализа третьей пробы.

2) Приводим объемы исходного V_n и непрореагировавшего V_n пропилена к нормальным условиям:

$$V'_n = \frac{V_n P \cdot 273}{P_0(273 + t)} = \frac{5 \cdot 0,099 \cdot 273}{0,101(273 + 20)} = 4,57 \text{ л;}$$

$$V''_n = \frac{V_n P \cdot 273}{P_0(273 + t)} = \frac{1,1 \cdot 0,099 \cdot 273}{0,101(273 + 20)} = 0,09 \text{ л.}$$

3) Вычисляем количества исходного G_n и непрореагировавшего G_n пропилена:

$$G_n = \frac{V'_n}{22,4} \cdot M_{C_3H_8} = \frac{4,57}{22,4} \cdot 42 = 8,56 \text{ г;}$$

$$G_n = \frac{V''_n}{22,4} \cdot M_{C_3H_8} = \frac{0,09}{22,4} \cdot 42 = 0,15 \text{ г.}$$

4) Составляем материальный баланс процесса:

Таблица 5 – Материальный баланс процесса

ВЗЯТО			ПОЛУЧЕНО		
Компонент	масса, г	%, масс	Компонент	масса, г	%, масс
Толуол	90	79	Толуольная фракция	12,77	11,23
Изопропанол	23,67	21	Изопропилтол. фр.	48,02	42,24
			Полиалкил. фр.	28,11	24,73
			Не прореагир. газ	0,15	0,13
			Спирт и вода	17,1	15,04
			Потери	7,51	6,63
Итого	113,67	100	Итого	113,67	100

5) Рассчитываем конверсию пропилена:

$$X_{C_3H_6} = \frac{G_n - G_n}{G_n} \cdot 100\% = \frac{8,56 - 0,15}{8,56} \cdot 100\% = 98\%$$

6) Рассчитываем конверсию изопропанола: