

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования*

***«МИРЭА – Российский технологический университет»***

# РТУ МИРЭА

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ** «**Кинетика сложных реакций и катализ в органическом**

**синтезе»**

**НАПРАВЛЕНИЕ ПОДГОТОВКИ 18.03.01 «Химическая технология»**

**ПРОФИЛЬ**

**"Химическая технология органических веществ"**

**КВАЛИФИКАЦИЯ ВЫПУСКНИКА**

**БАКАЛАВР**

**Москва 2021**

### 1.1 Гетерогенные катализаторы процессов

###### дегидрирования и дегидратации

Дегидрированием называют химические процессы, протекающие с отщеплением атомов водорода от органического соединения. Реакция дегидрирования обратима, протекает с поглощением теплоты (эндотермично) и с увеличением объема. Равновесный выход продуктов растет с увеличением температуры и уменьшением парциальных давлений реагентов.

Для различных технологических процессов температура меняется от 2000С до 600-6500С [1]. Уменьшение

парциального давления создают разбавлением реакционной массы газом или водяным паром, инертным в условиях реакции.

Реакции дегидрирования относят к каталитическим реакциям окислительно-восстановительного типа. Протекание таких реакций обусловлено переносом электрона при образовании (разрыве) двухэлектронной связи

(***гомолитический механизм***).

К гомолитическим реакциям также относят реакции гидрирования, восстановления, окисления и окислительного аммонолиза.

Гетерогенные катализаторы гомолитических реакций всегда являются электронными проводниками или полупроводниками. К гетерогенным катализаторам гомолитических реакций относят следующие типы веществ.

1. Переходные металлы I группы (Cu, Ag, Au) и VIII группы (Fe, Ni, Co, Pt, Pd).

Металлы VIII группы применяют в процессах

гидрирования ненасыщенных углеводородов и отчасти при дегидрировании ряда органических соединений.

1. Оксиды металлов (например, MgO, ZnO, CuO, Fe2O3, Cr2O3, WO3, MoO3, V2O5), сульфиды (WS2, MoS2), являющиеся полупроводниками, модифицированными различными добавками.
2. Сложные оксидные и сульфидные катализаторы с соизмеримым соотношением компонентов, в том числе системы, содержащие различные фазы оксидов и их соединений (например, хромиты - СuOCr2O3, ZnO Cr2O3, вольфроматы -СоОWO3, NiOWO3, молибдаты –Bi2O3MoO3, NiOMoO3, NiSMoS2) [1].

Оксидные катализаторы и их смеси широко используют в процессах гидрирования органических соединений (альдегидов, сложных эфиров, кислот и др.), дегидрирования спиртов и углеводородов, реакциях на основе оксида углерода.

Смеси оксидов и сульфидов переходных металлов нашли применение при гидрообессеривании, гидрокрекинге нефтепродуктов [1].

***Гетеролитический механизм*** осуществляется в процессах кислотно-основного гетерогенного катализа, таких как дегидратация спиртов, гидратация олефинов, крекинг, изомеризация и алкилирование углеводородов, гидролиз эфиров. Типичными катализаторами таких процессов являются соединения, способные передавать или принимать протон от реагентов, образовывать координационные связи путем отдачи или присоединения электронной пары [1] (кислоты и основания По Бренстеду и Льюису).

Процессы дегидратации могут идти в присутствии:

1. протонных кислот (H3PO4), нанесенных на носитель,
2. кислотных оксидов (Al2O3, WO3, ThO2, TiO2),
3. природных и синтетических алюмосиликатов,

алюмофосфатов, цеолитов.

На Al2O3 дегидратация этанола в этилен протекает при температуре 250- 3500С почти со 100% селективностью [2].

На многих других оксидах основного (СaO) или окислительно-восстановительного (ZnO) характера протекает

в основном реакция дегидрирования с образованием альдегидов или кетонов. То есть, по селективности разложения спиртов можно судить о природе активной поверхности катализатора, обладает она кислотными, основными или окислительно-восстановительными свойствами [2].

Вот, например, как меняется соотношение продуктов дегидрирования и дегидратации этанола при температуре 3500С в ряду оксидов в зависимости от их типа [3]:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Катализаторы | Выход СH3CНO,% | Выход С2H4,% |
| Al2O3 | 1,5 | 98,5 |
| Cr2O3 | 9 | 91 |
| TiO2 | 37 | 63 |
| Fe2O3 | 86 | 14 |
| ZnO | 95 | 5 |

Нужно отметить, что дегидратация спиртов (как и другие реакции дегидратации) является одним из старейших каталитических процессов, известных еще в конце 18 века (Дж. Пристли) [2].

В ряде случаев для проведения сложных реакций используют полифункциональные катализаторы. Эти катализаторы за счет сочетания окислительновосстановительных и кислотно-основных центров катализируют разные химические превращения [1]. Так, синтез 1,3-бутадиена из этанола проводят в присутствии каталитической системы, включающей кислотный катализатор дегидратации Al2O3, катализатор дегидрирования ZnO и основный оксид MgO – катализатор конденсации [2].

Реакции дегидрирования и дегидратации используются при получении ряда продуктов основного органического синтеза. Так, процесс дегидрирования используют при получении олефинов из алканов, формальдегида из метанола, стирола из этилбензола, циклогексанона из циклогексанола, метилэтилкетона из вторичного бутилового спирта, изопрена из изопентана (стадии получения изоамиленов и изопентана), гамма-бутиролактона из 1,4-бутандиола. Каталитическая дегидратация – является часто одной из стадий сложных процессов ООС. Например, реакция дегидратации используется при получении стирола из метилфенилкарбинола, кротонового альдегида в процессе альдольной конденсации ацетальдегида, тетрагидрофурана из 1,4-бутандиола, окиси мезитила из диацетонового спирта, эфира метакриловой кислоты из гидроксибутирата.

### 1.2 Использование реакций дегидратации и

**дегидрирования в процессах получения продуктов**

основного органического синтеза

#### *1.2.1. Получение ацетона из изопропилового спирта*

Ацетон из изопропилового спирта можно получать в процессе *окислительного дегидрирования* (1) при температуре 400- 6000С. В качестве катализатора этого процесса используют серебро или медь.

(СH3)2CHOH + 0,5О2  (CH3)2CO + H2O

H=  44,7 ккал/моль (1)

Другой более предпочтительный вариант получения ацетона из изопропанола - процесс *дегидрирования* (2). В качестве катализатора процесса используют ZnO.

(СH3)2CHOH  (CH3)2CO + H2 H= +13,2ккал/моль (2)

Температура - 300-4000С. При проведении процесса в газовой фазе селективность ~ 90%, конверсия изопропанола ~ 98% (данные фирмы Standard Oil). Для проведения процесса также используют медный или медь-цинковый катализаторы (температура 5000С, 3 атм).

В процессе, разработанном фирмой IFP, дегидрирование проводят в жидкой фазе. Катализатор процесса - мелко измельченный никель Ренея или хромат меди, суспензированные в высококипящем растворителе (~1500C). Эта технология использовалась на 4 заводах (1991 г) [4].

Процесс получения ацетона из изопропилового спирта использовался до тех пор, пока не был вытеснен более эффективным процессом – совместным получением фенола и ацетона из изопропилбензола (кумольный метод). Так, например, в 1970 г примерно половину ацетона в США получали из изопропилового спирта.

В 90-х годах потребности в ацетоне резко сократились.

Поэтому в Японии разработана технология, предусматривающая рецикл ацетона, получаемого кумольным методом: ацетон гидрируют в изопропиловый спирт; изопропиловый спирт дегидратируют в пропилен; пропилен возвращают на стадию алкилирования бензола [5].

#### ***1.2.2 Получение стирола***

Один из промышленных методов получения стирола – *дегидрирование этилбензола* в присутствии железо-оксидных катализаторов. Температура процесса 550-6200С. Для смещения равновесия процесс проводят в присутствии водяного пара. Степень конверсии этилбензола - 60-65%, селективность образования стирола выше 90%.

С6Н5СН2СН3(г)  С6Н5СН=СН2(г)  + Н2(г)

H = + 28,1 ккал/моль (3)

Процесс *окислительного дегидрирования* проводят в присутствии катализатора - оксиды V, Mg и Al. Степень конверсии этилбензола повышается до 90%, селективность образования стирола ~95% [4].

Технология процесса окислительного дегидрирования отрабатывается на пилотной установке фирмой UOP.

**1.2.3** ***Получение 1,3-бутадиена из фракции С4 (бутан,***

*бутен)*

Один из методов получения бутадиена - процесс дегидрирования бутан-бутеновой фракции, получаемой пиролизом и крекингом нефтепродуктов.

+ H2 H=+30ккал/моль (4)

+

+ H2 H=+26ккал/моль (5)

+

Для получения хороших показателей процесса необходимы следующие условия:

* высокая температура процесса 600-7200С (при более высокой температуре идут реакции изомеризации и

крекинга);

* небольшое время контакта и селективный катализатор;
* уменьшение парциального давления реагентов (за счет введения водяного пара или проведения процесса при пониженном давлении).

По технологии фирмы Houndry одностадийный процесс дегидрирования бутана проводят в присутствии оксидных алюмохромовых катализаторов при температуре 600-6200С и давлении 0,2-0,4 атм. Катализатор необходимо регенерировать через несколько минут путем продувания воздуха и выжигания образовавшегося кокса. Степень конверсии бутана 20%, селективность образования бутадиена 50-55%. Между стадиями дегидрирования и регенерации катализатор вакуумируют для удаления реакционной смеси

[6].

Процесс дегидрирования бутена (фирма Dow) проводят в присутствии кальцийникельфосфатных катализаторов с добавками Cr2O3 при температуре 600-6750С и давлении 1 атм. Для поддержания необходимой температуры в реактор подают перегретый пар (соотношение Н2О:бутен 20:1). Степень превращения бутена около 50%, селективность образования бутадиена около 90%. Через каждые 15 минут работы катализатор необходимо регенерировать в течение 11 минут [2].

Фирмы Shell, Phillips для проведения процесса дегидрирования бутана используют оксидные железохромовые катализаторы.

Процесс *окислительного дегидрирования* фракции С4 более эффективен для получения бутадиена. Для процесса используют смешанные оксидные катализаторы, содержащие висмут-молибден или олово-сурьму.

Введение кислорода практически полностью смещает равновесие реакции вправо, что позволяет снизить температуру процесса.

По технологии фирмы Phillips процесс окислительного дегидрирования н-бутенов проводят при температуре 4806000С. Степень конверсии бутена - 75-80%, селективность образования - 88-92%. Это промышленный процесс, используемый фирмой Phillips с 1976 г.

Фирма Petro-Tex процесс окислительного дегидрирования

бутенов проводит при температуре 550-6000С с использованием гетерогенных катализаторов

(преимущественно железо с добавками цинка, магния или марганца). Селективность образования бутадиена составляет 93%, степень конверсии - 65%.

Другие способы удаления водорода и смещения равновесия процесса дегидрирования - введение галогенов. Например, фирма Shell на заводе во Франции использует – йод (процесс “Idas”). н-С4H10 + 2I2  C4H6 + 4HI

При этом важно создание надежных методов рециркуляции йода, стоимость которого в десятки раз превышает стоимость бутадиена. HI в зоне реакции можно связывать оксидами или гидроксидами щелочных металлов, а затем регенерировать йод кислородом.

В настоящее время методы получения бутадиена дегидрированием или окислительным дегидрированием реакции углеводородов С4 теряют свою актуальность (в 1985г менее 3% бутадиена получали этими методами). Основной способ получения бутадиена на сегодняшний день – выделение его из фракции С4, получаемой при крекинге и пиролизе нефтяных фракций в процессе получения этилена.

## 2. Практическая часть

### 2.1 Дегидрирование изопропилового спирта

Цель лабораторной работы – приготовление гетерогенного катализатора и исследование его активности в реакции дегидрирования изопропилового спирта.

Катализатор: оксид цинка с различными добавками.

Перед проведением работы целесообразно провести термодинамический расчет реакции дегидрирования изопропилового спирта (2.1) и определить условия, благоприятные для ее проведения с термодинамической точки зрения (температуру, давление, агрегатные состояния реагентов и продуктов).

(СН3)2СНОН  (СН3)2СО + Н2 (2.1)

Для проведения работы потребуется 15 мл катализатора. Процесс приготовления катализатора включает следующие операции:

* расчет навесок компонентов катализатора;
* взвешивание твердых компонентов (ZnO, MgO, WO3 или др.) и перемешивание отмеренных количеств в фарфоровой ступке;
* приготовление раствора 3% азотной кислоты

(30 мл);

* приготовление «теста» путем пептизации смеси оксидов металлов раствором 3% азотной

кислоты;

* формование катализатора (катание шариков диаметром 2-4мм);
* сушка катализатора (2-3 дня на воздухе);
* активация катализатора (проводят после загрузки катализатора в реактор при температуре 4000С в токе сухого воздуха).

### 2.2 Дегидратация изопропилового спирта

Цель лабораторной работы – исследование реакции дегидриратации изопропилового спирта в присутствии катализатора кислотного типа – оксида алюминия. Для изменения кислотности оксида алюминия его модифицируют путем введения небольшого количества оксидов или солей щелочных металлов.

Перед проведением работы нужно провести термодинамический расчет реакции дегидратации изопропилового спирта (2.2) и определить условия, благоприятные для ее проведения с термодинамической точки зрения (температуру, давление, агрегатные состояния реагентов и продуктов).

(СН3)2СНОН  СН2=СНСН3 + Н2О (2.2)

Целесообразно провести термодинамический расчет реакции конденсации изопропилового спирта (2.3).

2(СН3)2СНОН  (СН3)2СНОСН(СН3)2 + Н2О (2.3) Для модифицирования катализатора (оксида алюминия) необходимо:

* отмерить 15 мл оксида алюминия;
* определить его массу и рассчитать количество модифицирующей добавки;
* отмерить нужное количество модифицирующей добавки;
* растворить модифицирующую добавку в воде

(15-20 мл);

* полученный раствор перенести в фарфоровую чашку и засыпать туда же оксид алюминия;
* фарфоровую чашку поставить на

электроплитку, включить нагрев электроплитки и испарить воду (в процессе испарения воды смесь помешивают стеклянной палочкой).

Модифицированный катализатор загружают в реактор (см. рис. 2.1) и активируют его при температуре 4000С в токе сухого воздуха в течение 2-3 часов. Ток воздуха через реактор создают путем присоединения к реактору водоструйного насоса. Для осушки воздух пропускают через трубку, заполненную хлористым кальцием.

### 2.3 Описание установки

Изучение свойств гетерогенного катализатора (процессы дегидрирования и дегидратации спиртов) проводят в кварцевом реакторе с полкой для катализатора. Установка для проведения процесса состоит из следующих частей (рис. 2.1):

1. кварцевый реактор (трубка с полкой для катализатора) с холодильником и сепаратором;
2. бюретка для подачи спирта;
3. дозирующий микронасос;
4. электропечь;
5. склянки Дрекселя;
6. газосчетчик;
7. латр;
8. прибор для автоматического регулирования температуры электропечи («Овен»);
9. термопара для измерения температуры электропечи;
10. приемник для конденсата.

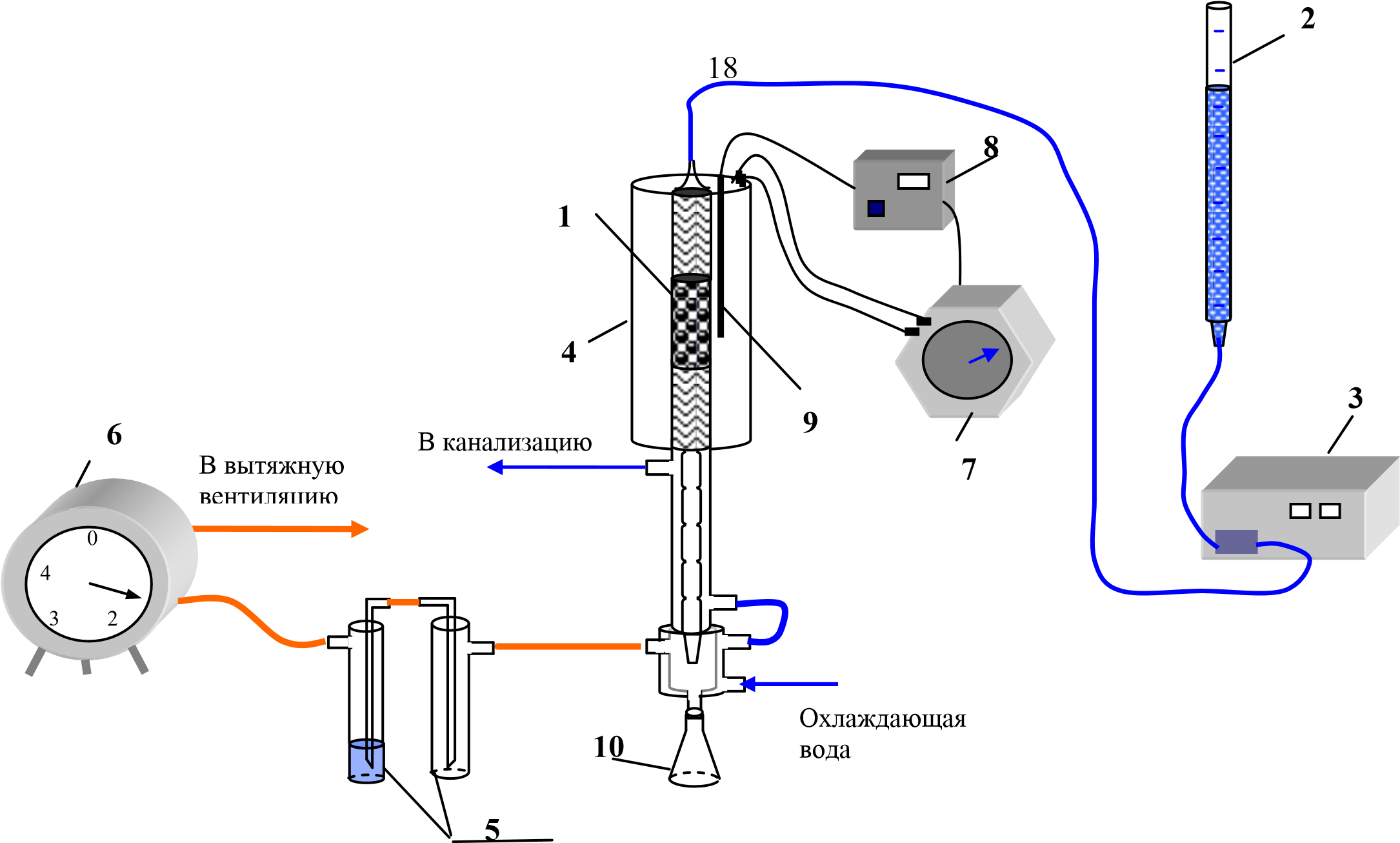


Рисунок 2.1 Схема установки для проверки активности гетерогенного катализатора

### 2.4 Методика проведения опыта

Сборка экспериментальной установки.

В кварцевый реактор загружают 15 мл катализатора. Так как слой катализатора должен быть расположен в зоне постоянной температуры электропечи, то катализатор засыпают в среднюю часть реактора. (Измерение температурного профиля печи показали, что температура не меняется в средней части печи). Нижнюю и верхнюю части заполняют измельченным кварцем.

После загрузки катализатора, реактор аккуратно вставляют в электропечь, и закрепляют при помощи лапок на лабораторном штативе. После проведения активации катализатора собирают установку для его тестирования.

Сборку установки проводят в следующей последовательности.

а) Система охлаждения реакционной смеси:

* к отводам сепаратора и холодильника присоединяют резиновые шланги, при помощи которых охлаждающую воду подают в следующем порядке

а) из водопроводного крана в сепаратор,

б) из сепаратора в холодильник,

в) из холодильника отводят отработанную воду в канализацию.

б) Система подачи изопропилового спирта:

* проверяют правильность соединения бюретки с микронасосом;
* при помощи соединительных шлангов собирают линию подачи спирта из микронасоса в реактор.

в) Система отвода газообразных продуктов:

* соединяют штуцер, предназначенный для отвода газообразных продуктов из реактора, с двумя склянками Дрекселя. Для предотвращения попадания раствора гидроксиламина солянокислого, нахадящегося в склянках Дрекселя, в шланги, склянки Дрекселя соединяют «навстречу друг другу» (см. схему);
* резиновым шлангом соединяют склянки Дрекселя с газовым счетчиком;
* проверяют герметичность присоединения линии выхода газов из газового счетчика к линии сброса газов в вытяжной шкаф;
* на линии отвода газообразных продуктов устанавливают газовый пробоотборник (или вакуумный шланг для отбора проб газа шприцем).

г) Система сбора сконденсированных продуктов:

* к шлифу, расположенному в нижней части реактора,

присоединяют коническую колбу (шлиф предварительно смазывают вакуумной смазкой).

г) Система электрообогрева реактора:

* перед включением установки необходимо проверить наличие и положение термопары в реакторе. После проверки правильности сборки установки (в присутствии преподавателя) можно приступать к проведению опытов.

### 2.5 Пуск установки и выход на стационарный режим

При пуске установки необходимо:

* залить в бюретку изопропиловый спирт (проверить отсутствие воздушных пробок в линии подачи спирта);
* залить 50 мл раствора гидроксиламина солянокислого в одну из склянок Дрекселя;
* включить подачу охлаждающей воды в рубашки холодильника и сепаратора;
* включить нагрев электропечи (включить латр и прибор, регулирующий температуру в печи);
* задать температуру электропечи;
* после нагрева реактора включить дозатор и начать подачу спирта в реактор;
* добиться стационарной работы установки.

### 2.6 Контроль за режимом работы установки

В ходе опыта через каждые 5 минут измеряют и записывают в журнал в форме нижеприведенной таблицы следующие показания: уровень спирта в бюретке, показания газосчетчика, температуру в реакторе. Полученные данные используют для расчета скорости подачи спирта и скорости образования газообразных продуктов.

Для проведения опыта в стационарном режиме необходимо поддерживать постоянными температуру в реакторе, скорость подачи реагента (спирта). О стационарном режиме работы катализатора можно судить по постоянству скорости выделения газа и его состава.

Таблица 1. Пример таблицы для записи

экспериментальных данных

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Время, мин | Температура., 0С | Уровень спирта в  бюретке, мл | Vспирта, мл за 5 мин | Показания газо-  счетчика, л | Vгаза, Л за 5 мин |
|  |  |  |  |  |  |

### 2.7 Проведение опыта

После выхода процесса на стационарный режим начинают балансовый опыт. Для этого необходимо:

* зафиксировать момент начала опыта;
* записать показания газового счетчика и объем спирта в бюретке;
* заменить приемник с конденсатом на чистую предварительно взвешенную колбу;
* заменить раствор гидроксиламина солянокислого в склянке Дрекселя.

Все эти операции нужно провести максимально быстро. В ходе опыта продолжают регулярно записывать показания приборов, а также анализируют состав образующегося газа при помощи газоадсорбционной хроматографии.

Продолжительность опыта составляет 40-90 мин (по указанию преподавателя).

Для завершения опыта повторяют следующие операции:

* отмечают момент завершения опыта;
* записывают показания газового счетчика и объем спирта в бюретке;
* меняют приемник конденсата;
* заменяют раствор гидроксиламина солянокислого в склянке Дрекселя.

Все эти операции также проводят максимально быстро. После проведения опыта взвешивают конденсат и определяют его состав при помощи газо-жидкостной хроматографии. При помощи кислотно-основного титрования (см. оксимный метод) определяют количество ацетона, поглощенного раствором гидроксиламина солянокислого. Полученные данные используют для расчета материального баланса и показателей процесса.

### 2.8 Остановка системы

После завершения экспериментальной работы установку выключают в следующей последовательности:

* выключают дозатор подачи спирта;
* через 5-10 мин (после удаления спирта с поверхности катализатора) отключают обогрев электропечи;
* закрывают кран подачи охлаждающей воды в холодильник и сепаратор.

### 2.9 Техника безопасности

Перед началом работы студент, получив задание, должен ознакомиться со свойствами веществ, использующихся и образующихся в процессе.

Перед запуском установки необходимо проверить правильность сборки установки, промазать вакуумной смазкой и притереть все шлифы, проверить правильность подключения установки к линии сброса газообразных продуктов в вытяжной шкаф.

Также необходимо проверить отсутствие перегибов шлангов на линии отвода газообразных продуктов. При проведении работы нужно соблюдать осторожность, не оставлять на столах открытые колбы и склянки Дрекселя с продуктами реакции. Изопропиловый спирт, а также продукты его превращения раздражают глаза, верхние дыхательные пути.

В ходе работы необходимо контролировать все параметры. При возникновении неполадок (нарушение герметичности, появление искр в контактах латров и обмотках электрообогреваемых реакторов и т.д.) немедленно поставить в известность преподавателя или лаборанта.

### 2.10 Методика анализа продуктов

#### **2.10.1** ***Хроматографический анализ***

##### 2.10.1.1. Газоадсорбционная хроматография

Анализ содержания водорода и пропилена в газовой смеси проводят методом газоадсорбционной хроматографии на приборе ЛХМ-8МД. Разделение газов происходит на двух последовательно соединенных колонках. Длина каждой колонки 3 м, диаметр 3 мм. Первая колонка заполнена -Al2O3

(фракция 0,25-05 мм) и служит для разделения углеводородных газов. Вторая колонка заполнена активированным углем. Она служит для анализа водорода и воздуха. Температура колонок - 1300С, ток детектора - 70 мА. Газ носитель – аргон. Порядок выхода газов:1) суммарный пик; 2) пропен; 3) водород; 4) воздух. Концентрации указанных веществ определяют методом внутренней нормализации по площадям хроматографических пиков. Калибровочные коэффициенты для пропена, водорода и воздуха равны: 0.58, 0.09 и 1.0 соответственно.

Обработка хроматограмм выполняется и использованием компьютерной программы « МультиХром»[7]. После запуска программы на экране монитора открывается главное окно, содержащее строку с основными командами, строку с пиктограммами и рабочую область для отображения хроматограмм.

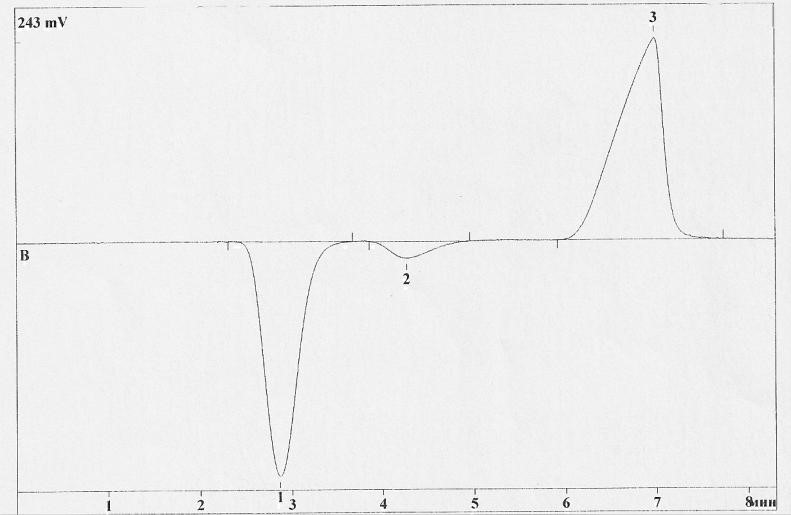


Рисунок 2.2 Образец хроматограммы газа, получаемого в процессе дегидрирования ИПС. 1- суммарный пик (водород и воздух); 2 – пропен; 3- водород.

При проведении анализа студент должен:

* открыть метод 22 par. mtv (в верхней строке рабочего

окна выбрать команду «Измерение», далее из раскрывающегося списка выбрать «Открыть метод и запустить», выбрать нужный метод, подтвердить выбор нажатием кнопки [Ok]);

* присвоить хроматограмме имя (в появившемся окне «Запуск анализа» в окне «Имя», ширина поля не более 14 знаков);
* нажать кнопку [Ok] и убедиться в появлении на экране серого поля и надписи «Ожидание»,
* при помощи газового шприца отобрать пробу газа (1 или 2 мл);
* ввести пробу в колонку хроматографа;
* нажатием кнопки внешнего запуска (около блока термостата колонок) запустить программу (надпись в окне хроматограммы «Ожидание» сменяется на надпись «Измерение») ;
* после завершения анализа проверить правильность разметки пиков;
* при необходимости перейти в режим ручной разметки,

открыв редактор пиков (пиктограмма-  или одновременное нажатие клавиш [Alt]+[C]) и внести

требуемые изменения;

* закрыть режим ручной разметки (пиктограмма- ) и сохранить изменения;
* проверить правильность разметки пиков в таблице компонентов (в командной строке выбрать «Метод»,

из раскрывающихся списков «Градуировка»,

«Компоненты»);

* вывести на экран отчет (в строке основных команд выбрать команду «Обработка», из раскрывающегося списка «Выдать отчет», в раскрывшемся диалоговом окне «Отчет») и после его проверки распечатать

(активировать пиктограмму );

* сохранить результаты анализа на жестком диске компьютера (по умолчанию данные сохраняются автоматически).

Для обработки хроматограмм можно использовать редактор пиков. Этот редактор позволяет изменить разметку пиков (добавить или удалить пик), переместить начало, вершину или конец пика.

При переходе на ручной режим разметки на экране появляется курсор (вертикальная линия) и пиктограммы редактора пиков. Курсор можно двигать клавишами управления курсором (стрелками), но более удобно перетаскивать курсор нажатием правой кнопки мышки.

Для редактирования хроматограмм чаще всего используются следующие пиктограммы:

 - добавить пик (предварительно курсор устанавливают на то место, где должна располагаться вершина пика);

 - удалить пик (предварительно пик активируют,

переместив на него курсор и нажав на пиктограмму ,);  - убрать выделение;

- пиктограммы, позволяющие переносить



,



,



разметку начала, вершины и конца пика;

- установить новое положение для начала, вершины

и конца пика.

Для изменения разметки пиков (переноса начала, вершины или окончания пика) выполняют следующие операции:

* курсор помещают на редактируемый пик,
* выбирают одну из пиктограмм (пик станет черным),



,



,



* перемещают курсор в место переноса выбранной точки;
* выбирают пиктограмму .

В программе предусмотрена возможность изменения масштаба хроматограммы. Для сжатия (растяжения) хроматограммы вдоль оси Y используют клавиши [] ([]).

Аналогично для изменения масштаба вдоль оси Х используют клавиши [], [].

Для восстановления первоначального размера хроматограммы можно использовать пиктограмму  или одновременно нажать на клавиши [Alt]+[D].

Для перемещения хроматограммы вверх (вниз) используют клавиши [PgUp] ([PgDn]).

При расчете концентраций газа необходимо следить за правильностью разметки пиков в таблице компонентов. В таблице компонентов указано название вещества, время его удерживания, градуировочные коэффициенты (ФО), номер пика. В случае неправильной автоматической разметки хроматограммы студент самостоятельно проверяет соответствие номеров пиков (вторая колонка таблицы) и названий анализируемых веществ (шестая колонка). Исправления, внесенные во вторую колонку (только!), сохраняются при нажатии на клавишу [Ok].

##### 2.10.1.2. Газожидкостная хроматография

Анализ состава конденсата проводят на хроматографе

ЛХМ-80. Разделение веществ происходит на колонке (длина –

2м, диаметр – 3мм), заполненной насадкой - 5% полиэтиленгликоля-1500 на полихроме-I (размер фракции 0,25-0,5). Температура колонок – 70-1000С

(программируемый режим), температура испарителя – 1400С, температура детектора - 1500С, напряжение детектора – 2 В.

0

1

2

3

4

5

6

7

0

100

200

300

400

500

600

ацетон

ИПС

вода

окись

мезитила

Отклик детектора, мВ

Время, мин

Рисунок 3.3 Образец хроматограммы конденсата процесса дегидрирования изопропилового спирта.

Обработка хроматограмм выполняется и использованием компьютерной программы «Хромос» [8] (версия 2.8). При проведении анализа студент должен:

* убедиться в готовности прибора к проведению анализа (светодиод «готов» на панели термостата горит зеленым светом);
* при помощи шприца отобрать 1 мкл жидкости;
* ввести пробу в испаритель колонки 1;
* запустить программу хроматографического анализа нажатием кнопки «Анализ 1»;
* заполнить паспорт хроматограммы, указав в нем свою фамилию, номер опыта и номер пробы;
* после завершения хроматограммы (через 10 мин) проверить правильность автоматического

распознавания компонентов;

* при необходимости внести корректировку в разметку хроматографических пиков;
* пересчитать концентрации компонентов с учетом произведенной корректировки;
* напечатать отчет о хроматограмме;
* сохранить файл с результатами анализа, включив в его название свою фамилию и номер опыта;
* повторить анализ;
* после получения воспроизводимых результатов завершить анализ;
* шприц промыть ацетоном и высушить в токе воздуха. Окно хроматограммы включает в себя график хроматограммы с разметкой пиков и таблицу пиков, в которой указаны времена выхода пиков, их высота, площадь, концентрации и названия компонентов.

Чтобы задать название компонента (изменить) нужно в паспорте хроматограммы поставить отметку около флага «градуировочная». Затем закрыть паспорт и в графе таблицы

«компонент» двойным нажатием мыши вызвать окно «Компонент» и ввести название компонента.

Кнопки панели управления позволяют вносить изменения в разметку пиков хроматограмм. Ниже приведено описание функций некоторых кнопок.

 - добавление пика (после нажатия кнопки мышкой устанавливаются границы нового пика),

 - удаление пика (перед удалением пик нужно сделать активным),

 - распознавание известных программе пиков,

 -пересчет концентрации после внесения изменений в разметку хроматограммы.

Перемещение границ пика производят с помощью мыши. Для этого мышку наводят на границу пика и, зацепив ее (левая кнопка мышки), передвигают в нужное положение. Перемещение границы пика прекращается при отпускании кнопки мыши. Увеличить масштаб можно, выделив интересующую область при нажатии на правую кнопку мыши.

Для управления работой программы используют следующие пиктограммы:

 -открытие паспорта хроматограммы,

 - открытие хроматограмм, сохраненных ранее,

 - печать отчета,

 - остановка текущего анализа,

 - возврат первоначального масштаба хроматограммы

(после выделения)

### 2.10.2 Определение ацетона оксимным методом

Образовавшийся в процессе дегидрирования ацетон не полностью конденсируется в холодильнике. Часть его уносится потоком воздуха. Для улавливания паров ацетона используют раствор гидроксиламина солянокислого. Ацетон взаимодействует с гидроксиламином с выделением HCl в соответствии с уравнением (2.7)

(СH3)2C=O + NH2OHHCl  (CH3)2C=NOH + HCl + H2O (2.7)

Количество ацетона, связанного гидроксиламином, определяют путем кислотно-основного титрования. Для этого из склянки Дрекселя отбирают пробы раствора (по 5 мл) и титруют их 0,2 М раствором щелочи в присутствии индикатора бром-фенола синего. Кислый раствор в присутствии индикатора окрашен в желтый цвет, щелочной раствор имеет фиолетовую окраску. Титрование щелочью проводят до появления фиолетовой окраски. Так как исходный раствор гидроксиламина имеет некоторую кислотность, то в расчете необходимо учитывать это количество HCl. Для этого проводят параллельное титрование 5 мл исходного раствора гидроксиламина солянокислого (холостое титрование).

### 2.11 Методика расчета результатов эксперимента

На первом этапе нужно рассчитать материальный баланс процесса (сопоставить потоки продуктов и реагентов на входе и выходе из реактора). Ошибка эксперимента не должна превышать 5% отн.

На следующем этапе анализируют состав конденсата и рассчитывают показатели процесса: конверсию изопропилового спирта, селективность и выход для целевых и побочных продуктов. Полученные данные используют для построения зависимостей: изменение показателей изучаемого процесса при варьировании температуры и скорости подачи спирта.

Результаты опытов, проведенных в одинаковых условиях, используют для определения стабильности работы катализатора и точности экспериментов.

Результаты лабораторной работы необходимо оформить в виде отчета и защитить в ходе личного собеседования с преподавателем.

Отчет о лабораторной работе должен содержать следующие разделы:

* литературный обзор;
* постановка задачи;
* методики проведения экспериментальной работы;
* полученные результаты;
* обсуждение полученных результатов;
* выводы;
* список использованной литературы.

# Список цитируемой литературы:

1. Потехин В.М., Потехин В.В.. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки, Санкт-Петербург, «Химиздат», 2005.
2. О.В. Крылов, Гетерогенный катализ, М., ИКЦ «Академкнига», 2004.
3. Л.Г. Брук, О.Н. Темкин, Л.А. Серафимов. Лабораторный практикум «Методические указания к работам: «Реакции дегидратации спиртов», «Реакции дегидрирования спиртов», «Реакции Этерификации», Москва, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1991.
4. K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, Transl. by C.R. Lindley, 3-ed, Weinheim: VCH, 1997.
5. Г.И. Панов, А.С. Харитонов, Российский химический журнал, том ХLIV, выпуск 1, 2000, с. 9.
6. Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский, Основы химии и технологии мономеров, Москва, «Наука» МАИК «Наука/Интерпериодика», 2002.
7. Руководство пользователя «МультиХром», Система для сбора и обработки хроматографических данных, версия 1.5х, ЗАО «АМПЕРСЕНД», 2007.
8. Руководство пользователя «Хромос», Программа управления хроматографом сбора, обработки хроматографических данных, версия 2.8, Дзержинск, ООО «Хромос», 2009.

СОДЕРЖАНИЕ

* 1. Гетерогенные катализаторы процессов

дегидрирования и дегидратации 3

* 1. Использование реакций дегидратации и дегидрирования в процессах получения

продуктов основного органического синтеза 8

* + 1. Получение ацетона из изопропилового спирта 8
    2. Получение стирола 9
    3. Получение бутадиена из фракции С4 (бутан,

бутен) 10

1. Практическая часть 14
   1. Дегидрирование изопропилового спирта 14
   2. Дегидратация изопропилового спирта 15
   3. Описание установки 17
   4. Методика проведения опыта 19
   5. Пуск установки и выход на стационарный режим 21
   6. Контроль за режимом работы установки 22
   7. Проведение опыта 23
   8. Остановка системы 24
   9. Техника безопасности 25
   10. Методика анализа продуктов 26
       1. Хроматографический анализ 26
          1. Газоадсорбционная хроматография 26
          2. Газожидкостная хроматография 31

2.10. Определение ацетона оксимным методом 35

* 1. Методика расчета результатов эксперимента 36

Список цитируемой литературы 38