

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Разработка методики определения активности сульфокатионитных катализаторов
в реакции дегидратации трет-бутилового спирта

Обучающийся

Д.С. Кулиш

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., доцент. П.П. Капустин

(ученая степень, ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2022

Аннотация

Тема выпускной квалификационной работы «Разработка методики определения активности сульфокатионитных катализаторов в реакции дегидратации трет-бутилового спирта».

Цель работы: разработать методику, позволяющая производить анализ и сравнение активности сульфокатионитных катализаторов в нормальных условиях.

Задачи, которые требуется для решения поставленной цели:

- провести анализ существующих методики в научно-технической и патентной литературе,
- выявить недостатки существующих методик,
- разработать новую методику, в которой будут решены выявленные недостатки,
- определить основные параметры проведения эксперимента по новой методике.

В заключение, проведя эксперименты по разработанной методике, были показаны анализ и сравнение полученных констант скорости реакции дегидратации трет-бутилового спирта, которые свидетельствуют о применимости данной методики.

Выпускная квалификационная работа состоит из 48 страниц, включая 15 рисунков, 11 таблиц, 36 источников используемой литературы.

Abstract

The topic of the final qualifying work is "Development of a methodology for determining the activity of sulfocationite catalysts in the dehydration reaction of tert-butyl alcohol".

The purpose of the work: to develop a methodology that allows analyzing and comparing the activity of sulfocationite catalysts under normal conditions.

Tasks that are required to achieve the the goa are the followingl:

- to analyze existing methods in scientific, technical and patent literature,
- to identify the shortcomings of existing methods,
- to develop a new methodology in which the identified shortcomings will be solved,
- to determine the main parameters of the experiment according to the new methodology.

In conclusion, after conducting experiments according to the developed technique, the analysis and comparison of the obtained rate constants of the dehydration reaction of tert-butyl alcohol were shown. It indicate the applicability of this technique.

The final qualifying work consists of 48 pages, including 15 figures, 11 tables, 36 sources of the literature used.

Содержание

Введение.....	5
1 Теоретическая часть.....	7
1.1 Иониты, ионообменные смолы.....	7
1.1.1 Сульфокатионитные катализаторы	9
1.2 Обзор существующей методики.....	17
1.2.1 Недостатки методики.....	18
1.3 Разработка методики определения активности сульфокатионитных катализаторов.....	21
1.3.1 Лабораторная установка.....	21
1.3.2 Проведение опыта.....	22
1.3.3 Определение концентрации изобутилена.....	23
1.3.4 Физико-химические основы процесса	29
1.3.5 Определение константы скорости реакции дегидратации ТМК.....	30
1.4 Патентный поиск.....	33
2 Экспериментальная часть.....	34
2.1 Экспериментальные данные	34
2.2 Расчет концентрации изобутилена.....	36
2.3 Расчет константы скорости реакции дегидратации ТМК.....	38
2.3.1 Расчет активационных параметров	42
Заключение	44
Список используемой литературы и используемых источников.....	45

Введение

В настоящее время, невозможно представить крупные химические предприятия, в которых технологические процессы протекают без использования катализаторов [38]. В промышленности применяют различные виды катализаторов, например, алюмосиликаты, различные минеральные кислоты, которые используются в таких реакциях, как крекинг, полимеризация, изомеризация, алкилирование, риформинг, гидрирование, дегидрирование [51].

Катализаторы представляют собой вещества, способные изменять скорость протекания реакции и снижать затраты на её проведение, но при этом сами катализаторы не растворяются в объёме смеси, а некоторые из них, например, сульфокатиониты могут увеличивать свою ионно-обменную ёмкость.

Широкое использование в качестве катализаторов получили ионообменные смолы, в частности, сульфкатиониты, получаемые полимеризацией или поликонденсацией органических веществ и способные к обмену собственных ионов на ионы, которые находятся в растворе.

«В качестве катализаторов испытано множество сульфированных полимеров – фенолформальдегидные, КУ-1, сополимеры стирола и бутадиена, КУ-2 и КУ-23. Наиболее широко применяются сульфированные сополимеры стирола и дивинилбензола, получаемые на основе доступного сырья по относительно простой технологии (рисунок 1), они представляют собой сшитые макромолекулы, способные к протонированию сорбента» [15].

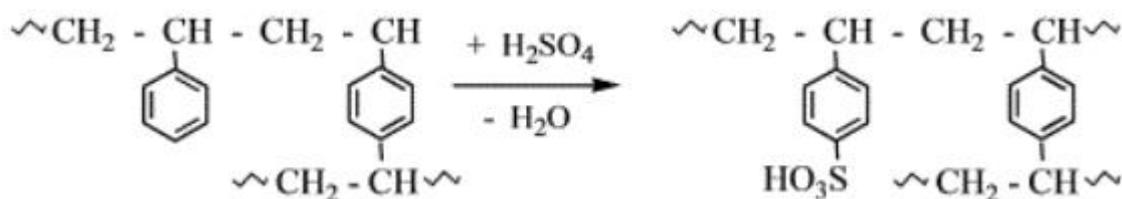


Рисунок 1 - Сульфирование сополимера

Сульфокатиониты используются в реакции гидратации и дегидратации трет-бутилового спирта для получения изобутилена, который является основным сырьём в производстве изопрена и бутилкаучука. В данной реакции применяются различные виды сульфокатионитов, одними из которых являются формованный и макропористый катализатор, имеющие разную каталитическую активность, поверхностную пористость и ионно-обменную ёмкость.

На основе формованного сульфокатионитного катализатора КУ-2ФПП была разработана методика научно-исследовательским институтом мономеров для синтетического каучука (НИИМСК) в 1989 году по определению активности сульфокатионитов в реакции дегидратации триметилкарбинола. Суть методики заключается в определении количества выделяющегося изобутилена в процентах (%) от теоретически возможного за 2 часа проведения опыта. Однако, при этом существенно уменьшается концентрация ТМК и изменяется температура, которые наряду с катализатором оказывают существенное влияние на скорость реакции, что сказывается при проведении опытов на различных сульфокатионитных катализаторах. Полученные активности невозможно сравнить и сделать выбор в пользу подходящего под процесс сульфокатионита. В этом и заключается недостаток данной методики.

Таким образом, для сравнения активности разных катализаторов необходимо придерживаться следующих условий:

- постоянство температуры на протяжении всего опыта,
- постоянство концентраций катализатора и воды,
- постоянство константы скорости реакции.

Поэтому, целью данной выпускной квалификационной работы является разработка новой методики, которая будет учитывать вышеизложенные условия, что позволит производить сравнение активностей сульфокатионитных катализаторов.

1 Теоретическая часть

1.1 Иониты, ионообменные смолы

Ионит – сложное высокомолекулярное химическое соединение. В основе которого существуют две группы:

– катиониты – вещества, обладающие кислотным характером, способные к диссоциации на малоподвижные анионы и подвижные катионы, например, сульфокатиониты,

– аниониты – вещества, обладающие основным характером, способные к диссоциации на малоподвижные катионы и подвижные анионы. В процессе распада молекулы активные группы в ионитах имеют возможность обмениваться ионами при погружении ионита в раствор электролита. Вследствие чего иониты получили название ионообменные смолы.

Ионообменные смолы - высокомолекулярные органические соединения, имеющие слабую растворимость в воде, но также обладающие ионообменными свойствами. Смолы могут содержать в своей структуре как кислотные группы - SO_3H , так и основные – $\text{N}^+\text{R}_3\text{OH}^-$. В связи с этим они делятся на следующие группы.

Анионообменные смолы, вещества, которые содержат в своём составе следующие основные группы первичные, вторичные, третичные амины, четвертичные аммониевые, третичные сульфониевые, четвертичные фосфины. Аниониты при диссоциации делятся на слабоосновные, склонные обмениваться анионитами из растворов кислот при $\text{pH}=1-6$ и сильноосновные, способные обмениваться анионами при любой степени диссоциации в растворах, с разными значениями pH .

Амфолиты, смолы, содержащие в себе сразу несколько групп как основные, так и кислотные и обладающие их свойствами. Такие смолы применяют при разделении смесей сильных и слабых электролитов, также для извлечения тяжёлых металлов в гидрометаллургии.

Катионообменные смолы, или полимерные катиониты содержат в себе сразу несколько кислотных групп. Такие как: карбоксильная, фосфорсодержащая, сульфогруппа, мышьяковокислые, селеновокислые.

Получают иониты благодаря полимеризации, поликонденсации или при помощи химической обработки полимера, который не владеет свойствами ионитов. В производственной среде ионообменные смолы огромное количество применений получили смолы на базе сополимеров винилбензола и диэтинилбензола. Туда входят сильнокислотные катиониты, сильно и слабоосновные аниониты. Главным компонентом для производственного способа получения слабокислотных катионитов служат пропеновые и изобутиленовые кислоты, а также эфиры данных кислот.

Наиболее распространенный метод получения изобутилена до 1970-х годов было выделение из C_4 фракции с помощью концентрированной серной кислоты различной концентрации от 45 до 65 %. На первой стадии протекала экстракция изобутилена с низкоконцентрированной H_2SO_4 , т.к. более высокие концентрации приводили к побочной полимеризации и большей нагрузке.

Однако, для достижения высокой полимеризационной чистоты изобутилена используют реакцию дегидратации трет-бутилового спирта, протекающая при повышенной температуре в присутствии кислотных катализаторов. Для реализации данной реакции используют технологическую аппаратуру с различным устройством реакторного блока. Например, при использовании загрузки азеотропа ТМК-вода с концентрацией первого порядка 60-90%масс., необходимо использовать проточный реактор, который заполнен сульфокатионным катализатором. Давление в таком реакторе находится около 2 Мпа, а температура около 100°C.

Для оптимального подбора технологического оборудования реакторного блока нужно понимать, как протекает реакция дегидратации ТМК.

Широкое использование в качестве катализаторов получили ионообменные смолы, в частности, сульфкатиониты, способные к обмену собственных ионов на ионы, которые находятся в растворе.

1.1.1 Сульфокатионитные катализаторы

Сульфокатионитные катализаторы представляют собой ионообменные смолы способные в разы увеличивать скорость реакции, за счет своей пористой или макропористой структуры. Сульфокатионитные катализаторы, которые не содержат в своей структуре пор относятся к гелиевым, например, Tulsion. Остальные относятся к формованным – КУ-2ФПП и макропористым – Amberlist-15, Purolite CT-275.

По типу матрицы, в зависимости от исходных мономеров, которые используют при сополимеризации, сульфокатиониты делятся на полистирольные, полученные при сополимеризации полистирола и дивинилбензола и полиакриловые, полученные при полимеризации полиакрилата и дивинилбензола. Матрица катионитов имеет вид, показанный на рисунке 2.

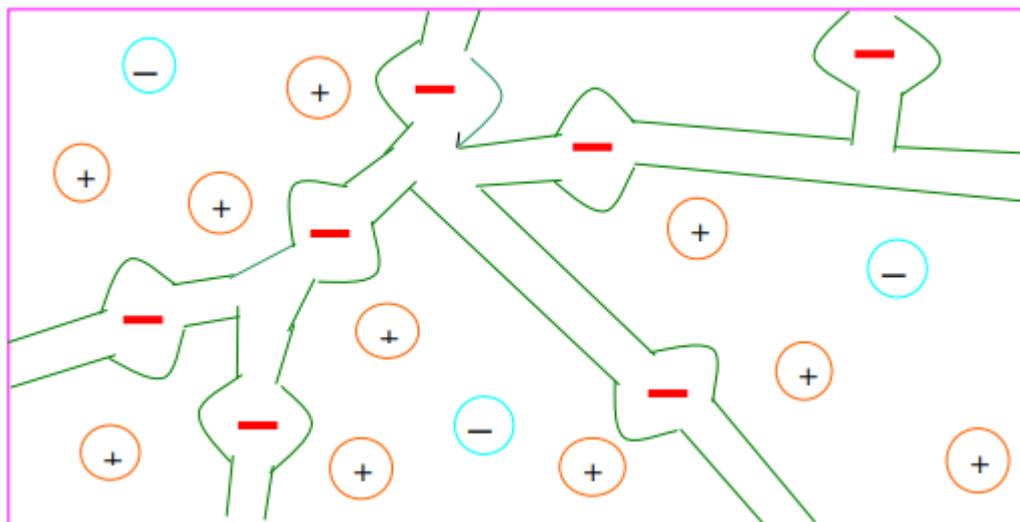


Рисунок 2 - Матрица ионита

На рисунке 2 видно, что в каркасе катионита, отдельный от противоионов, есть фиксированный заряд, в случае сульфокатионитный катализаторов, это SO_3^- ион, а противоион H^+ . Противоионы способны при

контакте с различными электролитами замещаться на эквивалентные ионы электролита [14].

В зависимости от способа получения макромолекулярная структура стирол-дивинилбензольной матрицы может быть гелевой или макропористой. Макропористые иониты превосходят иониты гелевой структуры по осмотической стабильности, химической и термической стойкости. Недостатком использования гелевых сульфокатионитов является неспособность крупных молекул реагентов или продуктов реакции преодолеть микропоры смолы и войти внутрь гелевой фазы, или же выйти из нее.

Пористые полимерные матрицы – это структурированные сополимеры, имеющие в основной гелевой фазе пустоты и каналы, которые представляют собой промежутки между агломератами геля различной формы. Макропористая структура развивается при сополимеризации моноэтиленовых ненасыщенных мономеров с поливинилиденовыми мономерами в присутствии определенных компонентов (осадителей, порогенов). Промежутки между агломератами – туннели, отличаются микропор, которые расположены во всем объеме поперечно-сшитого сополимера. Они обладают большими размерами, чем микропоры, что обуславливает эффективные каталитические свойства макропористых катионитов.

Большинство реакций ионообменного катализа происходит в порах ионита, так что реагирующие вещества и продукты реакции должны диффундировать в противоположных направлениях. Поэтому скорость реакции ионообменного катализа зависит от соотношения размеров превращающихся молекул и «микропор» катализатора, а, следовательно, от структуры его пространственной сетки. Реакции органического синтеза с участием крупных молекул следует выполнять на слабосшитых ионитах. Важными факторами каталитической активности ионита являются, кроме того, его зерненность, набухаемость, обменная емкость и состояние связи подвижного иона в активной группе.

Степень сшивки, или иначе содержание сшивающего агента, в ионите безусловно влияет на его каталитическую активность. Однако однозначной, а тем более количественной характеристики этого эффекта дать нельзя. Небольшие по размерам молекулы легко проникают в сильно сшитый ионит, содержание активных групп в котором выше, чем в слабосшитом. Это и приводит к ускорению реакции с повышением степени сшивки. В случае крупных молекул решающую роль играют затруднения диффузии вглубь зерна ионита.

Оптимальный ионит должен иметь достаточно высокую пористость и не слишком мелкие поры; для макропористых ионообменных полимеров эти условия обычно выполняются при 20÷30 % ДВБ. Иониты с такой сшивкой сохраняют пористость после ряда повторных операций набухания и высушивания, не утрачивая ее в результате превращений из одной ионной формы в другую. Катиониты с 10 % ДВБ, напротив, полностью утрачивают пористость и становятся гелевыми, если их выдержать в воде или другой сольватирующей жидкости. Подобные изменения могут решительно повлиять на каталитические свойства ионитов.

Синтетические иониты выпускаются в виде сферических гранул, что обеспечивает наименьшее сопротивление потоку жидкости в колоннах, значительно сокращает потери катализатора и облегчает возможность осуществления противоточных процессов в «кипящем» слое.

Набухающая способность катионитов зависит от полярности растворителя или реагентов, а также условий катализа. Экспериментально установлено, что сильнокислотные иониты сильнее набухают в сильнополярных растворителях. Способность ионита к набуханию связана с его механической прочностью (осмотической стабильностью). Значительные величины набухания приводят к растрескиванию гранул в процессе их эксплуатации. Получение ионитов с заданной степенью набухания осуществляется путем проведения процессов сополимеризации моновиниловых мономеров с определенным количеством дивинилового

кросс-агента. Степень набухания оценивается разностью удельных объемов набухшего и сухого ионитов и выражается в мл/г.

Объемная емкость всех ионитов зависит от состояния набухания и, следовательно, от степени поперечной связанности. Важным для катализа ионитами является понятие, тесно связанное с понятием емкости, а именно концентрация фиксированных ионов при данных условиях опыта. Теоретически вычислено, что при использовании стандартного полистирольного сульфокатионита с содержанием ДВБ 10 % концентрация составляют 6.17 мэкв/г, а в случае 2 % ДВБ – 1.67 мэкв/г. Эту величину нельзя считать постоянной, так как она зависит от степени набухания

Суммарное количество мг-экв противоионов, которое приходится на 1 см³ набухшего ионита, есть полная статическая обменная ёмкость (ПСОЕ). Данная величина используется для нахождения константы скорости реакции, через концентрацию катализатора. ПСОЕ определяют экспериментальным путём. Высушенный сульфокатионит заливают щелочью NaOH с известной концентрацией и определяют количество мг-экв NaOH, которое обменялось с противоионами катализатора, отнесенное к одному грамму катализатора.

Также, одной из характеристик сульфокатионитный катализаторов является насыпная плотность, которая показывает сколько грамм ионита приходится на 1 см³ емкости. Определяется экспериментальным методом. Высушенный катализатор загружают в емкость и находят его вес, затем измеряют объём, занимаемый сульфокатионитом, и определяют насыпную плотность. Насыпная плотность используется при расчете реакторов, чтобы понять сколько нужно загрузить катализатора на определенный объём реактора.

Природа ионообменных смол позволяет механически разделять катализатор и смесь реагент - продукт путем фильтрации или декантации, что исключает процедуры дистилляции или экстракции для выделения продукта. Смолы могут использоваться в качестве катализатора в непрерывных процессах в реакторах с неподвижным слоем. В этом случае размер

ионообменной смолы может потребовать использования специальных 16 опорных лотков [32]. Частицы предпочтительно должны иметь одинаковый размер. В противном случае меньшие частицы могут заполнить пространство между более крупными частицами, что приведет к неправильному распределению реагентов в слое смолы [33].

Катализ ионообменными смолами снижает капитальные и технологические затраты за счет устранения стадий и оборудования, необходимого для удаления катализатора в аналогичных гомогенных процессах. Проблема удаления отходов устранена. Во многих случаях чистота и выход продукта улучшаются. Смолы часто могут использоваться в сотнях каталитических циклов без регенерации в хорошо продуманных процессах. Таким образом, стоимость смолы распределяется в течение срока службы смолы, делая стоимость катализатора на единицу продукции ниже, чем их гомогенный аналог в реальном выражении.

Недостатком использования сульфокатионитных катализаторов является их слабая устойчивость к высоким температурам, предел 130°C, а использование анионитов проводится в диапазоне от 60 до 80°C.

К преимуществам использования сульфокатионитных катализаторов можно отнести их длительный срок службы, составляющий до 1 года при своевременной регенерации, а также их химическая устойчивость к различным агрессивным средам.

«В качестве катализаторов испытано множество сульфированных полимеров – фенолформальдегидные, КУ-1, сополимеры стирола и бутадиена, КУ-2 и КУ-23. Наиболее широко применяются сульфированные сополимеры стирола и дивинилбензола, получаемые на основе доступного сырья по относительно простой технологии (рисунок 3), они представляют собой сшитые макромолекулы, способные к протонированию сорбента» [15].

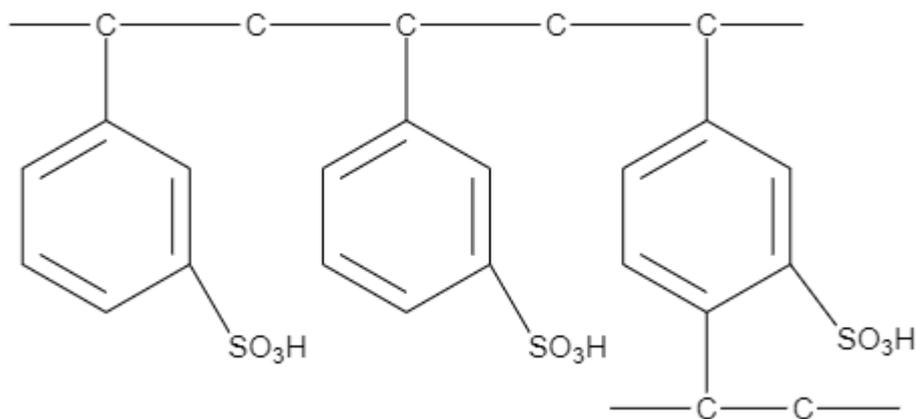


Рисунок 3 – Сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола

«Катиониты типа КУ-23 представляют собой сферические зерна от светло-серого до темно-серого цвета размером 0,315- 1,25мм. По составу катионит КУ- 23 является сополимером стирола и дивинилбензола, отличающийся высокой химической стойкостью к воздействию щелочей, кислот, окислителей, не растворим в воде и органических растворителях. КУ-23 является сильнокислотным катионитом макропористой структуры. Он используется в различных процессах органического синтеза, в процессах водоподготовки, в пищевой, фармацевтической, медицинской промышленности. Кроме того, его применяют при разделении и очистке различных веществ химической промышленности. Катионит КУ-23 относится к линейке катионитов КУ отечественного производства ООО «Аквахим» (г. Казань)» [13].

Сульфокатиониты используются в реакции гидратации и дегидратации трет-бутилового спирта для получения изобутилена, который является основным сырьём в производстве изопрена и бутилкаучука. В данной реакции применяются различные виды сульфокатионитов, одними из которых являются формованный и макропористый катализатор, имеющие разную каталитическую активность, поверхностную пористость и ионно-обменную ёмкость.

Гелевые сульфокатионитные катализаторы отличаются однородностью структуры матрицы. Размер их пор составляет около 1нм. Они могут

эффективно функционировать в качестве катализаторов только в набухающей среде.

Формованный сульфкатионитный катализатор представляет собой смесь гелевой и макропористой структуры сополимера дивинилбензола и стирола сплавленную с полипропиленом. Молекула сополимера в формованном виде имеет возможность при погружении в раствор увеличить свою объёмную ёмкость, что приведёт к росту активности катализатора. Такие катализаторы обозначаются маркой КУ-2-23ФПП, где КУ-2 обозначает, что он гелевый, 23 – макропористый, Ф – формованный, ПП – полипропилен.

Макропористые сульфкатиониты при погружении в раствор не набухают, т.к. обладают более выраженной пористостью, что не приводит к увеличению полной объёмной ёмкости и его активности. Примерами макропористых сульфокатионитов являются катализаторы с маркой Amberlyst 35, КУ-2-23, Purolite СТ-275.

Характеристика формованного катализатора КУ-2-23ФПП приведена в таблице 1, согласно основным требованиям ТУ 2174-050-48158319-2008г.

Таблица 1 - Технические требования на катализатор КУ-2-23ФПП

Наименование показателей	Норма
Внешний вид	Гранулы в форме цилиндров светло-серого или светло-желтого цвета
Гранулометрический состав: размер гранул, мм - диаметр гранул - длина гранулы массовая доля рабочей фракции, %, не менее	6-9 5-15 70
Массовая доля влаги %, не более	40
Полная статическая обменная емкость, мг-экв/г, не менее	2,5
Каталитическая активность %, не менее	55
Насыпная плотность, г/см ³ , не более	0,6
Массовая доля свободной серной кислоты, %, не более	Не нормируется

Характеристика макропористого катализатора Амберлист-15 приведена в таблице 2

Таблица 2 - Физико-химические характеристики макропористого сульфокатионита Амберлист-15 [12].

Наименование показателей	Норма
Внешний вид	Непрозрачные гранулы
Массовая доля влаги	52-57
Полная статическая обменная емкость, мг-экв/см ³ , не менее	1,7
Средний диаметр пор, Å	300
Содержание мелких частиц (<0,355мм) не более, %	1
Содержание крупных гранул (>1,180 мм) не более, %	5
Средний размер частиц, мкм	600-850
Площадь поверхности, м ² /г	53

Характеристики макропористого катализатора Пьюралайт СТ-275 приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Физико-химические характеристики макропористого сульфокатионита Пьюралайт СТ-275 [17].

Наименование показателей	Норма
1. Внешний вид	Сферические зерна светло-серого цвета
2. Массовая доля влаги после предварительной подготовки, не более, %	14,0
3. Остаточная влажность, не более, %	51-59
3. Полная статическая обменная емкость, мг-экв/см ³ , не менее	1,9
4. Насыпная плотность, г/см ³	0,77-0,81
4. Средний диаметр пор, Å	400-700
5. Содержание мелких частиц (<0,425мм) не более, %	1
7. Средний размер частиц, мкм	425-1200
8. Площадь поверхности, м ² /г	20-40

Активность катализатора является наиболее важным показателем при его выборе для проведения реакции. «Мерой каталитической активности

может служить скорость протекания реакции в исследуемом направлении в присутствии катализатора» [43].

1.2 Обзор существующей методики

На основе формованного сульфокатионитного катализатора КУ-2ФПП была разработана методика научно-исследовательским институтом мономеров для синтетического каучука (НИИМСК) в 1989 году по определению активности сульфокатионитов в реакции дегидратации триметилкарбинола.

Опыт проводится следующим образом: «Берут навеску сухого катализатора массой ($10 \pm 0,1$) г, вносят в колбу 1, приливают 50 см^3 азеотропа ТБС-воды. Колбу подсоединяют к холодильнику 2, подставляют под нее кипящую водяную баню и выдерживают колбу в бане 2ч. Выделившийся изобутилен конденсируется в ампуле 4, охлажденной в сосуде Дьюара, заполненном смесью ацетона с твердой двуокисью углерода. По истечении 2 часов ампулу отсоединяют от газоотводной трубки 3, измеряя объем сконденсировавшегося изобутилена в ней и температуру охлаждающей смеси» [44].

Установка для проведения опыта показана на рисунке 4.

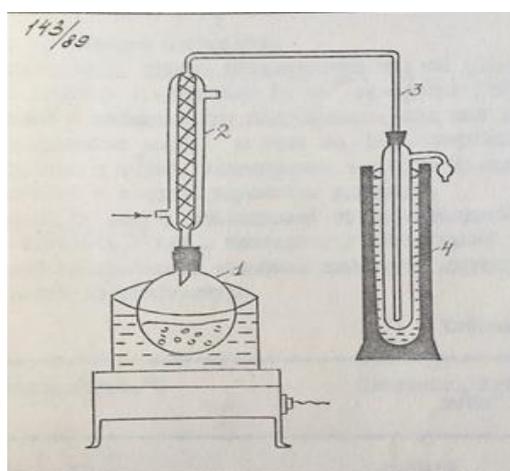


Рисунок 4 – Лабораторная установка

Активность катализатора в процентах вычисляют по формуле (1).

$$A = \frac{\rho \cdot V}{27,2} \cdot 100 \quad (1)$$

где V – объём сконденсировавшегося изобутилена, см^3 ;

ρ – плотность изобутилена при температуре охлаждающей смеси, $\text{г}/\text{см}^3$;

27,2 – масса изобутилена, которая должна выделиться при полной дегидратации ТБС из объёма азеотропа 50 см^3 массовой долей ТБС 88,2% г.

Таким образом, измерение активности катализатора основывается на степени превращения триметилкарбинола, в данной работе оптимальным значением считают выше 55%, что является существенным недостатком при проведении сравнительной характеристики различных сульфокатионитах.

Селективность ионообменных катализаторов часто приводит к выходам, которые значительно выше, чем при катализе растворенными электролитами.

Однако, высокая степень превращения является не единственным недостатком данной методики. Поэтому, рассмотрим каждый из них.

1.2.1 Недостатки методики

В ходе анализа методики по определению активности формованного катализатора были выявлены следующие недостатки:

– высокая степень превращения ТМК;

Высокая значение оптимальной степени превращения выше 55% существенно влияет на изменение концентрации воды в ходе эксперимента. Динамика изменения концентраций воды и триметилкарбинола от различной степени превращения показана в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты расчетов

Степень превращения спирта, %	Масса смеси, г	Объем смеси, мл	Спирт		Вода	
			m, г	C, моль/л	m, г	C, моль/л
1	2	3	4	5	6	7
0	40,3031	54,4026	35,5473	9,5920	4,7558	5,2800
5	38,9577	52,3716	33,7699	8,6994	5,1878	5,4992
10	37,6123	50,3407	31,9926	8,5736	5,6197	6,1978
15	36,2670	48,3099	30,2152	8,4372	6,0518	6,9551
20	34,9216	46,2789	28,4378	8,2910	6,4838	7,7768
25	33,5762	44,2480	26,6605	8,1292	6,9157	8,6761
30	32,2308	42,2170	24,8831	7,9520	7,3477	9,6622
35	30,8854	39,7416	23,1057	7,8432	7,7797	10,2638
40	29,5401	38,1553	21,3284	7,5376	8,2117	11,9485
45	28,1947	36,1243	19,5510	7,3026	8,6437	13,2847
50	26,8493	34,0934	17,7737	7,0336	9,0757	14,7770
55	25,5039	32,0625	15,9963	6,7306	9,5076	16,4616
60	24,1585	30,0315	14,2189	6,3866	9,9396	18,3740
65	22,8132	28,0007	12,4416	5,9963	10,3716	20,5638
70	21,4768	25,9697	10,6642	5,5411	10,8036	23,0961
75	20,1224	23,9388	8,8868	5,0086	11,2356	26,0539
80	18,7771	21,9080	7,1095	4,3774	11,6676	29,5645
85	17,4317	19,8770	5,3321	3,6172	12,0996	33,7928
90	16,0863	17,8461	3,5547	2,6897	12,5316	38,9833
95	14,7409	15,8152	1,7774	1,4796	12,9635	45,5068

По данным, указанным в таблице 4, можно сделать вывод о том, при степени превращения выше 55% в разы меняется концентрация воды, что, в свою очередь, сильно сказывается на константе скорости реакции дегидратации. Влияние воды на константу скорости было определено в этой же методике, результат был показан на рисунке 5.

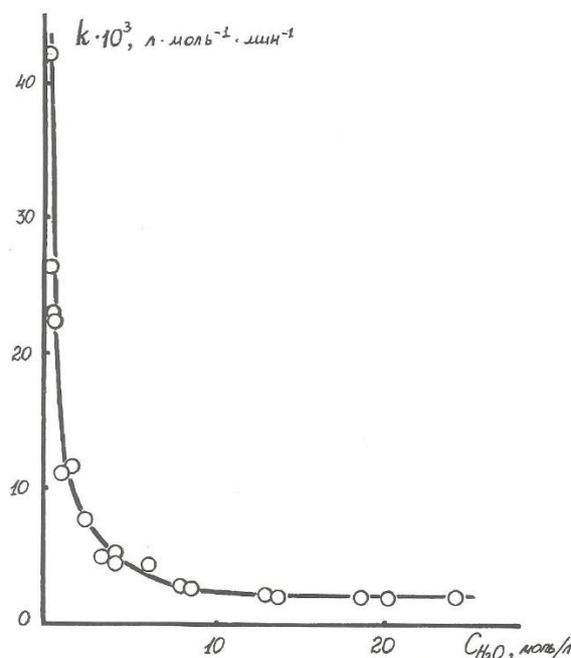


Рисунок 5 - Влияние концентрации воды на константу скорости реакции дегидратации ТМК

По рисунку 5 можно сделать вывод о том, изменение концентрации воды в пределах (0÷10) моль/л оказывает огромное влияние на константу скорости и изменяет её в разы. Для решения данной проблемы необходима степень превращения трет-бутилового спирта не выше 5%.

– непостоянство температурного режима;

По условиям проведения опыта в данной методике не говорится о строгом соблюдении температурного режима, что также сильно влияет на изменение константы скорости. Зависимость константы скорости от температуры реакции продемонстрирована в данной работе, в пункте 2.3.1.

– неприменимость для мелкодисперсных катализаторов.

Данная методика была разработана для использования только формованного типа катализаторов, гелевые и макропористые не применимы из-за условий загрузки и конструктивных характеристик реактора.

Таким образом, для определения активности при нормальных условиях необходимо разработать методику, в которой будут решены выявленные проблемы.

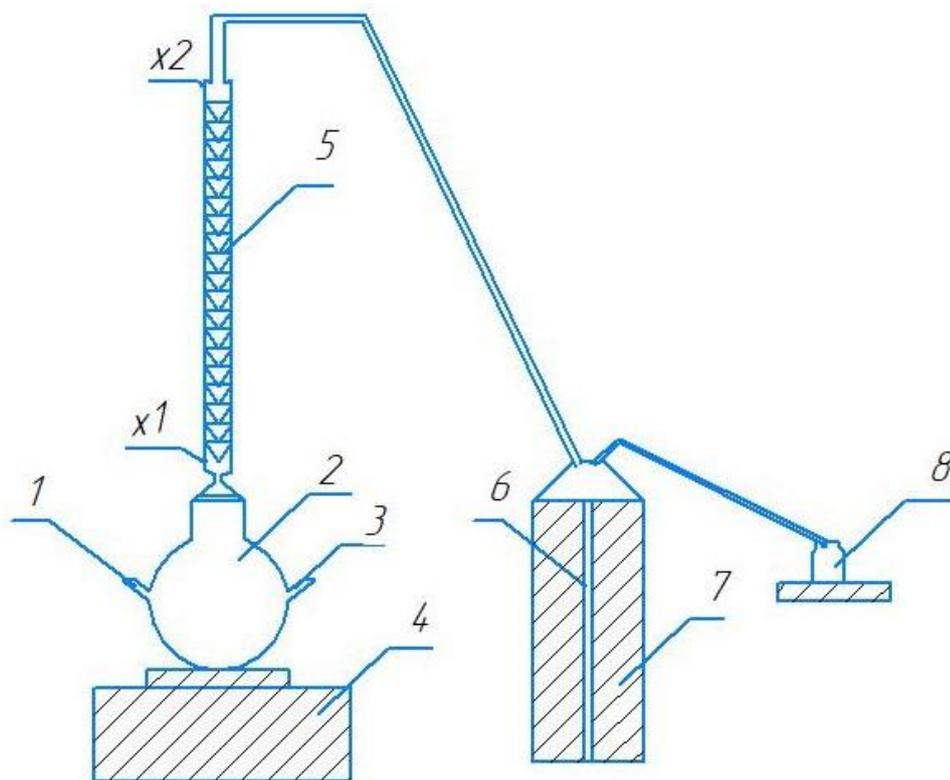
1.3 Разработка методики определения активности сульфокатионитных катализаторов.

Для определения активности катализатора в одних и тех же условиях в реакции дегидратации трет-бутилового спирта на сульфокатионитных катализаторах необходимо найти константу скорости этой реакции, которая показывает нам скорость реакции при концентрациях спирта и катализатора равными 1 моль/л. Скорость реакции является мерой каталитической активности.

Для нахождения константы скорости необходимо знать кинетику изменения концентрации трет-бутилового спирта во времени, при этом, чтобы изменение концентрации ТМК происходило в незначительных количествах, порядка 1-5%. Такое условие необходимо, потому что при большем разложении трет-бутилового спирта происходит значительное выделение воды. Определить такие незначительные изменения в концентрации спирта невозможно хроматографическим методом, поскольку в таком случае погрешность измерений будет составлять около 5%.

1.3.1 Лабораторная установка

Таким образом, была разработана схема лабораторной установки (рисунок 6), в которой расчет изменения концентрации трет-бутилового спирта вели по выделяющемуся объёму изобутилена в газосборник 7, заполненный водой, а объём изобутилена по объёму воды, которая выделялась под тяжестью давления изобутилена в колбу 8.



1 - установка температурного датчика, 2 – трехгорловая колба, реакционное пространство, 3 – слив отработанной реакционной массы, 4 – электромагнитная плитка, оснащенная магнитной мешалкой, 5 – обратный холодильник, x1 и x2 – подача и вывод оборотной воды, 6 – устройство для измерения уровня воды, 7 – газосборник, заполненный водой по край уровня 6, 8 – колба для отбора пробы.

Рисунок 6 - Лабораторная установка

1.3.2 Проведение опыта

Берут навеску сухого катализатора массой $(0,2 \pm 2)$ грамма, вносят в колбу 2, приливают 100 мл азеотропа ТБС-вода, с концентрацией ТБС $(60 \div 70)$ %масс., и степенью превращения не выше 5%, и вносят магнитный якорь. В ходе загрузки ведется фиксация массы реагентов. К колбе 3 подсоединяется термометр 1 и закрывается слив 3. Далее подключается обратный холодильник и включается электромагнитная плитка 4, которая настраивается так, что раствор возле катализатора активно перемешивался. Для поддержания температурного режима близкого к $(80 \pm 0,1)$ °С колба 2 обвертывается асбестовой тканью.

С момента появления пузырьков газа на поверхности катализатора после включения плиты фиксируется время и с периодичностью 5-10 минут записываются показания температуры. Появление пузырьков газа свидетельствует о начале выделения изобутилена в результате реакции дегидратации ТМК. Газ, поднимающийся вверх по холодильнику 5, попадает в газосборник 7, где вода была залита по край уровня 6, и вытесняет своим объёмом воду.

Давление водяного столба, которое было до начала реакции дегидратации, было рассчитано экспериментальным методом и составило 14,18 см вод. ст. или 141,8 мм вод. ст. Также опытным путем было измерено какое давление приходится на 1 мл выделившейся воды, оно составило 0,0458 мм вод.ст. Данные величины необходимы для измерения давления в каждый момент времени реакции дегидратации.

Вода, вытесненная газом, попадает в слив в колбу 8. После достижения температуры реакции 79,5°C, через следующие 10 минут будет выходом на режим работы реактора. После выхода на рабочий режим, необходимо измерить массу всей воды, которая выделилась с начала проведения опыта. По истечению 10 минут, будут производиться отборы проб с периодичностью в 10 минут. В момент взятия каждой пробы будет зафиксирована температура и масса воды, которая выделяется в промежуток времени между каждым отбором проб. Также необходимо определить температуру и давление в помещении, где проводится опыт.

1.3.3 Определение концентрации изобутилена

Целью проведения опыта является определение изменения концентрации трет-бутилового спирта по количеству выделившегося изобутилена.

Концентрация триметилкарбинола определяется отношением количества моль к объёму смеси по формуле (2):

$$C_{\text{ТМК}} = \frac{n_{\text{ТМК}}}{V_{\text{см}}} \quad (2)$$

Объём смеси находим по правилу аддитивности по формуле (3):

$$V_{\text{см}} = V_{\text{ТМК}} + V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m^0_{\text{ТМК}}}{\rho^{\text{треак.}}_{\text{ТМК}}} + \frac{m^0_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho^{\text{треак.}}_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3)$$

Количество моль прореагировавшего ТМК определяется как разность между его исходным количеством и количеством моль выделившегося изобутилена по формуле (4):

$$n_{\text{ТМК}} = n^{\text{исх.}}_{\text{ТМК}} - n_{\text{изобут.}} \quad (4)$$

Найдём начальную концентрацию триметилкарбинола и воды. Массы ТМК и воды находим по формуле (5) и (6):

$$m_{\text{ТМК}} = \frac{C_{\% \text{масс.ТМК}} \cdot m_{\text{p-ра}}}{M_{\text{ТМК}}} \quad (5)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{p-ра}} - m_{\text{ТМК}} \quad (6)$$

Найдём начальные концентрации (моль/л) и количества моль ТМК и воды по формулам (7), (8) и (9):

$$C_{\text{ТМК}} = \frac{m^0_{\text{ТМК}}}{M_{\text{ТМК}} \cdot V_{\text{см}}} \quad (7)$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m^0_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{см}}} \quad (8)$$

$$n_{\text{ТМК(нач.)}} = \frac{m^0_{\text{ТМК}}}{M_{\text{ТМК}}} \quad (9)$$

Количество моль образовавшегося изобутилена при нормальных условиях определим, как отношение его объём к объёму газу при нормальных условиях в мл/моль. Находим по формуле (10):

$$n_{\text{изобут.}} = \frac{V_{\text{изобут.н.у.}}}{22400} \quad (10)$$

Объём изобутилена находим по формуле (11), исходя из разности объёмов газа и воздуха при нормальных условиях.

$$V_{\text{изобут.н.у.}} = V_{\text{газа н.у.}} - V_{\text{воздуха н.у.}} \quad (11)$$

Для расчёта нормального объёма воздуха при нормальной температуре 273,15К и при нормальной давлении равным 760 мм рт.ст = 101,325 кПа, необходимо знать суммарный объём воздуха в системе, который вычисляется по формуле (12):

$$V_{\text{воздуха}} = V_{\text{пустой колбы}} + V_{\text{холодильника}} + V_{\text{газосборника}} - V_{\text{р-ра}} \quad (12)$$

где $V_{\text{пустой колбы}} = 365$ мл;

$V_{\text{холодильника}} = 150 + 23,8 + 20 = 193,8$ мл (состоит из 3х частей);

$V_{\text{газосборника}} = 645$ мл;

$V_{\text{р-ра азеотропа}} = 100$ мл.

Подставляя найденные экспериментальным путём величины в формулу (12), получим объём воздуха, который является постоянным для данной методики.

$$V_{\text{воздуха}} = 365 + 193,8 + 645 - 100 = 1103,8 \text{ мл}$$

Объём газа при нормальных условиях найдем из уравнения Менделеева-Клайперона: $PV = nRT$

Для нашей реакции количество моль вещества постоянно, а R – газовая постоянная, тогда преобразуем в уравнение (13) следующим образом:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_H V_H}{T_H} \quad (13)$$

Из этого соотношения находим нормальный объём воздуха по формуле (14).

$$V_{\text{воздуха н.у}} = \frac{P_{\text{лаб.}} \cdot V_{\text{воздуха}} \cdot T_H}{T \cdot P_H} = \frac{P_{\text{лаб.}} \cdot 1103,8 \cdot 273,15}{(273,15 + t_{\text{лаб}}) \cdot 760} \quad (14)$$

Для расчета объёма газа (смеси изобутилен – воздух) при нормальных условиях необходимо учесть изменение объёма и давления по мере проведения реакции. Таким образом найдем объём газа по формуле (15).

$$V_{\text{газа н.у i}} = \frac{P_{\text{газа}} \cdot V_{\text{газа}} \cdot 273,15}{(273,15 + t_{\text{лаб}}) \cdot 760} \quad (15)$$

Объём газа находим как сумму объёма в системе без пара и объёма выделившейся воды находим по формуле (16).

$$V_{\text{газа}} = V_{\text{воздуха}} - V_{\text{пара}} + V_{\text{воды}} \quad (16)$$

где $V_{\text{пара}} = 285$ мл

Преобразуя формулу (16) в (17), тогда объём газа равен:

$$V_{\text{газа}} = 1103,8 - 285 + V_{\text{воды}} = 818,8 + V_{\text{воды}} \quad (17)$$

Подставив в формулу (15), получим формулу (18) для нахождения объёма газа при нормальных условиях.

$$V_{\text{газа н.у } i} = \frac{P_{\text{газа}} \cdot (818,8 + V_{\text{воды}}) \cdot 273,15}{(273,15 + t_{\text{лаб}}) \cdot 760} \quad (18)$$

Давление в система отличается от атмосферного на величину водного столба (высота до перелива газосборника) равной 14,18 см вод. ст. = 141,8 мм вод. ст. (до начала опыта).

Чтобы определять давление в каждый момент времени, необходимо знать сколько мл выделившейся воды приходится на 1 мл вод.ст. Для этого измерим высоту водного столба при вытеснении 200мл воды, $h=91,5$ мм. Таким образом, на 1 мл воды приходится 0,0458 мм вод.ст.

Давление внутри системы в каждый момент времени складывается из атмосферного давления - 100,85 кПа, давления до начала реакции - 141,8 мм вод.ст. и давления, которое создаёт вода, выделившееся в каждый момент времени.

Необходимо привести все величины к одним единицам измерения из расчёта, что 1 мм рт. ст. = 13.5950981 мм. вод. ст.

$$141,8 \text{ мм вод. ст.} = 10,43 \text{ мм рт.ст.}$$

$$0,0458 \text{ мм вод.ст.} = 0,003365 \text{ мм рт. ст.}$$

Таким образом давление газа в системе находим по формуле (19):

$$P_{\text{газа}} = P_{\text{лаб.}} (\text{мм рт. ст}) + 10,43 \text{ мм рт. ст.} + 0,003365 \cdot V_{\text{воды},i} \quad (19)$$

Подставляем полученное выражение в формулу (16), получим выражение для нахождения объёма газа при нормальных условиях, описанное формулой (20):

$$V_{\text{газа н.у } i} = \frac{(P_{\text{лаб.}} + 10,43 + 0,003365 \cdot V_{\text{воды},i}) \cdot (818,8 + V_{\text{воды}}) \cdot 273,15}{(273,15 + t_{\text{лаб.}}) \cdot 760} \quad (20)$$

Подставляя выраженные величины в начальную формулу (2), получим выражение для расчета концентрации ТМК, показанное на рисунке 7.

$$C'_{\text{ТМК},i} = \frac{\frac{m^0_{\text{ТМК}}}{M_{\text{ТМК}}} - \left[\frac{\left(\frac{(P_{\text{лаб.}} + 10,43 + 0,003365 \cdot V_{\text{воды},i}) \cdot (818,8 + V_{\text{воды},i}) \cdot 273,15}{(273,15 + t_{\text{лаб.}}) \cdot 760} \right) - \frac{P_{\text{лаб.}} \cdot 1103,8 \cdot 273,15}{(273,15 + t_{\text{лаб.}}) \cdot 760}}{22400}}{\left(\frac{m^0_{\text{ТМК}}}{p^{\text{треак.}}_{\text{ТМК}}} + \frac{m^0_{\text{H}_2\text{O}}}{p^{\text{треак.}}_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \cdot \frac{1}{1000}}$$

Рисунок 7 - Формула расчета концентрации ТМК

где $m^0_{\text{ТМК}}$, $m^0_{\text{H}_2\text{O}}$ – загрузка триметилкарбинола и воды, г;

$M_{\text{ТМК}}$ – молекулярная масса триметилкарбинола, г/моль;

$p^{\text{треак.}}_{\text{ТМК}}$, $p^{\text{треак.}}_{\text{H}_2\text{O}}$ – плотности триметилкарбинола и воды при температуре реакции, г/см³;

$P_{\text{атм.}}$ - давление в лаборатории в момент проведения опыта, мм рт.ст;

10,43 – давление в системе до начала опыта, мм рт.ст;

0,003365 – коэффициент пересчета давления из мм. вод.ст. в мм. рт.ст.;

$V_{\text{воды}, i}$ - объём воды, выделившейся на момент отбора пробы, мл;

818,8 – объём в системе до начала опыта без учета объёма пара, мл;

273,15 – температура при нормальный условиях, К;

$t_{\text{атм.}}$ - температура в лаборатории в момент проведения опыта, °С;

22400 – состояние идеального газа при нормальных условиях, мл/моль;

1103,8 – объём воздуха в системе до начала опыта, мл;

760 – давление при нормальных условиях, мм рт.ст.;

1.3.4 Физико-химические основы процесса

Уравнение реакции дегидратации трет-бутилового спирта имеет вид, показанный на рисунке 8.

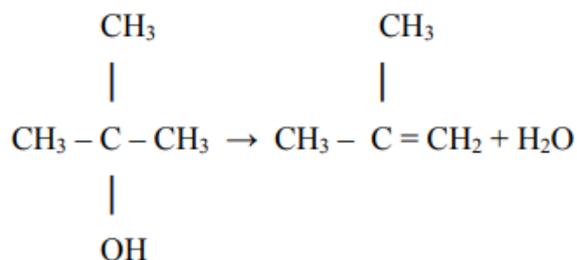


Рисунок 8 - Реакция дегидратации ТМК

Рассмотрим каждую из стадий:

На первой стадии происходит образование стабильного оксониевого соединения. Данная стадия идет медленно, она описана на рисунке 9.

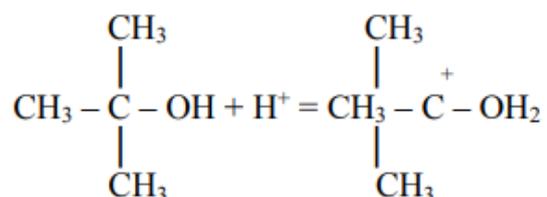


Рисунок 9 – Образование оксониевого соединения

Далее происходит распад оксониевого соединения на карбкатион и воду, показанный на рисунке 10. Эта стадия является самой медленной, лимитирующей, поэтому и определяет скорость всей реакции.

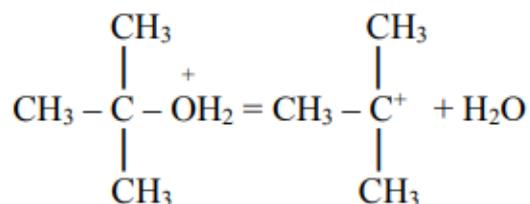


Рисунок 10 – Распад оксониевого соединения

На последней стадии происходит стабилизация карбокатиона, показанная на рисунке 11, за счет отщепления протона и дальнейшим образованием изобутилена. Данная стадия протекает быстро.

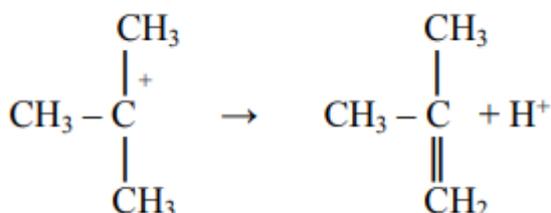


Рисунок 11 – Стабилизация карбокатиона

Таким образом, уравнение скорости реакции дегидратации ТМК можно описать уравнением (21):

$$r = \frac{dC_{\text{изобут.}}}{d\tau} = -\frac{dC_{\text{ТМК}}}{d\tau} = k \cdot C_{\text{ТМК}} \cdot C_{\text{кат.}} \quad (21)$$

Исходя из уравнения (21), можно сделать вывод о том, что реакции дегидратации триметилкарбинола в присутствии сульфокатионитных катализаторов является дифференциальным уравнением первого порядка.

1.3.5 Определение константы скорости реакции дегидратации ТМК

Константа скорости реакции дегидратации ТМК равна скорости реакции при концентрации спирта и катализатора 1 моль/л. Для её нахождения в лабораторных условиях будет использован метод нелинейных наименьших квадратов (МНК).

Для использования этого метода необходимо преобразовать уравнение (21) в экспоненциальный вид путем интегрирования дифференциального уравнения первого порядка.

Так как концентрация катализатора постоянна, объединим её с константой скорости k в одну константу. Полученное выражение описывается формулой (22):

$$-\frac{dC_{\text{ТМК}}}{d\tau} = k' \cdot C_{\text{ТМК}} \quad (22)$$

Преобразуем полученное уравнение в интегральную форму и получим выражение, описанное формулой (23):

$$\int -\frac{dC_{\text{ТМК}}}{C_{\text{ТМК}}} = \int k' \cdot d\tau \quad (23)$$

Решив данное интегральное выражение, получим уравнение в формуле (24):

$$-\ln(C_{\text{ТМК}}) = k't + \text{const} \quad (24)$$

где $\text{const} = -\ln(C^0_{\text{ТМК}})$.

Подставляя значение константы и преобразовывая его, получим уравнения, описанные формулами (25) и (26):

$$-\ln(C_{\text{ТМК}}) = k't - \ln(C^0_{\text{ТМК}}), \quad (25)$$

$$\ln(C^0_{\text{ТМК}}) - \ln(C_{\text{ТМК}}) = k't. \quad (26)$$

Для перевода уравнения в экспоненциальный вид введем концентрации триметилкарбинола в натуральный логарифм, показанный в формуле (27):

$$\ln\left(\frac{C^0_{\text{ТМК}}}{C_{\text{ТМК}}}\right) = k't \quad (27)$$

Исходя из определения натурального логарифма, найдем чему равно отношение концентрации ТМК по формуле (28):

$$\frac{C_{\text{ТМК}}^0}{C_{\text{ТМК}}} = \exp(k't) \quad (28)$$

Далее выразим концентрацию ТМК не в нулевой момент. Показано в формулах (29) и (30):

$$C_{\text{ТМК}} = \frac{\exp(k't)}{C_{\text{ТМК}}^0}, \quad (29)$$

$$C_{\text{ТМК}} = C_{\text{ТМК}}^0 \cdot \exp(-k't). \quad (30)$$

Преобразуем данное уравнение для расчета константы скорости методом нелинейных наименьших квадратов в следующий вид, показанный в формуле (31):

$$C_{\text{ТМК}} = \exp(A) \cdot \exp(B \cdot x) = \exp(A + B \cdot x) \quad (31)$$

где $\exp(A) - C_{\text{ТМК}}^0$;

$B - -k'$;

$x - t$;

Решая уравнение в таком виде по методу ННК находим коэффициенты А и В. Выразим константу скорости по формуле (32) с учетом начального преобразования концентрации катализатора и константы скорости в одну константу.

$$B = -k' = -k \cdot C_{\text{кат.}} \quad (32)$$

Тогда константа скорости реакции дегидратации найдем по формуле (33) и она будет равна отношению коэффициента В и концентрации катализатора.

$$k = -\frac{k'}{C_{\text{кат.}}} \quad (33)$$

Концентрацию катализатора найдем по формуле (34) как отношение его количества моль к объёму реакционной смеси в литрах. Для нахождения количества моль катализатора необходимо знать ПСОЕ, которое показывает какое количество сульфогрупп содержится в 1 грамме катализатора и объёма смеси.

$$C_{\text{кат}} = \frac{m_{\text{кат}} \cdot \text{ПСОЕ}}{V_{\text{см.}}} \quad (34)$$

где $m_{\text{кат}}$ – загрузка катализатора, г;

ПСОЕ – мг. экв/г;

$V_{\text{см.}}$ – объём смеси, л.

1.4 Патентный поиск

При разработке методики определения активности сульфокатионитных катализаторов и описания физико-химических основ процесса дегидратации триметилкарбинола был произведен патентный поиск. Результаты сведены в таблицу 5.

Таблица 5 - Патентный поиск

Номер патента	Название патента	Авторы патента
2076091	Способ получения третичного бутанола	Бубнова И.А., Горшков В.А., Казаков В.П.
2114096	Способ получения третичного бутанола и с1-с5-алкил трет.бутиловых эфиров	Горшков В.А., Павлов С.Ю., Столярчук В.И., Чуркин В.Н.
2161302	Способ определения каталитических свойств катионитных катализаторов синтеза МТБЭ	Галимов Ж.Ф., Насырова Л.А., Газизов М.Х., Гибадуллина Х.М., Квитко В.Ж.
4180688	Method for continuously producing tert-butyl alcohol	Nippon Oil Co., Ltd. (Tokyo, JP)
4307257	Process for production of tertiary butyl alcohol	Sumitomo Chemical Company, Limited (Osaka, JP)
4484013	Process for coproduction of isopropanol and tertiary butyl alcohol	UOP Inc. (Des Plaines, IL)

2 Экспериментальная часть

2.1 Экспериментальные данные

Реакция дегидратации будет проводиться в присутствии макропористого сульфокатионитного катализатора СТ-275. Навеска и ПСОЕ во всех опытах будут одинаковы. К раствору азеотропа ТМК-вода будет добавлен МЭГ для увеличения температуры дегидратации. Примем, что давление и температура в лаборатории не изменялись на протяжении опыта.

Загрузка катализатора: $m_{\text{катализ.}} = 0,5554$ г

Загрузка раствора: $m_{\text{р-ра}} = 100,42$ г

В таблице 6 указан состав раствора и рассчитаны загрузки по каждому компоненту.

Таблица 6 - Состав раствора

Компонент	Состав раствора, %масс.	Масса компонента, г
1	2	3
ТМК	14,93	14,99
H ₂ O	36,97	37,13
МЭГ	48,1	48,30
Всего	100	100,42

Температура в лаборатории: $t_{\text{лаб.}} = 21,1^{\circ}\text{C}$

Давление в лаборатории: $P'_{\text{лаб.}} = 101,3$ кПа

Переведем давление в мм рт.ст. если $1 \text{ кПа} = 7,500616 \text{ мм рт.ст}$ по формуле (35):

$$P_{\text{лаб.}} = P'_{\text{лаб.}} \cdot 7,500616 \quad (35)$$

Подставляя значение давления в лаборатории в формулу (35), получим:

$$P_{\text{лаб.}} = 101,3 \cdot 7,500616 = 759,812 \text{ мм рт. ст}$$

После того как раствор подогрелся начинаем фиксировать время и температуру, результаты записываем в таблицу 7.

Таблица 7 - результаты наблюдений

t(время)	t(°C)
1	2
9:40	63,5
9:45	67,5
9:50	80,7
9:55	86,5
9:00	90,0
9:05	90,5

При температуре 86,5°C наблюдается появление пузырьков на поверхности катализатора, что свидетельствует о начале выделения изобутилена. Температура 90,5°C является уже рабочей, поэтому через следующие 10 минут начинаем отбор проб, а накопившуюся воду в колбе взвешиваем и записываем результат.

Каждые 10 минут меняем колбы, взвешивая их как с водой, так и после выливания воды, чтобы учесть массу не вылитой воды, также фиксируем температуру при каждой смене колб.

Масса воды перед началом отбора проб: $m_{H_2O}^{0'} = 311,13$ г

Опыт проводился в течение 140 минут, результаты измерений были записаны в таблицу 8.

Таблица 8 - Экспериментальный данные

Время отбора проб, минут	Температура в момент отбора пробы, °C	Масса пустой колбы, г	Масса колбы с водой, г	Масса воды, г
1	2	3	4	5
10	90,5	117,17	180,29	63,12
20	90,9	119,24	173,13	53,89
30	91,3	117,72	165,89	48,17
40	91,5	119,73	169,69	49,96

Продолжение таблицы 8

Время отбора проб, минут	Температура в момент отбора пробы, °С	Масса пустой колбы, г	Масса колбы с водой, г	Масса воды, г
1	2	3	4	5
50	91,9	117,64	167,02	49,38
60	92,1	119,73	169,02	49,29
70	92,3	117,58	168,7	51,12
80	92,5	119,67	171,63	51,96
90	92,8	117,51	168,08	50,57
100	93	119,72	173,78	54,06
110	93,2	117,59	171,44	53,85
120	93,3	119,64	178,06	58,42
130	91,1	117,54	172,73	55,19
140	91,2	119,66	175,06	55,4

2.2 Расчет концентрации изобутилена

Концентрация тмк будет рассчитана согласно методике, расписанной в пункте 1.2.1, результаты расчетов промежуточных величин внесены в таблицу 9. Подставляя измеренные значения давления и температуры в лаборатории в формулу (14), получим:

$$V_{\text{воздуха н.у}} = \frac{P_{\text{лабы}} \cdot (\text{мм рт. ст.}) \cdot 1103,8 \cdot 273,15}{(273,15 + \text{тлабы}) \cdot 760 \text{ мм рт. ст.}} = 1024,396 \text{ мл}$$

Таблица 9 - Расчет концентрации ТМК

Время, мин	Масса воды, г	P _{газа} , мм рт.ст.	V _{газа} , мл	V _{газа н.у} , мл	C _{ТМК} , моль/л	ln(C _{ТМК})
0	311,13	771,291	1129,93	1068,46	1,895317	0,639386
10	374,25	771,504	1193,05	1128,46	1,869973	0,625924
20	428,14	771,685	1246,94	1179,71	1,848324	0,614280
30	476,31	771,848	1295,11	1225,54	1,828965	0,603750
40	526,27	772,016	1345,07	1273,10	1,808878	0,592707
50	575,65	772,182	1394,45	1320,12	1,789015	0,581665
60	624,94	772,349	1443,74	1367,08	1,769180	0,570516
70	676,06	772,521	1494,86	1415,80	1,748600	0,558815
80	728,02	772,696	1546,82	1465,34	1,727672	0,546775
90	778,59	772,866	1597,39	1513,58	1,707295	0,534910
100	832,65	773,049	1651,45	1565,17	1,685502	0,522063
110	886,5	773,230	1705,3	1616,59	1,663783	0,509094
120	944,92	773,427	1763,72	1672,40	1,640210	0,494824
130	1000,11	773,613	1818,91	1725,14	1,617929	0,481147
140	1055,51	773,800	1874,31	1778,12	1,595553	0,467220

Для того, чтобы определить корректность полученных данных по изменению концентрации ТМК, необходимо построить график зависимости концентрации ТМК от времени, показанные на рисунке 12 и 13.

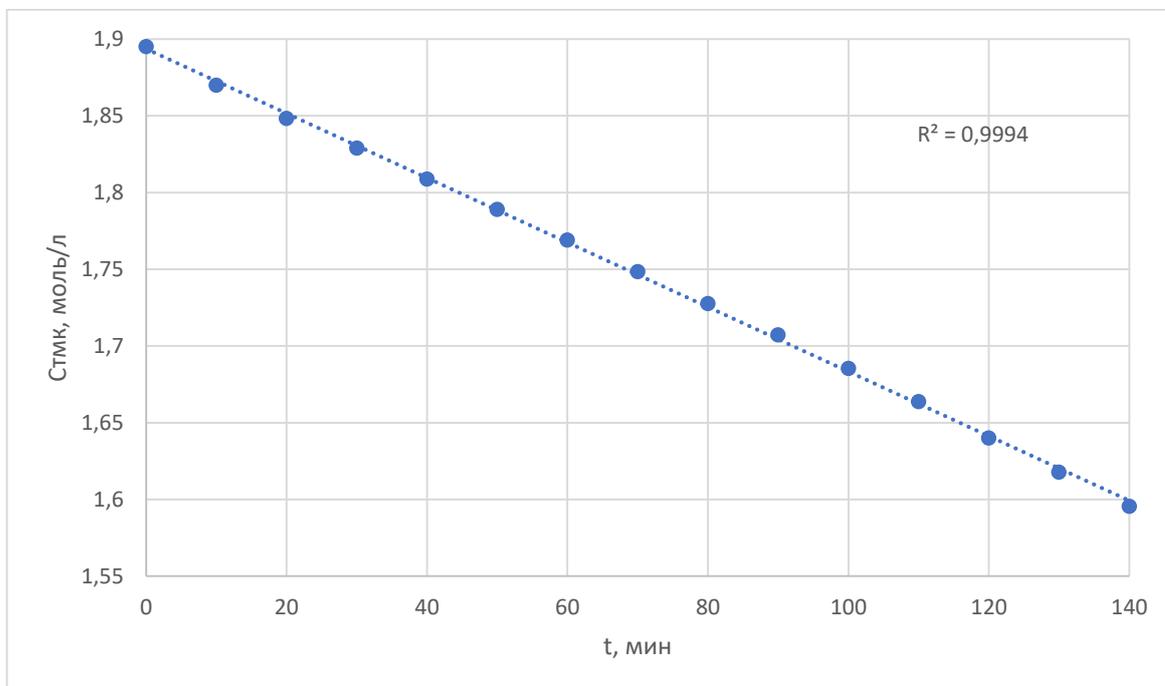


Рисунок 12 - Изменение концентрации ТМК во времени

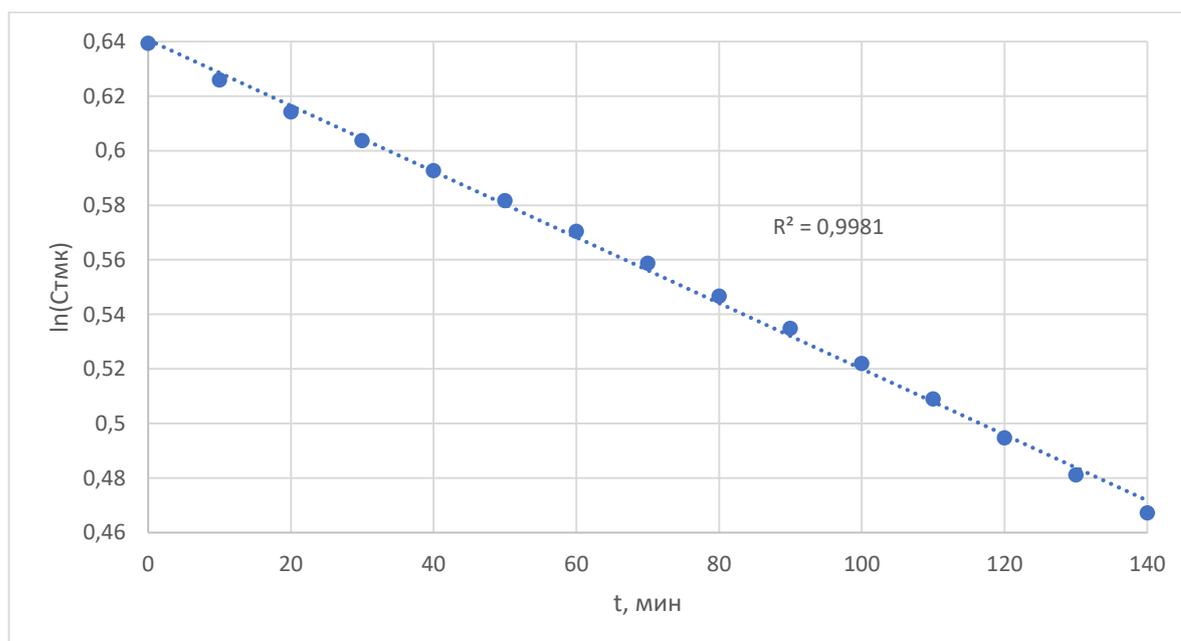


Рисунок 13 - График зависимости $\ln(\text{СТМК})$ -t

Таким образом, показатель достоверности аппроксимации, равный $R^2=0,9981$, свидетельствует о линейной зависимости полученных экспериментальных точек. Полученная линейная зависимость свидетельствует о верном предположении о порядке дифференциального уравнения реакции дегидратации триметилкарбинола.

2.3 Расчет константы скорости реакции дегидратации ТМК

В лабораторных условиях во время проведения опыта температура дегидратации менялась больше чем на 1°C , что недопустимо при определении константы скорости. Поэтому, на графике, изображенный на рисунке 4, выбираем промежутку на которых изменением температуры было в пределах $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$. Это промежутку 60 минут – 90 минут, где температура составляла $92,7 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$ и 110-140 минут, где температура составляла $93,5 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

Методом ННК с помощью программы Mathcade 14 были получены следующие коэффициенты А и В для выбранных промежутков.

Промежуток 60-90 минут: $A=6,41892683\text{E}-01$ и $B=-1,18850749\text{E}-03$

Промежуток 110-140 минут: $A=6,62192592\text{E}-01$ и $B=-1,39297581\text{E}-03$

Согласно методике, расписанной в пункте 1.2.3, рассчитываем концентрацию катализатора, если его загрузка составила 0,5554 г, а ПСОЕ=5,32 мг-экв/г. Исходя из определения ПСОЕ, найдем её значение для нашей загрузки. Составим пропорцию:

$$\begin{array}{r}
 5,32 \text{ мг – экв} \quad 1 \text{ г. кат.} \\
 x \quad \quad \quad 0,5554 \text{ г. кат.} \\
 x = \frac{5,32 \cdot 0,5554}{1} = 2,95 \text{ мг – экв NaOH}
 \end{array}$$

2,95 мг.экв.NaOH соответствуют 2,95 ммоль NaOH(катализатора).

Объем смеси составляет 105,686 мл, таким образом в смеси содержится.

Составим пропорцию:

$$\begin{array}{ccc}
 2,95 \text{ ммоль} & 105,686 \text{ мл.} & \\
 x & 1000 \text{ мл.} & \\
 \hline
 x = \frac{2,95 \cdot 1000}{105,686} = 27,913 \frac{\text{ммоль}}{\text{л}} = 0,027913 \frac{\text{моль}}{\text{л}}
 \end{array}$$

Таким образом, концентрация катализатора будет равна:

$$C_{\text{кат}} = \frac{5,32 \cdot 0,5554 \cdot 1000}{105,686} = 0,027913 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Также, для определения активности сульфокатионита используют концентрацию катализатора, выраженную в граммах на литр. Для её расчета необходимо определить количество грамм в 1 литре раствора, если в растворе 105,686 мл содержится 0,5554 грамм. Составим пропорцию:

$$\begin{array}{ccc}
 0,5554 \text{ г. кат} & 105,686 \text{ мл} & \\
 x & 1000 \text{ мл} & \\
 \hline
 x = \frac{0,5554 \cdot 1000}{105,686} = 5,25519 \text{ г/л}
 \end{array}$$

Таким образом, концентрация катализатора будет равна:

$$C_{\text{кат}} = 5,25519 \frac{\text{г}}{\text{л}}$$

Зная концентрацию катализатора, найдем константу скорости реакции дегидратации триметилкарбинола.

$$\begin{array}{l}
 k_1 = \frac{V}{C_{\text{кат}}} = \frac{1,18850749 \cdot 10^{-3}}{0,027913} = 0,042579 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}} \\
 k_2 = \frac{V}{C_{\text{кат}}} = \frac{1,39297581 \cdot 10^{-3}}{0,027913} = 0,049904 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}
 \end{array}$$

Выражая в граммах, получим:

$$k_1 = \frac{V}{C_{\text{кат}}} = \frac{1,18850749 \cdot 10^{-3}}{5,25519} = 0,00022616 \frac{\text{г}}{\text{л} \cdot \text{мин}}$$

$$k_2 = \frac{V}{C_{\text{кат}}} = \frac{1,39297581 \cdot 10^{-3}}{5,25519} = 0,00026507 \frac{\text{г}}{\text{л} \cdot \text{мин}}$$

Где константа скорости k_1 соответствует температуре реакции $92,7 \pm 0,3^\circ\text{C}$, а k_2 - $93,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что увеличении температуры реакции дегидратации триметилкарбинола даже в $0,1^\circ\text{C}$ значительно влияют на константу скорости. Для наглядности этого влияния всего было проведено 6 опытов с различным составов раствора азеотропа, но с постоянной загрузкой катализатора. Полученные данные, рассчитанные по методике, описанная в пунктах 1.2.1, 1.2.3, внесены в таблицу 10.

Таблица 10 - Расчет констант скорости

Номер опыта	Состав раствора, % масс			t, $^\circ\text{C}$	k, л/моль*мин	ln(k)
	ТМК	H ₂ O	МЭГ			
1	2	3	4	5	6	7
1	20,81	61,97	17,22	84,4 \pm 0,2	0,019781	-3,92303
2	13,55	53,55	32,90	88,4 \pm 0,2	0,028286	-3,56539
				89,4 \pm 0,3	0,036576	-3,30836
3	14,93	36,97	48,10	92,7 \pm 0,3	0,042579	-3,15639
				93,5 \pm 0,2	0,049904	-2,99765
4	9,06	91,94	-	84,9 \pm 0,2	0,019589	-3,93279
5	11,39	88,61	-	84,2 \pm 0,2	0,018575	-3,98594
6	13,77	86,23	-	82,2 \pm 0,1	0,013970	-4,27084
				83,1 \pm 0,1	0,017028	-4,07290

По данным таблицы 10 строим графики зависимости константы скорости от температуры и зависимости константы скорости от температуры в координатах Аррениуса, т.е. ln(k) от 1/T, показанные на рисунка 14 и 15.

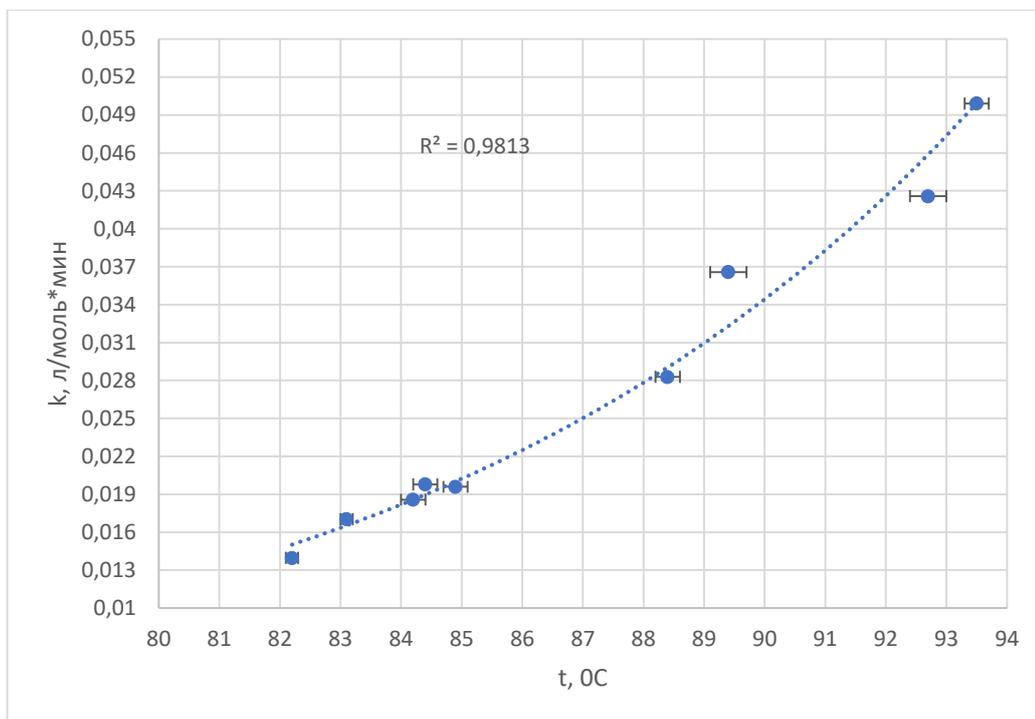


Рисунок 14 – Экспоненциальная зависимость константы скорости от температуры

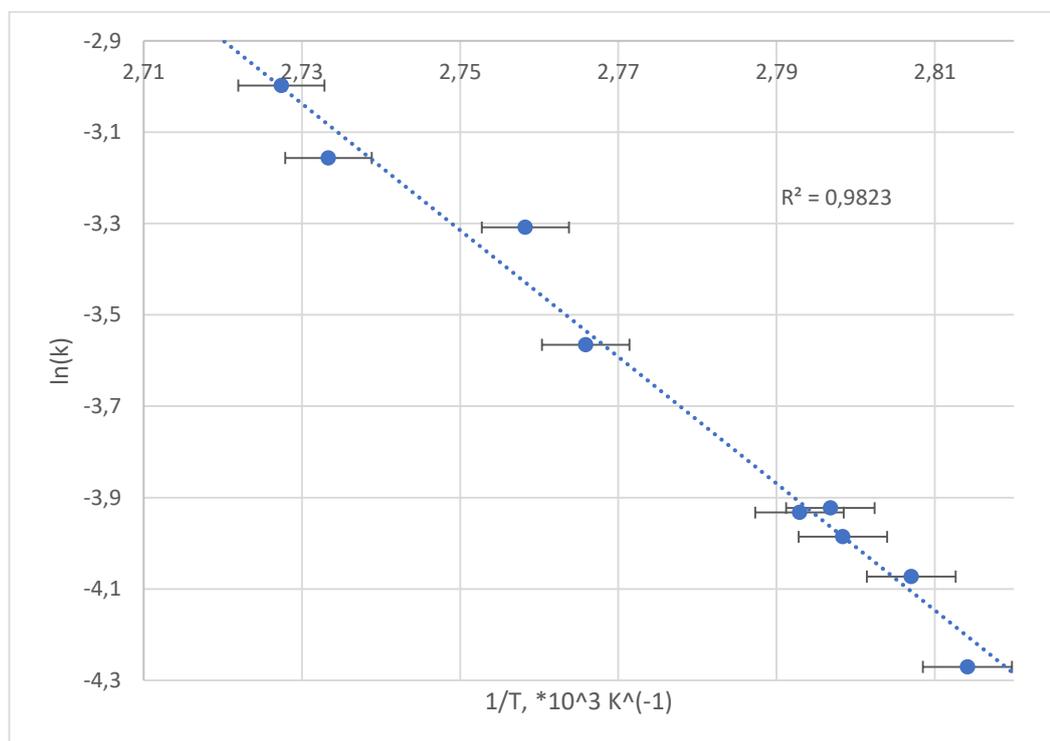


Рисунок 15 - Зависимость константы скорости от температуры в координатах Аррениуса

Данные графики показывают, что зависимость константы скорости от температуры хорошо описывается уравнением Аррениуса. Точки укладываются на прямую в полулогарифмических координатах.

2.3.1 Расчет активационных параметров

Уравнение Аррениуса, описывающее активационных параметры протекания реакции имеет вид, показанные в формуле (36)

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (36)$$

Для расчета активационных параметров методом ННК необходимо преобразовать уравнение (36) в формулу (37).

$$y = e^{(A + \frac{B}{x+273})} \quad (37)$$

Из уравнения (37) находим коэффициенты А и В.

$$A = 3,48097062E+01$$

$$B = -1,38575190E+04$$

Коэффициент В находим по формуле (38).

$$B = -\frac{E_a}{R} \quad (38)$$

Энергия активации находится по формуле (39):

$$E_a = -R \cdot B \quad (39)$$

По формуле (39) рассчитываем энергию активации с нашими значениями:

$$E_a = -8,31 \cdot -1,38575190 \cdot 10^4 = 115155,98 \text{ Дж/моль}$$

Зная значение энергии активации и предэкспоненциального множителя, найдем константы скорости реакции дегидратации ТМК при температурах 80, 80,1, 81 и 90°C. Результаты расчетов указаны в таблице 11.

Таблица 11 - Расчет константы скорости при различных температурах

Температура, °С	Константа скорости, л/моль* мин
80	0,011717
80,1	0,011848
81	0,013091
90	0,034552

Целью проведения лабораторных экспериментов с различным содержанием трет-бутилового спирта отличным от значений, описанных в пункте 1.3.2, является анализ влияния различного температурного режима на константу скорости реакции дегидратации трет-бутилового с использованием макропористого сульфокатионитного катализатора СТ-275.

Таким образом, изменение температурного режима в процессе проведения опыта всего лишь на 0,1°C приводит к изменению константы скорости на 1,1%, изменение в 1°C приводит к ошибке в 10,5%, а изменение температуры на 10°C приводит к изменению константы скорости в 66%. Это обосновывает заданные условия проведения опыта, где погрешность температурного режима допустима в 0,1°C.

Заключение

В данной выпускной квалификационной работе были решены все поставленные задачи:

– исследованы кинетические и термодинамические закономерности протекания реакции дегидратации ТМК в присутствии сульфокатионитных катализаторов в научно-технической и патентной литературе,

– изучены физико-химические свойства и строение различных сульфокатионитных катализаторов,

– изучены имеющиеся методики по определению активности сульфокатионитов в реакции дегидратации ТМК,

– разработана методика определения активности сульфокатионитных катализаторов в реакции дегидратации ТМК при малом изменении концентрации исходных реагентов и постоянном температурном режиме с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$,

– исследована по разработанной методике влияние температуры на скорость реакции, определены константы скорости реакции и её активационные параметры,

– разработаны и обоснованы условия проведения опытов по определению активности сульфокатионитных катализаторов в реакции дегидратации ТМК.

Таким образом, разработанная в рамках данной бакалаврской работы методика позволяет определять активность сульфокатионитных катализаторов в реакции дегидратации трет-бутилового спирта при нормальных условиях. Это позволяет производить сравнение активности разных типов сульфокатионитов для выбора более активного или подходящего под определенные условия. Также в данной бакалаврской работе были выполнены исследования по влиянию концентрации воды и триметилкарбинола на константу скорости реакции дегидратации ТМК в присутствии макропористого сульфокатионитного катализатора СТ-275.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Бесков, В.С., Сафронов, В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учебник для вузов / В.С. Бесков, В.С. Сафронов. – М. : Химия, 2018. 472 с.
2. Борисов Г.С., Брыков В.П., Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии // Пособие по проектированию. 2018. С. 74-76.
3. Вагапов А.В., Клементьев А.Н., Журавлева М.В., Климентова Г.Ю. эксплуатационная эффективность катализаторов в производстве ароматических соединений / ЮЖНО-СИБИРСКИЙ НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК. 2019. 35 с.
4. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Издательство: Наука. 2018. С. 100-110.
5. Вергун А. П. Ионнообменные технологии: пособие "Ионнообменная технология разделения и очистки веществ": курс лекций по магистерской программе для направления 140300 «Ядерная физика и технологии», специальности 140303 «Физика кинетических явлений». 2019. 7 с.
6. Гельперин, Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М. : Химия, 2018. 812 с.
7. Глазкова Н.С., Ликумович А.Г., Захарова Л.З., Юнусова Л.М., Богачева Т.М. Изучение влияния параметров синтеза фенольных антиоксидантов на выход продуктов. Вестник казанского технологического университета. 2019, т.17, №4. 2 с.
8. Елизаров Д.В. Моделирование реакционно-ректификационного процесса получения изобутилена дегидратацией триметилкарбинола. 2017. 152 с.
9. Ещёнко Л.С. Технология катализаторов и адсорбентов. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и

изделий» специализации 1-48 01 01 01 «Технология минеральных удобрений, солей и щелочей» / Л. С. Ещенко. 2017. 20 с.

10. Зыков Д.Д., Деревицкая В.А., Тростянская Е.Б. и др. Общая химическая технология органических веществ. 2017. 608 с.

11. Капустин П.П., Елизаров Д.В., Кузьмин В.З., Дьяконов С.Г. Дегидратация триметилкарбинола в присутствии формованного катализатора// Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2018, Т. 40, №5. С. 1-15.

12. Коренев К.Д., Заворотный В.А., Белов П.С., Капустин П.П. Сульфокатиониты – катализаторы современных нефтехимических процессов. 2017. С. 1-10.

13. Кирпичников П.А., Береснев В.В., Попова Л.М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. 2018. 77 с.

14. Курилко О.Д. Краткий справочник по химии. 2019. 991 с.

15. Литвинов О.Б. Основы технологии синтеза каучуков. - М.:Химия, 2017. 528 с.

16. Минигалиев Т.Б. Дегидратация спиртов: методические указания для выполнения лабораторных работ. 2018. 7 с.

17. Минигалиев Г.Б. Моделирование процесса получения изобутилена путем дегидратации раствора триметилкарбинола. /Г.Б 48 Минигалиев, П.П. Капустин, Д.В. Елизаров, Ф.А. Абдулкашапова//Межвузовский темат. сб. науч. тр. «Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии» изд-во «Мастер Лайн» Казань, КГТУ, 2021, С. 187-192.

18. Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Изобутилен и его полимеры. – М. : Химия, 2018. 224 с.

19. Мищенко К.П., Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин/под ред. Мищенко К.П., Равдель А.А./Седьмое издание. 2017. 200 с.

20. Мухленов, И.П., Добкина, Е.И., Дерюжкина, В.И. и др. Технология катализаторов [Текст] / И.П. Мухленов, Е.И. Добкина, В.И. Дерюжкина и др. – 2-е изд. – М. : Химия, 2019. 5 с.
21. Никольский Б.П., Романкова П.Г. Иониты в химической технологии. Химия, 2018. 416 с.
22. Огородникова С.К. Справочник нефтехимика. 2018. С. 428-432.
23. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л. : Химия, 2017. 300 с.
24. Полянский Н.Г., Сапожников В.К. Новый прогресс катализа ионитов//Успехи химии. 2020. С. 445-450.
25. Туболкин, А.Ф., Тумаркина, Е.С., Румянцева, Е.С. и др. Расчеты химико-технологических процессов Л. : Химия, 2018. С. 10-15.
26. Хазипов М.Р., Сагдеев К.А., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М., Яруллин Р.С. Сверхкритическая флюидная экстракционная регенерация ионообменного катализатора КУ-2ФПП. Катализ в промышленности. 2018. С. 41-50.
27. Хуснутдинова, Г.Р. Промышленный катализ: учебное пособие для СПО / Г.Р. Хуснутдинова. – Нижнекамск : НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2017. 54 с.
28. Чаплиц Д.Н., Самохвалова К.Д., Тюряев И.Я. Кинетика дегидратации трет-бутилового спирта на ионообменной смоле КУ-1. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 2018. С. 14-18.
29. Continuous process for dehydration of tertiary butyl alcohol [Текст] : US Patent №3510538 / Rudolph Rosenthal; заявл. 15.12.2017 г., опубл. 05.05.2018 г
30. Dieter Bothe, Andreas Steinkemper. Modeling the dehydration of tert-butyl alcohol and avoidance of the formation of oligomers// Ind.Eng.Chem.Res. 2017. №45. С. 2986-2993.

31. John F. Knifton, John R. Sanderson, Melvin E. Stockton. Tert-butanol dehydration to isobutylene via reactive distillation//Catalysis Letters. 2018. Vol.73, №1. C. 55-57.
32. Maija L. Honkela, Tuomas Ouni. Thermodynamics and kinetics of the dehydration of tert-butyl alcohol//Ind.Eng.Chem.Res. 2018. №43. C. 4060-4065.
33. Peng Wu, Hong Gao, Jinsheng Sun, Fan Wang. Biosorptive dehydration of tert-butyl alcohol using a starch-based adsorbent: characterization and thermodynamics//Bioresource Technology. 2017. №107. C. 437-443.
34. Reinier J.J. Nel, Arno de Klerk. Fischer-Tropsch Aqueous Phase Refining by catalytic alcohol dehydration//Ind.Eng.Chem.Res. 2018. №46. C. 3558-3565.
35. Xiaodong Xu, Michael Jerry Antal. Mechanism and temperature-dependent kinetics of the dehydration of tert-butyl alcohol in hot compressed liquid water//Ind.Eng.Chem.Res. 2017. №36. C.23-41.
36. Zhiwen Qi, Kai Sundmacher. Multiple product solutions of tert-butyl alcohol dehydration in reactive//Ind.Eng.Chem.Res. 2018. №45. C. 1613-1621.