

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 кафедры полностью)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему: «Влияние частичной замены H^+ на Na^+ в сульфогруппах
макропористого сульфокатионита на его каталитическую активность»

Обучающийся

Фомов Е.А.

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., доцент, П.П. Капустин

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

Тольятти 2025

Аннотация

Тема выпускной квалификационной работы: «Влияние частичной замены H^+ на Na^+ в сульфогруппах макропористого сульфокатионита на его каталитическую активность».

Целью работы является изучение влияния частичной замены протонов на катионы натрия в сульфогруппах на каталитическую активность макропористого сульфокатионита.

Задачи: изучить научно–техническую и патентную литературу по свойствам ионитов, по использованию сульфокатионитов в качестве катализатора в химических реакциях, освоить методики определения физико–химических свойств сульфокатионитов, исследовать кинетические закономерности на примере реакции дегидратации триметилкарбинола, произвести расчёт констант скоростей реакций для ряда опытов.

Объектом дипломной работы является макропористый сульфокатионит.

Предметом исследования являются исследования кинетических закономерностей реакции получения изобутилена в присутствии макропористого сульфокатионита, с различным количеством сульфогрупп.

Выпускная квалификационная работа изложена на 65 листах, включает 11 таблиц, 17 рисунков, список из 27 используемых источников. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, трех разделов, заключения и списка используемых источников.

В первом разделе проведен литературный обзор темы «иониты».

Во втором разделе рассмотрены свойства и роль изобутилена.

В третьем разделе рассмотрены способы синтеза изобутилена.

В четвертом разделе проведены исследования кинетики реакции синтеза изобутилена, рассчитаны константы скорости.

В заключении приведен вывод о написанной выпускной квалификационной работе.

Abstract

The topic of the graduation thesis is «The effect of partial substitution of H^+ for Na^+ in sulfogroups of macroporous sulfocationite on its catalytic activity».

The aim of the work is to study the effect of partial replacement of protons by sodium cations in sulfogroups on the catalytic activity of macroporous sulfocationite.

Objectives: to study scientific, technical and patent literature on the properties of ionites, on the use of sulfocationites as a catalyst in chemical reactions, to master methods for determining the physico-chemical properties of sulfocationites, to investigate kinetic patterns using the example of the trimethylcarbinol dehydration reaction, to calculate reaction rate constants for a number of experiments.

The object of the thesis is macroporous sulfocationite.

The subject of the study is the study of kinetic patterns of the reaction of isobutylene production in the presence of macroporous sulfocationite, with a different number of sulfogroups.

The final thesis is presented on 65 sheets, includes 11 tables, 17 figures, and a list of 27 sources used. The final thesis consists of an introduction, a literary review, three sections, a conclusion, and a list of sources used.

In the first section, a literary review of the topic "ionites" is conducted.

The second section discusses the properties and role of isobutylene.

The third section discusses the methods of isobutylene synthesis.

In the fourth section, studies of the kinetics of the isobutylene synthesis reaction are carried out. The speed constants are calculated.

In conclusion, a conclusion is given about the written final qualifying work.

Содержание

Введение	5
1 Общие сведения об ионообменных смолах	6
1.1 Понятие ионного обмена	6
1.2 Влияние различных факторов на интенсивность ионного обмена.....	7
1.3 Физико–химическая структура ионообменных смол.....	14
1.4 Характеристики ионообменных смол	15
1.5 Каталитическая активность ионообменных смол	21
1.6 Регенерация ионообменных смол.....	24
1.7 Применение ионообменных смол	25
2 Структура, свойства и роль изобутилена.....	28
3 Синтез изобутилена.....	30
3.1 Получение изобутилена из простых эфиров.....	30
3.2 Получение изобутилена дегидратацией ТМК	31
4 Исследование зависимости каталитической активности сульфокатионитных катализаторов от содержания сульфогрупп.....	33
4.1 Схема лабораторной установки и методика проведения опытов	33
4.2 Подготовка сульфокатионитного катализатора с различным содержанием сульфогрупп	34
4.3 Экспериментальная часть	36
4.4 Обработка экспериментальных данных.....	37
4.5 Определение констант скоростей реакции дегидратации ТМК.....	54
Заключение	61
Список используемой литературы и используемых источников	62

Введение

Каталитические процессы играют ключевую роль в современной химической промышленности, обеспечивая эффективное и экономичное проведение множества химических реакций. Одними из наиболее востребованных катализаторов являются кислотные катализаторы, среди которых все большую востребованность приобретают сульфокатиониты.

Эти материалы, обладающие высокой каталитической активностью, стабильностью и экологической безопасностью, находят широкое применение в различных областях, включая нефтепереработку, органический синтез и производство полимеров. Одним из ключевых факторов, определяющих эффективность сульфокатионитов, является количество сульфогрупп, играющих роль активных центров. Понимание влияния этого параметра на каталитическую активность имеет важное значение для разработки более эффективных и экономичных каталитических систем.

В связи с этим, целью данной дипломной работы является исследование влияния количества сульфогрупп в сульфокатионите на его каталитическую активность, что позволит оптимизировать процесс создания новых каталитических материалов и расширить сферу их применения.

Задачи данной работы:

- провести анализ физико–химических свойств ионообменных смол;
- исследовать влияние концентрации сульфогрупп на каталитическую активность на примере реакции дегидратации триметилкарбинола;
- установить зависимость между количеством сульфогрупп и каталитической активностью, а также сформулировать выводы о влиянии структурных параметров на эффективность катализаторов.

1 Общие сведения об ионообменных смолах

1.1 Понятие ионного обмена

Термины «ионный обмен», «деионизация» и «деминерализация» часто используются как синонимы для обозначения одного и того же процесса. Однако деионизация и деминерализация могут осуществляться с помощью других технологий, помимо ионного обмена (см. обратный осмос). Ионный обмен – это процесс, широко используемый на ядерных объектах, в промышленности, медицине и фармацевтике для контроля чистоты и pH воды путем удаления нежелательных ионов и замены их на приемлемые.

«Ионный обмен – это обратимая химическая реакция, в ходе которой растворенные ионы удаляются из раствора и заменяются другими ионами с таким же или близким электрическим зарядом. Сама по себе ионообменная смола не является химическим реактивом, а представляет собой физическую среду, способствующую реакциям ионного обмена. Сама смола состоит из органических полимеров, образующих сеть углеводов. По всей полимерной матрице расположены участки ионного обмена, где так называемые «функциональные группы», состоящие из положительно заряженных ионов (катионов) или отрицательно заряженных ионов (анионов), прикреплены к полимерной сети. Эти функциональные группы легко притягивают ионы с противоположным зарядом» [1].

В частности, это обмен ионами между твердым веществом (называемым смолой) и водным раствором, как правило, муниципальной питьевой водой, но часто он включает технологические или даже сточные воды (например, в гальванической промышленности). В зависимости от идентичности ионов, которые смола выделяет в воду, процесс может привести к очистке воды или к контролю концентрации определенного иона в растворе. Ионный обмен – это обратимый обмен ионами между жидкостью и твердым телом.

«Этот процесс обычно используется для удаления нежелательных ионов из жидкости и замещения их приемлемыми ионами из твердого тела (смолы). Устройства, в которых происходит ионный обмен, обычно называют деминерализаторами. Это название происходит от термина «деминерализация», который означает процесс, при котором примеси, присутствующие в поступающей жидкости (воде), удаляются путем обмена нечистых ионов на ионы H и OH, в результате чего образуется чистая вода. H⁺ и OH⁻ присутствуют на участках смоляных шариков, содержащихся в резервуарах или колоннах деминерализатора» [2].

1.2 Влияние различных факторов на интенсивность ионного обмена

Ионообменные материалы используются для очистки, разделения и извлечения различных типов молекул, включая органические и биохимические молекулы. Когда в ионообменных материалах задействованы эти типы ионов, могут возникать дополнительные сложности, связанные с их взаимодействием. К ним относятся следующие явления:

Вторичные силы между ионизированной группой и противоионом. Эти силы могут состоять из координационных, водородных и ван-дер-ваальсовых связей:

- pH может влиять на процент ионизации;
- положение функциональных групп может влиять на перенос ионов;
- Гидратация органических молекул может быть более сложной, чем неорганических ионов.

Органические ионы могут быть крупнее неорганических, поэтому стерические препятствия могут уменьшить ионное взаимодействие.

Поэтому явления ионного обмена могут быть объяснены химически с помощью стехиометрических реакций, но фактическая ионная избирательность может определяться другими взаимодействиями [3].

1.2.1 Влияние различных видов связей

Существует несколько типов сил, которые могут вносить вклад в общую силу ионного взаимодействия. Некоторые из этих сил обсуждались на вводных уроках химии, например, координационные, водородные и Ван-дер-Ваальсовы силы. Ковалентная связь возникает, когда элементы обмениваются электронами, чтобы получить полную внешнюю оболочку (октет). Например, у атома фтора семь валентных электронов (F находится в VII группе Периодической таблицы). Поэтому каждому фтору нужен один электрон, чтобы получить октет (8 электронов во внешней оболочке), и каждый фтор должен поделиться одним электроном [4]. Рисунок 1 иллюстрирует ковалентную связь F–F.

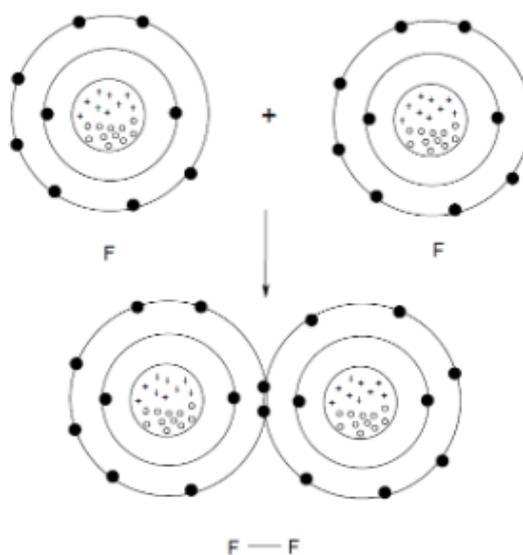


Рисунок 1 – Ковалентная связь F–F

Координационная связь (также называемая дативной связью) образуется, когда ион имеет пару электронов во внешней оболочке и использует эту пару для соединения с другим атомом, имеющим пустые валентные орбитали.

Образующаяся связь состоит из обмена одиночной парой с пустой орбиталью второго атома, как показано на рисунке 2.

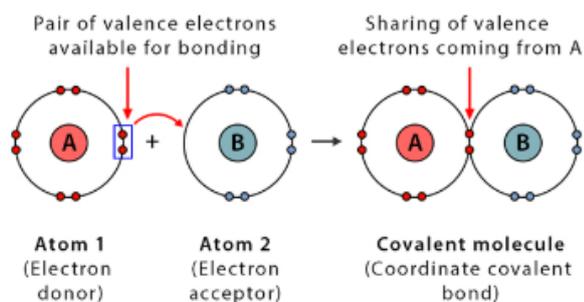


Рисунок 2 – Пример координационной ковалентной связи

Водородная связь включает атом водорода и является более слабой связью, чем ионная или ковалентная, но более сильной, чем связь Ван-дер-Ваальса, представленная на рисунке 3. В ней участвует атом водорода, соединенный с атомом, который имеет высокое сродство к электронам. Водородная связь может возникать между атомами, внутри одной молекулы или в отдельных частях одной молекулы.

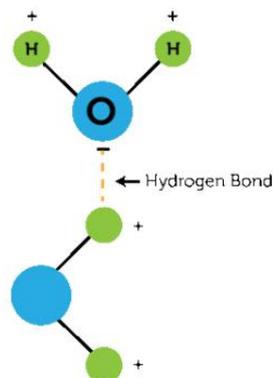


Рисунок 3 – Пример водородной связи

Силы или связи Ван-дер-Ваальса – это слабые межмолекулярные взаимодействия, наблюдаемые в твердых и жидких веществах и определяющие такие объемные свойства веществ, как температуры кипения и плавления. Это вторичные связи, в то время как ковалентные и ионные связи являются первичными [5]. На рисунке 4 показан пример Ван-дер-Ваальсовой связи, когда атомы поляризованы и притягиваются друг к другу.

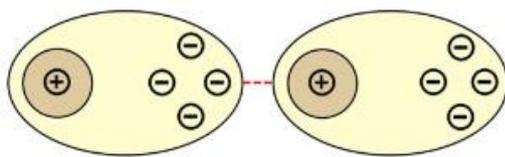


Рисунок 4 – Пример Ван-дер-Ваальсовой связи

Между различными элементами материала могут образовываться координационные и водородные связи, способствующие повышению общей прочности ионных взаимодействий в ионообменных материалах. В исследованиях, связанных с удалением органических соединений из воды, материалы с малым количеством заряженных групп лучше справляются с удалением органики, чем ионообменные материалы с большим количеством ионообменных групп. Это связано с сорбцией более крупных органических ионов под влиянием водородных и неионных обменных взаимодействий. В этом случае вклад слабых сил перекрывает вклад самого ионного обмена. Силы Ван-дер-Ваальса отвечают за сорбцию во многих крупных биоорганических молекулах на основании исследований с использованием инфракрасной спектроскопии.

Таким образом, различные типы сил могут вносить одновременный вклад во взаимодействие между крупными органическими молекулами и ионообменными материалами. Различные слабые силы часто рассматриваются как независимые и добавочные к первичным силам ковалентной и ионной связи, однако они не могут быть исключительными для этих вторичных сил. Кроме того, в ионных взаимодействиях могут участвовать и другие силы, но они часто считаются достаточно малыми, чтобы ими можно было пренебречь. Примерами таких сил являются отталкивание, механизмы столкновения, фактическая морфология частиц и другие взаимодействия в фазе раствора [6].

1.2.2 Влияние ионного состояния

Многие типы ионов переходят в ионное состояние только тогда, когда pH раствора или ионообменной среды находится на определенном уровне.

Когда это происходит, ион может быть полностью нейтральным при одном рН, а затем переходить в ионное состояние при воздействии кислой или основной среды (вспомните уроки химии по кислотнo–основному определению Бронстеда–Лоури и процентной ионизации). Это часто происходит с биохимическими ионами или когда заряжаются несколько групп противоположно заряженных ионов. Многие ионообменные материалы могут быть кислыми или основными, поэтому условия могут резко измениться, когда ион переходит из водной фазы в ионообменник. Примером может служить сорбция фенола на ОН–форме смолы на слабой основе при рН = 5. Фенол не заряжен при рН = 5, но он сорбируется через функциональные группы.

Молекула фенола переходит в ионную форму, когда переходит в фазу ионообменника. При снижении рН ниже 5 другие анионы сорбируются обменником и конкурируют с фенолом.

Некоторые вещества имеют множество функциональных групп и могут иметь несколько различных ионных форм. Изучать такие системы непросто, потому что при взаимодействии этих молекул с ионообменными материалами ионы находятся в обеих фазах при любом рН. Примером молекулы, демонстрирующей такую сложность, являются аминокислоты. В зависимости от условий одна и та же аминокислота может быть катионной, анионной или даже цвиттерионной, поскольку различные группы одной и той же молекулы могут быть заряжены противоположно. В некоторых случаях в литературе встречаются смеси растворимых полимеров без определенной химической структуры с различными функциональными группами. Исследования таких систем часто носят эмпирический характер, поскольку слишком сложно определить, что происходит, и поэтому имеют ограниченный практический интерес [7].

1.2.3 Расположение функциональных групп

Положение функциональных групп в молекуле имеет большое значение для ионного взаимодействия. Соединение ионообменных групп в

ионообменном материале с противоионом приводит к искажению цепей матрицы или стерической структуры противоиона.

Заряженные группы крупных органических ионов часто прикреплены к гибким углеводородным цепям и хорошо деформированы. Благодаря этому взаимодействие групп с функциональными группами ионообменника не вызывает слишком большой деформации полимерной матрицы. Однако в общем случае свободная энергия меняется в зависимости от положения функциональных групп. Поэтому прочность органического связывания может быть выше, чем связывание более мелких ионов, из-за отсутствия противоионов в силе упругости матрицы.

1.2.4 Гидрофобные взаимодействия и сложные эффекты гидратации

На гидратацию ионообменного материала влияют гидрофобная и гидрофильная части одних и тех же молекул. Гидрофобность обеспечивается функциональными группами, такими как $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_3$, $=\text{NH}_2$, $\equiv\text{N}$, $=\text{S}$. В органических молекулах гидрофобность часто обеспечивается углеводородной частью молекулы. На перенос воды через ионообменный материал влияет гидрофобность.

Из литературы также известно, что гидрофобное взаимодействие может доминировать в процессе сорбции; с увеличением числа ароматических колец селективность ионообменной смолы возрастает. Таким образом, гидрофобное взаимодействие играет существенную роль в селективности гидрофобных ионов. Однако простого притяжения между гидрофобной матрицей в ионообменнике и гидрофобными частями ионов не существует. Гидратационная структура реорганизуется и играет важную роль в общей реакции. Процесс сорбции может включать структурированные кластеры воды, окружающие гидрофобные участки, и вытеснение молекул воды из ионообменного материала, что увеличивает общую энтропию. Взаимодействие между органическими молекулами и ионообменными материалами характерно для матриц с ионообменными группами. Наличие

ионных групп необходимо для способности к набуханию и процесса ионного обмена [8].

1.2.5 Влияние размера иона

Если ион имеет большой размер, он может не попасть в плотную ионообменную сеть, что называется «ситовым действием». Некоторые крупные молекулы могут попасть в фазу, но им потребуется много времени для взаимодействия из-за очень медленной диффузии. Это явление создает потребность в материалах с низкой степенью сшивки, хотя это и изменяет характеристики материала. С другой стороны, эта характеристика может помочь ученым разработать эффективные процессы разделения. Один из методов достижения этой цели заключается в создании химической реакции обмена малых катионов на другие группы, что позволяет проводить фракционирование на основе размеров молекул [9].

Примером «эффекта размера» в ионообменных материалах является цеолит КХ, который легко сорбирует аминокислоты, такие как глицин, аланин и лизин. Однако скорость их диффузии внутри ионообменника может существенно отличаться. Более крупные аминокислоты, такие как фенилаланин, не могут попасть в фазу цеолита, поэтому разделение типов аминокислот может быть основано на этой концепции.

Как правило, гелевые смолы с низкой степенью сшивки удаляют органику из водного раствора более эффективно, чем высокосшитые ионообменные материалы. Как уже упоминалось ранее, эффективность ионообменного удаления зависит от содержания воды, независимо от степени сшивки или состава полимера. Поэтому важно учитывать линейную зависимость между содержанием воды и поглощением органики, независимо от фактического химического состава ионообменной системы [10].

1.3 Физико–химическая структура ионообменных смол

Ионообменная смола обычно представляет собой полистирольный полимер, способный обменивать ионы противоположного характера из водной среды. Бусины пористые и имеют большую площадь поверхности с большим количеством ионных участков, которые могут быть использованы для удержания ионов при обмене их на другие ионы. Большинство смол шиты дивинилбензолом, что увеличивает прочность бусин, но снижает ионообменную способность. Размер частиц также влияет на обменную емкость, поскольку мелкие бусины имеют большую площадь поверхности, но это увеличивает общую потерю напора.

По структуре ионообменные смолы делятся на два основных типа: гелевые с размером пор около 1 ангстрема и макропористые с размером пор 100–1000 ангстрем. Гелевые смолы готовятся с основной частью органической фазы, содержащей мономеры и катализаторы, в то время как макропористые смолы производятся с растворителем или твердым веществом, которые удаляются после завершения полимеризации, образуя дискретные отверстия внутри смоляных шариков. Гелевые смолы обычно используются для умягчения и деминерализации воды, а макропористые – там, где требуется сильный регенерат, например, 22 % азотная кислота для восстановления нитрата аммония и для неводных применений [11].

Сама смола состоит из органических полимеров, которые образуют сеть углеводов. По всей полимерной матрице расположены ионообменные участки, где так называемые «функциональные группы», состоящие из положительно заряженных ионов (катионов) или отрицательно заряженных ионов (анионов), прикреплены к полимерной сети. Эти функциональные группы легко притягивают ионы с противоположным зарядом. Наглядный пример структуры ионообменной смолы представлен на рисунке 5.

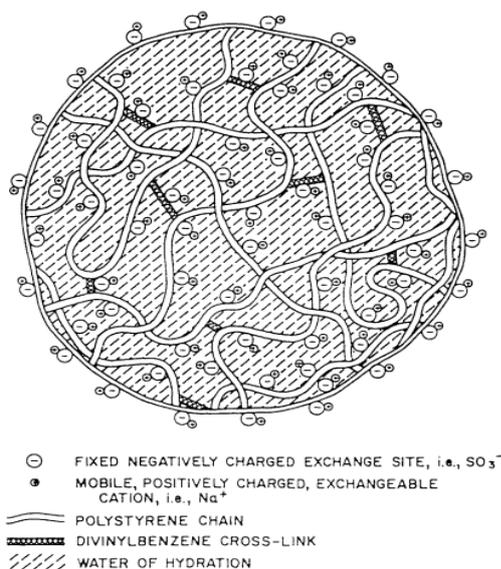


Рисунок 5 – Увеличенный вид гранулы ионообменной смолы

Некоторые известные катионообменные смолы основаны на полимерных материалах (мет)акрилового типа. Однако многие из этих катионообменных смол представляют собой гели или имеют относительно низкую емкость или низкую пористость [12].

1.4 Характеристики ионообменных смол

Производительность процесса и срок службы смол оптимизируются путем определения характеристик смолы, которые влияют на них. Однако они не могут быть оптимизированы независимо друг от друга. Характеристики смолы, положительно влияющие на производительность, могут оказывать отрицательное влияние на срок службы смолы. Кроме того, набор характеристик, оптимизированный для одной конкретной области применения сиропа, может оказаться неэффективным для очистки другого типа сиропного раствора. Оптимизация характеристик смолы для каждого типа применения достигается путем определения переменных параметров производства смолы. Эти переменные включают общую емкость, емкость расщепления соли, влажность, макропористость, микропористость, средний

размер частиц, однородность размера частиц и др. Эти характеристики невероятно важны, так как влияют на свойства смолы.

Общая емкость является общим показателем рабочей емкости, но эти два показателя не являются прямо пропорциональными. Для новой смолы, используемой для деминерализации сиропа, рабочая емкость обычно составляет 50–60 % от общей теоретической емкости. Равновесные и кинетические ограничения не позволяют смолам достичь своей полной теоретической производительности в типичных операциях по рафинации сиропа [13].

Расщепление солей, также известное как емкость сильного основания, влияет на физическую стабильность анионных смол слабого основания, ограничивая объем обратимого набухания, которое происходит при исчерпании, а также влияет на уровень влажности смолы.

Уровень влажности внутри смоляных шариков влияет на скорость диффузии растворимых ионов и молекул, где может происходить обмен или адсорбция. Более высокое содержание влаги в смоле улучшает скорость диффузии.

Макропористость облегчает диффузию вглубь и изнутри смоляного шарика. Крупные органические молекулы с большим трудом диффундируют из гелевых смол, что приводит к увеличению степени загрязнения. Кроме того, макропористость придает смоляному шару гибкость, что повышает его физическую прочность при воздействии осмотического шока или механических нагрузок. Гелевые смолы, не обладающие макропористостью, более восприимчивы к осмотическому шоку и механическому истиранию.

Микропористость структуры определяется степенью сшивки и влияет как на ионную, так и на молекулярную селективность за счет стерических препятствий и адсорбции воды [14].

Размер частиц влияет на кинетику ионного обмена. Более мелкие смоляные бусины имеют меньшую длину диффузионной пленки и диффузионного пути частиц для ионов и молекул.

Ионообменные смолы обычно изготавливаются в форме мелких шариков, и их размер также важен. Чем мельче частицы смолы, тем выше скорость реакции, но сопротивление мелких частиц прохождению жидкости больше, и требуется более высокое рабочее давление; особенно при высокой вязкости концентрированной сахарной жидкости этот эффект более значителен. Поэтому размер частиц смолы должен быть подобран соответствующим образом. Если размер частиц смолы меньше 0,2 мм (примерно 70 мкм), это значительно увеличит сопротивление прохождению жидкости, снизит скорость потока и производственную мощность.

Размер частиц смолы обычно измеряется методом мокрого просеивания. Смола просеивается после полного впитывания воды и набухания, и оставшееся количество на сите с ячейками 20, 30, 40, 50... накапливается, и 90 % частиц могут пройти через него. Диаметр сетки называется «эффективным размером частиц» смолы. Эффективный размер частиц большинства распространенных продуктов из смолы составляет от 0,4 до 0,6 мм [15].

Равномерность размера частиц влияет как на перепад давления через слой, так и на резкость волновых фронтов адсорбции и десорбции. С увеличением распределения частиц по размерам увеличивается и полоса пропускания адсорбции и десорбции.

Однородность частиц смолы выражается коэффициентом однородности. Он представляет собой отношение соответствующего диаметра отверстий сита к эффективному размеру частиц, взяв суммарное сохраненное количество 40 % частиц на координатной диаграмме «эффективного размера частиц» смолы.

Полезный срок службы смолы ограничивается физико-химической деградацией и обрастанием, которые происходят в результате конкретных условий эксплуатации, которым она подвергается. Эти условия включают температуру эксплуатации и регенерации, концентрацию сухого вещества в

сиропе, органическую нагрузку, частоту регенерации при очистке, тип химиката-регенеранта и выбор критериев для точки замены.

Частицы смолы подвергаются таким изменениям, как перенос, трение, расширение и сжатие во время использования, и после длительного использования произойдет небольшая потеря и поломка, поэтому смола должна обладать высокой механической прочностью и износостойкостью. Как правило, смолы с низкой степенью сшивки легче разрушаются, но долговечность смолы в большей степени определяется однородностью сшитой структуры и ее прочностью. Например, у макропористой смолы с более высокой степенью сшивки структура стабильна и может выдерживать многократную регенерацию.

Ионообменные смолы могут быть различных цветов, таких как желтый, коричневый, белый, коричневый, черный и серый, в зависимости от структуры, группы, ионной формы, процесса производства и так далее, чтобы удовлетворить потребности различных случаев в конкретных приложениях.

При загрязнении смолы ее цвет также существенно меняется. Степень изменения цвета, как правило, пропорциональна степени загрязнения смолы и с трудом поддается обратному воздействию. Поэтому в процессе использования смолы необходимо обращать внимание на изменение цвета в любое время, чтобы судить о степени загрязнения смолы

Набухаемость влияет на объем гранулы катализатора, так как ионообменные смолы – это полимеры с различной степенью сшивки, поэтому их объем будет меняться при различных условиях.

Когда смола находится в сухом состоянии, она быстро расширяется при контакте с водой. Поэтому, когда смола обезвожена, ее нельзя напрямую контактировать с водой, а погружают в насыщенный солевой раствор, чтобы замедлить скорость расширения и предотвратить растрескивание смолы.

Обратимое набухание обусловлено ионным обменом, приводящим к уменьшению и увеличению объема. В целом, для смолы с сильным

кислотным катионом объем будет разбухать от типа Na до типа H, в то время как смола со слабым кислотным катионом наоборот; для смолы с сильным анионом основания объем будет расширяться от типа Cl, преобразованного в тип OH, в то время как смола со слабым анионом основания наоборот.

Плотность – это удельный вес, на который не влияет размер частиц. Она определяет скорость седиментации смолы и скорость расширения обратной промывки. Это важный параметр для смолы смешанного слоя.

Плотность смолы в сухом состоянии называется истинной плотностью. Вес влажной смолы на единицу объема (включая зазор между частицами) называется кажущейся плотностью. Плотность смолы зависит от степени ее сшивки и природы обменной группы. Как правило, смола с высокой степенью сшивки имеет более высокую плотность, смола с сильной кислотой или сильным основанием имеет более высокую плотность, чем смола со слабой кислотой или слабым основанием, а макропористая смола имеет более низкую плотность. Например, истинная плотность гелевой сильнокислотной катионной смолы на основе стирола составляет 1,26 г/мл, а кажущаяся плотность – 0,85 г/мл; а истинная плотность акриловой гелевой слабокислотной катионной смолы составляет 1,19 г/мл, а кажущаяся плотность – 0,75 г/мл.

Ионообменная смола должна быть нерастворимым веществом. Однако вещества с низкой степенью полимеризации, смешанные в процессе синтеза смолы, и вещества, образующиеся при разложении смолы, будут растворяться в процессе работы. Смолы с низкой степенью сшивания и большим количеством активных групп имеют большую склонность к растворению.

Ионообменные смолы, помещенные в раствор, достигают равновесного состояния между ионами в растворе и ионами на смоле. Из этого равновесного состояния можно определить коэффициенты селективности.

Коэффициенты селективности (константы равновесия) могут быть определены на основе соотношения ионов в растворе и ионов на смоле.

Эти коэффициенты селективности измеряют предпочтение смолы к тому или иному иону. Чем больше коэффициент селективности, тем большее предпочтение отдается иону.

Высокая механическая прочность и устойчивость к истиранию ионообменных смол необходима для того, чтобы выдерживать жесткие условия производства и, таким образом, увеличивать срок службы смолы. Хорошая механическая стабильность также противостоит деформации под давлением. Смола может деградировать, если она подвергается многим циклам расширения-сжатия, поэтому некоторая гибкость структуры смолы является полезной [16].

Высокая химическая стабильность позволяет смоле оставаться стабильной при более высоких значениях pH и температурных диапазонах. Хорошая химическая стабильность обеспечивает устойчивость к воздействию кислот, щелочей и других химически активных веществ. Ионообменные смолы могут разрушаться химически под воздействием различных факторов, включая разрушение полимерных структур, засорение пор смолы осадками (например, гидроксидом железа) и модификацию функциональных групп, что приводит к потере ионообменной способности [17].

Процесс ионного обмена включает диффузию через пленку раствора, находящегося в тесном контакте со смолой, и диффузию внутри частиц смолы. Пленочная диффузия контролирует скорость при низких концентрациях, а диффузия частиц – при высоких концентрациях.

Независимо от того, является ли механизм регулирования скорости пленочной диффузией или диффузией частиц, размер частиц смолы также является определяющим фактором. Смолы с однородным размером частиц демонстрируют улучшенные кинетические характеристики по сравнению с обычными полидисперсными смолами из-за отсутствия кинетически медленных крупных шариков [18].

1.5 Каталитическая активность ионообменных смол

Ионообменные смолы используются в ряде промышленных процессов. В качестве примера можно привести синтез метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ), алкилирование фенола, дегидратация спиртов и так далее.

Все промышленно важные ионообменные катализаторы представляют собой сульфонированные стирольные полимеры. С химической точки зрения, они имеют четко определенную природу – их основная функциональная группа – это SO_3H -группа, соединенная с ароматическим кольцом. Однако, однородность химического состава не означает однородности свойств.

Каталитическая активность различных типов сульфокислотных ионообменных смол может сильно отличаться. Это происходит из-за разных свойств этих катализаторов, например, пористости, которая прямо пропорциональна площади поверхности и его набухаемости, так как в отличие от неорганических катализаторов, где реакция происходит на границе твердой и жидкой фаз, в ионообменных смолах она протекает в слое набухшего полимерного геля.

Зачастую ионообменные смолы менее активны, чем эквимольное количество кислоты.

В полярных растворителях, например, в воде, катализ происходит по гомогенному механизму внутри набухающего полимерного геля, значит это преимущественно обуславливается меньшей доступностью функциональных групп по сравнению с растворами кислот по причине стерических эффектов, меньшей активностью анионов, связанных с полимерной цепью и набухаемостью полимера.

Эти эффекты начинают снижать концентрацию реактива, начиная с того момента, когда размер пор в 10 раз превышает размер молекул реактива. Поэтому внутри геля даже сильно набухшей смолы концентрация реагентов будет существенно ниже, чем в окружающем растворе. Это уменьшение концентрации реагентов является основным фактором, определяющим

разницу между скоростями реакции, катализируемыми растворами кислот и ионообменными смолами.

В неполярных органических растворителях, реакция идет по механизму общего кислотного катализа. Реагирующие молекулы протонируются непосредственно недиссоциированными $-SO_3H$ группами, связанными с полимерной цепью. Каталитическим центром в подобной среде является часть полимерной цепи. При взаимодействии реагентов с полимерными цепями внутри набухшего геля происходит хемосорбция. Этот процесс может компенсировать недостаток крупных пор, но сделает поры, которые станут меньше по размеру, чем приближающаяся молекула, бесполезными.

Для материалов гелевого типа доступность всех активных центров сильно зависит от набухания их полимерного каркаса. Макроретикулярные ионообменники, наоборот, обладают определенной пористостью, которая не зависит от набухания, и эти поры, таким образом, остаются открытыми даже в сухом состоянии. Однако при наличии таких пор только часть поддерживаемых активных групп имеет прямой доступ. Макроретикулярные ионообменники также набухают при контакте с реакционной средой, и в этом случае разбухание приводит к открытию как дополнительных «настоящих» пор, так и пор внутри набухшего полимерного геля.

Таким образом, выбор подходящего ионообменного катализатора для конкретной реакции сильно зависит от способности реакционной смеси вызывать набухание катализатора.

Полимеры гелевого типа обладают потенциально гораздо более высокой реакционной способностью, чем их макроретикулярные аналоги.

Площадь поверхности полимерных цепей в стирольных полимерах может достигать до $2000 \text{ м}^2/\text{г}$.

Однако для полного использования этого огромного потенциала реакционной способности потребуются чрезвычайно сильное расширение (набухание) полимерной сети, что, в свою очередь, привело бы к неприемлемым механическим свойствам.

Таким образом, в практических приложениях доступность поддерживаемых центров всегда несколько ограничена, в зависимости от расширения (набухания) полимерной матрицы и стерических требований конкретной реакции (то есть молекулярного размера реагентов и/или активированного комплекса).

Макроретикулярные смолы содержат поры, которые остаются открытыми даже в отсутствие набухания. В сухом состоянии коммерческие ионообменные катализаторы имеют площадь поверхности обычно меньше $50 \text{ м}^2/\text{г}$.

Такая маленькая поверхность может вместить лишь очень ограниченный спектр активных центров. Несмотря на это, данный тип катализатора успешно используются в ряде промышленных процессов.

По-видимому, в макроретикулярных катализаторах даже растворители, не сопутствующие набуханию, способны вызвать дополнительную пористость и открыть доступ к большему количеству активных центров, чем можно предположить по размеру площади сухой поверхности. Однако полимерная матрица макроретикулярных материалов, как правило, гораздо более сжата, чем полимерная масса гелей.

Это означает, что в макроретикулярных материалах даже растворитель, способствующий набуханию, может сделать доступной лишь часть количества активных центров, которые при аналогичных условиях доступны в низкосшитых полимерных опорах гелевого типа.

В настоящее время ведется активное изучение вышеизложенных свойств ионообменных смол, а также исследования в области модификации полимеров, дабы устранить недостатки, присущие каждому виду ионообменных смол [19].

1.6 Регенерация ионообменных смол

Регенерация – это процесс, в ходе которого из ионообменной смолы, исчерпавшей свой ресурс (полностью загруженной), удаляются ионы, которые попали в нее во время цикла эксплуатации, чтобы смола могла использоваться и дальше.

Ионообменная система состоит из слоя смоляных шариков, способных забирать жесткость или другие элементы путем ионного обмена. Затем бусины смолы можно регенерировать с помощью высокой концентрации (10 % рассола) соли или другого химического реагента для восстановления способности смолы, что позволяет использовать систему снова и снова в течение многих лет.

Регенерация слоя ионообменной смолы включает в себя несколько процессов, в том числе:

- обратная промывка;
- впрыск химикатов;
- медленное полоскание;
- быстрое полоскание.

Первым шагом в регенерации является обратная промывка системы путем пропускания воды в обратном направлении через дно слоя. Это поднимает слой и вытесняет грязь, мусор и другие нерастворимые материалы, находящиеся в слое. Это также помогает удалить воздушные карманы в слое смолы и переклассифицировать смолу. Обратная промывка необходима для минимизации перепада давления и обеспечения равномерного потока в слое. Регулярная обратная промывка проводится только в системах с совместным потоком. В противоточных системах обратная промывка осуществляется только по мере необходимости.

Затем слой отстаивается и регенерируется с помощью соляного раствора или другого химического реагента – регенератора. Этот этап

вытесняет жесткость или другие ионы и возвращает смолу в исходную форму, необходимую для начала нового цикла обслуживания.

После регенерации этап медленной промывки продолжает прогонять регенерат через слой для продолжения преобразования и удаления регенерата из системы. Быстрое ополаскивание – это заключительное ополаскивание сырой водой, чтобы убедиться, что качество воды после регенерации соблюдено. В противоточных системах в качестве альтернативы быстрому ополаскиванию может использоваться этап рециркуляции. Рециркуляция между катионной и анионной смолой удаляет все оставшиеся химические вещества регенерата.

После промывки слой смолы возвращается в эксплуатацию. Общее время регенерации составляет менее 2 часов, а общее количество используемой воды – около 7 объемов смолы: 15 л слоя соответствует 105 л. Сточные воды сбрасываются.

При регенерации системы смол восстанавливается только 60–80 % общей емкости ионообменной смолы. Некоторое количество ионов жесткости или элементарных ионов остается на смоле и в ней. При следующей эксплуатации некоторые из этих остаточных соединений выщелачиваются из смолы и попадают в сточные воды, что называется «утечкой» [20,21].

1.7 Применение ионообменных смол

Ионообменные смолы широко используются в биотехнологической промышленности для крупномасштабного разделения, очистки различных биологических молекул, таких как белки, ферменты, вакцины, ДНК, РНК и тому подобное.

Ионообмен с использованием синтетических ионообменных смол является альтернативой типичным методам удаления природных органических веществ (например, коагуляции, адсорбции или окислению),

поскольку большинство таких соединений имеют анионный характер. Более того, нейтральные фракции могут быть удалены из воды благодаря их адсорбции на поверхности смолы.

Природные органические вещества являются одной из основных групп загрязнителей, присутствующих в поверхностных и подземных водах. Природные органические вещества определяются как сложная смесь относительно низкомолекулярных соединений (например, аминокислот, белков) с макромолекулярными гуминовыми веществами, образующимися в результате естественного разложения растительных и животных остатков. Органические соединения определяют цвет, вкус, запах воды и, что особенно важно, выступают в качестве предшественников побочных продуктов дезинфекции. Кроме того, в процессе водоподготовки они увеличивают потребность в коагулянтах и дезинфектантах, а также образуют комплексы с различными антропогенными загрязняющими веществами. Кроме того, органические загрязнения блокируют поверхность ионообменных смол, загрязняют мембраны и способствуют росту микроорганизмов в водопроводной сети. По этим причинам природные органические вещества необходимо удалять из источников воды, предназначенных для производства питьевой воды.

Ионообмен с использованием ионообменных смол является одним из доступных методов удаления ионных природных органических веществ. Анализ свойств природных органических веществ указывает на возможность двух механизмов удаления с использованием ионообменных смол: ионный обмен за счет электростатического взаимодействия между ионными группами смолы и функциональными группами органических макромолекул или физическая адсорбция за счет Ван-дер-Ваальсовых сил между гидрофобными центрами органических макромолекул и полимерной матрицей. Эффективность удаления природных органических веществ из воды с помощью ионообменного процесса колеблется от 30 % до 90 % и зависит от физико-химических свойств воды, свойств смолы и

технологической схемы. Макропористые ионообменные смолы из полистирола являются одними из наиболее часто используемых в водоподготовке. Благодаря своей структуре, позволяющей легко проникать органическим анионам, они очень полезны для удаления органических веществ из воды. Удержание воды является важным свойством, поскольку анионообменные смолы с высоким содержанием влаги имеют менее компактную структуру, что позволяет «медленнее» связывать крупные частицы (например, органические кислоты). Отношение содержания воды к ионообменной емкости сильно влияет на эффективность регенерации смолы – с этой точки зрения меньшая емкость лучше, так как она приводит к большему значению отношения и, следовательно, облегчает регенерацию. В данном исследовании две полистирольные макропористые ионообменные смолы использовались для удаления органических веществ из воды и сравнения эффективности процесса удаления при различных условиях и свойствах исходной воды, а также были рассмотрены методы регенерации.

Экологические проблемы, связанные с безопасным обращением и утилизацией агрессивных минеральных кислот, таких как HF, стимулируют разработку более безопасных и безотходных альтернатив для применения в катализе. Кроме того, использование твердого катализатора вместо жидкого является сильным экономическим фактором. Преимущества твердого катализатора заключаются в уменьшении коррозии оборудования, простоте разделения продуктов, меньшем потенциальном загрязнении потоков отходов и повторном использовании катализатора.

Использование твердого катализатора также позволяет увеличить количество вариантов обработки, таких как реактор с газовым потоком и неподвижный слой. Селективность также может быть улучшена при переходе на твердый кислотный катализатор, которыми и являются ионообменные смолы [22].

2 Структура, свойства и роль изобутилена

Изобутилен в промышленности чаще всего применяется в производстве синтетических каучуков, так как является одним из ключевых реагентов в производстве изопрена и бутилкаучука. Структурная формула изобутилена $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ представлена на рисунке 6.

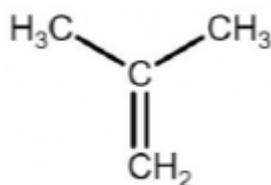


Рисунок 6 – Структурная формула изобутилена

Изобутилен, формально 2-метилпропен, – углеводородный газ, первоначально полученный из потоков нефтепереработки. В патенте США 2,424,186 (1947) Джон В. Паки и Уолтер Х. Рупп из компании Standard Oil of New Jersey (ныне Exxon) описали процесс выделения изобутилена из углеводородных смесей с помощью серной кислоты. Изобретатели усовершенствовали процесс в патенте US 2,509,885 (1950), чтобы исключить 1-бутен из выделенного изобутилена.

Позже исследователи обнаружили, что изобутилен достаточной чистоты для синтеза полимеров или химических веществ можно получить путем дегидратации трет-бутилового спирта (t-BuOH). В одном из примеров Ральф Левин и Джером Р. Олеховски из Cities Service (Талса, ОК) дегидрировали t - BuOH с помощью катализатора п-толуолсульфоновой кислоты в растворе ксилола (US 4,165,343, 1979).

Изобутилен используется для производства таких важных химических веществ, как изооктан и метакролеин, но наибольшее применение он находит в производстве полиизобутилена, или бутилкаучука. Благодаря своей прочности, эластичности и непроницаемости этот полимер используется в

самых разных изделиях, включая спортивные товары, резиновые герметики, аудиоколонки, противогазы и даже жевательную резинку.

Изобутилен обладает низкой степенью острой токсичности. Поскольку изобутилен является газом при нормальной температуре и давлении, проглатывание или кожное впитывание этого материала маловероятно.

Вдыхание изобутилена может вызвать угнетение центральной нервной системы, анестезию и/или удушье. Однако эти эффекты наблюдаются только при очень высоких концентрациях, то есть примерно 20 % и выше. Согласно прогнозам, изобутилен может вызвать наркоз у человека при концентрациях, превышающих нижний предел взрываемости.

Нет данных для оценки способности изобутилена вызывать раздражение кожи или глаз. Однако при контакте с этим химическим веществом в жидком состоянии может произойти замерзание тканей, сильный холодный ожог или обморожение.

3 Синтез изобутилена

Изобутилен, он же 2-метилпропен или изобутен, обычно получают путем дегидрирования третичного бутилового спирта (ТБС) или каталитического дегидрирования изобутана.

Присадки к бензину – метилтретбутиловый эфир (МТБЭ) и этилтретбутиловый эфир (ЭТБЭ) – синтезируются путем реакции метанола или этанола с изобутиленом, содержащимся в бутеновых потоках с олефинами, или с изобутиленом, полученным из дегидрированного ТБС.

Другой метод производства изобутилена заключается в обратном крекинге МТБЭ или ЭТБЭ при высоких температурах с последующим выделением изобутилена путем дистилляции из метанола (метилового спирта) или этанола.

3.1 Получение изобутилена из простых эфиров

«Для предотвращения присутствия изобутена на стадии олигомеризации используют C_4 фракции вместе с изобутеном. После их взаимодействия образуется простой эфир по реакции со спиртом, после которой следует перегонка.

Используют именно эти компоненты, так как они легко изомеризуются, в результате чего получают вещества, которые можно повторно подвергать процессу крекинга с получением изобутена.

Во избежание накопления лишнего выделившегося вещества используют продувку. После выделения изобутена при помощи растворителя можно провести перегонку.

Примером растворителя служат такие вещества, как: N-метилпирролидон (NMP) или диметилсульфоксид (DMSO). При выделении изобутилена потребляется намного меньше энергии за счет разложения МТБЭ. Но у данного метода есть свои недостатки» [23].

«Они связаны с использованием более высоких температур, а также, необходимо разбавлять пар на стадии разложения МТБЭ. Это усложняет процесс очистки изобутилена» [23].

3.2 Получение изобутилена дегидратацией ТМК

Реакция дегидратации ТМК изображена на рисунке 7.

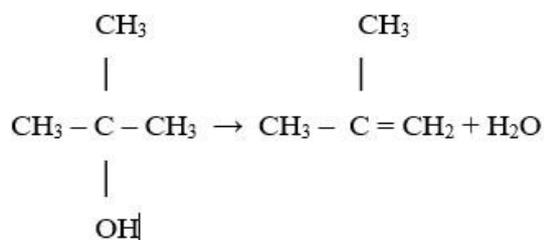


Рисунок 7 – Реакция дегидратации триметилкарбинола

Процесс так же можно разделить на три стадии. Рассмотрим их:

- Образование оксониевого соединения изображен на рисунке 8.

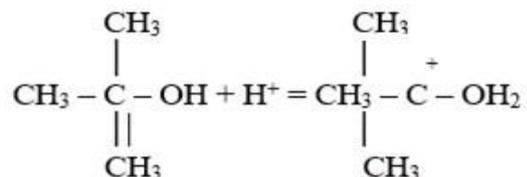


Рисунок 8 – Реакция образования оксониевого соединения

- Распад оксониевого соединения на карбониевый ион и воду изображен на рисунке 9.

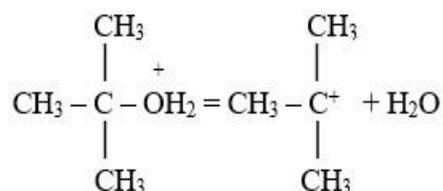


Рисунок 9 – Реакция распад оксониевого соединения

- Отщепление протона (H^+) и образование изобутилена изображено на рисунке 10.

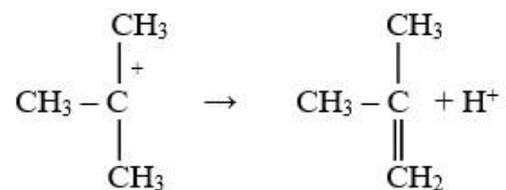


Рисунок 10 – Реакция образование изобутилена

Дегидратация изобутилена сопровождается поглощением тепла и проводится при давлении около $0,6 \text{ кгс/см}^2$ и температуре $80\text{--}82 \text{ }^\circ\text{C}$. Катализатором для этой реакции обычно служит СТ-275 [24,25].

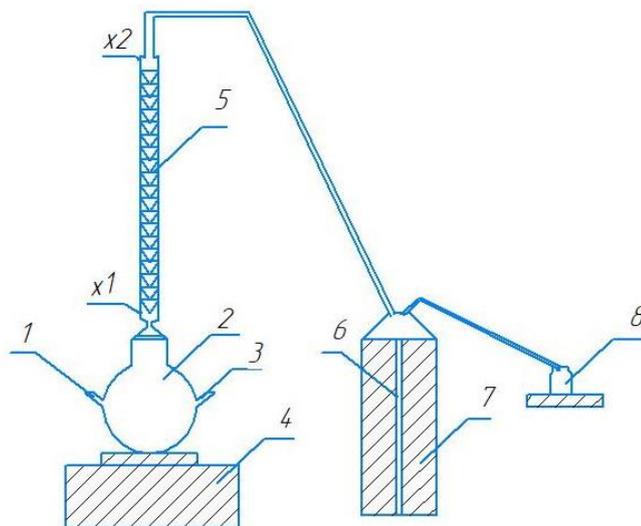
4 Исследование зависимости каталитической активности сульфокатионитных катализаторов от содержания сульфогрупп

4.1 Схема лабораторной установки и методика проведения опытов

Активность сульфокатионитных катализаторов исследовали на модельной реакции дегидратации третбутилового спирта (ТБС), который использовали в виде водного раствора с концентрацией воды более 30 % масс.

Условие значительного содержания воды в исходном растворе вызвано тем, что она оказывает сильное влияние в интервале концентраций 0÷20 % масс. на скорость реакции дегидратации в присутствии сульфокатионитных катализаторов [26,27]. При содержании воды более 30 % масс. скорость реакции дегидратации третбутилового спирта зависит только от концентраций последнего и количества взятого катализатора.

Опыты производились на установке, изображенной на рисунке 11.



Где, 1 – горловина для установки термометра, 2 – реакционная колба, 3 – слив отработанной реакционной массы, 4 – магнитная мешалка с обогревом, 5 – обратный холодильник, x1 и x2 – подача и вывод оборотной воды, 6 – сифон для вывода воды из газосборника, 7 – газосборник, заполненный водой, 8 – колба для сбора вытесняемой из газосборника воды.

Рисунок 11 – Схема лабораторная установка

В двух- или трехгорлую колбу объемом 0,15 л (2) загружают взвешенную с точностью 0,0001 г навеску воздушно-сухого сульфокатионитного катализатора. Для контроля загрузки взвешивают на аналитических весах пустую колбу и с загруженным катализатором. Затем приливают пипетками 70 мл водного раствора ТБС с точно установленной концентрацией последнего (в интервале 60–70 % масс.). Взвешивают колбу с катализатором и раствором ТБС на технических весах с точностью 0,01 г и загружают якорек для перемешивания.

Загруженную колбу устанавливают на платформу магнитной мешалки с обогревом (4), герметично подсоединяют обратный холодильник (5) и в горловине (1) устанавливают термометр с точностью измерения 0,1 °С.

После подготовки лабораторной установки к работе включают перемешивание и обогрев на необходимый уровень, начинают отсчет времени проведения эксперимента по секундомеру. В обратный холодильник начинают подавать воду на охлаждение не менее чем за 30 минут до включения обогрева и перемешивания.

В ходе опыта через каждые 10 минут записывают температуру реакционной смеси и меняют колбу с вытесненной из газосборника водой на пустую. Пустую колбу и с водой взвешивают для определения количества вытесненной воды.

Перед началом и по окончании эксперимента записывают температуру и давление в лаборатории.

4.2 Подготовка сульфокатионитного катализатора с различным содержанием сульфогрупп

В работе использовали макропористый сульфокатионит Пьюролайт СТ – 275 из промышленной партии, загруженной в реактор синтеза метил-третбутилового эфира.

Снижение содержания сульфогрупп в кислотной форме (активные центры) проводили путем частичной замены протонов на катионы натрия в процессе ионного обмена с использованием водного раствора сульфата натрия.

Для приготовления водного раствора сульфата натрия взвешивали расчетное количество концентрированной серной кислоты, которую разбавляли в 40 мл воды и перемешивали. Взвешивали эквивалентное количество гранулированного NaOH и дозированно вносили в приготовленный раствор серной кислоты при постоянном перемешивании до полного растворения щелочи.

В полученный раствор сульфата натрия добавить несколько капель индикатора метилового красного. Если цвет раствора красный – среда кислая. В этом случае необходимо нейтрализовать 0,1 Н раствором NaOH до жёлтого цвета. Если будет жёлтый цвет (щелочная среда), то необходимо добавить несколько капель раствора серной кислоты до красного цвета, а далее точно нейтрализовать 0,1 Н раствором NaOH.

Полученный раствор сульфата натрия полностью сливали в колбу с предварительно взвешенной навеской влажного сульфокатионита, перемешивали и выдерживали не менее 48 часов. Затем сливали раствор, взвешивали и определяли концентрацию серной кислоты. Промывку сульфокатионита проводили добавлением 25 мл воды с последующим перемешиванием и сливом промывки. Так повторяли 5 раз. Промывки собирали, взвешивали и определить концентрацию кислоты. Промытый сульфокатионит смывали на фильтр и высушивали на воздухе.

По такой технологии получили 6 образцов и определили полную статическую ёмкость каждого. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты определения полной статической обменной ёмкости образцов Пьюролайт СТ-275, обработанных раствором сульфата натрия.

№ образца п/п	ПСОЕ, мг-экв/г	Степень замещения H^+ на Na^+ , %
1	5,32	0
2	5,07	4,70
3	4,84	9,02
4	4,48	15,79
5	3,44	35,34
6	2,89	45,68
7	2,05	61,47

4.3 Экспериментальная часть

Опыты по исследованию каталитической активности товарного макропористого сульфокатионита Пьюролайт СТ-275 и полученных на его основе образцов, в которых произведено частичное замещение H^+ на Na^+ проводили по представленной в разделе 4.2 методике.

В эксперименте с товарным сульфокатионитом в двухгорлую колбу объёмом 0,1 л загружали 0,4349 г влажного образца с содержанием воды 41,55 % масс. и 60,27 г водного раствора ТБС (70 мл) с содержанием спирта 63,70 % масс.

После подготовки лабораторной установки включали перемешивание со скоростью 900 оборотов в минуту и обогрели плитки на 200 °С, начинали отсчет времени по секундомеру.

В ходе проведения опыта через каждые 10 минут записывали температуру реакционной массы и меняли колбу с вытесненной водой на пустую.

Производили взвешивание колб на технических весах и запись полученных значений. По разнице веса находили массу вытесненной воды и объем выделяемого изобутилена. Результаты эксперимента представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты опыта по определения каталитической активности товарного Пьюролайт СТ-275

Время, мин	t, °С	Масса колбы, г		Масса воды, г
		пустой	с водой	
10	52,0	116,14	119,98	3,84
20	74,9	100,46	139,34	38,88
30	80,6	116,39	188,12	71,73
40	80,75	101,45	144,53	43,08
50	80,75	116,75	157,33	40,58
60	80,75	101,17	139,50	38,33
70	80,73	116,81	150,81	34,00
80	80,75	101,31	132,26	30,95
90	80,75	116,65	148,18	31,53
100	80,75	101,16	129,93	28,77
110	80,75	116,61	148,24	31,63
120	80,75	101,41	133,44	32,03
130	80,75	116,60	146,89	30,29
140	80,75	101,12	132,91	31,79
150	80,75	116,55	151,26	34,71
160	80,75	101,34	134,45	33,11
170	80,75	116,84	150,52	33,68
180	80,75	101,48	136,5	35,02
190	80,75	116,57	149,76	33,19
200	80,8	101,31	133,83	32,52
210	80,8	116,63	146,44	29,81
220	80,8	101,45	136,90	35,45
230	80,8	117,72	152,96	36,24
240	80,8	101,53	135,67	34,14

Температура в лаборатории – 23,7 °С, давление – 100,9 кПа.

4.4 Обработка экспериментальных данных

Перед проведением основной серии опытов был проведен холостой опыт без использования катализатора для того, чтобы определить объем паров в системе.

Рассчитаем общий объем воздуха в системе:

$$V_{\text{возд}} = (V_{\text{колбы}} - V_{\text{ТМК}}) + V_{\text{холодильника}} + (V_{\text{шлангов}} + V_{\text{ловушки}}) + V_{\text{в сосуде}} \quad (1)$$

где $V_{\text{возд}}$ – объем воздуха в системе, мл;

$V_{\text{колбы}}$ – объем колбы до шлифа, мл;

$V_{\text{ТМК}}$ – объем триметилкарбинола, мл;

$V_{\text{холодильника}}$ – объем обратного холодильника, мл;

$V_{\text{шлангов}}$ – объем внутреннего пространства шлангов, мл;

$V_{\text{ловушки}}$ – объем ловушки для улавливания паров ТМК, мл;

$V_{\text{в сосуде}}$ – объем до отметки в сосуде, мл.

Так как все опыты проводились при начальной отметке 4800 мм, рассчитаем $V_{\text{в сосуде}}$ для этой отметки:

$$V_{\text{возд}} = 762 - 21 \cdot 15 = 447 \text{ мл}, \quad (2)$$

где 762 – объем до отметки 4700 мм, мл;

21·15 – объем от отметки 4700 мм до 4800 мм.

Характеристики применяемого оборудования:

$$V_{\text{колбы}} = 140,5 \text{ мл};$$

$$V_{\text{ТМК}} = 70 \text{ мл};$$

$$V_{\text{холодильника}} = 192,5 \text{ мл};$$

$$V_{\text{шлангов}} = 25,5 \text{ мл};$$

$$V_{\text{ловушки}} = 10 \text{ мл};$$

$$V_{\text{в сосуде}} = 447 \text{ мл};$$

$$V_{\text{шлифа}} = 15,5 \text{ мл};$$

$$V_{\text{между шлифом и припоем}} = 4,6 \text{ мл}.$$

Рассчитаем объем воздуха в системе по формуле (1):

$$\begin{aligned} V_{\text{возд}} &= (140,5 - 70) + (172,4 + 4,6 + 15,5) + (17,0 + 8,5 + 10) + 447 = \\ &= 745,5 \text{ мл}. \end{aligned}$$

Рассчитаем теоретический объем паров в системе на основании уравнения (3):

$$V_{\text{паров}} = V_{\text{колбы}} - V_{\text{ТМК}} + V_{\text{шлифа}} + V_{\text{между шлифом и припоем}}, \quad (3)$$

где $V_{\text{паров}}$ – теоретический объем паров в системе, мл;

$V_{\text{шлифа}}$ – объем шлифа обратного холодильника, мл;

$V_{\text{между шлифом и припоем}}$ – объем области между шлифом и припоем обратного холодильника, мл.

$$V_{\text{паров}} = 140,5 - 70 - 15,5 + 4,6 = 90,6 \text{ мл.}$$

Помимо расчета, провели холостой опыт, результаты которого приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Экспериментальные данные для холостого опыта с СТ–275

t, мин	$V_{\text{общий, H}_2\text{O}}$, мл	T, °C
5	–	61,5
10	11,02	64,8
15	15,21	65,5
20	17,09	65,5
25	21,67	68,1
30	29,97	71,6
35	37,79	75,0
40	46,82	78,1
45	60,15	80,6
50	74,05	81,3
55	81,79	81,5
60	87,72	81,6
60	87,72	81,6
65	90,34	81,6
70	90,6	81,6

Холостой опыт доказывает, что объём, занимаемый парами ТМК и воды равен 90,6 мл.

Для опыта с исходным СТ-275, загрузочными условиями являются:

$$T_{\text{лаб}} = 23,7 \text{ °C} = 298,85 \text{ K}$$

$$V_{p-ра\ ТМК} = 70 \text{ мл};$$

$$m_{p-ра\ ТМК} = 60,27 \text{ г};$$

$$C_{ТМК} = 63,7 \text{ \% масс.};$$

Рассчитаем количество ТМК, поступающее в реактор по формуле (4):

$$n_{ТМК,0} = \frac{m_{p-ра\ ТМК} \cdot C_{ТМК}}{100 \cdot M_{ТМК}}; \quad (4)$$

где $n_{ТМК,0}$ – количество вещества ТМК, поступающее в реактор, ммоль;

$m_{p-ра\ ТМК}$ – масса раствора ТМК, г;

$C_{ТМК}$ – концентрация раствора ТМК, % масс.;

$M_{ТМК}$ – молярная масса ТМК, г/ммоль.

$$n_{ТМК,0} = \frac{60,27 \cdot 63,7}{100 \cdot 74,1228} = 517,9512 \text{ ммоль}$$

Пересчитаем объём воздуха, исходя из условий в лаборатории, на нормальные условия:

$$V_{\text{возд н.у.}} = \frac{p_{\text{лаб}} \cdot V_{\text{возд}} \cdot T_{\text{н}}}{T_{\text{лаб}} \cdot p_{\text{н}}}, \quad (5)$$

где $p_{\text{лаб}}$ – давление в лаборатории, мм.рт.ст;

$p_{\text{н}}$ – нормальное давление, мм.рт.ст.;

$T_{\text{лаб}}$ – температура в лаборатории, К;

$T_{\text{н}}$ – нормальная температура, К.

Пересчитаем объём воздуха, исходя из условий в лаборатории, на нормальные условия, воспользовавшись уравнением (5):

$$V_{\text{возд н.у.}} = \frac{756,8 \cdot 745,5 \cdot 273,15}{298,85 \cdot 760} = 678,5207 \text{ мл.}$$

Объём газов найдем по формуле (5):

$$V_{\text{газов}} = V_{\text{воды}} + 654,9 \quad (5)$$

где $V_{\text{газов}}$ – объём выделяющегося изобутилена, мл;

$V_{\text{воды}}$ – объём воды, вытесненный из газосборника, мл;

654,9 – объём газов в системе за вычетом паров ТМК, мл.

Пересчёт объема газа на нормальные условия проведем по формуле (6):

$$V_{\text{газа н.у.}} = \frac{p_{\text{газа}} \cdot V_{\text{газа}} \cdot T_{\text{н}}}{T_{\text{лаб}} \cdot p_{\text{н}}} = \frac{p_{\text{газа}} \cdot V_{\text{газа}} \cdot 273,15}{(273,15 + T_{\text{лаб}}) \cdot 760}, \quad (6)$$

Расчёт давления, создаваемого газом, рассчитаем по формуле (7):

$$p_{\text{газа}} = p_{\text{лаб}} + p_{\text{столба воды}} + p_{\text{мл воды}} \cdot V_{\text{воды}}, \quad (7)$$

где $p_{\text{столба воды}}$ – давление, создаваемое столбом воды, мм.рт.ст.;

$p_{\text{мл воды}}$ – давление, создаваемое при вытеснении 1 мл воды из газосборника, мм.рт.ст.;

Давление столба воды высотой 152 мм составляет 9,71 мм.рт.ст.

Давление вытеснения 1 мл воды составляет:

$$p_{\text{мл воды}} = 0,04725554 \text{ мм. водн. ст.} = 0,003476 \text{ мм. рт. ст.};$$

При учете всех вышперечисленных данных, уравнение (7) примет вид:

$$p_{\text{газа}} = 756,8 + 9,71 + 0,003476 \cdot V_{\text{воды}} = 766,51 + 0,003476 \cdot V_{\text{воды}}. \quad (8)$$

Объём газа при нормальных условиях рассчитывали по формуле (9.1):

$$V_{\text{газа н.у.}} = \frac{p_{\text{газа}} \cdot V_{\text{газа}} \cdot T_{\text{н}}}{T_{\text{лаб}} \cdot p_{\text{н}}} = \frac{(766,51 + 0,003476 \cdot V_{\text{воды}}) \cdot (654,9 + V_{\text{воды}}) \cdot 273,15}{298,85 \cdot 760}. \quad (9.1)$$

Концентрацию ТМК в i момент времени определим по уравнению (10):

$$C_{\text{ТМК},i} = \frac{n_{\text{ТМК},0} - n_{i\text{-бутилен}}}{V_{\text{общ}}}, \quad (10)$$

где $V_{\text{общ}}$ – общий объем смеси, мл;

$n_{i\text{-бутилен}}$ – количество вещества выделившегося в ходе реакции изобутилена, ммоль;

Объем смеси проведем по уравнению (11):

$$V_{\text{смеси}} = \frac{m_{\text{р-ра ТМК}} \cdot C_{\text{ТМК}}}{\rho_{\text{ТМК}}} + \frac{1 - m_{\text{р-ра ТМК}} \cdot C_{\text{ТМК}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (11)$$

где $\rho_{\text{ТМК}}$ – плотность раствора ТМК при данной температуре, г/мл;

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ – плотность воды при данной температуре, г/мл.

Так как при $T = 74,9^\circ\text{C}$, $V_{\text{газов}} < 90,6 \text{ м}$, для нее $V_{\text{смеси}}$ рассчитывать не будем.

Среднее значение температуры смеси во время реакции равно $80,75^\circ\text{C}$.

Для данного значения температуры рассчитаем по формуле (11) объем смеси:

$$V_{\text{смеси}} = \frac{38,392}{717,675} + \frac{21,878}{971,645} = 76,0114 \text{ мл};$$

Экспериментальные и расчетные данные для опыта с исходным СТ-275 представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Экспериментальные и расчетные данные для опыта с исходным СТ-275

t, МИ Н	$V_{\text{общ воды}}$, МЛ	$(V_{\text{паров}} - V_{\text{воды}})$ $(V_{\text{общ}} - 90,6)$, МЛ	$V_{\text{газа н.у.}}$, МЛ	$(V_{\text{газа н.у.}} - V_{\text{возд н.у.}})$, МЛ	$n_{i\text{-бутилен}}$, ММОЛЬ	$n_{\text{ТМК}} - n_{i\text{-бутилен}}$, ММОЛЬ	$C_{\text{ТМК}}$, МОЛЬ/Л	$\ln C_{\text{ТМК}}$
10	3,84	–	–	–	–	–	–	–
20	42,72	–	–	–	–	–	–	–
30	114,45	23,85	709,5802	31,0595	1,3866	516,5646	6,7959	1,9163
40	157,53	66,93	749,4597	70,9390	3,1669	514,7843	6,7725	1,9129

Продолжение таблицы 4

t, МИ Н	V _{общ воды} , МЛ	(V _{паров} – V _{воды}) (V _{общ} – 90,6), МЛ	V _{газа н.у.} , МЛ	(V _{газа н.у.} – V _{возд н.у.}), МЛ	П _i –бутилен , ММОЛЬ	П _{ТМК} – П _i –бутилен , ММОЛЬ	С _{ТМК} , МОЛЬ/ Л	ln С _{ТМК}
50	198,11	107,51	787,0391	108,5184	4,8446	513,1066	6,7504	1,9096
60	236,44	145,84	822,5475	144,0268	6,4298	511,5214	6,7295	1,9065
70	270,44	179,84	854,0549	175,5342	7,8364	510,1149	6,7110	1,9038
80	301,39	210,79	882,7444	204,2237	9,1171	508,8341	6,6942	1,9012
90	332,92	242,32	911,9797	233,4590	10,4223	507,5289	6,6770	1,8987
100	361,69	271,09	938,6631	260,1424	11,6135	506,3377	6,6613	1,8963
110	393,32	302,72	968,0071	289,4864	12,9235	505,0277	6,6441	1,8937
120	425,35	334,75	997,7307	319,2100	14,2504	503,7008	6,6266	1,8911
130	455,64	365,04	1025,8475	347,3268	15,5057	502,4455	6,6101	1,8886
140	487,43	396,83	1055,3650	376,8443	16,8234	501,1278	6,5928	1,8860
150	522,14	431,54	1087,6033	409,0826	18,2626	499,6886	6,5739	1,8831
160	555,25	464,65	1118,3650	439,8443	19,6359	498,3153	6,5558	1,8803
170	588,93	498,33	1149,6656	471,1449	21,0333	496,9179	6,5374	1,8775
180	623,95	533,35	1182,2216	503,7009	22,4866	495,4646	6,5183	1,8746
190	657,14	566,54	1213,0858	534,5651	23,8645	494,0867	6,5002	1,8718
200	689,66	599,06	1243,3360	564,8153	25,2150	492,7362	6,4824	1,8691
210	719,47	628,87	1271,0730	592,5523	26,4532	491,4980	6,4661	1,8666
220	754,92	664,32	1304,0675	625,5468	27,9262	490,0250	6,4467	1,8636
230	791,16	700,56	1337,8082	659,2875	29,4325	488,5187	6,4269	1,8605
240	825,3	734,70	1369,6037	691,0830	30,8519	487,0993	6,4082	1,8576

Исходя из полученных данных построили графики изменения концентрации от времени.

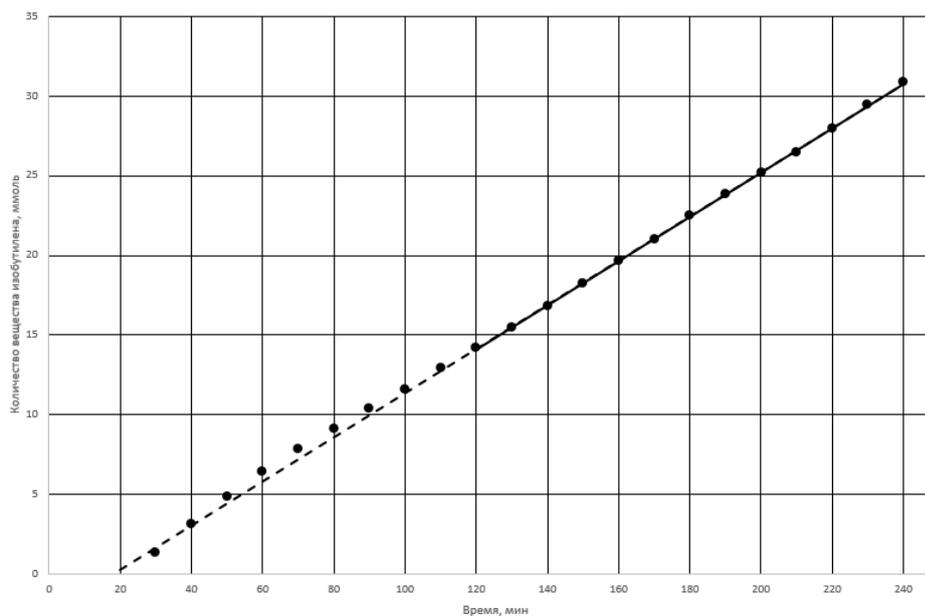


Рисунок 12 – График зависимости $n_{\text{изобутилен}}$ от t

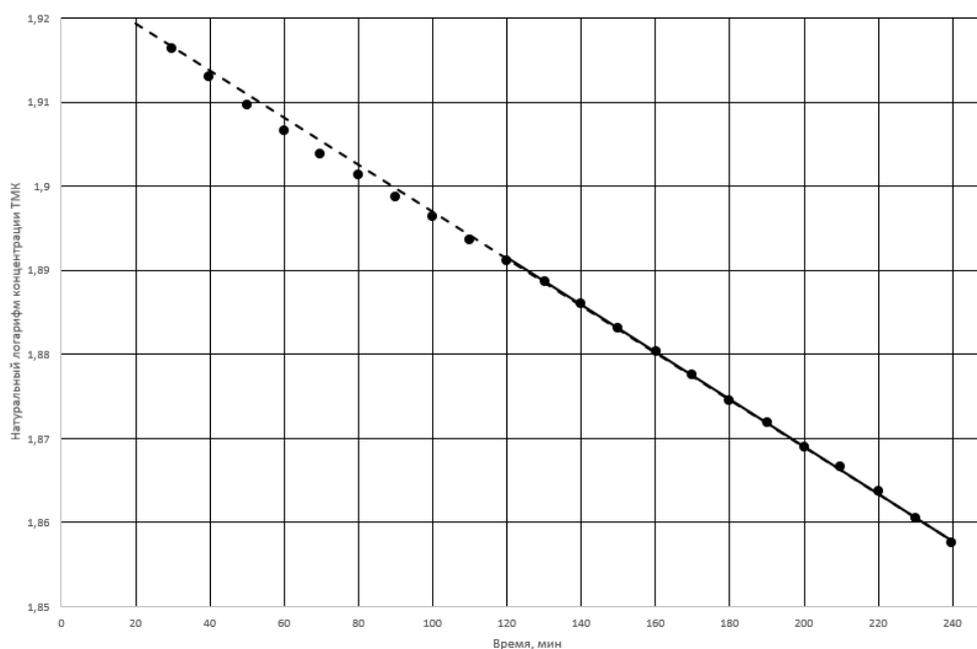


Рисунок 13 – График зависимости $\ln C_{\text{ТМК}}$ от t

Для опыта СТ-275, замещенным на 5 %, загрузочными условиями являются:

$$T_{\text{лаб}} = 23,7 \text{ } ^\circ\text{C} = 298,85 \text{ K}$$

$$V_{\text{р-ра ТМК}} = 70 \text{ мл};$$

$$m_{\text{р-ра ТМК}} = 60,41 \text{ г};$$

$$C_{\text{ТМК}} = 63,7 \text{ \% масс.};$$

Рассчитаем количество вещества ТМК, поступающее в реактор по формуле (4):

$$n_{\text{ТМК},0} = \frac{60,41 \cdot 63,7}{100 \cdot 74,1228} = 519,1543 \text{ ммоль.}$$

Пересчитаем объём воздуха, исходя из условий в лаборатории, на нормальные условия, воспользовавшись уравнением (5):

$$V_{\text{возд н.у.}} = \frac{755,7 \cdot 745,5 \cdot 273,15}{292,65 \cdot 760} = 691,8886 \text{ мл.}$$

При учете всех вышеперечисленных данных, уравнение (7) примет вид:

$$p_{\text{газа}} = 755,7 + 9,71 + 0,003476 \cdot V_{\text{воды}} = 765,41 + 0,003476 \cdot V_{\text{воды}} \quad (8.2)$$

Объем газа при нормальных условиях рассчитывали по формуле (9.2):

$$V_{\text{газа н.у.}} = \frac{p_{\text{газа}} \cdot V_{\text{газа}} \cdot T_{\text{н}}}{T_{\text{лаб}} \cdot p_{\text{н}}} = \frac{(766,51 + 0,003476 \cdot V_{\text{воды}}) \cdot (654,9 + V_{\text{воды}}) \cdot 273,15}{298,85 \cdot 760} \quad (9.2)$$

Концентрацию ТМК в i момент времени определим по уравнению (10).

Так как при $T = 65,2^\circ$, $V_{\text{газов}} < 90,6 \text{ м}$, для нее $V_{\text{смеси}}$ рассчитывать не будем.

Среднее значение температуры смеси во время реакции равно $80,6^\circ\text{C}$.

Для данного значения температуры рассчитаем по формуле (11) объем смеси:

$$V_{\text{смеси}} = \frac{38,481}{717,220} + \frac{21,929}{971,426} = 76,2270 \text{ мл};$$

Экспериментальные и расчетные данные для опыта с замещенным на 5% СТ-275 представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Экспериментальные и расчетные данные для опыта с замещенным на 5% СТ-275

t, МИН	V _{общ воды} , МЛ	(V _{паров} – V _{воды}) (V _{общ} – 90,6), МЛ	V _{газа н.у.} , МЛ	(V _{газа н.у.} – V _{возд н.у.}), МЛ	n _i -бутилен, ММОЛЬ	n _{ТМК} – n _i -бутилен, ММОЛЬ	C _{ТМК} , МОЛЬ/Л	ln C _{ТМК}
10	36,81	–	–	–	–	–	–	–
20	105,29	14,69	714,9291	23,0405	1,0286	518,1257	6,8006	1,9170
30	155,70	65,10	762,5122	70,6236	3,1528	516,0015	6,7698	1,9125
40	197,31	106,71	801,8051	109,9165	4,9070	514,2473	6,7468	1,9091
50	236,04	145,44	838,3917	146,5031	6,5403	512,6140	6,7253	1,9059
60	272,46	181,86	872,8078	180,9192	8,0768	511,0776	6,7052	1,9029
70	306,12	215,52	904,6258	212,7372	9,4972	509,6571	6,6860	1,9000
80	339,06	248,46	935,7726	243,8840	10,8877	508,9285	6,6678	1,8973
90	370,75	280,15	965,7462	273,8576	12,2258	506,9285	6,6503	1,8947
100	400,55	309,95	993,9400	302,0514	13,4844	505,6699	6,6337	1,8922
110	431,77	341,17	1023,4854	331,5968	14,8034	504,3509	6,6164	1,8896
120	465,72	375,12	1055,6237	363,7351	16,2382	502,9161	6,5976	1,8867
130	495,19	404,59	1083,5292	391,6406	17,4840	501,6703	6,5813	1,8842
140	528,63	438,03	1115,2028	423,3142	18,8980	500,2563	6,5627	1,8814
150	562,20	471,60	1147,0092	455,1206	20,3179	498,8364	6,5441	1,8786
160	594,94	504,34	1178,0384	486,1498	21,7030	497,5412	6,5259	1,8758
170	630,92	540,32	1212,1489	520,2603	23,2259	495,9284	6,5059	1,8727
180	666,91	576,31	1246,2799	554,3913	24,7496	494,4047	6,4860	1,8697
190	700,24	609,64	1277,8982	586,0096	26,1611	492,9932	6,4674	1,8668
200	735,60	645,00	1311,4526	619,5640	27,6591	491,4952	6,4479	1,8638
210	770,73	680,13	1344,7993	652,9107	9,1478	490,0065	6,4279	1,8607
220	806,10	715,50	1378,3845	686,4959	30,6471	488,5072	6,4081	1,8567
230	843,27	752,67	1413,6904	721,8018	32,2233	486,9310	6,3874	1,8543
240	875,65	785,05	1444,4561	752,5675	33,5968	485,5575	6,3694	1,8515

Для опыта СТ-275, замещенным на 5 %, загрузочными условиями являются:

$$T_{\text{лаб}} = 20,4 \text{ } ^\circ\text{C} = 293,55 \text{ K}$$

$$V_{\text{р-ра ТМК}} = 70 \text{ мл};$$

$$m_{\text{р-ра ТМК}} = 60,27 \text{ г};$$

$$C_{\text{ТМК}} = 63,7 \text{ \% масс.};$$

Рассчитаем количество вещества ТМК, поступающее в реактор по формуле (4):

$$n_{\text{ТМК},0} = \frac{60,27 \cdot 63,7}{100 \cdot 74,1228} = 517,9580 \text{ ммоль.}$$

Пересчитаем объём воздуха, исходя из условий в лаборатории, на нормальные условия, воспользовавшись уравнением (5):

$$V_{\text{возд н.у.}} = \frac{749,7 \cdot 753,9 \cdot 273,15}{293,55 \cdot 760} = 692,0011 \text{ мл.}$$

При учете всех вышеперечисленных данных, уравнение (7) примет вид:

$$p_{\text{газа}} = 749,7 + 10,0 + 0,003476 \cdot V_{\text{воды}} = 759,7 + 0,003476 \cdot V_{\text{воды}} \quad (8.3)$$

Объем газа при нормальных условиях рассчитывали по формуле (9.3):

$$V_{\text{газа н.у.}} = \frac{p_{\text{газа}} \cdot V_{\text{газа}} \cdot T_{\text{н}}}{T_{\text{лаб}} \cdot p_{\text{н}}} = \frac{(759,7 + 0,003476 \cdot V_{\text{воды}}) \cdot (663,3 + V_{\text{воды}}) \cdot 273,15}{(273,15 + t_{\text{лаб}}) \cdot 760} \quad (9.3)$$

Концентрацию ТМК в *i* момент времени определим по уравнению (10).

Так как при первых двух температурах от начала проведения опыта $V_{\text{газов}} < 90,6$ мл, для них объем смеси рассчитывать не будем.

Среднее значение температуры смеси во время реакции равно 80,65 °С.

Для данного значения температуры рассчитаем по формуле (11) объем смеси:

$$V_{\text{смеси}} = \frac{38,392}{717,155} + \frac{21,878}{971,395} = 76,0560 \text{ мл;}$$

Экспериментальные и расчетные данные для опыта с замещенным на 10 % СТ–275 представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Экспериментальные и расчетные данные для опыта с замещенным на 10 % СТ-275

t, МИН	V _{общ. воды} , МЛ	(V _{паров} – V _{воды}) (V _{общ} – 90,6), МЛ	V _{газа н.у.} , МЛ	(V _{газа н.у.} – V _{возд н.у.}), МЛ	n _i -бутилен, ММОЛЬ	n _{ТМК} – n _i -бутилен, ММОЛЬ	C _{ТМК} , МОЛЬ/Л	ln C _{ТМК}
10	–	–	–	–	–	–	–	–
20	34,12	–	–	–	–	–	–	–
30	104,77	14,17	714,7540	22,7529	1,0286	516,9294	6,7982	1,9167
40	140,99	50,39	748,5838	56,5827	2,5260	517,3304	6,7775	1,9136
50	179,96	89,36	784,9945	92,9934	4,1515	515,5816	6,7563	1,9105
60	213,99	123,39	816,8002	124,7991	5,5714	513,9251	6,7370	1,9076
70	244,31	153,71	845,1468	153,1457	6,8369	512,5006	6,7203	1,9051
80	273,04	182,44	872,0140	180,0129	8,0363	511,2194	6,7046	1,9028
90	298,66	208,06	895,9788	203,9777	9,1062	510,1873	6,6905	1,9007
100	325,53	234,93	921,1189	229,1178	10,2285	509,0368	6,6757	1,8985
110	349,88	259,28	943,9065	251,9054	11,2468	507,8852	6,6624	1,8965
120	375,53	284,93	967,9161	275,9150	12,3176	506,7982	6,6483	1,8944
130	401,90	311,30	992,6956	300,6045	13,4198	505,4979	6,6338	1,8922
140	426,48	335,88	1015,6244	323,6233	14,4475	504,4486	6,6203	1,8901
150	454,29	363,69	1041,6743	349,6732	15,6104	503,1719	6,6045	1,8878
160	479,16	388,56	1064,9759	372,9748	16,6507	501,9268	6,5908	1,8857
170	508,31	417,71	1092,2942	400,2931	17,8702	500,6734	6,5748	1,8832
180	537,56	446,96	1119,7135	427,7124	19,0943	499,4058	6,5587	1,8808
190	563,00	472,40	1143,5672	451,5661	20,1592	498,1169	6,5447	1,8787
200	592,82	502,22	1171,5348	479,5337	21,4078	496,8334	6,5283	1,8762
210	623,64	533,04	1200,4482	508,4471	22,6985	495,6418	6,5113	1,8735
220	652,19	561,59	1227,2393	535,2382	23,8946	494,3787	6,4956	1,8711
230	682,45	591,85	1255,6426	563,6415	25,1626	493,0151	6,4789	1,8686
240	712,09	621,49	1283,4715	591,4704	26,4049	491,5531	6,4626	1,8660

Для опыта СТ-275, замещенным на 15 %, загрузочными условиями являются:

$$T_{\text{лаб}} = 23,45 \text{ } ^\circ\text{C} = 296,60 \text{ K}$$

$$V_{\text{р-ра ТМК}} = 70 \text{ мл};$$

$$m_{\text{р-ра ТМК}} = 60,45 \text{ г};$$

$$C_{\text{ТМК}} = 63,7 \text{ \% масс.};$$

Рассчитаем количество вещества ТМК, поступающее в реактор по формуле (4):

$$n_{\text{ТМК},0} = \frac{60,45 \cdot 63,7}{100 \cdot 74,1228} = 519,503 \text{ ммоль.}$$

Пересчитаем объём воздуха, исходя из условий в лаборатории, на нормальные условия, воспользовавшись уравнением (5):

$$V_{\text{возд н.у.}} = \frac{760,9 \cdot 745,5 \cdot 273,15}{292,6 \cdot 760} = 687,3718 \text{ мл.}$$

При учете всех вышеперечисленных данных, уравнение (7) примет вид:

$$p_{\text{газа}} = 760,9 + 9,71 + 0,003476 \cdot V_{\text{воды}} = 770,61 + 0,003476 \cdot V_{\text{воды}} \quad (8.4)$$

Объем газа при нормальных условиях рассчитывали по формуле (9.4):

$$V_{\text{газа н.у.}} = \frac{p_{\text{газа}} \cdot V_{\text{газа}} \cdot T_{\text{н}}}{T_{\text{лаб}} \cdot p_{\text{н}}} = \frac{(770,61 + 0,003476 \cdot V_{\text{воды}}) \cdot (654,9 + V_{\text{воды}}) \cdot 273,15}{292,6 \cdot 760} \quad (9.4)$$

Концентрацию ТМК в *i* момент времени определим по уравнению (10).

Так как первые 30 минут от начала проведения опыта $V_{\text{газов}} < 90,6$ мл, для них $V_{\text{смеси}}$ рассчитывать не будем.

Среднее значение температуры смеси во время реакции равно 80,85 °С.

Для данного значения температуры рассчитаем по формуле (11) объем смеси:

$$V_{\text{смеси}} = \frac{38,507}{716,895} + \frac{21,943}{971,269} = 76,3057 \text{ мл;}$$

Экспериментальные и расчетные данные для опыта с замещенным на 15% СТ-275 представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Экспериментальные и расчетные данные для опыта с нейтрализованным на 15 % СТ-275

t, МИН	V _{общ воды} , МЛ	(V _{паров} – V _{воды}) (V _{общ} – 90,6), МЛ	V _{газа н.у.} , МЛ	(V _{газа н.у.} – V _{возд н.у.}), МЛ	n _i -бутилен, ММОЛЬ	n _{ТМК} – n _i -бутилен, ММОЛЬ	C _{ТМК} , МОЛЬ/Л	ln C _{ТМК}
10	–	–	–	–	–	–	–	–
20	17,57	–	–	–	–	–	–	–
30	77,20	–	–	–	–	–	–	–
40	132,85	42,25	736,0371	48,6653	2,1726	517,3304	6,7812	1,9142
50	174,62	84,02	775,2110	87,8392	3,9214	515,5816	6,7578	1,9107
60	214,17	123,57	812,3164	124,9446	5,5779	513,9251	6,7356	1,9074
70	248,17	157,57	844,2254	156,8536	7,0024	512,5006	6,7169	1,9046
80	278,74	188,14	872,9237	185,5519	8,2836	511,2194	6,7001	1,9021
90	303,84	213,24	896,4927	209,1209	9,3358	510,1873	6,6858	1,9000
100	330,80	240,20	921,8142	234,4424	10,4662	509,0368	6,6705	1,8978
110	358,26	267,66	947,6117	260,2399	11,6179	507,8852	6,6554	1,8954
120	384,17	293,57	971,9588	284,5870	12,7048	506,7982	6,6412	1,8933
130	415,16	324,56	1001,0869	313,7151	14,0051	505,4979	6,6237	1,8907
140	440,16	349,56	1024,5908	337,2190	15,0544	504,4486	6,6099	1,8856
150	470,57	379,97	1053,1880	365,8162	16,3311	503,1719	6,5926	1,8860
160	500,22	409,62	1081,0780	393,7062	17,5762	501,9268	6,5763	1,8835
170	530,06	439,46	1109,1542	421,7824	18,8296	500,6734	6,5599	1,8810
180	560,23	469,63	1137,5486	450,1768	20,0972	499,4058	6,5433	1,8784
190	590,90	500,30	1166,4213	479,0495	21,3861	498,1169	6,5264	1,8759
200	621,43	530,83	1195,1702	507,7984	22,6696	496,8334	6,5096	1,8733
210	649,77	559,17	1221,8638	534,4920	23,8613	495,6418	6,4939	1,8709
220	679,80	589,20	1250,1567	562,77849	25,1243	494,3787	6,4774	1,8683
230	712,21	621,61	1280,7004	593,3286	26,4879	493,0151	6,4595	1,8656
240	743,67	653,07	1310,3572	622,9854	27,8119	491,6912	6,4422	1,8629

Для опыта СТ-275, замещенным на 40 %, загрузочными условиями являются:

$$T_{\text{лаб}} = 18,40^{\circ}\text{C} = 291,55 \text{ K}$$

$$V_{\text{р-ра ТМК}} = 75 \text{ мл};$$

$$m_{\text{р-ра ТМК}} = 64,83 \text{ г};$$

$$C_{\text{ТМК}} = 63,7 \% \text{ масс.};$$

Рассчитаем количество вещества ТМК, поступающее в реактор по формуле (4):

$$n_{\text{ТМК},0} = \frac{64,83 \cdot 63,7}{100 \cdot 74,1228} = 557,1391 \text{ ммоль.}$$

Пересчитаем объём воздуха, исходя из условий в лаборатории, на нормальные условия, воспользовавшись уравнением (5):

$$V_{\text{возд н.у.}} = \frac{743,5 \cdot 745,5 \cdot 273,15}{291,55 \cdot 760} = 669,5088 \text{ мл.}$$

При учете всех вышеперечисленных данных, уравнение (7) примет вид:

$$p_{\text{газа}} = 743,5 + 9,71 + 0,003476 \cdot V_{\text{воды}} = 753,21 + 0,003476 \cdot V_{\text{воды}} \quad (8.5)$$

Объем газа при нормальных условиях рассчитывали по формуле (9.5):

$$V_{\text{газа н.у.}} = \frac{p_{\text{газа}} \cdot V_{\text{газа}} \cdot T_{\text{н}}}{T_{\text{лаб}} \cdot p_{\text{н}}} = \frac{(753,21 + 0,003476 \cdot V_{\text{воды}}) \cdot (654,9 + V_{\text{воды}}) \cdot 273,15}{291,55 \cdot 760} \quad (9.5)$$

Концентрацию ТМК в i момент времени определим по уравнению (10).

Так как первые 20 минут от начала проведения опыта $V_{\text{газов}} < 90,6$ мл, для них $V_{\text{смеси}}$ рассчитывать не будем.

Среднее значение температуры смеси во время реакции равно $80,25$ °С. Для данного значения температуры рассчитаем по формуле (11) объем смеси:

$$V_{\text{смеси}} = \frac{41,297}{717,675} + \frac{23,533}{971,645} = 81,7625 \text{ мл;}$$

Экспериментальные и расчетные данные для опыта с замещенным на 40 % СТ-275 представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Экспериментальные и расчетные данные для опыта с нейтрализованным на 40 % СТ-275

t, МИН	V _{общ воды} , МЛ	(V _{паров} – V _{воды}) (V _{общ} – 90,6), МЛ	V _{газа н.у.} , МЛ	(V _{газа н.у.} – V _{возд н.у.}), МЛ	n _i -бутилен, ММОЛЬ	n _{ТМК} – n _i -бутилен, ММОЛЬ	C _{ТМК} , МОЛЬ/Л	ln C _{ТМК}
10	11,36	-	-	-	-	-	-	-
20	66,97	-	-	-	-	-	-	-
30	108,93	18,33	709,587	40,0782	1,7892	555,3499	6,7922	1,9158
40	135,79	45,19	734,631	65,1217	2,9072	554,2319	6,7786	1,9138
50	161,12	70,52	758,253	88,7444	3,9618	553,1773	6,7657	1,9119
60	187,98	97,38	783,309	113,8000	5,0804	552,0587	6,7520	1,9098
70	212,60	122,00	806,280	136,7714	6,1059	551,0332	6,7394	1,9080
80	236,10	145,50	828,212	158,7028	7,0849	550,0542	6,7275	1,9062
90	259,60	169,00	850,148	180,6388	8,0642	549,0749	6,7155	1,9044
100	282,71	192,11	871,724	202,2154	9,0275	548,1116	6,7037	1,9027
110	305,15	214,55	892,680	223,1709	9,9630	547,1761	6,6923	1,9010
120	328,12	237,52	914,135	244,6258	10,9208	546,2183	6,6805	1,8992
130	350,47	259,87	935,015	265,5059	11,8529	545,2862	6,6691	1,8975
140	372,97	282,37	956,039	286,5304	12,7915	544,3476	6,6577	1,8958
150	394,99	304,39	976,620	307,1107	13,7103	543,4288	6,6464	1,8941
160	417,83	327,23	997,971	328,4617	14,6635	542,4756	6,6348	1,8923
170	440,50	349,90	1019,167	349,6582	15,6097	541,5294	6,6232	1,8906
180	463,72	373,12	1040,882	371,3735	16,5792	540,5599	6,6113	1,8888
190	486,31	395,71	1062,013	392,5041	17,5225	539,6166	6,5998	1,8870
200	509,37	418,77	1083,588	414,0789	18,4857	538,6534	6,5880	1,8853
210	531,65	441,05	1104,437	434,9282	19,4164	537,7227	6,5766	1,8835
220	554,02	463,42	1125,375	455,866	20,3512	536,7879	6,5652	1,8818
230	577,11	486,51	1146,991	477,4822	21,3162	535,8229	6,5534	1,8800
240	600,45	509,85	1168,846	499,3371	22,2918	534,8473	6,5415	1,8782

Для опыта СТ-275, замещенным на 60 %, загрузочными условиями являются:

$$T_{\text{лаб}} = 14,80 \text{ } ^\circ\text{C} = 287,95 \text{ K}$$

$$V_{\text{р-ра ТМК}} = 50 \text{ мл};$$

$$m_{\text{р-ра ТМК}} = 42,58 \text{ г};$$

$$C_{\text{ТМК}} = 63,7 \text{ \% масс.};$$

Рассчитаем количество вещества ТМК, поступающее в реактор по формуле (4):

$$n_{\text{ТМК},0} = \frac{42,58 \cdot 63,7}{100 \cdot 74,1228} = 348,7383 \text{ ммоль.}$$

Пересчитаем объём воздуха, исходя из условий в лаборатории, на нормальные условия, воспользовавшись уравнением (5):

$$V_{\text{возд н.у.}} = \frac{760,00 \cdot 745,5 \cdot 273,15}{287,95 \cdot 760} = 707,1829 \text{ мл.}$$

При учете всех вышеперечисленных данных, уравнение (7) примет вид:

$$p_{\text{газа}} = 760,00 + 9,71 + 0,003476 \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} = 769,71 + 0,003476 \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} \quad (8.6)$$

Объем газа при нормальных условиях рассчитывали по формуле (9.6):

$$V_{\text{газа н.у.}} = \frac{p_{\text{газа}} \cdot V_{\text{газа}} \cdot T_{\text{н}}}{T_{\text{лаб}} \cdot p_{\text{н}}} = \frac{(769,71 + 0,003476 \cdot V_{\text{воды}}) \cdot (654,9 + V_{\text{воды}}) \cdot 273,15}{287,95 \cdot 760} \quad (9.6)$$

Концентрацию ТМК в i момент времени определим по уравнению (10).

Так как первые 30 минут от начала проведения опыта $V_{\text{газов}} < 90,6$ мл, для них $V_{\text{смеси}}$ рассчитывать не будем.

Среднее значение температуры смеси во время реакции равно $80,35$ °C.

Для данного значения температуры рассчитаем по формуле (11) объем смеси:

$$V_{\text{смеси}} = \frac{27,12}{717,545} + \frac{15,46}{971,582} = 53,7077 \text{ мл;}$$

Экспериментальные и расчетные данные для опыта с замещенным на 15% СТ-275 представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Экспериментальные и расчетные данные для опыта с нейтрализованным на 60% СТ-275

t, МИН	V _{общ воды} , МЛ	(V _{паров} – V _{воды}) (V _{общ} – 90,6), МЛ	V _{газа н.у.} , МЛ	(V _{газа н.у.} – V _{возд н.у.}), МЛ	n _i -бутилен, ММОЛЬ	n _{ТМК} – n _i -бутилен, ММОЛЬ	C _{ТМК} , МОЛЬ/Л	ln C _{ТМК}
10	9,143	-	-	-	-	-	-	-
20	59,092	-	-	-	-	-	-	-
30	112,989	22,389	738,1042	30,9213	1,3804	347,3579	6,4676	1,8668
40	142,587	51,987	766,6565	59,4736	2,6551	346,0832	6,4438	1,8631
50	168,815	78,215	791,9643	84,7814	3,7849	344,9534	6,4228	1,8599
60	190,679	100,079	813,0657	105,8828	4,7269	344,0114	6,4053	1,8571
70	216,301	125,701	837,7994	130,6165	5,8311	342,9072	6,3847	1,8539
80	254,143	163,543	874,3398	167,1569	7,4624	341,2759	6,3543	1,8491
90	280,031	189,431	899,3445	192,1616	8,5786	340,1597	6,3335	1,8459
100	303,214	212,614	921,7415	214,5586	9,5785	339,1598	6,3149	1,8429
110	325,551	234,951	943,3255	236,1426	10,5421	338,1962	6,297	1,8401
120	350,512	259,912	967,4502	260,2673	11,6191	337,1192	6,2769	1,8369
130	375,485	284,885	991,5919	284,4090	12,6968	336,0415	6,2569	1,8337
140	396,042	305,442	1011,4687	304,2858	13,5842	335,1541	6,2403	1,8310
150	419,219	328,619	1033,8832	326,7003	14,5848	334,1535	6,2217	1,8280
160	441,792	351,192	1055,7180	348,5351	15,5596	333,1787	6,2036	1,8251
170	466,736	376,136	1079,8515	372,6686	16,6370	332,1013	6,1835	1,8219
180	493,892	403,292	1106,1312	398,9483	17,8102	330,9281	6,1617	1,8183
190	513,186	422,586	1124,8065	417,6236	18,6439	330,0944	6,1461	1,8158
200	538,386	447,786	1149,2032	442,0203	19,7331	329,0052	6,1258	1,8125
210	561,482	470,882	1171,5679	464,3850	20,7315	328,0068	6,1073	1,8095
220	587,313	496,713	1196,5865	489,4036	21,8484	326,8899	6,0865	1,8061
230	612,332	521,732	1220,8241	513,6412	22,9304	325,8079	6,0663	1,8028
240	636,915	546,315	1244,6446	537,4617	23,9938	324,7445	6,0465	1,7995

4.5 Определение констант скоростей реакции дегидратации ТМК

Расчитанные ранее параметры, а также экспериментальные данные, необходимые для расчетов констант скоростей приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Условия проведения опытов

№	m _{кат} , Г	ПСОЕ, МГ.ЭКВ/Г	V _{ТМК} , МЛ	V _{ТМК} ^T , МЛ	T _{реак} ^{ср} , °С	C _{ТМК} ^{ср} , МОЛЬ/Л	C _{кат} , МОЛЬ/Л	C _{кат} ^{ср} , Г/Л
1	0,2542	5,32	70,00	76,0114	80,75	6,5367	0,0177913	3,3442
2	0,2647	5,07	70,00	76,2270	80,60	6,5041	0,0176057	3,4725
3	0,2553	4,84	70,00	76,0560	80,65	6,5727	0,0162466	3,3567
4	0,2926	4,48	70,00	76,3057	80,85	6,5588	0,0171789	3,8346

Продолжение таблицы 10

№	$m_{\text{кат}}, \text{Г}$	ПСОЕ, МГ.ЭКВ/Г	$V_{\text{ТМК}},$ МЛ	$V_{\text{ТМК}}^{\text{T}},$ МЛ	$T_{\text{реак}}^{\text{ср}}, \text{°C}$	$C_{\text{ТМК}}^{\text{ср}},$ МОЛЬ/Л	$C_{\text{кат}},$ МОЛЬ/Л	$C'_{\text{кат}}, \text{Г/Л}$
5	0,2906	3,44	75,00	81,7625	80,25	6,6229	0,0122264	3,5542
6	0,6967	2,89	70,00	75,7800	80,55	6,5227	0,0265698	9,1937
7	0,7928	2,05	50,00	53,7077	80,70	6,6406	0,0302608	14,7614

На основании построенных ранее графиков были приведены уравнения графических зависимостей:

$$Y = \exp(A - BX) \quad (12)$$

$$Y = A - BX \quad (13)$$

где Y – текущая концентрация ТМК, моль/л;

A – исходная концентрация ТМК, моль/л;

B – константа, численно равная произведению константы скорости на молярную концентрацию катализатора, моль/(л · мин);

X – время, мин.

Запишем уравнения скорости реакции для гетерогенного (14) и гомогенного (15) катализа:

$$\frac{dC_{\text{ТМК}}}{d\tau} = -kC_{\text{кат}}C_{\text{ТМК}}; \quad (14)$$

$$\frac{dn_{\text{ТМК}}}{d\tau} = -kC_{\text{ТМК}}^0. \quad (15)$$

где k – константа скорости реакции, л/(моль · мин);

$C_{\text{ТМК}}$ – исходная концентрация ТМК, моль/л;

$C_{\text{кат}}$ – концентрация катализатора, моль/л.

Проинтегрировав уравнения (14) и (15) получим:

$$C_{\text{ТМК}} = C_{\text{ТМК}}^0 e^{-kC_{\text{кат}}\tau}; \quad (16)$$

$$n_{\text{изобутилен}} = -kC_{\text{кат}}C_{\text{ТМК}}^{\text{ср}}. \quad (17)$$

где $n_{\text{изобутилен}}$ – количество вещества изобутилена, моль.

Исходя из физического смысла константы B и объединив уравнения (12), (14) и (13), (15) получим выражения для расчета констант скорости по механизму гетерогенного (уравнения (18) и (19)) и гомогенного (уравнения (20) и (21)):

$$k = -\frac{B}{C_{\text{кат}}}; \quad (18)$$

$$k' = -\frac{B}{C'_{\text{кат}}}; \quad (19)$$

$$k = \frac{B}{n_{\text{кат}} \cdot C_{\text{ТМК}}^{\text{ср}}}; \quad (20)$$

$$k' = \frac{B}{m_{\text{кат}} \cdot C_{\text{ТМК}}^{\text{ср}}}. \quad (21)$$

где k – константа скорости реакции, л/(моль · мин);

k' – константа скорости реакции, л/(г · мин);

$C_{\text{кат}}$ – концентрация катализатора, моль/л;

$C'_{\text{кат}}$ – концентрация катализатора, г/л;

$C_{\text{ТМК}}^{\text{ср}}$ – средняя концентрация ТМК, моль/л;

$n_{\text{кат}}$ – количество вещества катализатора, моль;

$m_{\text{кат}}$ – масса катализатора, г.

Нелинейным методом наименьших квадратов, в соответствии с уравнениями (11) найдем константы B для использованных в работе сульфокатионитов:

$$B_{\text{исх}} = -2,81251969 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}};$$

$$B_{5\%} = -2,92376849 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}};$$

$$B_{10\%} = -2,40956245 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}};$$

$$B_{15\%} = -2,52640558 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}};$$

$$B_{40\%} = -1,75051886 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}};$$

$$B_{50\%} = -3,02614000 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}};$$

$$B_{60\%} = -2,9641162 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}}.$$

Рассчитаем константы скорости реакции по уравнениям (18) и (19):

$$k_{\text{исх}} = \frac{2,81251969 \cdot 10^{-4}}{0,0177913} = 1,58084 \cdot 10^{-2} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}};$$

$$k'_{\text{исх}} = \frac{2,81251969 \cdot 10^{-4}}{3,3442} = 8,41014 \cdot 10^{-5} \frac{\text{л}}{\text{г} \cdot \text{мин}};$$

$$k_{5\%} = \frac{2,92376849 \cdot 10^{-4}}{0,0176057} = 1,66069 \cdot 10^{-2} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}};$$

$$k'_{5\%} = \frac{2,92376849 \cdot 10^{-4}}{3,4725} = 8,41198 \cdot 10^{-5} \frac{\text{л}}{\text{г} \cdot \text{мин}};$$

$$k_{10\%} = \frac{2,40956245 \cdot 10^{-4}}{0,0162466} = 1,48312 \cdot 10^{-2} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}};$$

$$k'_{10\%} = \frac{2,40956245 \cdot 10^{-4}}{3,3567} = 7,17837 \cdot 10^{-5} \frac{\text{л}}{\text{г} \cdot \text{мин}};$$

$$k_{15\%} = \frac{2,52640558 \cdot 10^{-4}}{0,0171789} = 1,47064 \cdot 10^{-2} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}};$$

$$k'_{15\%} = \frac{2,52640558 \cdot 10^{-4}}{3,8346} = 6,58845 \cdot 10^{-5} \frac{\text{л}}{\text{г} \cdot \text{мин}};$$

$$k_{40\%} = \frac{1,75051886 \cdot 10^{-4}}{0,0122264} = 1,43175 \cdot 10^{-2} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}};$$

$$k'_{40\%} = \frac{1,75051886 \cdot 10^{-4}}{3,5542} = 4,92521 \cdot 10^{-5} \frac{\text{л}}{\text{г} \cdot \text{мин}};$$

$$k_{50\%} = \frac{3,02614000 \cdot 10^{-4}}{0,0265698} = 1,13894 \cdot 10^{-2} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}};$$

$$k'_{50\%} = \frac{3,02614000 \cdot 10^{-4}}{9,1937} = 3,29154 \cdot 10^{-5} \frac{\text{л}}{\text{г} \cdot \text{мин}};$$

$$k_{60\%} = \frac{2,9641162 \cdot 10^{-4}}{0,0302608} = 0,97952 \cdot 10^{-2} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}};$$

$$k'_{60\%} = \frac{2,9641162 \cdot 10^{-4}}{14,7614} = 2,00802 \cdot 10^{-5} \frac{\text{л}}{\text{г} \cdot \text{мин}}.$$

На основании расчетов были получены зависимости констант скоростей от ПСОЕ, представленные ниже на рисунках 14 и 15.

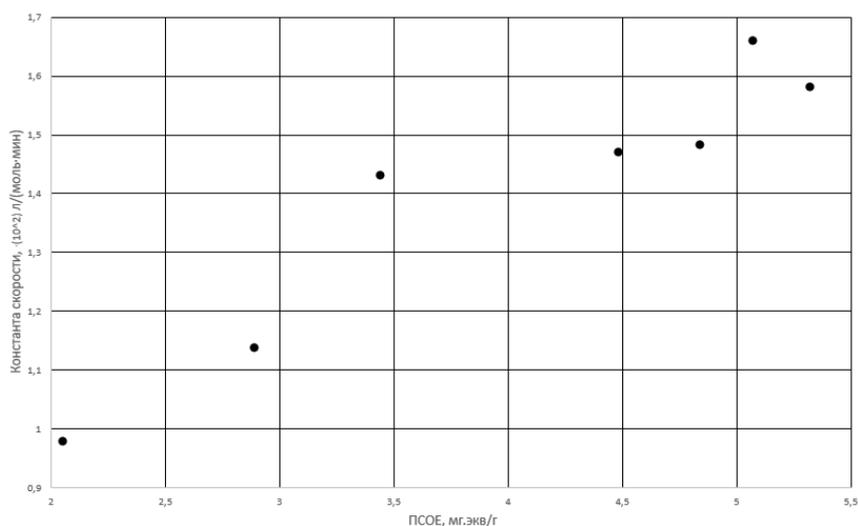


Рисунок 14 – Зависимость отнесенной к 1 моль катализатора константы скорости от ПСОЕ

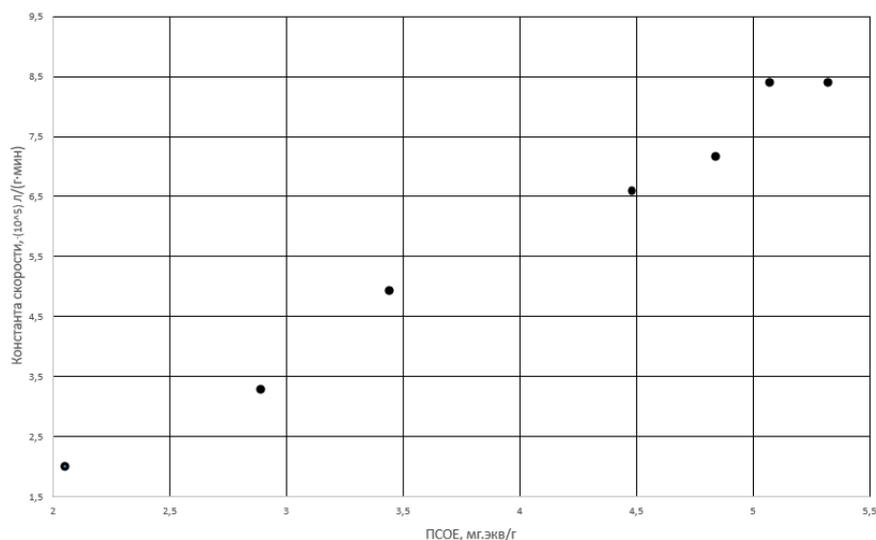


Рисунок 15 – Зависимость отнесенной к 1 грамму катализатора константы скорости от ПСОЕ

Линейным методом наименьших квадратов, в соответствии с уравнениями (12) найдем константы В для использованных в работе сульфокатионитов:

$$B_{\text{исх}} = 1,39215556 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}};$$

$$B_{5\%} = 1,44650786 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}};$$

$$B_{10\%} = 1,19725091 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}};$$

$$B_{15\%} = 1,25642912 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}};$$

$$B_{40\%} = 0,95142242 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}};$$

$$B_{50\%} = 1,49572000 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}};$$

$$B_{60\%} = 1,03227255 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}}.$$

Рассчитаем константы скорости реакции по уравнениям (20) и (21):

$$k_{\text{исх}} = \frac{1,39215556 \cdot 10^{-4}}{1,352344 \cdot 10^{-3} \cdot 6,5367} = 1,57486 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{МИН}};$$

$$k'_{\text{исх}} = \frac{1,39215556 \cdot 10^{-4}}{0,2542 \cdot 6,5367} = 8,37883 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Л}}{\text{Г} \cdot \text{МИН}};$$

$$k_{5\%} = \frac{1,44650786 \cdot 10^{-4}}{1,342029 \cdot 10^{-3} \cdot 6,5041} = 1,65719 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{МИН}};$$

$$k'_{5\%} = \frac{1,44650786 \cdot 10^{-4}}{0,2647 \cdot 6,5041} = 8,40194 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Л}}{\text{Г} \cdot \text{МИН}};$$

$$k_{10\%} = \frac{1,19725091 \cdot 10^{-4}}{1,235652 \cdot 10^{-3} \cdot 6,5727} = 1,47416 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{МИН}};$$

$$k'_{10\%} = \frac{1,19725091 \cdot 10^{-4}}{0,2553 \cdot 6,5727} = 7,13494 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Л}}{\text{Г} \cdot \text{МИН}};$$

$$k_{15\%} = \frac{1,25642912 \cdot 10^{-4}}{1,310848 \cdot 10^{-3} \cdot 6,5588} = 1,46137 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{МИН}};$$

$$k'_{15\%} = \frac{1,25642912 \cdot 10^{-4}}{0,2926 \cdot 6,5588} = 6,54695 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Л}}{\text{Г} \cdot \text{МИН}};$$

$$k_{40\%} = \frac{0,95142242 \cdot 10^{-4}}{0,999664 \cdot 10^{-3} \cdot 6,6229} = 1,43705 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{МИН}};$$

$$k'_{40\%} = \frac{0,95142242 \cdot 10^{-4}}{0,2906 \cdot 6,6229} = 4,94344 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Л}}{\text{Г} \cdot \text{МИН}};$$

$$k_{50\%} = \frac{1,49572000 \cdot 10^{-4}}{2,013463 \cdot 10^{-3} \cdot 6,5227} = 1,13888 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{МИН}};$$

$$k'_{50\%} = \frac{1,49572000 \cdot 10^{-4}}{0,6967 \cdot 6,5227} = 3,29137 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Л}}{\text{Г} \cdot \text{МИН}};$$

$$k_{60\%} = \frac{1,03227255 \cdot 10^{-4}}{1,625240 \cdot 10^{-3} \cdot 6,6406} = 0,95647 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{МИН}};$$

$$k'_{60\%} = \frac{1,03227255 \cdot 10^{-4}}{0,7928 \cdot 6,6406} = 1,96076 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Л}}{\text{Г} \cdot \text{МИН}}.$$

На основании расчетов были получены зависимости констант скоростей от ПСОЕ, представленные ниже на рисунках 16 и 17.

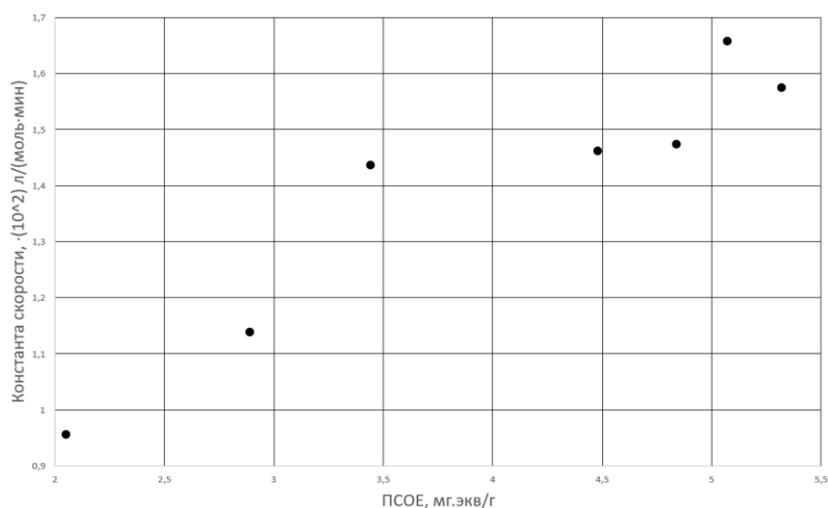


Рисунок 16 – Зависимость отнесенной к 1 моль катализатора константы скорости от ПСОЕ

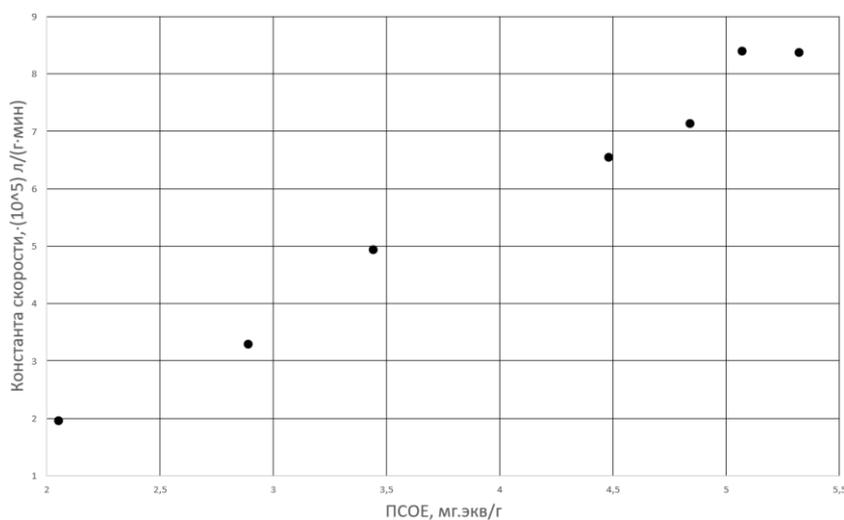


Рисунок 17 – Зависимость отнесенной к 1 грамму катализатора константы скорости от ПСОЕ

Полученные результаты объединим в таблицу 11.

Таблица 11 – Результаты проведенных опытов

Катализатор	ПСОЕ, мг.экв/г	$k_{\text{гетерог}} \cdot 10^2$, л/(моль·мин)	$k'_{\text{гетерог}} \cdot 10^5$, л/(г·мин)	$k_{\text{гомог}} \cdot 10^2$, л/(моль·мин)	$k'_{\text{гомог}} \cdot 10^5$, л/(г·мин)
СТ-275, исх.	5,32	1,58084	8,41014	1,57486	8,37883
СТ-275, 5 %	5,07	1,66069	8,41198	1,65719	8,40194
СТ-275, 10 %	4,84	1,48312	7,17837	1,47416	7,13484
СТ-275, 15 %	4,48	1,47064	6,58845	1,46137	6,54695
СТ-275, 40 %	3,44	1,43175	4,92521	1,43705	4,94344
СТ-275, 50 %	2,89	1,13894	3,29154	1,13888	3,29137
СТ-275, 60 %	2,05	0,97952	2,00802	0,95647	1,96076

Заключение

В литературном обзоре на основе научно-технической и патентной информации представлен анализ областей использования ионообменных смол, в том числе в качестве катализаторов в реакциях органического синтеза, физико-химических особенностей структуры сульфокатионитов, кинетических и термодинамических закономерностей реакции дегидратации третбутилового спирта.

Изучены имеющиеся методики по определению активности сульфокатионитных катализаторов, проведено совершенствование методики на основе реакции дегидратации третбутилового спирта.

Проведены исследования по влиянию частичного замещения в сульфогруппах H^+ на Na^+ на каталитическую активность сульфокатионита Пьюролайт СТ-275, получены образцы с содержанием сульфогрупп в кислотной форме в интервале $2,05 \div 5,32$ мг. экв/г.

Проведены расчеты констант скорости реакции дегидратации третбутилового спирта, отнесенных к 1 грамму сульфокатионита и к 1 молю активных центров ($-SO_3H$ групп), которые могут служить показателями активности катализатора.

Показано, что замещение до 40 % сульфогрупп в кислотной форме на солевую несколько снижает значения константы скорости, отнесенной к 1 моль активных центров, что, вероятно связано с разной их доступностью на поверхности пор и в гелевой массе. Константа скорости, отнесенная к 1 грамму сульфокатионита снижается пропорционально уменьшению содержания сульфогрупп в кислотной форме.

Рассчитано, что снижение константы скорости (активности катализатора) при уменьшении содержания $-SO_3H$ групп на 10 % (от 5,32 до 4,79 мг.экв/г) можно компенсировать повышением температуры на 1 °С.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Тверской, В. А. Синтез и свойства функциональных полимеров: практикум : учебное пособие / В. А. Тверской, И. И. Крайник. – Москва: РТУ МИРЭА, 2023. – 81 с. – ISBN 978–5–7339–1835–8. – Текст: электронный // Лань : электронно–библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/368861> (дата обращения: 21.10.2024).
2. Самыгин, В. Д. Процессы и аппараты очистки сточных вод: учебное пособие / В. Д. Самыгин, В. А. Игнаткина. – Москва: МИСИС, 2009. – 223 с. – ISBN 978–5–87623–238–0. – Текст: электронный // Лань: электронно–библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/117039> (дата обращения: 11.11.2024).
3. Сорбционное извлечение лантана, иттрия, иттербия из растворов минеральных кислот сульфокатионитом КУ-2 / М.В. Папкина, Т.В. Конькова, А.И. Михайличенко [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – № 4. – С. 515–522. – ISSN 1680–0613. – Текст: электронный // Лань: электронно–библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/journal/issue/298011> (дата обращения: 21.10.2024).
4. Общая химия. Теория и задачи / Н. В. Коровин, Н. В. Кулешов, О. Н. Гончарук [и др.]; под редакцией Н. В. Коровина и Н. В. Кулешова. – 7–е изд., стер. – Санкт–Петербург: Лань, 2023. – 492 с. – ISBN 978–5–507–45895–0. – Текст: электронный // Лань : электронно–библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/291182> (дата обращения: 11.10.2024).
5. Yan Li, Xinmin Liu, Qingjie Guo Adsorption Mechanisms of CO₂ on Macroporous Ion–Exchange Resin Organic Amine Composite Materials by the Density Functional Theory [Текст] / Yan Li, Xinmin Liu, Qingjie Guo // ACS OMEGA. – 2024. – № 9. – С. 17541–17550.
6. Шапошник, В.А. Энергии активации ионообменных процессов / В. А. Шапошник // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2022. – № 5. – С. 622–629. – ISSN 1680–0613. – Текст: электронный // Лань :

электронно–библиотечная система. – URL:
<https://e.lanbook.com/journal/issue/358541> (дата обращения: 07.11.2024).

7. Хохлова, О.Н. Сорбция гистидина ионообменниками различной природы / О. Н. Хохлова, К. Э. Фролова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2020. – № 6. – С. 726–733. – ISSN 1680–0613. – Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/journal/issue/314860> (дата обращения: 17.10.2024).

8. Хамизов, Р.Х. О статье В.А. Шапошника «Электростатическая теория селективности ионообменников» / Р. Х. Хамизов, А. М. Долгоносков // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2020. – № 5. – С. 641–646. – ISSN 1680–0613. – Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/journal/issue/314859> (дата обращения: 01.12.2024).

9. Veolia Ion Exchange, Water Demineralization & Resin Testing [Текст] / Veolia // Handbook of Industrial Water Treatment. – 2022. – № 8. – С. Chapter 08.

10. Потехин, В. М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: учебник / В. М. Потехин, В. В. Потехин. – 3–е изд., испр. и доп. – Санкт-Петербург: Лань, 2022. – 896 с. – ISBN 978–5–8114–1662–2. – Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/211751> (дата обращения: 29.09.2024).

11. Jay Patel ION EXCHANGE RESINS / Jay Patel [Электронный ресурс] // ResearchGate: [сайт]. – URL: https://www.researchgate.net/publication/305658612_ION_EXCHANGE_RESIN_S (дата обращения: 19.10.2024).

12. A. R. Mathieson, R. T. Shet Acid–base Properties of Ion–exchange Resins. Dissociation and Swelling of Resin Copolymers of Methacrylic Acid, Methyl Methacrylate, Divinylbenzene, and Ethylvinylbenzene [Текст] / A. R.

Mathieson, R. T. Shet // Journal of Polymer Science. – 1966. – № А–1. – С. 2945–2962.

13. Sallie Fisher, Robert Kunin Routine Exchange Capacity Determinations of Ion Exchange Resins [Текст] / Sallie Fisher, Robert Kunin // Analytical Chemistry. – 1955. – № 27. – С. 1191–1194.

14. Г.В. Самсонов, В.А. Пасечник Ионный обмен и набухание ионитов [Текст] / Г.В. Самсонов, В.А. Пасечник // Успехи химии. – 1969. – № 7. – С. 1257–1266.

15. K. Jeřábek Ion Exchanger Catalysts /К. Jeřábek [Текст] // Chem. Ind., 2012. – С. 171–176.

16. Упруго-пластические свойства ионообменников на основе шшитых полиэлектролитов/ Е. А. Карпюк, А. В. Пастухов, О. Т. Гавлина [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2024. – № 2. – С. 170–179. – ISSN 1680–0613. – Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/journal/issue/358475> (дата обращения: 28.11.2024).

17. Dupont company Ion Exchange Resins / Dupont company [Электронный ресурс] // Dupont: [сайт]. – URL: <https://www.dupont.com/> (дата обращения: 21.12.2024).

18. Zhen Liu, Madjid Mohseni, Sébastien Sauv , Benoit Barbeau Segmented regeneration of ion exchange resins used for natural organic matter removal / Zhen Liu, Madjid Mohseni, Sébastien Sauv , Benoit Barbeau [Электронный ресурс] // Separation and Purification Technology: [сайт]. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586622018263> (дата обращения: 19.10.2024).

19. Нифталиев, С. И. Теория и практика очистки неорганических веществ: учебное пособие / С. И. Нифталиев, С. Е. Плотникова, А. В. Астапов. – Воронеж: ВГУИТ, 2014. – 63 с. – ISBN 978–5–00032–058–7. – Текст: электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/72914> (дата обращения: 21.10.2024).

20. Spiro D. Alexandratos Ion-Exchange Resins: A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research [Текст] / Spiro D. Alexandratos // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2009. – № 48. – С. 388–398.
21. Твердохлебов, В. П. Органическая химия: учебник / В. П. Твердохлебов. – Красноярск: СФУ, 2018. – 492 с. – ISBN 978-5-7638-3726-1. – Текст: электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/157659> (дата обращения: 22.10.2024).
22. Сангалов Ю.А., Минксер К. С. Полимеры и сополимеры изобутилена: Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты. Уфа: Гилем, 2001. 384 с. (дата обращения: 18.10.2024).
23. Gates B.C., Rodriguez Willam. General and Specific Acid Catalysis in Sulfonic Acid Resin. “Journal of Catalysis”, 1973, Volume 31, Number 1, s. 27–31. (дата обращения: 28.10.2024).
24. ГОСТ 10898.4–84. Иониты. Метод определения удельного объема. – М.: Издательство стандартов, 2003. – 7–12 с.
25. ГОСТ 10898.5–84. Иониты. Метод определения удельной поверхности. – М.: Изд-во стандартов, 2009. – 3–7 с.
26. Винник М.И., Образцов П.А. Механизм дегидратации спиртов и гидратации олефинов в растворах кислот. – М.: «Успехи химии», 1990, т. 59, вып.1, с. 106 - 131.
27. Капустин П.П., Елизаров Д.В., Кузьмин В.З., Дьяконов С.Г. // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. Иваново. 1997 с. 94 - 99.