

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему: Разработка процесса получения циклогексилацетата на основе циклогексена

Обучающийся

А.Ч. Ахмерова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., П.П. Капустин

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2023

Аннотация

Данная выпускная квалификационная работа была посвящена разработке процесса получения циклогексилацетата на основе циклогексена и константе скорости реакции при разных мольных соотношениях реагентов.

Выпускная квалификационная работа изложена на 60 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной и расчетной частей, включает 16 рисунков, 21 таблиц, 30 источников используемой литературы из них 11 иностранных источников.

Объект исследования – циклогексилацетат, который можно получить реакцией этерификации между циклогексеном и уксусной кислотой.

Целью выпускной квалификационной работы является разработка первой стадии непрямой гидратации циклогексена с получением циклогексанола.

Задачи работы: изучить реакцию этерификации уксусной кислоты и циклогексена, провести эксперименты при разных мольных соотношениях, на основе экспериментальных данных рассчитать константы скорости, составить материальный и тепловой балансы исходя из опытов, проведенных в лаборатории, рассчитать основной аппарат технологической схемы, с производительностью 10000 тыс. тонн/год.

Экспериментальная часть работы включает методику проведения эксперимента, проведение ряда опытов циклогексена и уксусной кислоты при разном мольном соотношении, расчет константы скорости реакции. В ходе работы рассчитан материальный и тепловой балансы процесса, произведен конструктивный расчет основного аппарата – трубчатого изотермического реактор.

Abstract

This final qualifying work was devoted to the development of a process for the production of cyclohexyl acetate from cyclohexene and the reaction rate constant at different molar ratios of the reagents.

The final qualifying work is presented on 60 pages, consists of an introduction, literature review, experimental and calculation parts, includes 16 figures, 21 tables. 30 sources of used literature, 11 of which are foreign sources.

The object of study is cyclohexyl acetate, which can be obtained by the esterification reaction between cyclohexene and acetic acid.

The purpose of the final qualification work is to develop the first stage of indirect hydration of cyclohexene for obtaining cyclohexanol.

Objectives of the work: to study the esterification reaction of acetic acid and cyclohexene, to conduct experiments at different molar ratios, to calculate the reaction rate constants on the basis of experimental data, to calculate material and heat balances based on experiments carried out in the laboratory, to calculate the main apparatus of the technological scheme with a productivity of 10000 thousand tons per year.

The experimental part of the work includes the methodology for conducting the experiment, conducting a series of experiments with cyclohexene and acetic acid at different molar ratios, calculating the reaction rate constant. In the course of the work, the material and heat balances of the process were calculated, and a constructive calculation of the main apparatus – a tubular isothermal reactor was made.

Содержание

Введение.....	6
1. Литературный обзор	8
1.1 Физико-химические свойства веществ	8
1.2 Применение циклогексилацетата	9
1.3 Физико-химические основы процесса	10
1.3.1 Механизм реакции этерификации	10
1.3.2 Химическое равновесие.....	12
1.4 Стехиометрия и условия протекания реакции.....	14
1.4.1 Катализаторы процесса	14
1.4.2 Условия проведения опыта	15
1.4.3 Влияние размера частиц катализатора.....	16
1.4.4 Эффект загрузки катализатора	16
1.4.5 Влияние температуры.....	16
1.4.6 Влияние мольного соотношения	17
1.5 Патентный поиск.....	18
2 Экспериментальная часть.....	22
2.1 Описание экспериментальной установки.....	22
2.2 Методика проведения эксперимента	23
2.3 Изучение протекание реакции этерификации при разных мольных соотношениях	23
2.3.1 Загрузка исходных компонентов и проведение опытов	23
2.3.2. Обработка экспериментальных данных, расчет концентрации уксусной кислоты моль/л	24
2.3.3 Определение $C_{\text{циклогексена}}$, моль/л.....	28

2.4	Определение уравнения константы скорости реакции	32
2.4.1	Проверка адекватности уравнений.....	34
2.4.2	Нахождение константы скорости реакции	37
2.5	Зависимость константы скорости от температуры.....	38
2.5.1	Расчет активационных параметров	40
2.6	Обсуждение результатов	41
3.	Расчетная часть.....	43
3.1	Материальный баланс реакционного узла	43
3.2	Тепловой баланс реакционного узла.....	46
3.3	Конструктивный расчет аппарата	49
	Заключение	56
	Список использованной литературы и использованных источников	57

Введение

Циклогексанол является промежуточным продуктом при производстве капролактама, адипиновой кислоты и адипатов, которые широко используются в органической химии, лакокрасочной и текстильной промышленности. Существует три основных способа получения циклогексанола:

- окисление циклогексана;
- гидрирование фенола;
- прямая гидратация циклогексана.

До настоящего времени окисление циклогексана с получением циклогексанола является основным методом в промышленности.

Однако этот метод имеет ряд недостатков, которые ограничивают его развитие, включая ограниченную селективность, высокое энергопотребление и взрывоопасность.

Другой способ-гидрирование фенола, также развивается медленно из-за высокой стоимости фенола и большой потребности в водородной энергии. В описанном выше способе прямая гидратация циклогексана с получением циклогексанола является многообещающим методом благодаря его преимуществам экономии энергии и высокой селективности. К сожалению, реакция прямой гидратации все еще ограничена низкой скоростью реакции из-за чрезвычайно плохой смешиваемости между циклогексеном и водой. Следовательно, создание новой технологии, заменяющее прямую гидратацию, стало особенно важным.

В этой работе была предпринята попытка разработать первый этап двухэтапного метода непрямой гидратации циклогексана. На первой стадии циклогексилацетат образуется в результате реакции циклогексена с уксусной кислотой, которая представляет собой этерификацию электрофильного присоединения с использованием кислотного катализатора. На второй стадии

из сложного эфира может быть получен циклогексанол путем гидролиза, переэтерификации или гидрирования.

Цель работы-разработка процесса получения циклогексилацетата на основе циклогексена на основе опытов, проведенных в лаборатории.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- изучить реакцию этерификации уксусной кислоты и циклогексена;
- провести эксперименты при разных мольных соотношениях;
- на основе экспериментальных данных рассчитать константы скорости;
- составить материальный и тепловой балансы исходя из опытов, проведенных в лаборатории;
- рассчитать основной аппарат технологической схемы, с производительностью 10000 тыс. тонн/год.

1. Литературный обзор

1.1 Физико-химические свойства веществ

Циклогексен (C_6H_{10}) является непредельным углеводородом и относится к классу циклоалкенов. По физическим свойствам он является жидкостью с неприятным запахом, ядовит. Молярная масса циклогексена 82 г/моль. Температура плавления и кипения составляет $-104\text{ }^\circ\text{C}$ и $83\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Плотность циклогексена $0,8111\text{ г/см}^3$. Циклогексен имеет 10 изомеров. Циклогексен вступает в реакции присоединения, например, такие как гидрирование, галогенирования, гидрогалогенирование, этерификация [14]. Формула циклогексена приведена на рисунке 1.

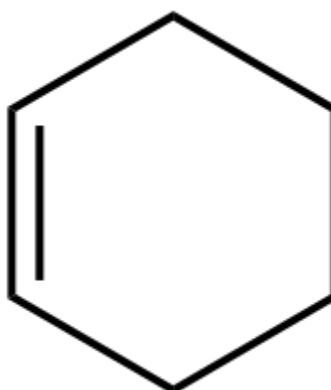


Рисунок 1 – Структурная формула циклогексена

Уксусная кислота ($C_2H_4O_2$) представляет собой слабую органическую кислоту и относится к предельным карбоновым кислотам. По физическим свойствам уксусная кислота - бесцветная жидкость с характерным запахом. Уксусная кислота имеет 3 изомера (метилвый эфир муравьиной кислоты, гликольальдегид, 1,3-диоксациклобутан). Плотность равна $1,049\text{ г/см}^3$, а температура плавления и кипения равны $16,8\text{ }^\circ\text{C}$ и $118\text{ }^\circ\text{C}$. Кислотам свойственны реакции замещения, например, с металлами, с основаниями, с

основными оксидами [2], [16]. Формула уксусной кислоты приведена на рисунке 2.

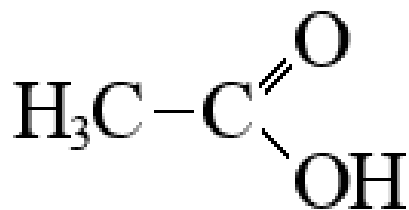


Рисунок 2 – Структурная формула уксусной кислоты

Циклогексиловый эфир уксусной кислоты ($\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_{11}$) относится к классу сложных эфиров карбоновых кислот. Формула циклогексилацетата приведена на рисунке 3.

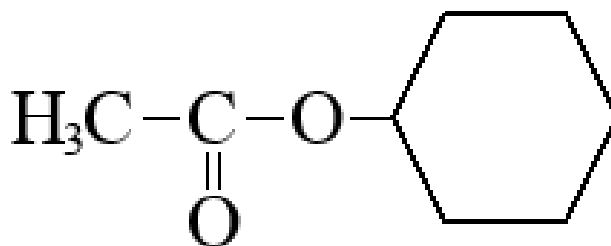


Рисунок 3 – Структурная формула циклогексилацетата

По физическим свойствам бесцветная жидкость с температурой кипения 177°C и плотностью равной $0,933 \text{ г/см}^3$. Существует множество изомеров данного эфира. Чаще всего циклогексилацетат применяют в качестве растворителя и в производстве резины [15], [26].

1.2 Применение циклогексилацетата

Кроме использования циклогексилацетата для получения циклогексанола в производстве капролактама есть еще много других сфер его применения.

Одним из основных применений циклогексилацетата является его использование в парфюмерии и косметике. Он используется в качестве

ингредиента в различных продуктах для ухода за кожей, таких как лосьоны, кремы и духи, благодаря своему приятному запаху и способности сохранять этот запах на коже в течение длительного времени.

Также циклогексилацетат используется в промышленности в качестве растворителя для различных органических соединений. Он может использоваться в производстве лаков, клеев, масел, пластиков и других материалов [7].

Благодаря своим растворяющим свойствам, циклогексилацетат используется в качестве ингредиента для производства пищевых упаковок, таких как пленки и контейнеры. Он также может использоваться в качестве ингредиента в производстве моющих средств и дезодорантов.

«В целом, циклогексилацетат имеет широкий спектр применений, и он является важным промышленным химическим соединением. Однако, как и другие химические соединения, его использование должно быть осуществлено с осторожностью и соблюдением всех соответствующих мер безопасности» [23].

1.3 Физико-химические основы процесса

1.3.1 Механизм реакции этерификации

В результате реакции циклогексена с уксусной кислотой сначала образуется промежуточный продукт-карбокатион, который вступает в реакцию с кислотой, образуя циклогексилацетат. Ключевой стадией этерификации является образование промежуточного карбокатиона на первой стадии. Протон H^+ катализатора легко вступают в реакцию с циклогексеном, образуя карбокатион, что приводит к ускорению скорости реакции [10], [18]. Данный механизм реакции указан на рисунке 4.

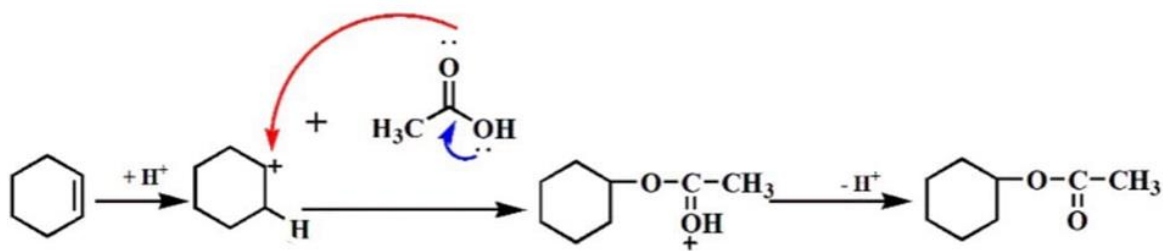


Рисунок 4 – первый вариант механизма реакции этерификации

Существует еще один возможный механизм реакции, он заключен в том, что вакантная орбиталь катализатора координируется с π -электронным облаком циклогексена, инициируя образование циклогексеном промежуточного карбокатиона [21], [24]. Данный механизм изображен на рисунке 5.

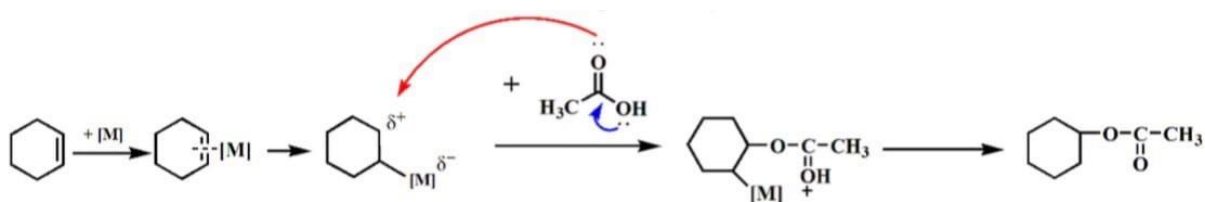


Рисунок 5 – второй вариант механизма реакции этерификации

По первому возможному варианту, на I стадии образуется карбокатион, реагирующий на II стадии с органической кислотой с образованием эфира и выделением свободного протона.

По второму варианту происходит взаимодействие протона с циклогексеном, но образуется π -комплекс, который, взаимодействуя с кислотой, образует эфир [9], [17].

По первому варианту, лимитирующей стадией является I стадия образования карбокатиона. Общая скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора (протонов) и циклогексена, и может быть записана в следующем виде (1):

$$\frac{dC_{\text{эф}}}{dt} = -\frac{dC_{\text{ц-ен}}}{dt} = k_1 \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{ц-ен}} \quad (1)$$

С учетом обратной реакции, общий вид кинетического уравнения скорости реакции взаимодействия циклогексена с органической кислотой по первому варианту (2):

$$\frac{dC_{\text{эф}}}{dt} = -\frac{dC_{\text{ц-ен}}}{dt} = k_1 \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{ц-ен}} - k_{-1} \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{эф}} \quad (2)$$

По второму варианту, лимитирующей является II стадия, скорость реакции зависит от концентрации катализатора, циклогексена, уксусной кислоты.

Уравнение скорости реакции имеет вид (3),:

$$\frac{dC_{\text{эф}}}{dt} = -\frac{dC_{\text{ц-ен}}}{dt} = k_2 \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{ц-ен}} \cdot C_{\text{к-та}} \quad (3)$$

С учетом обратимой реакции, общий вид кинетического уравнения скорости реакции взаимодействия циклогексена с органической кислотой по второму варианту (4):

$$\frac{dC_{\text{эф}}}{dt} = -\frac{dC_{\text{ц-ен}}}{dt} = k_2 \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{ц-ен}} \cdot C_{\text{к-та}} - k_{-2} \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{эф}} \quad (4)$$

Наиболее точным для реакции этерификации между циклогексеном и уксусной кислотой является второй вариант, с образованием π -комплекс.

1.3.2 Химическое равновесие

Уравнение реакции этерификации циклогексена с уксусной кислотой можно записать следующим образом (5):



где А-циклогексен;

В-уксусная кислота;

Д-циклогексилацетата.

В статье [20] представлены кинетические эксперименты для получения констант химического равновесия в одних и тех же условиях при разных температурах. Пробы отобрали из реактора через определенные промежутки времени для анализа до достижения химического равновесия. Константы химического равновесия были рассчитаны с помощью уравнения (6):

$$K_e = \frac{C_D}{C_A C_B} \quad (6)$$

где K_e – константа равновесия;

C – равновесная концентрация компонента i , моль/л.

Результаты эксперимента указаны на графике зависимости $\ln K_e$ от обратной температуры ($1/T$) показаны на рисунке 6. Было обнаружено, что константа равновесия уменьшается с увеличением температуры, что указывает на то, что реакция этерификации циклогексена с уксусной кислотой является экзотермической реакцией.

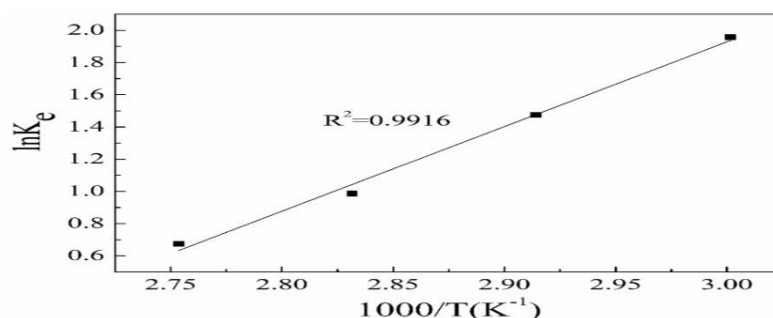


Рисунок 6- Влияние температуры реакции на константу химического равновесия

Энтальпия реакции (ΔH^0) и энтропия (ΔS^0) в статье были найдены с помощью уравнения Вант-Хоффа (уравнение 7):

$$\ln K_e = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (7)$$

В статье [20] было установлено, что энтальпия реакции (ΔH^0) равна -43,7 кДж/моль и энтропия (ΔS^0), соответственно, равна -115,07 кДж/моль.

Отрицательная энтальпия реакции также указывает на то, что данная реакция является экзотермической.

1.4 Стехиометрия и условия протекания реакции

1.4.1 Катализаторы процесса

Катализаторы процесса ускоряют реакцию, но не участвуют в ней. Поверхность катализатора можно рассматривать как своеобразный полирадикал, а реакции с участием радикалов требуют меньшей энергии активации, чем реакции насыщенных молекул.

К катализаторам есть следующий ряд требований:

- активность – количество израсходованного реагента или полученного продукта, выраженное в молях или в массовых единицах, отнесенное к единице времени и к единице объема или массы катализатора;
- селективность;
- стабильность;
- наличие методик утилизации и регенерации;
- воспроизводимость.

Катализаторы для этерификации, наиболее удовлетворяющие все эти условия являются ионообменные смолы. [1], [3].

Свойства сульфокатионитного катализатора Amberlyst-15 указаны в таблице 1.

Таблица 1 – Физические свойства катализаторов [29]

Свойства	Amberlyst-15
Форма	Гранулы
Площадь поверхности (м ² /г)	55
Пористость (об. %)	37
Кислотность	4,75 мэкв/г
Температура стабилизации (°С)	120

Катализаторы перед загрузкой в реактор промывают ацетоном для удаления любых примесей на поверхности катализатора и обезвоживали в вакууме при 100°С в течении 6 часов.

Реакции, которые катализируются ионообменной смолой, преимущественно протекают в фазе смолы. По этой причине для правильного анализа данных необходимо учитывать коэффициенты распределения реагентов и продуктов. Коэффициенты распределения определяют с помощью метода Хелфферих [28]. В определенный момент реакция была остановлена. Фазу смолы и объемную жидкую фазу тщательно отделяют и анализируют. Коэффициенты распределения приведены в таблице 2.

1.4.2 Условия проведения опыта

«В некоторых экспериментах этерификацию уксусной кислоты циклогексеном проводили в стеклянном реакторе с механическим перемешиванием, оснащенном загрузочным ящиком и конденсатором. Для перемешивания использовалось рабочее колесо турбины со стеклянным диском с шестью лопастями. Все остальные эксперименты проводились в автоклаве объемом 100 мл, оснащенной мешалкой, отверстием для отбора проб, отверстием для впрыска газа, датчиком давления и выпускным отверстием для газа» [19].

Реакцию проводят при заданной температуре, помещая стеклянный реактор в термостат. Если использовать автоматическое включение температуры, то вместо термостата используется устройство контроля температуры.

В первую очередь, в реакторе нагревают до температуры реакции смесь уксусной кислоты и катализатора, после нагревания добавляют циклогексен. Время начало реакции принимают за время, когда добавляют полностью циклогексен. При использовании автоклава сразу загружается циклогексен, уксусная кислота и катализатор и происходит нагрев до нужной температуры. Начало реакции считается временем, когда достигнута желаемая температура.

1.4.3 Влияние размера частиц катализатора

При загрузке катализатора не было выявлено влияние изменения размера частиц от 0,3 до 0,6 мм на скорость реакции. Это говорит о том, что диффузионное сопротивление в макропорах ионообменной смолы не имеет значение. Также подразумевается, что в присутствии полярного реагента область геля набухает, что приводит к доступности реагентов к активным центрам и свободной подвижности всех компонентов. Коэффициент эффективности микрогеля для Amberlyst-15 равен единицы. В случае глинистого катализатора также размер частиц не оказывает влияние на скорость реакции [13], [25]

1.4.4 Эффект загрузки катализатора

Скорость реакции линейно изменяется с увеличением загрузки катализатора с 2,5 до 10% (по массе). С увеличением массы катализатора в реакторе повышается количество сульфокислотных групп (в случае амберлист-15), что приводит к увеличению концентрации ионов карбокатиона, которые образуются в единицу времени. Это приводит к увеличению скорости реакции [30].

1.4.5 Влияние температуры

На рисунке 7 изображен график влияния температуры на реакцию этерификации уксусной кислоты с циклогексеном при катализаторе амберлист-15. Условия реакции: мольное соотношение уксусной кислоты: циклогексен 5:1. Загрузка катализатора 10%(масс.).

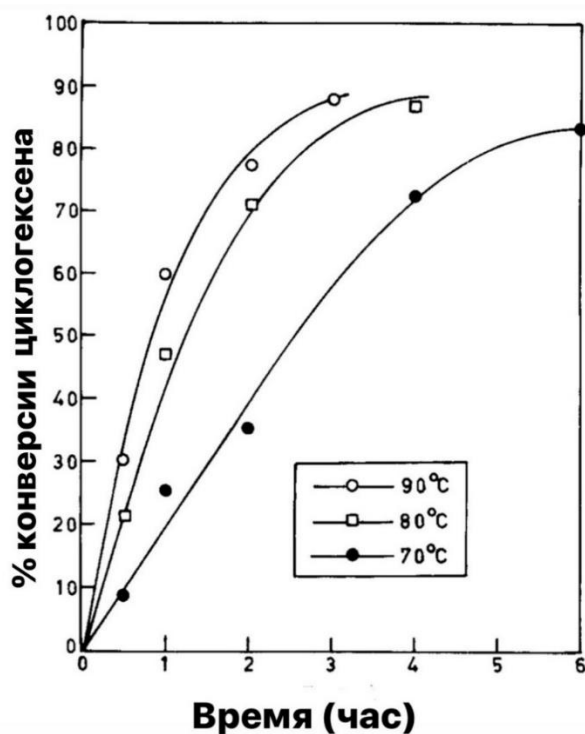


Рисунок 7- График влияния температуры на реакцию этерификации уксусной кислоты с циклогексеном при катализаторе амберлист-15

При увеличении температуры с 70 до 90°C скорость реакции повысилась, но не повлияло на селективность образования сложного эфира. Значение константы расхода циклогексена при 70,80 и 90°C, соответственно, равны $6,14 \cdot 10^{-6}$, $1,31 \cdot 10^{-5}$ и $2,59 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кмоль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Энергия активации реакции этерификации составляет 16,9 ккал/моль. Если повышать температуру выше 100°C будет понижаться селективность реакции и будет протекать побочная реакция с образованием димером циклогексена [19], [22].

1.4.6 Влияние мольного соотношения

В таблице 2 указаны коэффициенты распределения реагентов и продукта в катализируемой ионообменной смолой этерификации уксусной кислоты циклогексеном.

Таблица 2 – Коэффициенты распределения реагентов и продукта в катализируемой ионообменной смолой этерификации уксусной кислоты циклогексеном

Компонент	Коэффициент распределения
Циклогексен	1,65
Уксусная кислота	0,90
Циклогексилацетат	1,28

Мольное соотношение уксусная кислота: циклогексен было в пределах от 1:1 до 5:1 для оценки влияния мольного соотношения на селективность реакции. При 90°C селективность снизилась с 100% до 98%, так как мольное соотношение уменьшилось до 1:1 при том уровне конверсии циклогексена – 80% [25], [27].

1.5 Патентный поиск

При разработке получения циклогексилацетата был произведен сбор и анализ технических решений с целью нахождения наиболее эффективных и экономических способов получения циклогексилацетата. Результаты патентного поиска внесены в таблицу 3.

Таблица 3 – Результаты патентного поиска

Предмет поиска (объект исследования)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, дата публикации	Название изобретения. Цель и сущность изобретения.
1	2	3	4
Способ получения циклогексилацетата	Казахстан, KZA430786 МПК:С07С 67/00 С07С 67/04	Аппазов Нурбол Орынбасарулы, Суербаев Хаким Абдрахимулы, Джиембаев Булат Жазкенович, Тулепова Акнур Калдыбековна, Сыздыкбаев Марат Изимханович, Сейтова Айгерим Аязбаевна. Подача заявки: 02.03.2015 Дата публикации: 25.12.2015	Изобретение «Способ получения циклогексилацетата» относится к области органического синтеза и может найти применение для получения циклогексилацетата, который находит практическое применение в качестве пищевого ароматизатора и растворителя. Способ заключается во взаимодействии уксусной кислоты с циклогексанолом в молярных соотношениях 1:0,7-1,1 в условиях микроволнового облучения мощностью 100-900 Вт в присутствии серной кислоты (0,5-1,5% от общей массы реагирующих веществ) в течение 9-11 мин.[11]

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4
Способ получения циклогексилацетата	США, №5254721 US08/000 597	Mitsui Toatsu Chemicals Inc, США. Дата заявки: 05.01.1993 Дата публикации: 19.10.1993	Циклогексилацетат получают взаимодействием уксусной кислоты с циклогексеном в присутствии гетерополикислоты, состоящей в основном из оксидов вольфрама в качестве катализатора. Гетерополикислота может содержать кристаллизационную воду. Циклогексилацетат может быть получен с высокой селективностью и высокой конверсией. Катализатор эффективен даже при низкой температуре и стабилен даже при высокой.[12]
Способ получения алкилацетатов	СССР, SU 602493 МПК: C07C 69/14	Ордена трудового красного знамени институт нефтехимических процессов академика Ю.Г Мамедалиева, Номер заявки: 2347509 Дата публикации: 12.04.1976	Изобретение относится к усовершенствованному способу получения сложных эфиров уксусной кислоты и предельных одноатомных спиртов. Известны способы получения алкилацетатов этерификацией уксусной кислоты с соответствующими предельными спиртами в присутствии катализаторов при повышенных температурах.

Рассмотрение патентной документации позволяет сделать вывод о том, что изучение реакции этерификации уксусной кислоты и циклогексена играет важную роль в современной химической технологии, так как циклогексилацетат находит большое применение от применения его в получение капролактама, до применения его в качестве растворителя.

Вывод к разделу 1:

В 1 разделе проанализированы литературные источники, содержащие информацию по применению циклогексилацетата, механизма реакции, катализаторов процесса и влиянию температуры, а также мольного соотношения на скорость реакции.

Циклогексилацетат находит широкое применение в промышленности, помимо его участия в получении капролактама. Например, циклогексилацетат используется в качестве красителя или растворителя.

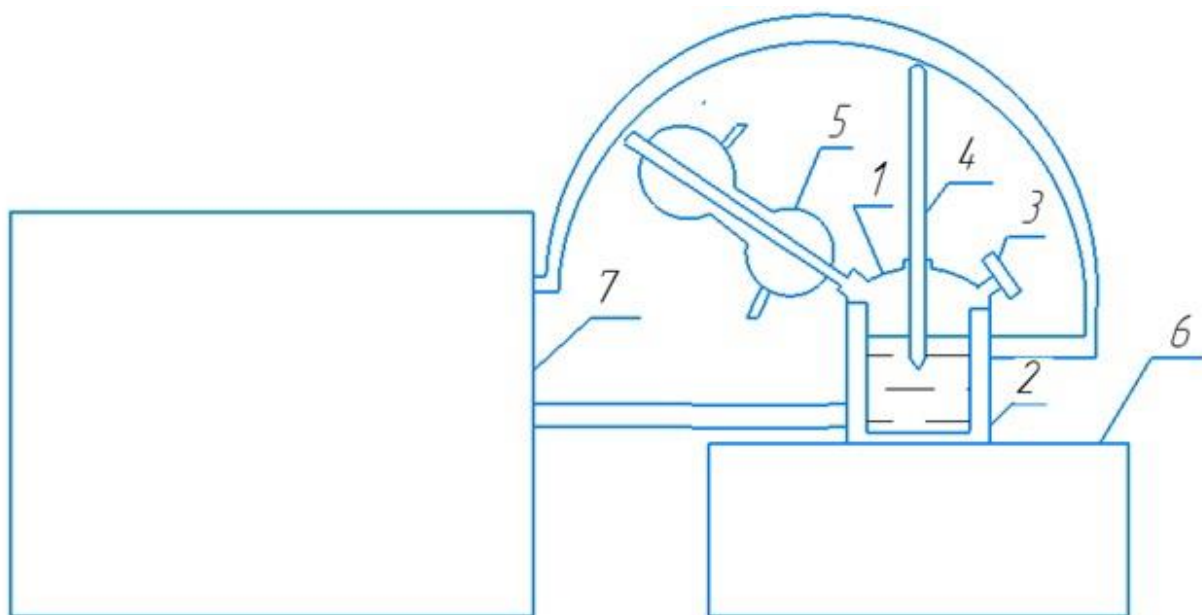
Данная реакция является равновесной и экзотермической, катализаторами процесса применяются ионообменные смолы.

Также в литературном обзоре указано, что при повышении температуры увеличивается скорость реакции и как влияет мольное соотношение на конверсию циклогексена.

2 Экспериментальная часть

2.1 Описание экспериментальной установки

На рисунке 8 изображена схема лабораторной установки для получения сложного эфира с применением катализатора СТ-275.



1-стеклянный реактор; 2-рубашка;3-горловина для отбора пробы; 4-термометр; 5-холодильник Либиха; 6-электромагнитная плитка с магнитной мешалкой;7-термостат.

Рисунок 8-Лабораторная установка

Реакционная смесь загружается в стеклянный реактор 1, который оснащен рубашкой 2, в которой циркулирует вода из термостата 7 для нагрева смеси. Из горловины для отбора пробы 3 происходит отбор пробы для определения концентрации уксусной кислоты в данный момент времени, термометр 4 предназначен для определения температуры реакционной смеси. Холодильник Либиха 5 служит для конденсации паров и возврата конденсата в колбу, по его внутренней трубке движутся пары жидкости, а во внешней трубке циркулирует обратная вода. Электромагнитная плитка с магнитной

мешалкой 6 предназначена для равномерного перемешивания реакционной смеси вблизи катализатора.

2.2 Методика проведения эксперимента

Перед началом эксперимента уксусную кислоту, циклогексен, ортоксилол и катализатор по отдельности взвешивают и далее смешивают в одной колбе. Затем собирают лабораторную установку: к реактору 1 подключают термометр 4, холодильник Либиха 5, термостат 7. Далее в реактор 1 загружается реакционная смесь и включается термостат 7. Электромагнитная мешалка 6, настраивается с такой скоростью, чтобы раствор вблизи катализатора перемешивался активно. Временем начала реакции считается время, при котором достигнута заданная температура.

Спустя 30 минут после начала реакции выключается электромагнитная плитка, осуществляется отбор пробы и фиксируется температура при которой произошел отбор, далее заново включается электромагнитная плитка и продолжается опыт. Затем проба отбирается каждые полчаса.

Каждую навеску взвешивают, далее приливают 10 мл дистиллированной воды и 2-3 капли фенолфталеина. После титруют раствором NaOH 0,1N. до появления розовой окраски раствора.

2.3 Изучение протекание реакции этерификации при разных мольных соотношениях

2.3.1 Загрузка исходных компонентов и проведение опытов

В эксперименте использовался в качестве катализатора сульфокатионитный катализатор СТ-275. Начальные загрузки для каждого опыта и условия проведения опытов указаны в таблице 4.

Таблица 4 – навески и начальные загрузки каждого опыта

№ опыта	$m_{\text{уксусной кислоты, Г}}$	$m_{\text{циклогексена, Г}}$	$m_{\text{ортоксилола, Г}}$	$m_{\text{катализатора, Г}}$	$T, ^\circ\text{C}$
1	2	3	4	5	6
Опыт №1	18,94	4,03	52,84	2,8678	84,4±0,1
Опыт №2	18,67	8,06	49,83	2,8678	84,4±0,1
Опыт №3	19,53	15,80	41,28	3,5077	84,4±0,1
Опыт №4	18,04	21,07	38,38	3,5077	84,4±0,1

В стеклянный реактор добавляют магнит, катализатор и исходную смесь. Далее реактор ставят на магнитную мешалку, вставляют в него термометр и оборотный холодильник. После включают термостат и фиксируют температуру, когда температура достигает 84,4°C производится отбор пробы. Результаты отбора проб указаны в таблице 5.

Таблица 5 -Результаты проведения опыта№1

t, мин	m пустой колбы, г	m колбы с пробой ,г	m пробы, г	V NaOH, мл
0	39,0830	39,5397	0,4567	19,6
30	40,1837	40,7260	0,5423	22,95
60	38,1779	38,6907	0,5128	20,75
90	39,0811	39,5300	0,4489	18,13
120	40,1819	40,6332	0,4513	18,00
150	38,1766	38,7603	0,5837	22,6
180	40,1832	40,6156	0,4364	16,8
210	38,1764	38,6231	0,4467	16,9
240	40,1813	40,5698	0,3885	14,8

Каждые 30 минут производится отбор пробы и фиксируется температура при которой эта проба взята. Далее пробу разбавляют 10 мл дистиллированной воды и титруют раствором NaOH 0,1н.

Опыты проводились в интервале 240-360 минут.

2.3.2. Обработка экспериментальных данных, расчет концентрации уксусной кислоты моль/л

Для нахождения молярной концентрации уксусной кислоты в каждый момент времени необходимо определить количество вещества в данный момент, его можно определить по массовой концентрации кислоты в каждый момент времени, и соотнести к общему объему смеси.

2.3.2.1 Определение объема смеси:

Определение объема смеси по формулам (8) и (9):

$$V_{\text{смеси}} = V_{\text{циклогексена}} + V_{\text{уксусной кислоты}} + V_{\text{ортоксилола}} \quad (8)$$

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (9)$$

где m – масса соответствующего компонента, г;

ρ – плотность соответствующего компонента, г/м³.

Методом экстраполяции определена плотность для циклогексена при 84,4°C $\rho_{\text{циклогексена}} = 0,750$ г/м³ [4].

Методом интерполяции определена плотность уксусной кислоты при 84,4°C $\rho_{\text{уксусной кислоты}} = 0,977$ г/м³ [4].

Методом интерполяции определена плотность ортоксилола при 84,4°C $\rho_{\text{ортоксилон}} = 0,826$ г/м³ [4].

Подставляем значения в формулу (9):

$$V_{\text{циклогексена}} = \frac{4,03\text{г}}{0,750\text{г/м}^3} = 0,00537\text{л}$$

$$V_{\text{уксусной кислоты}} = \frac{18,94}{0,977\text{ г/м}^3} = 0,01939\text{л}$$

$$V_{\text{ортоксилон}} = \frac{52,84}{0,826\text{ г/м}^3} = 0,06397\text{л}$$

Подставляем в формулу (8) значения:

$$V_{\text{смеси}} = 0,00537 + 0,01939 + 0,06397 = 0,08873\text{ л}$$

2.3.2.2 Определение концентрации уксусной кислоты в %масс.

Массовая концентрация уксусной кислоты производится по формуле (10):

$$C_{\text{ук.к}} = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot \frac{V_{\text{NaOH}}}{1000} \cdot \text{MM}_{\text{ук.к}}}{m_{\text{пробы}}} \cdot 100\%, \quad (10)$$

где $C(\text{NaOH})$ – концентрация NaOH= 0.093762 Н;

V_{NaOH} – объем раствора NaOH пошедший на титрование, мл;

$\text{MM}_{(\text{ук.к})}$ – молярная масса уксусной кислоты = 60,052 г/моль;

$m_{\text{пробы}}$ – масса пробы, г.

Вставляем в формулу (10) наши значения для каждой пробы:

$$C_{\text{ук.к0}} = \frac{0,093762 \cdot \frac{19,6}{1000} \cdot 60,052}{0,4567} \cdot 100\% = 24,1646 \% \text{ масс.}$$

$$C_{\text{ук.к1}} = \frac{0,093762 \cdot \frac{22,95}{1000} \cdot 60,052}{0,5423} \cdot 100\% = 23,8285 \% \text{ масс.}$$

$$C_{\text{ук.к2}} = \frac{0,093762 \cdot \frac{20,75}{1000} \cdot 60,052}{0,5128} \cdot 100\% = 22,7837 \% \text{ масс.}$$

Последующие $C_{\text{ук.к}}$ рассчитаны по формуле (10) и внесены в таблицу 6.

2.3.2.3 Определение $n_{\text{ук.к}}$ в реакционной смеси в данный момент времени, моль

Количества уксусной кислоты находится по формуле (11):

$$n_{\text{ук.к}} = \frac{C_{\text{ук.к}} \cdot m_{\text{смеси}}}{100 \cdot \text{MM}_{\text{ук.к}}}, \quad (11)$$

где $C_{\text{ук.к}}$ -массовая концентрация уксусной кислоты в каждый момент времени, %масс.;

$m_{\text{смеси}}$ - масса смеси, г.

$m_{\text{смеси}}$ находится по формуле (12):

$$m_{\text{смеси}} = m_{\text{ук.к}} + m_{\text{ц-ен}} + m_{\text{орто-л}} \quad (12)$$

$$m_{\text{смеси}} = 18,94 + 4,03 + 52,84 = 75,81 \text{ г}$$

$n_{\text{ук.к исх}}$ находится по формуле(13):

$$n_{\text{ук.к исх}} = \frac{m_{\text{ук.к}}}{MM_{\text{ук.к}}} \quad (13)$$
$$n_{\text{ук.к исх}} = \frac{18,94}{60,052} = 0,3154 \text{ моль}$$

Подставляем значения в формулу (11):

$$n_{\text{ук.к0}} = \frac{24,1646 \cdot 75,81}{100 \cdot 60,052} = 0,3051 \text{ моль}$$
$$n_{\text{ук.к1}} = \frac{23,8285 \cdot 75,81}{100 \cdot 60,052} = 0,3008 \text{ моль}$$
$$n_{\text{ук.к2}} = \frac{22,7837 \cdot 75,81}{100 \cdot 60,052} = 0,2876 \text{ моль}$$

Последующие $n_{\text{ук.к}}$ рассчитаны по формулу(11) и приведены в таблице 6.

2.3.2.4 Определение $C_{\text{ук.к}}$, моль/л:

Концентрация концентрации уксусной кислоты находится по формуле(14):

$$C_{\text{ук.к}} = \frac{n_{\text{ук.к}}}{V_{\text{смеси}}} \quad (14)$$

Подставляем в уравнение (14) значения:

$$C_{\text{ук.к исх}} = \frac{0,3154 \text{ моль}}{0,08873 \text{ л}} = 3,5546 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$
$$C_{\text{ук.к0}} = \frac{0,3051 \text{ моль}}{0,08873 \text{ л}} = 3,4385 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$
$$C_{\text{ук.к1}} = \frac{0,3008 \text{ моль}}{0,08873 \text{ л}} = 3,3901 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$
$$C_{\text{ук.к2}} = \frac{0,2876 \text{ моль}}{0,08873 \text{ л}} = 3,2413 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Последующие $C_{\text{ук.к}}$ рассчитаны по формуле (14) и приведены в таблице 6.

2.3.3 Определение $C_{\text{циклогексена}}$, МОЛЬ/Л

2.3.3.1 Определение $n_{\text{ук.к прореагировавшей}}$, МОЛЬ:

Количество непрореагировавшей уксусной кислоты находится по формуле (15):

$$\Delta n_{\text{ук.к прореагировавшей}} = n_{\text{ук.к исх}} - n_{\text{ук.к текущей}} \quad (15)$$

Подставляем значения в формулу (15):

$$\Delta n_{\text{ук.к прореагировавшей}0} = 0,3154 - 0,3051 = 0,0103 \text{ моль}$$

$$\Delta n_{\text{ук.к прореагировавшей}1} = 0,3154 - 0,3008 = 0,0146 \text{ моль}$$

$$\Delta n_{\text{ук.к прореагировавшей}2} = 0,3154 - 0,2876 = 0,0278 \text{ моль}$$

Последующие $\Delta n_{\text{ук.к}}$ рассчитаны по формулу (15) и приведены в таблице 6.

2.3.3.2 Определение $n_{\text{циклогексена}}$, МОЛЬ:

Определение количества исходного циклогексена находят по формуле (16):

$$n_{\text{ц-ен исх}} = \frac{m_{\text{ц-ен}}}{MM_{\text{ц-ен}}} \quad (16)$$

$$n_{\text{ц-ен исх}} = \frac{4,03}{82,146} = 0,0491 \text{ моль}$$

Определение количества молей циклогексена в каждый момент времени определяется по формуле (17):

$$n_{\text{ц-ен}} = n_{\text{ц-ен исх}} - n_{\text{ц-ен прореагировавшей}} \quad (17)$$

Так как циклогексен и уксусная кислота вступают в реакцию 1:1, то количество прореагировавшего циклогексена будет равно количеству прореагировавшей уксусной кислоты, отсюда следует:

$$n_{\text{ц-ен}} = n_{\text{ц-ен исх}} - n_{\text{ук.к прореагировавшей}} \quad (18)$$

Подставляем значения в формулу (18):

$$n_{\text{ц-ен}0} = 0,0491 - 0,0103 = 0,0388 \text{ моль}$$

$$n_{\text{ц-ен}1} = 0,0491 - 0,0146 = 0,0345 \text{ моль}$$

$$n_{\text{ц-ен}2} = 0,0491 - 0,0278 = 0,0213 \text{ моль}$$

Последующие $n_{\text{ц-ен}}$ рассчитаны по формулу (18) и приведены в таблице 6.

2.3.3.3 Определение $C_{\text{ц-ена}}$, моль/л

Концентрация циклогексена определяется по формуле (19):

$$C_{\text{ц-ена}} = \frac{n_{\text{циклогексена}}}{V_{\text{смеси}}} \quad (19)$$

Подставляем в формулу (19) значения:

$$C_{\text{ц-ена исх}} = \frac{0,0491 \text{ моль}}{0,08873 \text{ л}} = 0,5534 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$C_{\text{ц-ена}0} = \frac{0,0388 \text{ моль}}{0,08873 \text{ л}} = 0,4373 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$C_{\text{ц-ена}1} = \frac{0,0345 \text{ моль}}{0,08873 \text{ л}} = 0,3888 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$C_{\text{ц-ена}2} = \frac{0,0213 \text{ моль}}{0,08873 \text{ л}} = 0,2401 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Последующие $C_{ц-ен}$ рассчитаны по формулу (19) и приведены в таблице 6.

Все данные вносим в таблицу 6.

Таблица 6-Результаты вычислений опыта №1

Время, мин	$C_{ук.к.}$, %масс.	$n_{ук.к.}$, МОЛЬ	$C_{ук.к.}$, МОЛЬ/Л	$\Delta n_{ук.к.}$, МОЛЬ	$n_{ц-ен}$, МОЛЬ	$C_{ц-ен}$, МОЛЬ/Л
0	24,16	0,3051	3,4385	0,0103	0,0388	0,4373
30	23,83	0,3008	3,3901	0,0146	0,0345	0,3888
60	22,78	0,2876	3,2413	0,0278	0,0213	0,2401
90	22,74	0,2871	3,2357	0,0283	0,0208	0,2344
120	22,46	0,2835	3,1951	0,0319	0,0172	0,1938
150	21,80	0,2752	3,1015	0,0402	0,0089	0,1000
180	21,68	0,2736	3,0835	0,0418	0,0073	0,0823
210	21,30	0,2689	3,0305	0,0465	0,0026	0,0293
240	21,45	0,2708	3,0520	0,0446	0,0045	0,0507

На рисунках 9 и 10 изображены графики зависимости концентрации уксусной кислоты и циклогексена от времени.

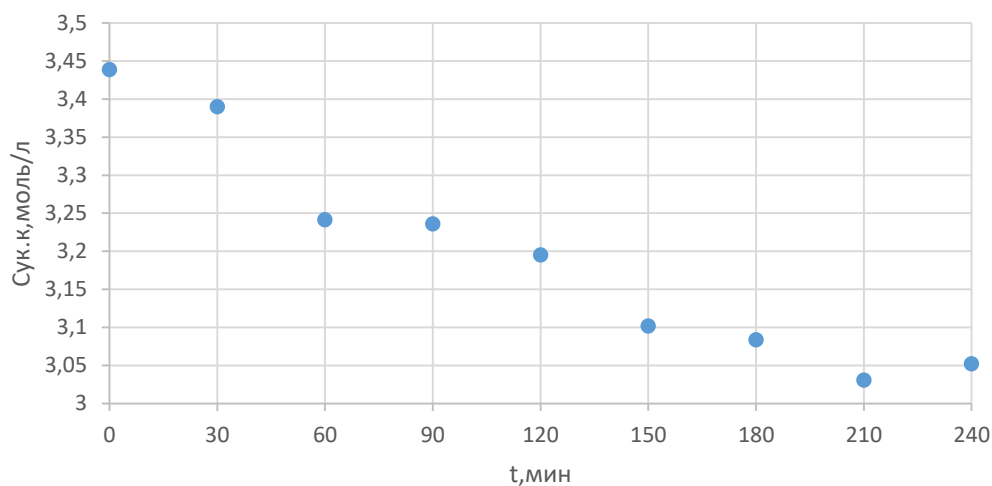


Рисунок 9 –Зависимость $C_{ук.к.}$ от t

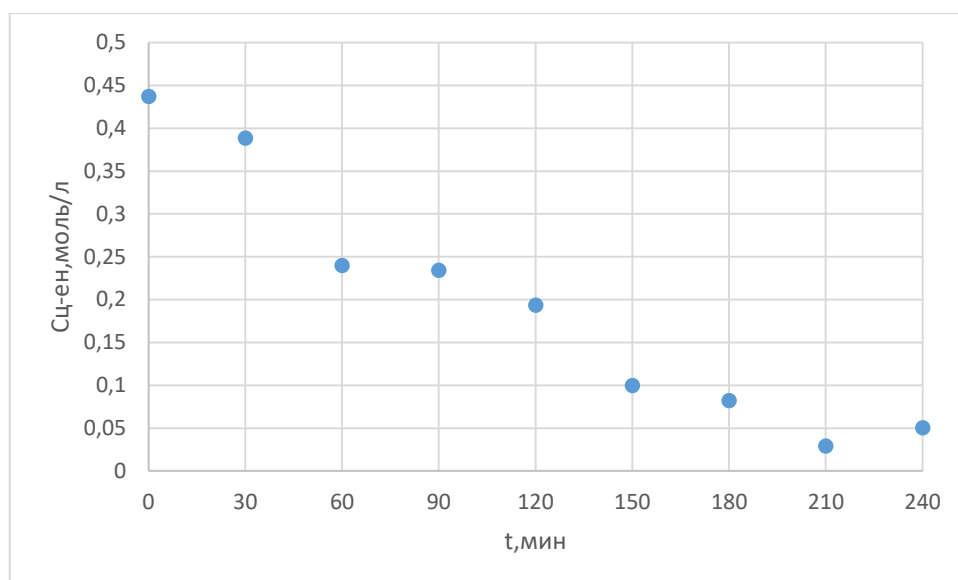


Рисунок 10 –Зависимость $C_{ц-ен}$ от t

В дальнейших опытах рассматривалось разное мольное соотношение уксусная кислота: циклогексен и как оно влияет на константу скорости реакции.

Каждый последующий опыт проводился в тех же условиях, что указаны выше.

Экспериментальные результаты опытов №2-4 указаны в таблицах 7-9.

Таблица 7-Результаты вычислений опыта №2

Время, мин	$C_{ук.к.}$, %масс.	$n_{ук.к.}$, моль	$C_{ук.к.}$, моль/л	$\Delta n_{ук.к.}$, моль	$n_{ц-ен}$, моль	$C_{ц-ен}$, моль/л
0	24,11	0,3074	3,4084	0,0116	0,0865	0,9591
30	23,99	0,3058	3,3906	0,0132	0,0849	0,9413
60	22,63	0,2885	3,1988	0,0305	0,0696	0,7495
90	22,79	0,2905	3,2210	0,0285	0,0676	0,7717
120	22,62	0,2884	3,1977	0,0306	0,0675	0,7484
150	21,65	0,2760	3,0602	0,0430	0,0551	0,6109
180	21,70	0,2767	3,0680	0,0423	0,0558	0,6187
210	21,40	0,2728	3,0247	0,0462	0,0519	0,5754
240	21,36	0,2723	3,0192	0,0467	0,0514	0,5699
270	20,80	0,2652	2,9405	0,0538	0,0443	0,4912
300	20,59	0,2625	2,9105	0,0565	0,0416	0,4612
330	19,98	0,2547	2,8240	0,0643	0,0338	0,3748
360	19,91	0,2538	2,8141	0,0652	0,0329	0,3648

Таблица 8-Результаты вычислений опыта №3

Время, мин	С _{ук.к.} , %масс.	п _{ук.к.} , МОЛЬ	С _{ук.к.} , МОЛЬ/Л	Δп _{ук.к.} , МОЛЬ	п _{ц-ен.} , МОЛЬ	С _{ц-ен.} , МОЛЬ/Л
0	24,12	0,3077	3,3798	0,0175	0,1748	1,9200
30	20,32	0,2592	2,8471	0,0660	0,1263	1,3873
60	18,24	0,2327	2,5560	0,0925	0,0998	1,0962
90	16,58	0,2115	2,3232	0,1137	0,0786	0,8634
120	15,43	0,1968	2,1617	0,1284	0,0639	0,7019
150	14,69	0,1874	2,0584	0,1378	0,0545	0,5986
180	14,49	0,1849	2,0310	0,1403	0,0520	0,5712
210	14,19	0,1810	1,9881	0,1442	0,0481	0,5283
240	13,87	0,1769	1,9431	0,1483	0,0440	0,4833

Таблица 9 -результаты вычислений опыта №4

Время, мин	С _{ук.к.} , %масс.	п _{ук.к.} , МОЛЬ	С _{ук.к.} , МОЛЬ/Л	Δп _{ук.к.} , МОЛЬ	п _{ц-ен.} , МОЛЬ	С _{ц-ен.} , МОЛЬ/Л
0	22,12	0,2832	3,0544	0,0172	0,2393	2,5809
30	20,04	0,2566	2,7675	0,0438	0,2127	2,2940
60	18,22	0,2333	2,5129	0,0671	0,1894	2,0427
90	17,24	0,2207	2,3803	0,0797	0,1768	1,9068
120	15,39	0,1971	2,1258	0,1033	0,1532	1,6523
150	14,38	0,1841	1,9856	0,1163	0,1402	1,5121
180	13,46	0,1723	1,8583	0,1281	0,1284	1,3848
210	12,66	0,1621	1,7483	0,1383	0,1182	1,2748
240	11,86	0,1519	1,6383	0,1485	0,1080	1,1648
270	11,22	0,1437	1,5498	0,1567	0,0998	1,0764
300	11,14	0,1426	1,5379	0,1578	0,0987	1,0645

В таблицах указаны изменения количества, концентраций исходных веществ при разных мольных соотношениях.

2.4 Определение уравнения константы скорости реакции

Для разработки уравнения скорости реакции необходимо знать механизм протекания реакции, который изображен в пункте 1.3.1.

Общее уравнение скорости реакции (20):

$$\frac{dC_{\text{циклогексена}}}{d\tau} = k \cdot C_{\text{катализатора}} \cdot C_{\text{уксусной кислоты}} \quad (20)$$

Данное уравнение будет соответствовать скорости реакции, в том случае, когда лимитирующей является 1 стадия. Проинтегрируем это дифференциальное уравнение, для этого нужно 2 независимых переменных - $C_{\text{уксусной кислоты}}$. Получаем следующие уравнения (21-27):

$$- \frac{dC_{\text{ук.к}}}{d\tau} = k \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{уксусной кислоты}} \quad (21)$$

$$\frac{dC_{\text{ук.к}}}{C_{\text{у.к}}} = k \cdot C_{\text{кат}} \cdot d\tau \quad (22)$$

$$- \int \frac{dC_{\text{ук.к}}}{C_{\text{у.к}}} = \int k \cdot C_{\text{кат}} \cdot d\tau \quad (23)$$

$$-\ln C_{\text{кат}} = k \cdot C_{\text{кат}} \cdot \tau + \text{const} \quad (24)$$

$$\text{const} = -C_{\text{ук.к}}^0 \quad (25)$$

$$\frac{\ln C_{\text{ук.к}}^0}{C_{\text{у.к.к}}} = k \cdot C_{\text{кат}} \cdot \tau \quad (26)$$

$$C_{\text{ук.к}} = \frac{\ln C_{\text{ук.к}}^0}{e^{\ln C_{\text{кат}} \times \tau}} = C_{\text{ук.к}}^0 \cdot e^{-k \cdot C_{\text{кат}} \cdot \tau} \quad (27)$$

Адекватность данного уравнения проверяют методом линеаризации. Чтобы проверить адекватность строят график зависимости $\ln \frac{C_{\text{ук.к}}^0}{C_{\text{ук.к}}}$ от τ , для этого рассчитывают значения $\ln \frac{C_{\text{ук.к}}^0}{C_{\text{ук.к}}}$.

Если данное уравнение оказывается неадекватным, то есть не удается построить прямую, то лимитирующей принимают 2 стадию. Тогда уравнение скорости реакции имеет вид (28):

$$r = \frac{dC_{\text{циклогексилацетат}}}{d\tau} = - \frac{dC_{\text{циклогексен}}}{d\tau} = k \cdot C_{\text{циклогексен}} \cdot C_{\text{уксусной кислоты}} \quad (28)$$

Если его проинтегрировать, то в конечном виде это уравнение будет иметь следующий вид (29):

$$\frac{1}{(C_{ц-ен0} - C_{ук.к0})} \cdot \ln \frac{((C_{ц-ен0} - C_{ук.к0}) + C_{ук.к}) \cdot C_{ук.к0}}{C_{ук.к} \cdot C_{ц-ен0}} = k \cdot \text{Скат} \cdot \tau \quad (29)$$

Принимают что левая часть уравнения-это Y, а X принимают за время и строят график зависимости, чтобы проверить уравнение на адекватность этого уравнения, если получается построить прямую, то уравнение адекватно.

2.4.1 Проверка адекватности уравнений

В первую очередь, рассмотрен вариант, когда лимитирующей является первая стадия, и уравнение скорости реакции имеет вид (21), тогда находим $\ln \frac{C_{ук.к}^0}{C_{ук.к}}$ и вносим в таблицу 10, далее строят график зависимости и проверяют методом линеаризации.

Таблица 10- Зависимость $\ln \frac{C_{ук.к}^0}{C_{ук.к}}$ от τ

τ	$\ln \frac{C_{ук.к}^0}{C_{ук.к}}$
0	0
30	0,0142
60	0,0591
90	0,0608
120	0,0734
150	0,1032
180	0,1090
210	0,1263
240	0,1193

На рисунке 11 изображен график зависимости $\ln \frac{C_{ук.к}^0}{C_{ук.к}}$ от τ , на нем видно, что не получается построить прямую.

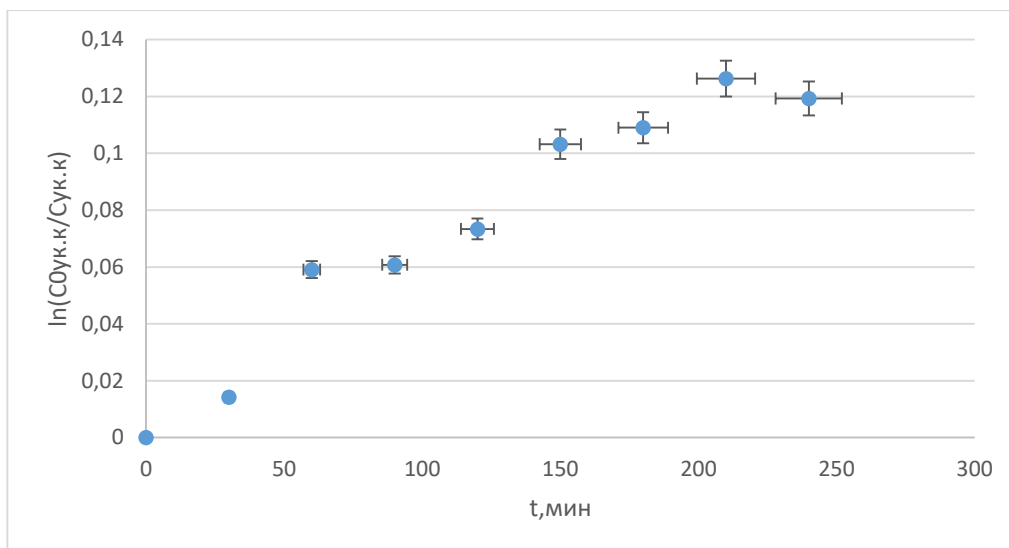


Рисунок 11- Зависимость $\ln \frac{C_{ук.к}^0}{C_{ук.к}}$ от τ

Поэтому рассматриваем вариант лимитирующей оказывается 2 стадия. Тогда уравнение скорости реакции (28), а за Y принимают уравнение (29) и вносим данные в таблицу 11.

Таблица 11- Зависимость X от Y

X это t	Y
0	0
30	0,0344
60	0,1801
90	0,1874
120	0,2465
150	0,4563
180	0,5202
210	0,8586
240	0,6776

График зависимости изображен на рисунке 12. Проанализировав графики видно, что метод линеаризации выполняется во втором варианте.

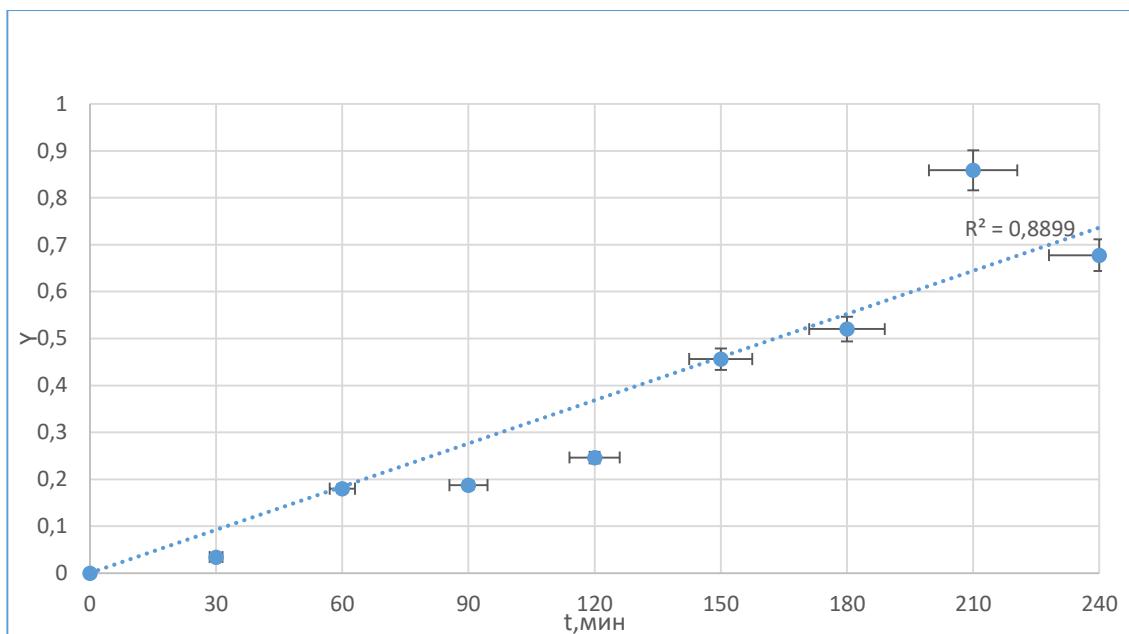


Рисунок 12- график зависимости Y от t

Далее рассчитывают константу скорости линейным методом наименьших квадратов и вносятся в таблицу 12.

Формула нахождения экспериментальной константы скорости:

$$k = \frac{B}{C_{kat}} \quad (30)$$

где B - константа вычисляется из уравнения $y = Bx$;

Расчет коэффициента B:

$$B = \frac{\sum(x_i y_i)}{\sum x_i^2} \quad (31)$$

Таблица 12-Расчет значений для коэффициента B

x_i	y_i	$x_i y_i$	x_i^2
0	0	0	0
30	0,0344	1,032	900
60	0,1801	10,806	3600
90	0,1874	16,866	8100
120	0,2465	29,58	14400
150	0,4563	68,445	22500

Продолжение таблицы 12

x_i	y_i	$x_i y_i$	x_i^2
180	0,5202	109,242	44100
210	0,8586	206,064	57600
240	0,6776	203,28	90000
Σ	-	645,315	241200

Для расчета коэффициента В берутся все значения и подставляются в формулу (31):

$$B = \frac{645,315}{241200} = 0,00268 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$$

Коэффициенты В для следующих опытов рассчитаны аналогично.

2.4.2 Нахождение константы скорости реакции

2.4.2.1 Определение концентрации катализатора

Определяют концентрацию катализатора по формуле (32):

$$C_{kat} = \frac{n_{SO_3H}}{V_{смеси}} \quad (32)$$

где n_{SO_3H} - количество сульфогрупп, моль;

Масса катализатора 2,8678 г. Полная статическая обменная емкость макропористого сульфокатионита составляет 5,3 мг-экв NaOH/г.

Следовательно, каждый грамм катализатора содержит 5,3 ммоль SO_3H , на каждую SO_3H группу надо одну молекулу NaOH, на 2,8678 грамма необходимо 15,20 ммоль SO_3H . Подставив данные в уравнение (32) получается:

$$C_{kat} = \frac{15,20 \cdot 10^{-3}}{0,08868} = 0,1714 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

С помощью данных по концентрации катализатора ведется расчет констант скорости реакции.

2.4.4.2 Определение константы скорости реакции

Определяют константу скорости реакции по формуле (33):

$$k = \frac{B}{C_{kat}} \quad (33)$$

$$k = \frac{0,00268}{0,1714} = 0,01561 \frac{\text{л}^2}{\text{г} \cdot \text{мин}}$$

Результаты вычисления константы скорости для разных опытов представлены в таблице 13.

Таблица 13 - константы скорости для опытов №1-4

№ опыта	С _{ук.к} исх, моль/л	С _{ц-ен} исх, моль/л	Мольное соотношение ук.к:ц-ен	k
1	3,555	0,553	6,43:1	0,01561
2	3,5370	1,0888	3,17:1	0,004900
3	3,5721	2,1123	1,69:1	0,013002
4	3,3856	2,8907	1,17:1	0,006596

По результатам из таблицы 13 можно сделать вывод, что мольное соотношение не влияет на константу скорости.

2.5 Зависимость константы скорости от температуры

В лабораторных условиях были проведены эксперименты, в которых температура реакции менялась в пределах $73,5 \pm 0,1 - 84 \pm 0,1$ °С.

Результаты расчета констант скоростей реакции при разных температурах по выше указанным формулам показаны в таблице 14.

Таблица 14- Константы скорости при разных температурах

t, °C	k
73,5	0,00113
80	0,00232
84	0,00660

Анализируя, можно сделать вывод о том, что увеличение температуры реакции этерификации значительно влияет на скорость реакции. Для наглядности этого влияния было проведено 3 опыта с одинаковым мольным соотношением и постоянной массой катализатора. Полученные данные, рассчитанные по формулам выше, внесены в таблицу 15.

Таблица 15-Данные экспериментов

Номер опыта	Состав смеси, г			t, °C	k, л/моль·мин	ln(k)
	Уксусная кислота	Циклогексен	Циклогексил-ацетат			
1	18,69	22,10	38,63	73,5	0,00113	-6,645
2	17,16	20,29	35,47	80	0,00232	-6,066
3	15,80	19,53	41,28	84	0,00660	-5,021

По данным таблицы 15 строим графики зависимости константы скорости от температуры и зависимости константы скорости от температуры в координатах Аррениуса, т.е. $\ln(k)$ от $1/T$, показанные на рисунках 13 и 14.

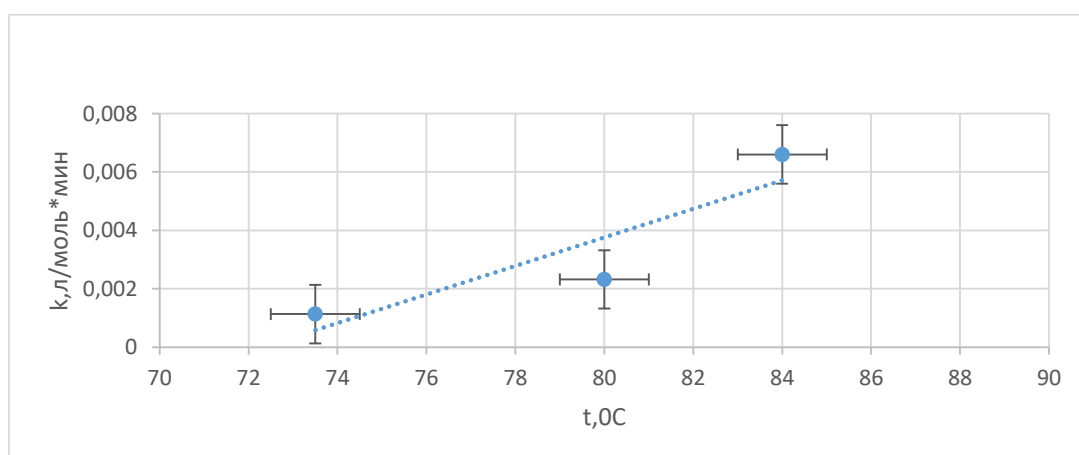


Рисунок 13-Экспоненциальная зависимость константы скорости от температуры

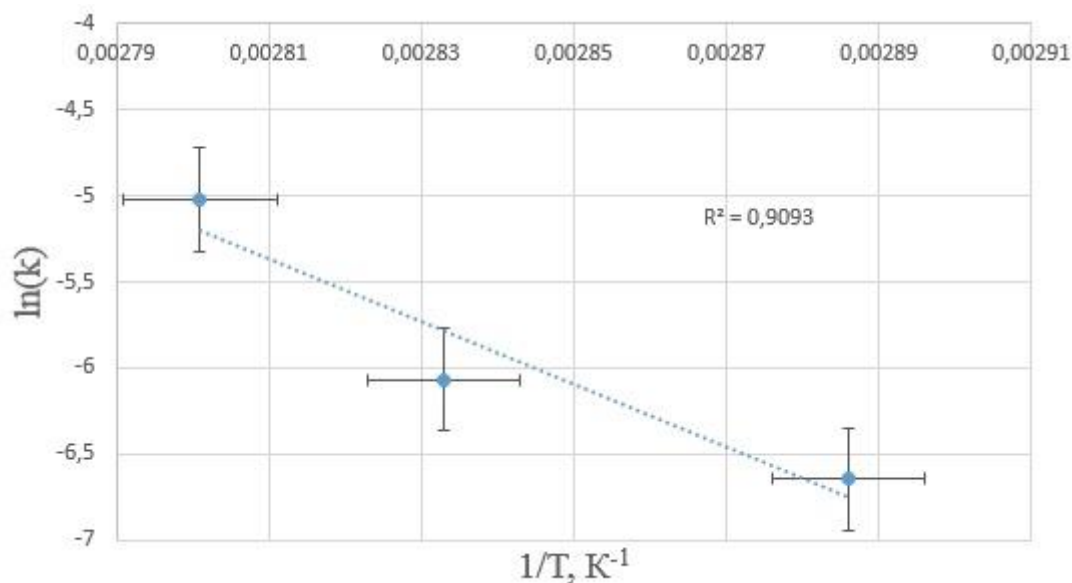


Рисунок 14- Зависимость константы скорости от температуры в координатах Аррениуса

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

2.5.1 Расчет активационных параметров

Уравнение Аррениуса, описывающие активационных параметры протекания реакции имеет вид, показанные в формуле (34)

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (34)$$

Для расчета активационных параметров методом ННК необходимо преобразовать уравнение (34) в формулу (35)

$$y = e^{(A + \frac{B}{x+273})} \quad (35)$$

Из уравнения (35) находим коэффициенты А и В.

$$A = 5,09676318E + 01$$

$$B = -2,00440865E + 04$$

Коэффициент В находим по формуле (36)

$$B = -\frac{E_a}{R} \quad (36)$$

Энергия активации находится по формуле (37):

$$E_a = -R \cdot B \quad (37)$$

По формуле (37) рассчитываем энергию активации с нашими значениями:

$$E_a = -8,314 \cdot (-2,00440865 \cdot 10^4) = 16646,54 \text{ Дж/моль}$$

Зная значение энергии активации и предэкспоненциального множителя можно найти значение константы скорости при любой температуре.

2.6 Обсуждение результатов

Опыт 1 и 2 проводились с одной и той же навеской катализатора, а опыты 3 и 4 также проводились с одной и той же навеской катализатора. В опыте 1 и 3 использовался свежий катализатор, а в 2 и 4 использовался повторно и наблюдается, что константы скорости не сильно отличаются от разного мольного соотношения, но отличаются из-за активности катализатора. Можно выдвинуть предположение, что на константу скорости влияет вода. Она не участвует в реакции, но загружается в составе исходных реагентов и из литературы известно, что она влияет на константу скорости реакции. Со свежим катализатором вода начинает адсорбироваться, при второй загрузке

увеличивается содержание воды в смеси, что сказывается на константе. Требуется провести дополнительные исследования по влиянию воды на константу скорости. На основе опытов выбираем мольное соотношение опыта 3 и ведется расчет материального, теплового балансов и расчет реактора на основе этого опыта.

На рисунке 15 показана хроматограмма опыта 2.

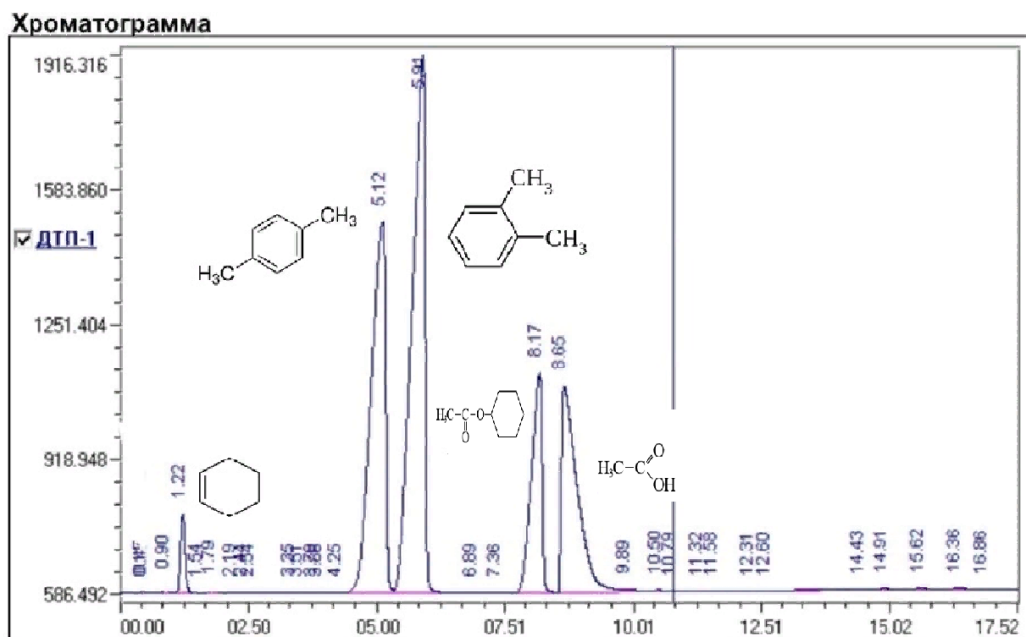


Рисунок 15- Хроматограмма опыта №1

По результатам хроматографического анализа было доказано, что реакция протекает селективно, без образования побочных продуктов. О-ксилол в реакционной смеси был не «чистым», а с п-ксилолом, но это не повлияло на эксперимент, так как п-ксилол является инертным, как и о-ксилол.

3. Расчетная часть

Данные для расчета взяты из данных опыта №3.

3.1 Материальный баланс реакционного узла

Реакция этерификации-непрерывный процесс. Для непрерывного процесса в год выделяется 30 дней на капитальный ремонт. Изначальные данные указаны в таблице 16, а условия и показатели для процесса этерификации из опыта №4 указаны в таблице 17.

Таблица 16- Исходные данные для расчета материального баланса

Производительность установки по циклогексилацетату	G=10000 тыс. т/год=1243,8кг/ч
Количество рабочих дней	b=335 дней =8040ч

Таблица 17- Условия и показатели реакции этерификации

Условия	Показатель
Температура, °С	84,4
Мольное соотношение циклогексен: уксусная кислота	1:1,69
Процентное соотношение циклогексан: циклогексен	70:30
Степень превращения циклогексена, %	77,12

Целевая реакция получения циклогексилацетата изображена на рисунке 17.

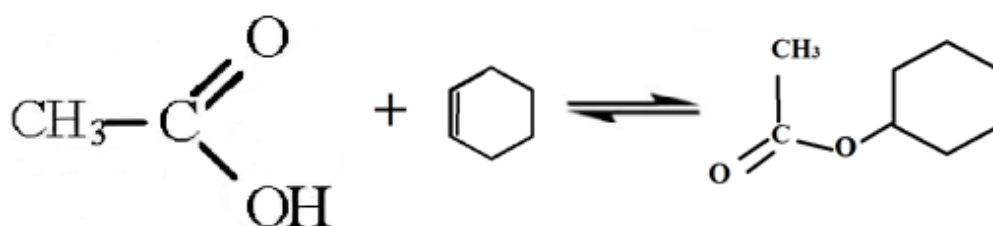


Рисунок 17 – Реакция получения циклогексилацетата

Расчет материального баланса

$$n_{\text{циклогексилацетата}} = \frac{1243,8}{142,198} = 8,75 \text{ моль/ч}$$

$$n_{\text{циклогексена прореагировавшего}} = n_{\text{циклогексилацетата}} = 8,75 \text{ моль/ч}$$

Общее количество молей циклогексена, с учетом степени превращения:

$$n_{\text{циклогексена общее}} = \frac{8,75}{0,7712} = 11,35 \text{ моль/ч}$$

Находим количество непрореагировавшего циклогексена:

$$n_{\text{циклогексена непрореагировавшего}} = 11,35 - 8,75 = 2,6 \text{ моль/ч}$$

Находим массу циклогексена общее:

$$m_{\text{циклогексена общее}} = 11,35 \cdot 82,146 = 932,4 \text{ кг/ч}$$

Находим массу циклогексена непрореагировавшего:

$$m_{\text{циклогексена непрореагировавшего}} = 2,6 \cdot 82,146 = 213,6 \text{ кг/ч}$$

Находим общую массу циклогексена и циклогексана, зная, что, в смеси 30% составляет циклогексен:

$$m_{\text{циклогексен+циклогексан}} = \frac{932,4}{0,3} = 3108 \text{ кг/ч}$$

Находим массу циклогексана:

$$m_{\text{циклогексана}} = 3108 - 932,4 = 2175,6 \text{ кг/ч}$$

Находим количество молей циклогексана:

$$n_{\text{циклогексана}} = \frac{2175,6}{84,146} = 25,86 \text{ моль/ч}$$

Находим количество молей уксусной кислоты:

$$n_{\text{ук.к}} = 1,69 \cdot 11,35 = 19,18 \text{ моль/ч}$$

Находим массу уксусной кислоты:

$$m_{\text{ук.к}} = 19,18 \cdot 60,052 = 1151,9 \text{ кг/ч}$$

Из-за того, что уксусная кислота взята в избытке, прореагировала лишь часть. Тогда количество непрореагировавшей уксусной кислоты равно:

$$n_{\text{ук.к непрореагировавшей}} = 19,18 - 8,75 = 10,43 \text{ моль/ч}$$

Находим массу уксусной кислоты непрореагировавшей:

$$m_{\text{ук.к}} = 10,43 \cdot 60,052 = 626,9 \text{ кг/ч}$$

Данные материального баланса внесены в таблицу 18.

Таблица 18- материальный баланс реакционного узла

Приход	моль/ч	Кг/ч	Расход	моль/ч	Кг/ч
Уксусная кислота	19,18	1151,9	Циклогексил-ацетат	8,75	1243,8
Циклогексен	11,35	932,4	Циклогексан	25,86	2 175,6
Циклогексан	25,86	2 175,6	Циклогексен непрореагировавший	2,6	213,6
			Уксусная кислота непрореагировавшая	10,43	626,9
Всего		4 259,9	Всего		4 259,9

Материальный баланс рассчитан на 1243,8 кг/ч целевого продукта.

3.2 Тепловой баланс реакционного узла

Температура исходных реагентов на входе в реактор -357 К.

Температура продуктов реакции на выходе из реактора -357 К.

Так как процесс получения циклогексилацетата изотермический, то уравнение реакции будет иметь следующий вид (38):

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 \quad (38)$$

где Q_1 -количества тепла, поступившее в реактор;

Q_2 -количество тепла, которое выделилось в ходе реакции;

Q_3 -количество тепла, выходящее из реактора вместе с продуктами реакции;

Q_4 -потери тепла;

Q_5 -количества тепла, необходимое для охлаждения.

Исходные данные для расчета теплового баланса представлены в таблице 19.

Таблица 19- исходные данные для расчета теплового баланса [4], [5]

Тепловой эффект реакции этерефикации	$Q=43,7$ кДж/моль
Удельная массовая теплоемкость уксусной кислоты при 84°C	$C_{\text{уксусной кислоты}}= 2,06$ кДж/(кг·К)

Удельная массовая теплоемкость циклогексена при 84°C	$C_{\text{циклогексена}}=1,71 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$
Удельная массовая теплоемкость циклогексана при 84°C	$C_{\text{циклогексана}}=1,86 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$
Удельная массовая теплоемкость циклогексилацетата при 84°C	$C_{\text{циклогексилацетата}}=1,20 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$

Рассчитаем количество тепла, поступающее на входе в реактор согласно формулам 39-40:

$$Q_1 = \sum Q_j = Q_{\text{ук.к-ты}} + Q_{\text{ц-ен}} + Q_{\text{ц-ан}} \quad (39)$$

$$Q_j = G_j \cdot C_{pj} \cdot T_j \quad (40)$$

Подставляем данные в формулу 40:

$$Q_{\text{ук.к-ты}} = 1151,9 \cdot 2,06 \cdot 357 = 847\,130 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{ц-ен}} = 932,4 \cdot 1,71 \cdot 357 = 569\,202 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{ц-ан}} = 2175,6 \cdot 1,86 \cdot 357 = 1\,444\,641 \text{ кДж/ч}$$

Полученные расчетные данные по формуле 40, подставляем данные в формулу 39:

$$Q_1 = 847\,130 + 569\,202 + 1\,444\,641 = 2\,860\,973 \text{ кДж/ч}$$

Находим теплоту, выделившуюся в ходе реакции:

$$Q_2 = 8,75 \cdot 43,7 = 382 \text{ кДж/ч}$$

Рассчитаем количество тепла на выходе из реактора по формуле 41, а для каждого компонента рассчитаем теплоту по формуле 39:

$$Q_3 = \sum Q_j = Q_{\text{ц-ат}} + Q_{\text{ук.к-ты}} + Q_{\text{ц-ен}} + Q_{\text{ц-ан}} \quad (41)$$

$$Q_{\text{ц-ат}} = 1\,243,8 \cdot 1,20 \cdot 357 = 532\,843 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{ук.к-ты}} = 626,9 \cdot 2,06 \cdot 357 = 461\,034 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{ц-ен}} = 213,6 \cdot 1,71 \cdot 357 = 130\,396 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{ц-ан}} = 2175,6 \cdot 1,86 \cdot 357 = 1\,444\,641 \text{ кДж/ч}$$

Подставляем расчетные значения в формулу 41:

$$Q_3 = 532\,843 + 461\,034 + 130\,396 + 1\,444\,641 = 2\,568\,914 \text{ кДж/ч}$$

Рассчитаем количества тепла, приходящееся на теплопотери, в процентах данное значение приминает значение 3%, по формуле (42):

$$Q_4 = \frac{0,03 \cdot (Q_1 + Q_2)}{1 - 0,03} \quad (42)$$

Подставляем в формулу (42) наши значения:

$$Q_4 = \frac{0,03 \cdot 2\,861\,355}{0,97} = 88\,495 \text{ кДж/ч}$$

Рассчитаем количество тепла, необходимое для охлаждения по формуле (43):

$$Q_5 = Q_{\text{прихода}} - (Q_3 + Q_4) \quad (43)$$

Подставляем значения в формулу (43):

$$Q_5 = 2\,861\,355 - (2\,568\,914 + 88\,495) = 203\,946 \text{ кДж/ч}$$

Получившиеся значения вносим в таблицу 20.

Таблица 20 – Тепловой баланс

Приход	кДж/ч	Расход	кДж/ч
Количество тепла, поступившее в реактор, Q ₁	2 860 973	Количество тепла, выходящее из реактора вместе с продуктами реакции, Q ₃	2 568 914
Количество тепла, выделившийся в ходе реакции, Q ₂	382	Потери тепла, Q ₄	88 495
		Количество тепла, необходимое для охлаждения, Q ₅	203 946
Всего	2 861 355	Всего	2 861 355

Произведем перерасчет теплового баланса в энергетический (из кДж/ч в кВт), взяв в расчет соотношение $1 \text{ кДж/ч} = 2,778 \cdot 10^{-4} \text{ кВт}$. Данные перенесем в таблицу 21.

Таблица 21 - Энергетический баланс

Приход	кДж/ч	Расход	кДж/ч
Количество тепла, поступившее в реактор, Q ₁	2 860 973	Количество тепла, выходящее из реактора вместе с продуктами реакции, Q ₃	2 568 914
Количество тепла, выделившийся в ходе реакции, Q ₂	382	Потери тепла, Q ₄	88 495
		Количество тепла, необходимое для охлаждения, Q ₅	203 946
Всего	2 861 355	Всего	2 861 355

В таблицах указан тепловой баланс с производительностью целевого продукта 1243,8 кг/ч.

3.3 Конструктивный расчет аппарата

Рассчитываем трубчатый изотермический реактор.

Определяем объем смеси по формуле (44):

$$V_{\text{смеси}} = V_{\text{ц-ан}} + V_{\text{ц-ен}} + V_{\text{ук.к}} \quad (44)$$

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (45)$$

$$V_{ц-ан} = \frac{2\,175,6 \text{ кг/ч}}{715 \text{ кг/м}^3} = 3,0428 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$V_{ц-ен} = \frac{932,4 \text{ кг/ч}}{750 \text{ кг/м}^3} = 1,2432 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$V_{ук.к} = \frac{1151,9 \text{ кг/ч}}{977 \text{ кг/м}^3} = 1,1790 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Подставляем значения в формулу (44):

$$V_{смеси} = 3,0428 + 1,2432 + 1,1790 = 5,465 \text{ м}^3/\text{ч} = 5\,465 \text{ л/ч} = 91,08 \text{ л/мин}$$

Объем катализатора равен:

В 1 л смеси катализатор занимает 0,25 л, а реакционная смесь 0,75 л.

В 5 465 л реакционной смеси катализатор занимает 1 821 л.

Находим длину реактора по формуле (46):

$$\frac{dC_{ц}}{C_{ц}[(C_{ук.к}^0 - C_{ц}^0) + C_{ц}]} = \tag{46}$$

$$= \int_{C_{ц}^0}^{C_{ц}} w \frac{1}{C_{ук.к}^0 - C_{ц}^0} \cdot \ln\left(\frac{(C_{ук.к}^0 - C_{ц}^0) + C_{ц}}{C_{ц}}\right) = k \cdot C_{кат} \cdot S \cdot L$$

где w - расход реакционной смеси, л/мин;

S - площадь сечения, принимаем 1 м;

L - длина реактора, м;

$C_{кат}$ - концентрация катализатора, моль/л.

Подставляем наши значения в формулу (46):

$$\int_{2,077}^{0,475} 91,08 \frac{1}{3,5096 - 2,077} \cdot \ln\left(\frac{(3,5096 - 2,077) + 0,475}{0,475}\right) = 0,013002 \cdot 2,47 \cdot 1 \cdot L$$

Откуда $L=144,7$ м.

Выбираем длину труб 6м с диаметром 38·2мм, тогда количество труб будет равно 24 шт.

Шаг трубы рассчитывается по формуле (47):

$$l = 1,5 \cdot d \quad (47)$$

Подставляем наши значения в формулу (47):

$$l = 1,5 \cdot 38 = 57\text{мм}$$

Располагая трубы по принципу равностороннего треугольника D=600мм.

В качестве теплоносителя согласно проекту будет использоваться обратная вода.

Найдем количество теплоносителя по формуле (47):

$$G_{\text{тепл}} = \frac{Q_5}{\Delta T \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (47)$$

Подставляем в формулу (47) наши значения:

$$G_{\text{тепл}} = \frac{203\,946}{1 \cdot 4,18} = 48\,790,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 13,55 \frac{\text{кг}}{\text{с}}$$

Площадь поперечного сечения потока теплоносителя [6] находится по формуле (48):

$$S = \frac{1}{4} \cdot \pi \cdot (D^2 - n_{\text{тр}} \cdot d_{\text{н}}^2) \quad (48)$$

где D=600 мм- внутренний диаметр кожуха;

$n_{\text{тр}}$ - 24 шт- число труб;

$d_{\text{тр}}$ -38×2 мм-диаметр трубки.

Подставляем значения в формулу (48):

$$S = \frac{1}{4} \cdot 3,14 \cdot (0,6^2 - 24 \cdot 0,04^2) = 0,25\text{м}^2$$

Периметр сечения находится по формуле (49):

$$\Pi = n_{\text{тр}} \cdot \pi \cdot d_{\text{н}} \quad (49)$$

Подставляем значения в формулу (49):

$$\Pi = 24 \cdot 3,14 \cdot 0,04 = 3,01\text{м}$$

Эквивалентный диаметр рассчитывается по формуле (50):

$$d_3 = \frac{4 \cdot S}{\Pi} \quad (50)$$

$$d_3 = \frac{4 \cdot 0,25}{3,01} = 0,33\text{м}$$

Массовая скорость потока при его течении вдоль труб (без перегородок) находится по формуле (51):

$$W = \frac{G}{S} \quad (51)$$

$$W = \frac{0,48}{0,25} = 1,92 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$$

Критерий Рейнольдса находится по формуле (52):

$$Re = \frac{W \cdot d_3}{\mu} \quad (52)$$

где $\mu=0,355 \cdot 10^{-4}$ Па·с – динамическая вязкость оборотной воды.

Подставляем наши значения в формулу (52):

$$Re = \frac{1,92 \cdot 0,33}{0,355 \cdot 10^{-4}} = 17\,847$$

Критериальное уравнение для расчета критерия Нуссельта и коэффициентов теплоотдачи и теплопередачи находится в формулах 53-54 [8]:

$$Nu = \frac{\alpha_1 \cdot d_{\text{экв}}}{\lambda} = 1,16 \cdot (d_3 \cdot Re)^{0,6} \cdot Pr^{0,33} \quad (53)$$

$$Nu = 1,16 \cdot (0,33 \cdot 17\,847)^{0,6} \cdot 6,9^{0,33} = 400$$

$$\alpha_1 = 400 \cdot \frac{0,056}{0,33} = 68 \frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}} = 78 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{град}$$

Коэффициент теплопередачи находится по формуле (54):

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + r_{\text{ст}} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (54)$$

$$K = \frac{1}{\frac{1}{78} + 4,73 \cdot 10^{-4} + \frac{1}{93}} = 41 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{град}$$

Необходимая поверхность теплообмена находится по формуле (55):

$$F = \frac{Q_5}{K \cdot \Delta t_{\text{cp}}} \quad (55)$$

Вставляем наши значения в формулу (55):

$$F = \frac{7\,216,6}{41 \cdot 20} = 8,8 \text{ м}^2$$

Требуемая длина трубки 6 м.

Расчетная величина теплообмена:

$$F_{\text{расч}} = 24 \cdot 3,14 \cdot 0,04 \cdot 6 = 18,09 \text{ м}^2$$

При расчете гидравлического сопротивления пористых и зернистых слоев, образуемых гранулами катализатора, используют формулу (56):

$$\Delta p_c = \lambda \cdot H \cdot \omega_0^2 \cdot \rho / (2 \cdot d_q) \quad (56)$$

где H – высота слоя;

a – удельная поверхность, равная поверхности частиц катализатора в единице объема, занятого слоем;

ε – порозность слоя;

ω_0 – фиктивная скорость жидкости;

λ – коэффициент сопротивления;

ρ – плотность газа.

Коэффициент сопротивления считается по формуле (57):

$$\lambda = \frac{133}{Re} + 2,34 \quad (57)$$

Критерий Рейнольдса в данном случае находится по формуле (58):

$$Re = \frac{w_0 \cdot d_{\varepsilon} \cdot \rho}{\mu} \quad (58)$$

Подставляем в формулу (58) наши значения:

$$Re = \frac{6,07 \cdot 0,038 \cdot 0,779}{0,355 \cdot 10^{-4}} = 5\,061$$

Фиктивная скорость находится по формуле (59):

$$\omega_0 = \frac{V}{S} \quad (59)$$

Подставляем в формулу (59) наши значения:

$$\omega_0 = \frac{5\,465}{3600 \cdot 0,25} = 6,07 \text{ л/с}$$

Коэффициент гидравлического сопротивления считается по формуле (60):

$$\lambda = \frac{133}{5\,061} + 2,34 = 2,37$$

Потеря напора находится по формуле (56):

$$\Delta p_{\text{сл}} = 2,37 \cdot 6 \cdot 6,07^2 \cdot 0,779 / (2 \cdot 0,006) = 0,034 \text{ МПа}$$

Полученное значение значительно меньше рабочего давления в реакторе, которое равно 0,1 МПа (атмосферное давление).

Вывод по 3 разделу:

На основе эксперимента №3 описанных во втором разделе были рассчитаны материальный, тепловой, энергетический балансы реактора и впоследствии сам реактор на производительность 10000 тыс.т/год.

Заключение

Циклогексилацетат является промежуточным продуктом в двухстадийной непрямой гидратации циклогексена. Целевым продуктом является циклогексанол, который находит широкое применение в промышленности, а именно, в производстве капролактама, адипиновой кислоты и адипатов.

В данной выпускной квалифицированной работе рассмотрена реакция этерификации между циклогексеном и уксусной кислоты, в результате был получен циклогексилацетат. Был рассмотрен механизм реакции.

Экспериментально было проанализировано влияние мольного соотношения на константу скорости.

По результатам эксперимента с наивысшей константой скорости реакции и наилучшим мольным соотношением были рассчитаны материальный и тепловой балансы процесса. Подбран и рассчитан реактор с производительностью 10000 тыс. тонн/ год.

Таким образом, приведенные эксперименты и расчеты, показывают, что полученный реактор можно использовать для получения циклогексилацетата.

Список использованной литературы и использованных источников

1. Аветисов, А. К. Прикладной катализ : учебник / А. К. Аветисов, Л. Г. Брук ; под редакцией О. Н. Темкина. — Санкт-Петербург : Лань, 2020.
2. Асилова, Н. Ю. Функциональные производные углеводов: карбоновые кислоты и их производные : учебное пособие / Н. Ю. Асилова, Е. Я. Борисова, Е. М. Зубин. — Москва : РТУ МИРЭА, 2021. — 74 с.
3. Атомно-абсорбционный анализ : учебное пособие / А. А. Ганеев, С. Е. Шолупов, А. А. Пупышев, А. А. Большаков. — Санкт-Петербург : Лань, 2022.
4. Бобылев В.Н. Физические свойства наиболее известных химических веществ: Справочное пособие /РХТУ им. Д. И. Менделеева. –М., 2003. –24 с.
5. Брусенцева Л.Ю., Кудряшова А.А.- Краткий справочник физико-химических величин некоторых неорганических и органических соединений. — Самара: НОУ ВПО СМИ «Реавиз»,2011 — 68с.
6. Гутник С.П. Сосонко В.Е. Гутман В.Д. Расчеты по технологии органического синтеза. Учебное пособие для техникумов. Химия, 2019 г. - 27–30 с.
7. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов: Справочное пособие. — 2-е изд.,перераб.н доп. — Л.:Химия, 1986-115-119с.
8. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Химия, 2018 г. - 19 – 24 с.
- 9.Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. – М.Химия,1979. - 352с.
10. Лефедова, О.В. Химическая кинетика и катализ: учеб. пособие / О.В. Лефедова, Н.Ю. Шаронов, Ю.Е. Романенко. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2016. — 167 с.
11. Патент KZA430786. Аппазов Нурбол Орынбасарулы, Суербаев Хаким Абдрахимулы, Джиембаев Булат Жазкенович, Тулепова Акнур

Калдыбековна, Сыздыкбаев Марат Изимханович, Сейтова Айгерим Аязбаевна. Способ получения циклогексилацетата. Публ.25.12.2015.

12. Патент США, №5254721. Mitsui Toatsu Chemicals. Способ получения циклогексилацетата. Публ.19.10.1993.

13. Савиных Д.С. Синтез и исследование катализаторов для жидкофазного окисления органических веществ/ Д.С. Савиных, Т.В. Конькова, Е.Ю. Либерман [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. — 2008. — № 9(89) том 22. — С. 87-91.

14. Сафаров М.Г. Основы органической химии : учебное пособие / М. Г. Сафаров, Ф. А. Валеев, В. Г. Сафарова, Л. Х. Файзуллина. — 2-е изд., перераб. и доп. — Санкт-Петербург : Лань, 2022.-232с.

15. Свойства органических соединений: Справочник. - Под ред. Потехина А.А. - Л.: Химия, 1984. - С. 422-423.

16. Смит М. Органическая химия Марча. Реакции, механизм, строение: углубленный курс для университетов и химических вузов: в 4т. Т.4 / М.Смит : пер. с англ.- 2-е изд.-М.: Лаборатория знаний, 2020.-433-437с.

17. Черепанов, В. А. Химическая кинетика: [учеб. пособие] / В. А. Черепанов, Т. В. Аксенова; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург: Изд во Урал. ун-та, 2016. — 132 с.

18. Щеголев А.Е. Органическая химия. Механизмы реакций : учебное пособие для вузов / А.Е.Щеголев, Н.М. Чернов.- 2-е изд.,стер.- Санкт-Петербург: Лань, 2020.- 132с.

19. Bhandari V.M., Sorokhaibam L.G., Ranade V.V. Ion Exchange Resin Catalyzed Reactions—An Overview// Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals.2016.P. 393-426.

20. Binxiong G., Yuefeng W., Weihua L., Jianhong W., Yahui X.,Yong L. Kinetics Study of the Esterification Reaction of Cyclohexene to Cyclohexyl Acetate Catalyzed by Novel Bronsted–Lewis Acids Bifunctionalized Heteropolyacid Based Ionic Liquids Hybrid Solid Acid Catalysts// Catalysis Letters.2021.№152. P. 75-86.

21. Blanchard G., Constantini M., Lecomte J.P. Preparation of cyclohexanol by hydration of cyclohexene in the presence of H-ZSM-5 zeolites and carboxylic acids// Chemical Abstracts,1990. №112. P.163-170.
22. De-ren F., Jin-yan L., Hui-min Z., Jie L., Yan-yan W. Catalysts for hydration of cyclohexene to cyclohexanol// Chemical Research in Chinese Universities volume,2013. №29, P.743–746.
23. Duan-Jian T., Dong Y., Zhi-Jun C., Feng-Feng C., Xiang-Shu C., Kuan H. Tuning the acidity of sulfonic functionalized ionic liquids for highly efficient and selective synthesis of terpene esters// Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2016.P.122-129.
24. Duan-Jian T., Zhang-Min L., Zheng C., Na H.,Xiang-Shu C. Kinetics Study of the Ketalization Reaction of Cyclohexanone with Glycol Using Bronsted Acidic Ionic Liquids as Catalysts// Industrial & Engineering Chemistry Research,2012.P. 16263–16269.
25. Fang Y., Wei X., Dongsheng Z., Fang L.,Yanji W. Hydrolysis of cyclohexyl acetate to cyclohexanol with high selectivity over SO₃H-functionalized ionic liquids// Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis volume,2016.№117,P. 329–339.
26. Frank Steyer and Kai Sundmacher. Cyclohexanol Production via Esterification of Cyclohexene with Formic Acid and Subsequent Hydration of the Esters Reaction Kinetics,2007.
27. JagadeeshBabu P. E., Sandesh K., Saidutta M. B. Kinetics of Esterification of Acetic Acid with Methanol in the Presence of Ion Exchange Resin Catalysts// Industrial & Engineering Chemistry Research,2011. №50,P.55-60.
28. Steyer F., Freund H., Sundmacher K. A Novel Reactive Distillation Process for the Indirect Hydration of Cyclohexene to Cyclohexanol Using a Reactive Entrainer// Industrial & Engineering Chemistry Research.2008.P. 9581–9587.
29. Publishers B. V. Cyclohexanol from cyclohexene via cyclohexyl acetate: catalysis by ion-exchange resin and acid-treated clay.1992.

30. Wang, E. Q.; Li, C. Y.; Wen, L. Y.; Min, E. Study on Suspension Catalytic Distillation for Synthesis of Linear Alkylbenzene. *AIChE J.* 2005.