

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: Исследование влияния воды на скорость реакции дегидратации трет-бутилового спирта на сульфокатионитных катализаторах

Обучающийся

В.А. Тямусев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., П.П. Капустин

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

Тольятти 2023

Аннотация

Целью работы совершенствование методики определения активности сульфокатионитных катализаторов на модельной реакции дегидратации трет-бутилового спирта.

Задачи работы: изучение существующих методик определения активности сульфокатионитных катализаторов, проведение анализа на основе литературных данных кинетики реакции дегидратации трет-бутилового спирта, изучение промышленной технологии дегидратации трет-бутилового спирта в ООО «Тольяттикаучук», освоить методику определения активности сульфокатионитных катализаторов в реакции дегидратации трет-бутилового спирта, провести опыты дегидратации трет-бутилового спирта при различных концентрациях, рассчитать константы скорости.

Объект исследования – растворы трет-бутилового спирта с разными массовыми содержаниями воды.

В экспериментальной части проведен расчет изменения концентраций ТБС во времени, произведен расчет констант скорости, на основе которых было показано влияние воды на скорость реакции и график зависимости константы скорости от концентрации воды. В расчетной части произведен расчет предполагаемого материального баланса и теплового баланса.

Выпускная квалификационная работа состоит из 63 страниц, которые включают в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, расчетную часть, 13 рисунков, 16 таблиц, 23 литературных источников из которых 10 иностранных и графической части на одном листе А4.

Abstract

The purpose of this work is to improve the methodology for determining the activity of sulfocationite catalysts on a model reaction of dehydration of tert-butyl alcohol.

Objectives of the work: to study existing methods for determining the activity of sulfocationite catalysts, to analyze the kinetics of the dehydration reaction of tert-butyl alcohol on the basis of literature data, to study the industrial technology of dehydration of tert-butyl alcohol in «Tolyattikauchuk», to master the methodology for determining the activity of sulfocationite catalysts in the dehydration reaction of tert-butyl alcohol, to conduct experiments on the dehydration of tert-butyl alcohol at different concentrations, calculate the rate constants.

The object of research is solutions of tert-butyl alcohol with different water mass contents.

In the experimental part, the changes in TBS concentrations over time were calculated, the rate constants were calculated, on the basis of which the influence of water on the reaction rate and the graph of the dependence of the rate constant on the water concentration were shown. In the calculation part, the estimated material balance and thermal balance are calculated.

The final qualifying work consists of 63 pages, which include an introduction, a literary review, an experimental part, a calculation part, 13 figures, 16 tables, 23 literary sources of which 10 are foreign and a graphic part on one A4 sheet.

Содержание

Введение.....	5
1 Теоретическая часть.....	6
1.1 Теоретические основы дегидратации трет-бутилового спирта	6
1.1.1 Кинетика реакции	10
1.1.2 Термодинамика процесса.....	11
1.1.3 Катализ	12
1.2 Использование процесса дегидратации спиртов в промышленности....	13
1.3 Описание технологической схемы процесса дегидратация трет-бутилового спирта в ООО «Тольяттикаучук»	15
1.4 Характеристика продуктов и реагентов	17
1.5 Катализаторы процесса	19
1.5.1 Ионнообменные смолы	22
1.5.2 Сульфокатионитные катализаторы.....	23
1.6 Патентный поиск.....	25
2 Экспериментальная часть.....	26
2.1 Методика расчета влияния концентрации воды на скорость реакции... 26	
2.1.1 Лабораторная установка.....	26
2.1.2 Методика обработки полученных данных	27
2.2 Экспериментальные данные	33
2.3 Расчет концентрации трет-бутилового спирта	35
2.4 Расчет константы скорости реакции	37
3 Расчетная часть.....	44
3.1 Расчет материального баланса.....	44
3.2 Расчет теплового баланса.....	48
Заключение	53
Список используемой литературы и используемых источников.....	54
Приложение А	57
Приложение Б.....	58
Приложение В.....	61

Введение

В химической промышленности процессы дегидратации играют важную роль в производстве различных органических соединений. Одним из таких процессов является дегидратация трет-бутилового спирта (ТБС) с целью получения изобутилена. Изобутилен является ценным сырьем для производства синтетического каучука, пластиков, полимерных материалов и других химических соединений. Оптимизация данного процесса и понимание влияния различных факторов, таких как концентрация воды, на скорость реакции дегидратации ТБС являются актуальными исследовательскими задачами.

Целью данного дипломного исследования является определение влияния концентрации воды на скорость реакции дегидратации ТБС. Для достижения этой цели проводятся эксперименты, в ходе которых варьируется концентрация воды в реакционной смеси, а затем измеряется скорость образования изобутилена. Полученные данные подвергаются статистическому анализу и интерпретируются с использованием соответствующих кинетических моделей и уравнений реакции.

Исследование влияния концентрации воды на скорость реакции дегидратации ТБС имеет практическую значимость для оптимизации процессов производства изобутилена. Понимание взаимосвязи между концентрацией воды и скоростью реакции позволит разработать эффективные и экономически выгодные методы синтеза изобутилена, а также оптимизировать условия работы реакционной системы. Полученные результаты могут быть применимы в химической промышленности и способствовать развитию более эффективных и устойчивых технологий производства изобутилена.

1 Теоретическая часть

1.1 Теоретические основы дегидратации трет-бутилового спирта

Дегидратация трет-бутилового спирта (ТБС) или триметилкарбинола (ТМК) представляет собой хорошо известную органическую реакцию, которая включает удаление молекулы воды из спирта с образованием изобутилена. Процесс дегидратации является фундаментальным понятием органической химии и важной реакцией в синтезе многих органических соединений.

Теоретические основы дегидратации ТМК: дегидратация ТМК представляет собой катализируемую кислотой реакцию, которая включает потерю протона из спирта с последующим уходом молекулы воды. Механизм реакции включает образование промежуточного карбокатиона, который стабилизируется тремя метильными группами, присоединенными к атому углерода. Реакцию обычно проводят в присутствии кислотного катализатора, такого как серная кислота, фосфорная кислота или сульфокатионитного, что облегчает удаление протона.

Одним из ключевых факторов, определяющих механизм реакции, является природа используемого кислотного катализатора. Разные катализаторы имеют разную кислотность, что может влиять на стабильность промежуточного карбокатиона. Например, серная кислота является сильной кислотой и может привести к более стабильному промежуточному продукту карбокатиона, в то время как фосфорная кислота является более слабой кислотой и может привести к менее стабильному промежуточному продукту.

Другим важным фактором, влияющим на механизм реакции, является температура, при которой проводится реакция. Дегидратация ТМК является экзотермической реакцией, и по мере повышения температуры энергетические барьеры, связанные со стадиями реакции, снижаются. Однако при очень высоких температурах могут происходить побочные реакции, приводящие к образованию нежелательных побочных продуктов.

Таким образом, дегидратация ТМК является фундаментальной органической реакцией, которая включает удаление молекулы воды из спирта с образованием изобутилена. Механизм реакции определяется такими факторами, как природа кислотного катализатора, температура и стабильность промежуточного карбокатиона. Процесс дегидратации трет-бутилового спирта (ТБС) включает удаление молекулы воды из ТБС с образованием изобутилена. Эта реакция является примером реакции отщепления в органической химии. Теоретические основы дегидратации ТМК включают понимание механизма реакции, кинетики реакции и термодинамики.

Механизм реакции: дегидратация ТМК включает образование оксониевого соединения рисунок 1, который в последствии распадается с образованием промежуточного карбокатиона и воды рисунок 2. Этот промежуточный карбокатион затем подвергается атаке соседней трет-бутильной группы, что приводит к образованию изобутилена рисунок 3. Механизм реакции можно представить следующим образом:

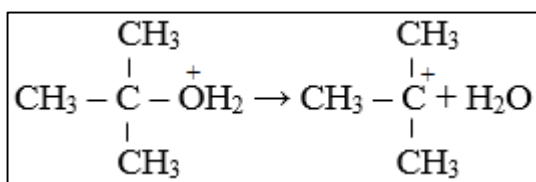


Рисунок 1 – Образование оксониевого соединения

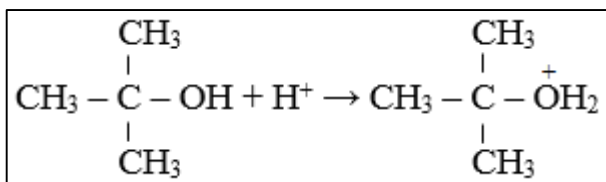


Рисунок 2 – Образование карбокатиона

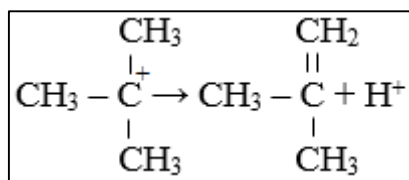


Рисунок 3 – Образование изобутилена

Кинетика реакции. Скорость обезвоживания ТМК можно измерить экспериментально, отслеживая исчезновение ТМК с течением времени. Кинетика реакции дегидратации ТМК зависит от нескольких факторов, таких как концентрация ТМК, температура и наличие катализаторов. Скорость реакции увеличивается с повышением температуры и присутствием сильного кислотного катализатора, такого как серная кислота.

Термодинамика: Термодинамика дегидратации ТМК включает расчет изменения свободной энергии Гиббса (ΔG), энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) реакции. Стандартное изменение свободной энергии (ΔG°) при дегидратации ТМК отрицательно, что указывает на то, что реакция является термодинамически благоприятной. Значение ΔG° зависит от температуры и может быть рассчитано по уравнению (1):

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K) \quad (1)$$

где R – газовая постоянная;

T – температура в градусах Кельвина;

K – константа равновесия реакции. Значение K может быть определено экспериментально путем измерения концентрации ТМК и изобутилена при равновесии.

Таким образом, теоретические основы процесса дегидратации трет-бутилового спирта включают понимание механизма реакции, кинетики реакции и термодинамики. Эти концепции важны для прогнозирования исхода реакции и оптимизации условий реакции для достижения максимального выхода.

Физическую основу этой реакции можно объяснить химической структурой ТБС и механизмом реакции дегидратации. ТБС имеет функциональную группу третичного спирта (-ОН), присоединенную к четвертичному атому углерода, что делает его сильно разветвленным и стерически затрудненным. Эта структурная особенность затрудняет дегидратацию группы -ОН сама по себе, и для облегчения реакции требуется катализатор.

Механизм реакции дегидратации включает протонирование молекулы ТБС кислотными центрами на поверхности катализатора. Это протонирование активирует группу -ОН и делает ее более восприимчивой к отщеплению молекулы воды. Полученная промежуточная молекула представляет собой ион оксония, который подвергается вторичному отщеплению молекулы воды с образованием изобутилена.

На физическую основу реакции также влияют условия реакции, такие как температура и давление. Реакцию обычно проводят при повышенных температурах (около 200-250°C) и пониженном давлении (около 1-2 атм), что способствует продвижению реакции к образованию изобутилена. Высокая температура обеспечивает энергию активации, необходимую для протекания реакции, в то время как пониженное давление помогает удалить молекулу воды из реакционной смеси, что способствует ускорению реакции.

Использование катализатора также важно для физической основы реакции. Катализатор обеспечивает кислотные центры, необходимые для протонирования молекулы ТБС, а также способствует удалению молекулы воды из реакционной смеси. Выбор катализатора также может влиять на кинетику и селективность реакции.

Таким образом, физическая основа процесса дегидратации трет-бутилового спирта включает протонирование молекулы ТБС кислотными центрами на поверхности катализатора с последующим отщеплением молекулы воды с образованием промежуточного иона оксония, который претерпевает вторую реакцию удаление воды с получением изобутилена.

Реакцию обычно проводят при повышенных температурах и пониженном давлении в присутствии катализатора, такого как сульфокатионитные катализаторы, которые обеспечивают необходимые кислотные центры и облегчают удаление воды из реакционной смеси.

1.1.1 Кинетика реакции

«Кинетика дегидратации спиртов осложнена их диффузией к активным сульфогруппам, расположенным в основном внутри гранул СФК» [19]. «Показано, что концентрирование спиртов, а ещё в большей степени воды, в гранулах СФК снижает каталитический эффект вследствие разрушения Н-связей между сульфогруппами. При наличии такой сетки Н-связей в безводном СФК наблюдается кооперативный каталитический эффект сульфогрупп, вследствие чего скорость реакции определяется двухчленным уравнением (2):

$$r = k_1 \cdot C_{SO_3H} + k_2 \cdot C_{SO_3H}^4 \quad (2)$$

где r – скорость реакции;

C_{SO_3H} – концентрация сульфогрупп;

k_1 и k_2 – константы скорости» [2].

Исследования кинетики этой реакции на сульфокислотных ионообменных смолах показали, что реакция имеет первый порядок как по трет-бутиловому спирту, так и по кислотным центрам на смоле. На скорость реакции влияют температура, концентрация трет-бутилового спирта и сила кислоты смолы. Энергия активации реакции оценивается примерно в 45 кДж/моль.

В одном исследовании, опубликованном в журнале [23], изучалась кинетика дегидратации трет-бутилового спирта на катализаторах из сульфированной полистироловой смолы. В исследовании использовалась система реакторов периодического действия для измерения скорости реакции в различных условиях. Авторы пришли к выводу, что скорость реакции

пропорциональна концентрации кислотных центров на смоле и концентрации трет-бутилового спирта в растворе. Они также обнаружили, что скорость реакции была максимальной при температуре 120°C и уменьшалась при более высоких температурах.

В другом исследовании, опубликованном в работе [22], изучалась кинетика дегидратации трет-бутилового спирта на сульфированном полиэфирсульфоновом мембранном катализаторе. Авторы использовали систему проточного реактора для измерения скорости реакции в различных условиях. Они обнаружили, что реакция имеет первый порядок как по трет-бутиловому спирту, так и по кислотным центрам на мембране. Они также обнаружили, что на реакцию влиял pH раствора, при этом максимальная скорость реакции наблюдалась при pH 1.

В целом эти и другие исследования позволяют предположить, что кинетика дегидратации трет-бутилового спирта на сульфокислотных ионообменных смолах и других катализаторах сложна и зависит от множества факторов, включая структуру и состав катализатора, концентрацию реагентов и условия реакции.

1.1.2 Термодинамика процесса

Термодинамика процесса дегидратации трет-бутилового спирта на сульфоканионитных катализаторах связана с изучением энергетических изменений, происходящих в ходе реакции. Процесс является экзотермическим, что означает выделение тепловой энергии, а скорость реакции сильно зависит от температуры и концентрации реагентов и катализатора.

Исследования показали, что сульфокислотные группы на поверхности сульфоканионитных катализаторов действуют как сильные кислотные центры, которые способствуют протонированию гидроксильной группы трет-бутилового спирта, что приводит к образованию более реакционноспособного промежуточного соединения. Этот промежуточный продукт затем подвергается дегидратации с образованием изобутилена и воды.

Термодинамический анализ процесса дегидратации включает определение энергии активации, энтальпии и изменения энтропии реакции. Энергия активации представляет собой энергетический барьер, который необходимо преодолеть для протекания реакции, а изменение энтальпии представляет собой тепловую энергию, выделяемую или поглощаемую в ходе реакции. Изменение энтропии является мерой беспорядка системы до и после реакции. Термодинамические свойства веществ при температуре 298 К указаны в таблице 1 [5].

Таблица 1 – Термодинамические свойства веществ

Название	Энтальпия испарения, кДж·моль ⁻¹	Энтальпия образования, кДж·моль ⁻¹	Энтропия, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
Трет-бутиловый спирт	46,9	-325,8	326,3
Изобутилен	20,5	-16,9	293,6
Вода	44,0	-241,8	188,7

Экспериментальные исследования показали, что энергия активации реакции дегидратации трет-бутилового спирта на сульфоканионитных катализаторах относительно невелика, что свидетельствует о легком протекании реакции. Изменение энтальпии отрицательно, что означает, что реакция высвобождает тепловую энергию, и изменение энтропии также отрицательно, что указывает на уменьшение беспорядка во время реакции.

1.1.3 Катализ

Дегидратация трет-бутилового спирта с получением изобутилена является хорошо известным промышленным процессом, который часто катализируют сульфокислотными катализаторами. Сульфированные ионообменные смолы, такие как сульфоканионитовые катализаторы, использовались в качестве эффективных катализаторов этой реакции.

Сульфоканионитовые катализаторы особенно привлекательны для этой реакции из-за их большой площади поверхности и сильной кислотности.

Сульфонокислотные функциональные группы на поверхности смолы способствуют реакции дегидратации, отдавая протоны молекуле спирта, что способствует удалению молекулы воды и образованию двойной связи в изобутилене.

В ряде исследований показана эффективность сульфоканионитных катализаторов дегидратации трет-бутилового спирта. Например, в одном исследовании, опубликованном в работах [14]-[17], исследователи обнаружили, что сульфированная стирол-дивинилбензольная смола способна превращать более 98% трет-бутилового спирта в изобутилен при 140°C и давлении 0,2 бар.

В других исследованиях изучалось влияние на реакцию различных параметров, таких как тип используемого сульфоканионитового катализатора, температура и давление реакции, а также концентрация спирта [20]. Некоторые исследователи также изучали использование сокатализаторов для повышения активности сульфоканионитовых катализаторов [18], [21].

В целом катализ процесса дегидратации трет-бутилового спирта на сульфоканионитных катализаторах с получением изобутилена является активной областью исследований, имеющей практическое значение для производства важных промышленных химикатов.

1.2 Использование процесса дегидратации спиртов в промышленности

«Способ получения изобутена путем дегидратации трет-бутанола в виде водного раствора на ионнообменной смоле – сульфированном сополимере стирола и дивинилбензола при 90-140°C и повышенном давлении с последующим разделением продуктов реакции на газообразный изобутен и смесь трет-бутанола и воды, которую после обогащения перегонкой трет-бутанолом рециркулируют на дегидратацию, с целью повышения выхода целевого продукта, процесс проводят в гомогенной жидкой фазе на

неподвижном слое ионнообменной смолы при давлении 5-25 бар с использованием трет-бутанола в виде 60-90 мас.% водного раствора.

Изобретение относится к получению изобутена, в частности к способу получения изобутена путем дегидратации трет -бутилового спирта.

Известен способ получения изобутена путем дегидратации водного раствора трет-бутанола при 200-300° в присутствии катализатора, содержащего цеолит.

Недостатки известного способа – высокая температура и низкая селективность процесса.

Наиболее близким к предлагаемому является способ получения изобутена в виде водного раствора с концентрацией трет -бутанола 20 -70 вес. % при 90 - 180°С и давлении 1,5 - 15 атм в присутствии в качестве катализатора ионообменной смолы, например, сульфинированного сополимера стирола и дивинилбензола. Катализатор находится во время реакции в суспендированном состоянии в кипящей реакционной смеси. Исходное сырье подают в реактор предпочтительно в виде пара. Из реактора непрерывно отводят смесь газообразного изобутена, непрореагировавшего спирта и воды, которую подают на разделение в колонну. С верха колонны выводят изобутен, а остаток полностью или частично возвращают в реактор, при этом часть смеси трет -бутанола и воды перед возвращением в реактор направляют на концентрирование в дистилляционную колонку для повышения содержания в ней трет -бутилового спирта» [7].

Технологическая схема представлена на рисунке 4.

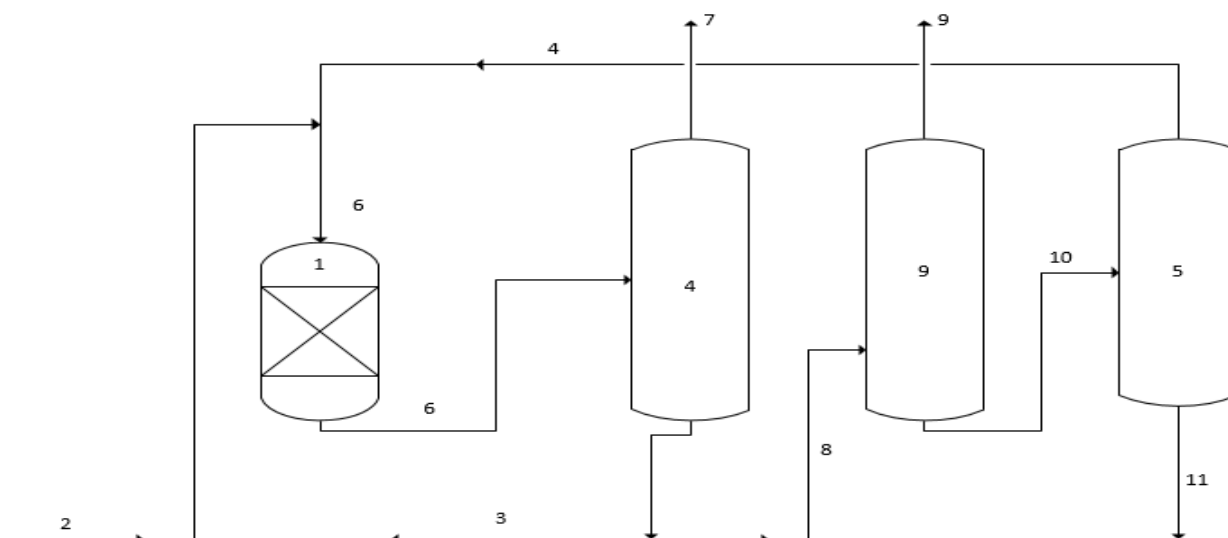


Рисунок 4 – Технологическая схема процесса

В реактор 1 подается: через трубопровод 2 свежее сырье, состоящее из трет-бутанола, воды и олефинов С8; по трубопроводу 3 циркулирующая смесь из низа колонны 4 состоящая из трет-бутанола, воды и олефинов С8; по трубопроводу 4 циркулирующая смеси (трет-бутанол и вода) поступающая из головной части колонны 5. Реакционную смесь подают в колонну 4 по трубопроводу 6 после сброса давления, из верха колонны 4 по трубопроводу 7 выделяют изобутен, остальные вещества выводятся из низа колонны, большая часть идет в рецикл по через трубопровод 3, остальные по трубопроводу 8 попадают в колонну 9, где происходит выделение олефинов С8 в качестве азеотропной смеси через трубопровод 9. Смесь трет-бутанола и воды из низа колонны 9 по трубопроводу 10 направляется в колонну 5. В колонне 5 происходит отделение большей части воды от трет-бутанола, по трубопроводу 11 получают воду, а оставшаяся смесь идет в рецикл из верха колонны.

1.3 Описание технологической схемы процесса дегидратация трет-бутилового спирта в ООО «Тольяттикаучук»

Технологической схема процесса показана в приложении А.

«Азеотроп ТМК из сборника Е-126 насосом Н-25 подается в дегидрататоры Р-28, где на катализаторе КУ-2-23ФПП, расположенном в верхней части аппарата, производится дегидратация триметилкарбинола в изобутилен» [1].

Имеется возможность параллельной работы дегидрататоров Р-28/І и Р-28/ІІ. Параллельная работа дегидрататоров предусмотрена для увеличения выхода изобутилена.

«Дегидрататор Р-28 – аппарат колонного типа – состоит из нижней ректификационной части и верхней – реакционной, в которую загружается катализатор. Нижняя ректификационная часть дегидрататора имеет 14 колпачковых тарелок, предназначенных для полного исчерпывания ТМК из фузельной воды» [1].

Обогрев дегидрататоров осуществляется паром через испарители Т-29/І и Т-29/ІІ.

«Пары изобутилена, ТМК и воды с верха дегидрататоров Р-28/І и Р-28/ІІ поступают в парциальные конденсаторы Т-30/І и Т-30/ІІ, охлаждаемые оборотной водой, в котором происходит конденсация паров ТМК и воды» [1].

Парожидкостная смесь из конденсаторов Т-30 поступает в сепаратор О-31, где происходит отделение газообразного изобутилена от жидкости. Жидкая фаза триметилкарбинол – вода поступает в емкость Е-111, откуда насосами Н-112/І и Н-112/ІІ подается в дегидрататоры Р-28/І и Р-28/ІІ на орошение слоя катализатора» [1].

«Пары изобутилена из сепаратора О-31 поступают в куб колонны КТ-38 под тарелку № 1» [1].

Колонна КТ-38 предназначена для отмывки изобутилена от ТМК водой, имеет 14 колпачковых тарелок.

Циркуляция фузельной воды по колонне КТ-38 производится насосом Н-39 по схеме:

куб КТ-38 → насос Н-39 → теплообменник Т-38 → 12-ая тарелка КТ-38.

Отработанная фузельная вода из куба дегидрататоров Р-28 насосом Н-37 выводится из системы, сюда же попадает лишняя фузельная вода из куба колонны КТ-38.

«Пары изобутилена после отмывки в колонне КТ-38 поступают в газосепаратор О-212, где отделяются от капель жидкости. Далее газообразный изобутилен через буферную емкость поступает на всас 1-й ступени компрессора, где сжимается до давления не более 0,3 МПа (3,0 кгс/см²) и подается в промежуточный холодильник. В промежуточном холодильнике газ охлаждается оборотной водой, подаваемой в трубное пространство, после чего поступает на всас 2-й ступени компрессора, где сжимается до давления 0,35-0,6 МПа (3,5-6,0 кгс/см²) и направляется в концевой холодильник» [1].

1.4 Характеристика продуктов и реагентов

Изобутилен, также известный как 2-метилпропен, представляет собой бесцветный газ со слабым запахом. Это ненасыщенный углеводород с химической формулой C₄H₈. Изобутилен получают дегидратацией трет-бутилового спирта или крекингом нефти.

Изобутилен является высокореактивной молекулой и используется в качестве строительного блока для синтеза различных химических веществ, таких как изооктан, метилметакрилат и бутилкаучук. Он также используется в качестве присадки к топливу для улучшения качества бензина и снижения выбросов.

Изобутилен можно полимеризовать с образованием полиизобутилена, синтетического каучука, обладающего отличной устойчивостью к теплу, химическим веществам и озону. Полиизобутилен используется в производстве клеев, герметиков и покрытий, а также в производстве камер и шин для транспортных средств.

Изобутилен также используется в производстве трет-бутанола, который является обычным растворителем, используемым в производстве красок,

покрытий и чернил. Кроме того, изобутилен может быть преобразован в изомасляный альдегид и изомасляную кислоту, которые используются в производстве ароматизаторов и фармацевтических препаратов.

Изобутилен считается опасным материалом из-за его воспламеняемости и потенциальной опасности для здоровья. Необходимо соблюдать надлежащие процедуры обращения и хранения для обеспечения безопасности при производстве, транспортировке и использовании изобутилена.

Продукты реакции: Первичным продуктом реакции является изобутилен, представляющий собой бесцветный газ с характерным запахом. Другие второстепенные продукты реакции включают диизобутилен, трет-бутиловые эфиры и воду.

Реагенты, используемые в реакции: Наиболее часто используемым реагентом, при дегидратации трет-бутилового спирта, является концентрированная серная кислота. Другие реагенты, которые можно использовать, включают фосфорную кислоту, соляную кислоту и цеолиты.

Методы характеристики: Для характеристики продуктов и реагентов дегидратации трет-бутилового спирта можно использовать несколько методов. К ним относятся газовая хроматография, масс-спектрометрия, инфракрасная спектроскопия и спектроскопия ядерного магнитного резонанса.

Применение реакции: Изобутилен, полученный в результате дегидратации трет-бутилового спирта, является важным промежуточным продуктом для производства различных химических веществ, включая метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), бутилкаучук и изооктан для смешивания с бензином.

Трет-бутиловый спирт, также известный как 2-метил-2-пропанол или триметилкарбинол (ТМК), представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом. Он имеет химическую формулу $C_4H_{10}O$ и обычно используется в качестве растворителя, добавки к бензину и промежуточного химического вещества при производстве различных соединений.

Вот некоторые ключевые факты о трет-бутиловом спирте:

- он имеет температуру кипения 82,2°C и температуру плавления - 11,7°C;
- он легко воспламеняется и может образовывать взрывоопасные смеси с воздухом;
- он растворим в воде и большинстве органических растворителей;
- он широко используется в качестве растворителя для различных смол, масел и восков, а также в производстве покрытий, клеев и чистящих средств;
- он используется для повышения октанового числа бензина, так как может повысить эффективность сгорания и уменьшить детонацию двигателя;
- он также используется в качестве промежуточного химического вещества при производстве различных соединений, включая трет-бутилхлорид, трет-бутиламин и трет-бутилацетат;

Трет-бутиловый спирт может быть вредным при проглатывании или вдыхании, а длительное воздействие может вызвать раздражение кожи и глаз. При работе с этим химическим веществом следует соблюдать надлежащие меры предосторожности, включая ношение соответствующего защитного снаряжения и обеспечение надлежащей вентиляции.

1.5 Катализаторы процесса

Реакцию обычно проводят с использованием катализатора для увеличения скорости и эффективности реакции.

Существует несколько типов катализаторов, которые можно использовать при дегидратации ТМК, включая гетерогенные и гомогенные катализаторы. Гетерогенные катализаторы обычно представляют собой твердые материалы, которые не растворяются в реакционной смеси, в то время как гомогенные катализаторы растворяются в реакционной смеси.

Примеры гетерогенных катализаторов, которые можно использовать при дегидратации ТМК, включают цеолиты, сульфокислотные смолы, оксид

алюминия и другие кислотные катализаторы. Эти катализаторы работают путем протонирования молекулы ТМК, что облегчает удаление воды и образование изобутилена. Кислотность и пористость материала катализатора могут влиять на его характеристики, а также температура реакции и концентрация реагентов.

Гомогенные катализаторы, такие как серная кислота и фосфорная кислота, также могут быть использованы при дегидратации ТМК. Эти катализаторы обычно используются в низких концентрациях и могут быть легко удалены из реакционной смеси нейтрализацией или экстракцией. На характеристики гомогенных катализаторов могут влиять такие факторы, как их концентрация, температура реакции и присутствие других частиц в реакционной смеси.

Выбор катализатора и условий реакции может существенно повлиять на эффективность реакции и качество конечного продукта. Катализаторы могут со временем дезактивироваться из-за загрязнения или потери активности, и может потребоваться их регенерация или замена. Гетерогенные катализаторы часто можно регенерировать путем промывки или обработки катализатора раствором, который удаляет нежелательные материалы и восстанавливает активность катализатора.

На производстве изобутилена в ООО «Тольяттикаучук» используется катализатор КУ-2-23ФПП его технические требования показаны в таблице 2. Также имеется возможность использования катализаторов типа Amberlyst и Purolite, изучение активности этих катализаторов в данном процессе ведется и на сегодняшний день. Все три катализатора различаются по требованиям и физико-химическим свойствам, которые могут влиять на процесс дегидратации по-разному.

Таблица 2 – Технические требования к катализатору КУ-2-23ФПП

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

Технические требования к катализатору Amberlyst-15 приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Технические требования к катализатору Amberlyst-15 [3].

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

Технические требования к катализатору Purolite ST-275 приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Технические требования к катализатору Purolite ST-275 [4]

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

Использование катализаторов при дегидратации ТМК является важным промышленным процессом, который используется для производства изобутилена в больших масштабах. Выбор катализатора может существенно повлиять на скорость реакции, селективность и выход, что делает разработку и оптимизацию новых катализаторов важной областью исследований в этой области.

1.5.1 Ионнообменные смолы

Ионообменные смолы представляют собой твердые, пористые и шарикообразные материалы, изготовленные из синтетических органических полимеров, которые используются для удаления нежелательных ионов из растворов. Эти смолы имеют определенную функциональную группу, которая избирательно притягивает ионы с противоположными зарядами, что позволяет им избирательно удалять определенные ионы из раствора. Существует два основных типа ионообменных смол: катионообменные смолы и анионообменные смолы.

Катионообменные смолы имеют отрицательно заряженные функциональные группы, которые могут обменивать свои ионы на катионы в растворе. Некоторые распространенные катионообменные смолы включают смолы сульфоновой кислоты и карбоновой кислоты. Эти смолы обычно используются для умягчения воды, где они обменивают ионы кальция и магния на ионы натрия.

С другой стороны, анионообменные смолы имеют положительно заряженные функциональные группы, которые обменивают свои ионы на анионы в растворе. Некоторые распространенные анионообменные смолы включают смолы на основе четвертичного аммония и третичного амина. Эти смолы используются для удаления из воды отрицательно заряженных ионов, таких как нитраты, сульфаты и хлориды.

Ионообменные смолы работают через процесс адсорбции и обмена, когда ионы в растворе вступают в контакт с функциональными группами на шариках смолы и удерживаются там за счет электростатического притяжения. Процесс адсорбции удаляет ионы из раствора, а процесс обмена высвобождает другие ионы в обмен на адсорбированные ионы.

Ионообменные смолы находят широкое применение в различных отраслях промышленности, включая водоподготовку, производство продуктов питания и напитков, фармацевтику и химическое производство. Они используются для таких целей, как умягчение воды, удаление тяжелых металлов, разделение и очистка белков и других биомолекул, а также производство сверхчистой воды для производства полупроводников.

Со временем ионообменные смолы насыщаются ионами, что снижает их эффективность. Это можно исправить с помощью процесса, называемого регенерацией, при котором смола обрабатывается концентрированным раствором кислоты или основания для замены нежелательных ионов ионами водорода или гидроксила соответственно.

На характеристики ионообменных смол могут влиять такие факторы, как pH и температура раствора, концентрация ионов в растворе, а также тип и качество смолы. Важно тщательно выбирать подходящую ионообменную смолу для данного применения, а также контролировать и поддерживать смолу для обеспечения оптимальной производительности.

1.5.2 Сульфокатионитные катализаторы

Сульфокатионитные катализаторы представляют собой тип гетерогенного катализатора, который содержит на своей поверхности

функциональные группы сульфоновой кислоты ($-\text{SO}_3\text{H}$). Эти функциональные группы обеспечивают кислотность, необходимую для катализа дегидратации трет-бутилового спирта (ТБС) с образованием изобутилена. Сульфокатионитные катализаторы имеют ряд преимуществ перед другими типами катализаторов, включая высокую селективность в отношении дегидратации ТБС, высокую стабильность и простоту регенерации.

Механизм действия сульфокатионитных катализаторов при дегидратации ТБС включает протонирование молекулы ТБС. Функциональные группы сульфоновой кислоты на поверхности катализатора взаимодействуют с молекулой ТБС, способствуя реакции и облегчая удаление воды, что приводит к образованию изобутилена.

Существует несколько типов сульфокатионитных катализаторов, которые можно использовать при дегидратации ТБС, включая сульфированные полистирольные смолы, сульфированные углеродные материалы и сульфированные цеолиты. Каждый тип катализатора имеет свои уникальные свойства и эксплуатационные характеристики. Например, сульфированные полистирольные смолы являются высокоэффективными и стабильными катализаторами, а сульфированные углеродные материалы дешевы и легко синтезируются.

На характеристики сульфокатионитных катализаторов могут влиять различные условия реакции, такие как температура реакции, концентрация реагентов и скорость потока реагентов. Оптимизация условий реакции может привести к повышению эффективности реакции и выхода. Реакция обычно происходит в реакторах с неподвижным слоем, при этом ТБС проходит над слоем катализатора.

Сульфокатионитные катализаторы широко используются в промышленном производстве изобутилена из ТБС. Обычно они используются в реакторах с неподвижным слоем и могут быть легко регенерированы для поддержания своей активности в течение нескольких реакционных циклов.

Использование сульфокатионитовых катализаторов в этом процессе подчеркивает их важность и эффективность в качестве катализатора в химической промышленности.

1.6 Патентный поиск

При разработке методики исследования влияния воды на скорость реакции дегидратации трет-бутилового спирта на сульфокатионитных катализаторах был произведен патентный поиск. Результаты сведены в таблицу 5.

Таблица 5 – Патентный поиск

Номер патента	Название патента	Авторы патента
2020138107	Способ выделения изобутилена из фракции [8]	Тульчинский Э.А.
2744610	Способ переработки побочных продуктов синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана [9]	Общество с ограниченной ответственностью "Научно-производственное объединение ЕВРОХИМ"
2768115	Катализатор и способ его получения [10]	Имшенецкий В.В., Лищинер И.И., Малова О.В.
2768118	Способ получения катализатора [11]	Имшенецкий В.В., Лищинер И.И., Малова О.В.
2772741	Катализатор дегидрирования парафиновых и изопарафиновых C ₃ -C ₅ углеводородов и способ его получения [12]	Катаев А.Н.

На основе произведенного патентного поиска была подобрана методика расчета с помощью, которой показано влияние воды на скорость дегидратации ТБС на сульфокатионитных катализаторах.

2 Экспериментальная часть

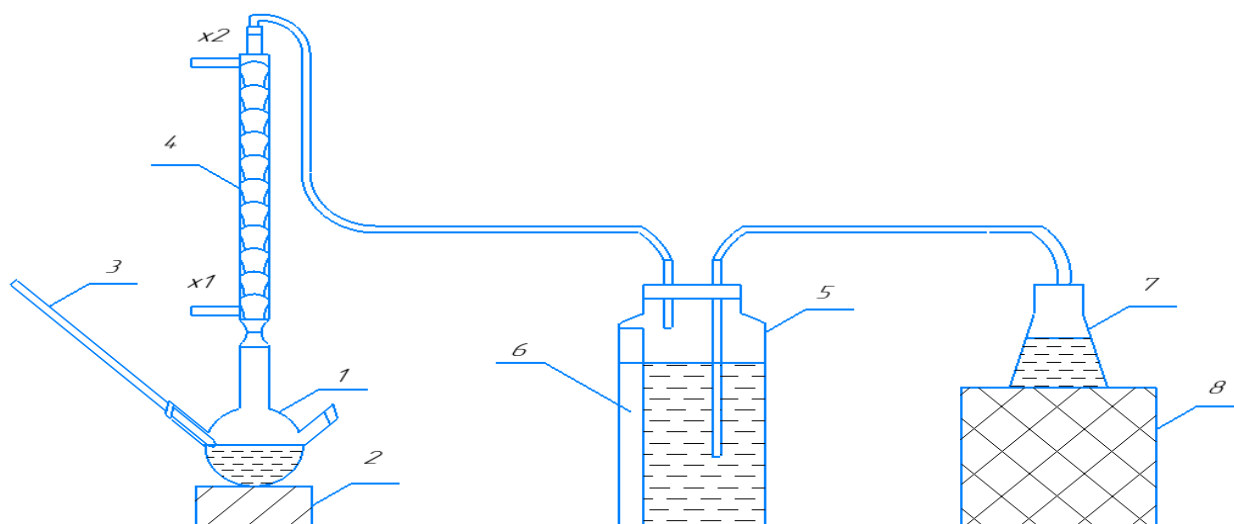
2.1 Методика расчета влияния концентрации воды на скорость реакции

Суть методики определения влияния концентрации воды на скорость реакции дегидратации трет-бутилового спирта состоит в определении скоростей реакций с различными концентрациями исходных реагентов (воды и ТБС) через вычисление констант скоростей. Для этого требуется выполнение нескольких пунктов:

- разработка лабораторной установки, отвечающая всем условиям процесса, реактор в котором будет происходить дегидратация ТМК, разогрев и поддержание нужной температуры с помощью нагревателя, а также перемешивание реакционной смеси с катализатором, обратный холодильник и газометр;
- расчет данных полученных с установки и построение графиков для полного анализа изменения данных.

2.1.1 Лабораторная установка

На рисунке 5 изображена схема лабораторной установке по дегидратации трет-бутилового спирта в присутствии сульфокатионитного катализатора.



1 – трехгорловая колба (реактор), 2 – электромагнитная плитка, оснащенная магнитной мешалкой, 3 – термометр, 4 – обратный холодильник, x1 – отверстие для подачи оборотной воды, x2 – вывод оборотной воды, 5 – газометр с водой, 6 – линейка для измерения уровня воды в газометре, 7 – колба для сбора вытесненной воды из газометра, 8 – подставка для колбы.

Рисунок 5 – Схема лабораторной установки

В реактор 1 через боковую горловину помещается раствор ТБС с катализатором и якорек для перемешивания смеси. Включается подача оборотной воды в обратный холодильник. С помощью электромагнитной плитки оснащенной магнитной мешалкой 2 производится перемешивание и нагрев смеси, контроль за температурой ведется по показаниям термометра 3. Нагрев ведется до температуры кипения. После достижения нужной температуры выжидаем 5-10 минут для стабилизации температурного режима. В этот момент из газосборника 5 происходит вытеснение воды в предварительно взвешенную колбу 7. Далее колбы сменяются и момент времени, когда происходит смена колб, считается началом реакции. В последствии смена колб и расчет массы вытесненной воды ведется каждые 10 минут в течении 2-3 часов. Полученные данные фиксируем в таблицу.

2.1.2 Методика обработки полученных данных

Для того, чтобы понять, как концентрация воды влияет на скорость реакции необходимо выяснить изменение концентрации трет-бутилового спирта во времени и на основе этих данных произвести расчет константы скорости.

Концентрация трет-бутилового спирта находится по формуле отношения количества моль спирта к общему объему смеси (3):

$$C_{\text{ТБС}} = n_{\text{ТБС}}/V_{\text{см.}} \quad (3)$$

Объем смеси находим по правилу аддитивности по формуле (4):

$$V_{\text{см.}} = V_{\text{воды}} + V_{\text{ТБС}} \quad (4)$$

Рассчитываем объем воды в составе исходного реагента, как отношение массы воды к ее плотности по формуле (5):

$$V_{\text{воды}} = \frac{m_{\text{воды}}}{\rho_{\text{воды}}} \quad (5)$$

Массу воды вычисляем через массу общего раствора и массового содержания самой воды в составе по формуле (6):

$$m_{\text{воды}} = \frac{m_{\text{р-ра}} \cdot C_{\text{воды масс.}}}{100\%} \quad (6)$$

Таким же образом вычисляем объем трет-бутилового спирта в реакторе по формуле (7):

$$V_{\text{ТБС}} = \frac{m_{\text{ТБС}}}{\rho_{\text{ТБС}}} \quad (7)$$

Массу трет-бутилового спирта находим по формуле (8):

$$m_{\text{ТБС}} = \frac{m_{\text{р-ра}} \cdot C_{\text{ТБС масс.}}}{100\%} \quad (8)$$

Количество молей ТБС, которое изменяется по ходу реакции, рассчитываем как разность исходного количества ТБС и количество молей выделившегося изобутилена по формуле (9):

$$n_{\text{ТБС}} = n_{\text{ТБС}}^{\text{исх.}} - n_{\text{изоб.}} \quad (9)$$

Для расчета количества молей ТБС необходимо знать исходное количество молей ТБС, которое можно рассчитать через отношение массы загруженного ТБС и его молекулярной массы по формуле (10):

$$n_{\text{ТБС}}^{\text{исх.}} = \frac{m_{\text{ТБС}}}{M} \quad (10)$$

Количество изобутилена, получающегося в ходе реакции, находим как отношение объема выделившегося изобутилена, приведенного к нормальным условиям, и значения занимаемое одним молем вещества на один миллилитр по формуле (11):

$$n_{\text{изоб.}} = \frac{V_{\text{изоб. н.у.}}}{22400} \quad (11)$$

Нормальный объем изобутилена рассчитываем, как разность объема газа и воздуха в системе, приведенные к нормальным условиям, по формуле (12):

$$V_{\text{изоб. н.у.}} = V_{\text{газ н.у.}} - V_{\text{возд. н.у.}} \quad (12)$$

Приводим объем газа к нормальным условиям с помощью уравнения Менделеева-Клапейрона $pV=nRT$, при этом количество вещества считается постоянным, как и постоянная газовая, тогда уравнение можно записать по формуле (13):

$$V_{\text{газа н.у.}} = \frac{V_{\text{газа}} \cdot P \cdot T_{\text{н}}}{T \cdot P_{\text{н}}} \quad (13)$$

где $T_{\text{н}} = 273,15 \text{ K}$;

$P_{\text{н}} = 760 \text{ мм. рт. ст.}$

Объем выделившегося газа рассчитываем, как разность объема воздуха в системе и объем пара в реакторе, но также учитываем объем воды, который вытесняется газом из газометра по формуле (14):

$$V_{\text{газа}} = V_{\text{возд.}} - V_{\text{пара}} + V_{\text{воды}} \quad (14)$$

Объем воздуха приводим к нормальным условиям по такому же принципу, как и объем газа, расчет ведется по формуле (15):

$$V_{\text{возд. н.у.}} = \frac{V_{\text{возд.}} \cdot P_{\text{лаб}} \cdot T_{\text{н}}}{T_{\text{лаб}} \cdot P_{\text{н}}} \quad (15)$$

Так как до начала реакции весь объем системы занимает воздух, то его можно рассчитать, как сумму объемов аппаратов системы за вычетом загруженного объема раствора, считаем по формуле (16):

$$V_{\text{возд.}} = V_{\text{реактора}} - V_{\text{р-ра}} + V_{\text{холодильника}} + V_{\text{газометра}} \quad (16)$$

где $V_{\text{реактора}} = 365 \text{ мл}$;

$V_{\text{р-ра}} = 100 \text{ мл}$;

$V_{\text{холодильника}} = 193,63 \text{ мл}$;

$V_{\text{газометра}} = 645 \text{ мл}$.

По уравнению (16) считаем объем воздуха, так как он является постоянной величиной:

$$V_{\text{возд.}} = 365 \text{ мл} - 100 \text{ мл} + 193,63 \text{ мл} + 645 \text{ мл} = 1103,63 \text{ мл}$$

Так как пар во время реакции занимает весь реактор, то его находим как разность объема реактора и объема раствора в этом реакторе, находим по формуле (17):

$$V_{\text{пара}} = V_{\text{реактора}} - V_{\text{р-ра}} = 365 \text{ мл} - 100 \text{ мл} = 265 \text{ мл} \quad (17)$$

Подставляем полученные данные, которые не изменяются по ходу реакции, в формулу (14):

$$V_{\text{газа}} = 1103,63 \text{ мл} - 265 \text{ мл} + V_{\text{воды}} = 838,63 \text{ мл} + V_{\text{воды}}$$

Давление в система отличается от атмосферного на величину водного столба (высота до перелива газосборника) равной 14,18 см вод. ст. = 141,8 мм вод. ст. (до начала опыта). Чтобы определять давление в каждый момент времени, необходимо знать сколько мл выделившейся воды приходится на 1 мм вод. ст. Для этого измерим высоту водного столба при вытеснении 200 мл воды, $h=91,5$ мм. Таким образом, на 1 мл воды приходится 0,0458 мм вод. ст. Давление внутри системы в каждый момент времени складывается из атмосферного давления - 100,85 кПа, давления до начала реакции - 141,8 мм вод. ст. и давления, которое создаёт вода, выделившееся в каждый момент времени. Необходимо привести все величины к одним единицам измерения из расчёта, что 1 мм рт. ст. = 13.5950981 мм вод. ст. 141,8 мм вод. ст. = 10.43 мм рт. ст. 0,0458 мм вод.ст. = 0.003365 мм рт. ст.

С учетом поправочного коэффициента давление в системе рассчитывается по формуле (18):

$$P = P_{\text{лаб}} + 10,43 + 0,003365 \cdot V_{\text{воды}} \quad (18)$$

$$V_{\text{газа н.у.}} = \frac{(838,63 + V_{\text{воды}}) \cdot (P_{\text{лаб}} + 10,43 + 0,003365 \cdot V_{\text{воды}}) \cdot T_{\text{н}}}{T_{\text{лаб}} \cdot P_{\text{н}}} \quad (19)$$

Преобразуем начальную формулу (2) с учетом выше перечисленных формул и получаем формулу расчета концентрации ТБС, формула (20):

$$C_{i, \text{ТБС}} = \frac{\frac{m_{\text{ТБС}}}{M} - \left(\frac{\left(\frac{(838,63 + V_{\text{воды}}) \cdot (P_{\text{лаб}} + 10,43 + 0,003365 \cdot V_{\text{воды}}) \cdot 273,15}{T_{\text{лаб}} \cdot 760} \right) - \frac{1103,63 \cdot P_{\text{лаб}} \cdot 273,15}{T_{\text{лаб}} \cdot 760}}{22400} \right)}{\left(\frac{m_{\text{р-ра}} \cdot C_{\text{воды}}}{100 \cdot p_{\text{воды}}} + \frac{m_{\text{р-ра}} \cdot C_{\text{ТБС}}}{100 \cdot p_{\text{ТБС}}} \right) \cdot \frac{1}{1000}}}{\left(\frac{m_{\text{р-ра}} \cdot C_{\text{воды}}}{100 \cdot p_{\text{воды}}} + \frac{m_{\text{р-ра}} \cdot C_{\text{ТБС}}}{100 \cdot p_{\text{ТБС}}} \right) \cdot \frac{1}{1000}} \quad (20)$$

где $C_{\text{ТБС},i}$ – концентрация трет-бутилового спирта в определенный момент времени, моль/л;

$m_{\text{ТБС}}$ – масса загруженного трет-бутилового спирта, г;

M – молекулярная масса трет-бутилового спирта равная 74,12 г/моль;

836,63 – объем воздуха в системе до начала опыта без учета пара и раствора, мл;

$V_{\text{воды}}$ – объем вытесненной воды из газометра во время отбора пробы, мл;

$P_{\text{лаб}}$ – давление в лаборатории во время опыта, мм рт. ст.;

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

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

273,15 – температура при нормальных условиях, К;

1103,63 – объем воздуха до начала опыта без учета раствора, мл;

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

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

22400 – объем газа при нормальных условиях в одном моле вещества, мл/моль;

$m_{p-ра}$ – масса загруженного исследуемого раствора, г;

$C_{воды}$ – массовая концентрация воды в загруженном растворе, %;

$C_{ТБС}$ – массовая концентрация трет-бутилового спирта в загруженном растворе, %;

$\rho_{воды}$ – плотность воды, г/см³;

$\rho_{ТБС}$ – плотность трет-бутилового спирта, г/см³.

С помощью формулы изображенной на рисунке 6 был произведен расчет концентраций, формула включает в себя все поправки и легка в использовании.

2.2 Экспериментальные данные

Опыты проводились на сульфокатионитном катализаторе Purolite ST-275. В каждом опыте навеска бралась с разным массовым соотношением ТБС к воде. Также опыты различались с небольшой разницей в температурах в реакторе, в лаборатории и давлении в лаборатории по показаниям барометра.

В опыте 1 использовался раствор массой 90,21 г и содержанием в нем 49,87 % масс. ТБС и 50,13 % масс. воды. Температура и давление в лаборатории, на момент опыта, $t_{лаб} = 21$ °С и $P_{лаб} = 101,2$ кПа соответственно.

Переводим температуру в кельвины, то есть прибавляем к температуре в градусах, температуру в кельвинах равную нулю градусов по формуле (21):

$$T_{лаб} = t_{лаб} + 273,15 \text{ К} \quad (21)$$

Далее потребуется перевести давление в лаборатории из килопаскалей в миллиметры ртутного столба, зная, что 1 килопаскаль = 7,500638 миллиметров ртутного столба по формуле (22):

$$P_{\text{лаб.}} = P'_{\text{лаб}} \cdot 7,500638 \quad (22)$$

Подставляем данные в формулы (21) и (22) и получаем температуру в лаборатории в кельвинах и давление в мм рт. ст.:

$$T_{\text{лаб}} = 21 \text{ }^\circ\text{C} + 273,15 \text{ K} = 294,15 \text{ K}$$

$$P_{\text{лаб.}} = 101,2 \text{ кПа} \cdot 7,500638 = 759,065 \text{ мм рт. ст.}$$

В реакторе происходит нагрев раствора и при достижении температуры кипения (появление пузырьков на поверхности катализатора) через 10 минут начинают отбор пробы, при этом вода, выделившаяся из газосборника до начала опыта в колбу, взвешивается и записывается в таблицу 6, как вода, выделившаяся в нулевой момент времени. Далее через каждые 10 минут с начала опыта взвешивают колбу с водой, которая вытесняется изобутиленом из газометра, перед этим фиксируют массу пустой колбы, после взвешивания ставится вторая колба, а первая остается на высушивании, а также фиксируется температура жидкости в реакторе. Данные записываются в таблицу 6. Опыт проводился в течении 140 минут. Масса воды в нулевой момент времени выделившаяся из газометра равна 282,43 г.

Таблица 6 – Результаты проведения лабораторной работы 1

Номер колбы и опыта	Время отбора проб (мин)	Масса пустой колбы (г)	Масса колбы с водой (г)	Масса воды (г)	Температура в момент отбора (°C)
-	0	-	-	282,43	78,0
1	10	119,19	192,02	72,83	78,25
2	20	120,12	177,77	57,65	78,25
3	30	117,84	175,71	57,87	78,25
4	40	119,90	172,15	52,25	78,25
5	50	117,69	170,22	52,53	80,7
6	60	119,89	176,54	56,65	80,7
7	70	117,69	171,36	53,67	80,7
8	80	119,77	179,54	59,77	80,7
9	90	117,76	168,56	50,80	80,65
10	100	119,91	180,72	60,81	80,7
11	110	117,71	173,28	55,57	80,65
12	120	119,78	180,35	60,57	80,7
13	130	117,87	175,52	57,65	80,7
14	140	119,83	180,99	61,16	80,8

На основе лабораторных данных были произведены расчеты, а также дополнительные лабораторные исследования показаны в таблицах в приложениях Б и В.

2.3 Расчет концентрации трет-бутилового спирта

Дальнейшие расчеты ведутся с помощью методики описанной в пункте 2.1.2. Рассчитанные данные записываются в таблицу 7, которая включает в себя помимо массы воды давления газа, объема газа, объема газа, приведенного к нормальным условиям, концентрации трет-бутилового спирта, также натуральный логарифм от концентрации ТБС для дальнейшего построения графика.

Объем воды будет равен массе воды, так как «в интервале температур от 0 до 100 °C плотность воды с достаточной для расчетов точностью можно считать равной 1000 кг/м³» [6].

Таблица 7 – Результаты расчета концентрации ТБС

Время отбора (мин)	$m_{\text{воды}}$ (г)	P (мм рт. ст.)	$V_{\text{газа}}$ (мл)	$V_{\text{газа н.у.}}$ (мл)	$C_{\text{ТБС}}$ (моль/л)	$\ln(C_{\text{ТБС}})$
0	282,43	770,445	1121,06	1055,33	5,5824	1,71913
10	355,26	770,690	1193,89	1124,25	5,5540	1,71452
20	412,91	770,884	1251,54	1178,83	5,5315	1,71047
30	470,78	771,079	1309,41	1233,65	5,5090	1,70638
40	523,03	771,255	1361,66	1283,17	5,4886	1,70267
50	575,56	771,432	1414,19	1332,98	5,4681	1,69893
60	632,21	771,622	1470,84	1386,72	5,4460	1,69488
70	658,88	771,712	1497,51	1412,03	5,4356	1,69297
80	745,65	772,004	1584,28	1494,41	5,4018	1,68671
90	796,45	772,175	1635,08	1542,67	5,3818	1,68303
100	857,26	772,380	1695,89	1600,47	5,3580	1,67860
110	912,83	772,567	1751,46	1653,31	5,3363	1,67453
120	973,40	772,771	1812,03	1710,94	5,3126	1,67008
130	1031,05	772,965	1869,68	1765,82	5,2900	1,66581
140	1092,21	773,170	1930,84	1824,07	5,2660	1,66127

Для того, чтобы определить корректность полученных данных по изменению концентрации ТБС, необходимо построить график зависимости натурального логарифма концентрации ТБС от времени, показанные на рисунке 6.

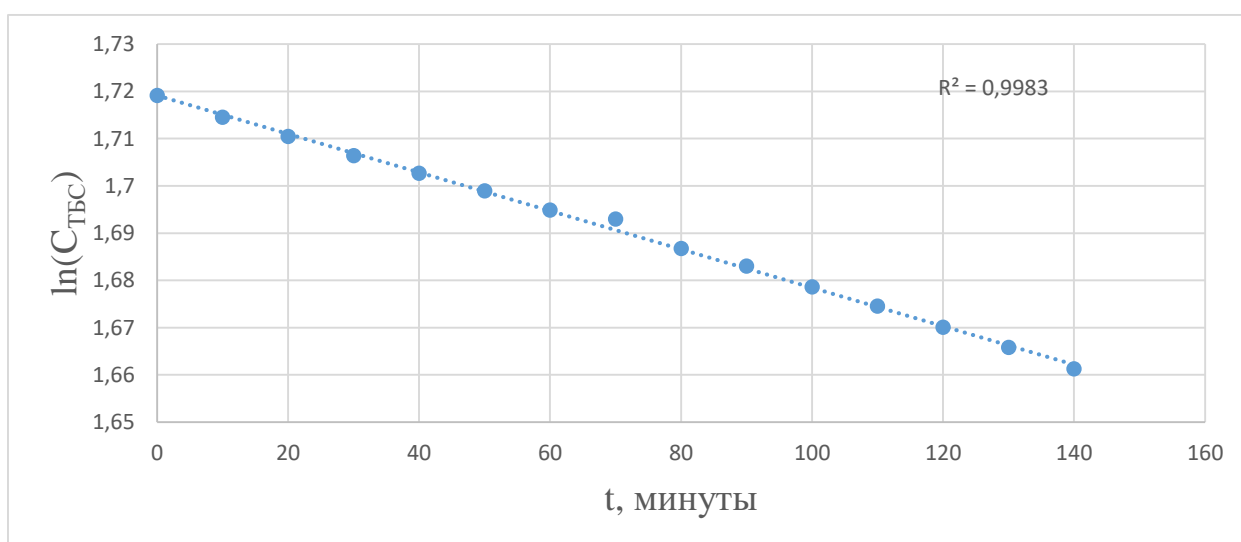


Рисунок 6 – График зависимости натурального логарифма от концентрации ТБС от времени

На каждом графике изображен показатель достоверности аппроксимации, который равен 0,9983, что свидетельствует о линейной зависимости полученных экспериментальных точек. Полученная линейная зависимость свидетельствует о верном предположении о порядке дифференциального уравнения реакции дегидратации трет-бутилового спирта.

В приложениях Б и В показаны данные и расчеты других опытов, а также графики зависимости натурального логарифма концентрации ТБС от времени.

2.4 Расчет константы скорости реакции

Данный расчет будет вестись с помощью метода нелинейных наименьших квадратов (ННК).

Для определения константы скорости дегидратации воспользуемся уравнением скорости реакции дегидратации, показанной в формуле (23):

$$r = \frac{dC_{\text{изобут.}}}{dt} = -\frac{dC_{\text{ТБС}}}{dt} = k \cdot C_{\text{ТБС}} \cdot C_{\text{кат.}} \quad (23)$$

Исходя из уравнения (23) можно сказать, что константа скорости реакции равна скорости реакции при концентрации трет-бутилового спирта и концентрации катализатора равные 1 моль/л. Проинтегрировав, а затем преобразуя полученное уравнение в интегральную форму получают уравнение (24):

$$-\ln(C_{\text{ТБС}}) = k \cdot C_{\text{кат.}} \cdot t + \ln(C_{\text{ТБС}}^0); \quad (24)$$

где const – это $\ln(C_{\text{ТБС}}^0)$;

$\ln(C_{\text{ТБС}})$ – натуральный логарифм концентрации ТБС в определенный момент времени;

k – константа скорости реакции;

t – время.

Преобразуя уравнение (24) в натуральный логарифм и объединив концентрацию катализатора, которая является постоянной, с константой скорости, получают формулу (25):

$$\ln\left(\frac{C_{\text{ТБС}}^0}{C_{\text{ТБС}}}\right) = k' \cdot t \quad (25)$$

где $k' - k \cdot C_{\text{кат}}$.

Уравнение (25) принимает вид $y = a \cdot x$, поэтому для нахождения константы скорости или же коэффициента a , необходимо вычислить значение y и сверить данные построив график зависимости, при этом учитываются только те значения, в которых разница температур не больше $0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Рассчитанные данные заносятся в таблицу 8.

Таблица 8 – Данные для графика $\ln(C_{\text{ТБС}}^0/C_{\text{ТБС}})$ и t

$t, \text{мин (x)}$	$\ln\left(\frac{C_{\text{ТБС}}^0}{C_{\text{ТБС}}}\right) (y)$	$x \cdot y$	x^2
0	0	0	0
50	0,02069	1,0345	2500
60	0,02474	1,4844	3600
70	0,02665	1,8655	4900
80	0,03289	2,6312	6400
90	0,03660	3,2940	8100
100	0,04103	4,1030	10000
110	0,04509	4,9599	12100
120	0,04954	5,9448	14400
130	0,05380	6,9940	16900
140	0,05835	8,1690	19600

На рисунке 7 изображен график зависимости $\ln(C_{\text{ТБС}}^0/C_{\text{ТБС}})$ от времени t .

Значения из таблицы 9 ровно укладываются на график, значение аппроксимации указывает на это, что доказывает правильность рассчитанных значений с последующим верным решением.

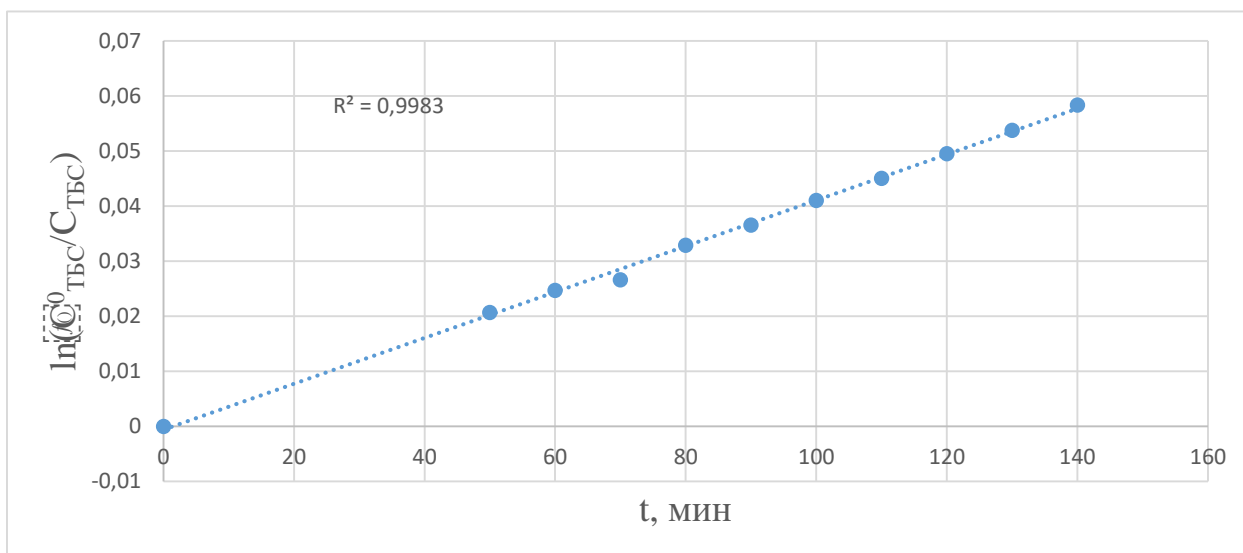


Рисунок 7 – график зависимости $\ln(C^0_{\text{ТБС}}/C_{\text{ТБС}})$ от t

По методу наименьших нелинейных квадратов находят значение k' по формуле (26):

$$k' = \frac{\sum x_i \cdot y_i}{\sum x_i^2} \quad (26)$$

Далее выражают константу скорости реакции через значение a и получают формулу (27):

$$k = \frac{k'}{C_{\text{кат.}}} \quad (27)$$

Для нахождения константы скорости реакции необходимо найти концентрацию катализатора, уравнение представлено в формуле (28):

$$C_{\text{кат.}} = \frac{n_{\text{SO}_3\text{H}}}{V_{\text{смеси}}} \quad (28)$$

В каждом опыте масса загруженного катализатора составила 0,5554 г, полная статистическая обменная емкость (ПСОЕ) равна 5,3 мг-экв/г. Имея значение ПСОЕ, которое показывает, что в 1 г катализатора находится 5,3

ммоль SO_3H , на каждую молекулу SO_3H необходимо такое же количество NaOH . Соответственно на 0,5554 г катализатора требуется 2,94 ммоль SO_3H в молях 0,00294 моль.

Объем смеси составил 113,39 мл, подставляя полученные данные в формулу (28) получим концентрацию катализатора:

$$C_{\text{кат.}} = \frac{0,00294 \text{ моль} \cdot 1000}{113,39 \text{ мл}} = 0,02593 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$C_{\text{кат.}} = \frac{0,5554 \text{ г} \cdot 1000}{113,39 \text{ мл}} = 4,89814 \frac{\text{г}}{\text{л}}$$

Полученное значение подставляем в формулу (27) и находим константу скорости реакции:

$$k = \frac{0,0004101}{0,02593} = 0,01582 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$$

$$k = \frac{0,0004101}{4,89814} = 0,00008373 \frac{\text{л}}{\text{г} \cdot \text{мин}}$$

По такому же методу рассчитываются константы скорости реакции для других опытов с различной концентрацией реагентов, но при этом следует брать значения концентраций трет-бутилового спирта, которые не должны отличаться более чем на 0,2 °С.

Данные для опытов и результаты записываются в таблицу 9, а результаты расчетов в таблицу 10.

Таблица 9 – Исходные данные для расчета константы скорости

Номер опыта	Масса раствора, г	Объем раствора при 80 °С, мл	Концентрация исходных реагентов, моль/л		Масса катализатора, г
			ТБС	Вода	
1	96,66	104,95	1,7570	44,1220	0,5554
2	91,86	111,38	4,4875	27,9377	0,5554
3	90,21	113,39	5,5824	22,1554	0,5554
4	50,47	67,77	8,7708	5,2545	0,0903
5	47,70	64,54	8,9634	4,1494	0,0903
6	48,54	65,82	9,0170	3,8408	0,0903
7	40,03	54,47	9,1059	3,3358	0,0482
8	40,75	55,56	9,1577	3,0399	0,0482
9	53,37	73,12	9,2793	2,3400	0,0482
10	54,38	74,57	9,2999	2,2207	0,0482

Таблица 10 – Расчет константы скорости реакций

Номер опыта	Состав раствора, % масс.		Т, °С	к, л/моль·мин
	ТБС	Вода		
1	13,77	86,23	80,6±0,1	0,01579
2	39,03	60,97	80,9±0,1	0,01581
3	49,87	50,13	80,7±0,1	0,01582
4	87,30	12,70	79,8±0,05	0,03309
5	89,89	10,11	79,8±0,05	0,05387
6	90,63	9,37	79,8±0,05	0,05573
7	91,82	8,18	79,8±0,05	0,06859
8	92,54	7,46	79,8±0,05	0,07222
9	94,22	5,78	79,9±0,05	0,10772
10	94,92	5,08	79,9±0,05	0,11852

На рисунке 8 показана зависимость констант скорости реакции от начальной концентрации воды в моль/л.

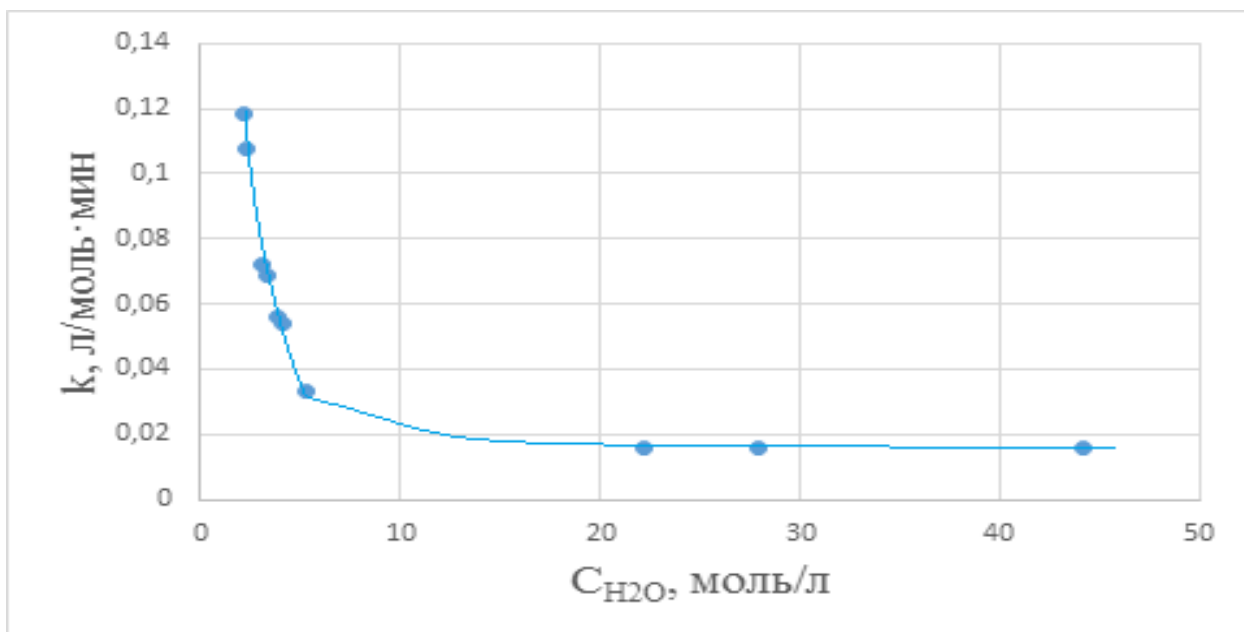


Рисунок 8 – График зависимости констант скорости реакции от концентрации воды в моль/л

На рисунке 9 изображен график зависимости констант скорости реакции от начальной концентрации воды в % масс.

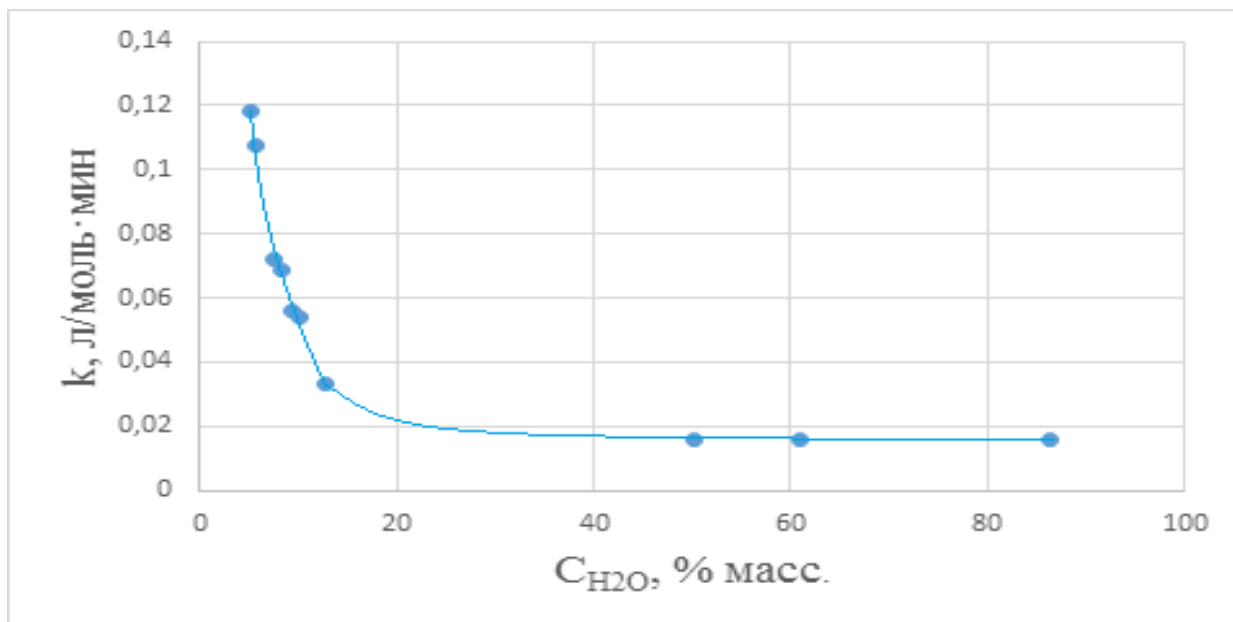


Рисунок 9 – График зависимости констант скорости реакции от концентрации воды в % масс.

На основе графиков следует, что концентрация воды более 50 % масс. в смеси не влияет на константу скорости дегидратации трет-бутилового спирта, но значительно влияет при менее 15% масс.

Данный вывод сформирует полное представление о реакции дегидратации на макропористом сульфокатионитном катализаторе, что способствует более правильному изучению активности других макропористых катализаторов в реакции дегидратации трет-бутилового спирта, в связи с тем, что при изучении активности макропористых сульфокатионитов вода влияет на конечный результат расчетов, что приводит к не точным показателям активационных параметров. Также поможет повысить производительность в промышленности, так как для производств необходима оптимальная скорость реакции, и поддержание нужной концентрации реагентов в цикле синтеза.

3 Расчетная часть

3.1 Расчет материального баланса

На рисунке 10 изображен материальный поток реагентов и продуктов реакции.

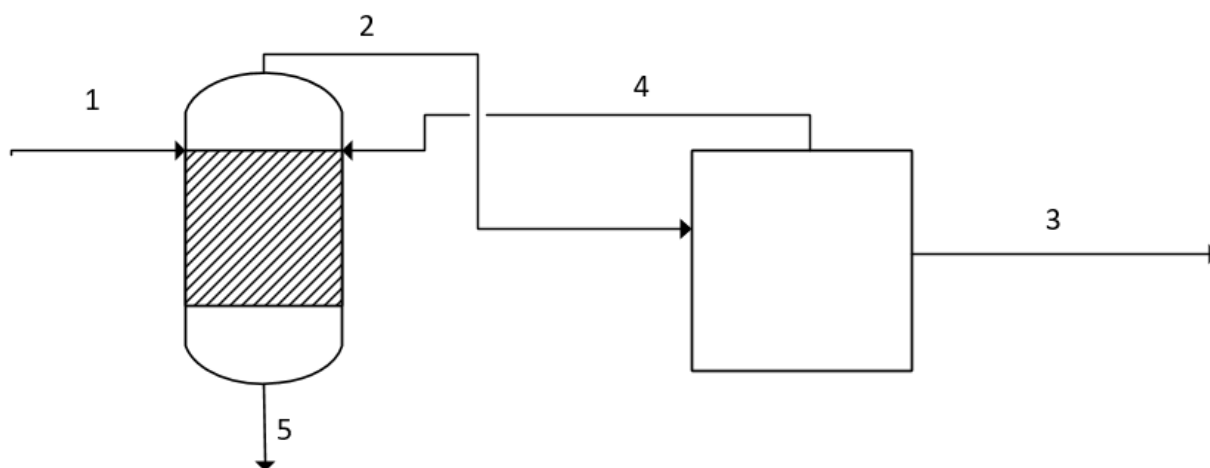


Рисунок 10 – Материальная схема потоков

Уравнение реакции дегидратации изображено на рисунке 11.

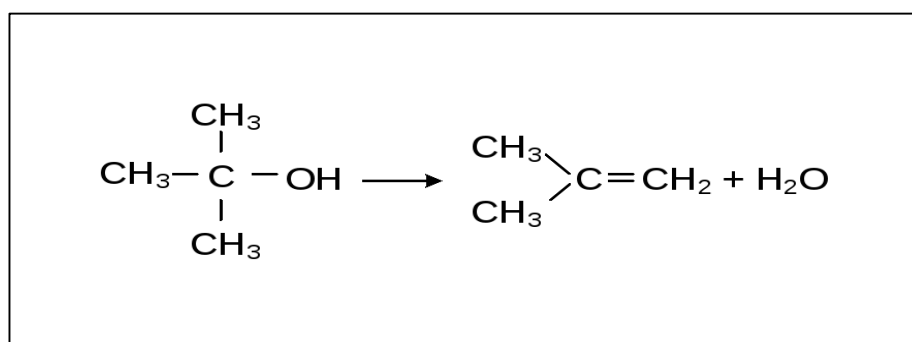


Рисунок 11 – Уравнение реакции дегидратации ТБС

Материальный баланс рассчитывается по 5 потокам. По первому потоку происходит загрузка раствора ТБС и вода с концентрациями массовыми 80 % и 20 % соответственно в реактор. Из реактора по потоку 2 выделяется газ с

составом: 70 % масс. ТБС; 30 % масс воды от начальной загрузки и изобутилен. Газ попадает в конденсатор, где происходит отделение изобутилена на стадию компримирования по потоку 3, и конденсация паров ТБС и воды, которые возвращаются обратно в реактор по 4 потоку. Отвод лишней воды производится из низа реактора по потоку 5. Поток раствора, поступающий в реактор, составляет 10000 кг/ч

Рассчитываем содержание ТБС в загруженном растворе по формуле (29):

$$G_{\text{ТБС}}^1 = \frac{G_{\text{р-ра}} \cdot 95\%}{100\%} \quad (29)$$

где $G_{\text{р-ра}}$ – поток раствора равный 10000 кг/ч;

80 % – массовая концентрация ТБС.

$$G_{\text{ТБС}}^1 = \frac{10000 \text{ кг/ч} \cdot 80\%}{100\%} = 8000 \text{ кг/ч}$$

Количество трет-бутилового спирта в загрузке рассчитываем по формуле (30):

$$n_{\text{ТБС}}^1 = G_{\text{ТБС}}^1 / M_{\text{ТБС}} \quad (30)$$

где $n_{\text{ТБС}}^1$ – количество ТБС в растворе в потоке 1;

$M_{\text{ТБС}}$ – молекулярная масса ТБС равная 74,12 кг/кмоль.

$$n_{\text{ТБС}}^1 = \frac{8000 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}}{74,12 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}}} = 107,9331 \frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}}$$

Расчет воды по 1 потоку ведется по формуле (31):

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^1 = \frac{G_{\text{р-ра}} \cdot 20\%}{100\%} \quad (31)$$

Подставляем значения в формулу (31) и получаем:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^1 = \frac{10000 \text{ кг/ч} \cdot 20\%}{100\%} = 2000 \text{ кг/ч}$$

Количество воды в загрузке рассчитываем по формуле (32):

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^1 = G_{\text{H}_2\text{O}}^1 / M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (32)$$

где $n_{\text{H}_2\text{O}}^1$ – количество воды в растворе в потоке 1,

$M_{\text{H}_2\text{O}}$ – молекулярная масса воды равная 18,02 кг/кмоль.

Подставляем значения в формулу (32) и получаем:

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^1 = \frac{2000 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}}{18,02 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}}} = 110,9878 \frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}}$$

По уравнению реакции количество получившегося изобутилена и воды равно количеству загруженного трет-бутилового спирта, поэтому количество полученного изобутилена считается по формуле (33):

$$m_{\text{изоб.}} = n_{\text{ТБС}}^1 \cdot M_{\text{изоб.}} \quad (33)$$

где $M_{\text{изоб.}}$ – молекулярная масса изобутилена равная 56,11 кг/кмоль.

Подставляем значения в формулу (33) и получаем:

$$m_{\text{изоб.}} = 107,9331 \frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}} \cdot 56,11 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}} = 6056,13 \text{ кг/ч}$$

Воду, образовавшуюся в ходе реакции, рассчитываем по формуле (34):

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{ТБС}}^1 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (34)$$

Подставляем значения в формулу (34) и получаем:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 107,9331 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}} \cdot 18,02 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 1944,95 \text{ кг/ч}$$

Масса спирта, выходящая из реактора и в последствии отделенная от газа и возвращенная обратно в реактор, считается по формуле (35):

$$G_{\text{ТБС}}^{2,4} = \frac{G_{\text{р-ра}} \cdot 70\%}{100\%} \quad (35)$$

Подставляем значения в формулу (35) и получаем:

$$G_{\text{ТБС}}^{2,4} = \frac{10000 \text{ кг/ч} \cdot 70\%}{100\%} = 7000 \text{ кг/ч}$$

Количество спирта считается по формуле (36):

$$n_{\text{ТБС}}^{2,4} = G_{\text{ТБС}}^{2,4} / M_{\text{ТБС}} \quad (36)$$

Подставляем значения в формулу (36) и получаем:

$$n_{\text{ТБС}}^1 = \frac{8000 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{74,12 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}} = 94,4414 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$$

Масса воды, выходящая из реактора и в последствии отделенная от газа и возвращенная обратно в реактор, считается по формуле (37):

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{2,4} = \frac{G_{\text{р-ра}} \cdot 30\%}{100\%} \quad (37)$$

Подставляем значения в формулу (37) и получаем:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{2,4} = \frac{10000 \text{ кг/ч} \cdot 30\%}{100\%} = 3000 \text{ кг/ч}$$

Количество спирта считается по формуле (38):

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^{2,4} = G_{\text{H}_2\text{O}}^{2,4} / M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (38)$$

Подставляем значения в формулу (38) и получаем:

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^{2,4} = \frac{3000 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}}{18,02 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}}} = 166,4817 \frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}}$$

Полученные данные записываем в таблицу 11.

Таблица 11 – Материальный баланс

Компоненты	Потоки									
	1		2		3		4		5	
	Кг/ч	%	Кг/ч	%	Кг/ч	%	Кг/ч	%	Кг/ч	%
ТБС	8000	80	7000	43,60	-	-	7000	70	-	-
Вода	2000	20	3000	18,68	-	-	3000	30	3944,95	100
Изобутилен	-	-	6056,13	37,72	6056,13	100	-	-	-	-
Всего:	10000	100	16056,13	100	6056,13	100	10000	100	3944,95	100

По данным из таблицы 11 производится расчет теплового баланса.

3.2 Расчет теплового баланса



Уравнение теплового баланса в общем виде показано в формуле (39):

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5 \quad (39)$$

где Q_1 – тепло вносимое сырьем, кДж/ч;

Q_2 – тепло вносимое по реакции, кДж/ч;

Q_3 – тепло веществ после реакции, кДж/ч;

Q_4 – отводимое тепло, кДж/ч;

Q_5 – теплопотери, кДж/ч.

По уравнениям реакции найдем количество тепла поглощаемого в результате реакции по формуле (40):

$$Q_2 = n_{\text{ТБС}} \cdot Q_{\text{р-ии}} \quad (40)$$

Подставляем значения в формулу (40) и получаем:

$$Q_2 = 107,9331 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}} \cdot (-50208) \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль}} = -5419105,08 \text{ кДж/ч}$$

Реакция происходит при температуре 90 °С. Находим удельные теплоемкости каждого вещества при данной температуре [6]:

$$c_{\text{ТБС}} = 3,5721 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{°С)}$$

$$c_{\text{воды}} = 4,2053 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{°С)}$$

Находим количество теплоты для каждого вещества по формуле (41):

$$Q = c \cdot m \cdot T \quad (41)$$

где c – теплоемкость вещества при заданной температуре, кДж/(кг \times °С);

m – масса загруженного веществ, кг;

T – температура в реакционной смеси в °С.

По формуле (41) рассчитываем физическое тепло реагентов:

$$Q_{\text{ТБС}} = 3,5721 \cdot 8000 \cdot 90 = 2571912 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{воды}} = 4,2053 \cdot 2000 \cdot 90 = 756954 \text{ кДж/ч}$$

Рассчитываем количество теплоты на входе в реактор по формуле (42):

$$Q_1 = Q_{\text{ТБС}} + Q_{\text{воды}} \quad (42)$$

Подставляем значения в формулу (42) и получаем:

$$Q_1 = 2571912 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} + 756954 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 3328866 \text{ кДж/ч}$$

Рассчитываем общее количество теплоты по формуле (43):

$$Q_{1,2} = Q_1 + Q_2 \quad (43)$$

Подставляем значения в формулу (43) и получаем:

$$Q_{1,2} = 3328866 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} + 5419105,08 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 8747971,08 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

Вещества выходя из реактора имеют температуру 70 °С. Находим удельные теплоемкости каждого вещества при данной температуре [13]:

$$c_{\text{изоб.}} = 2,8662 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{°С)}$$

$$c_{\text{ТБС}} = 3,4339 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{°С)}$$

$$c_{\text{воды}} = 4,1904 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{°С)}$$

Находим количество теплоты для каждого вещества по формуле (41):

$$Q_{\text{изоб.}} = 2,8662 \cdot 6056,13 \cdot 70 = 1215065,59 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{ТБС}} = 3,4339 \cdot 7000 \cdot 70 = 1682611 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{воды}} = 4,1904 \cdot 3000 \cdot 70 = 879984 \text{ кДж/ч}$$

Рассчитываем количество теплоты на выходе из реактора по формуле (44):

$$Q_3 = Q_{\text{изоб.}} + Q_{\text{ТБС}} + Q_{\text{воды}} \quad (44)$$

Подставляем значения в формулу (44) и получаем:

$$Q_3 = 1215065,59 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} + 1682611 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} + 879984 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 3777660,59 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

Предположим, что потери тепла от общего числа 5%, тогда потери будут считаться по формуле (45):

$$Q_5 = 0,05 \cdot Q_{1,2} \quad (45)$$

Подставляем значения в формулу (45) и получаем:

$$Q_5 = 0,05 \cdot 8747971,08 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 4373985,54 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

Для поддержания температуры необходимо подогревать реактор, расчет тепла подогрева ведется по формуле (46):

$$Q_4 = Q_{1,2} - Q_3 - Q_5 \quad (46)$$

Подставляем значения в формулу (46) и получаем:

$$Q_4 = 8747971,08 - 3777660,59 - 4373985,54 = 596324,95 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

Рассчитаем количество пара необходимого для поддержания температуры в реакторе. Примем, что начальная температура пара 110°C, конечная температура 45°C, расчет ведем по формуле (47):

$$G_{\text{пара}} = \frac{Q_4}{c_{\text{пара}} \cdot (T_{\text{н}} - T_{\text{к}})} \quad (47)$$

где $G_{\text{пара}}$ – требуемый расход пара;

$c_{\text{пара}}$ – теплоемкость пара равная 2,0768 кДж/(кг·°С);

$T_{\text{н}}$ – начальная температура пара;

$T_{\text{к}}$ – конечная температура пара.

Подставляем значения в формулу (47) и получаем:

$$G_{\text{пара}} = \frac{596324,95}{2,0768 \cdot (110 - 45)} = 4417,48 \text{ кг/ч}$$

В таблице 12 представлен тепловой баланс реактора.

Таблица 12 – Тепловой баланс

Поступает			Получается		
Наименование	кДж/ч	%	Наименование	кДж/ч	%
Q ₁	3328866	38,05	Q ₃	3777660,59	43,18
Q ₂	5419105,08	61,95	Q ₄	596324,95	6,82
			Q ₅	4373985,54	50,00
Итого:	8747971,08	100	Итого:	8747971,08	100

С помощью лабораторных данных были рассчитаны материальный и тепловой балансы, а также можно сделать вывод, что реактор, в котором происходит процесс, должен быть оснащен выносным теплообменником для обогрева реакционной смеси.

Заключение

Проведен анализ научно-технической литературы произведен патентный поиск по технологии дегидратации трет-бутилового спирта. Изучен механизм реакции дегидратации ТБС на сульфокатионитном катализаторе и условия реакции для него.

Изучена технологическая схема дегидратации трет-бутилового спирта на сульфокатионитном катализаторе КУ-2-23ФПП, представленная на ООО «Тольяттикаучук», на основе данной схемы произведен расчет материального и теплового баланса.

Изучены методики определения активности сульфокатионитных катализаторов, на основе которых было произведено исследование.

Исследовано влияние концентрации воды на скорость дегидратации трет-бутилового спирта на сульфокатионитном катализаторе Purolite ST-275. Проведены лабораторные исследования с расчетом констант скорости реакции при различных концентрациях раствора и рассмотрена зависимость концентрации воды в растворе от константы скорости реакции, которая показывает, что при концентрации воды в растворе более 50%, она никак не влияет на константу скорости реакции, но при концентрации воды менее 15%, константа скорости намного увеличивается при снижении концентрации воды в растворе, так при снижении концентрации воды с 10% до 5% константа скорости реакции возрастет в 2 раза.

Совершенствование методики определения активности сульфокатионитных катализаторов приведет к более тщательному анализу зарубежных и отечественных сульфокатионитов, которые могут быть как формованными катализаторами, так и макропористыми, и гелевыми, что впоследствии поможет в увеличении производительности синтеза органических и нефтехимических продуктов.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Бурмистров Д.А., Байгузин Ф.А., Раков А.В., Ирдинкин С.А. Исследование процесса дегидратации трет-бутилового спирта на сульфокатионитных катализаторах в условиях прямоточного течения жидкой и паровой фаз // Катализ в промышленности. – 2018. – т.17. – №3. – С. 252-257.
2. Коренев К.Д., Заворотный В.А., Белов П.С., Капустин П.П. Сульфокатиониты-катализаторы современных нефтехимических процессов. 1990. – 38 с.
3. Коренев К.Д., Заворотный В.А., Белов П.С., Капустин П.П. Сульфокатиониты – катализаторы современных нефтехимических процессов. 2019. С. 1-10.
4. Минигалиев Г.Б. Моделирование процесса получения изобутилена путем дегидратации раствора триметилкарбинола. /Г.Б 48 Минигалиев, П.П. Капустин, Д.В. Елизаров, Ф.А. Абдулкашапова//Межвузовский темат. сб. науч. тр. «Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии» изд-во «Мастер Лайн» Казань, КГТУ, 2021, С. 187-192.
5. Огородникова С.К. Справочник нефтехимика. 2018. С. 428-432.
6. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л. : Химия, 2019. 12 с.
7. Пат. 1132787 СССР Способ получения изобутилена / Фритц Обенаус, Бернд Гревинг, Гейнрих Бальке, Бернгард Шольц – 3527658; заявл. 23.12.1982; опубл. 30.12.1984.
8. Пат. 2020138107 РФ Способ выделения изобутилена из фракции / Тульчинский Э.А. – 2020138107; заявл. 20.11.2020; опубл. 20.05.2022.
9. Пат. 2744610 РФ Способ переработки побочных продуктов синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана / Общество с ограниченной ответственностью "Научно-производственное объединение ЕВРОХИМ" – 2020127917; заявл. 19.08.2020; опубл. 11.03.2021.

10. Пат. 2768115 РФ Катализатор и способ его получения / Имшенецкий В.В., Лицинер И.И., Малова О.В. – 2021110271; заявл. 13.04.2021; опубл. 23.03.2022.
11. Пат. 2768118 РФ Способ получения катализатора / Имшенецкий В.В., Лицинер И.И., Малова О.В. – 2021110272; заявл. 13.04.2021; опубл. 23.03.2022.
12. Пат. 2772741 РФ Катализатор дегидрирования парафиновых и изопарафиновых C₃-C₅ углеводородов и способ его получения / Катаев А.Н. – 2021116204; заявл. 04.06.2021; опубл. 25.05.2022.
13. Справочник химика, том 1. Под ред. Б. П. Никольского, Л: Химия, 2018г.
14. "Catalytic dehydration of tert-butyl alcohol to isobutene over Zr-doped mesoporous aluminophosphates" by Cheng et al., Applied Catalysis A: General, Volume 574, 5 March 2019, Pages 59-68.
15. "Dehydration of tert-butyl alcohol over Nb₂O₅/SiO₂ catalysts: The effect of Nb loading and calcination temperature" by Li et al., Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 71, 25 May 2019, Pages 263-271.
16. "Dehydration of tert-butyl alcohol to isobutene over H-USY zeolites with different Si/Al ratios" by Huang et al., Journal of Porous Materials, Volume 26, Issue 4, August 2019, Pages 1077-1086.
17. "Dehydration of tert-butyl alcohol to isobutene over H-ZSM-5 modified with metal oxide" by Deng et al., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Volume 479, October 2019, Pages 15-22.
18. "Dehydration of tert-butyl alcohol to isobutene over modified H-ZSM-5 zeolite catalysts" by Liu et al., Chinese Journal of Chemical Engineering, Volume 28, Issue 3, March 2020, Pages 798-805.
19. Gates B.C. et.al. // J. Catalysis. – 1972. – V.24. – P.320.
20. "Hydrogen-bond assisted dehydration of tert-butyl alcohol to isobutene over hierarchical ZSM-5 zeolite" by Zhang et al., Journal of Colloid and Interface Science, Volume 533, 1 March 2019, Pages 414-423.

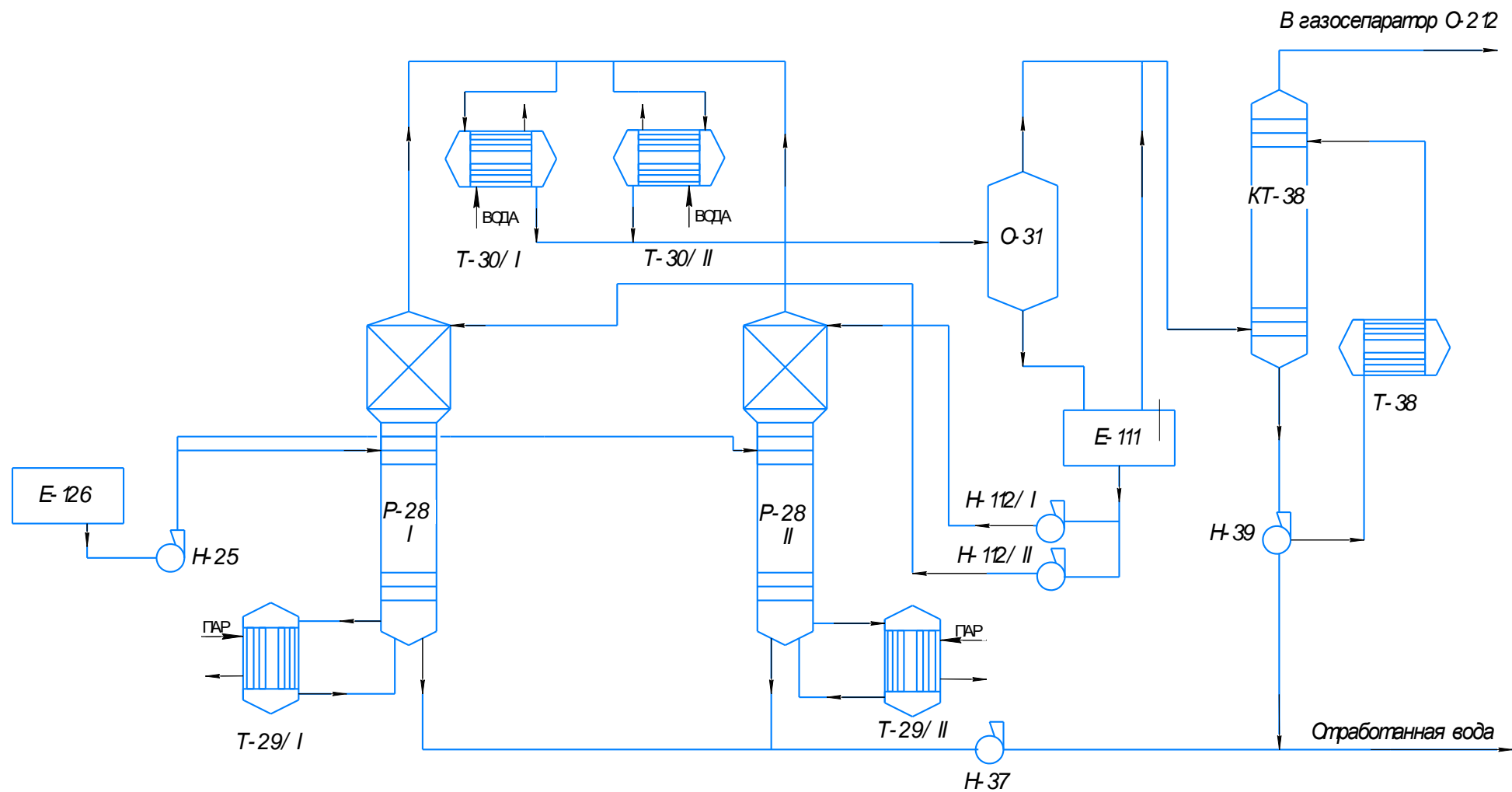
21. "Ionic liquid modified zeolites for the dehydration of tert-butyl alcohol to isobutene" by Zhao et al., *Chemical Engineering Journal*, Volume 370, 5 March 2019, Pages 1-9.

22. Kai-Hsiang Chuang, Hsiu-Wei Chen, and Wei-Song Hung. Kinetics of dehydration of tert-butyl alcohol on a sulfonated polyethersulfone membrane catalyst. *Journal of Catalysis*. 2008. (vol. 254, issues 1, pages 8-16).

23. Tianyu Lei, Zongbao K. Zhao, Jian Zhang, Yang Su, and Xiujun Wang. Dehydration kinetics of tert-butyl alcohol on sulfonated polystyrene resin catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2018. (vol. 260, issues 1-2, pages 203-210).

Приложение А

Технологическая схема получения изобутилена



Приложение Б

Данные и расчеты опыта 2

Масса раствора 91,86 г; содержание ТБС и воды 39,03 % масс. и 60,97 % масс. соответственно; температура в лаборатории 23 °С; давление в лаборатории 100,5 кПа.

Таблица Б.1 – Результаты проведения лабораторной работы 2

Номер колбы и опыта	Время отбора проб (мин)	Масса пустой колбы (г)	Масса колбы с водой (г)	Масса воды (г)	Температура в момент отбора (°С)
-	0	-	-	296,66	-
1	10	117,45	170,23	52,78	78,3
2	20	120,01	171,43	51,42	78,3
3	30	117,74	165,05	47,31	78,3
4	40	120,02	158,61	38,59	78,2
5	50	117,57	155,37	37,80	78,2
6	60	119,79	149,12	29,33	78,2
7	70	117,80	155,10	37,30	80,8
8	80	120,01	167,34	47,33	80,9
9	90	118,12	161,68	43,56	80,9
10	100	120,19	164,34	44,15	80,9
11	110	117,89	165,00	47,11	80,9
12	120	120,31	176,19	55,88	80,9
13	130	118,06	162,40	44,34	80,9
14	140	119,86	164,70	44,84	80,9
15	150	118,12	163,98	45,86	80,95
16	160	119,69	162,51	42,82	80,95

Продолжение Приложения Б

Таблица Б.2 – Результаты расчета концентрации ТБС работы 2

Время отбора (мин)	$m_{\text{воды}}$ (г)	P (мм рт. ст.)	$V_{\text{газа}}$ (мл)	$V_{\text{газа н.у.}}$ (мл)	$C_{\text{ТБС}}$ (моль/л)	$\ln(C_{\text{ТБС}})$
0	296,66	765,242	1135,29	1054,34	4,4875	1,50129
10	349,44	765,420	1188,07	1103,62	4,4670	1,49672
20	400,86	765,593	1239,49	1151,64	4,4470	1,49223
30	448,17	765,752	1286,80	1195,85	4,4286	1,48809
40	486,76	765,882	1325,39	1231,92	4,4136	1,48470
50	524,56	766,009	1363,19	1267,26	4,3989	1,48136
60	553,89	766,108	1392,52	1294,69	4,3875	1,47877
70	591,19	766,233	1429,82	1329,59	4,3730	1,47545
80	638,52	766,393	1477,15	1373,89	4,3546	1,47123
90	682,08	766,539	1520,65	1414,62	4,3376	1,46733
100	726,23	766,688	1546,86	1456,03	4,3204	1,46335
110	773,34	766,846	1611,97	1500,17	4,3021	1,45910
120	829,22	767,034	1667,85	1552,56	4,2803	1,45402
130	873,56	767,184	1712,19	1594,14	4,2630	1,44997
140	918,40	767,334	1757,03	1636,21	4,2455	1,44586
150	964,26	767,489	1802,89	1679,26	4,2276	1,44163
160	1007,08	767,633	1845,71	1719,46	4,2109	1,43767

Продолжение Приложения Б

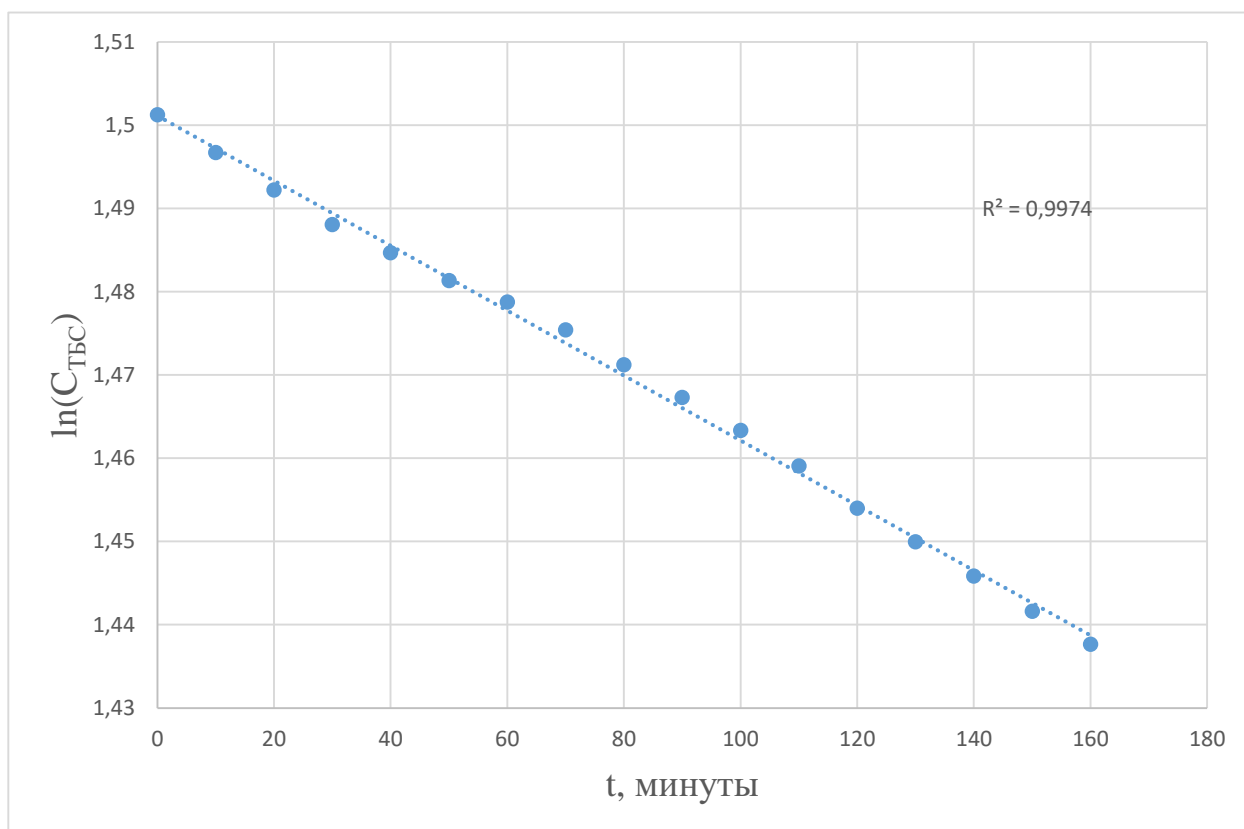


Рисунок Б.1 – График зависимости натурального логарифма от концентрации ТБС от времени (раб. 2)

Приложение В

Данные и расчеты опыта 3

Масса раствора 96,66 г; содержание ТБС и воды 13,77 % масс. и 86,23 % масс. соответственно; температура в лаборатории 23 °С; давление в лаборатории 101,6 кПа.

Таблица В.1 – Результаты проведения лабораторной работы 3

Номер колбы и опыта	Время отбора проб (мин)	Масса пустой колбы (г)	Масса колбы с водой (г)	Масса воды (г)	Температура в момент отбора (°С)
0	0	-	-	254,64	79,45
1	10	117,24	144,25	27,01	79,7
2	20	120,44	135,08	14,64	79,7
3	30	117,66	134,85	17,19	79,7
4	40	119,89	138,77	18,88	79,6
5	50	117,99	138,38	20,39	79,7
6	60	120,27	142,19	21,92	79,7
7	70	117,89	125,52	7,63	79,4
8	80	119,81	135,60	15,79	79,4
9	90	117,50	126,70	9,20	79,4
10	100	120,83	144,62	23,79	79,7
11	110	118,38	130,53	12,15	79,7
12	120	120,64	132,92	12,28	79,3
13	130	117,44	143,74	26,30	80,2
14	140	119,57	144,69	25,12	80,6
15	150	117,50	135,06	17,56	80,6
16	160	119,57	135,27	15,70	80,65
17	170	117,61	146,65	29,04	80,6
18	180	119,65	132,57	12,92	80,65
19	190	117,60	134,12	16,52	80,7

Продолжение Приложения В

Таблица В.2 – Результаты расчета концентрации ТБС работы 3

Время отбора (мин)	$m_{\text{воды}}$ (г)	P (мм рт. ст.)	$V_{\text{газа}}$ (мл)	$V_{\text{газа н.у.}}$ (мл)	$C_{\text{ТБС}}$ (моль/л)	$\ln(C_{\text{ТБС}})$
0	254,64	773,352	1093,27	1026,08	1,7570	0,56363
10	281,65	773,443	1120,28	1051,55	1,7459	0,55727
20	296,29	773,492	1134,92	1065,36	1,7399	0,55381
30	313,48	773,550	1152,11	1081,58	1,7328	0,54972
40	332,36	773,613	1170,99	1099,39	1,7250	0,54521
50	352,75	773,682	1191,38	1118,64	1,7166	0,54032
60	374,67	773,756	1213,30	1139,33	1,7075	0,53504
70	382,30	773,781	1220,93	1146,53	1,7046	0,53319
80	398,09	773,835	1236,72	1161,44	1,6978	0,52936
90	407,29	773,866	1245,92	1170,12	1,6940	0,52712
100	431,08	773,946	1269,71	1192,59	1,6842	0,52130
110	443,23	773,986	1281,86	1204,06	1,6792	0,51831
120	455,51	774,028	1294,14	1215,66	1,6741	0,51529
130	481,81	774,116	1320,44	1240,51	1,6633	0,50877
140	506,93	774,201	1345,56	1264,25	1,6529	0,50251
150	524,49	774,260	1363,12	1280,85	1,6456	0,49811
160	540,19	774,313	1378,82	1295,69	1,6391	0,49416
170	569,23	774,411	1407,86	1323,14	1,6271	0,48681
180	582,15	774,454	1420,78	1335,36	1,6218	0,48352
190	598,67	774,510	1437,30	1350,98	1,6149	0,47929

Продолжение Приложения В

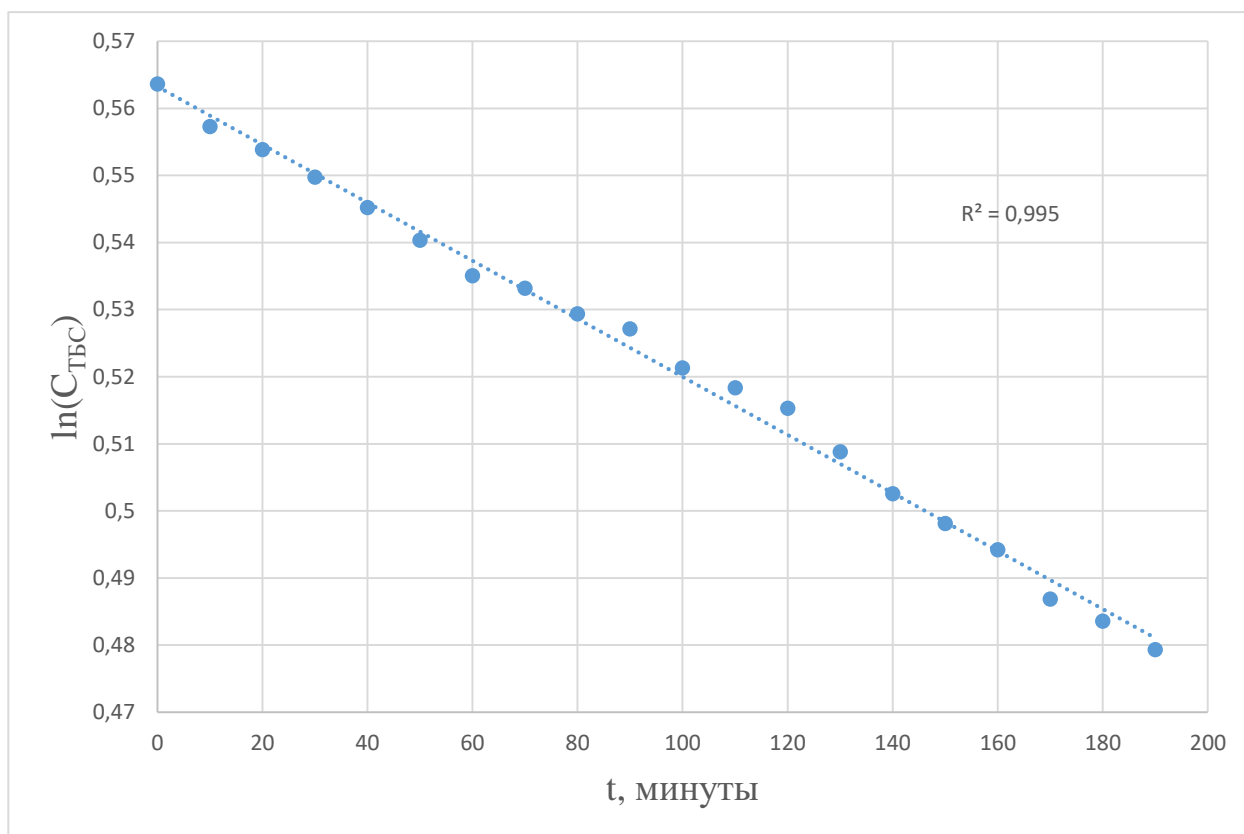


Рисунок В.1 – График зависимости натурального логарифма от концентрации ТБС от времени (раб. 3)