

**Робочий конспект ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ
“ВИРОБНИЦТВО СТИРОЛУ КАТАЛІТИЧНИМ
ДЕГІДРУВАННЯМ ЕТИЛБЕНЗОЛУ”**

СТУДЕНТ _____
ГРУПА _____
ДАТА ВИКОНАННЯ _____

1. Ціль роботи

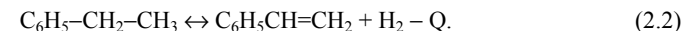
Моделювання процесу виробництва стиролу каталітичним дегідруванням етилбензолу у трубчастому ізотермічному реакторі. Визначення основних кількісних характеристик процесу.

2. Хімічна схема виробництва стиролу з етилбензолу

Етилбензол (вихідна речовина для виробництва стиролу) у промисловості синтезують алкілуванням бензолу етиленом у присутності каталізаторів (AlCl₃, BF₃, HF, H₂SO₄). Найчастіше використовують порошкоподібні хлористий алюміній або комплекс AlCl₃ з диетилбензолом і хлористим воднем. Процес проводять у рідкій фазі при температурі 100⁰С:



Реакція дегідрування етилбензолу оборотна, ендотермічна, каталітична. Ця реакція відбувається при 550–650⁰С в присутності гетерогенних каталізаторів (оксидів металів Fe, Mn, Zn, Cu, Cr та ін.):



3. Опис лабораторної установки

Лабораторна установка має блоки: подачі вихідних речовин, реакційний (контактний), конденсації і поділу добутих продуктів.

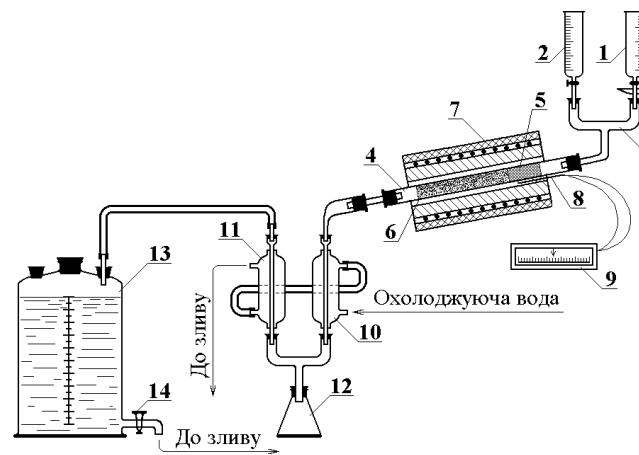


Схема лабораторної установки для отримання стиролу з етилбензолу

6.3.1. Складання прибуткової частини матеріального балансу

Масу ненасичених сполук у вихідній сировині розраховують за формулою, г:

$$m_{н.с.} = \frac{V_{е.б.} \cdot \rho_{е.б.} \cdot C_{н.с.}}{100} = \quad \quad \quad (6.8)$$

Масу етилбензолу у вихідній сировині розраховують за формулою, г:

$$m_{е.б.} = V_{е.б.} \cdot \rho_{е.б.} - m_{н.с.} = \quad \quad \quad (6.9)$$

6.3.2. Складання витратної частини матеріального балансу

Маса отриманого стиролу розрахована раніше (див. табл. 6.1).

Масу побічних продуктів у складі конденсату розраховують за формулою, г:

$$m_{п.п.} = m_{ст.} \cdot \frac{1 - \varphi_{ст.}}{\varphi_{ст.}} + m_{н.с.} = \quad \quad \quad (6.10)$$

де $\varphi_{ст.}$ – селективність каталізатора за стиролом (для умов експерименту $\varphi_{ст.} = 0,9$).

Масу неконвертованого етилбензолу розраховують за формулою, г:

$$m_{е.б.}^{випр.} = m_{е.б.} - m_{ст.} \cdot \frac{M_{ст.}}{M_{е.б.}} - (m_{п.п.} - m_{н.с.}) = \quad \quad \quad (6.11)$$

Після визначення маси неконвертованого етилбензолу стало можливим розрахувати дійсний ступінь перетворення етилбензолу:

$$X_{е.б.} = \frac{m_{е.б.} - m_{е.б.}^{випр.}}{m_{е.б.}} = \quad \quad \quad (6.12)$$

Розраховане значення $X_{е.б.}$ слід занести до табл. 6.1.

Маса газів дегідрування розрахована раніше (див. табл. 6.2).

Масу коксу і втрат розраховують як різницю між масою вихідної сировини і масою рідких та газоподібних продуктів дегідрування, г:

$$m_{к+втр.} = (m_{е.б.} + m_{н.с.}) - (m_{конд.} + m_{г.}) = \quad \quad \quad (6.13)$$

Таблиця 6.3 – Матеріальний баланс процесу каталітичного дегідрування етилбензолу

ПРИБУТОК			ВИТРАТИ		
Статті прибутку	г	%	Статті витрат	г	%
Етилбензол:			Стирол		
C ₆ H ₅ -C ₂ H ₅			Етилбензол		
ненасичені сполуки			Побічні продукти		
Разом:			Гази дегідрування		
			Кокс + втрати		
Всього:			Всього:		

Висновки:

У реакторі 4 створюється тепловий режим, близький до ізотермічного. Реактор має дві секції – випарну 5 та контактну 6. В секції 5 випаровуються етилбензол (бюретка 1), вода (бюретка 2) і до каталізатора 6 суміш етилбензолу та води через змішувач 3 надходить у газоподібному стані. Секція 5 завантажується твердим наповнювачем (кварц, фарфор і т.і.), а секція 6 – твердим каталізатором. Потрібну температуру процесу забезпечує електрична піч 7. Температура контролюється терморпарою 8 з мілівольтметром 9. Регулювання температури забезпечує регулятор напруги (на схемі не показаний).

З реактора 4 газоподібні продукти надходять до блоку конденсації добутих продуктів, де у водяних холодильниках-конденсаторах 10 і 11 вони охолоджуються і конденсуються. Рідкі продукти дегідрування етилбензолу надходять до збірника конденсату 12, а відхідні гази – до газометра 13.

4. Виконання роботи

Перед початком досліду заповнюють бюретку 1 етилбензолом (кількість етилбензолу задає викладач), а бюретку 2 дистильованою водою (кількість води визначають за заданим викладачем масовим співвідношенням водяної пари до етилбензолу, яке коливається в межах 0÷3 – див. п. 5.1). Збірник конденсату 12 зважують на технічних вагах і встановлюють його згідно зі схемою.

Перевіряють установку на герметичність. Для цього відкривають зливний кран 14 газометра 13 (всі інші крани повинні бути закриті) – якщо установка цілком герметизована, вода з крана 14 не виливається. В протилежному випадку слід ущільнити окремі з'єднання і знову перевірити герметичність установки вищезазначеним способом. До досліду приступають лише після того, як буде досягнута повна герметичність установки і з дозволу викладача. Дослід ведуть при відкритому зливному крані 14.

Після досягнення герметичності установки пускають охолоджуючу воду у холодильники-конденсатори 10 і 11 і починають подавати з бюретки краплинами етилбензол зі швидкістю 20–30 крапель за хвилину і воду із бюретки 2 зі швидкістю, що забезпечує потрібне співвідношення водяної пари до етилбензолу.

Під час проведення досліду визначають коефіцієнт нормальності розчину бром у K_{Br} та вміст ненасичених сполук у сировині $C_{н.с.}$ за методиками, викладеними у розділах 5.2 і 5.3, відповідно.

Після надходження заданої кількості сировини до реактора, крани бюреток 1 і 2 закривають. Через 4–5 хвилин (після закінчення виділення пари з реактора 4) вимикають піч 7 і закривають зливний кран газометра 14. Зі збірника 12 суміш води і рідких продуктів дегідрування переливають у ділільну лійку. Воду зливають, а рідкі продукти реакції повертають у збірник 12 і зважують його на технічних вагах. За різницею мас збірника з конденсатом і пустого збірника визначають масу конденсату.

Отримані в ході досліду дані заносять до табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Первинні експериментальні дані

Об'єм етилбензолу, мл	Масове співвідношення водяної пари до етилбензолу	Об'єм дистильованої води, мл	Маса пустого збірника конденсату, г	Маса збірника з конденсатом, г	Маса конденсату, г

Таблиця 6.2 – Розрахунок маси газів дегідрування

M_r , г/моль	γ_0^r , г/л	γ_ϕ^r , г/л	m_r , г

Масу газів дегідрування m_r , необхідну для складання матеріального балансу процесу, розраховують за формулою, г:

$$m_r = V_r \cdot \gamma_\phi^r = \quad = \quad (6.4)$$

де V_r – об'єм газів дегідрування, що визначається за показниками газометра, л; γ_ϕ^r – фактична густина газової суміші при тиску і температурі в лабораторії, г/л.

Фактичну густину газової суміші знаходять з рівняння, г/л:

$$\gamma_\phi^r = \gamma_0^r \cdot \frac{P}{1013} \cdot \frac{273}{273+t} = \quad \cdot \quad = \quad (6.5)$$

де γ_0^r – густина газової суміші при н.у., г/л; P – тиск повітря в лабораторії, гПа; t – температура повітря в лабораторії, °C.

Значення P і t , необхідні для виконання розрахунків за формулою (6.5), визначають за показниками барометра і термометра, які знаходяться в лабораторії (табл. 4.2).

Значення γ_0^r знаходять із співвідношення, г/л:

$$\gamma_0^r = \frac{M_r}{22,4} = \quad = \quad (6.6)$$

де M_r – середня молекулярна маса газової суміші, 1 моль якої при н.у. займає об'єм 22,4 л.

Значення M_r визначають за правилом адитивності, що може бути записане для цього випадку в такому вигляді:

$$M_r = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^n M_i \cdot \nu_i = \quad = \quad (6.7)$$

де M_i – молекулярна маса i -го компонента газової суміші; ν_i – його вміст, об. %.

Склад газової суміші, об. %:

– при проведенні процесу без розріджувача: H_2 – 94; CH_4 – 4; C_2H_6 – 2;

– при проведенні процесу з використанням в якості розріджувача водяної пари: H_2 – 88; CO_2 – 8; CH_4 – 3; C_2H_4 – 1.

6.3. Складання матеріального балансу процесу каталітичного дегідрування етилбензолу

При складанні матеріального балансу установки дегідрування етилбензолу, використовуються дані з табл. 4.1, 5.2, 6.1 та 6.2.

Критерієм правильності складання матеріального балансу є однаковість мас його прибуткової і витратної частин.

Матеріальний баланс оформляється в табличній формі (табл. 6.3).

Масу фактично отриманого в ході експерименту стиролу розраховують, виходячи з маси конденсату, вмісту в ньому стиролу та вмісту ненасичених сполук у вихідній сировині, за формулою, г:

$$m_{\text{ст.}} = \frac{m_{\text{конд.}} \cdot C_{\text{ст.}} - V_{\text{е.б.}} \cdot \rho_{\text{е.б.}} \cdot C_{\text{н.с.}}}{100} = \quad (6.2)$$

де $m_{\text{конд.}}$ – маса отриманого конденсату, г.

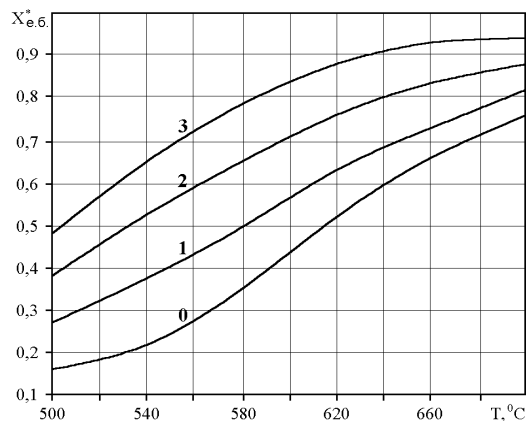
Теоретичну масу стиролу знаходять за формулою, г:

$$m_{\text{ст.}}^* = \frac{M_{\text{ст.}}}{M_{\text{е.б.}}} \cdot V_{\text{е.б.}} \cdot \rho_{\text{е.б.}} \cdot \left(1 - \frac{C_{\text{н.с.}}}{100}\right) \cdot X_{\text{е.б.}}^* = \quad (6.3)$$

де $M_{\text{ст.}}$ і $M_{\text{е.б.}}$ – молярні маси стиролу та етилбензолу, відповідно, г/моль; $X_{\text{е.б.}}^*$ – рівноважний ступінь перетворення етилбензолу.

При розрахунку $m_{\text{ст.}}$ та $m_{\text{ст.}}^*$ використовують дані з табл. 4.1 ($V_{\text{е.б.}}$, $m_{\text{конд.}}$), табл. 5.2 ($C_{\text{н.с.}}$) та табл. 5.3 ($C_{\text{ст.}}$).

Рівноважний ступінь перетворення етилбензолу знаходять за допомогою графіка:



Графік залежності рівноважного ступеня перетворення етилбензолу від температури при масовому співвідношенні водяної пари до етилбензолу 0; 1; 2; 3

Всі дані з визначення відносного виходу стиролу заносять до табл. 6.1.

Фактичний ступінь перетворення етилбензолу $X_{\text{е.б.}}$ знаходять за формулою (6.12).

Таблиця 6.1 – Визначення відносного виходу стиролу і ступеня перетворення етилбензолу

$\rho_{\text{е.б.}}$, г/см ³	$m_{\text{ст.}}$, г	$X_{\text{е.б.}}^*$	$m_{\text{ст.}}^*$, г	$\Phi_{\text{ст.}}$, %	$X_{\text{е.б.}}$

6.2. Визначення маси газів дегідрування

При виконанні цього розрахунку використовуються дані з табл. 4.2.

Всі результати розрахунків за цією методикою заносяться до табл. 6.2.

Для проведення подальших розрахунків необхідно також зафіксувати об'єм отриманих газів (визначають за показниками газометра 13), а також температуру та тиск у лабораторії (за показниками термометра та барометра, що знаходяться в лабораторії).

Отримані дані зводять до табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Експериментальні дані для визначення маси отриманих газів

Температура в лабораторії, °С	Тиск в лабораторії, гПа	Об'єм газів дегідрування, л

Після закінчення дослідів, за викладеною у розділі 5.4 методикою визначають вміст стиролу у конденсаті і виконують розрахунки за роботою.

5. Методики аналізів і визначень

5.1. Визначення необхідного об'єму розріджувача

До початку роботи необхідно, за заданим викладачем масовим співвідношенням водяної пари до етилбензолу (табл. 4.1), визначити об'єм подаваної у реактор дегідрування дистильованої води.

Приймаючи густина води за 1 г/см³, об'єм води визначають за формулою, мл:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{е.б.}} \cdot \rho_{\text{е.б.}} \cdot \omega_{\text{H}_2\text{O}/\text{е.б.}} = \quad (5.1)$$

де $V_{\text{е.б.}}$ – заданий об'єм етилбензолу, мл; $\rho_{\text{е.б.}}$ – густина етилбензолу, г/см³; $\omega_{\text{H}_2\text{O}/\text{е.б.}}$ – масове співвідношення водяної пари до етилбензолу.

Розраховане значення об'єму дистильованої води заносять до табл. 4.1.

5.2. Визначення коефіцієнта нормальності розчину бром

Визначення K_{Br} засноване на послідовному протіканні наступних реакцій:



В конічну колбу за допомогою бюретки відбирають 20 мл розчину бром, підкислюють його 3–5 краплями 0,1 н. розчину соляної кислоти і додають 20 мл 10%-ного розчину КJ (реакція 5.2). У суміш додають 30–50 мл води і проводять титрування 0,1 н. розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (реакція 5.3). Щоб запобігти помилок, цей аналіз слід повторити 2 рази і прийняти для розрахунку усереднений результат.

Для визначення K_{Br} використовують основну формулу об'ємного аналізу:

$$V_{\text{Br}} \cdot N_{\text{Br}} = V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}, \quad (5.4)$$

де V_{Br} – об'єм розчину бром, відібраного на титрування (20 мл); $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – об'єм розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування, мл; N_{Br} і $N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – нормальність розчинів бром і тіосульфату натрію, відповідно, г-екв/л.

З формули (5.4) визначають K_{Br} :

$$K_{\text{Br}} = \frac{N_{\text{Br}}}{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Br}}} = \quad (5.5)$$

Всі дані за визначенням коефіцієнта нормальності розчину бром зводять до табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Визначення коефіцієнта нормальності розчину бромю

Об'єм Na ₂ S ₂ O ₃ , що витратився на титрування, мл		Усереднений результат титрування, мл	Коефіцієнт нормальності розчину бромю
перше	друге		

5.3. Визначення вмісту ненасичених сполук у вихідній сировині та її густини

У вихідній сировині (етилбензолі) можуть бути домішки ненасичених сполук. Їх вміст (C_{н.с.}) визначають бромованням подвійного зв'язку розчином бромю:



Для визначення C_{н.с.} у попередньо зважений на аналітичних вагах скляний бюкс з притертою кришкою вноситься наважка етилбензолу об'ємом не більш 0,5–1 мл. Після цього бюкс зважується ще раз і отримане значення маси наважки використовується для визначення вмісту ненасичених сполук за формулою (5.7).

В конічну колбу місткістю 250 мл переносять наважку етилбензолу з бюксу. Потім за допомогою бюретки приливають 25 мл розчину бромю, закривають пробкою і перемішують протягом 1 хвилини. Колбу з наважкою етилбензолу і розчином бромю оставляють на 5 хвилин. За цей час відбувається реакція (5.6).

Через 5 хвилин в колбу приливають 15 мл 10%-ного розчину KJ, 15–20 мл води і знову перемішують протягом 1 хвилини. При цьому KJ взаємодіє з надлишком Br₂ по реакції (5.2). Через 8–10 хвилин, потрібних для завершення реакції (5.2), проводять титрування суміші 0,1 н. розчином Na₂S₂O₃ (реакція (5.3)), додаючи у кінці титрування індикатор – розчин крохмалю. Титрування ведуть до повного знебарвлення розчину.

Вміст ненасичених сполук визначають за формулою, %:

$$C_{н.с.} = \frac{(K_{Br} \cdot V_{Br} - V_{Na_2S_2O_3}) \cdot 0,0052}{m_{нав.}^{е.б.}} \cdot 100\% = \dots = \quad (5.7)$$

де K_{Br} – коефіцієнт нормальності розчину бромю; V_{Br} – об'єм розчину бромю (25 мл); V_{Na₂S₂O₃} – об'єм 0,1 н. розчину Na₂S₂O₃, який витратився на титрування, мл; m_{нав.}^{е.б.} – наважка вихідної сировини (етилбензолу), г; 0,0052 – маса ненасичених вуглеводнів (в перерахунку на стирол), що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину бромю, г.

Всі дані по визначенню вмісту ненасичених сполук у вихідній сировині зводять до табл. 5.2.

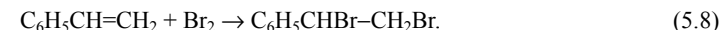
Таблиця 5.2 – Визначення вмісту ненасичених сполук у вихідній сировині

Маса порожнього бюкса, г	Маса бюкса з наважкою, г	Маса наважки, г	Об'єм Na ₂ S ₂ O ₃ , що витратився на титрування, мл	Вміст ненасичених сполук у вихідній сировині, %

Густину вихідної сировини ρ_{е.б.} визначають за допомогою ареометра або приймають як питому вагу етилбензолу (0,867 г/см³) і заносять до табл. 6.1.

5.4. Визначення вмісту стиролу в рідких продуктах дегідрування

Концентрацію стиролу в рідких продуктах дегідрування визначають бромованням подвійного зв'язку C₆H₅CH=CH₂ розчином бромю:



Визначення вмісту стиролу в рідких продуктах дегідрування (конденсаті) в цілому аналогічне визначенню вмісту ненасичених сполук у вихідній сировині.

Для визначення вмісту стиролу у попередньо зважений на аналітичних вагах скляний бюкс з притертою кришкою вноситься наважка конденсату об'ємом біля 0,5 мл. Після цього бюкс зважується ще раз і отримане значення маси наважки використовується для визначення вмісту стиролу у конденсаті за формулою (5.9).

В конічну колбу місткістю 250 мл переносять наважку конденсату з бюкса. Потім за допомогою бюретки приливають 35 мл розчину бромю, закривають пробкою і перемішують протягом 1 хвилини. Колбу з наважкою сировини і розчином бромю оставляють на 10 хвилин. За цей час відбувається реакція (5.8).

Через 10 хвилин у колбу приливають 15 мл 10%-ного розчину KJ, 15–20 мл води і знову перемішують протягом 1 хвилини. Через 10 хвилин проводять титрування суміші 0,1 н. розчином Na₂S₂O₃, додаючи у кінці титрування розчин крохмалю.

Вміст стиролу визначають за формулою, %:

$$C_{ст.} = \frac{(K_{Br} \cdot V_{Br} - V_{Na_2S_2O_3}) \cdot 0,0052}{m_{нав.}^{конд.}} \cdot 100\% = \dots = \quad (5.9)$$

де K_{Br} – коефіцієнт нормальності розчину бромю; V_{Br} – об'єм розчину бромю (35 мл); V_{Na₂S₂O₃} – об'єм 0,1 н. розчину Na₂S₂O₃, який витратився на титрування, мл; m_{нав.}^{конд.} – наважка конденсату, г; 0,0052 – маса стиролу, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину бромю, г.

Всі дані з визначення вмісту стиролу у рідких продуктах дегідрування зводять до табл. 5.3.

Таблиця 5.3 – Визначення вмісту стиролу у рідких продуктах дегідрування

Маса порожнього бюкса, г	Маса бюкса з наважкою, г	Маса наважки, г	Об'єм Na ₂ S ₂ O ₃ , що витратився на титрування, мл	Вміст стиролу у рідких продуктах дегідрування, %

6. Обробка результатів експерименту

6.1. Визначення відносного виходу стиролу

Відносний вихід стиролу визначають за формулою, %:

$$\Phi_{ст.} = \frac{m_{ст.}}{m_{ст.}^*} \cdot 100\% = \dots = \quad (6.1)$$

де m_{ст.} – маса стиролу, фактично отриманого в ході експерименту, г; m_{ст.}^{*} – теоретична (рівноважна) маса стиролу, г.