

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»**

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ЛАБОРАТОРНИХ ЗАНЯТЬ
«ВИРОБНИЦТВО СТИРОЛУ КАТАЛІТИЧНИМ
ДЕГІДРУВАННЯМ ЕТИЛБЕНЗОЛУ»
З ДИСЦИПЛІНИ «ЗАГАЛЬНА ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ»
ЗА ОСВІТНІМ РІВНЕМ «БАКАЛАВР»
ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ
«015 ПРОФЕСІЙНА ОСВІТА»,
«161 ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖЕНЕРІЯ»,
«226 ФАРМАЦІЯ, ПРОМИСЛОВА ФАРМАЦІЯ»,
«151 АВТОМАТИЗАЦІЯ ТА КОМП'ЮТЕРНО-ІНТЕГРОВАНІ
ТЕХНОЛОГІЇ»,
«175 ІНФОРМАЦІЙНО-ВИМІРЮВАЛЬНІ ТЕХНОЛОГІЇ»**

Дніпро ДВНЗ УДХТУ 2024

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ЛАБОРАТОРНИХ ЗАНЯТЬ
«ВИРОБНИЦТВО СТИРОЛУ КАТАЛІТИЧНИМ
ДЕГІДРУВАННЯМ ЕТИЛБЕНЗОЛУ»
З ДИСЦИПЛІНИ «ЗАГАЛЬНА ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ»
ЗА ОСВІТНІМ РІВНЕМ «БАКАЛАВР»
ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ
«015 ПРОФЕСІЙНА ОСВІТА»,
«161 ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖЕНЕРІЯ»,
«226 ФАРМАЦІЯ, ПРОМИСЛОВА ФАРМАЦІЯ»,
«151 АВТОМАТИЗАЦІЯ ТА КОМП'ЮТЕРНО-ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ»,
«175 ІНФОРМАЦІЙНО-ВИМІРЮВАЛЬНІ ТЕХНОЛОГІЇ»

Затверджено на засіданні
кафедри процесів, апаратів та загальної
хімічної технології.
Протокол № 8 від 19.05.2023р.

Методичні вказівки до лабораторних занять «Виробництво стиролу каталітичним дегідруванням етилбензолу» з дисципліни «Загальна хімічна технологія» за освітнім рівнем «Бакалавр» для студентів спеціальностей «015 Професійна освіта», «161 Хімічні технології та інженерія», «226 Фармація, промислова фармація», «151 Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології», «175 Інформаційно-вимірювальні технології» / Укл.: В.А. Коток, І.В. Скар, Ю.Є. Скар – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2024. – 22 с.

Укладачі: В.А. Коток, канд. техн. наук
І.В. Скар, канд. хім. наук
Ю.Є. Скар, д-р хім. наук

Відповідальний за випуск Ю.Є. Скар, д-р хім. наук

Вказівки містять теоретичні основи процесу отримання стиролу шляхом каталітичного дегідрування етилбензолу, опис технологічної схеми процесу, реакторів, що використовуються у промисловості, експериментальної лабораторної установки, що моделює розглядане виробництво. Наведено порядок проведення роботи на лабораторній установці, необхідні методики аналізів та обробки експериментальних даних, вимоги щодо звіту з лабораторної роботи, перелік контрольних запитань та учбових посібників, що рекомендуються для поглибленого вивчення матеріалу.

Навчальне видання

Методичні вказівки до лабораторних занять «Виробництво стиролу каталітичним дегідруванням етилбензолу» з дисципліни «Загальна хімічна технологія» за освітнім рівнем «Бакалавр» для студентів спеціальностей «015 Професійна освіта», «161 Хімічні технології та інженерія», «226 Фармація, промислова фармація», «151 Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології», «175 Інформаційно-вимірювальні технології»

Укладачі: КОТОК Валерій Анатолійович
СКНАР Ірина Володимирівна
СКНАР Юрій Євгенович

Авторська редакція

Підписано до друку 15.03.24. Формат 60×84/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.
Умов. друк. арк. 1,05. Обл.-вид. арк. 1,11. Тираж 100 прим. Зам. № 283.
Свідоктво ДК № 5026 від 16.12.2015.

ДВНЗ УДХТУ, просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005

Редакційно-видавничий відділ

ВСТУП

Продукти органічного синтезу є основою, на якій базуються найважливіші галузі сучасної промисловості: виробництво високомолекулярних сполук (пластмаси, синтетичні каучуки, хімічні волокна), синтетичних барвників, пестицидів, детергентів та ін.

Стирол ($C_6H_5CH=CH_2$, рис.1.1.) – ароматичний вуглеводень, рідина з характерним запахом, температурою кипіння $145,2^{\circ}C$, температурою кристалізації $-30,6^{\circ}C$ та густиною при $20^{\circ}C$ $0,906\text{ г/см}^3$.

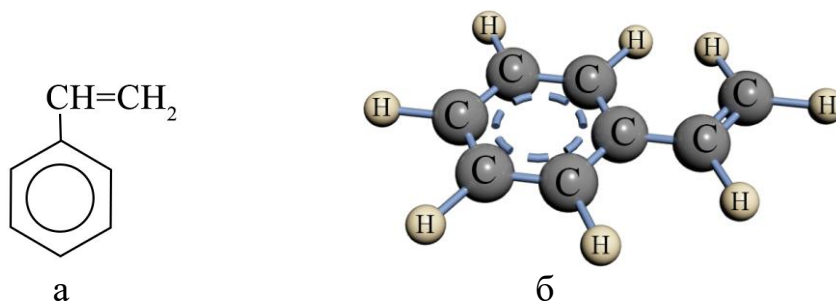


Рис. 1. Молекула стиrolу (а) та просторовий вигляд молекули стиrolу (б)

Стирол, безбарвна прозора рідина, використовується у виробництві полістиролу (ПС), акрилонітрил-бутадієн-стиролу (АБС), стиrol-акрилонітрилу (САН), стиrol-бутадієнового каучуку (СБР) і латексу (СБЛ), а також ненасичених і поліефірних смол.

АБС жорсткий, термостійкий термопластичний матеріал. Він широко використовується у виробництві побутових приладів і телефонних корпусів, багажу, спортивних шоломів, трубопровідної арматури і автомобільних деталей.

САН в основному використовується в автомобільній, електротехнічній та електронній промисловості, а також в побутових цілях та для виробництва будівельних виробів.

Через високу стійкість до стирання, СБР широко використовується для виробництва автомобільних і вантажних шин.

Стирол-бутадієновий латекс використовується для виготовлення основ килимових покриттів. Інші області застосування включають виробництво бельтінгу, матеріалів для підлоги, ізоляція проводів і кабелів, а також у виробництві взуття.

Полістирол широко використовується для виготовлення тари для йогуртів і десертів, контейнерів і кришок.

Завдяки низькому значенню теплопровідності блоки полістирольної піни, що отримані екструзією використовується в виробництві ізоляційних матеріалів для будівництва.

Ненасичені поліефірні смоли в основному використовуються в будівництві, суднобудуванні, автомобільній та електротехнічній промисловості. Також ненасичені поліефірні смоли використовуються у виробництві великомасштабних вітрових турбін.

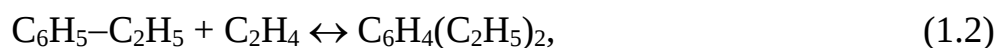
Похідні стиролу, полімери на основі стиролу широко використовуються як матеріали у електрохімічних пристроях: акумуляторах, окисно-відновних елементах, сенсорах, паливних елементах.

1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСУ ВИРОБНИЦТВА СТИРОЛУ

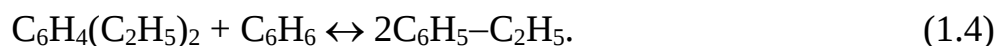
Етилбензол (вихідна речовина для виробництва стиролу) у промисловості синтезують алкілуванням бензолу етиленом у присутності каталізаторів (AlCl_3 , BF_3 , HF , H_2SO_4). Найчастіше використовують порошкоподібні хлористий алюміній або комплекс AlCl_3 з диетилбензолом і хлористим воднем. Процес проводять у рідкій фазі при температурі 100°C :



Реакція алкілування бензолу етиленом не закінчується на стадії утворення моноетилбензолу, а продовжується з утворенням поліетилбензолу (ді-, три- і тетраетилбензолу):



При проведенні процесу на каталізаторі AlCl_3 з надлишком, порівняно зі стехіометричною кількістю бензолу, поліетилбензоли перетворюються в етилбензол:



Каталізатор AlCl_3 має значну вибірккову дію – здатність впливати на збільшення швидкості реакції утворення етилбензолу і не впливати на інші.

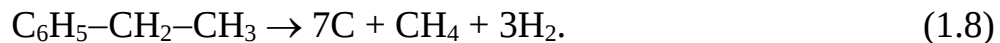
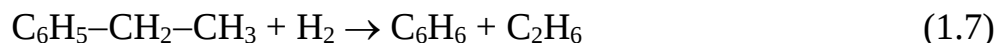
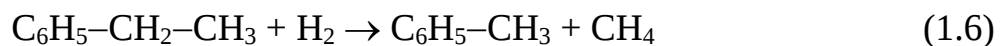
Реакція дегідрування етилбензолу оборотна, ендотермічна, каталітична. Ця реакція відбувається при $550\text{--}650^\circ\text{C}$ в присутності гетерогенних каталізаторів (оксидів металів Fe, Mn, Zn, Cu, Cr та ін.):



При використанні каталізатора Fe—Cr—K вибірккова дія процесу досягає 0,9.

Стирол утворюється і при термічному дегідруванні етилбензолу без каталізатора, але вихід стиролу в цьому випадку не перевищує 50–55%. Для зрушення рівноваги в сторону продукту реакції, згідно з принципом Ле-Шательє, потрібно збільшувати температуру, вміст вихідної речовини (етилбензолу) у реакційній суміші, зменшувати тиск, а також вводити інертні домішки (водяну пару). При зміні тиску від 1 до 0,1 атм. ступінь перетворення етилбензолу збільшується з 0,25–0,33 до 0,70–0,88. На практиці пари етилбензолу змішують з водяною парою у співвідношенні 1:2,6, що знижує парціальний тиск пари етилбензолу до 0,1 атм., Підвищення температури понад 650°C прискорює процес і зміщує рівновагу в бажаний бік, але при цьому

відбувається підсилення побічних реакцій з утворенням толуолу, бензолу та смолоподібних речовин:



Тому в умовах промислового виробництва температура суміші газоподібного етилбензолу з водяною парою коливається в межах 600–630°C.

До експериментальних та перспективних з екологічної точки зору відносять методи біосинтезу штамами деяких бактерій наприклад з глюкози. Також ведуться роботи із заміни стиролу на альтернативи (похідні стиролу), які можуть бути синтезовані з використанням бактерій або безпосередньо при використанні їх ферментів.

2. СТИСЛА ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОМИСЛОВОЇ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ

2.1. Реактори дегідрування етилбензолу

У промисловості органічного синтезу процес дегідрування етилбензолу проводять у трубчастих або шахтних контактних реакторах.

Трубчасті реактори – це реактори-теплообмінники (рис. 2.1а). Каталізатор завантажується у труби з хромонікелевої сталі Ø150–200 мм. Тепло, необхідне для проведення реакції дегідрування етилбензолу, передається через поверхню теплообміну (поверхню труб) гарячими паливними газами, які рухаються у міжтрубному просторі протіканням (паралельнопротіканням) руху реакційної суміші у трубах з каталізатором. При проведенні процесу дегідрування при масовому співвідношенні водяної пари до етилбензолу 1,2, температурі 600°C і часі контактування 0,6 секунд, ступінь перетворення етилбензолу дорівнює $X_{\text{е.б.}} = 0,4$, а вибіркова дія каталізатора $\phi_{\text{ст.}} = 0,9$.

Умови проведення процесу у трубчастому реакторі наближаються до ізотермічних. Недоліки трубчастого реактора – ускладнена конструкція реактора, висока металоємкість та невисока продуктивність.

У даний час в промисловості частіше використовують адіабатичні контактні реактори, що являють собою циліндричні шахтні апарати, в яких на решітці викладено шар кілець, а поверх нього – шар каталізатора. Ендотермічна реакція дегідрування етилбензолу здійснюється на каталізаторі за рахунок тепла, що надходить з перегрітою водяною парою. У односекційному реакторі дегідрування етилбензолу (рис. 2.1б), при проходженні реакційної суміші скрізь шар каталізатора температура її зменшується, що негативно впливає на хід реакції дегідрування і не дає можливості досягти високих показників цього процесу.

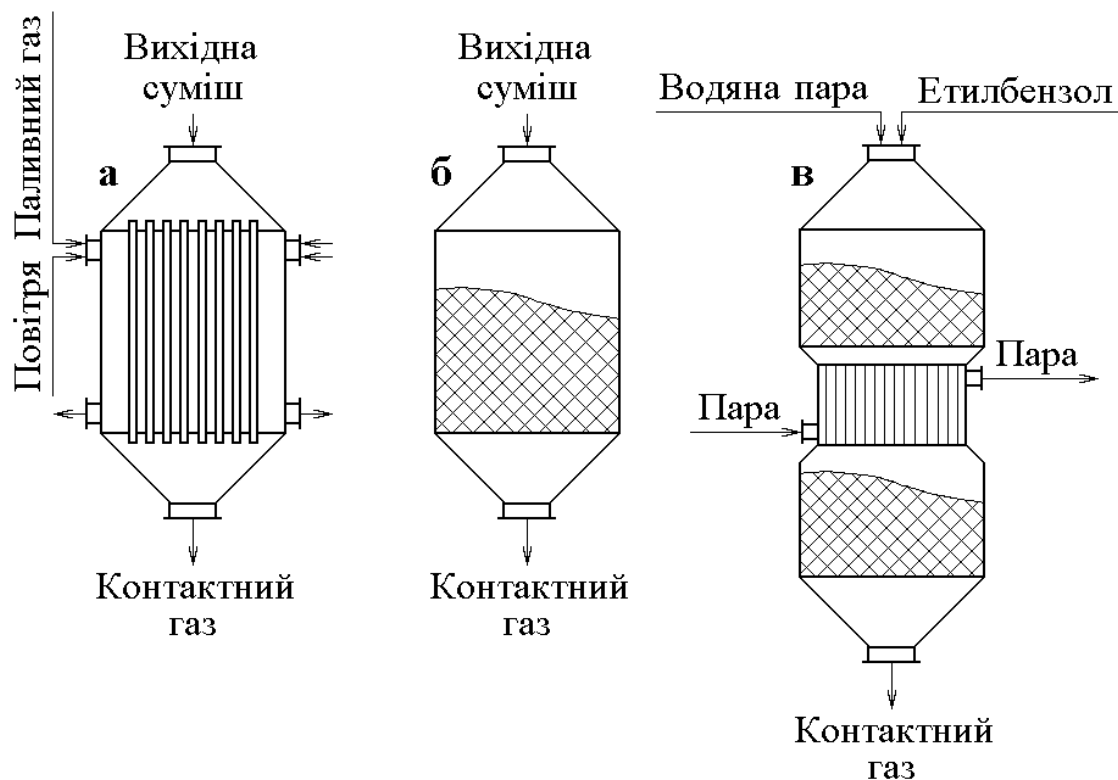


Рис. 2.1. Реактори дегідрування етилбензолу:
 а – трубчастий ізотермічний реактор;
 б – одноступінчастий адіабатичний реактор;
 в – двоступінчастий адіабатичний реактор з підігрівом реакційної суміші між ступенями контактування

Останнім часом починають використовувати двоступінчасті реактори дегідрування етилбензолу (рис. 2.1в) з проміжним збільшенням температури суміші до $620\text{--}630^{\circ}\text{C}$, що дозволяє збільшити ступінь конверсії з 0,4 до 0,6–0,7, зменшити питомі витрати перегрітої водяної пари на виробництво стиролу і збільшити продуктивність каталізатора.

Регенерацію каталізатора здійснюють у реакторах, для чого припиняють надходження етилбензолу у реактор, продувають його водяною парою, а потім – гарячим повітрям, що сприяє випалюванню коксу з поверхні каталізатора. Утворені при цьому гази відводять, знову продуваючи реактор водяною парою, а потім відновляють подачу етилбензолу.

2.2. Опис промислової технологічної схеми виробництва стиролу з етилбензолу

На рис. 2.2 наведена технологічна схема виробництва стиролу дегідруванням етилбензолу з використанням односекційного адіабатичного реактора.

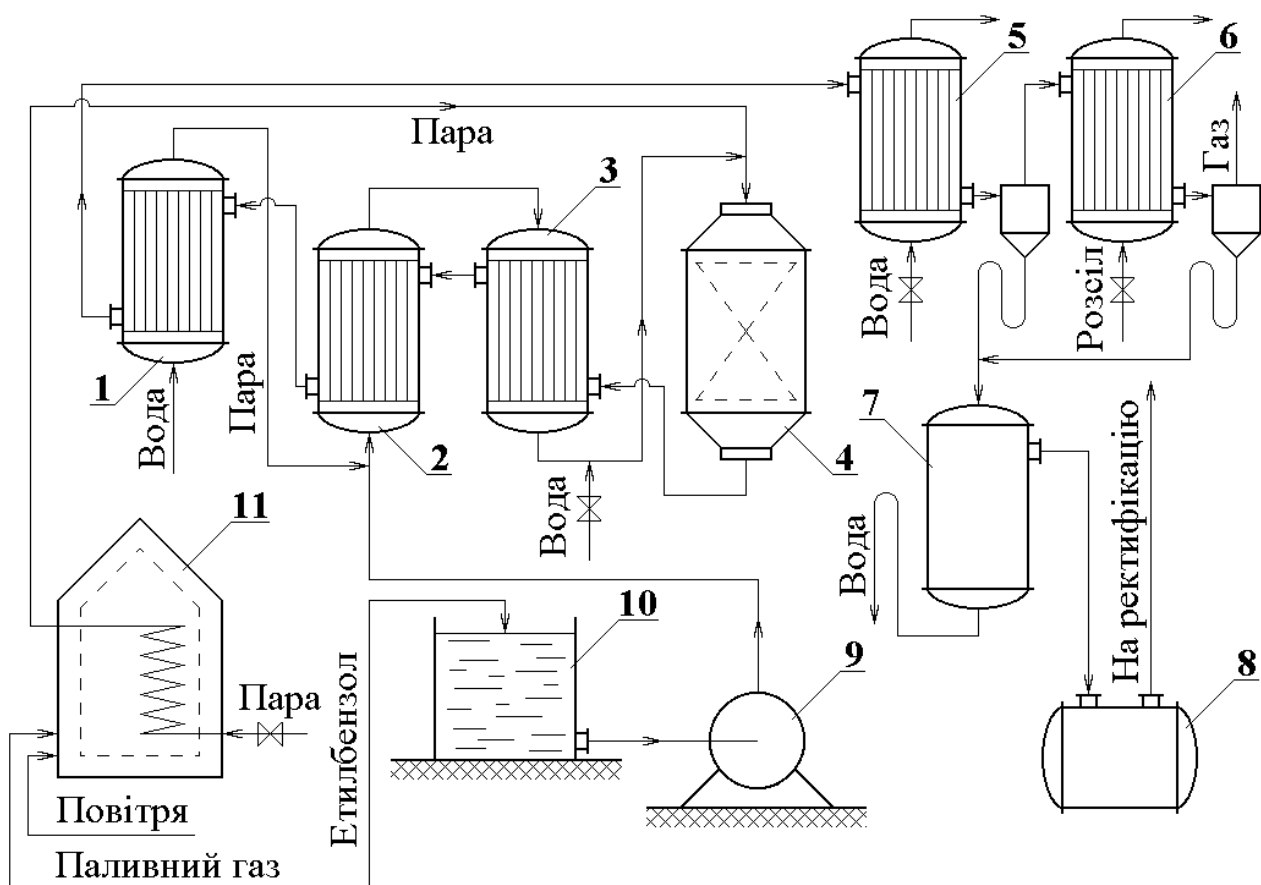


Рис. 2.2. Технологічна схема виробництва стиролу:

- 1 – котел-утилізатор; 2 – випарник; 3 – перегрівник; 4 – реактор;
5, 6 – холодильники; 7 – сепаратор; 8 – проміжна ємність; 9 – насос;
10 – сховище

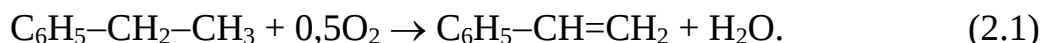
Рідкий етилбензол із збірника 10 насосом 9 подають до випарника 2, де він випаровується, а звідти до перегрівника 3, який обігрівается контактними газами. Перед випарником до етилбензолу додається водяна пара, яку добувають у котлі-утилізаторі 1. З перегрівника 3 суміш етилбензолу з водяною парою надходить до адіабатичного реактора 4. В реактор 4 надходить також додаткова кількість водяної пари, перегрітої у печі 11 до $700\text{--}750^{\circ}\text{C}$. Температура газів після реактора 4 дорівнює $565\text{--}580^{\circ}\text{C}$. Щоб запобігти термічному розкладанню вуглеводнів, у ці газы подається вода для різкого їх охолодження до 450°C (“загартування”). Далі парогазова суміш надходить до перегрівника 3, випарника 2, а потім до котла-утилізатора 1, де додатково охолоджується. З котла-утилізатора контактні газы подаються в холодильники-конденсатори 5 і 6, які охолоджуються водою і розсолем. Конденсат збирається у сепараторі 7, де вуглеводні відокремлюють від води. З сепаратора 7 вуглеводні надходять до збірника 8, а потім подаються на ректифікацію. За

допомогою ректифікації добувають 99,8% стирол. Вихідні газы дегідрування стиролу використовують як паливо.

2.3. Шляхи вдосконалення виробництва стиролу

Основними шляхами вдосконалення виробництва стиролу є:

- використання багатосекційних адіабатичних реакторів;
- поліпшення властивостей каталізаторів;
- використання нових технологій, наприклад, добування стиролу окислювальним дегідруванням етилбензолу у присутності каталізаторів – оксидів Ві та W ($\text{Bi}_2\text{O}_5\text{WO}_3$):



Ця реакція необоротна, екзотермічна. Її використання дає можливість збільшити ступінь конверсії етилбензолу, зменшити витрати перегрітої водяної пари та ін.

3. МЕТА РОБОТИ

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

4. ОПИС ЛАБОРАТОРНОЇ УСТАНОВКИ

Лабораторна установка (рис. 4.1) має блоки: подачі вихідних речовин, реакційний (контактний), конденсації і поділу добутих продуктів.

Призначення блоку подачі вихідних речовин – надходження сировини із заданою швидкістю в реакційний (контактний) блок. Він складається з двох бюреток, в одну з яких завантажується етилбензол (бюретка 1), а в другу (бюретка 2) – дистильована вода та змішувача 3, з якого реакційна суміш надходить до реакційного блоку для перебігу хімічних реакцій на каталізаторі 6 реактора 4.

У реакторі 4 створюється тепловий режим, близький до ізотермічного. Реактор має дві секції – випарну 5 та контактну 6. В секції 5 випаровуються етилбензол, вода і до каталізатора 6 суміш етилбензолу та води 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 термopарою 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.

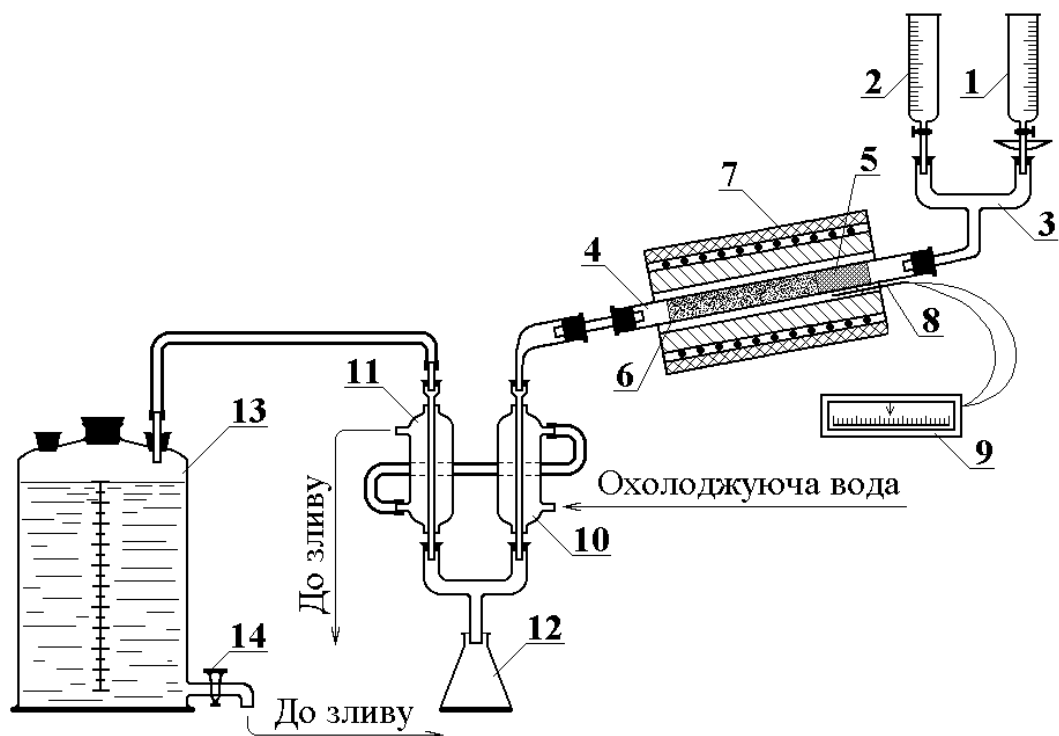


Рис. 4.1. Схема лабораторної установки для отримання стиролу каталітичним дегідруванням етилбензолу:

1 – бюретка для етилбензолу; 2 – бюретка для дистильованої води; 3 – змішувач потоків; 4 – реактор дегідрування; 5 – випарна секція реактора; 6 – контактна секція реактора; 7 – електрична піч; 8 – термопара; 9 – мілівольтметр; 10, 11 – холодильники-конденсатори; 12 – збірник конденсату; 13 – газометр; 14 – зливний кран

5. ПИТАННЯ ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ

При проведенні даної роботи забороняється:

- вмикати установку без дозволу викладача;
- включати і виключати електричну піч вологими руками;
- подавати вихідну сировину (етилбензол і дистильовану воду) у реакційну трубку при закритому зливному крані 14 газометра, тому що підвищення тиску в системі може привести до вибуху;
- залишати без догляду включену установку.

При накопиченні етилбензолу перед реактором, крани бюреток 1 і 2 потрібно закрити і прийняти міри щодо ліквідування “рідинної пробки”.

У випадку відключення електричного струму, необхідно негайно вимкнути піч і припинити подачу вихідної сировини в реакційну трубку.

Отриманий конденсат тримати на віддаленні від відкритого вогню.

6. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

6.1. Попередні зауваження

При виконанні роботи необхідно:

- а) уважно ознайомитися із завданням;
 - б) не захарашувати своє робоче місце сторонніми предметами, що не стосуються виконуваної роботи;
 - в) не відволікатися і не заважати товаришам, не брати нічого з іншого столу – все необхідне для виконання роботи наявне на вашому робочому місці;
 - г) при виникненні будь-яких питань звертатися за роз'ясненням до викладача;
 - д) не здійснювати самостійний запуск установки без перевірки викладачем;
 - е) по закінченні роботи опорядити робоче місце.
- Обов'язковим є виконання наведених вище вимог техніки безпеки.

6.2. 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, яка коливається в межах $0 \div 3$ – див. п. 7.1). Збірник конденсату 12 зважують на технічних вагах і встановлюють його згідно з рис. 4.1.

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 7.2 і 7.3, 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. 6.1.

Таблиця 6.1

Первинні експериментальні дані

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

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. 6.2.

Таблиця 6.2

Експериментальні дані для визначення маси отриманих газів

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

Після закінчення досліду, за викладеною у розділі 7.4 методикою визначають вміст стиролу у конденсаті і виконують розрахунки за роботою.

7. МЕТОДИКИ АНАЛІЗІВ І ВИЗНАЧЕНЬ

7.1. Визначення необхідного об'єму розріджувача

В якості розріджувача в процесі отримання стиролу шляхом каталітичного дегідрування етилбензолу використовується водяна пара.

До початку роботи необхідно, за заданим викладачем масовим співвідношенням водяної пари до етилбензолу (табл. 6.1), визначити об'єм подаваної у реактор дегідрування дистильованої води.

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

$$V_{H_2O} = V_{e.b.} \cdot \rho_{e.b.} \cdot \omega_{H_2O/e.b.}, \quad (7.1)$$

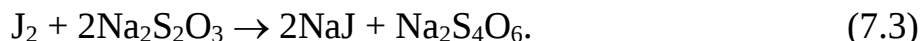
де $V_{e.b.}$ – заданий об'єм етилбензолу, мл; $\rho_{e.b.}$ – густина етилбензолу, г/см³; $\omega_{H_2O/e.b.}$ – масове співвідношення водяної пари до етилбензолу.

Розраховане значення об'єму дистильованої води заносять до табл. 6.1.

7.2. Визначення коефіцієнта нормальності розчину бром

Концентрація водного розчину бром з часом змінюється. Це потрібно враховувати у подальших розрахунках, використовуючи коефіцієнт нормальності розчину бром K_{Br} , який визначається за співвідношенням нормальності розчину бром до нормальності розчину тіосульфату натрію.

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 КІ (реакція 7.2). У суміш додають 30–50 мл води і проводять титрування 0,1 н. розчином $Na_2S_2O_3$ (реакція 7.3). 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:

$$V_{Br} \cdot N_{Br} = V_{Na_2S_2O_3} \cdot N_{Na_2S_2O_3}, \quad (7.4)$$

де V_{Br} – об'єм розчину бром, відібраного на титрування (20 мл);
 $V_{Na_2S_2O_3}$ – об'єм розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування, мл;
 N_{Br} і $N_{Na_2S_2O_3}$ – нормальність розчинів бром і тіосульфату натрію, відповідно, г-екв/л.

З формули (7.4) визначають K_{Br} :

$$K_{Br} = \frac{N_{Br}}{N_{Na_2S_2O_3}} = \frac{V_{Na_2S_2O_3}}{V_{Br}}. \quad (7.5)$$

Всі дані за визначенням коефіцієнта нормальності розчину бром зводять до табл. 7.1.

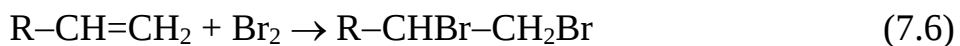
Таблиця 7.1

Визначення коефіцієнта нормальності розчину бром

Об'єм $Na_2S_2O_3$, що витратився на титрування, мл		Усереднений результат титрування, мл	Коефіцієнт нормальності розчину бром
перше	друге		

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

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



Для визначення $C_{\text{н.с.}}$ у попередньо зважену на аналітичних вагах скляну бюксу з притертою кришкою вноситься наважка етилбензолу об'ємом не більш 0,5–1 мл. Після цього бюкса зважується ще раз і отримане значення маси наважки використовується для визначення вмісту ненасичених сполук за формулою (7.7).

В конічну колбу місткістю 250 мл переносять наважку етилбензолу з бюкси. Потім за допомогою бюретки приливають 25 мл розчину бром, закривають пробкою і перемішують протягом 1 хвилини. Колбу з наважкою етилбензолу і розчином бром утворюють на 5 хвилин. За цей час відбувається реакція (7.6).

Через 5 хвилин в колбу приливають 15 мл 10%-ного розчину КІ, 15–20 мл води і знову перемішують протягом 1 хвилини. При цьому КІ взаємодіє з надлишком Br_2 по реакції (7.2). Через 8–10 хвилин, потрібних для завершення реакції (7.2), проводять титрування суміші 0,1 н. розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (реакція (7.3)), додаючи у кінці титрування індикатор – розчин крохмалю. Титрування ведуть до повного знебарвлення розчину. Вміст ненасичених сполук визначають за формулою, %:

$$C_{\text{н.с.}} = \frac{(K_{\text{Br}} \cdot V_{\text{Br}} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) \cdot 0,0052}{m_{\text{нав.}}^{\text{е.б.}}} \cdot 100\%, \quad (7.7)$$

де K_{Br} – коефіцієнт нормальності розчину бром; V_{Br} – об'єм розчину бром (25 мл); $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – об'єм 0,1 н. розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, який витратився на титрування, мл; $m_{\text{нав.}}^{\text{е.б.}}$ – наважка вихідної сировини (етилбензолу), г; 0,0052 – маса ненасичених вуглеводнів (в перерахунку на стирол), що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину бром, г.

Всі дані по визначенню вмісту ненасичених сполук у вихідній сировині зводять до табл. 7.2.

Визначення вмісту ненасичених сполук у вихідній сировині

Маса порожньої бюкси, г	Маса бюкси з наважкою, г	Маса наважки, г	Об'єм $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, що витратився на титрування, мл	Вміст ненасичених сполук у вихідній сировині, %

Густина вихідної сировини $\rho_{\text{с.б.}}$ визначають за допомогою ареометра або приймають як питому вагу етилбензолу ($0,867 \text{ г/см}^3$) і заносять до табл. 8.1.

7.4. Визначення вмісту стиролу в рідких продуктах дегідрування

Концентрацію стиролу в рідких продуктах дегідрування визначають бромованням подвійного зв'язку $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ розчином бром:



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

Для визначення вмісту стиролу у попередньо зважену на аналітичних вагах скляну бюксу з притертою кришкою вноситься наважка конденсату об'ємом біля 0,5 мл. Після цього бюкса зважується ще раз і отримане значення маси наважки використовується для визначення вмісту стиролу у конденсаті за формулою (7.9).

В конічну колбу місткістю 250 мл переносять наважку конденсату з бюкси. Потім за допомогою бюретки приливають 35 мл розчину бром, закривають пробкою і перемішують протягом 1 хвилини. Колбу з наважкою сировини і розчином бром оставляють на 10 хвилин. За цей час відбувається реакція (7.8).

Через 10 хвилин у колбу приливають 15 мл 10%-ного розчину КІ, 15–20 мл води і знову перемішують протягом 1 хвилини. Через 10 хвилин проводять титрування суміші 0,1 н. розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, додаючи у кінці титрування розчин крохмалю. Вміст стиролу визначають за формулою, %

$$C_{\text{ст.}} = \frac{(K_{\text{Br}} \cdot V_{\text{Br}} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) \cdot 0,0052}{m_{\text{нав.}}^{\text{конд.}}} \cdot 100\%, \quad (7.9)$$

де K_{Br} – коефіцієнт нормальності розчину бром; V_{Br} – об'єм розчину бром (35 мл); $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – об'єм 0,1 н. розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, який витратився на титрування, мл; $m_{\text{нав.}}^{\text{конд.}}$ – наважка конденсату, г; 0,0052 – маса стиролу, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину бром, г.

Всі дані з визначення вмісту стиrolу у рідких продуктах дегідрування зводять до табл. 7.3.

Таблиця 7.3

Визначення вмісту стиrolу у рідких продуктах дегідрування

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

8. ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТУ

8.1. Визначення відносного виходу стиrolу

Відносний вихід стиrolу визначають за формулою, %:

$$\Phi_{\text{ст.}} = \frac{m_{\text{ст.}}}{m_{\text{ст.}}^*} \cdot 100\%, \quad (8.1)$$

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

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

$$m_{\text{ст.}} = \frac{m_{\text{конд.}} \cdot C_{\text{ст.}} - V_{\text{е.б.}} \cdot \rho_{\text{е.б.}} \cdot C_{\text{н.с.}}}{100}, \quad (8.2)$$

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

Теоретичну масу стиrolу знаходять за формулою, г

$$m_{\text{ст.}}^* = \frac{M_{\text{ст.}}}{M_{\text{е.б.}}} \cdot V_{\text{е.б.}} \cdot \rho_{\text{е.б.}} \cdot \left(1 - \frac{C_{\text{н.с.}}}{100}\right) \cdot X_{\text{е.б.}}^*, \quad (8.3)$$

де $M_{\text{ст.}}$ і $M_{\text{е.б.}}$ – молярні маси стиrolу 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. 6.1 ($V_{\text{е.б.}}$, $m_{\text{конд.}}$), табл. 7.2 ($C_{\text{н.с.}}$) та табл. 7.3 ($C_{\text{ст.}}$).

Рівноважний ступінь перетворення етилбензолу знаходять за допомогою графіка, наведеного на рис. 8.1.

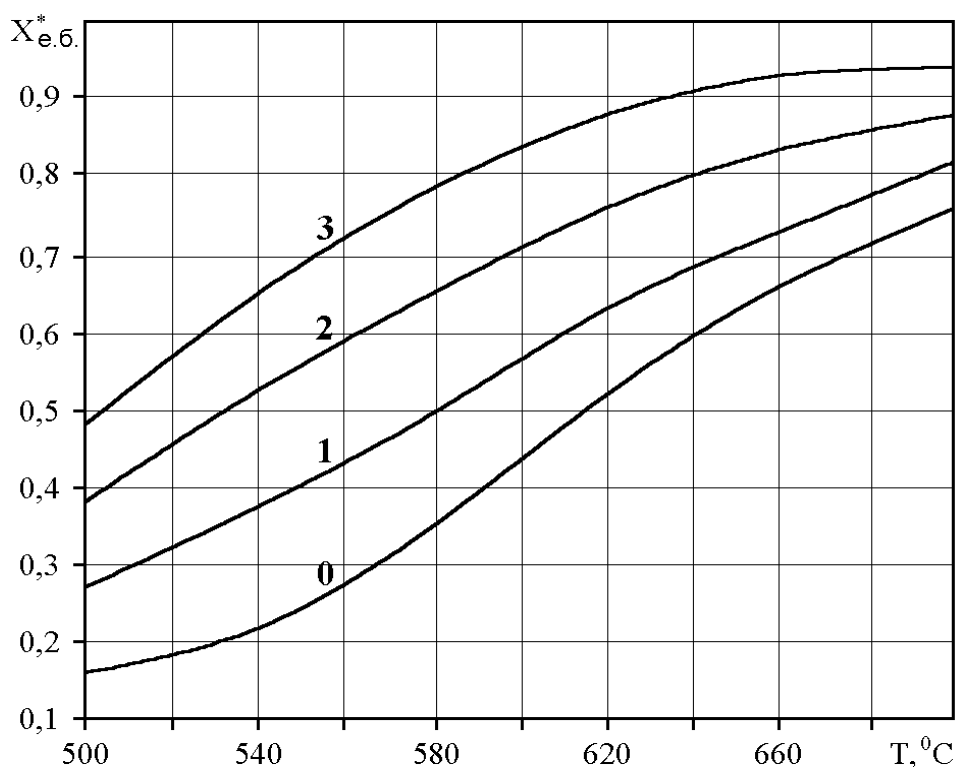


Рис. 8.1. Графік залежності рівноважного ступеня перетворення етилбензолу від температури при масовому співвідношенні водяної пари до етилбензолу 0; 1; 2; 3

Всі дані з визначення відносного виходу стирулу заносять до табл. 8.1.

Фактичний ступінь перетворення етилбензолу $X_{e.b.}$ знаходять за формулою (8.14).

Таблиця 8.1

Визначення відносного виходу стирулу і ступеня перетворення етилбензолу

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

8.2. Визначення маси газів дегідрування

При виконанні цього розрахунку використовуються дані з табл. 6.2.

Всі результати розрахунків за цією методикою заносяться до табл. 8.2.

Таблиця 8.2

Розрахунок маси газів дегідрування

$M_r, \text{г/моль}$	$\gamma_0^r, \text{г/л}$	$\gamma_\phi^r, \text{г/л}$	$m_r, \text{г}$

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

$$m_r = V_r \cdot \gamma_\phi^r, \quad (8.4)$$

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:

$$\gamma_\phi^r = \gamma_0^r \cdot \frac{P}{1013} \cdot \frac{273}{273 + t}, \quad (8.5)$$

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

Значення P і t , необхідні для виконання розрахунків за формулою (8.5), визначають за показниками барометра і термометра, які знаходяться в лабораторії (табл. 6.2).

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

$$\gamma_0^r = \frac{M_r}{22,4}, \quad (8.6)$$

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:

$$M_r = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^n M_i \cdot v_i, \quad (8.7)$$

де M_i – молекулярна маса i -го компонента газової суміші; v_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.

8.3. Складання матеріального балансу процесу каталітичного дегідрування етилбензолу

Матеріальний баланс (МБ) складається на основі матеріального розрахунку, як при проектуванні, так і при аналізі роботи підприємства або якоїсь його частини, цеху, установки. Завершенням розрахункової частини роботи є складання МБ лабораторної установки каталітичного дегідрування етилбензолу.

Рівняння матеріального балансу (РМБ) в загальному випадку має такий вигляд:

$$\sum m_{\text{приб.}} = \sum m_{\text{витр.}}, \quad (8.8)$$

де $m_{\text{приб.}}$ і $m_{\text{витр.}}$ – маси прибуткової і витратної частин МБ, відповідно.
Для лабораторної установки в цілому РМБ має вигляд:

$$m_{\text{е.б.}} + m_{\text{н.с.}} = m_{\text{ст.}} + m_{\text{е.б.}}^{\text{витр.}} + m_{\text{п.п.}} + m_{\text{Г}} + m_{\text{к+втр.}}, \quad (8.9)$$

де $m_{\text{е.б.}}$, $m_{\text{н.с.}}$, $m_{\text{ст.}}$, $m_{\text{е.б.}}^{\text{витр.}}$, $m_{\text{п.п.}}$, $m_{\text{Г}}$, $m_{\text{к+втр.}}$ – маси етилбензолу у вихідній сировині, ненасичених сполук у вихідній сировині, фактично отриманого стиrolу, неконвертованого етилбензолу, побічних продуктів, газів дегідрування та коксу з втратами, відповідно.

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

При складанні матеріального балансу установки дегідрування етилбензолу, використовуються дані з табл. 6.1, 7.2, 8.1 та 8.2.

Матеріальний баланс оформляється в табличній формі (табл. 8.3).

8.3.1. Складання прибуткової частини матеріального балансу

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

$$m_{\text{н.с.}} = \frac{V_{\text{е.б.}} \cdot \rho_{\text{е.б.}} \cdot C_{\text{н.с.}}}{100}. \quad (8.10)$$

Масу етилбензолу у вихідній сировині розраховують за формулою, г:

$$m_{\text{е.б.}} = V_{\text{е.б.}} \cdot \rho_{\text{е.б.}} - m_{\text{н.с.}}. \quad (8.11)$$

8.3.2. Складання витратної частини матеріального балансу

Маса отриманого стиrolу розрахована раніше (див. табл. 8.1).

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

$$m_{\text{п.п.}} = m_{\text{ст.}} \cdot \frac{1 - \varphi_{\text{ст.}}}{\varphi_{\text{ст.}}} + m_{\text{н.с.}}, \quad (8.12)$$

де $\varphi_{\text{ст.}}$ – селективність каталізатора за стиrolом.

Для умов експерименту селективність приймають рівною 0,9.

Масу неконвертованого етилбензолу розраховують за формулою, г:

$$m_{\text{е.б.}}^{\text{витр.}} = m_{\text{е.б.}} - m_{\text{ст.}} \cdot \frac{M_{\text{ст.}}}{M_{\text{е.б.}}} - (m_{\text{п.п.}} - m_{\text{н.с.}}). \quad (8.13)$$

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

$$X_{\text{е.б.}} = \frac{m_{\text{е.б.}} - m_{\text{е.б.}}^{\text{втр.}}}{m_{\text{е.б.}}} \quad (8.14)$$

Розраховане значення $X_{\text{е.б.}}$ слід занести до табл. 8.1.

Маса газів дегідрування розрахована раніше (див. табл. 8.2).

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

$$m_{\text{к+втр.}} = (m_{\text{е.б.}} + m_{\text{н.с.}}) - (m_{\text{конд.}} + m_{\text{г.}}) \quad (8.15)$$

Таблиця 8.3

Матеріальний баланс процесу каталітичного дегідрування етилбензолу

ПРИБУТОК			ВИТРАТИ		
Статті прибутку	г	%	Статті витрат	г	%
Етилбензол:			Стирол		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{--C}_2\text{H}_5$			Етилбензол		
ненасичені сполуки			Побічні продукти		
Разом:			Гази дегідрування		
			Кокс + втрати		
Всього:			Всього:		

9. ВИМОГИ ДО УПОРЯДКУВАННЯ ЗВІТУ

Звіт про роботу повинен бути написаний охайно і грамотно, містити дані усіх вимірів, розрахунки, схему лабораторної установки. Усі експериментальні дані і результати розрахунків повинні бути оформлені у вигляді відповідних таблиць.

Рекомендований план звіту:

- мета роботи;
- стислий опис фізико-хімічних основ отримання стиrolу шляхом каталітичного дегідрування етилбензолу, особливостей апаратного оформлення цього процесу;
- стислий опис лабораторної експериментальної установки;
- порядок проведення роботи;
- методики і результати аналізів (визначення коефіцієнта нормальності розчину бром, вмісту ненасичених сполук у вихідній сировині та вмісту стиrolу в рідких продуктах дегідрування);
- розрахунки з роботи (визначення кількості розріджувача, маси газів дегідрування, відносного виходу стиrolу та ін.);

- матеріальний баланс процесу каталітичного дегідрування етилбензолу;
- висновки з роботи.

10. ПЕРЕЛІК ПИТАНЬ ДО ЗАХИСТУ ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ

1. Фізико-хімічні властивості стиролу та просторова будова молекули стиролу.
2. Області застосування стиролу.
3. Яка вихідна сировина використовується для виробництва етилбензолу?
4. В яких умовах відбувається дегідрування етилбензолу?
5. Який вплив на рівновагу реакції дегідрування етилбензолу мають основні технологічні параметри процесу (температура, тиск, концентрація реагентів)?
6. Доведіть необхідність використання каталізаторів у розгляданому ХТП.
7. Які каталізатори використовуються в процесі дегідрування етилбензолу?
8. Дайте визначення поняттю “температура запалювання каталізатора”.
9. Чим лімітується підвищення температури процесу дегідрування етилбензолу у виробництві стиролу?
10. Як на Вашу думку, чи може ступінь перетворення етилбензолу в цьому процесі досягати значення 1? Аргументуйте свою відповідь.
11. Розкажіть, як функціонує промислова технологічна схема виробництва стиролу з етилбензолу.
12. При виробництві стиролу з етилбензолу утворюється значна кількість газів. Який якісний склад вони мають і які шляхи їх утилізації Вам відомі?
13. Реакційну суміш після реактора піддають “загартуванню”. В чому полягає необхідність цієї технологічної операції?
14. Які реактори використовуються для дегідрування етилбензолу?
15. Зробіть коротку порівняльну характеристику реакторів дегідрування етилбензолу за конструктивними особливостями.
16. Класифікуйте реактори дегідрування етилбензолу за тепловим та гідродинамічним режимами.
17. Які шляхи вдосконалення виробництва етилбензолу Вам відомі?
18. Навіщо в лабораторній роботі в реактор окрім етилбензолу подавався розріджувач (дистильована вода)?
19. Викладіть сутність методики визначення вмісту стиролу в рідких продуктах дегідрування.
20. Навіщо при визначенні вмісту ненасичених сполук у вихідній сировині та вмісту стиролу в рідких продуктах дегідрування визначається коефіцієнт нормальності розчину бром у?
21. Як розрахувати масу газової суміші, якщо відомий її якісний і кількісний склад, температура і тиск?
22. Розрахуйте, яку масу стиролу можна одержати з 1 тонни етилбензолу, якщо температура ведення процесу 620°C , масове співвідношення водяної пари до

етилбензолу дорівнює 3, вибіркова дія каталізатора за стиролом складає 0,95, а дійсний ступінь перетворення етилбензолу – 0,9 від рівноважного.

23. Назвіть експериментальні методи синтезу стиролу. Наведіть причини, чому продовжується пошук альтернативних способів синтезу стиролу?

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Яворський В. Т., Перекупко Т. В., Знак З. О., Савчук Л. В. Загальна хімічна технологія : підручник. – Львів. : Львівська політехніка, 2009. – 552 с.

2. Коток В.А., Мізін В.А., Скар І.В. Виробництво стиролу каталітичним дегідруванням етилбензолу : методичні вказівки. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2017. – 20 с.

3. Мізін В.А., Рудницький А.Г. Виробництво стиролу каталітичним дегідруванням етилбензолу : методичні вказівки. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2003. – 20 с.

4. Янушевська О.І., Літинська М.І., Кринець Г.В., Лапінський А.В. Загальна хімічна технологія. Практикум. Частина 1 : навч.посібник. – К.: КПІ ім.Ігоря Сікорського, 2023. – 147 с.

5. Гончаров А. І., Серeda І. П. Хімічна технологія : підручник. Ч.1.– К.: Вища школа, 1979. – 288с.

6. Гончаров А., Серeda І. Хімічна технологія : підручник. Ч.2 – К.: Вища школа, 1980. – 281 с.

ЗМІСТ

Вступ	3
1. Теоретичні основи процесу виробництва стиролу	4
2. Стисла характеристика промислової технологічної схеми	5
2.1. Реактори дегідрування етилбензолу	5
2.2. Опис промислової технологічної схеми виробництва стиролу з етилбензолу	6
2.3. Шляхи вдосконалення виробництва стиролу	8
3. Мета роботи	8
4. Опис лабораторної установки	8
5. Питання техніки безпеки	9
6. Порядок виконання роботи	10
6.1. Попередні зауваження	10
6.2. Виконання роботи	10
7. Методики аналізів і визначень	11
7.1. Визначення необхідного об'єму розріджувача	11
7.2. Визначення коефіцієнта нормальності розчину бром у	12
7.3. Визначення вмісту ненасичених сполук у вихідній сировині та її густини	13
7.4. Визначення вмісту стиролу в рідких продуктах дегідрування	14
8. Обробка результатів експерименту	15
8.1. Визначення відносного виходу стиролу	15
8.2. Визначення маси газів дегідрування	16
8.3. Складання матеріального балансу процесу каталітичного дегідрування етилбензолу	17
8.3.1. Складання прибуткової частини матеріального балансу	18
8.3.2. Складання витратної частини матеріального балансу	18
9. Вимоги до упорядкування звіту	19
10. Перелік питань до захисту лабораторної роботи	20
Список літератури	21