

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра технологии пластмасс, органических веществ и нефтехимии

Составители
С. В. Пучков, Ю. В. Непомнящих

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

**Методические материалы
к лабораторным работам**

Рекомендовано учебно-методической комиссией
направления подготовки 18.04.01 Химическая технология
в качестве электронного издания
для использования в образовательном процессе

Кемерово 2025

Рецензент: Боркина Г. Г. – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии пластмасс, органических веществ и нефтехимии ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева»

Пучков Сергей Вениаминович
Непомнящих Юлия Викторовна

Современные процессы в технологии органических веществ :
методические материалы к лабораторным работам для обучающихся направления подготовки 18.04.01 Химическая технология всех форм обучения / Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева ; кафедра технологии пластмасс, органических веществ и нефтехимии ; составители С. В. Пучков, Ю. В. Непомнящих. – Кемерово, 2025. – 1 файл (1598 Кб). – Текст : электронный.

Приведено содержание лабораторных работ, практические указания к работе в программах, предназначенных для получения кинетических данных, материал, необходимый для успешного изучения дисциплины.

Назначение издания – помощь обучающимся в получении знаний по дисциплине «Современные процессы в технологии органических веществ», организация лабораторных работ и освоении общих подходов к обработке кинетических данных.

© Кузбасский государственный
технический университет
им. Т. Ф. Горбачева, 2025

© Пучков С. В., Непомнящих Ю. В.,
составление, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

1. Общие положения	5
2. Теоретическое изучение химических процессов	5
3. Получение терефталевой кислоты одностадийным окислением п-ксилола	6
4. Выполнение лабораторной работы №1	10
4.1. Получение кинетических данных	10
4.1.1. Вывод результатов	12
4.1.2. Печать отчёта по лабораторной работе	14
4.2. Технологические расчёты	16
4.2.1. Материальные расчёты	17
4.2.2. Термодинамические расчёты	19
4.3. Оптимизация реакционного узла	22
4.3.1. Расчёт селективности и выхода при известных константах скорости реакции без использования текущих концентраций исходного вещества и продуктов	23
4.3.2. Расчёт селективности и выхода при известных константах скорости реакций с использованием текущих концентраций исходного вещества и продуктов	24
4.3.3. Расчёт селективности и выхода при неизвестных константах скорости реакций с использованием текущих концентраций исходного вещества и продуктов	25
5. Получение ацетилена окислительным пиролизом метана	25
5.1. Факторы, влияющие на эффективность процесса окислительного пиролиза метана	25
5.2. Кинетика окислительного пиролиза метана	28
6. Выполнение лабораторной работы №2	28
6.1. Получение кинетических данных	29
6.1.1. Вывод результатов	32
6.1.2. Печать отчёта по лабораторной работе	33
6.2. Обработка результатов	34
6.2.1. Изучение влияния времени контакта	34
6.2.2. Изучение влияния начального мольного соотношения реагентов	38

6.2.3. Изучение влияния температуры	38
7. Оформление отчёта и защита работы	38
8. Контрольные вопросы	39
9. Список рекомендуемой литературы	40

1. Общие положения

Методические материалы предназначены для закрепления обучающимися знаний по дисциплине «Современные процессы в технологии органических веществ». Включают теоретические положения, касающиеся процесса получения терефталевой кислоты окислением *p*-ксилола и окислительного пиролиза метана. Приведены практические указания к работе в программах, предназначенных для получения кинетических данных.

Кроме того, методические материалы содержат описание порядка выполнения лабораторных работ, составления отчета и технологических расчетов по полученным кинетическим данным. Приведена последовательность выполнения материальных, термодинамических и тепловых расчетов. Разобраны подходы к выполнению оптимизации реакционного узла.

2. Теоретическое изучение химических процессов

Теоретическое изучение химических процессов путем компьютерного моделирования дает возможность инженеру проводить исследования на объекте в тех случаях, когда экспериментировать с реальным химическим процессом невозможно, нецелесообразно или опасно в лабораторных условиях. Компьютерное моделирование – процесс создания модели реального объекта и постановки вычислительных экспериментов на ней, с целью либо исследовать поведение этой системы, либо оценить различные стратегии ее функционирования. Таким образом, процесс компьютерного моделирования включает и конструирование модели, и ее применение для решения поставленной задачи: анализа, исследования, оптимизации или проектирования технологических процессов.

Реализация ряда химических процессов, например процесса получения терефталевой кислоты окислением *p*-ксилола и ацетиленов окислительным пиролизом метана в лабораторных условиях не представляется возможным в связи с отсутствием

возможности применять повышенное давление (1,5–3,0 МПа) или высоких температур (1400–1600°C), а также в виду высокой коррозионности или взрывоопасности реакционной среды. Компьютерное моделирование процесса окисления *n*-ксилола в жидкой фазе на основе хорошо известных кинетических закономерностей позволяет получить данные для технологических расчётов в учебных целях, без физической реализации процесса.

3. Получение терефталевой кислоты одностадийным окислением *n*-ксилола

Фталевые кислоты и их сложные эфиры являются важнейшими мономерами в производстве полиэфиров, алкидных смол, пластификаторов и других полимерных материалов.

Современные технологические процессы получения фталевых кислот основаны на реакциях жидкофазного каталитического окисления изомерных ксилолов.

Расположение метильных групп в ароматическом ядре значительно влияет на реакционную способность изомерных ксилолов в реакции окисления. По скорости окисления ксилолы можно расположить в ряд: пара- > орто- > мета-. Также на скорость окисления существенное влияние оказывает природа заместителя в ядре; так, электроннодонорные заместители, ускоряют реакцию, а электроноакцепторные – замедляют её. По мере увеличения глубины окисления алкилбензолов меняется вид заместителей в бензольном ядре от гидропероксидной до карбоксильной группы, и следовательно, изменяется их влияние на скорость окисления алкильной группы. Так превращение одной из метильных групп в ксилоле до карбоксильной в процессе его каталитического жидкофазного окисления приводит к практически полной дезактивации другой метильной группы и процесс останавливается на образовании толуиловой кислоты.

Полному превращению ксилолов во фталевые кислоты препятствует также дезактивация катализатора продуктами реакции. Для увеличения выхода используют различные

растворители (наиболее широкое распространение получила уксусная кислота).

Известно несколько способов окисления *n*-ксилола в терефталевую кислоту.

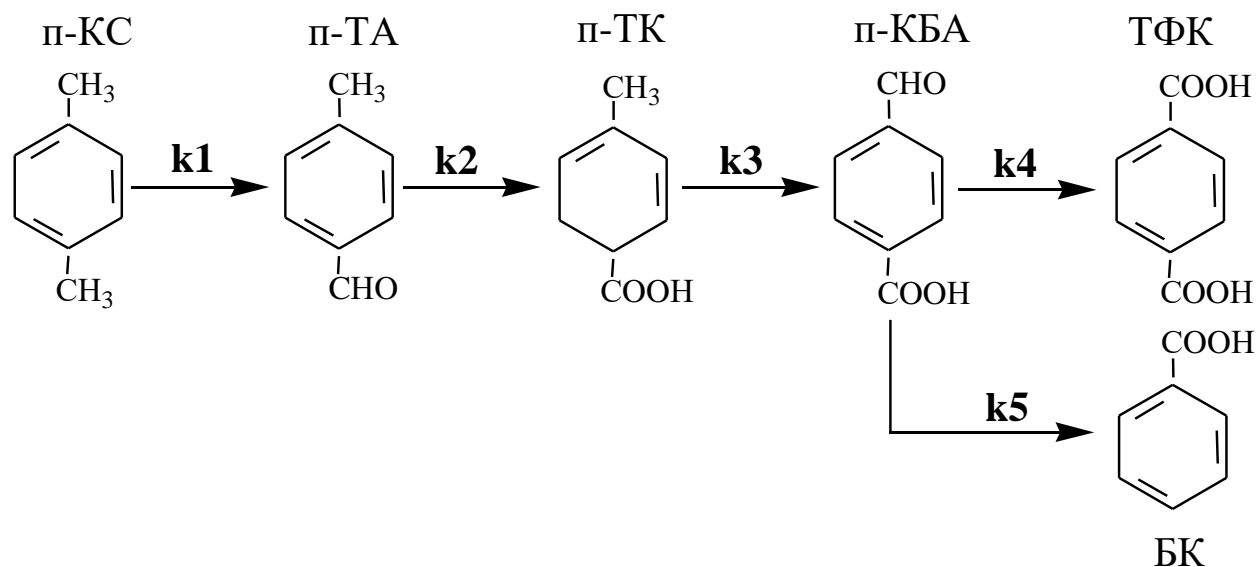
Двухстадийное окисление *n*-ксилола до терефталевой кислоты проводят последовательно окисляя *n*-ксилол в присутствии солей переходных металлов кислородом воздуха в жидкой фазе до *n*-толуиловой кислоты, с последующим окислением последней азотной кислотой до терефталевой кислоты.

Получение терефталевой кислоты в виде её диметилового эфира проводят последовательно окисляя *n*-ксилол в присутствии солей переходных металлов кислородом воздуха в жидкой фазе до *n*-толуиловой кислоты, затем карбоксильную группу обычно этерифицируют метанолом, и окисляют оставшуюся метильную группу до карбоксильной с последующей её этерификацией.

Перспективным способом получения терефталевой кислоты является одностадийное каталитическое окисление *n*-ксилола в жидкой фазе кислородом воздуха. Широкое распространение в жидкофазных процессах окисления алкилароматических углеводородов в среде CH_3COOH получил смешанный катализатор на основе солей кобальта, марганца и соединений брома, проявляющий эффект синергизма.

Реакцию окисления *n*-ксилола проводят при повышенной температуре в среде уксусной кислоты в присутствии металлов переменной валентности (соли Co^{+2} и Mn^{+2}). В качестве промотора используют анионы брома в составе бромидов щелочных металлов. Выход терефталевой кислоты и чистота конечного продукта определяются избирательностью применяемого катализатора и условиями проведения реакции.

Общую схему окисления *n*-ксилола можно представить в виде:



где п-КС – *n*-ксилол, п-ТА – *n*-толуиловый альдегид, п-ТК – *n*-толуиловая кислота, п-КБА – *n*-карбоксибензальдегид, ТФК – терефталевая кислота, БК – бензойная кислота.

Рис. 3.1 Принципиальная схема образования продуктов окисления п-ксилола

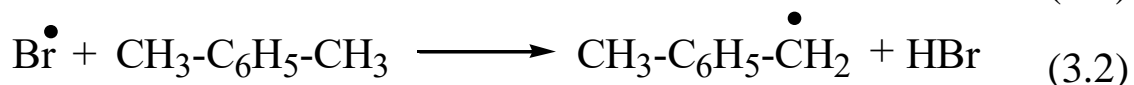
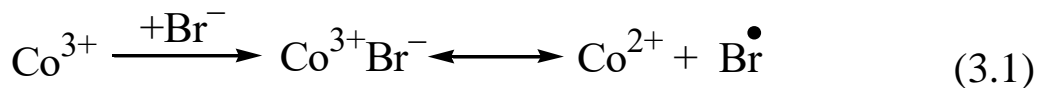
Изучение окисления ксилолов на металлобромидных катализаторах показало, что процесс протекает через два резко разграниченных этапа. Сперва окисляется одна метильная группа, и лишь после исчерпания свободного ксилола начинается превращение монокарбоновой кислоты в дикарбоновую (вторая стадия протекает медленнее первой).

Производство поликарбоновых кислот осложняется побочными реакциями окислительного декарбоксилирования и декарбонилирования продуктов реакции и растворителя, что приводит к их потере. В связи с этим в качестве растворителя выбирают алифатические карбоновые кислоты, так как они характеризуются повышенной термической и химической устойчивостью. Прежде всего, это относится к уксусной кислоте.

Влияние состава катализатора: наилучшие результаты по качеству продукта и скорости окисления достигаются при соотношении $\text{Co} : \text{Mn} \geq 2$. При переходе на Mn катализатор

скорость реакции существенно снижается. При значительном увеличении содержания кобальта увеличивается скорость процессов деструктивного окисления, декарбоксилирования и декарбонилирования. При использовании Co-Mn-Br катализатора отмечается понижение содержания в конечном продукте промежуточных соединений, более низкий показатель цветности.

Механизм действия металлобромидных катализаторов еще недостаточно ясен. Имеется предположение, что из бромидов сначала образуется бромистый водород, который окисляется до атомарного брома, участвующего в зарождении цепи. Согласно другой точке зрения катализатор функционирует в виде смешанной соли трехвалентного кобальта, когда бром приобретает свойства радикала:



По этому механизму углеводород расходуется в основном при взаимодействии с радикалом брома. В реакциях продолжения цепи радикал брома проявляет активность в сотни раз большую, чем пероксильные радикалы, что позволяет окислить обе метильные группы *n*-ксилола в одну стадию.

Окисление ксилолов проводят кислородом воздуха в растворе уксусной кислоты с концентрацией ксилола 2–4 моль/л при 125–275 °С (оптимально при 180 °С) и давлении 1,5–3,0 МПа. Катализатор: Co(OAc)₂ 5·10⁻² моль/л, Mn(OAc)₂ 5·10⁻³ моль/л, NaBr 1·10⁻² моль/л. Реактором служит барботажная колонна, аппарат с мешалкой или каскад реакторов. Выделяющееся тепло отводят за счет испарения углеводорода, воды и CH₃COOH. Уксусная кислота и катализатор после отделения продуктов снова подаются на окисление, но образующаяся вода замедляет реакцию, поэтому ее надо удалять из рециркулирующей CH₃COOH. Отходами производства являются смолистые вещества.

Промышленные способы получения, основанные на

жидкофазном окислении *n*-ксилола воздухом в среде уксусной кислоты, обладают рядом существенных недостатков. На одну тонну терефталевой кислоты расходуется 120–200 кг растворителя, вследствие его окисления и декарбоксилирования. Применение ионов брома в качестве промотора катализатора в сочетании с уксусной кислотой приводит к сильной коррозии оборудования, что требует использования дорогостоящих металлов и частой замены оборудования.

4. Выполнение лабораторной работы №1

Лабораторная работа состоит из двух этапов:

1. Получение кинетических данных на основе моделирования процесса окисления *n*-ксилола молекулярным кислородом в присутствии кобальт-марганец-бромидного катализатора.

2. Обработка результатов.

4.1. Получение кинетических данных

Перед выполнением лабораторной работы необходимо получить у преподавателя исходные данные:

- температура реакции (интервал 150–220 °C);
- начальная концентрация *n*-ксилола в уксусной кислоте (интервал 1–4 моль/л);
- периодичность определения концентраций (первые 15 минут регистрация концентраций производится каждую минуту, далее один раз за 3–5 минут);
- продолжительность проведения процесса (интервал 20–60 минут).

Для запуска виртуальной лабораторной работы необходимо щелкнуть два раза левой кнопкой мыши на ярлыке (рис. 4.1), который находится на рабочем столе,

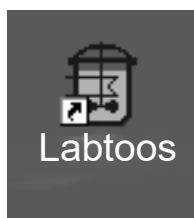


Рис. 4.1

после чего открывается главное окно программы (рис. 4.2).

Лабораторная работа: получение Терефталевой кислоты

Меню Изменение течения времени Реальное время О работе

Начальные условия процесса

1 **Температура реакции** 2 3 4 5 °C

6 **Начальная концентрация п-КС** моляр/л

Текущие концентрации субстрата и продуктов

7 **Текущая концентрация п-КС** 8 моляр/л

9 **Текущая концентрация п-ТА** моляр/л

10 **Текущая концентрация п-ТК** моляр/л

11 **Текущая концентрация п-КБА** моляр/л

12 **Текущая концентрация БК** моляр/л

13 **Текущая концентрация ТФК** моляр/л

14 **Количество поглощенного кислорода** моляр/л

15 **Количество выделяющегося CO₂** моляр/л

16 **Количество выделяющейся воды** моляр/л

17 **Время реакции** 0:0:0

18 **Определить концентрации**

19 **Константы скоростей реакций**

20 **k1-**

21 **k4-**

22 **k5-**

23 **Дата:** 20.05.2006 **Время:** 19:50:04

24 **Лабораторная работа**
по дисциплине
Химия и технология
органических веществ
Кафедра ТООС
КузГТУ

25 **Сброс** **Стоп**

26 **Пуск** 27 **Выход**

Рис. 4.2

В главном окне лабораторной работы необходимо заполнить поля (5) – **Температура реакции** (°C) и (6) – **Начальная концентрация п-ксилола** (моль/л). Эти параметры задаются преподавателем.

Для начала расчётов один раз щёлкните левой кнопкой мыши на кнопке (26) – **Пуск**. После чего главное окно программы примет

вид (Рис. 4.3) кнопки (24) – **Сброс** и (26) – **Пуск** становятся недоступны, появляется кнопка (28) – **Стоп**, запускается таймер (17), заполняются поля (18–22), которые отображают значение констант скоростей соответствующих реакций. Регистрация текущих концентраций субстрата и продуктов реакции производится периодически при нажатии кнопки (16) – **Определить концентрации**. Остановка процесса производится при нажатии кнопки (28) – **Стоп**.

Внимание: продолжение процесса после остановки невозможно!!!

Лабораторная работа: получение Терефталевой кислоты

Меню Изменение течения времени Реальное время О работе

Начальные условия процесса

Температура реакции °C

Начальная концентрация п-КС моль/л

Дата: 20.05.2006
Время: 20:40:59

Текущие концентрации субстрата и продуктов

Текущая концентрация п-КС моль/л

Текущая концентрация п-ТА моль/л

Текущая концентрация п-ТК моль/л

Текущая концентрация п-КБА моль/л

Текущая концентрация БК моль/л

Текущая концентрация ТФК моль/л

Количество поглощённого кислорода моль/л

Количество выделяющегося CO₂ моль/л

Количество выделяющейся воды моль/л

Лабораторная работа
по дисциплине
**Химия и технология
органических веществ**
Кафедра ТООС
КузГТУ

28

Стоп

Определить концентрации

Время реакции
0:0:25

Константы скоростей реакций

k1= k2= k3=

k4= k5=

Выход

Рис. 4.3

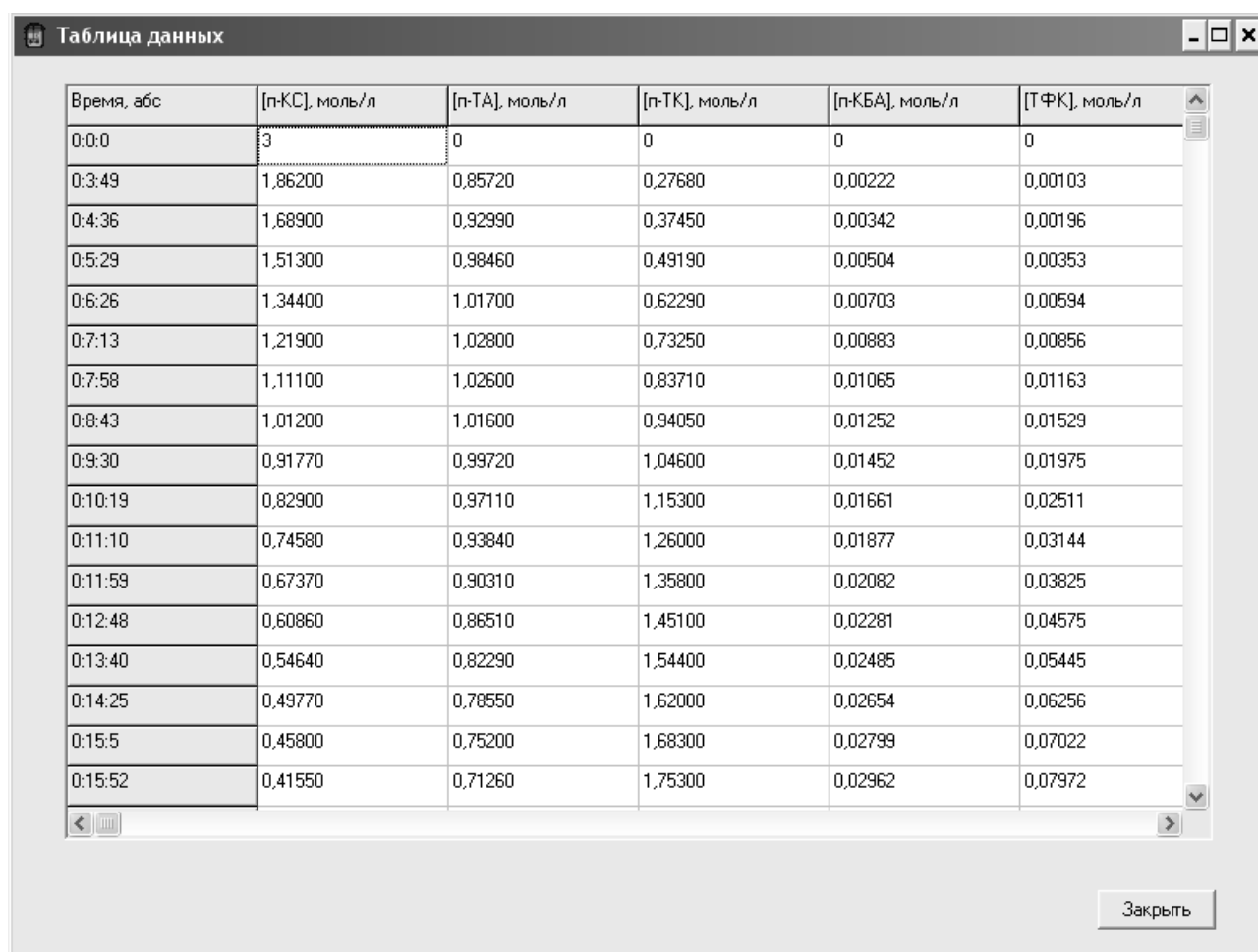
4.1.1. Вывод результатов

Для текущего контроля за ходом выполнения работы

предусмотрен вывод на экран результатов расчёта в табличном и графическом виде.

Примечание: вывод результатов на экран возможен как во время проведения процесса, так и после его остановки.

Для вывода таблицы данных выберите команду **Меню ► Таблица данных**, при этом значения текущих концентраций субстрата и продуктов реакции будут выведены в виде таблицы (рис. 4.4).



Время, абс	[п-КС], моль/л	[п-ТА], моль/л	[п-ТК], моль/л	[п-КБА], моль/л	[ТФК], моль/л
0:0:0	3	0	0	0	0
0:3:49	1,86200	0,85720	0,27680	0,00222	0,00103
0:4:36	1,68900	0,92990	0,37450	0,00342	0,00196
0:5:29	1,51300	0,98460	0,49190	0,00504	0,00353
0:6:26	1,34400	1,01700	0,62290	0,00703	0,00594
0:7:13	1,21900	1,02800	0,73250	0,00883	0,00856
0:7:58	1,11100	1,02600	0,83710	0,01065	0,01163
0:8:43	1,01200	1,01600	0,94050	0,01252	0,01529
0:9:30	0,91770	0,99720	1,04600	0,01452	0,01975
0:10:19	0,82900	0,97110	1,15300	0,01661	0,02511
0:11:10	0,74580	0,93840	1,26000	0,01877	0,03144
0:11:59	0,67370	0,90310	1,35800	0,02082	0,03825
0:12:48	0,60860	0,86510	1,45100	0,02281	0,04575
0:13:40	0,54640	0,82290	1,54400	0,02485	0,05445
0:14:25	0,49770	0,78550	1,62000	0,02654	0,06256
0:15:5	0,45800	0,75200	1,68300	0,02799	0,07022
0:15:52	0,41550	0,71260	1,75300	0,02962	0,07972

Рис. 4.4

Для вывода графиков кинетических кривых расходования субстрата и накопления продуктов реакции выберите команду

Меню ► График, при этом значения текущих концентраций субстрата и продуктов реакции будут выведены в графическом виде (рис. 4.5).

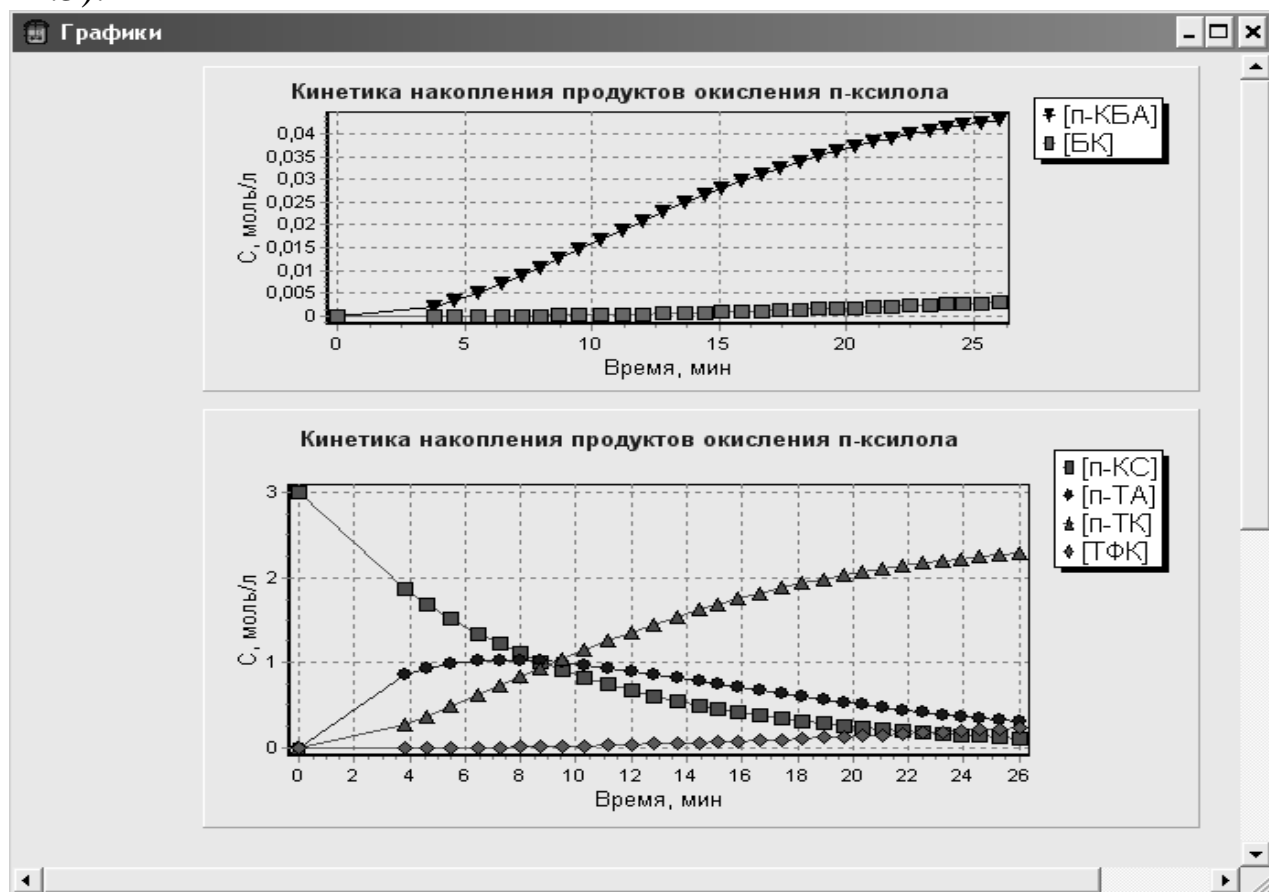


Рис. 4.5

4.1.2. Печать отчёта по лабораторной работе

После остановки процесса производится печать отчёта по лабораторной работе.

Перед выводом отчёта по лабораторной работе на печать необходимо заполнить форму сведений о студентах выполняющих работу, необходимых при формировании титульного листа. Для этого нужно выбрать команду **Меню ► Заполнение формы**.

На экран будет выведено окно формы (Рис. 4.6).



В поле (3) – **Количество студентов** нужно задать количество студентов в подгруппе выполняющей лабораторную работу, в поле (1) – **Группа** задайте индекс группа, в поле (2) – **ФИО студента**

последовательно введите фамилии студентов подгруппы с инициалами, после каждой фамилии нажимая кнопку (4) – **Добавить**, при этом в поле (5) – **Список студентов** будут отображаться введённые фамилии студентов. В поле (6) – **ФИО преподавателя** введите фамилию и инициалы преподавателя. После заполнения формы нажмите кнопку (7) – **ОК**. Если произошла ошибка при заполнении формы нажмите кнопку (8) – **Отмена** и заполните форму заново. Сведения можно изменить и после нажатия кнопки (7) – **ОК**, заново заполнив форму.

Рис. 4.6

После заполнения формы отчёта выберите команду **Меню ► Печать отчёта**, после чего откроется документ Microsoft Excel. **Лист1** – титульный лист лабораторной работы, **Лист2** – таблица данных, **Лист3** – содержит схему протекания реакций, значения констант скоростей реакций, температуру реакции, начальную концентрацию *n*-ксилола в уксусной кислоте. Проведите печать указанных документов средствами Microsoft Excel. Закройте приложение Microsoft Excel, сохранив документ при необходимости.

Для вывода на печать графиков расходования субстрата и

накопления продуктов окисления выберите команду **Меню ► График**. В открывшемся окне **Графики** (рис. 4.5) нажмите кнопку **Печать**, при этом на экран будет выведена печатная форма документа, отправьте её на печать, нажатием кнопки . При необходимости сохраните графики нажатием кнопки .

4.2. Технологические расчёты

Перед проведением расчётов необходимо получить у преподавателя исходные данные:

- годовая производительность установки по терефталевой кислоте Пг (интервал 5–60 тыс. т/год);
- эффективный фонд времени работы оборудования $T_{\text{эф}}$ (ориентировочно 330 дней);
- время пребывания реакционной массы в реакторе τ , мин (выбирается из таблицы данных отчёта, рис. 4.4);
- чистота исходного *n*-ксилола (ориентировочно 99,5 % основного вещества, основная примесь – бензол);
- избыток по кислороду над стехиометрическим количеством (интервал 1,2–1,5);

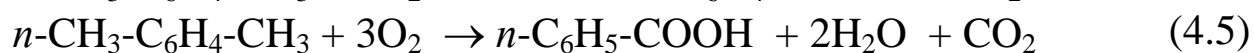
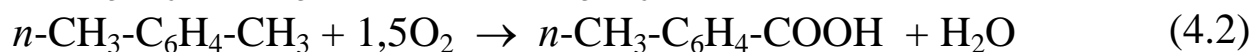
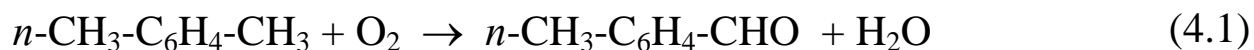
На основании задания и кинетических данных, полученных при проведении лабораторной работы, студент проводит материальные и термодинамические расчеты, результаты которых заносит в таблицы материального и теплового балансов (приложение 1 и 2 соответственно). По кинетическим данным и материальному балансу студент даёт рекомендации к подбору реакционного узла: общий объём.

Студент выбирает способ отвода реакционного тепла: только за счёт испарения части растворителя или комбинированный: как за счёт испарения части растворителя, так и с применением дополнительного охлаждения в виде змеевика или рубашки охлаждения. После выбора способа отвода тепла, по данным теплового баланса, производится расчёт количества испаряемого

растворителя, поверхности теплообмена и расхода охлаждающей воды.

4.2.1. Материальные расчёты

Стехиометрические уравнения реакций протекающих при окислении *n*-ксилола до терефталевой кислоты составлены на основании схемы (3.1):



Материальные расчёты включают следующие этапы:

- расчёт степени превращения *n*-ксилола:

$$x = \frac{C_{KC,0} - C_{KC,\tau}}{C_{KC,0}}, \quad (4.6)$$

где $C_{KC,0}$ – начальная концентрация *n*-ксилола (моль/л),
 $C_{KC,\tau}$ – концентрация *n*-ксилола при времени реакции τ (моль/л).

- расчёт селективности по *n*-толуиловому альдегиду, *n*-карбоксибензальдегиду, *n*-толуиловой кислоте, терефталевой кислоте, бензойной кислоте при заданной степени превращения:

$$\Phi_i = \frac{C_{i,\tau}}{x \cdot C_{KC,0}}, \quad (4.7)$$

где $C_{i,\tau}$ – концентрация органического продукта при времени реакции τ (моль/л).

- расчёт часовой производительности установки по терефталевой кислоте (кг/ч):

$$G_{T\Phi K} = \frac{P_2 \cdot 10^6}{T_{эф} \cdot 24}; \quad (4.8)$$

- расчёт расхода исходного технического n -ксилола (кг/ч):

$$G_{KC(mex.)} = \frac{\nu_{KC} \cdot M_{KC} \cdot G_{T\Phi K}}{\nu_{T\Phi K} \cdot M_{T\Phi K} \cdot x \cdot \Phi_{T\Phi K} \cdot \omega}, \quad (4.9)$$

где ν_{KC} , $\nu_{T\Phi K}$ – стехиометрические коэффициенты n -ксилола и терефталевой кислоты соответственно, M_{KC} , $M_{T\Phi K}$ – молярные массы ксилола и терефталевой кислоты соответственно (г/моль), $\Phi_{T\Phi K}$ – селективность по терефталевой кислоте, ω – доля основного вещества в техническом n -ксилоле.

- расчёт расхода чистого n -ксилола (кг/ч):

$$G_{KC} = G_{KC(mex.)} \cdot \omega; \quad (4.10)$$

- расчёт расхода примесей (кг/ч):

$$G_{прим} = G_{KC(mex.)} \cdot (1 - \omega); \quad (4.11)$$

- расчёт количества других образующихся органических продуктов (кг/ч):

$$G_i = \frac{G_{KC} \cdot x \cdot \Phi_i \cdot \nu_i \cdot M_i}{\nu_{KC} \cdot M_{KC}}; \quad (4.12)$$

- расчёт количества выделяющейся воды и углекислого газа, а также поглощающегося кислорода провести по каждому стехиометрическому уравнению (4.1–4.5). Расход воздуха рассчитать с учётом заданного избытка по кислороду над стехиометрическим количеством.

- расчёт расхода уксусной кислоты (кг/ч):

$$G_{укс} = \frac{G_{KC} \cdot \rho_{укс}}{M_{KC} \cdot C_{KC,0}}, \quad (4.13)$$

где $\rho_{укс}$ – плотность уксусной кислоты (кг/м³).

- расчёт расхода катализатора (кг/ч):

$$G_{кат} = \left(\frac{G_{KC}}{\rho_{KC}} + \frac{G_{прим}}{\rho_{прим}} + \frac{G_{укс}}{\rho_{укс}} \right) \sum (C_{i,кат} M_{i,кат}), \quad (4.14)$$

где $\rho_{КС}, \rho_{прим}$ – плотность *n*-ксилола и примесей (бензола) соответственно (кг/м^3), $C_{i,кат}$ – концентрация *i*-го компонента катализатора (моль/л), $M_{i,кат}$ – молярная масса *i*-го компонента катализатора (г/моль), концентрация компонентов катализатора в реакционной смеси: Co(OAc)_2 $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, Mn(OAc)_2 $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, NaBr $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Результаты расчётов заносят в таблицу материального баланса в соответствии с приложением 1.

Расчёт параметров реакционного узла включает:

- расчёт реакционного объёма (м^3):

$$V_p = \frac{\tau \sum (G_i / \rho_i)}{\varphi}, \quad (4.15)$$

где G_i – расход *i*-го компонента из таблицы материального баланса, статья прихода (кг/ч), ρ_i – плотность *i*-го компонента (кг/м^3); φ – коэффициент заполнения для барботажных аппаратов можно принять 0,55–0,6, что учитывает вспенивание жидкости.

Примечание: при расчёте объёмного расхода реакционной массы пренебречь объёмом катализатора и изменением плотности реакционной массы при изменении её состава.

Результаты расчёта привести в отчёте (приложение 1).

4.2.2. Термодинамические расчёты

Тепловой баланс реактора окисления можно представить уравнением:

$$Q_{вх} + Q_p = Q_{вых} + Q_{от} + Q_{пот}, \quad (4.16)$$

где $Q_{вх}$ – теплосодержание входящих материальных потоков, Q_p – теплота реакций, $Q_{вых}$ – теплосодержание выходящих материальных потоков, $Q_{от}$ – теплота, отводимая из реакционной зоны, $Q_{пот}$ – тепловые потери в окружающую среду.

Термодинамические расчёты включают следующие этапы:

- расчёт теплосодержания входящих материальных потоков (кВт):

$$Q_{\text{вх}} = \sum \left(\frac{c_i \cdot G_i \cdot t_{i,\text{вх}}}{3600 M_i} \right), \quad (4.17)$$

где c_i – теплоёмкость i -го входящего материального потока, (Дж/(моль·К)); $t_{i,\text{вх}}$ – температура i -го входящего материального потока (°С).

- расчёт теплоты, выделяющейся при протекании реакций (кВт):

$$Q_p = \sum \left(\frac{-\Delta H_i \cdot G_i}{3,6 M_i} \right), \quad (4.18)$$

где ΔH_i – энтальпия i -ой реакции, рассчитанная при температуре реакции (кДж/моль).

Примечание: если сведения о стандартных энтальпиях образования и теплоемкостях для некоторых соединений отсутствуют в справочной литературе, то необходимо рассчитать их либо по методу структурных групп, либо по методу Бенсона [2].

- расчёт теплосодержания выходящего материального потока (кВт):

$$Q_{\text{вых}} = \sum \left(\frac{c_i \cdot G_i \cdot t_p}{3600 \cdot M_i} \right), \quad (4.19)$$

где c_i – теплоёмкость i -го выходящего материального потока, (Дж/(моль·К)); t_p – температура реакции (°С).

- расчёт потерь теплоты в окружающую среду $Q_{\text{ном}}$ (кВт). Потери теплоты принять 2–10 % от выходящих тепловых потоков.
- расчёт количества теплоты, которое необходимо отводить из реакционной зоны (кВт):

$$Q_{\text{от}} = (Q_{\text{вх}} + Q_p) - (Q_{\text{вых}} + Q_{\text{ном}}). \quad (4.20)$$

Результаты расчётов заносят в таблицу теплового баланса в

соответствии с приложением 2.

Если отвод теплоты осуществляется только за счёт испаряющейся уксусной кислоты:

– расчёт расхода испаряющейся уксусной кислоты, необходимой для снятия реакционного тепла (кг/ч):

$$G_{\text{укс.исп}} = \frac{Q_{\text{от}}}{q_{\text{исп}}} \cdot 3600, \quad (4.21)$$

где $q_{\text{исп}}$ – теплота испарения уксусной кислоты при температуре реакции (кДж/кг), принимается из табл. 4.1.

Таблица 4.1

$t, ^\circ\text{C}$	120	140	160	180	200	220
$q_{\text{исп}},$ кДж/кг	406,4	395,5	384,6	375,7	362,8	351,9

Если расход испаряющейся уксусной кислоты $G_{\text{укс.исп}}$, превышает 80 % расхода кислоты подаваемой в реактор $G_{\text{укс}}$, то необходимо применение комбинированного способа отвода тепла как за счёт испарения уксусной, так и с применением змеевика или рубашки охлаждения.

Порядок расчёта параметров комбинированного способа отвода тепла включает следующие этапы:

Исходные данные для расчёта:

– количество испаряющейся уксусной кислоты (кг/ч):

$$G_{\text{укс.исп}} = 0,8G_{\text{укс}}, \quad (4.22)$$

– тепловая нагрузка (кВт):

$$Q = \frac{Q_{\text{от}} - q_{\text{исп}} \cdot G_{\text{укс.исп}}}{3600}, \quad (4.23)$$

– начальная температура охлаждающей воды: 18 °С;

– конечная температура охлаждающей воды: 50 °С.

– расчёт ориентировочной поверхности теплопередачи (м^2):

$$F_{op} = \frac{1000Q}{\Delta t_{cp} \cdot K_{op}}, \quad (4.24)$$

где Δt_{cp} – средняя разность температур горячего и холодного теплоносителя, (К):

$$\Delta t_{cp} = \frac{(t_p - 18) - (t_p - 50)}{\ln \left(\frac{t_p - 18}{t_p - 50} \right)}, \quad (4.25)$$

K_{op} – ориентировочное значение коэффициента теплопередачи 800–1700 Вт/(м²·К).

– рассчитать расход охлаждающей воды (кг/ч):

$$G_{\text{с}} = \frac{Q}{c_{\text{с}}(50 - 18)} \cdot 3600, \quad (4.26)$$

где $c_{\text{с}}$ – теплоемкость воды, 4,18 кДж/(кг·К).

Результаты расчёта привести в отчёте (приложение 2).

4.3. Оптимизация реакционного узла

Перед проведением расчёта необходимо получить у преподавателя исходные данные:

- продукт, по которому производится оптимизация (любой из представленных на схеме 3.1);
- метод, по которому производится расчёт селективности и выхода.

На основании задания и кинетических данных, полученных при выполнении лабораторной работы, студент проводит расчёт селективности и выхода в реакторе идеального смешения при различных степенях превращения по выбранному продукту, с использованием заданного метода. Результаты расчётов сводятся в таблицу, по данным которой строятся графики зависимостей $\Phi_{i(РИС)} = f(x)$, $y_{i(РИС)} = f(x)$. По характеру полученных кривых даётся заключение о типе реакционного узла, необходимого для проведения процесса.

4.3.1. Расчёт селективности и выхода при известных константах скорости реакции без использования текущих концентраций исходного вещества и продуктов

Расчет селективности для выбранного продукта в этом случае проводят по формулам, представленным в табл. 4.2, для $x \in [0,1]$ с шагом 0,1. Расчёт выхода по продукту проводят по формуле

$$y_{i(РИС)} = \Phi_{i(РИС)} \cdot x \quad (4.27)$$

Таблица 4.2

Зависимость $\Phi_{i(РИС)}$ от x

Продукт	$\Phi_{i(РИС)}$
п-ТА	$\frac{1-x}{\frac{k_2}{k_1}x + (1-x)}$
п-ТК	$\frac{\frac{k_2}{k_1}x(1-x)}{\left(\frac{k_2}{k_1}x + (1-x)\right)\left(\frac{k_3}{k_1}x + (1-x)\right)}$
п-КБА	$\frac{\frac{k_3}{k_1} \frac{k_2}{k_1} x^2 (1-x)}{\left(\frac{k_2}{k_1}x + (1-x)\right)\left(\frac{k_3}{k_1}x + (1-x)\right)\left(\frac{k_4 + k_5}{k_1}x + (1-x)\right)}$
ТФК	$\frac{\frac{k_4}{k_1} \frac{k_3}{k_1} \frac{k_2}{k_1} x^3}{\left(\frac{k_2}{k_1}x + (1-x)\right)\left(\frac{k_3}{k_1}x + (1-x)\right)\left(\frac{k_4 + k_5}{k_1}x + (1-x)\right)}$
БК	$\frac{\frac{k_5}{k_1} \frac{k_3}{k_1} \frac{k_2}{k_1} x^3}{\left(\frac{k_2}{k_1}x + (1-x)\right)\left(\frac{k_3}{k_1}x + (1-x)\right)\left(\frac{k_4 + k_5}{k_1}x + (1-x)\right)}$

Приведённые в табл. 4.2 расчётные формулы могут использоваться для расчёта селективности и выхода.

4.3.2. Расчёт селективности и выхода при известных константах скорости реакций с использованием текущих концентраций исходного вещества и продуктов

Расчет селективности для выбранного продукта, в этом случае, проводят по формулам, представленным в табл. 4.3, для x предварительно рассчитанного по формуле (4.6). Текущие концентрации n -ксилола и продуктов принимаются из данных таблицы отчёта (рис. 4.4). Расчёт выхода по продукту проводят по формуле (4.27).

Таблица 4.3

Расчётные формулы для определения $\Phi_{i(PIС)}$

Продукт	$\Phi_{i(PIС)}$
п-ТА	$\frac{k_1 C_{n-KC} - k_2 C_{n-TA}}{k_1 C_{n-KC}}$
п-ТК	$\frac{k_2 C_{n-TA} - k_3 C_{n-TK}}{k_1 C_{n-KC}}$
п-КБА	$\frac{k_3 C_{n-TK} - (k_4 + k_5) C_{n-KБА}}{k_1 C_{n-KC}}$
ТФК	$\frac{k_4 C_{n-KБА}}{k_1 C_{n-KC}}$
БК	$\frac{k_5 C_{n-KБА}}{k_1 C_{n-KC}}$

4.3.3. Расчёт селективности и выхода при неизвестных константах скорости реакций с использованием текущих концентраций исходного вещества и продуктов

Расчет селективности для выбранного продукта в этом случае проводят по формуле (4.7), для x предварительно рассчитанного по

формуле (4.6). Текущие концентрации *n*-ксилола и продуктов принимаются из данных таблицы отчёта (рис. 4.4). Расчёт выхода по продукту проводят по формуле (4.27).

5. Получение ацетиленов окислительным пиролизом метана

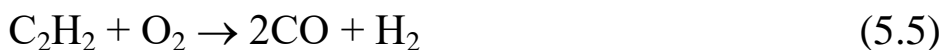
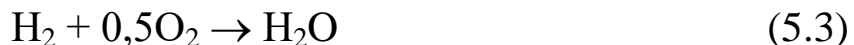
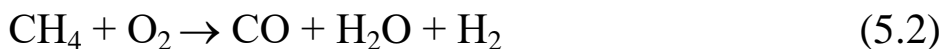
Ацетилен находит широкое применение как исходное сырьё при производстве различных химических продуктов: мономеров для пластических масс, химических волокон, ацетальдегида, растворителей и др.

Основными источниками получения ацетилена в настоящее время являются карбидный метод и методы производства ацетилена пиролизом углеводородного сырья (окислительный, регенеративный, гомогенный пиролиз и электрокрекинг). Главные достоинства окислительного пиролиза – значительно меньшее потребление энергии, чем при карбидном способе, и использование дешевого и широко распространенного сырья – природного газа.

5.1. Факторы, влияющие на эффективность процесса окислительного пиролиза метана

Важным фактором, определяющим эффективность процесса пиролиза, является стойкость исходных и получаемых углеводородов при высокой температуре. О термической стойкости углеводородов можно судить по изменению энергии их образования в зависимости от температуры, чем она ниже, тем стабильнее углеводород. Термодинамическая стабильность ацетилена с повышением температуры увеличивается, тогда как стабильность других углеводородов падает, и они при соответствующих условиях превращаются в ацетилен. Энергия образования ацетилена при 1200 °С меньше энергии образования метана, что указывает на возможность образования ацетилена непосредственно из метана.

Общая схема окислительного пиролиза метана может быть описана рядом химических уравнений:



Ацетилен получают из метана путем его термического разложения по реакции (5.1). Необходимое для поддержания реакции тепло подводится путем предварительного нагрева исходных газов и в результате сжигания определенного количества метана непосредственно в реакционном объеме. В связи с тем, что процесс осуществляется в факеле, наряду с образованием ацетилена протекает ряд побочных реакций (5.2–5.6).

В этих же условиях протекает реакция (5.7) разложения ацетилена на простые вещества. Количество разложившегося ацетилена зависит от степени приближения к равновесию. При достаточном времени реакции весь ацетилен превращается в углерод и водород. Следовательно, в этих условиях ацетилен является термодинамически неустойчивым соединением, поэтому необходимо подбирать такие условия процесса, чтобы скорость реакции (5.1) превышала скорость реакции (5.7). Регулировать соотношение скоростей этих реакций можно путем изменения параметров процесса.

Температура окислительного пиролиза определяется содержанием кислорода в исходной смеси и температурой предварительного нагрева этой смеси. Существует оптимальное отношение $\text{O}_2 : \text{CH}_4$, выше и ниже которого при постоянной температуре исходной смеси выход ацетилена снижается. При этом оптимальном отношении температура окислительного пиролиза метана до ацетилена составляет 1300–1500 °С.

Ход процесса пиролиза и его конечные результаты в значительной степени определяются соотношением $\text{O}_2 : \text{CH}_4$. Это

соотношение определяет воспламеняемость смеси, кинетику реакций, количество окисляющегося метана и степень превращения метана в ацетилен. В интервале значений $O_2 : CH_4$ от 0,58 до 0,65 окислительный пиролиз можно осуществлять в пламени неполного горения метана, так как процесс при этих соотношениях носит автотермический характер. Увеличение соотношения $O_2 : CH_4$ сверх 0,65 приводит к уменьшению образования ацетилена. Если это соотношение меньше 0,58, автотермичность процесса пиролиза нарушается, и процесс можно вести только при подводе значительных количеств тепла извне (со стороны). Предварительный нагрев исходных потоков позволяет снизить отношение $O_2 : CH_4$, так как в этом случае достаточно, чтобы была сожжена меньшая доля метана, и следовательно, большее количество метана сможет превратиться в ацетилен.

Окислительный пиролиз метана до ацетилена является полностью автотермическим процессом: при протекании экзотермических реакций окисления выделяется тепло, которого достаточно для осуществления эндотермических (с поглощением тепла) реакций пиролиза. Сжигание части углеводорода для получения необходимого тепла и сам процесс расщепления оставшегося углеводорода протекают в одном факеле. Это обуславливает эффективную теплопередачу от источника тепла к нагреваемым компонентам. Для ускорения теплообмена и равномерного распределения температур в реакционной зоне используют турбулизацию газового потока. Наряду с турбулизацией газового потока существенное влияние на выход ацетилена оказывает продолжительность протекания процесса. При $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и времени пребывания газов в реакционной зоне 0,01 сек происходит в основном образование ацетилена по реакции (5.1); при более длительном пребывании газов в зоне реакции ацетилен разлагается по реакции (5.7).

5.2. Кинетика окислительного пиролиза метана

Кинетические уравнения скоростей приведённых выше реакций (5.1–5.7) имеют следующий вид соответственно:

$$W_1 = k_1 [\text{CH}_4] \quad (5.8)$$

$$W_2 = k_2 [\text{O}_2]^{1,25} [\text{CH}_4]^{-0,25} \quad (5.9)$$

$$W_3 = k_3 [\text{O}_2]^{1,5} [\text{H}_2]^{0,5} [\text{CH}_4]^{-0,75} \quad (5.10)$$

$$W_4 = k_4 [\text{CO}]^{0,2} [\text{O}_2]^{1,2} [\text{CH}_4]^{-0,4} \quad (5.11)$$

$$W_5 = k_5 [\text{C}_2\text{H}_2]^{0,35} [\text{O}_2]^{1,25} [\text{CH}_4]^{-0,25} \quad (5.12)$$

$$W_6 = k_6 [\text{C}_2\text{H}_2] [\text{H}_2\text{O}] \quad (5.13)$$

$$W_7 = k_7 [\text{C}_2\text{H}_2]^2 \quad (5.14)$$

Для расчета состава реакционной смеси в различных условиях протекания процесса используется система дифференциальных уравнений скоростей реакций.

6. Выполнение лабораторной работы №2

Задачей студента при выполнении лабораторной работы является исследование влияния на процесс получения ацетилена окислительным пиролизом метана таких факторов как температура, объемная скорость подачи смеси, начальное мольное отношение метан : кислород, а также выбор их оптимальных значений. Задача выполняется путём изменения одного из параметров при фиксированном значении других.

Лабораторная работа состоит из двух этапов:

1. Получение кинетических данных на основе моделирования процесса получения ацетилена окислительным пиролизом метана.
2. Обработка полученных результатов.

6.1. Получение кинетических данных

Перед выполнением лабораторной работы необходимо получить у преподавателя исходные данные:

- интервал изменения температуры процесса (800 – 1900) °С, шаг изменения температуры (10 – 100) °С;
- интервал изменения объемной скорости подачи смеси (0,000001–900) л/с, шаг изменения объемной скорости подачи смеси (0,000001–100) л/с. Причём для достижения высоких степеней превращения метана при понижении температуры необходимо снижать и объемную скорость подачи смеси. Так для 1460 °С оптимальным является интервал (100–0,1) л/с, что соответствует степени превращения (≈ 0 –1) соответственно;
- интервал изменения начального мольного отношения метан : кислород (0,7–2) шаг изменения начального мольного отношения (0,01–0,5).

По заданию преподавателя студентом могут быть исследованы любые области рекомендованных интервалов изменения температуры, объемной скорости подачи смеси, начального мольного отношения метан : кислород.

Для запуска виртуальной лабораторной работы необходимо щелкнуть два раза левой кнопкой мыши на ярлыке (рис. 6.1), который находится на рабочем столе,



Рис. 6.1

после чего открывается главное окно программы (рис. 6.2).

Лабораторная работа: Получение ацетилена окислительным пиролизом метана

Меню О работе 2

Начальные условия процесса

Температура реакции, С 1480 3

Начальное молярное отношение метан : кислород 1 4

Объёмная скорость подачи смеси (V), л/с 1 5

Начальная концентрация метана, моль/л 0,02230 6

Время контакта (t), с 0,001000 7

Регистрация констант 8

Дата: 28.06.2007
Время: 10:06:30

Состав реакционных газов на выходе из реактора, моль/л.

Метан (CH ₄)	0,0011	20
Кислород (O ₂)	0,0005	19
Ацетилен (C ₂ H ₂)	0,0002	18
Оксид углерода (IV) (CO ₂)	0,0019	17
Оксид углерода (II) (CO)	0,0190	16
Водород (H ₂)	0,0213	15
Вода (H ₂ O)	0,0209	14
Сажа (C)	0,0000	13

Константы скоростей реакций

k1 =	3832,69	27
k2 =	58,38	26
k3 =	48,57	25
k4 =	347,92	24
k5 =	115,58	23
k6 =	5345,61	22
k7 =	10251,77	21

9 10 11 12

Старт Регистрация результатов Сброс Выход

Рис. 6.2

В главном окне лабораторной работы необходимо заполнить поля (3) – **Температура реакции** (°C), (4) – **Начальное молярное отношение метан : кислород** и (5) – **Объёмная скорость подачи смеси**, (л/с). Изменение параметров производится вручную с заданным шагом.

Для начала расчёта один раз щёлкните левой кнопкой мыши на кнопке (9) – **Старт**. После чего заполняются поля (13–20), отображающие концентрации компонентов в реакционных газах выходящих из реактора и поля (21–27), которые отображают значение констант скоростей соответствующих реакций. Регистрация результатов каждого эксперимента (температура реакции, начальное молярное отношение метан : кислород, объёмная скорость подачи смеси, начальная концентрация метана, время контакта, концентрации компонентов реакционных газов на выходе

из реактора) в таблице данных (рис. 6.3) производится при нажатии кнопки (10) – **Регистрация результатов**.

№ опыта	Температура, С	CH4 : O2 мольн.	[CH4] нач., моль/л	V, л/с	Время контакта, с
1	1480	0,7	0,01840	10	0,000100
2	1480	0,8	0,01980	10	0,000100
3	1480	0,9	0,02110	10	0,000100
4	1480	1	0,02230	10	0,000100
5	1480	1,1	0,02340	10	0,000100
6	1480	1,2	0,02440	10	0,000100
7	1480	1,3	0,02520	10	0,000100
8	1480	1,4	0,02600	10	0,000100
9	1480	1,5	0,02680	10	0,000100
10	1480	1,6	0,02750	10	0,000100
11	1480	1,6	0,02750	9	0,000111
12	1480	1,6	0,02750	8	0,000125
13	1480	1,6	0,02750	7	0,000125
14	1480	1,6	0,02750	6	0,000167
15	1480	1,6	0,02750	5	0,000200
16	1480	1,6	0,02750	4	0,000250
17	1480	1,6	0,02750	3	0,000333

Удалить опыт №

Рис. 6.3

При необходимости можно регистрировать константы скоростей соответствующих реакций. Запись значений констант скоростей реакций в таблице констант (рис. 6.4) производится при нажатии кнопки (8) – **Регистрация констант**. Очистка всех полей и сброс результатов эксперимента (табличных данных) при необходимости производится при нажатии кнопки (11) – **Сброс**. После регистрации результатов изменяют один из параметров (поля (3), (4) или (5)) и расчёт повторяют.

№ записи	Температура, С	k1	k2	k3	k4
1	1000	4,63	1,47	0,51	2,59
2	1050	11,71	3,93	0,96	5,09
3	1100	27,66	9,75	1,72	9,53
4	1150	61,52	22,70	2,95	17,07
5	1200	129,60	49,92	4,89	29,40
6	1250	259,98	104,25	7,84	48,86
7	1300	498,93	207,73	12,19	78,61
8	1350	919,82	396,73	18,46	122,82
9	1400	1634,87	728,95	27,26	186,86
10	1450	2810,43	1292,89	39,36	277,45
11	1500	4685,88	2220,19	55,66	402,87
12	1550	7596,82	3701,17	77,24	573,14
13	1600	12002,46	6003,99	105,32	800,17
14	1650	18517,40	9497,64	141,31	1097,92
15	1700	27947,69	14679,01	186,80	1482,50
16	1750	41330,99	22204,05	243,54	1972,29
17	1800	59980,34	32922,90	313,49	2588,03

Удалить запись №

Рис. 6.4

6.1.1. Вывод результатов

Для текущего контроля хода выполнения работы и редактирования таблицы данных и таблицы констант предусмотрен вывод на экран результатов расчёта.

Для вывода таблицы данных выберите команду **Меню ► Таблица данных**, при этом результаты экспериментов будут выведены в виде таблицы (рис. 6.3).

Для редактирования записей в таблице данных введите в поле (29) – **Удалить опыт №** номер записи и нажмите кнопку (28) – **Удалить**. Для вывода таблицы констант выберите команду **Меню ► Таблица констант**, при этом результаты будут выведены в виде таблицы (рис. 6.4).

Для редактирования записей в таблице констант введите в поле (32) – **Удалить запись №** номер записи и нажмите кнопку (31) – **Удалить**.

6.1.2. Печать отчёта по лабораторной работе

Перед выводом отчёта по лабораторной работе на печать необходимо заполнить форму сведений о студентах, выполняющих работу, для формирования титульного листа.

Выбрать команду **Меню ► Заполнение формы**. На экран будет выведено окно формы (рис. 6.5).

Рис. 6.5

В поле (34) – **Количество студентов** нужно задать количество студентов в подгруппе, выполняющей лабораторную работу.

В поле (36) – **Группа** ввести индекс группы, в поле (35) – **ФИО студента** последовательно введите фамилии студентов подгруппы с инициалами, после каждой фамилии нажимая кнопку (37) – **Добавить**, при этом в поле (38) – **Список студентов** будут отображаться введённые фамилии студентов.

В поле (39) – **ФИО преподавателя** введите фамилию и инициалы преподавателя. После заполнения формы нажмите кнопку (40) – **ОК**.

Если произошла ошибка при заполнении формы, нажмите кнопку (41) – **Отмена** и заполните форму заново. Сведения можно изменить и после нажатия кнопки (40) – **ОК**, заново заполнив форму.

После заполнения формы, для печати отчета, выберите команду **Меню ► Печать отчёта**, после чего откроется документ Microsoft Excel. **Лист1** – титульный лист лабораторной работы, **Лист2** – таблица данных, **Лист3** – таблица констант, **Лист4** – содержит схему протекания процесса получения ацетиленов окислительным пиролизом метана и соответствующие уравнения скоростей брутто-реакций.

Проведите печать указанных документов средствами Microsoft Excel. Закройте приложение Microsoft Excel, сохранив документ при необходимости.

6.2. Обработка результатов

6.2.1. Изучение влияния времени контакта

Влияние времени контакта (степени превращения) на селективность и выход продуктов окислительного пиролиза метана изучают при постоянных температуре и начальном мольном соотношении метан : кислород.

Полученные при проведении работы табличные данные представляют в графическом виде (например, рис. 6.6).

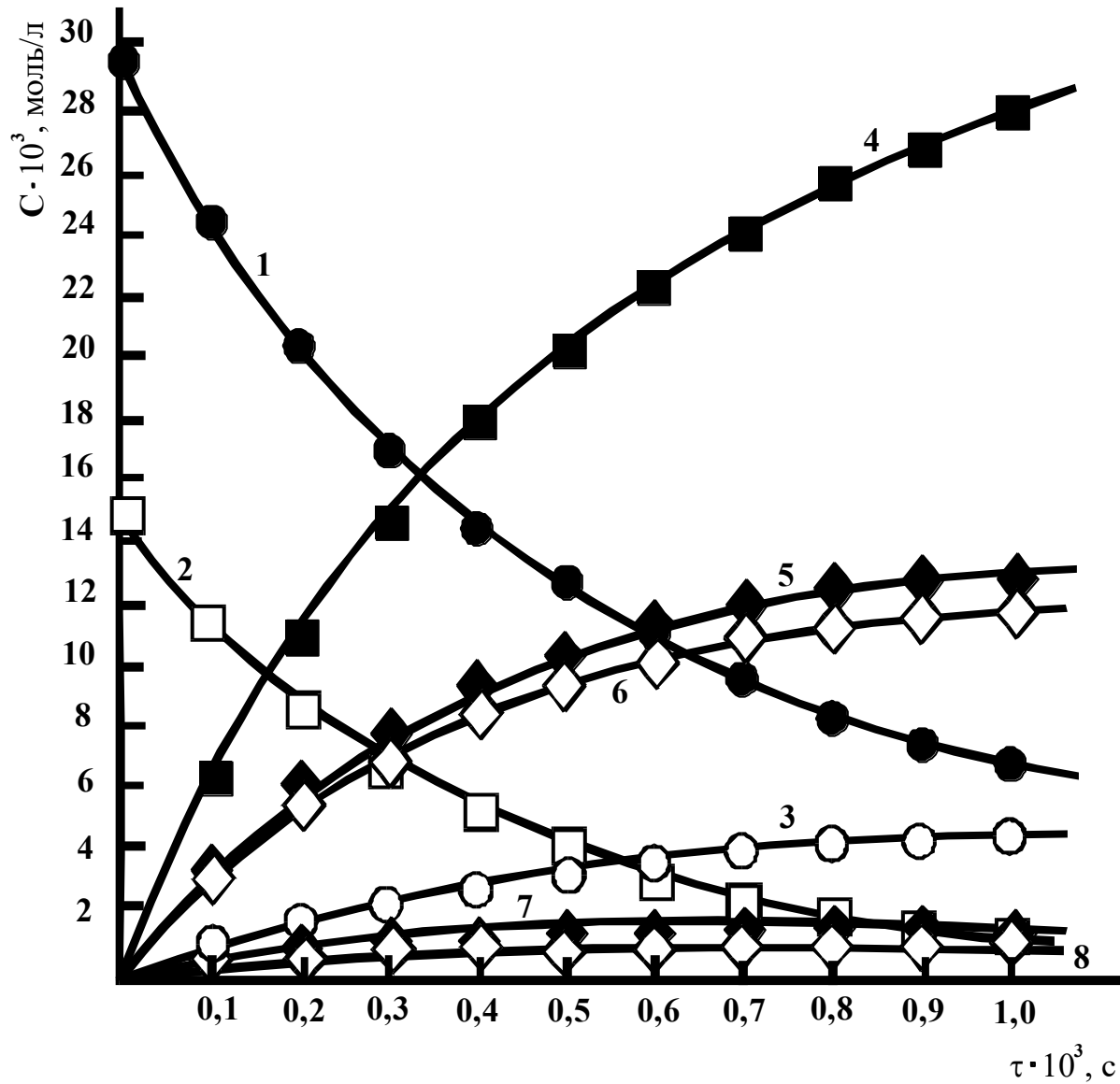


Рис. 6.6. Кинетические кривые расходования исходных веществ и образования продуктов в процессе окислительного пиролиза метана при температуре 1460 °С и соотношении метан : кислород = 2:1

1 – метан; 2 – кислород; 3 – ацетилен; 4 – водород;
5 – вода; 6 – оксид углерода; 7 – диоксид углерода; 8 – сажа

Степень превращения метана рассчитывают по формуле

$$X_A = \frac{C_{A,0} - C_A}{C_{A,0}}, \quad (6.1)$$

где $C_{A,0}$, C_A – начальная и текущая концентрация метана соответственно, моль/л.

Для одного или нескольких продуктов рассчитывают значения интегральной селективности в каждой точке по формуле

$$\Phi_i = \frac{\frac{v_A}{v_i} C_i}{C_{A,0} X_A}, \quad (6.2)$$

где v_A , v_i – стехиометрические коэффициенты; C_i – текущая концентрация продукта реакции, моль/л.

Затем рассчитывают выход по одному или нескольким продуктам:

$$y_i = X_A \Phi_i, \quad (6.3)$$

Результаты расчётов сводят в таблицу (например, табл. 6.1).

Таблица 6.1

Зависимость селективности и выхода по ацетилену от степени превращения в процессе окислительного пиролиза метана при температуре 1460 °С и мольном соотношении метан : кислород = 2:1

X_A	Φ_i	y_i
0,06	0,34	0,02
0,12	0,37	0,04
0,21	0,35	0,08
0,37	0,37	0,14
0,57	0,38	0,22
0,95	0,23	0,22
1,0	0	0

По данным табл. 6.1 строят графики зависимости селективности и выхода от степени превращения (например, рис. 6.7 и рис. 6.8 соответственно).

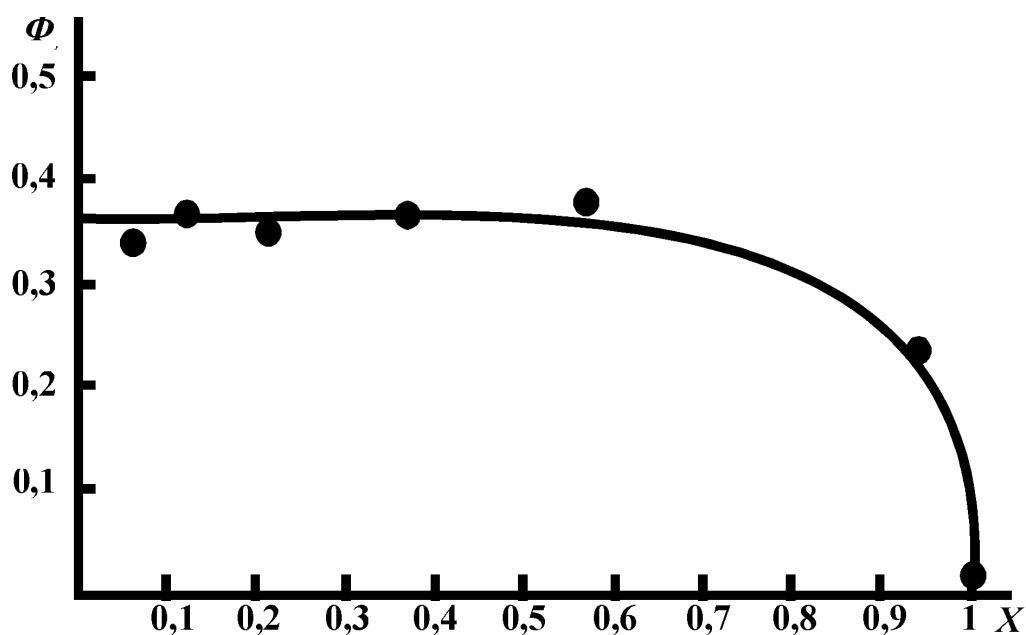


Рис. 6.7. Зависимость селективности по ацетилену от степени превращения метана в процессе окислительного пиролиза ацетилена при температуре 1460 °С и соотношении метан : кислород = 2:1

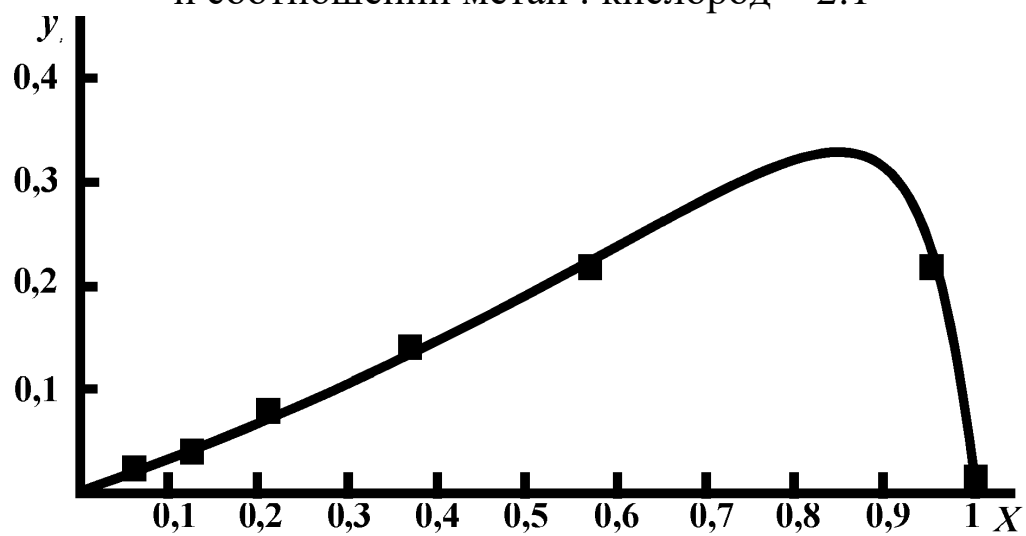


Рис. 6.8. Зависимость выхода ацетилена от степени превращения метана в процессе окислительного пиролиза ацетилена при температуре 1460 °С и соотношении метан : кислород = 2:1

Делают выводы о характере влияния времени контакта (степени превращения) на селективность и выход продуктов окислительного пиролиза ацетилена в заданных условиях.

6.2.2. Изучение влияния начального мольного соотношения реагентов

С целью изучения влияния начального мольного соотношения метан: кислород на селективность и выход продуктов окислительного пиролиза метана работу проводят как и в п.п. 6.2.1, но при различных начальных мольных соотношениях реагентов по заданию преподавателя. Для каждого значения начального мольного отношения реагентов строят графики зависимости селективности и выхода от степени превращения (допускается построение нескольких кривых на одном графике). Делают вывод о характере влияния начального мольного соотношения реагентов на селективность и выход продуктов окислительного пиролиза ацетилена в заданных условиях.

6.2.3. Изучение влияния температуры

С целью изучения влияния температуры на селективность и выход продуктов окислительного пиролиза метана работу проводят, как и в п.п. 6.2.1, но при различных температурах по заданию преподавателя. Для каждого значения температуры строят графики зависимости селективности и выхода от степени превращения (допускается построение нескольких кривых на одном графике).

Делают вывод о характере влияния температуры на селективность и выход продуктов окислительного пиролиза ацетилена в заданных условиях.

7. Оформление отчёта и защита работы

Отчёт по лабораторной работе включает:

- печатные формы, полученные при выполнении п. 4.1.2 и 6.1.2;

- подробные расчёты, проведённые по заданию;
- результаты расчётов, оформленные в соответствии с требованиями методических указаний с приведением необходимых таблиц и графиков;
- выводы.

Отчёт оформляется на листах формата А4.

Защита лабораторных работ проводится по контрольным вопросам.

8. Контрольные вопросы

1. Применение дикарбоновых ароматических кислот в органическом синтезе.
2. Последовательность образования продуктов при окислении *n*-ксилола.
3. Способы получения терефталевой кислоты.
4. Технологическая схема двухстадийного процесса получения терефталевой кислоты.
5. Технологическая схема процесса получения диметилтерефталата.
6. Технологическая схема одностадийного процесса получения терефталевой кислоты.
7. Закономерности окисления *n*-ксилола в присутствии кобальт-бромидного катализатора.
8. Преимущества и недостатки окисления *n*-ксилола в присутствии кобальт-бромидного катализатора.
9. Роль растворителя в процессе окисления терефталевой кислоты.
10. Степень превращения, её определение.
11. Дифференциальная и интегральная селективность, расчётные формулы, связь между ними.
12. Вывод зависимости $\Phi_{i(\text{РИС})} = f(x)$, для заданного продукта.
13. Принципы выбора типа реакционного узла по характеру изменения дифференциальной селективности по целевому продукту от степени превращения ключевого компонента.

14. Выход продукта.
15. Вредные и опасные факторы в производстве терефталевой кислоты жидкофазным окислением *n*-ксилола.
16. Способы получения ацетилена.
17. Преимущества производства ацетилена окислительным пиролизом метана.
18. Применение ацетилена в органическом синтезе.
19. Последовательность образования продуктов при окислительном пиролизе метана.
20. Термодинамика реакций протекающих при окислительном пиролизе метана.
21. Технологическая схема карбидного метода получения ацетилена.
22. Технологическая схема производства ацетилена окислительным пиролизом метана.
23. Роль кислорода в процессе окислительного пиролиза метана.
24. Степень превращения, её определение.
25. Дифференциальная и интегральная селективность, расчётные формулы, связь между ними.
26. Выход продукта.
27. Вредные и опасные факторы в производстве ацетилена окислительным пиролизом метана.

9. Список рекомендуемой литературы

1. Потехин, В. М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки : учебник / В. М. Потехин, В. В. Потехин. – 3-е изд., испр. и доп. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 896 с. – ISBN 978-5-8114-1662-2. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/211751> (дата обращения: 06.06.2025). – Режим доступа: для авториз. пользователей.
2. Тюрин, Ю. Н. Расчеты по технологии органических веществ : учебное пособие для химико-технологических специальностей вузов

/ Ю. Н. Тюрин ; Кузбасский государственный технический университет, Кафедра технологии органических веществ и нефтехимии. – Кемерово : КузГТУ, 2004. – 1 файл (10,7 Мб). – URL: <http://library.kuzstu.ru/meto.php?n=90141&type=utchposob:common> (дата обращения: 06.06.2025). – Текст : электронный.

3. Байрамов, В. М. Основы химической кинетики и катализа : учеб. пособие для студентов хим. фак. ун-тов, обучающихся по специальности 011000 «Химия» и направлению 510500 «Химия» / под ред. В. В. Лунина. – Москва : Академия, 2003. – 256 с. – (Высшее образование). – Текст : непосредственный.

4. Васильев, Н. П. Моделирование химико-технологических процессов. Кинетика химических реакций : учебное пособие / Н. П. Васильев ; под редакцией А. М. Заяц. – Санкт-Петербург : СПбГЛТУ, 2015. – 48 с. – ISBN 978-5-9239-0764-3. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/68455> (дата обращения: 06.06.2025). – Режим доступа: для авториз. пользователей.

5. Нестерова, Е. В. Общая химическая технология: основы расчетов модельных процессов и реакторов : учебное пособие / Е. В. Нестерова. – Санкт-Петербург : СПбГЛТУ, 2023. – 120 с. – ISBN 978-5-9239-1435-1. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/393860> (дата обращения: 06.06.2025). – Режим доступа: для авториз. пользователей.