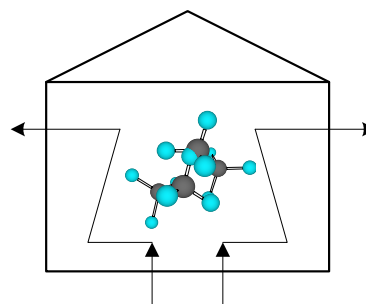


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
"ПОЛОЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"

ХТТ



**Методические указания
к лабораторному практикуму по курсу
"ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ
НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА"**

**для студентов дневного и заочного
отделений специальностей
48 01 02, 48 01 03 (Т.15.02)**

Новополоцк 2002

УДК 665.03.046

Одобрены и рекомендованы к изданию
Методической комиссией технологического факультета

Кафедра химической технологии топлива и углеродных материалов

Составители: доцент, к.х.н. Покровская С.В.
ст. преподаватель Бурая И.В.
аспирант Ковалева И.В.

Рецензенты: доцент, к.т.н. Ткачев С.М.
доцент, к.х.н. Якубовский С.Ф.

© Полоцкий государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

"Основы технологии нефтехимического синтеза" – одна из основных специальных дисциплин в подготовке инженеров-технологов по переработке органических материалов.

В процессе выполнения лабораторного практикума студенты должны закрепить знания, полученные в теоретическом курсе, и приобрести практические навыки в экспериментальном исследовании химических процессов.

Последовательное выполнение лабораторного практикума студентами включает:

- получение студентом допуска к выполнению лабораторной работы;
- выполнение лабораторной работы;
- защиту выполненной лабораторной работы.

При подготовке к лабораторной работе студенты должны:

- 1) изучить теоретический материал, относящийся к данной работе;
- 2) заполнить лабораторный журнал: записать в него название работы, основные теоретические сведения о процессе, зарисовать схему лабораторной установки и привести краткое описание методики выполнения работы; журнал оформляется индивидуально каждым студентом;
- 3) предъявить журнал преподавателю и после беседы с ним получить допуск к работе; в процессе беседы студент должен выяснить возникшие вопросы, получить рекомендации о порядке выполнения работы и указания о возможных изменениях методики ее проведения. Кроме того студент обязан знать технику безопасности при выполнении конкретной работы.

Лабораторный журнал является основным документом, по которому студент отчитывается о выполнении лабораторной работы или исследования. В процессе подготовки и проведения лабораторной работы все записи и вычисления ведут непосредственно в лабораторном журнале по возможности подробно и четко.

В процессе выполнения работы студенты должны четко представлять себе цель и содержание каждой операции, быть готовым ответить на вопросы преподавателя по ходу работы. Все указания преподавателя и сотрудника лаборатории, обеспечивающего практикум, по организации работ и методике их проведения являются для студентов обязательными.

Окончив работу, студенты приводят в порядок рабочее место и представляют руководителю результаты расчетов. Выполненные работы защищаются в сроки, указанные преподавателем. Результаты защиты учитываются при выставлении зачета по курсу в конце семестра.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

К работе в лаборатории допускаются лица, хорошо знающие правила обращения с химическими веществами и прошедшие инструктаж по технике безопасности.

При выполнении всех работ в лаборатории необходимо соблюдать максимальную осторожность, перед каждой новой операцией продумать свои действия с точки зрения их безопасности.

Категорически запрещается сливать в раковины кислоты и щелочи, нефтепродукты, растворители, ядовитые вещества.

Нельзя оставлять работающие приборы без присмотра, а также устранять возникшие неисправности на работающих приборах или установке.

При возникновении пожара отключить электроприборы, вентиляцию и применять первичные средства пожаротушения (песок, огнетушитель, асбестовое полотно). При необходимости вызвать по телефону 01 пожарных.

Нефтепродукты и электроприборы, находящиеся под напряжением, нельзя тушить пенным огнетушителем. Их следует тушить углекислотным огнетушителем ОУ-2 или ОУ-7.

Нефть и продукты ее переработки оказывают вредное влияние на организм человека.

Бензин. Обладает высокой испаряемостью при обычной температуре. ПДК паров бензина 300 мг/м^3 . При воздействии на кожу обезжиривает ее и может вызвать дерматиты и экземы.

Бензол. Пары его ядовиты. Действует на кроветворные организмы и кровеносные сосуды, понижает сопротивляемость организма и инфекционным заболеваниям. ПДК паров 5 мг/м^3 .

Серная кислота. Пары ее вызывают раздражение верхних дыхательных путей, кашель, спазмы голосовой щели. Попадание кислоты на кожу вызывает тяжелые химические ожоги. В этом случае надо немедленно смыть ее большим количеством воды. ПДК – 1 мг/м^3 .

Масла, газойль, керосин, битум практически не оказывают вредного действия на организм человека, но могут оказывать вредное действие на кожу.

Фенол. Возможно отравление парами фенола, а также мелкой пылью, выделяющейся из его паров при конденсации. Попадая на кожу, фенол вызывает ожоги, поэтому при работе с ним нужно надевать резиновые перчатки, фартук, защитные очки. При попадании фенола на тело пораженный участок необходимо промыть спиртом, а затем теплой водой с мылом.

Аммиак. Пары раздражают слизистые оболочки верхних дыхательных путей и глаз, могут оказывать вредное действие на кожу. ПДК – 20 мг/м³.

Формалин. Представляет собой раствор формальдегида в воде (40 г на 100 мл воды). Бесцветная жидкость с раздражающим запахом. Сильный восстановитель – особенно в щелочной среде. ПДК – 0,5 мг/м³.

Едкий натр. Сильное основание. Твердый NaOH и его концентрированные растворы сильно действуют на кожу, одежду и обувь, поэтому с ним необходимо обращаться с большой осторожностью. При попадании кусочка щелочи или капли раствора на кожу надо немедленно их удалить и тщательно промыть пораженное место большим количеством воды до исчезновения мыльного ощущения.

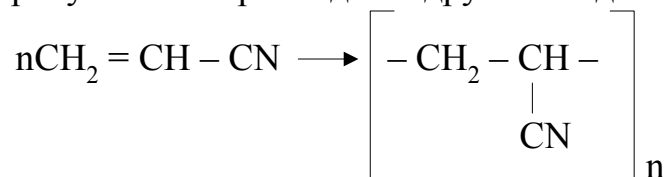
В химической лаборатории (ауд. 320) в специальной аптечке находятся все средства для оказания первой доврачебной помощи при несчастных случаях.

Лабораторная работа №1

ГИДРОЛИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Полиакрилонитрил получается полимеризацией акрилонитрила в водной среде в присутствии пероксидов и других соединений:



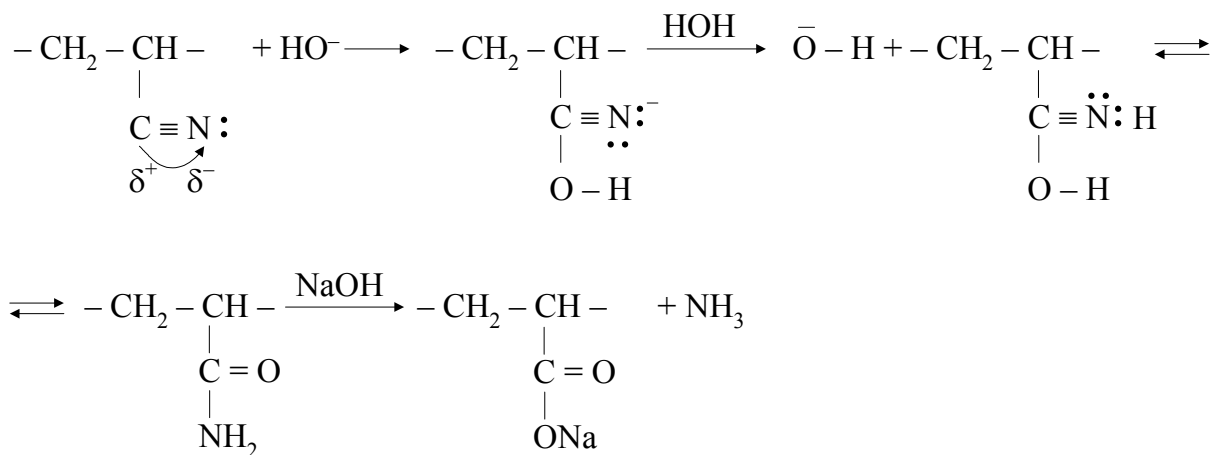
Из полимера нитрила акриловой кислоты вырабатывают полиакрилонитрильные волокна (нитрон, акрилан, кашмилон и т.д.)

Полимеризация акрилонитрила может быть осуществлена в растворителе, который растворяет как мономер, так и полимер (например, в качестве растворителя может быть использован диметилформамид). Такой способ представляет практический интерес, поскольку он позволяет формировать волокно непосредственно из раствора полимера.

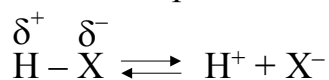
Полиакрилонитрильное волокно широко применяется в качестве заменителя шерсти для изготовления различных тканей. Благодаря высокой стойкости к маслам и жирам технические ткани из полиакрилонитрильных волокон используют для изготовления шлангов, пошива спецодежды и др.

Нитрилы омыляются водными растворами минеральных кислот и щелочей с образованием соответствующих органических кислот:

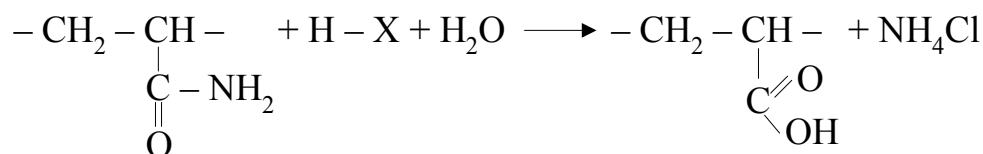
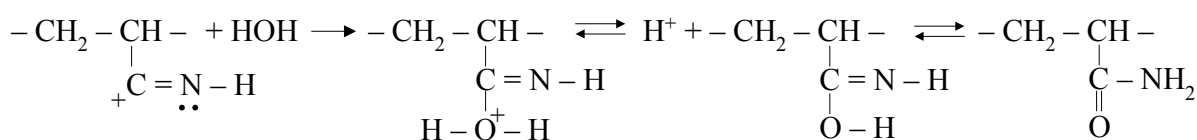
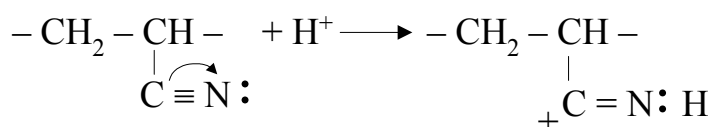
Механизм омыления полиакрилонитрила в щелочной среде:



В кислой среде:



где X^- – анион кислоты



Цель работы: изучение процесса гидролиза полиакрилонитрила (нитрона), получение полиакрилата натрия методом гидролиза полиакрилонитрила.

Оборудование и реактивы:

- колба круглодонная емкостью 300 мл; холодильник обратный; стакан емкостью 500мл; баня масляная;

- полиакрилонитрил (нитрон); едкий натр, 10%-ый раствор; метанол.

Экспериментальная часть

В круглодонную колбу емкостью 300 мл, снабженную обратным холодильником, вливают 110 мл (0,22 моль) 10%-ого раствора едкого натра и всыпают 10 г (0,2 моль) тонко измельченного полиакрилонитрила.

Смесь нагревают на бане до кипения (температура бани около 100-110°C) и выдерживают примерно 13 часов. Когда раствор становится бесцветным и прозрачным, нагревание прекращают, раствор охлаждают и выливают в стакан емкостью 500 мл, нейтрализуют 0,5 н раствором соляной кислоты до $pH=8-8,2$ по универсальному индикатору.

Полиакрилат натрия осаждают из раствора добавлением 150 мл метанола. Полученный осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают метанолом до исчезновения следов хлоридов в маточном растворе. Очищенный полиакрилат натрия сушат на воздухе в течение 48 часов.

Выход полимера составляет 15,6 г.

Полиакрилат натрия представляет собой белый порошок, растворимый в воде, плавится с разложением.

Примечание: свободную полиакриловую кислоту получают подкислением 5 %-ого водного раствора полиакрилата натрия эквивалентным количеством 10 %-го раствора соляной кислоты. Выпавшую в осадок полиакриловую кислоту промывают водой до исчезновения следов хлоридов в маточном растворе, а затем сушат на воздухе в течение 48 часов.

Проанализировать свойства полученного полиакрилата натрия и полиакриловой кислоты, в частности, качественные и количественные характеристики растворимости в различных растворителях. Сделать выводы о возможных областях применения полученных продуктов.

Литература

1. Белов П.С., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Практикум по нефтехимическому синтезу. – М.: Химия, 1987. – 189 с.
2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1981. – 607 с.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризовать промышленные способы получения акрилонитрила и полиакрилонитрила.
2. Химизм процесса окислительного аммонолиза олефинов. Катализаторы процесса.

3. Привести схемы реакций получения нитрона, акрилона (сополимера акрилонитрила с метакрилатом), синтетического каучука (сополимера акрилонитрила с бутадиеном), пластических масс на основе сополимера акрилонитрила со стиролом.

Лабораторная работа №2

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТИЛ-ТРЕТ. БУТИЛОВОГО ЭФИРА ИЗ МЕТАНОЛА И ТРЕТИЧНОГО БУТИЛОВОГО СПИРТА

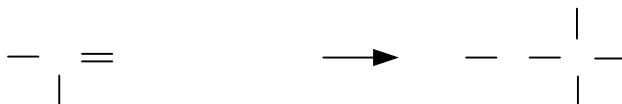
Теоретические основы

В настоящее время в связи с ужесточением требований к содержанию токсичных веществ в отработанных газах двигателей внутреннего сгорания сложилась ситуация, при которой стремление к повышению октановых чисел бензина вступило в противоречие с традиционными способами решения этой проблемы – введением в бензин токсичного тетраэтилсвинца и ароматических углеводородов. В результате многочисленных исследований было установлено, что некоторые кислородсодержащие соединения, такие как спирты и простые эфиры, могут с успехом использоваться для повышения октановых чисел бензинов.

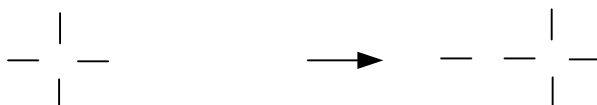
В промышленных процессах получения метил-трет. бутилового эфира (МТБЭ) в качестве катализаторов используются минеральные концентрированные кислоты (H_2SO_4) H_3PO_4 на кизельгуре, органические кислоты (алкиларилсульфо-кислоты), а также гетерогенные катализаторы – сульфокатиониты (КУ-2) и др., модифицированные алюмосиликаты и др.

Реакции, лежащие в основе процессов получения МТБЭ, следующие:

1. Каталитическая реакция изобутилена с метанолом:



2. Каталитическая реакция трет. бутилового спирта с метанолом



Цель работы: – получить метил-трет. бутиловый эфир из метанола и третичного бутилового спирта на сульфокатионите КУ-2, оценить эффективность процесса, составить материальный баланс опыта.

Оборудование и реактивы:

- установка для получения метил-трет. бутилового эфира (рис. 1);
- метанол; третичный бутиловый спирт; катионит КУ-2.

Экспериментальная часть

Предварительно, перед началом проведения опыта по заданию преподавателя рассчитывают объем метанола и трет. бутилового спирта (если мольное соотношение $\text{CH}_3\text{OH}:(\text{CH}_3)_3\text{COH} = 1:1$, тогда массовое соотношение $\text{CH}_3\text{OH}:(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ будет равно $32:74=0,43$, а объемное – $(32:0,7928):(74:0,7880) = 40,4:94,1 = 0,44$).

Проведение опыта

Получение метил- трет. бутилового эфира проводят на проточной установке в стационарном слое катализатора, схема которой приведена на рисунке 1. Реактор, холодильник, сепаратор выполнены из стали, т.к. процесс проводят под давлением.

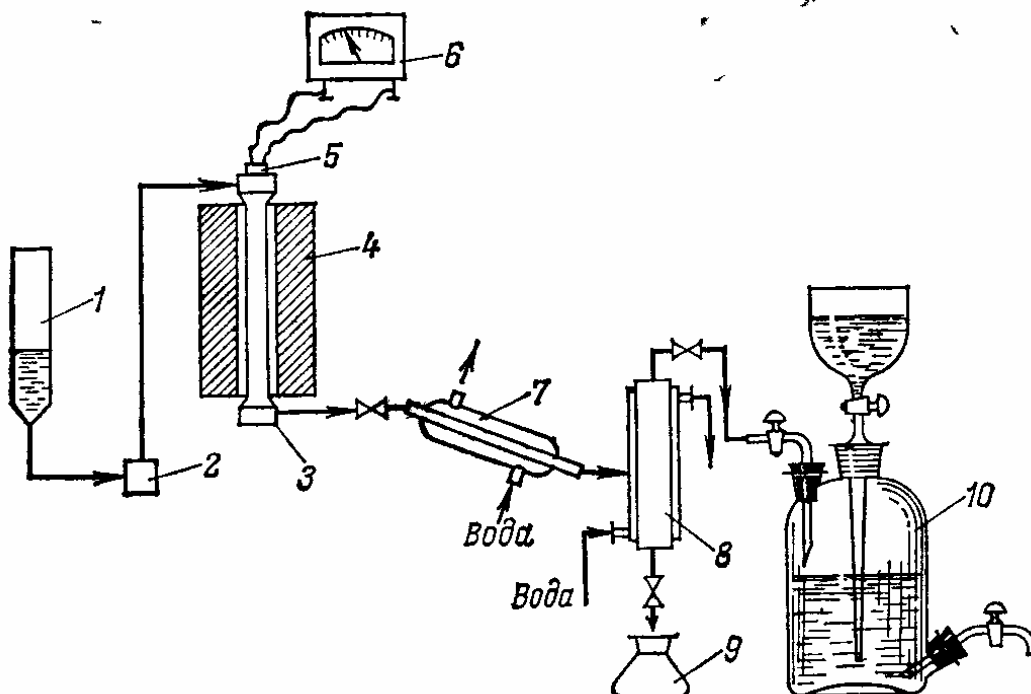


Рис. 1 Схема установки для получения метил-трет. бутилового эфира: 1 – емкость; 2 – дозировочный насос; 3 – реактор; 4 – нагревательная печь; 5 – термопара; 6 – милливольтметр; 7 – холодильник; 8 – сепаратор; 9 – приемник; 10 – газометр.

Объемную скорость подачи сырьевой смеси рассчитывают по формуле

$$W=V_{см}/V_{кат},$$

Она должна составлять 1,0-4,0 ч⁻¹.

Включают нагревательную печь 4 реактора 3 (температуру измеряют с помощью термопары 5 и милливольтметра 6). Подают воду в холодильник 7 и водяную рубашку сепаратора 8. Сырьевую емкость 1 заполняют смесью СН₃ОН и (СН₃)₃СОН. Когда установится заданная температура реакции, включают поршневой дозировочный насос 2, который подает сырьевую смесь из емкости 1 в реактор 3.

В связи с тем, что после включения подачи сырья установленная температура может несколько понизиться, временно увеличивают обогрев реактора, чтобы поддерживать температуру на заданном уровне. Образующийся при дегидратации третичного бутилового спирта изобутилен собирают в газометре 10 или отводят через газовый счетчик в атмосферу.

Давление в реакторе зависит от температуры. Его можно регулировать вентелем на выходе из реактора. Реакцию проводят при температуре 80-120°С и давлении 0,8-1,5 МПа.

Во время опыта следят за режимом работы установки. Результаты наблюдений записывают по форме, приведенной в таблице. Время опыта 1,5-2 ч.

Таблица 1 – Результаты наблюдений

Время от начала опыта, мин	Температура в реакторе, °С	Давление, МПа	Объем поданного в реактор метанола, мл	Объем поданного в реактор трет.бутилового спирта, мл	Объем метил-трет-бутилового эфира, мл
0					
30					
60					
90					
Окончание опыта					

По окончании опыта выключают насос 2, электрообогрев печи 4 и реактора 3. Сбрасывают давление в реакторе и сливают катализат из приемника 9 в предварительно взвешенную колбочку и определяют его массу с точностью до 0,1 г. Отмечают количество выделившегося газа.

Анализ продуктов реакции

Содержание воды, метанола, трет.бутилового спирта и метил-трет-бутилового эфира в жидких продуктах реакции определяют на хроматографе с детектором по теплопроводности (см. таблицу 2).

Таблица 2 – Условия хроматографирования

Колонка, мм	3·1500
Твердая фаза – полисорб №1, размер частиц, мм	0,25 – 0,35
Жидкая фаза	Отсутствует
Температура, °С	
В колонке	80
В испарителе	120
Скорость газа-носителя (гелий), мл/мин	60 – 80

Последовательность выхода компонентов на хроматограмме и поправочные коэффициенты для их расчета приведены ниже:

1. H_2O – 0,73
2. CH_3OH – 0,90
3. $(CH_3)_3COH$ – 1,00
4. $(CH_3)_3COCH_3$ – 1,30

Количество отдельных компонентов (г) рассчитывается по формуле:

$$G_i = G_{\text{кат}} \cdot X_i / 100,$$

где G_i – содержание i -того компонента, г;

$G_{\text{кат}}$ – масса катализата, г;

X_i – содержание i -того компонента, % (масс.).

Поскольку других газообразных продуктов кроме изобутилена не образуется, считаем, что объем полученного в результате опыта газа равен объему выделившегося изобутилена.

Объем газа приводим к нормальным условиям и определяем количество выделившегося газа (в г):

$$G_0 = V_0 \cdot 56/22,4 = 2,5 \cdot V_0$$

где V_0 – объем газа при нормальных условиях, мл

По данным хроматографического анализа катализата рассчитывают содержание в нем метанола, трет. бутилового спирта, эфира и воды.

Количество трет. бутилового спирта, которое пошло на образование бутилена и эфира, вычисляют исходя из уравнения реакции. На основании полученных данных составляют материальный баланс опыта.

Таблица 3 – Материальный баланс опыта

Взято	г	% (масс.)	Получено	г	% (масс.)
Метанол	9,4	29,8	Катализат, в том числе: метил- третбути- ловый эфир Трет.бутиловый спирт Метанол Вода		
Трет.бути- ловый спирт	22,1	70,2	Газ (изобутилен)		
			Потери		
Всего	31,5	100,0	Всего		

Кроме того, необходимо определить конверсию трет-бутилового спирта и вычислить выход целевого эфира на загруженный и прореагировавший спирт

Литература

1. Белов П.С., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Практикум по нефтехимическому синтезу. – М.:Химия, 1987. – 189 с.
2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1981. – 607 с.
3. Покровская С.В. Синтез и получение метил-треталкиловых эфиров: учебно-метод. пособие по курсу "Химия нефти и газа" для студ. спец. 2504. – Новополоцк, 1993. – 37 с.

Контрольные вопросы

1. Преимущества и недостатки использования простых эфиров в качестве компонентов автобензинов.
2. Химизм и термодинамика реакции этерификации, побочные реакции при синтезе МТБЭ.
3. Охарактеризовать катализаторы синтеза МТБЭ, их достоинства и недостатки.
4. Привести сравнительно-сопоставительный анализ технологических схем процессов синтеза МТБЭ.

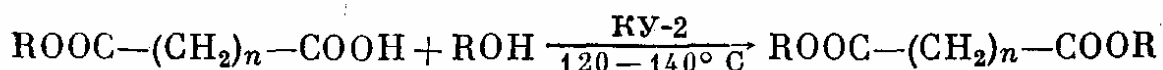
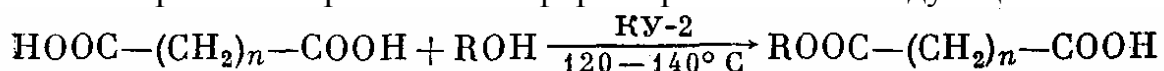
Лабораторная работа № 3

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО МАСЛА СЛОЖНОЭФИРНОГО ТИПА

Теоретические основы

Синтетические масла типа сложных эфиров моно- и дикарбоновых кислот обладают рядом ценных свойств: оптимальной вязкостно-температурной кривой, низкой температурой застывания, высоким индексом вязкости, малой испаряемостью. Улучшение антиокислительных свойств, термоокислительной стабильности и других свойств этих масел легко достигается добавкой небольших количеств соответствующих присадок.

Сложные эфиры дикарбоновых кислот получают обычно взаимодействием карбоновых кислот со спиртами в присутствии кислотных катализаторов: серной кислоты, окиси цинка и др. Однако применение кислотных катализаторов, в частности окиси цинка имеет ряд недостатков: окись цинка не полностью выделяется из реакционной смеси и загрязняет продукт реакции; кроме того, в присутствии окиси цинка замедляется процесс этерификации вследствие образования стойких эмульсий при промывании этерификата. Проще и с лучшими выходами осуществляется синтез сложных эфиров моно- и дикарбоновых кислот при применении в качестве катализаторов органических ионитов. Реакция этерификации дикарбоновых кислот спиртами с образованием эфиров протекает по следующей схеме:



В присутствии катионита синтезирован ряд эфиров адипиновой и себациновой кислот и различных спиртов: изоамилового, н-гексилового, н-гептилового, н-октилового, 2-этилгексилового, н-ионилового и н-децилового. Кроме того, был получен пентаэритритовый эфир смеси синтетических жирных кислот.

Исследование свойств полученных эфиров показало реальную возможность использования их в качестве синтетических смазочных масел благодаря низкой температуре застывания этих эфиров и хорошей вязкостно-температурной характеристике.

Применение ионитов в качестве катализаторов исключает необходимость отмывать этерификат от катализатора и непрореагировавшей кислоты, которая извлекается анионитом.

Цель работы: осуществить синтез диизоамиладипината (основного компонента синтетического масла сложноэфирного типа) взаимодействием адипиновой кислоты с изоамиловым спиртом в присутствии кислотного катализатора (КУ-2).

Оборудование и реактивы:

- круглодонная колба на 500 мл; мешалка; термометр; капельная воронка; водоотделительная ловушка;
- адипиновая кислота; изоамиловый спирт; катионит КУ-2; анионит АВ-17.

Экспериментальная часть

Этерификация по периодической схеме проводится в круглодонной колбе, снабженной мешалкой, термометром, капельной воронкой и водоотделительной ловушкой. В колбу помещают катионит, кислоту, спирт и растворитель, например толуол. Смесь нагревают до кипения при постоянном перемешивании 1-2 ч. Конец реакции определяется по прекращению выделения воды в ловушке. После этого этерификат отделяют от катализатора (катионита) фильтрованием. Для удаления непрореагировавшей органической кислоты этерификат фильтруют несколько раз через колонку, заполненную сильно-основной анионообменной смолой, до тех пор, пока кислотность фильтрата не приблизится к нулю. После этого нейтральный этерификат подвергают вначале атмосферной перегонке – для удаления растворителя, а затем вакуумной – для выделения сложного эфира.

Замена обычных кислотных катализаторов ионообменными смолами позволяет значительно сократить продолжительность реакции, исключить такие трудоемкие процессы, как промывка водой этерификата и его сушка, способствует уменьшению потерь органической кислоты и обеспечивает высокий выход. Кроме того, иониты, применяемые в реакции этерификации, можно использовать многократно – они легко регенерируются.

Проведение синтеза диизоамиладипината

73 г (0,5 моль) адипиновой кислоты, 176 г (2 моль) изоамилового спирта, 12 г катионита КУ-2 и 60 мл толуола нагревают при 140-150°C в течение 2 ч до тех пор, пока объем воды в ловушке не перестанет увеличиваться. После обработки продуктов реакции анионитом АВ-17 и перегонки эфира выход составляет примерно 92% от теоретического.

Изучение свойств полученного эфира

Для полученного диизоамиладипината необходимо определить следующие характеристики: показатель преломления, плотность, кинематическую вязкость, индекс вязкости, температуру вспышки.

Литература

1. Исагулянц В.И., Егорова Г.М. Химия нефти руководство к лабораторным занятиям. – М.: Химия, 1965. – 517 с.

Контрольные вопросы

1. Химизм реакции получения сложных эфиров дикарбоновых кислот.
2. Какие катализаторы применяют при синтезе сложных эфиров дикарбоновых кислот? Преимущества ионитов перед другими кислотными катализаторами при проведении реакции этерификации.
3. Какие свойства сложных эфиров дикарбоновых кислот позволяют использовать их в качестве базовых компонентов синтетических смазочных масел?
4. С какой целью продукты реакции подвергают обработке анионитом АВ-17?
5. Сделать вывод о возможных областях применения синтетического масла сложноэфирного типа.

Лабораторная работа № 4

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗООКТИЛФЕНОЛА АЛКИЛИРОВАНИЕМ ФЕНОЛА ДИИЗОБУТИЛЕНОМ НА КАТИОНИТЕ КУ-2

Теоретические основы

Замещенные фенолы как полупродукты нефтехимического синтеза используются для производства присадок к маслам и топливам, моющих и поверхностно-активных веществ, алкилфенолоформальдегидных смол, гербицидов, пластификаторов и других веществ. Замещенные фенолы получают алкилированием фенолов олефинами, спиртами и галоидалкилами.

Среди замещенных фенолов немаловажное значение имеют третбутилфенол, применяющийся главным образом для получения формальдегидных смол, и октилфенол – для получения присадок к маслам и неионогенных моющих средств.

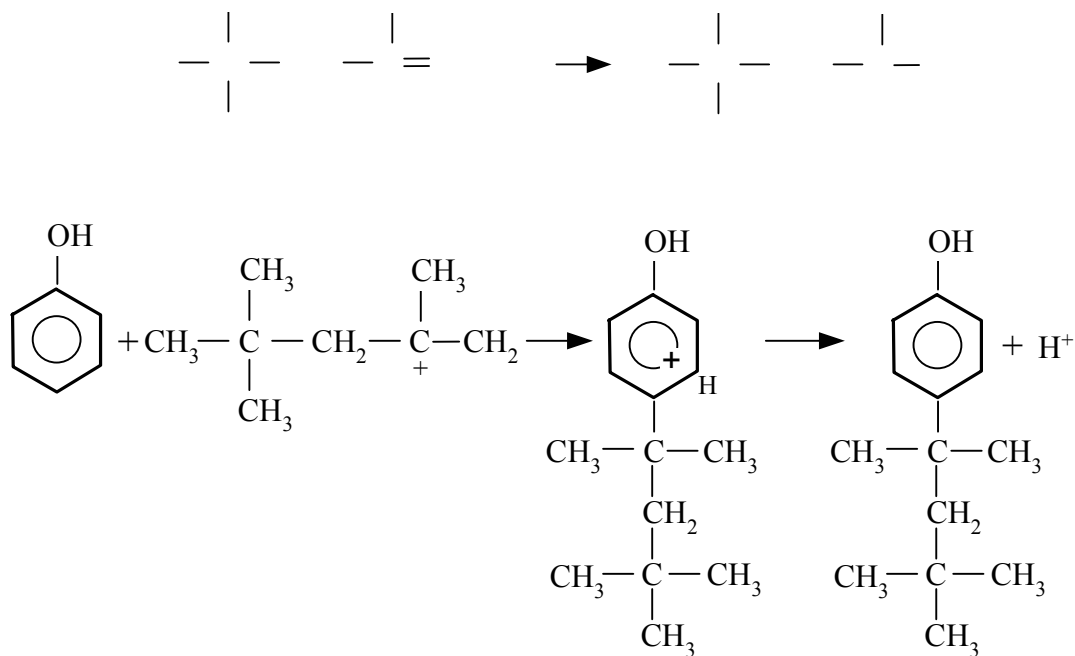
В качестве катализаторов реакции алкилирования применяют серную и фосфорную кислоты, бензолсульфо кислоту, хлорид алюминия, фторид бора, алюмосиликаты и др.

Для синтеза трет-бутилфенола в промышленности в качестве алкилирующего агента используют изобутиловый спирт, а в качестве катализатора серную кислоту. Для получения изооктилфенола в качестве алкилирующего агента применяют диизобутилен, а в качестве катализатора – бензолсульфо кислоту.

Безвозвратные потери катализатора, некоторой части фенола и алкилата и образование фенольных сточных вод являются существенными недостатками процесса.

В Московском институте нефти и газа имени И.М. Губкина разработан процесс алкилирования фенола диизобутиленом с применением в качестве катализатора ионообменной смолы – катионита КУ-2. Катионит имеет ряд преимуществ перед другими катализаторами: позволяет осуществить процесс по непрерывной схеме, исключает образование сточных фенольных вод, работает продолжительное время, обладает высокой эффективностью и селективностью. Процесс прост в технологическом оформлении и может быть автоматизирован в промышленных условиях.

Механизм алкилирования фенола диизобутиленом может быть представлен следующей схемой:



Катионит выпускается в натриевой форме (в форме соли сульфокислоты RSO_3Na), в которой он не обладает каталитической активностью. Поэтому перед применением его переводят в водородную форму, для чего обрабатывают кислотой и высушивают до полного удаления влаги.

Цель работы: провести процесс алкилирования фенола диизобутиленом на катионите КУ-2, составить материальные балансы процессов алкилирования и перегонки алкилата, проанализировать свойства полученного изооктилфенола и определить его выход.

Оборудование и реактивы:

- колба круглодонная 500 мл; масляная баня; термометр; электроплитка; мешалка; холодильник; конические колбы;
- фенол кристаллический; диизобутилен (полимербензин, фракция 95-125°С); катионит КУ-2 в водородной форме, обезвоженный.

Экспериментальная часть

В колбу загружают 10-12 граммов обезвоженного КУ-2 (предварительная подготовка катионита подробно описана в приложении 3), 0,25 моль кристаллического фенола и 0,2 моль диизобутилена. Температуру реакционной смеси с помощью масляной бани постепенно повышают до 90°С. Для регулирования температуры можно пользоваться также песчаной баней или закрытой электроплиткой. После растворения фенола включают мешалку. При 80-90°С в течение 30 мин прибавляют по каплям еще 0,15 моль диизобутилена. После этого температуру реакционной смеси постепенно повышают до 135°С. Затем реакционную массу охлаждают и отфильтровывают катионит.

Непрореагировавший диизобутилен отгоняют от алкилата при атмосферном давлении, далее поднимают температуру до 220°С, при этом отгоняется и свободный фенол, содержание в алкилате которого составляет 2-5%. Остаток от перегонки при атмосферном давлении перегоняют в вакууме. Отбирают фракцию, соответствующую по температуре кипения изооктилфенолу (фракция 125-185°С при 1,33 кПа). В полученном изооктилфеноле определяют содержание гидроксильных групп.

Оформление результатов

Таблица 4 – Материальный баланс алкилирования фенола диизобутиленом на катионите КУ-2

Взято	г	% (масс.)	Получено	г	% (масс.)
Фенол			Алкилат		
Диизобутилен			Потери		
Всего		100	Всего		100

Таблица 5 – Материальный баланс перегонки алкилата

Взято	г	% (масс.)	Получено	г	% (масс.)
Алкилат		100	Фракция до 220°С (1,33кПа) Остаток Всего		100

Литература

1. Исагулянц В.И., Егорова Г.М. Химия нефти руководство к лабораторным занятиям. – М.: Химия, 1965. – 517 с.
2. Белов П.С., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Практикум по нефтехимическому синтезу, М.: Химия, 1987-189 с.
3. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1981. – 607 с.

Контрольные вопросы

1. Написать механизм алкилирования ароматических углеводородов α -олефинами. Указать условия процесса алкилирования фенола.
2. Сравнить гомогенные и гетерогенные катализаторы процесса, указать их достоинства и недостатки.
3. Перечислить области применения алкилфенолов, в частности в качестве антиокислительных присадок к маслам и топливам. Написать формулу присадки ИОНОЛ. Объяснить механизм действия антиокислительных присадок.
4. Что такое СОЕ катионита? Для чего необходима характеристика катионита по этому показателю? Методы определения СОЕ.

Лабораторная работа № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ

Теоретические основы

Товарные моющие средства содержат кроме синтетических моющих веществ различные наполнители: алкиламидамы, фосфаты, карбоксиметилцеллюлозу, жидкое стекло, кальцинированную соду, сульфат натрия.

Синтетическое моющее средство – сульфонол представляет собой смесь натриевых солей алкилбензолсульфоокислот, сульфата натрия, несulфированных органических соединений и влаги.

Товарный сульфонол выпускают в виде порошка от белого до желтого цвета с $pH = 7-8$, с содержанием влаги до 10% и железа не более 0,3%.

Различные композиции имеют различное назначение и выпускаются для мытья шерсти, хлопчатобумажных тканей, для бытовых и технических целей (мытьё посуды, танкеров, обезжиривание металлов и т.д.).

Для определения качества полученного в лабораторных условиях сульфонола устанавливают pH вещества, содержание воды, несulфированных соединений, сульфата натрия, активного вещества.

Цель работы: провести анализ синтезированных синтетических моющих средств, определить содержание основных компонентов.

Оборудование и реактивы:

- прибор Дина-Старка для определения содержания воды; колба круглодонная 500 мл; колбонагреватель; холодильник; фильтры; делительная воронка; конические колбы;
- бензол; этиловый спирт; петролейный эфир; универсальный индикатор.

Экспериментальная часть

Определение содержания воды

Для определения содержания воды применяют аппарат для количественного определения воды в нефтяных продуктах (рис. 2).

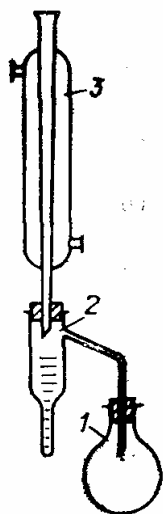


Рисунок 2– Прибор Дина – Старка

Навеску моющего вещества около 10 г помещают в сухую круглодонную колбу прибора, наливают 100 мл бензола и присоединяют ее к отводной трубке приемника-ловушки, к которой присоединен обратный холодильник.

Колбу нагревают и поддерживают температуру такой, чтобы из холодильника в приемник-ловушку падало 2-4 капли в секунду.

Кипячение прекращают, когда объем воды в ловушке перестанет увеличиваться и верхний слой растворителя станет совершенно прозрачным.

Содержание воды (X_1 , %масс.) определяют по формуле:

$$X_1 = Y \cdot 100/g,$$

где Y – объем воды в приемнике-ловушке, мл

g – навеска моющего вещества, г.

Определение несulfурируемых соединений

Навеску вещества (2-3 г) помещают в предварительно взвешенную колбу на 250 мл и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,001 г.

В колбу приливают 50 мл 96%-ного этилового спирта и кипятят с обратным холодильником 10 мин на плитке закрытого типа или на водяной бане при постоянном перемешивании. После этого дают раствору отстояться и осторожно фильтруют через предварительно взвешенный фильтр Нутча, стараясь оставить осадок в колбе. Эту операцию повторяют еще 2 раза с новой порцией спирта и кипячением по 5 минут. Затем остаток в колбе промывают 30 мл горячего этилового спирта и сливают через этот же фильтр. Остаток дважды промывают 30 мл петролейного эфира. Спиртовой фильтрат после отделения от него нерастворимого осадка разбавляют водой до 70% – ной концентрации спирта, переносят в делительную воронку на 500 мл и экстрагируют 50-60 мл петролейного эфира.

Экстракцию повторяют до тех пор (2-3 раза), пока на фильтровальной бумаге не исчезнут масляные пятна.

Петролейные вытяжки соединяют, промывают 100 мл 50%-ного спирта и дают отстояться до тех пор, пока слои не станут прозрачными. Нижний слой сливают, а верхний фильтруют в предварительно взвешенную колбу через бумажный фильтр, в который помещают 5 г измельченного безводного сульфата натрия.

Фильтр промывают петролейным эфиром, который сливают в ту же колбу. Петролейный эфир отгоняют на водяной бане, а колбу с остатком переносят в водяную баню, нагретую до 50°C, сушат 20 мин при остаточном давлении 0,0013 МПа (10 мм рт.ст.) и взвешивают на аналитических

весах. Содержание несulfулируемых соединений (X_2 , %масс.) определяют по формуле:

$$X_2 = a \cdot 100/g,$$

где a – масса осадка, г,
 g – навеска вещества, г.

Определение содержания сульфата натрия

Нерастворимый в 96%-ном этиловом спирте остаток на фильтре Нутча переносят в колбу, добавляют этиловый спирт и кипятят на водяной бане, после чего содержимое колбы фильтруют и промывают осадок на фильтре горячим спиртом и петролейным эфиром.

Затем фильтр с остатком высушивают в сушильном шкафу при 105°C до постоянной массы.

Содержание нерастворимого в спирте остатка (X_3' , %масс.) рассчитывают по формуле:

$$X_3' = b \cdot 100/g,$$

где b – количество остатка, г,
 g – навеска вещества, г.

0,5 – 1,0 г вещества, доведенного до постоянного веса в сушильном шкафу, помещают в прокаленный тигель и прокачивают в муфельной печи при 550-600°C до постоянной массы.

Содержание остатка в тигле после прокачивания (X_3'' , %масс.) определяют по формуле:

$$X_3'' = c \cdot 100/g$$

где c – количество остатка после прокачивания, г
 g – взятая на прокачивание навеска, г.

Содержание сульфата натрия (X_3 , %масс.) в анализируемой пробе определяют по формуле:

$$X_3 = X_3' \cdot X_3'' / 100$$

Определение содержания активного вещества

Содержание активного вещества (в %масс.) определяют как разность между количеством взятого вещества, составляющим 100%, и количеством несulfулируемых соединений, сульфата натрия и воды:

$$X = 100 - X_1 - X_2 - X_3$$

Определение рН сульфонола

В цилиндр с притертой пробкой наливают 100 мл дистиллированной воды, растворяют в ней 0,5 – 1,0 г порошка моющего вещества, добавляют 10-12 капель универсального индикатора и энергично взбалтывают.

При слабо щелочной реакции (рН=8) раствор должен быть зеленым.

Определение характера пенообразования, устойчивости пены и смачивающего действия моющего средства

В мерный цилиндр на 1000 мл с притертой пробкой наливают 100 мл дистиллированной воды и добавляют моющее вещество в таком количестве, чтобы концентрация его была 0,25% (масс.). Встряхивая, взбивают пену и определяют ее объем V_0 . Затем определяют объем пены V_5 через 5 мин. Отношение V_5/V_0 характеризует устойчивость пены.

Для определения смачивающего действия готовят несколько растворов с разной концентрацией активного вещества. На их поверхности кладут кружки диаметром 30 мм, вырезанные из чистой плотной хлопчатобумажной ткани и измеряют время, в течение которого они тонут в растворе. Смачивающее действие характеризуется концентрацией активного вещества (в г/л), при которой хлопчатобумажный лоскут тонет за 120 с.

Пример обработки экспериментальных результатов

Например, сульфонола после сушки получено 48 г

Содержание воды:

Навеска вещества, г 10

Объем воды в ловушке, мл 0,4

$X_1 = 0,4 \cdot 100 / 10 = 4\%$ (масс.)

Содержание несulfулируемых соединений:

Навеска вещества, г 2,5

Остаток в колбе, г 0,10

$X_2 = 0,10 \cdot 100 / 2,5 = 4\%$ (масс.)

Содержание сульфата натрия:

$X'_3 = 30\%$ (масс.); $X''_3 = 10\%$ (масс.); $X_3 = 30 \cdot 10 / 100 = 3\%$ (масс.)

Содержание активного вещества:

$X = 100 - (4 + 4 + 3) = 89\%$ (масс.)

Выход активного вещества в % от стехиометрического на взятый алкилбензол:

Согласно схеме реакции: $C_6H_5C_{12}H_{25} \rightarrow C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$ из 30 г алкилбензола (принимая, что алкилбензол состоит из н-додецилбензола с относительной молекулярной массой 236) можно получить $30 \cdot 348 / 236 = 44,2$ г сульфонола. Получено практически 42,72 г, что составляет $42,72 \cdot 100 / 44,2 = 96,6\%$ масс. Результаты расчета могут быть представлены в виде таблицы:

Таблица 6 – Состав синтетического моющего средства

Компоненты	Содержание	
	г	% масс.
Активное вещество	42,72	89
Несульфорируемые	1,92	4
Вода	1,92	4
Сульфат натрия	1,44	3
Всего	48	100

Литература

1. Белов П.С., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Практикум по нефтехимическому синтезу – М.: Химия, 1987. – 189 с.
2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1981. – 607 с.
3. Щербина А.Э. Матусевич Л.Г. и др. Органическая химия. Реакционная способность основных классов органических соединений. – Мн.: БГТУ, 2000. – 624 с.

Контрольные вопросы

1. Классификация поверхностно-активных веществ. Области применения синтетических моющих веществ.
2. Написать химические реакции получения алкиларилсульфонатов на основе полимеров пропилена, бензола, серного ангидрида, гидроокиси натрия.
3. Написать химические реакции получения сульфонола (натриевая соль алкилбензолсульфокислоты). Перечислить источники сырья для получения сульфонола в промышленности.
4. Механизм действия анионоактивных, неионогенных и катионоактивных поверхностно-активных веществ.
5. Экологические аспекты производства и применения синтетических моющих веществ.

Лабораторная работа № 6

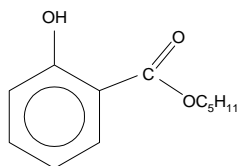
ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ СПИРТОВ C₄-C₅

Теоретические основы

Процессы этерификации, гидролиза, гидратации и дегидратации в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза находят широкое применение для производства одноатомных и многоатомных спиртов, простых и сложных эфиров, одноосновных и многоосновных карбоновых кислот, ангидридов кислот, ненасыщенных соединений, фенолов, α -оксидов и многих других ценных веществ. Кроме того, эти процессы часто являются промежуточными этапами в многостадийных синтезах других важных соединений.

Сложные эфиры применяют в качестве растворителей, пластификаторов, в производстве синтетических смазочных масел, гидравлических жидкостей, поверхностно-активных веществ, в парфюмерии и т.д.

Например, из сложных эфиров ароматического ряда наибольшее применение, как душистые вещества, нашли эфиры салициловой кислоты, например амилсалицилат с запахом орхидей.



Изоамилсалицилат – жидкость, в природных эфирных маслах не найден. Получают нагреванием изоамилового спирта с салициловой кислотой в присутствии серной кислоты или катионита КУ-2. Применяется в парфюмерной промышленности как душистое вещество и как фиксатор.

Сложные эфиры образуются в результате взаимодействия спиртов с карбоновыми кислотами, ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот. Подавляющее большинство реакций этерификации являются равновесными, причем обратная реакция представляет собой гидролиз сложных эфиров.

Спирты с карбоновыми кислотами взаимодействуют практически без выделения или поглощения тепла, и, поэтому константа равновесия этих реакций мало зависит от температуры. На константу равновесия влияет как строение спирта, так и строение кислоты.

Существует несколько способов для смещения равновесия в сторону образования эфира. В жидкофазных процессах этерификации высокой степени конверсии исходных реагентов достигают при отгонке из реакционной массы воды или эфира, а если это невозможно, то повышают концентрацию одного из исходных компонентов. Последний способ применяют и в процессах газофазной этерификации.

Характеристика сложных эфиров

Изоамисалицилат $C_{12}H_{16}O_3$, температура кипения $276-277^{\circ}C$, $n_D^{20} - 1,5052 - 1,5079$ запах орхидеи. Применяется в цветочных композициях для отдушки мыла, как фиксатор волос при холодной завивке.

Изобутилбензоат $C_{11}H_{14}O_2$, температура кипения $237-241^{\circ}C$, $d_{15}^{15} - 1,0035$, $n_D^{20} - 1,4945$ применяется во фруктовых эссенциях и для приготовления искусственного рома.

Изоамилбензоат $C_{12}H_{16}O_2$, температура кипения $260,7^{\circ}C$, $d_{15}^{15} - 0,9960$, $n_D^{20} - 1,4905$ применяется в восточных композициях и как отдушка мыла.

Цель работы: изучение реакции этерификации н-бутилового (пентилового) спирта уксусной кислотой в присутствии серной кислоты или катионита КУ-2 на установке периодического действия с азеотропной отгонкой воды, выделение полученного эфира, определение его констант и составление материального баланса опыта.

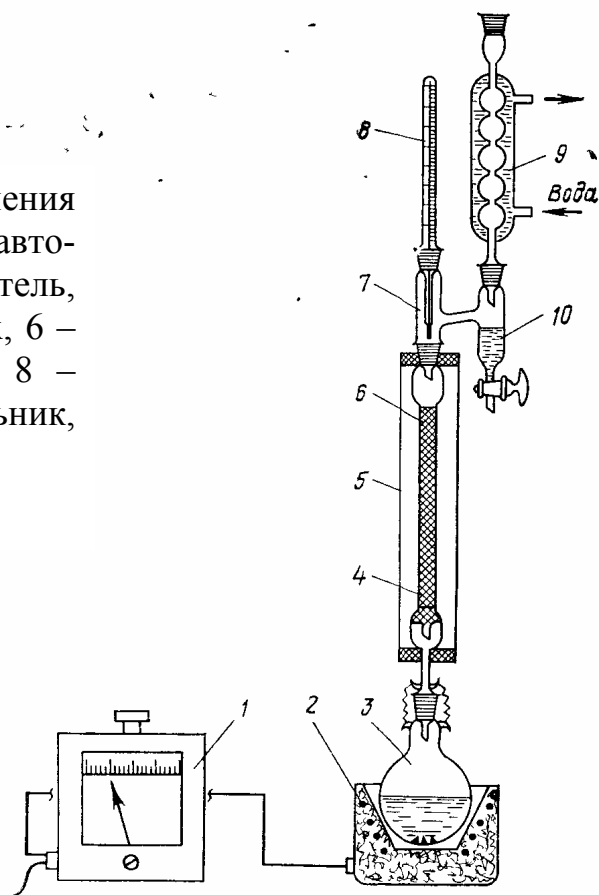
Оборудование и реактивы:

- установка для синтеза сложных эфиров; колба нагретель; конические колбы; водяная баня; холодильник;
- уксусная кислота ледяная 30 г; н-бутиловый спирт 45 г; серная кислота концентрированная 0,5 мл или катионит КУ-2 5 г; бензол (сухой) 150 мл; карбонат натрия, 5% водный раствор 100 мл; сульфат натрия безводный 10 г.

Экспериментальная часть

Бутилацетат (пентилацетат) получают на установке, схема которой приведена на рис.3.

Рисунок 3 – Установка для получения бутилацетата (пентилацетата): 1 – автотрансформатор, 2 – электронагреватель, 3 – реактор, 4 – колонка, 5 – кожух, 6 – стеклянная насадка, 7 – головка, 8 – термометр, 9 – обратный холодильник, 10 – сепаратор



Реактор изготовлен из термостойкого стекла и представляет собой круглодонную колбу емкостью 300 мл. Из термостойкого стекла изготовлены также колонка, головка, обратный холодильник и кожух. Головка снабжена сепаратором 10 для отделения бензола от воды. Колонка заполнена стеклянной насадкой 6 на высоту 150 мм. Перед началом опыта проверяют правильность сборки и герметичность всех соединений установки.

Смешивают 1 моль карбоновой кислоты, 1,75 моля спирта на каждую карбоксильную группу в молекуле кислоты (спирт может быть безводным), 0,5 г концентрированной серной кислоты или 5 г КУ-2 в H^+ -форме (подготовка катионита подробно описана в приложении 3). Для равномерного кипения реакционной массы в реактор опускают несколько небольших кусочков керамики.

Реактор присоединяют к нижней части колонки с небольшим зазором в шлифовом соединении. Устанавливают в верхнюю часть обратного холодильника воронку и наливают в установку 150 мл бензола. Часть бензола остается в сепараторе головки, а основная его масса стекает через дефлегмирующую колонку в реактор.

Воронку удаляют, реактор плотно присоединяют к дефлегмирующей колонке и закрепляют шлифовое соединение металлическими пружинны-

ми скрепками. Подают воду в обратный холодильник и включают обогрев реактора. Температуру нагрева регулируют автотрансформатором таким образом, чтобы реакционная масса кипела умеренно, а скорость истечения конденсата из обратного холодильника в сепаратор составляла 1-2 капли в секунду.

Пары азеотропной смеси проходят через дефлегмирующую колонку, конденсируются в обратном холодильнике и стекают в сепаратор, в котором вода отделяется от бензола. Бензол снова перетекает в реактор, а вода собирается в нижней части сепаратора. Конец реакции определяют по прекращению выделения воды из конденсата, стекающего из обратного холодильника в сепаратор, и по объему воды, скопившейся в сепараторе: он должен быть не менее 9 мл.

По окончании опыта включают обогрев реактора, реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, переливают в делительную воронку емкостью 300 мл и промывают последовательно 100 мл 5%-го водного раствора карбоната натрия и 100 мл воды. После каждой промывки реакционной массе дают хорошо отстояться. Органический слой отделяют от воды, сливают в сухую коническую колбу, сушат над безводным сульфатом натрия, фильтруют в предварительно взвешенный на технических весах куб ректификационной колонки, определяют массу и перегоняют.

В процессе ректификации ведут запись результатов перегонки в таблицу (температура, объем дистиллята, масса выделенных фракций) и выделяют головную фракцию (бензол с остатками воды), промежуточную фракцию и фракцию бутилацетата. Определяют массы всех выделенных фракций и кубового остатка. Для фракции бутилацетата дополнительно определяют качественные характеристики. Составляют материальный баланс опыта.

Характеристика полученного продукта:

Температура кипения, °С;

Эфирное число;

Показатель преломления;

Плотность.

Определение эфирного числа (см. приложение 2)

Литература

1. Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1982. – 173с.

2. Исагулянц В.И. Синтетические душистые вещества. – Ереван, 1947. – 831 с.
3. Щербина А.Э. Матусевич Л.Г. и др. Органическая химия. Реакционная способность основных классов органических соединений. – Мн.: БГТУ, 2000. – 624 с.

Контрольные вопросы

1. Области применения сложных эфиров. Источники сырья для получения сложных эфиров в промышленности.
2. Способы получения простых и сложных эфиров, способы смещения равновесия в реакциях этерификации.
3. Что такое СОЕ катионитов и каким образом эта величина связана с активностью катализатора? Какова структура и свойства катионообменной смолы КУ-2?
4. В чем преимущество применения гетерогенных кислотных катализаторов перед гомогенными с точки зрения экологических свойств?

Лабораторная работа № 7

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ОКИСЛЕНИЕМ ПАРАФИНА

Теоретические основы

Синтетические жирные кислоты в больших количествах используются в производстве мыл и моющих средств. Возможность получения высших жирных кислот была впервые установлена при окислении твердого парафина. Непрерывный способ окисления мягких парафинов с длиной углеродной цепи C_{10} - C_{20} с целью получения синтетических высших кислот и спиртов разработан в СССР В.К.Цысковским.

Эти парафины не должны содержать ароматических и изопарафиновых углеводородов. Основные факторы процесса – температура, продолжительность реакции окисления, концентрация катализатора и его природа, а также скорость подачи воздуха. В лабораторных условиях окисление парафина проводят в стационарных условиях.

При окислении образуются все теоретически возможные жирные кислоты. Для получения кислот C_{10} - C_{20} необходимо, чтобы исходные сырьевые фракции выкипали в определенных пределах и имели определенную относительную молекулярную массу (270-340). Содержание серы и фенолов в парафине не должно превышать 0,05 % масс. Практика показала, что

превращение парафина в кислоты не идет выше 30-35 %. Кислотное число может служить мерой скорости реакции при низких температурах до 140°C.

Для ускорения окисления опыт проводят при высокой температуре.

Цель работы: снять кривые изменения кислотных чисел реакционной массы во времени и проанализировать полученный продукт.

Оборудование и реактивы:

- реактор с электрообмоткой, холодильником; ротаметр для определения расхода воздуха; воздуходувка или компрессор; делительные воронки; конические колбы; пипетки; мерные цилиндры;
- перманганат калия (кр); 0,1 н спиртовой раствор гидроксида калия; фенолфталеин; спирто-бензольная смесь (1:3), нейтрализованная едким кали в присутствии фенолфталеина; соляная кислота, 0,5 н раствор; этиловый спирт ректификационный; парафины.

Экспериментальная часть

Реактор представляет собой 3^х-горлую колбу. Температуру измеряют термометром или термопарой. Воздух подается воздуходувкой. Расход измеряется реометром (рис. 4).

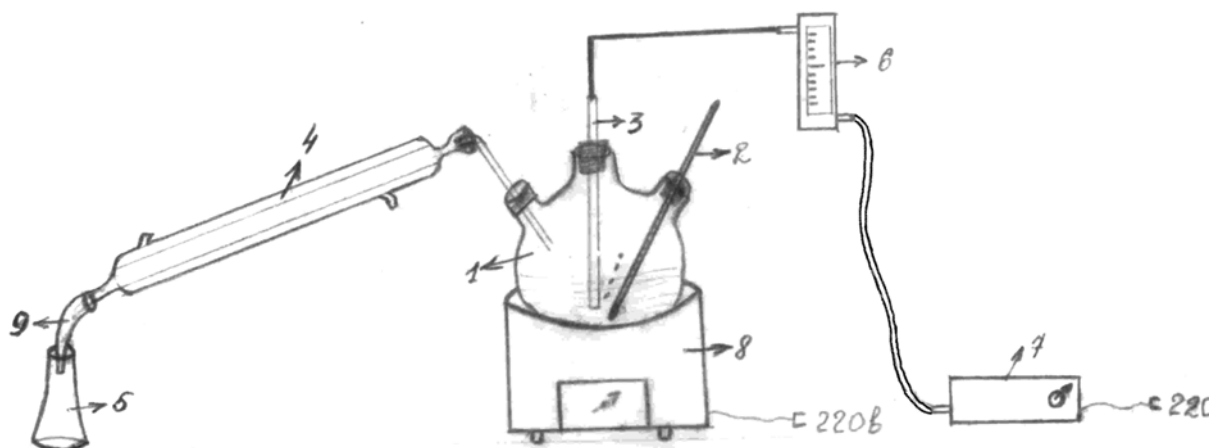


Рисунок 4 – Схема установки: 1 – реактор; 2 – термометр; 3 – трубка для подачи воздуха; 4 – холодильник; 5 – приемник; 6 – ротаметр; 7 – компрессор; 8 – колбонагреватель; 9 – алонж

В реактор загружают 50 г парафинов и 0,1 г KMnO_4 (перманганат калия). При температуре 180-190°C в реактор подают воздух со скоростью 60 л на 1 кг парафинов в 1 час. Воздух, пройдя реактор, уходит через обратный холодильник в атмосферу. Образующаяся вода собирается в ловушке,

а летучие продукты окисления и капли парафинов охлаждаются в холодильнике и возвращаются в реактор. Окисление длится в течение 4 ч.

Таблица 7 – Результаты наблюдений

Время от начала опыта, ч	Температура, °С	Кислотное число	Объем воды в ловушке, мл
Проба №1			
Проба №2			
Проба №3			
Проба №4			

Обработка экспериментальных данных

1. Условия проведения опыта:

- температура опыта _____
- продолжительность опыта _____
- количество проб _____

2. График зависимости кислотного числа от времени.

Определение кислотного и эфирного числа

Синтетические жирные кислоты состоят из высших карбоновых кислот, находящихся как в свободном состоянии, так и в виде сложных эфиров. Общее количество этих кислот характеризуется числом омыления, под которым понимается количество мг КОН, необходимое для нейтрализации свободных и омыления связанных кислот, содержащихся в 1 г испытуемого продукта. Следовательно, число омыления является как бы суммой кислотного числа и эфирного числа. Кислотное число (в мг КОН на 1 г продукта) характеризует содержание свободных кислот. Эфирным числом называется число мг КОН, затрачиваемых на омыление сложных эфиров, содержащихся в 1 г анализируемого продукта. Кислотное число и эфирное число определяются экспериментально, а число омыления подсчитывается как их сумма.

В коническую колбу емкостью 250 мл помещают (с точностью 0,0002 г) 1-1,5 г испытуемых жирных кислот, приливают к ним 25 мл спирто-бензольной смеси (1:3) и тщательно перемешивают. Полученный раствор титруют 0,5 н спиртовым раствором едкого кали до розового окрашивания в присутствии 5-8 капель фенолфталеина. По количеству раствора КОН (V), пошедшему на титрование, рассчитывают кислотное число. После определения кислотного числа в ту же колбу приливают 25 мл 0,5 н раствора КОН, вставляют в нее обратный холодильник и устанавливают на кипящую водяную баню. Через 2 часа колбу вынимают из бани,

отсоединяют холодильник и промывают его внутреннюю трубку 5-10 мл этилового спирта. Избыток щелочи оттитровывают 0,5 н раствором HCl до обесцвечивания в присутствии 5-8 капель фенолфталеина. Параллельно проводят контрольную пробу, для чего в коническую колбу наливают 25 мл 0,5 н раствора KOH, и далее выполняют определение в тех же условиях, что и в основном опыте, только в отсутствие навески жирных кислот.

Подсчет кислотного числа x_1 (в мг KOH/г) производят по формуле:

$$x_1 = \frac{VT \cdot 1000}{G}$$

где V – объем 0,5 н раствора едкого кали, пошедший на нейтрализацию кислот, мл;
 T – титр 0,5 н раствора KOH;
 G – навеска жирных кислот, г.

Подсчет эфирного числа x_2 (в мг KOH/г) производят по формуле:

$$x_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,028 \cdot 1000}{G} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 28}{G}$$

где V_1 – объем точно 0,5 н раствора HCl, пошедший на титрование едкого кали в контрольном опыте, мл;
 V_2 – то же в основном опыте, мл;
0,028 – количество KOH, эквивалентное 1 мл точно 0,5 н раствора HCl, г;
 G – навеска жирных кислот, г.

Число омыления x_3 подсчитывается как сумма:

$$x_3 = x_1 + x_2$$

Определение содержания оксикислот

Сущность определения заключается в растворении навески в легком бензине и отделении от раствора нерастворимых в бензине оксикислот.

В тарированную коническую колбу емкостью 250 мл помещают с точностью до 0,0002 г 1 г испытуемых жирных кислот, прибавляют 10 мл легкого бензина с концом кипения не выше 50°C и перемешивают до получения однородного раствора. Затем постепенно при помешивании приливают еще 120 мл легкого бензина, закрывают колбу пробкой и оставляют ее стоять на 12-15 ч. За это время все растворимые вещества перейдут в раствор, а в осадке останутся оксикислоты. Раствор осторожно сливают, чтобы не потерять осадка. Оставшиеся в колбе оксикислоты промывают 2-4 раза легким бензином, расходуя его каждый раз 10-15 мл. Колбу с промытыми оксикислотами помещают на 30 мин в сушильный шкаф при 80°C, а затем взвешивают. Сушку повторяют несколько раз, пока разница

между двумя последовательными взвешиваниями будет не более 0,015 г. Если в растворе часть оксикислот будет находиться в виде взвеси, то раствор сливают через предварительно высушенный и взвешенный фильтр. После трехкратной промывки фильтра легким бензином его сушат, взвешивают и присоединяют массу оксикислот на фильтре к массе оксикислот в колбе.

Содержание оксикислот x (в %) подсчитывают по формуле:

$$x = \frac{(G_1 + G_2)}{G} \cdot 100$$

где G_1 – количество оксикислот в колбе, г;

G_2 – то же на фильтре, г;

G – навеска анализируемых жирных кислот, г.

Определение содержания неомыляемых веществ

Испытуемые жирные кислоты омыляют спиртовым раствором щелочи. Образовавшиеся мыла растворяют в воде, а неомыляемые – в серном эфире. После разделения слоев из эфирного раствора растворитель отгоняют, а оставшиеся неомыляемые вещества взвешивают.

В колбу отвешивают с точностью до 0,0002 г жирных кислот и приливают 25 мл 1 н раствора едкого кали. Присоединяют обратный холодильник и колбу устанавливают в кипящую водяную баню. Через 30 мин. отставляют водяную баню и, когда остынет колба, ее содержимое переливают в делительную воронку. Колбу два раза ополаскивают водой (по 20 мл). Ополоски сливают в ту же делительную воронку. Приливают к пробе 50 мл серного эфира и перемешивают в течение 4-5 мин. После отстаивания водный слой сливают в другую делительную воронку. В нее приливают 25 мл серного эфира, перемешивают и водный слой спускают в колбу с пробкой.

Соединенные эфирные вытяжки в делительной воронке промывают 2 раза по 15 мл водой, а затем 2 раза по 10 мл 0,5 н раствором щелочи, чтобы связать все свободные кислоты, образующиеся при гидролизе мыла. Если при перемешивании в делительной воронке образуется трудно отстаивающаяся эмульсия, то к жидкости прибавляют немного поваренной соли в качестве деэмульгатора. Все водные и щелочные вытяжки присоединяют к ранее собранному водному раствору в колбе. Колбу закрывают пробкой и сохраняют ее для дальнейшего определения жирных кислот.

Оставшиеся в делительной воронке эфирные вытяжки отмывают от щелочи несколько раз водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. Затем эфирные вытяжки сушат, пропуская их через воронку, на фильтре которой насыпано 10-15 г свежепрокаленного сернокислого натрия. Фильтрат собирают в тарированную колбу. После этого к колбе присоеди-

няют холодильник и отгоняют серный эфир на водяной бане, а остаток неомыляемых в колбе сушат при 85-95°C до постоянной массы.

Содержание неомыляемых x (в %) подсчитывают по формуле

$$x = \frac{G_1}{G_2} \cdot 100$$

где G_1 – масса неомыляемых веществ, г;

G_2 – навеска жирных кислот, г.

Определение содержания жирных кислот

Определение жирных кислот в техническом продукте заключается в его обработке щелочью. При этом образуются мыла, из которых после разложения кислотой выделяются жирные кислоты.

Полученный в предыдущем определении раствор мыла переводят в делительную воронку. Колбу ополаскивают два раза по 10 мл водой и ополоски переливают в ту же воронку. Добавляют к раствору 8-10 капель метилового оранжевого и для разложения мыла приливают 10% раствор серной кислоты до появления красной окраски раствора. Затем в воронку приливают 50 мл серного эфира и экстрагируют выделившиеся жирные кислоты. Нижний водный слой сульфатов спускают в другую делительную воронку и в нее приливают 25 мл серного эфира. После перемешивания, отстаивания и расслоения нижний водный слой выливают, а эфирную вытяжку присоединяют к основному эфирному раствору в первой делительной воронке. Эфирные вытяжки промывают несколько раз 10% раствором поваренной соли до нейтральной реакции на метиловый оранжевый, а затем фильтруют через бумажный фильтр, на который насыпано 10-15 г свежепрокаленного сульфата натрия. Фильтр несколько раз промывают серным эфиром. Фильтрат и промывной эфир собирают во взвешенную коническую колбу.

После отгона эфира на кипящей водяной бане жирные кислоты сушат при 85-95°C до постоянной массы.

Содержание жирных кислот x (в %) подсчитывают по формуле:

$$x = \frac{G_1}{G_2} \cdot 100$$

где G_1 – масса жирных кислот в колбе, г;

G_2 – навеска исходного продукта, г.

Литература

1. Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1982. – 173с.

2. Щербина А.Э. Матусевич Л.Г. и др. Органическая химия. Реакционная способность основных классов органических соединений. – Мн.: БГТУ, 2000. – 624 с.
3. Белов П.С., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Практикум по нефтехимическому синтезу – М.: Химия, 1987. – 189 с.
4. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1981. – 607 с.

Контрольные вопросы

1. Области практического применения СЖК.
2. Источники сырья для производства СЖК, требования к сырью, получение насыщенных углеводородов C_{20} - C_{40} .
3. Влияние химического состава парафинов на состав карбоновых кислот.
4. Условия и механизм реакции жидкофазного окисления твердых парафинов, катализаторы, инициаторы процесса.
5. Объяснить механизм образования сложной смеси кислородсодержащих соединений как результат основных и побочных реакций окисления парафинов.
6. Влияние температуры, продолжительности реакции окисления, концентрации катализатора, скорости подачи воздуха.
7. Объяснить зависимость изменения кислотного числа оксидата от времени реакции.

Лабораторная работа № 8

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ ПАРАФИНОВ МЕТОДОМ КАРБАМИДНОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Теоретические основы

Жидкие парафины являются ценным сырьем для нефтехимических и микробиологических процессов. Существует несколько способов выделения жидких парафинов из нефтяных фракций.

Процесс депарафинизации карбамидом базируется на образовании комплекса (аддукта) карбамида (мочевины), имеющего формулу NH_2CONH_2 с нормальными парафиновыми углеводородами.

Образование комплекса карбамида – сложный физико-химический процесс, который проходит, подчиняясь одновременно законам адсорбции и химической кинетики.

Согласно полученным рентгенограммам, кристаллы чистого карбамида имеют тетрагональную структуру. При такой структуре молекулы карбамида ориентированы в кристалле таким образом, что между ними нет ни каналов, ни свободного пространства, которые могли бы занять молекулы другого вещества. Установлено, что кристаллы комплекса имеют гексагональную структуру, которая характеризуется присутствием каналов. Молекулы парафиновых и ароматических углеводородов имеют поперечные размеры молекул значительно выше размеров каналов молекул карбамида и в силу этого не могут проникать в каналы тетрагональной решетки карбамида. Таким образом, требуется предварительно преобразовать кристаллическую тетрагональную решетку карбамида в гексагональную. В процессе преобразования решетки нормальные парафиновые углеводороды проникают в каналы гексагональной кристаллической решетки.

Комплекс карбамида с нормальными парафиновыми углеводородами, имеющими девять и более атомов углерода в молекуле, относительно стабильны при нормальных условиях, в то время как комплексы карбамида с углеводородами, имеющими менее девяти атомов углерода в молекуле (температура их кипения менее 150°C), при нормальных условиях (20°C) не являются стабильными.

С этой точки зрения для образования комплекса при нормальных условиях необходимо, чтобы цепочки нормального парафинового углеводорода имели по крайней мере не менее 9 атомов углерода.

Если парафиновый углеводород имеет метильный радикал в прямой цепи, то для образования комплекса надо иметь прямую часть молекулы, в цепи которой должно быть 10-13 атомов углерода, а при этильном радикале – более 24 атомов углерода.

Асфальто-смолистые вещества, сернистые и кислородсодержащие соединения понижают скорость образования комплекса и в связи с этим они должны удаляться из сырья перед его депарафинизацией.

Для повышения скорости образования комплекса в процессе карбамидной депарафинизации и выхода парафина, а следовательно, для понижения температуры застывания депарафинированной фракции, применяют ввод активатора в реактор. В качестве активаторов предложены метанол, этанол, н-бутанол, ацетон, метилэтилкетон, дихлорэтан и др.

В процессе карбамидной депарафинизации растворители применяются с целью понижения вязкости смеси, ускорения процесса массопередачи, осуществления транспорта смеси продукта и комплекса и удаления непарафиновых углеводородов из комплекса (промывка комплекса). В качестве растворителей применяют бензиновые фракции, кетоны, дихлорэтан и т.п., но чаще бензиновые фракции (80-150°C).

Контактирование сырья с карбамидом осуществляется в мешалке (реакторе) в присутствии растворителя и активатора. В промышленных ус-

ловиях скорость вращения лопаток мешалки находится на уровне 1500 об/мин при времени контакта 30-60 минут. Повышение продолжительности контакта увеличивает выход парафина, но при этом снижается производительность установки и возрастает расход электроэнергии на перемешивание. Снижение продолжительности контакта ведет к уменьшению выхода парафина, а депарафинированная фракция имеет повышенную температуру застывания.

Цель работы: выделение нормальных парафиновых углеводородов (сырья для нефтехимии) из нефтяных фракций (180-360°C или 360-420°C) методом карбамидной депарафинизации.

Оборудование и реактивы:

- реактор (рис. 5); мешалка; водяная баня; электроплитка; термометр;
- нефтяная фракция (180-360°C или 360-420°C); петролейный эфир; этанол; карбамид.

Экспериментальная часть

Для карбамидной депарафинизации в качестве сырья берут нефтяные фракции (180-360 или 360-420°C).

Фракция сырья не должна быть темной, цвет ее должен быть в пределах от светлого до темножелтого. Для сырья определяют следующие показатели качества: плотность при 20°C ареометром, показатель преломления, температуру начала кипения, 50% отгона и конца кипения, анилиновую точку, дизельный индекс, молекулярную массу по формуле Воинова, кинематическую вязкость при 20°C (или 50°C), температуру застывания, а также рассчитывают по дизельному индексу цетановое число. Далее определяют количество карбамида для проведения процесса депарафинизации. Установлено, что для образования комплекса карбамида с нормальными парафиновыми углеводородами отношение (м) числа молей карбамида к числу молей парафина, вступающего в комплекс, выражается следующим уравнением:

$$m = 0,635 n + 1,51$$

где n – число атомов углерода в парафиновом углеводороде.

В таблице 8 представлены значения отношений (м) составляющих комплекса. С помощью этой таблицы определяется количество карбамида необходимого для процесса депарафинизации данного сырья, при известных плотности, относительной молекулярной массе и средней температуре кипения. Например, сырье имеет плотность 0,770, среднюю температуру

кипения – 280°C и относительную молекулярную массу 220. Согласно таблице 8, 1 моль (226 г) такого сырья образует комплекс с 13 молями (60,13=780 г) карбамида (см. таблицу 8)

Таблица 8 – Состав комплексов карбамида с различными парафиновыми углеводородами

Парафин	Молярная масса, г/моль	Относит. плотность	Температура кипения, °С	Отношение карбамид:парафин	
				мольное	массовое
C ₁₀ H ₂₂	142	0,730	174	8,3	3,5
C ₁₁ H ₂₄	156	0,740	196,8	9,1	3,5
C ₁₂ H ₂₆	170	0,749	216,3	9,7	3,5
C ₁₃ H ₂₈	184	0,757	236,5	10,5	-
C ₁₄ H ₃₀	198	0,763	253,5	11,0	-
C ₁₅ H ₃₂	212	0,769	272,7	12,5	-
C ₁₆ H ₃₄	226	0,773	286,5	13,0	3,1
C ₁₈ H ₃₈	254	0,782	318,0	14,0	3,3
C ₂₄ H ₅₀	338	0,818	403,0	18,0	3,2
C ₂₈ H ₅₈	394	0,812	442,0	21,6	3,3
C ₃₂ H ₆₆	450	0,815	475	23,3	3,1

На практике сырье обычно содержит не более 20 % нормальных парафинов и поэтому практически можно взять в пять раз меньше карбамида, чем это требуется теоретически (окончательно количество карбамида для работы определяет преподаватель).

Следовательно, для депарафинизации данного сырья в количестве 226 г нужно всего 156 г карбамида (780:5). Согласно данных таблицы №1 можно сказать, что отношение массы карбамида к массе парафинов в комплексе остается постоянным и составляет величину порядка 3,3.

На практике удобно применять массовое отношение – 3,3 г карбамида на 1 г парафиновых углеводородов, которые требуется удалить из сырья, или 0,66 г карбамида на 1 г сырья, подвергающегося депарафинированию. Для процесса депарафинизации карбамид должен быть в виде порошка. Полученные данные заносят в таблицы.

Таблица 9 – Качество сырья и депарафинированной фракции

Показатели качества	Единицы измерения	Значение для	
		сырья:	деп. фракции
1. Фракционный состав			
н.к.	°С		
к.к.	°С		
50%	°С		
2. Плотность	г/см ³		
3. Показатель преломления	-		
4. Анилиновая точка	°С		
5. Отн.молекулярная масса	-		
6. Вязкость при 20°С	мм ² /с		
7. Температура застывания	°С		
8. Дизельный индекс	-		
9. Цетановое число	-		

Таблица 10 – Состав сырья реактора (пример)

Компоненты	Масса, г	% масс. по отношению к сырью
1. Сырье	100	100
2. Карбамид	75	75
3. Активатор (метанол)	8	8
4. Растворитель (фракция 80-150°С)	100	100
Итого	283	283

Проведение процесса депарафинизации

В реактор загружают сырье (фракцию, подвергающуюся депарафинизации), активатор, растворитель и карбамид. Карбамид предварительно измельчают, если фракция (сырье) имеет вязкость более 8 мм²/с при 20°С. Включают водяную баню и поддерживают в ней температуру на уровне 35°С до загрузки сырья в реактор и во время процесса. После загрузки сырья включают мешалку реактора и регулируют скорость ее вращения с помощью ЛАТРа. Процесс перемешивания проводят при температуре 25-35°С в течение 20-30 минут. После этого останавливают мешалку и полученную в растворе смесь выгружают в фильтровальную воронку, фильтровальную воронку подключают к вакуумной системе и полученную смесь (комплекс – депарафинированная фракция – растворитель – активатор) фильтруют.

Далее проводят промывку комплекса на фильтре холодным растворителем для удаления из комплекса непарафиновых углеводов, увлеченных комплексом. Количество растворителя для промывки комплекса должно составлять 100-150% по отношению к фракции, подвергающейся депарафинизации.

Полученный фильтрат (растворитель+депарафинированная фракция) смешивают интенсивно с равным объемом воды для того, чтобы удалить карбамид и метанол из фильтрата. Далее эту смесь переносят в стеклянный отстойник, для разделения смеси на два слоя – верхний слой (депарафинированная фракция + растворитель) и нижний слой (раствор карбамида в метаноле и воде). Комплекс, полученный на фильтре, отжимают рукой, предварительно положив на его поверхность бумажный фильтр, для уменьшения в нем количества жидкости. После этого комплекс взвешивают, а затем переносят в стеклянный отстойник, где его разрушают горячей водой (90°C), взятой в количестве 100-130% от массы комплекса. В результате воздействия температуры (70-80°C) комплекс разрушается в отстойнике получается два слоя – верхний слой (полученный парафин с некоторым количеством растворителя) и нижний слой (водный раствор карбамида). Далее производится перегонка фильтрата (растворитель + депарафинированная фракция) и раствора парафина с целью удаления растворителя. Максимальная температура перегонки должна быть на 15-20°C выше температуры конца кипения растворителя (150°C).

Полученные парафин и депарафинированную фракцию взвешивают и определяют разность между массой комплекса и массой полученного парафина для определения отношения масс карбамида и парафиновых углеводов в полученном комплексе.

Это отношение М определяется из соотношения:

$$M = \text{масса карбамида} / \text{масса полученного парафина}$$

Материальный баланс процесса

Материальный баланс оформляется в виде таблицы.

Таблица 11 – Материальный баланс депарафинизации

Продукты	масса, г	%, масс.
Сырье (фракция)		100
Полученные продукты:		
1.Депарафинированная фракция		
2.Парафин		
3.Потери		
Итого		100

Качество парафина

Для парафина определяют плотность, степень чистоты, цвет (визуально) и температуру плавления.

Степень чистоты парафина определяют по формуле:

$$P = \frac{\rho_{\phi} - \rho_p}{\rho_{\phi} - \rho_n}$$

где ρ_{ϕ} – относит. плотность депарафинированной фракции;
 ρ_n – относит. плотность нормального парафина с температурой кипения равной температуре, при которой выкипает 50% сырья;
 ρ_p – относит. плотность полученного парафина.

Качество депарафинированной фракции

Для депарафинированной фракции определяют те же показатели, что и для сырья и заносят их в соответствующую таблицу.

В выводах даются пояснения по материальному балансу, качеству полученных продуктов и объяснения причин изменения качества фракции в процессе ее депарафинирования.

Литература

1. Черножуков Н.Н. Технология переработки нефти и газа. ч3. – М.: Химия, 1967. – С.220-233.
2. Гуревич Н.Л. Технология переработки нефти и газа. Ч.1. – М.: Химия, 1972. – С.34-40, с. 51, с. 97-98.
3. Практикум по технологии переработки нефти и газа/Под ред. Смидович Е.В., Лукашевич Н.П. – М.: Химия, 1978. – С.212-219.
4. Белов П.С., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Практикум по нефтехимическому синтезу. – М.: Химия, 1987. – 189 с.
5. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1981. – 607 с.

Контрольные вопросы

1. С какой целью применяют процесс карбамидной депарафинизации? Сущность процесса.
2. Какие силы удерживают нормальные парафиновые углеводороды в каналах гексагональной структуры карбамида?
3. Области применения получаемых парафинов.
4. Факторы процесса карбамидной депарафинизации, определяющие ее эффективность.
5. С какой целью в процессе карбамидной депарафинизации применяют растворитель, активатор?

6. Характеристика эксплуатационных свойств дизельных топлив (летнего, зимнего, арктического).

Лабораторная работа № 9

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ ЛИНЕЙНОГО СТРОЕНИЯ

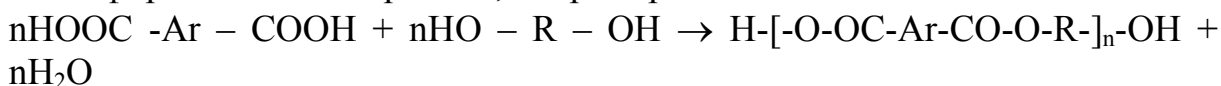
Теоретические основы

Полиэфиры представляют собой продукты поликонденсации гликолей или многоатомных спиртов с дикарбоновыми кислотами, их ангидридами и хлорангидридами.

Поликонденсацией называется процесс образования полимеров путем соединения нескольких молекул, сопровождающийся выделением простейших низкомолекулярных веществ. Элементный состав полученного полимера не совпадает с элементным составом исходных веществ. Мономеры, используемые в реакциях поликонденсации, должны содержать по крайней мере две функциональные группы.

Для того, чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования полимера из реакционной среды, необходимо удалять низкомолекулярные продукты.

При взаимодействии двух бифункциональных реагентов получается полиэфир линейного строения, например:



Из линейных полиэфиров наибольшее значение имеет полиэтилентерефталат. Он широко применяется для изготовления синтетических волокон и пленок. Полиэтилентерефталат представляет собой полиэфир, получаемый поликонденсацией этиленгликоля и терефталевой кислоты.

Определение кинетики и глубины процесса полиэтерификации

По мере течения процесса поликонденсации дикарбоновых кислот и гликолей кислотное число реакционной смеси падает, а количество выделяющейся при поликонденсации воды увеличивается. Определение кислотного числа на различных стадиях поликонденсации и измерение объема выделившейся воды дает возможность изучить кинетику процесса.

Кислотное число (КЧ) определяют по стандартной методике (см. приложение 1). Теоретическое кислотное число (или начальное кислотное

число исходной реакционной смеси) рассчитывают из соотношения компонентов и их относительной молекулярной массы:

$$KЧ_{\text{твор}} = \frac{2 \cdot 56,11 \cdot 1000}{M_{\Sigma}},$$

где M_{Σ} – суммарная относительная молекулярная масса исходной смеси.

Количество выделяющейся в процессе поликонденсации воды можно измерить, пользуясь прибором Дина-Старка. Если вода не улавливается, то количество ее можно рассчитать, зная теоретическое КЧ и КЧ полученного полиэфира.

Из уравнений реакции следует, что на 1 моль ангидрида дикарбоновой кислоты, вступившего в реакцию поликонденсации, выделяется 1 моль воды, а на 1 моль дикарбоновой кислоты выделяется 2 моль воды. Тогда количество воды X , выделившейся в процессе получения полиэфира с определенным кислотным числом ($KЧ_{\text{эф}}$), будет равно:

$$X = \left(1 - \frac{KЧ_{\text{эф}}}{KЧ_{\text{теор}}}\right) \cdot 18n$$
$$X = \left(1 - \frac{KЧ_{\text{эф}}}{KЧ_{\text{теор}}}\right) \cdot 18 \cdot 2m,$$

где n – число моль ангидрида дикарбоновой кислоты;

m – число моль дикарбоновой кислоты.

Выход полиэфира (N) можно определить как прямым взвешиванием (взвесив колбу с полученным полиэфиром и пустую колбу), так и по разности загрузки компонентов и количества выделившейся воды (количество воды измеряют или рассчитывают).

Примеры расчета

Состав реакционной смеси: 1 моль этиленгликоля, 0,4 моль фталевого ангидрида и 0,6 моль малеинового ангидрида. Определить суммарную относительную молекулярную массу и теоретическое кислотное число этой смеси. Рассчитать количество выделяющейся воды и выход полиэфира ($KЧ_{\text{эф}} = 140$)

$$M_{\Sigma} = 62 + 148 \cdot 0,4 + 98 \cdot 0,6 = 180;$$

$$KЧ_{\text{теор}} = \frac{2 \cdot 56,11 \cdot 1000}{180} = 625;$$

$$X = \left(1 - \frac{140}{625}\right) \cdot 18 \cdot 1 = 14 \text{ гр};$$

$$N = 180 - 14 = 160 \text{ гр}.$$

Состав реакционной смеси: 1 моль этиленгликоля, 0,4 моль малеинового ангидрида, 0,3 моль фталевого ангидрида и 0,3 моль адипиновой кислоты. Определить суммарную относительную молекулярную массу смеси и теоретическое кислотное число. Рассчитать количество выделившейся воды и выход полиэфира ($KЧ_{эф} = 140$)

$$M_{\Sigma} = 62 + 98 \cdot 0,4 + 148 \cdot 0,3 + 146 \cdot 0,3 = 189,4;$$

$$KЧ_{теор} = \frac{2 \cdot 56,11 \cdot 1000}{189,4} = 596.$$

При полном завершении реакции поликонденсации должно выделиться $0,4 \cdot 1 + 0,3 \cdot 1 + 0,3 \cdot 2 = 1,3$ моль воды.

$$X = \left(1 - \frac{140}{596}\right) \cdot 18 \cdot 1,3 = 17,9 \text{ гр};$$

$$N = 189,4 - 17,9 = 171,5 \text{ гр}.$$

При расчете $KЧ_{теор}$ в знаменатель следует ставить суммарную относительную молекулярную массу реакционной смеси, соответствующую рецептуре, в которую входит 1 моль кислотных реагентов. Если в знаменатель ставится суммарная относительная молекулярная масса загружаемой реакционной смеси, в которой содержание кислотных реагентов больше или меньше 1 моль, то в числитель следует ввести соответствующий коэффициент. Так, если загружается в сумме 1,5 моль кислотных реагентов, то в числитель следует ввести коэффициент 1,5; если загружается 0,35 моль – 0,35.

Таблица 12 – Рецептуры для получения полиэфирных смол линейного строения (моль)

Компоненты	Номер рецептуры												
	1	2	3	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Адипиновая кислота	1,0	1,0	1,0	–	–	0,05	0,1	–	–	–	–	0,9	
Лимонная кислота	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1	–	
Себациновая кислота	–	–	–	–	–	0,95	0,9	0,95	0,9	0,85	–	–	
Фталевый ангидрид	–	–	–	1,0	1,0	–	–	0,05	0,1	0,15	–	0,1	
Пентаэритрит	–	–	1,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
Этиленгликоль	1,1	–	–	1,1	–	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,3	1,1	
Диэтиленгликоль	–	1,05	–	–	1,05	–	–	–	–	–	–	–	

Задание

1. Рассчитать количество реагентов (в гр) в соответствии с заданной рецептурой (таблица), исходя из 0,3 моль гликоля.
2. Написать схему реакции поликонденсации.
3. Снять кинетику процесса поликонденсации.
4. Определить выход полиэфира (в гр и % масс.) по результатам взвешивания и по кислотному числу.
5. Начертить кривые зависимости кислотного числа, относительной молекулярной массы и количества выделившейся воды от продолжительности поликонденсации.
6. Определить растворимость смолы в органических растворителях (методика определения приведена ниже)

Оборудование и реактивы:

- прибор (рис. 6), колбы конические 50 мл; цилиндр мерный 25 мл, трубка с оттянутым концом для отбора проб, фарфоровая чашка, микробюретка емкостью 5 мл;
- гликоль; кислоты; ангидрид; спиртобензольная смесь (1:1) 100 мл; КОН 0,1 н раствор; 1% спиртовой раствор фенолфталеина.

Экспериментальная часть

В реакционную колбу прибора (рис. 6) загружают ангидрид, кислоту и гликоль и после сборки прибора содержимое колбы постепенно (в течение 35-40 мин) при перемешивании нагревают на масляной или воздушной бане до 185-195°C и проводят поликонденсацию при этой температуре. В случае проведения процесса поликонденсации в среде инертного газа (азот или углекислый газ), последний после того как температура достигнет 100°C, начинают подавать в реакционную колбу через промежуточную склянку с гликолем со скоростью 2-3 пузырька в секунду через трубку, почти доходящую до поверхности реакционной смеси.

Разогретую смолу выливают из колбы в фарфоровую чашку и после охлаждения анализируют ее растворимость в различных растворителях.

Количественное определение растворимости полимеров

Определение растворимости полимеров имеет большое практическое значение при их переработке, а также при исследовании особенностей их строения (линейное или трехмерное).

Растворение полимера происходит тогда, когда суммарная энергия взаимодействия полимерных молекул и молекул растворителя превышает энергию взаимодействия между молекулами полимера и между молекулами растворителя.

Процесс растворения полимеров имеет характерную особенность: растворению обычно предшествует набухание, сопровождающееся увеличением объема полимера. При набухании подвижные молекулы растворителя проникают между молекулами полимера и раздвигают их цепи в результате разрушения межмолекулярных связей. Лишь после этого макромолекулы начинают медленно диффундировать в растворитель, что приводит затем к образованию однородной гомогенной системы.

Растворимость полимеров данного гомологического ряда падает с повышением относительной молекулярной массы. При одинаковом химическом составе и относительной молекулярной массе, благодаря более рыхлой упаковке, легче растворяются полимеры разветвленного строения.

Аморфные полимеры растворяются гораздо легче кристаллических. Присутствие в макромолекуле группировок, способных образовывать водородные связи, затрудняет растворение. Такое же влияние оказывают и ароматические циклы, придающие цепи жесткость. Даже небольшое число мостичных связей между цепями делает полимеры нерастворимыми, способными лишь к ограниченному набуханию. При высокой частоте поперечных связей полимер теряет способность к набуханию.

Оборудование и реактивы:

- пробирки, микробюретка или градуированная пипетка емкостью 2-5 мл;
- растворители, относящиеся к различным классам органических соединений (спирты, кетоны, кислоты, ангидриды карбоновых кислот и т.д.)

Экспериментальная часть

В чистые высушенные пробирки помещают по 10 мг сухого измельченного полимера и из микробюретки или градуированной пипетки нали-

вают по 2 мл растворителя. Пробирки закрывают пробками и выдерживают 24-48 часов при комнатной температуре, периодически встряхивая их содержимое. Полимер считают растворимым в данном растворителе, если образуется однородный раствор.

Отмечают также состояние полимера, не растворяющегося в данном растворителе (происходит набухание или нет). Если полимер не растворяется при комнатной температуре, смесь осторожно нагревают до температуры кипения растворителя. В случае растворения полимера при нагревании раствор охлаждают, чтобы выяснить, остается полимер в растворе или осаждается. Если полимер набухает, но не растворяется, необходимо испытать родственные растворители и их смеси.

Набухание без растворения даже в растворителях, наиболее сильно действующих на данный тип полимера, обычно свидетельствует о наличии трехмерной структуры. Полимеры трехмерного строения могут содержать экстрагируемые фракции с относительно небольшой молярной массой.

Сравнение растворяющей способности растворителей

Растворяющую способность растворителя по отношению к данному полимеру можно измерить величиной разбавления, т.е. количеством осадителя (нерастворителя), добавленного к раствору до появления исчезающей мутности раствора. Величина разбавления может быть выражена либо объемом осадителя (в мл), либо отношением числа молей осадителя к числу молей растворителя.

Для определения можно использовать растворы, приготовленные для качественного определения растворимости, или специально приготовить аналогичные растворы, как описано выше.

В пробирку с раствором из микробюретки медленно по каплям при перемешивании добавляют осадитель. Добавление осадителя (титрование) прекращают при появлении в растворе исчезающей мути. Количество осадителя (в мл или в моль/моль растворителя), израсходованное на титрование, служит мерой растворимости полимера. По ее значениям сравнивают растворяющую способность растворителей. Большее количество осадителя требуется добавить в тот раствор полимера, который содержит лучший растворитель.

Наиболее часто применяемые растворители и осадители приведены в табл.14.

Таблица 14 – Растворители и осадители полимеров

Растворители и осадители различных полимеров		
полимер	растворители	осадители
полиэтилен	тетралин, ксилол и толуол при 80-135 ⁰ С	спирты, гликоли
полистирол	ксилол, о-дихлорбензол при температуре выше 80 ⁰ С	--""--""--
полиэфиры	низшие спирты, кетоны, ароматические углеводороды, сложные эфиры	вода, алифатические углеводороды
полиэтилентерефталат	фенолы, смесь фенола с тетрахлорэтаном (1:1), смесь фенола с дихлорэтаном (40:60), диметилформамид	циклогексан, алифатические углеводороды
полиакрилонитрил	диметилформамид, нитробензол, этиленкарбонат	алифатические углеводороды
полиакриламид	вода	низшие спирты
фенолформальдегидная смола	ацетон, метиловый и этиловый спирты	петролейный эфир, вода
ацетат целлюлозы	сложные эфиры, кетоны	спирты, вода

Литература

1. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1972. – 415 с.
2. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1985. – 607 с.
3. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. – М.: Химия, 1971. – 264 с.

Контрольные вопросы

1. Источники сырья для нефтехимических процессов получения сложных эфиров. Области применения сложных эфиров.
2. Химизм реакции этерификации кислот, ангидридов со спиртами. Методы смещения состояния равновесия реакционной смеси в сторону образования целевых продуктов.
3. Получение полиэфиров. Механизм реакции поликонденсации. Катализаторы процесса.
4. Методы переработки смол в изделия.

Лабораторная работа № 10

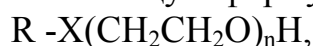
СИНТЕЗ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (ПАВ). ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИЛОЛАМИДОВ

Теоретические основы

Основным свойством поверхностно-активных веществ, непосредственно отражающим природу поверхностной активности и обуславливающим применение ПАВ как малых добавок, является их способность адсорбироваться на межфазной поверхности в концентрации, многократно превосходящей концентрацию в объемах граничащих фаз, и плотно заполнять поверхностный слой. На межфазной границе в результате физико-химических взаимодействий ПАВ происходит изменение природы данной границы: гидрофилизация (при отмывании, при нанесении ядохимикатов, при вытеснении остаточной нефти); гидрофобизация (пряжи, ткани, частиц при флотации); олефилизация (пигментов и наполнителей породы при пуске скважины).

Все поверхностно-активные вещества могут быть разделены на две большие группы: ионогенные соединения, при растворении в воде, диссоциирующие на ионы, и неионогенные, которые на ионы не диссоциируют. Растворение в воде неионогенных веществ происходит не в результате диссоциации, а за счет образования водородных связей между водородами молекулы воды и атомами кислорода оксиэтиленовых групп неионогенных ПАВ.

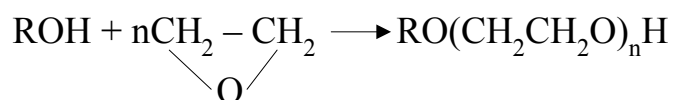
Неионогенные ПАВ имеют общую формулу:



где R – алкильный радикал,

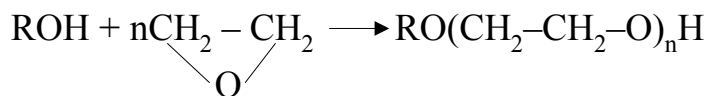
X – может быть атомом кислорода, азота, серы или функциональной группой –COO–, –CONH, –C₆H₄O–.

Многие соединения, содержащие подвижный атом водорода (кислоты, спирты, фенолы, амины), конденсируясь с оксидом этилена, приводят к получению неионогенных ПАВ:



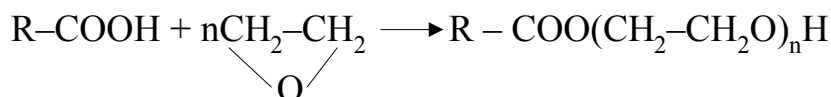
Неионогенные ПАВ можно разделить на группы, различающиеся строением гидрофобной части молекулы в зависимости от того, какие исходные вещества послужили основой получения их полигликолевых эфиров, например:

– *спирты* – предельные и непредельные, первичные, вторичные, циклические



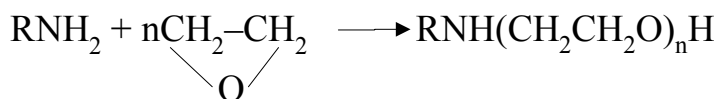
где R – радикал, содержащий 12-18 атомов углерода;

– *карбоновые кислоты*



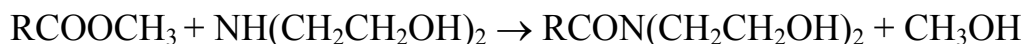
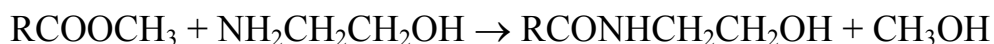
;

– *амины, амиды, аминазолины и др.*



Получение неионогенных ПАВ, в большинстве случаев, основано на реакции присоединения оксида этилена при повышенной температуре под давлением в присутствии катализаторов. При этом получается среднестатистическое содержание полимергомологов, которое в большинстве случаев подчиняется правилу Пуассона. Индивидуальные неионогенные ПАВ получают путем присоединения к алкоголям галогензамещенных полиэтиленгликолей.

Наиболее распространенным и важным классом среди азотсодержащих неионогенных ПАВ являются алкилоламиды жирных кислот. Эти вещества, обладая рядом ценных свойств, находят применение в косметике, в рецептурах жидких моющих средств и как промежуточные продукты для ряда других классов ПАВ. Наиболее простым и эффективным способом получения алкилоламидов является реакция между эфирами карбоновых кислот и этаноламинами.



Цель работы: синтезировать алкилоламид – неионогенное поверхностно-активное вещество. Изучить влияние полученного ПАВ на свойства нефтепродуктов.

Оборудование и реактивы:

- круглодонная колба, холодильник, приемник, термометр, мешалка, вискозиметры, термостат;
- метиловый или этиловый эфиры карбоновых кислот, этаноламин, метилат натрия, нефтепродукты (масляные погоны, отработанное масло, дизельное топливо).

Экспериментальная часть

Синтез ПАВ

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром и холодильником Либиха с приемниками, помещают метиловый эфир кислоты (можно этиловый) и этаноламин. Последний загружают с избытком в 2-8% от стехиометрического. Температура реакции 100-120°C. Продолжительность 2-3 часа. Реакция заканчивается после прекращения выделения низкомолекулярного спирта. Для ускорения реакции применяют метилат натрия.

Синтез весьма простой и легко может быть осуществлен с другими кислотами с меньшей молекулярной массой.

Изучение свойств синтезированного ПАВ

а) изменение кинематической вязкости нефтепродуктов под действием ПАВ в заданном интервале температур

Предварительно определяется кинематическая вязкость испытуемого нефтепродукта (дизельное топливо, масляные погоны, отработанное масло и др.) при заданных температурах. В предварительно взвешенный сухой стакан отобрать 100 мл нефтепродукта и определить его массу. Затем определить кинематическую вязкость синтезированного ПАВ при тех же температурах.

С помощью ареометра определить плотность синтезированного неионогенного ПАВ. Взять при помощи пипетки необходимое количество ПАВ, рассчитанное согласно заданию, и добавить в стакан с нефтепродуктом. Затем перемешивать стеклянной палочкой в течение 10 минут.

Определить кинематическую вязкость полученной смеси при заданных температурах. Измерение кинематической вязкости проводят в капиллярных вискозиметрах, в которых исследуемая смесь нефтепродукта и ПАВ протекает через капиллярную трубку определенного диаметра. Перед испытанием заполненный смесью вискозиметр выдерживают в термостате.

Вискозиметр выбирают с таким расчетом, чтобы время истечения нефтепродукта было не менее 200 секунд.

Время истечения нефтепродукта через капилляр измеряют секундомером с точностью до 0,02 секунд. Проводят от 3-х до 5-ти измерений и определяют среднее арифметическое время. Кинематическую вязкость рассчитывают по формуле

$$\nu = C \cdot \tau$$

где C – постоянная вискозиметра (указана в паспорте на прибор);

τ – среднее арифметическое время истечения нефтепродукта, сек.

На основании результатов эксперимента необходимо сделать вывод о характере влияния концентрации ПАВ на кинематическую вязкость нефтепродукта и объяснить механизм влияния ПАВ на данное свойство нефтепродукта.

б) изучение влияния синтезированного ПАВ на интенсивность разрушения эмульсий

Рассчитать массу взятого нефтепродукта, количество дистиллированной воды и ПАВ, необходимых для приготовления эмульсии (по заданию преподавателя). Приготовить эмульсию при заданной температуре, продолжительности и способе перемешивания и перелить в делительную воронку. Через каждые 15 минут в течение 23 часов сливать из делительной воронки отстоявшуюся воду и измерить ее объем. Результаты эксперимента представить в виде графиков зависимости содержания воды в эмульсии, оставшейся в нефтепродукте после отстаивания в течение 2 часов, от концентрации ПАВ. По результатам эксперимента сделать вывод о характере влияния ПАВ на интенсивность разрушения эмульсии нефтепродукт – вода.

Литература

1. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
2. Исагулянц В.И., Егорова Г.М. Химия нефти. – М.: Химия, 1965. – 516 с.

Контрольные вопросы

1. Классификация ПАВ. Области применения.
2. Свойства и области применения неионогенных ПАВ.
3. Химические реакции, лежащие в основе получения неионогенных ПАВ
4. Источники сырья для производства неионогенных ПАВ.

Лабораторная работа № 11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ТЕКУЧЕСТИ РАСПЛАВА

Теоретические основы

Показатель текучести расплава – условная величина, характеризующая поведение полимера в вязкотекучем состоянии при переработке его в изделия методами литья под давлением, экструзии и др. Эту характеристику обычно определяют для термопластичных материалов (полиолефины, полиформальдегид и др.) и выражают количеством полимера в граммах, которое проходит через стандартное сопло в течение 10 мин при определенных температуре и нагрузке.

Цель работы: определить индекс расплава не менее 3-х образцов полимеров (полиэтилена) и на основании полученных результатов сделать вывод о свойствах термопластов, провести статистическую обработку полученных результатов.

Оборудование и реактивы:

- пластометр; термометр, секундомер, набор грузов;
- образцы полиэтилена.

Экспериментальная часть

Испытания проводят на пластометре (рис. 7), который представляет собой стальной цилиндрический корпус 4, имеющий два продольных канала. Один канал служит для загрузки испытуемого материала, а другой предназначен для термометра. Диаметр втулки центрального канала 9,55 мм, длина 115 мм. В центральном канале корпуса перемещается поршень 3 из закаленной стали, длина которого равна длине канала. На нижнем конце поршня имеется направляющая часть, диаметр которой на 0,075 мм меньше диаметра канала. Длина направляющей части 6,35 мм. На верхней части поршня находится втулка 2, на которой помещен съемный груз. В нижней части центрального канала укреплено стандартное сопло 6, выполненное из закаленной стали диаметром 2,095 мм и длиной 8 мм. Его применяют для полимеров с показателем текучести расплава от 0,15 до 25 г/10 мин; при большей текучести полимеров (от 25 до 250 г/10 мин) применяют стандартное сопло с внутренним диаметром 1,160-1,200 мм.

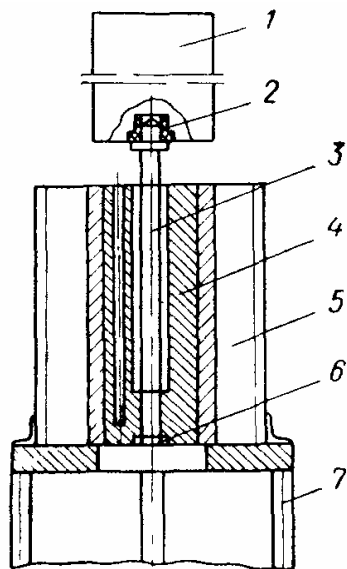


Рисунок 7 – Схема прибора для определения показателя текучести расплава: 1 – груз; 2 – втулка; 3 – поршень; 4 – цилиндр; 5 – электрообогрев; 6 – сопло; 7 – подставка

Корпус пластометра имеет электрообогрев, при помощи которого можно создавать в цилиндре необходимую температуру. Температура поддерживается автоматически и регулируется при помощи электронного потенциометра.

Прибор снабжен выдавливающим устройством для удаления остатков испытуемого полимера.

Все поверхности пластометра, соприкасающиеся с материалом, должны быть отполированы.

Полимер для испытания применяют в виде порошка или небольших гранул.

Прибор необходимо включить в сеть за 4 часа до начала испытаний. Установить на основной шкале прибора необходимую температуру. Температура контролируется с помощью контрольного термометра, опущенного в канал прибора.

После того как, как в испытательном канале установится заданная температура, поместить в цилиндр (канал), тщательно утрамбовывая навеску термопласта. Для одного испытания рекомендуется отобрать 7 г полиэтилена. По мере заполнения канала необходимо уплотнять полиэтилен с помощью специального латунного стержня с целью удаления пузырьков воздуха.

После заполнения канала полиэтиленом сверху в канал вводится поршень и выдерживается в течение 10 минут, после чего с помощью выдавливающего устройства выдавить $1/3$ часть полиэтилена. Вытекший отрезок удалить. Затем поместить груз. Полиэтилен высокого давления испытывают с грузом 2,15 кг, полиэтилен низкого давления – с грузом 5 кг. При этом первую порцию полиэтилена, которая вытекает под действием груза за 2 минуты, необходимо отрезать и удалить. Последующие отрезки

полиэтилена (не менее 3-х) отобрать через равные промежутки времени в зависимости от текучести полиэтилена (см. табл. 15)

Таблица 15 – Время вытекания образцов

Индекс расплава, г/10 мин	Время вытекания, сек.
0,2-0,5	240
0,5-1	120
1-3,5	60
3,5-10	30
10-25	20

Полученные отрезки взвесить в отдельности с точностью до 1 мг и по ним вывести среднюю массу. Если разница между максимальной и минимальной массой отдельных отрезков одного образца превышает 10 % от среднего значения, то полученные значения не используют и испытание необходимо повторить на новой навеске образца. Отбрасываются также отрезки, содержащие пузырьки воздуха.

Индекс расплава полиэтилена вычисляется по формуле:

$$I = \frac{10 \cdot m}{t}$$

где m – средняя масса отрезка, г

t – промежуток времени, за который был получен отрезок образца, сек.

После проведения испытания очистить испытательный канал и сопло. Через 5 минут, когда в испытательном канале установится температура, продолжить испытания.

Литература

1. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1972. – 415 с.
2. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1985. – 605 с.

Контрольные вопросы

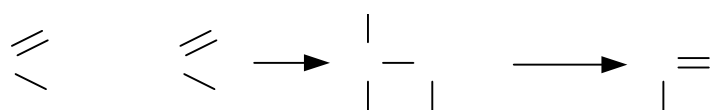
1. Физико-механические свойства полимеров.
2. Сравнительная характеристика свойств полиэтилена низкого и высокого давления.
3. Особенности аппаратурного оформления процессов получения полиэтилена. Способы регулирования температурного режима в различных типах реакторов.

Лабораторная работа № 12

ПОЛУЧЕНИЕ КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГИДА АЛЬДОЛИЗАЦИЕЙ УКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА

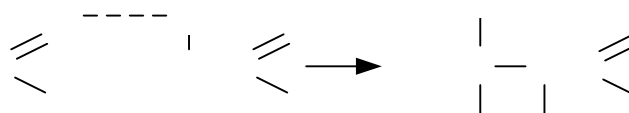
Теоретические основы

Соединения, содержащие карбонильную группу (альдегиды, кетоны и сложные эфиры), в слабощелочной среде реагируют с соединениями, содержащими активную метиленовую группу (группу с подвижными атомами водорода), по общей схеме:



где X=H, алкил, арил или алкоксил.

Простейшим примером реакций конденсации является образование альдоля путем конденсации двух молекул алифатического альдегида (реакция альдолизации):



Альдоль является промежуточным продуктом для получения бутандиола -1,3, кротонового альдегида и н-бутилового спирта.

В качестве основных реагентов, катализирующих реакцию альдольной конденсации, чаще всего применяют разбавленный раствор едкого натра, карбонат натрия, карбонат калия, ацетат натрия, цианистый калий и органические основания.

Цель работы: изучение реакции альдольной конденсации в жидкой фазе в присутствии щелочи как катализатора реакции, освоение метода, выделение и характеристика получаемого продукта (кротонового альдегида).

Оборудование и реактивы:

- установка для проведения альдолизации (рис. 8); баня с охлаждающей смесью (лед с солью); прибор для перегонки (колба Вюрца); делительная воронка на 25-50мл;
- уксусный альдегид 50мл; 10%-ный спиртовой раствор едкого натра (или едкого кали) 50мл; 25%-ный раствор серной кислоты.

Экспериментальная часть

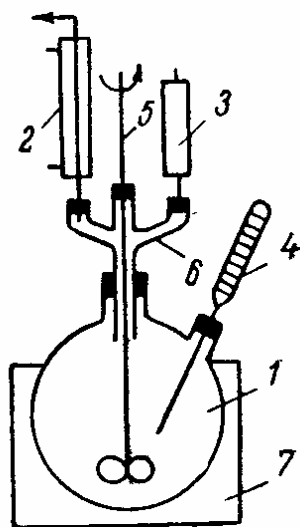


Рисунок 8 – Схема установки альдолизации альдегидов: 1 – реакционная колба; 2 – холодильник; 3 – капельная воронка; 4 – термометр; 5 – мешалка; 6 – форштос; 7 – баня

Реакция осуществляется в колбе 1 на 250 мл, снабженной термометром, обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой (рис 8). Колбу охлаждают в охлаждающей смеси в течение 15-20 мин, вносят предварительно приготовленную и охлажденную смесь 50 мл (39,0 г) ацетальдегида в 25 мл воды (2:1) и доводят температуру смеси до 0°C при перемешивании. Затем вводят 50 мл 10%-ного раствора едкого натра (или едкого кали) по каплям с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 0°C . время реакции 1,5-2 ч, после чего при перемешивании доводят температуру до комнатной, выдерживают еще 10 мин и через ту же капельную воронку при охлаждении и перемешивании вводят по каплям рассчитанное количество серной кислоты до pH=2-3 по лакмусовой бумажке.

Реакционный продукт охлаждают, переводят в охлажденную колбу Вюрца и перегоняют на водяной бане. При перегонке вначале удаляется непрореагировавший ацетальдегид (приемник с ацетальдегидам охлаждают ледяной водой). После удаления ацетальдегида начинает перегоняться азеотроп кротонового альдегида с водой. Кротоновый альдегид отделяют от воды в делительной воронке (желательно с делениями) и измеряют его количество. Определяют массу кротонового альдегида с учетом растворимости в нем воды (в 100 мл кротонового альдегида растворяется 18г воды

при 20°C), выход на взятый ацетальдегид, массу непрореагировавшего ацетальдегида и составляют отчет. В некоторых случаях определяют чистоту кротонового альдегида по неопределенности.

Литература

1. Абрамов В.А., Цветкова Н.Ф. Препаративная органическая химия. – М.: Химия, 1964. – 908 с.
2. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1985. – 607 с,
3. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия. 1981. – 605 с.
4. Щербина А.Э., Матусевич Л.Г. Органическая химия: реакционная способность основных классов органических соединений. – Мн.: БГТУ, 2000. – 624 с.
5. Рейхсфельд В.О., Рубан В.Л., Саратов И.Е., Королько В.В. Лабораторный практикум по технологии основного органического синтеза. – М.: Химия, 1966. – 320 с.

Контрольные вопросы

1. Написать механизм реакции получения бутанола, бутандиола -1,3 через стадию образования кротонового альдегида.
2. Привести примеры альтернативных способов получения спиртов.
3. Какие углеводороды способны вступать в реакцию альдольной конденсации?
4. Основные реагенты, катализирующие реакцию альдольной конденсации. Способы отщепления молекулы воды от альдоля.

Приложение 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА

Кислотным числом (к.ч.) называется число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных карбоновых кислот, которые содержатся в 1 грамме анализируемого вещества. Кислотное число определяют титрованием навески вещества спиртовым раствором гидроксида калия:



В две чистые сухие колбы из термостойкого стекла емкостью по 100 мл со шлифами, взвешенные на аналитических весах, помещают навески (по 0,2-0,3 г) анализируемого вещества. Взвешивание проводят на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. В колбы приливают по 15 мл этилового спирта, добавляют 3-4 капли индикатора (0,1%-ный спиртовой раствор тимолового синего) и титруют 0,1н спиртовым раствором гидроксида калия. Конец титрования определяют по изменению окраски раствора от желтой в кислой среде до голубой в щелочной. Параллельно проводят холостой опыт, титруют 15 мл этилового спирта без навески анализируемого вещества.

Кислотное число рассчитывают по формуле:

$$\text{К.ч.} = (a-b) \cdot 5,6 \cdot K/g,$$

где a – объем 0,1 н раствора КОН, пошедший на титрование анализируемого вещества, мл;

b – объем 0,1 н раствора КОН, пошедший на титрование холостой пробы, мл;

5,6 – число миллиграммов КОН в 1 мл 0,1 н раствора КОН;

K – поправка на 0,1 н раствор КОН;

g – навеска анализируемого вещества, г.

Найденное кислотное число сравнивают с кислотным числом, вычисленным для данного вещества.

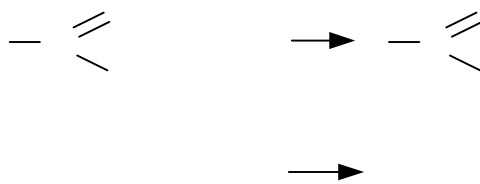
Кислотное число можно определить и по другой методике. В этом случае к навескам приливают по 5 мл ацетона и 3-4 капли индикатора (тимоловый синий) и сразу же титруют 0,1 н водным раствором гидроксида натрия. Остальные операции и вычисления выполняют так, как описано выше, только в формуле поправку K для 0,1 н раствора КОН заменяют на K для 0,1 н раствора NaOH.

Приложение 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФИРНОГО ЧИСЛА

Эфирным числом (э.ч.) называется число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для омыления эфирных групп в 1 г анализируемого вещества. Оно имеет такое же значение для характеристики сложных эфиров, какое имеет кислотное число для характеристики органических кислот.

Эфирное число определяют обратным титрованием избытка гидроксида калия раствором соляной кислоты после омыления эфиров:



Эфирное число обычно определяют в тех же пробах, что и кислотное число. При этом в колбы после определения кислотного числа приливают дополнительно по 25 мл 0,1 н водного раствора гидроксида калия, присоединяют к колбе обратные воздушные холодильники, нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 ч. После охлаждения содержимого колб щелочь, не вступившую в реакцию, титруют 0,1 н раствором соляной кислоты. Параллельно проводят титрование смеси 15 мл этилового спирта и 25 мл 0,1 н водного раствора гидроксида калия без анализируемого вещества (холостой опыт).

По данным обратного титрования рассчитывают эфирное число (э.ч.) по формуле:

$$\text{Э.ч.} = (b-a) \cdot 5,6 \cdot K/g,$$

где a – объем 0,1 н раствора HCl, пошедший на титрование анализируемого вещества, мл;

b – объем 0,1 н раствора HCl, пошедший на титрование холостой пробы, мл;

5,6 – число миллиграммов KOH, эквивалентное 1 мл 0,1 н раствора HCl;

K – поправка на 0,1 н раствор HCl;

g – навеска анализируемого вещества, г.

Эфирное число, найденное в результате анализа, сравнивают с эфирным числом, вычисленным для данного вещества.

Следует отметить, что эфирное число можно определить и из новой навески вещества по приведенной выше методике, если в анализируемом эфире нет свободных кислот. В противном случае будет найдено число омыления (ч.о.), а не эфирное число. Поэтому при определении эфирного числа из новой навески вещества во избежание ошибок навеску предварительно нейтрализуют в условиях, которые приведены для определения кислотного числа.

Приложение 3

ПОДГОТОВКА КАТИОНИТА КУ-2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАТИЧЕСКОЙ ОБМЕННОЙ ЕМКОСТИ (СОЕ) КАТИОНИТА

50 г товарного катионита помещают в делительную воронку на 200 мл, на дно которой кладут тампон из стекловаты, и из напорной склянки с нижним тубусом или из другой делительной воронки добавляют по каплям 10%-ную соляную или серную кислоту (при закрытом кране воронки с катионитом).

Когда уровень кислоты поднимается над катионитом на 20-30 мм, приоткрывают кран делительной воронки и пропускают через слой катионита в течение 8 ч кислоту со скоростью 50-60 мл/ч. Обработку кислотой прекращают, когда концентрация кислоты после прохождения слоя катионита не изменяется, что определяют титрованием. После этого аналогичным способом проводят промывку катионита дистиллированной водой до нейтральной реакции на метиловый оранжевый индикатор. По окончании промывки воду спускают из воронки, катионит выгружают из реактора, сушат на воздухе на фильтровальной бумаге, а затем в сушильном шкафу при 105-110°C до постоянной массы и пересыпают в плотно закрытую склянку. Влажный катионит также не обладает каталитической активностью. Перед использованием его определяют по NaOH статическую обменную емкость (СОЕ), являющуюся показателем качества обработки и каталитической активности.

Определяют СОЕ следующим образом.

Взвешивают в колбе около 1 г сухого катионита с точностью до 0,1 г. Затем в колбу наливают 100 мл 0,1 н раствора NaOH, плотно закрывают и оставляют стоять 10 ч, периодически взбалтывая. По истечении этого времени 25 мл раствора титруют 0,1 н раствором серной кислоты в присутствии метилового оранжевого.

Расчет ведут по формуле:

$$\text{СОЕ} = (100 \cdot K_1 - 4 \cdot b \cdot K_2) / 10,$$

где K_1 и K_2 – поправочные коэффициенты к эквивалентным концентрациям гидроксида натрия и серной кислоты;

b – количество 0,1н раствора серной кислоты, пошедшей на титрование, мл;

g – навеска сухого катионита, г.

Обычно СОЕ равна 4,8-4,9. СОЕ можно определять и для воздушно-сухого катионита, но для этого нужно знать его влажность, которую определяют, высушивая небольшое количество (1,5-2 г) катионита в бюксе в сушильном шкафу. Для определения СОЕ навеску увеличивают пропор-

ционально влажности, чтобы в расчете на сухое вещество она составляла приблизительно 1 г.

Литература

1. Белов П.С., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Практикум по нефтехимическому синтезу: Учеб. Пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1987. – 240 с.