

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА «ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
И ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ»

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ МОНОМЕРОВ

Часть II

Методические указания к лабораторным работам



Волгоград
2014

УДК 547 (075)+ 678(075)

Рецензент

канд. хим. наук доцент *Т. В. Хохлова*

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Лабораторный практикум по химии и технологии мономеров.
Ч. II : метод. указания / сост. Т. П. Алейникова, И. А. Хардина;
ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – 28 с.

В методических указаниях описаны лабораторные работы по химии и технологии органических производств.

Предназначены для студентов, обучающихся по направлению магистерской подготовки 240100.68 «Химическая технология» по программе «Химическая технология полимерных материалов» (с подготовкой к производственно-технологической деятельности) и специальности 240501.65 «Химическая технология высокомолекулярных соединений» с инженерной подготовкой.

© Волгоградский государственный
технический университет, 2014

© Т. П. Алейникова, И. А. Хардина, 2014

Учебное издание

Составители

Тамара Петровна **Алейникова**
Ирина Александровна **Хардина**

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ МОНОМЕРОВ

Часть II

Методические указания к лабораторным работам

Темплан 2014 г. (учебно-методическая литература). Поз. № 16
Подписано в печать 28.04.2014 г. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.

Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,63.

Тираж 10 экз. Заказ .

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолгГТУ
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 7.

ВВЕДЕНИЕ

Во второй части лабораторного практикума приведены методики лабораторных работ по синтезу олефинов, ацетальдегида и амилацета в условиях гетерогенного и гомогенного катализа и их количественному определению. Данный практикум преследует ту же цель, что и часть I: закрепление теоретических знаний студентов и приобретение практических навыков проведения экспериментальных исследований химических процессов.

Каждая лабораторная работа начинается с указания цели, задач, поставленных перед студентами, и краткого теоретического введения. Кроме того, даны описания методик синтеза и анализа получаемых продуктов и схемы лабораторных установок, используемых в работах.

Приведены сведения, необходимые для безопасного и успешного выполнения лабораторных работ. При выполнении работ студент должен вести журнал, в который следует подробно записывать ход эксперимента и полученные результаты, на основании которых проводятся расчеты выходов продуктов и материальных балансов процессов.

Лабораторная работа № 1

СИНТЕЗ ОЛЕФИНОВ

Цель работы: изучение технологических основ получения олефинов парофазной дегидратацией спиртов в присутствии оксида алюминия.

Задачи:

- анализ физико-химических превращений, включая побочные реакции;
- подготовка и проведение эксперимента;
- определение состава газовой смеси;
- проведение расчетов по полученным экспериментальным данным и составление материального баланса процесса.

Студент должен:

– знать теоретические основы гетерогенного каталитического процесса получения олефинов; влияние технологических параметров на его эффективность;

– овладеть навыками проведения эксперимента и количественного анализа состава газовой смеси.

Промышленные методы синтеза олефинов

Олефины являются мономерами для получения полиолефинов, которые занимают доминирующее положение в структуре производства и потребления пластических масс. Первое место по объему производства занимает полиэтилен низкой плотности, применяемый для изготовления упаковочных материалов, тары, труб, композиционных и конструкционных материалов и т. д. Второе место принадлежит полиэтилену высокой и средней плотности, используемому для изготовления крупногабаритных изделий, труб, емкостей, пленок, волокон, электроизоляционных материалов и т. д. Третье место по объему производства занимает полипропилен. Из него изготавливают литьевые конструкционные детали, используемые, в основном, в автомобилестроении, в производстве бытовых приборов, упаковки, волокон, канатов и т. д. Этилен и пропилен используют в синтезе каучуков.

Этилен является исходным сырьем для получения более 200 органических соединений, важнейшими из которых являются хлористый этил, дихлорэтан-1,2, этиленхлоргидрин, окись этилена, этанол, диоксан, (ди)этиленгликоль, этиламин, (ди)этаноламин и т. д. Пропилен служит исходным сырьем для получения изопропилбензола, изопропанола, ацетона, фенола, глицерина и других ценных продуктов.

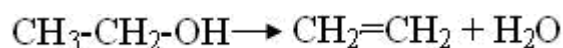
Этилен – бесцветный газ, обладающий слабым запахом, образует с воздухом взрывчатые смеси, при температурах выше 350 °С частично разлагается с образованием метана, ацетилена, водорода. Растворимость эти-

лена в воде и спирте соответственно 25,6 и 359 мл в 100 мл при 0 °С, растворим в эфире. Температура самовоспламенения 546 °С. Взрывоопасная концентрация в смеси с воздухом 3–34 об. %. Температура вспышки минус 136,1 °С. ПДК 50 мг/м³.

Пропилен – бесцветный, горючий газ с наркотическим действием, более сильным, чем у этилена. Растворимость пропилена в воде – 44,6 мл в 100 мл при 20 °С, растворим в спирте, эфире. Температура самовоспламенения на воздухе 410 °С, температура вспышки минус 107,8 °С. Концентрационные пределы взрываемости в воздухе 2–10,3 об.%. ПДК 30 мг/м³.

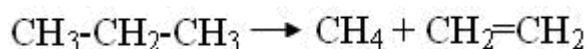
Этилен может быть получен:

– дегидратацией этанола в жидкой фазе при 160–220 °С в присутствии кислотных катализаторов (серная или фосфорная кислота, ароматические сульфокислоты, сульфаты, фосфаты, хлорид цинка или алюминия, фосфорного и фталевого ангидридов) и в газовой фазе при 250–350 °С в присутствии оксидов алюминия и тория, пемзы, пропитанной пирофосфорной кислотой:

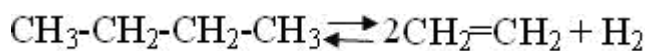


Этилен, получаемый дегидратацией этанола в присутствии оксида алюминия, содержит в качестве примесей водород, метан и бутадиен.

– термическим крекингом пропана при ~600 °С, атмосферном давлении и времени контакта 2,7 с:



– пиролизом бутана или низших насыщенных углеводородов при 800 °С и времени контакта 1 с с разбавлением исходного сырья водяным паром:



– термоокислительным пиролизом этана кислородом воздуха при 800–850 °С



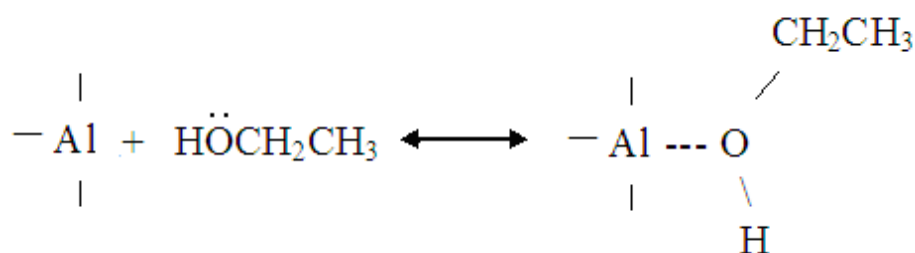
В настоящее время в промышленности используют следующие методы получения пропилена:

- из нефтезаводских и крекинг-газов;
- из продуктов синтеза Фишера–Тропша и из газов коксования;
- из углеводородов C₂–C₄ и высших углеводородов.

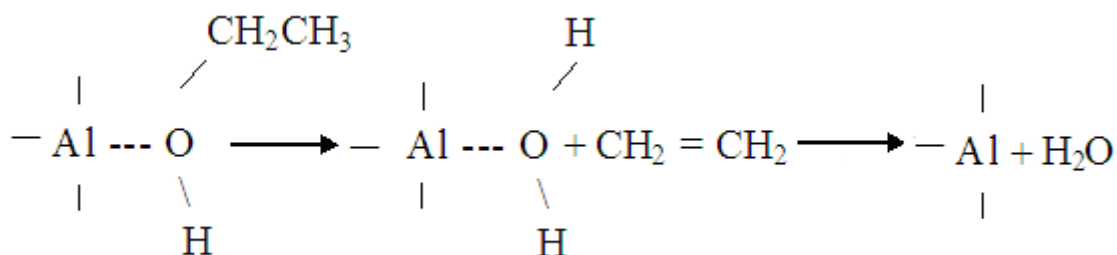
МЕХАНИЗМ ДЕГИДРАТАЦИИ СПИРТОВ НА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Дегидратация низших спиртов на оксидных катализаторах – это сложная гетерогенно-каталитическая реакция, которая протекает через ряд последовательных стадий:

- диффузия реагента из объемной фазы к внешней поверхности зерна катализатора;
- диффузия реагента к внутренней поверхности зерна катализатора;
- активированная адсорбция реагента на поверхности катализатора, при которой адсорбированные частицы химически связаны с поверхностными атомами твердого тела:



- химическое превращение на поверхности катализатора:



- десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора;
- диффузия продуктов реакции с внутренней поверхности зерна катализатора к внешней поверхности;
- диффузия продуктов с внешней поверхности зерна катализатора.

Реактивы и оборудование

Реактивы:

этанол, 95 %-й, т. кип. 78,3 °С, d_4^{20} 0,789

изопропанол, т. кип. 82,4 °С, d_4^{20} 0,785

н-пропанол, т. кип. 97,2 °С, d_4^{20} 0,804

Оборудование:

установка для дегидратации спиртов (рис. 1)

весы лабораторные ВК-600

устройство для сушки посуды ПЭ-2010

аквадистиллятор АДЭ-5

универсальный лабораторный регулятор температуры «УРТЛ»

аппарат Орсаг–Фишера

Проведение опыта

Перед пуском вся система продувается азотом в течение 10 минут, для чего с испарителя 2 снимается соединительная трубка, через которую пропускают инертный газ. Азот проходит всю систему и выпускается в атмосферу с помощью трехходового крана 11, расположенного около манометра 10. Газометр 9 во время продувки отключен от установки и полностью залит рассолом. Заливка газометра осуществляется предварительно через воронку с сифоном и пробкой.

Спирт или смесь спиртов в количестве 30 мл с помощью дозатора 8 поступает в испаритель 2, где нагревается до температуры 130–140 °С. Перегретые пары спирта подаются в предварительно нагретый до температуры реакции кварцевый реактор 3, снабженный термопарой и заполненный гранулированным оксидом алюминия. Температура реакции 350–400 °С.

Дальнейшее повышение температуры не рекомендуется в связи с увеличением выхода побочных продуктов (эфир, альдегиды, высшие спирты) и ухудшением, вследствие этого, качества получаемого олефина.

Олефин и побочные продукты охлаждаются водой в холодильнике 7, сконденсировавшийся непрореагировавший спирт и жидкие побочные продукты реакции поступают в предварительно взвешенный сборник 5, а олефин – в газометр 9. Между сборником жидких продуктов 5 и газометром 9 установлен маностат 10, представляющий собой гидравлический затвор, обеспечивающий постоянство давления в установке.

Скорость заполнения газометра олефином может регулироваться в широких пределах за счет увеличения или уменьшения спуска рассола с помощью нижнего крана газометра.

Перед отключением обогрева установка должна быть продута азотом для удаления остаточных газов и предотвращения образования вакуума, приводящего к подосу воздуха и возникновению в связи с этим взрывоопасности в системе.

По окончании синтеза взвешивают сборник жидких продуктов 5 и измеряют объем вытесненного газом рассола из газометра.

Газовая смесь анализируется с помощью аппарата Орса-Фишера (рис. 1). По полученным данным составляют материальный баланс процесса (табл. 1) и рассчитывают выход олефина.

Таблица 1

Материальный баланс процесса получения олефина

Приход					Расход				
№	Компонент	г	моль	мл	№	Компонент	г	моль	мл
1	Спирт в дозаторе, в т. ч.: спирт примеси				1	Жидкие продукты в приемнике			
					2	Количество газа в газометре, в т. ч.: олефин			
					3	Потери			
Всего:					Всего:				

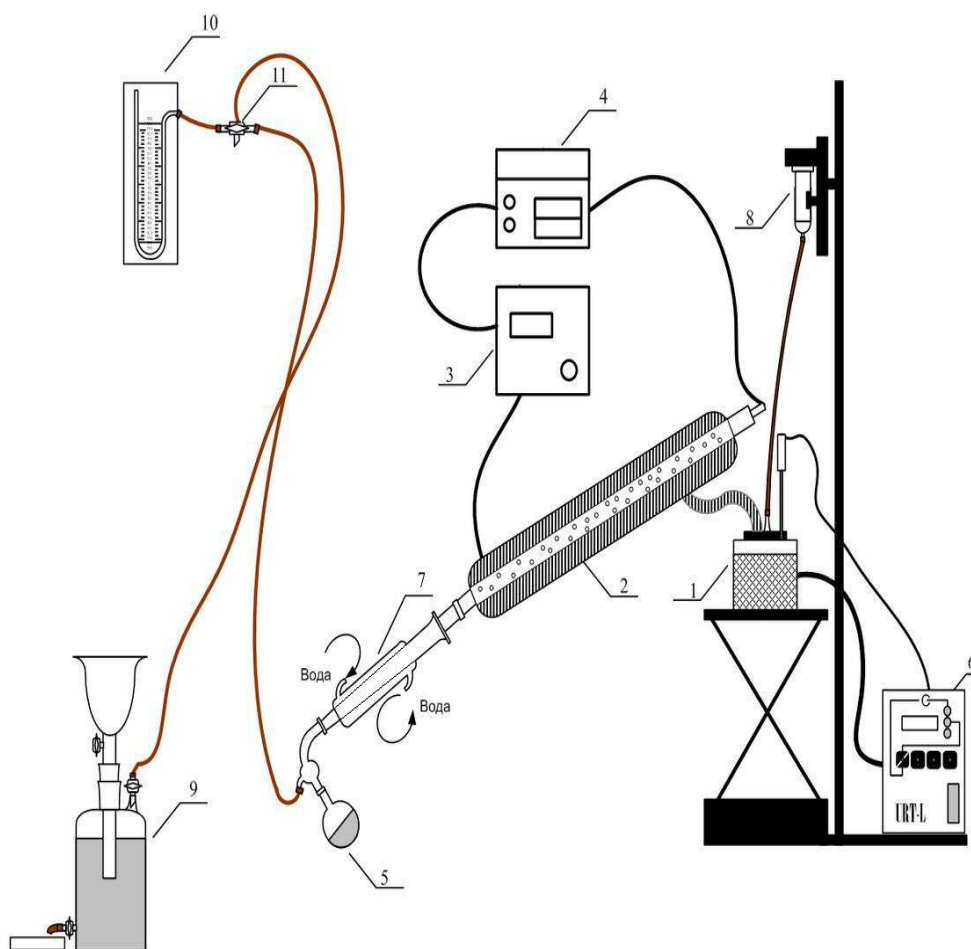


Рис. 1. Установка синтеза олефинов:

1 – испаритель спирта; 2 – кварцевый реактор; 3 – потенциометр; 4 – ЛАТР;
 5 – сборник жидких продуктов; 6 – УРТЛ; 7 – холодильник; 8 – дозатор; 9 – газометр,
 10 – маностат, 11 – трехходовой кран

Анализ олефинов с помощью аппарата Орсат–Фишера

Аппарат Орсат–Фишера (рис. 2) предназначен для определения состава полученных газов. Поглотительными жидкостями служат серная кислота различных концентраций (50 %-я – для изобутилена, 70 %-я – для пропилена, 96 %-я – для этилена) и бромная вода.

Описание газоанализатора – аппарата Орсат–Фишера

Аппарат Орсат–Фишера состоит из измерительной бюретки 2, на которой через каждые 0,2 мл нанесены деления от 0 до 100 мл, и поглоти-

тельных пипеток 4, 4а и б, ба, закрепленных на деревянном штативе. Бюретка 2 служит для измерения объема исследуемого газа. Для избежания колебаний температуры при проведении анализа бюретка помещена в стеклянный кожух. Нижний конец бюретки соединен резиновой трубкой с уравнивающей склянкой 1, заполненной насыщенным раствором поваренной соли. Верхняя часть бюретки соединена посредством стеклянной гребенки с поглотительными пипетками. Гребенка имеет три отвода с трехходовыми кранами 3, 5, 7. Краны 3, 5 соединены с поглотительными пипетками 4, 4а и б, ба, заполненными серной кислотой и бромной водой соответственно. Поглотительная пипетка представляет собой два сообщающихся сосуда. В один из них поступает анализируемый газ, а в другой выдавливается газом поглотительная жидкость. Для увеличения поверхности поглощения сосуда 4а и ба поглотительных пипеток заполнены стеклянными трубочками. Конец сосуда 4 поглотительной пипетки с серной кислотой открыт, а конец сосуда б поглотительной пипетки с бромной водой присоединен к предохранительной трубке 8 со щелочью для поглощения паров брома.

Проведение анализа

Перед проведением анализа необходимо удалить воздух из аппарата. Для этого анализируемый газ из газометра пропускают через стеклянную гребенку в измерительную бюретку 2, открыв кран 7 и постепенно опуская уравнивающую склянку 1. При этом краны 3, 5 закрыты относительно поглотительных пипеток и открыты к линии гребенки. Набрав газ в бюретку, закрывают кран 7 относительно газометра и открывают его для сообщения гребенки с атмосферой. Поднимая уравнивающую склянку 1, вытесняют газ из бюретки. Эту операцию повторяют 3–4 раза и только после этого проводят анализ газа.

Для этого набирают газ из газометра в измерительную бюретку, как описано выше, в количестве 100 мл по шкале, закрывают кран 7 относи-

тельно газометра и атмосферы, открывают кран 3 на поглотительную пипетку 4, 4а, заполненную раствором серной кислоты, одновременно поднимая уравнительную склянку. Затем, опуская ее, переводят газ из пипетки в бюретку. При этом необходимо следить, чтобы растворы в пипетке и бюретке не поднимались выше меток. Повторяют эту операцию 5–6 раз для лучшего поглощения анализируемого газа и установления постоянного объема оставшегося газа в бюретке. После этого раствор кислоты в пипетке доводят до метки, закрывают кран 3 и измеряют объем непоглощенного газа в измерительной бюретке. Затем, открыв кран 5, проводят аналогичные операции в пипетке 6, 6а с бромной водой.

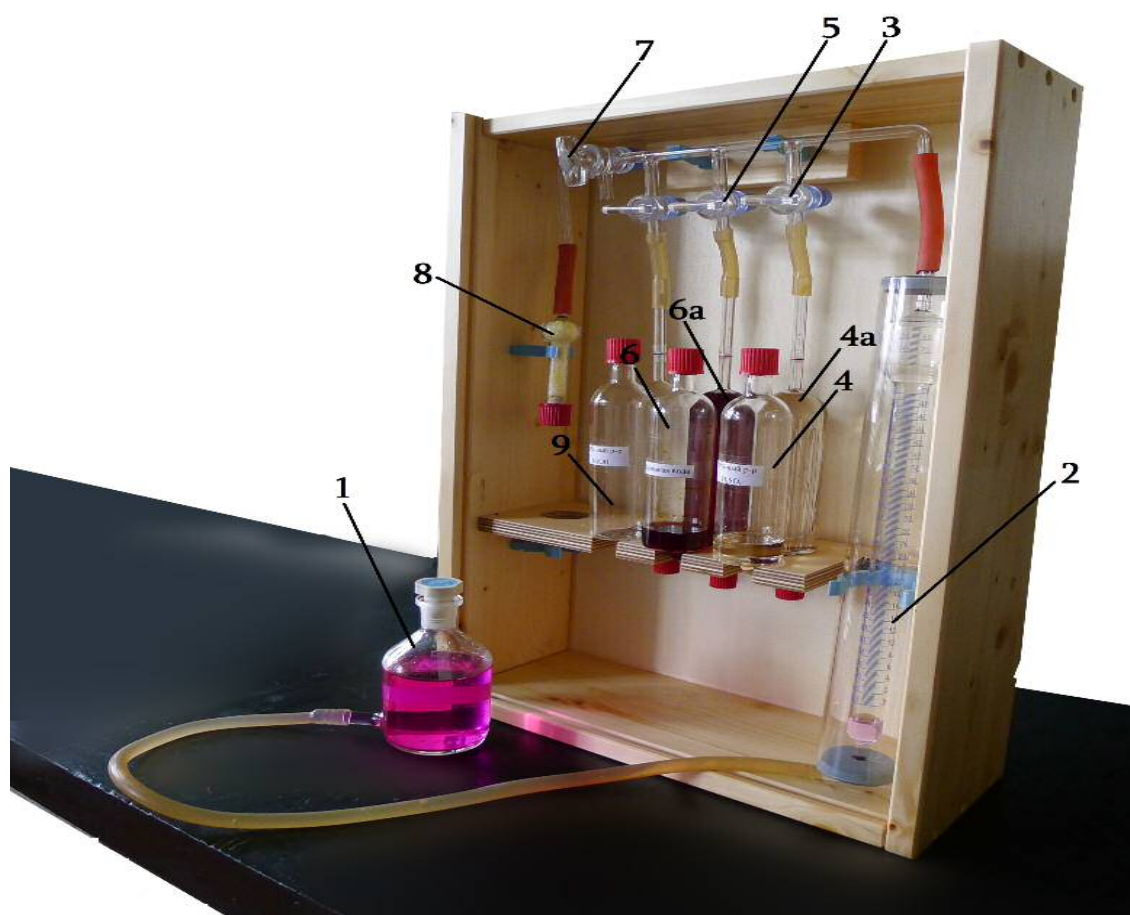


Рис. 2. Схема аппарата Орсат–Фишера:

1 – уравнительная склянка; 2 – измерительная бюретка; 3, 5, 7 – трехходовые краны; 4, 4а – поглотительная пипетка с серной кислотой; 6, 6а – поглотительная пипетка с бромной водой; 8 – трубка со щелочью, 9 – запасная пипетка

Меры безопасности при выполнении работы

Этилен и пропилен являются пожаро- и взрывоопасными газами. Работа с ними должна выполняться в вытяжном шкафу с опущенными створками при работающей вентиляции. Взрывоопасными являются и пары спиртов. Работа должна проводиться в условиях абсолютной герметичности системы. Перед подачей спирта в испаритель установка должна быть тщательно продута азотом. Перед выключением установки она должна быть подключена к азоту и охлаждена при его непрерывной продувке.

Контрольные вопросы

1. Сырье для производства низших олефинов.
2. Промышленные методы синтеза низших олефинов. Преимущества и недостатки.
3. Физические и химические свойства этилена и пропилена.
4. Химизм газофазной дегидратации спиртов.
5. Технология получения олефинов пиролизом углеводов.
6. Использование низших олефинов в производстве пластиков и каучуков.

Лабораторная работа № 2

СИНТЕЗ АМИЛАЦЕТАТА

Цель работы: изучение технологических основ получения сложных эфиров.

Задачи:

- анализ физико-химических превращений, включая побочные реакции;
- подготовка и проведение эксперимента;
- определение содержания сложного эфира в полученном продукте;

– проведение расчетов по полученным экспериментальным данным и составление материального баланса процесса.

Студент должен:

– знать теоретические основы гомогенного каталитического процесса получения сложных эфиров; влияние технологических параметров на его эффективность;

– овладеть навыками проведения эксперимента и количественного определения сложных эфиров.

Получение сложных эфиров

Сложные эфиры карбоновых кислот и спиртов широко применяются в качестве растворителей синтетических и природных полимеров, пластификаторов, мономеров – (мет)акрилаты, винилацетат и др., полупродуктами в синтезе органических веществ, волокон, в частности, диметиловый эфир терефталевой кислоты используется для получения лавсана.

Сложные эфиры низших карбоновых кислот – жидкости с характерным фруктовым запахом. Благодаря этому некоторые из них используются в пищевой промышленности для приготовления искусственных фруктовых эссенций.

Амилацетат – бесцветная жидкость, т. кип. 149,2 °С, плотность 0,8753 г/см³, n_D²⁰ 1,4023. Растворим в спирте, эфире, растворимость в воде – 0,18 %. Температура вспышки 43 °С, концентрационные пределы взрываемости 1,1–7,8 %. ПДК 100 мг/м³.

Сложные эфиры могут быть получены следующими способами:

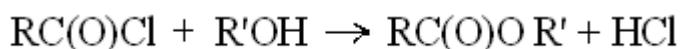
– этерификацией карбоновых кислот в присутствии кислотных катализаторов:



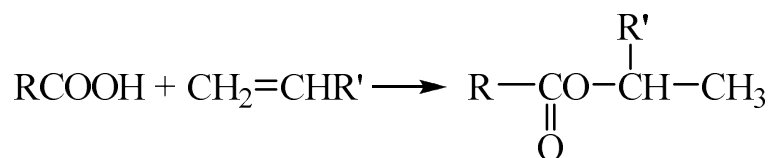
– переэтерификацией сложных эфиров спиртами в присутствии щелочей или алкоголятов щелочных металлов, при этом используемый спирт является малореакционноспособным в реакции этерификации:



– взаимодействием спиртов с галогенангидридами карбоновых кислот



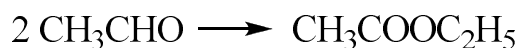
– взаимодействием карбоновых кислот с олефинами в присутствии серной кислоты, протекающее при высоком давлении:



– взаимодействием окиси углерода со спиртом и олефином в присутствии кислотного катализатора при 200–300 °С и 70,9–101,3 МПа:



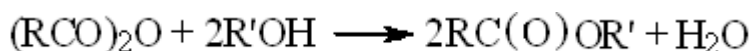
– конденсацией двух молекул альдегида по реакции Тищенко в присутствии катализатора – смеси этилата алюминия, хлорида алюминия и этилата цинка при 0 °С:



– взаимодействием кетена со спиртами в присутствии катализатора – серной кислоты:

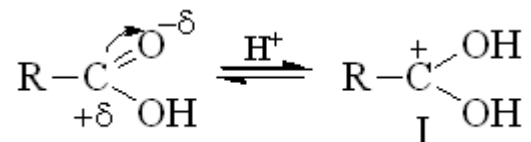


– взаимодействием малореакционноспособных спиртов с ангидридами карбоновых кислот:

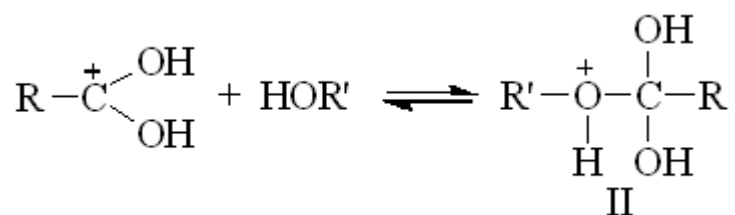


Механизм реакции этерификации карбоновых кислот спиртами

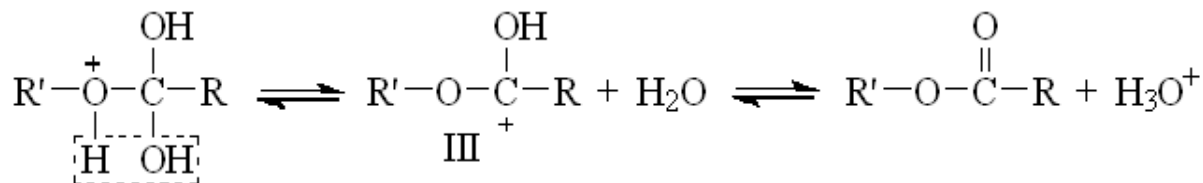
Роль катализатора в реакции этерификации играют ионы водорода. Кислород карбонильной группы кислоты присоединяет протон, образуя карбокатион I:



Карбокатион I присоединяет молекулу спирта за счет неподеленной пары электронов атома кислорода с образованием интермедиата II:



II способен обратимо распадаться с отщеплением воды и образованием карбокатиона III, при диссоциации которого образуется сложный эфир:



Реактивы и оборудование

Реактивы:

уксусная кислота ледяная, т. кип. 118 °С, d_4^{20} 1,0492

н-пентанол, т. кип. 138 °С, d_4^{20} 0,8151, n_D^{20} 1,4100

серная кислота концентрированная

5%-й водный раствор карбоната натрия

дистиллированная вода

сульфат натрия безводный

Оборудование:

установка для получения амилацетата (рис. 3)

установка для перегонки амилацетата (рис. 4)

весы лабораторные ВК-600

универсальный лабораторный регулятор температуры «УРТЛ»

устройство для сушки посуды ПЭ-2010

аквадистиллятор АДЭ-5

пипетка на 1 мл

Проведение опыта

Амилацетат получают на установке, приведенной на рис. 4. Перед началом опыта проверяют правильность сборки и герметичность всех соединений установки. В реактор 1, представляющий собой одnogорлую круглодонную колбу емкостью 100 мл, помещают 0,35 моль ледяной уксусной кислоты, 0,42 моль пентанола и прибавляют 0,5 мл концентрированной серной кислоты пипеткой на 1 мл. Затем в реактор помещают кипелки для равномерного кипения реакционной массы, соединяют его с насадкой 2 и обратным холодильником 3, подают воду в холодильник и включают обогрев реактора. Температуру обогрева 119–122 °С регулируют с помощью универсального лабораторного регулятора таким образом, чтобы реакционная масса умеренно кипела, и скорость истечения конденсата из обратного холодильника в отвод насадки составляла 1–2 капли в секунду.

В отводе насадки накапливается образующаяся в реакции вода. Конец реакции определяют по прекращению выделения воды или по объему воды, который должен быть не менее 6 мл. По окончании реакции электрообогрев выключают. Реакционную массу охлаждают, переносят в делительную воронку и промывают последовательно 5 %-м раствором карбоната натрия до нейтральной реакции (рН 7,0), затем дистиллированной водой. После каждой промывки реакционной массе дают отстояться до раз-

деления органического и водного слоев. Органический слой отделяют от водного слоя, сливают в сухую коническую колбу, сушат над безводным сульфатом натрия, фильтруют в предварительно взвешенную на технических весах круглодонную колбу 1 перегонной установки (рис. 5), определяют массу и перегоняют. Температура кипения основной фракции 148–150 °С. Определяют массы всех выделенных фракций и кубового остатка. Составляют материальный баланс опыта (табл. 2).

Определяют эфирное число основной фракции – число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для омыления эфирных групп в 1 г анализируемого вещества, обратным титрованием избытка гидроксида калия раствором соляной кислоты после омыления эфира и рассчитывают содержание амилацетата (мас. %) по формуле:

$$X = \frac{\text{Э.Ч. практ}}{\text{Э.Ч. теор.}} \cdot 100\%$$

Таблица 2

Материальный баланс получения амилацетата

Приход					Расход				
№	Компонент	г	моль	мл	№	Компонент	г	МОЛ Ь	мл
1	Уксусная кислота				1	Основная фракция, в т.ч.: амилацетат; примеси			
2	н-Пентанол				2	Вода			
					3	Промежуточные фракции			
					4	Кубовый остаток			
					5	Потери			
Всего:					Всего:				

Меры безопасности при выполнении работы

При выполнении данной лабораторной работы необходимо соблюдать меры предосторожности, работая с концентрированными кислотами - серной и уксусной. Установки для проведения опытов должны находиться в вытяжном шкафу. Все операции проводятся под тягой в резиновых перчатках.

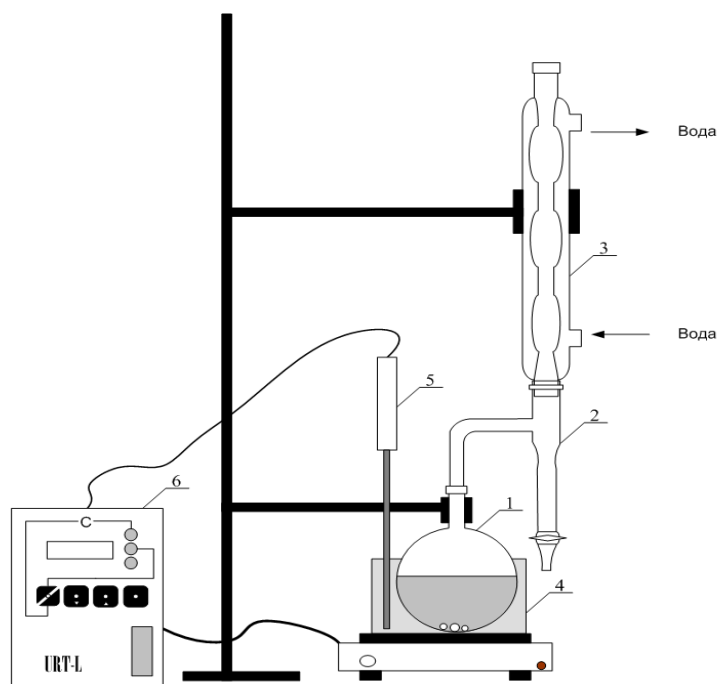


Рис. 3. Установка получения амилацетата:
1 – реактор; 2 – насадка Дина–Старка; 3 – обратный холодильник;
4 – масляная баня; 5, 6 – УРТЛ

Определение эфирного числа в основной фракции

Реактивы и оборудование:

0,1 н. спиртовой раствор КОН

0,1 н. раствор HCl

1 %-й спиртовой раствор фенолфталеина

конические термостойкие колбы со шлифами на 100 мл – 3 шт.

обратные холодильники – 3 шт.
пипетка на 25 мл
масляная баня
бюретка на 50 мл
весы аналитические Саух-220
устройство для сушки посуды ПЭ-2010
аквадистиллятор АДЭ-5

Ход анализа

В две конические колбы на 100 мл, взвешенные на аналитических весах с точностью 0,0001 г, помещают навески в количестве 0,2–0,3 г, приливают по 20 мл 0,1 н. раствора гидроксида калия. Затем присоединяют к колбам обратные холодильники и нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 часа. После охлаждения содержимого колб щелочь, не вступившую в реакцию, титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты. Параллельно проводят титрование холостой пробы (без навески анализируемого вещества). По данным обратного титрования рассчитывают эфирное число (Э.ч.) по формуле:

$$\text{Э.ч.} = \frac{(b - a) \cdot k \cdot 0,0056}{q}$$

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;

k – поправка 0,1 н. раствора HCl;

0,0056 – число граммов КОН, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора HCl;

q – навеска анализируемого вещества, г.

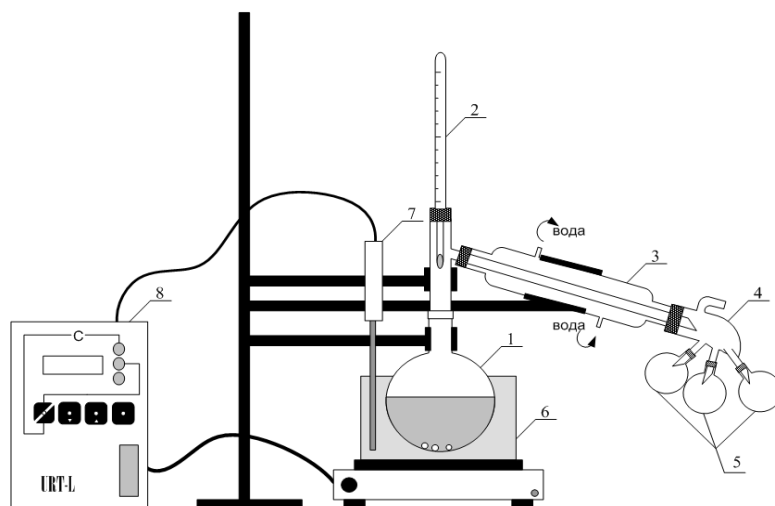


Рис. 4. Установка для перегонки амилацетата:
 1 – круглодонная колба с насадкой Вюрца; 2 – термометр со шлифом; 3 – холодильник;
 4 – «паук»; 5 – приемники; 6 – масляная баня

Контрольные вопросы

1. Методы получения сложных эфиров карбоновых кислот.
2. Методы получения эфиров неорганических кислот.
3. Физические и химические свойства сложных эфиров.
4. Механизм реакции этерификации.
5. Применение сложных эфиров. Полимерные материалы на их основе.

Лабораторная работа № 3

ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТАЛЬДЕГИДА ИЗ ЭТАНОЛА НА КАТАЛИЗАТОРЕ «СЕРЕБРО НА ПЕМЗЕ»

Цель работы: изучение технологических основ получения ацетальдегида окислением этанола на катализаторе «серебро на пемзе».

Задачи:

– анализ физико-химических превращений, включая побочные реакции;

- подготовка и проведение эксперимента;
- определение содержания альдегида в водных растворах;
- проведение расчетов по полученным экспериментальным данным и составление материального баланса процесса.

Студент должен:

- знать теоретические основы гетерогенного каталитического процесса получения альдегидов; влияние технологических параметров на его эффективность;
- овладеть навыками проведения эксперимента и количественного определения содержания альдегида в водном растворе.

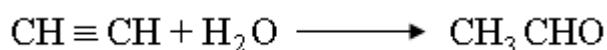
Промышленные методы синтеза ацетальдегида

Ацетальдегид является одним из важнейших многотоннажных продуктов переработки ацетилен и этилена. Ацетальдегид – исходный реагент в синтезе различных органических веществ – бутадиена, уксусной и надуксусной кислот, уксусного ангидрида, этилидендиацетата, из которого получают винилацетат, пентаэритрита, различных пиридиновых производных, циангидрина, используемого в синтезе акрилонитрила, эфиров акриловой кислоты, молочной кислоты и др., а также альдегидных олигомеров, полимеров и мочевино-ацетальдегидной смолы.

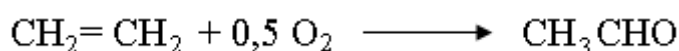
Ацетальдегид – летучая жидкость с резким, удушливым запахом, т. кип. 20,2 °С, d_4^{20} 0,783, n_D^{20} 1,3316, температура самовоспламенения 156 °С, с воздухом образует взрывчатые смеси при концентрациях 3,97–57,0 об. %.. Ацетальдегид смешивается во всех соотношениях с водой, спиртами, эфирами и др. ПДК 5 мг/м³.

Известно несколько промышленных методов получения ацетальдегида:

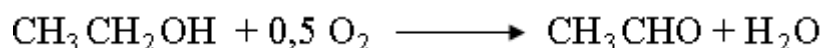
- прямая гидратация ацетилен в присутствии ртутных катализаторов, например, оксида ртути, растворенного в серной кислоте при 75–100 °С или оксидов металлов – ZnO, MgO, Al₂O₃ Fe₂O₃ и др.:



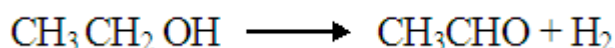
– окисление этилена в присутствии катализатора водного раствора хлорида меди с добавкой хлорида палладия при 100–120 °С и 0,3–0,7 МПа:



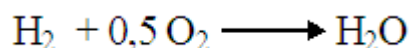
– окислительное дегидрирование этанола при 450–550 °С в присутствии в качестве катализаторов меди, серебра, осажденного на высокопористом материале, и медно-серебряных сплавов. Суммарная реакция протекает с выделением тепла, $\Delta H = -10,3$ кДж/моль:



При этом протекают последовательно две реакции – дегидрирование этанола с поглощением тепла, $\Delta H = 3,6$ кДж/моль:

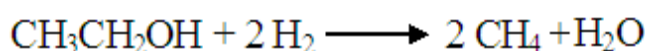
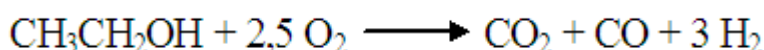


и окисление водорода кислородом с выделением тепла, $\Delta H = -13,9$ кДж/моль:



Для уменьшения теплового эффекта процесса спирт смешивают с воздухом в соотношении 1:1,1, что соответствует расходу кислорода 44 % от теоретического.

Кроме основных реакций, в условиях процесса протекают побочные реакции образования CH_4 , CO_2 и CO :



Реактивы и оборудование

Реактивы

этанол, 95 %-й, т.кип. 78,3 °С, d_4^{20} 0,789

дистиллированная вода

воздух

Оборудование

установка для получения ацетальдегида (рис. 5)

компрессор безмасляный WERTHER

стеклянный капилляр со шлифом

весы лабораторные ВК-600

аквадистиллятор АДЭ-5

устройство для сушки посуды ПЭ-20

мерный цилиндр на 100 мл

коническая колба со шлифом и пробкой на 100 мл – 2 шт.

Проведение опыта

Перед проведением опыта установку для получения ацетальдегида необходимо вывести на режим. Для этого испаритель 3 отсоединить от системы, включить термостат 4. Испаритель 3 и перегреватель 1 нагреть горячей водой с помощью термостата. Контроль температуры в испарителе и перегревателе ведётся по температуре теплоносителя в термостате. Температуру в термостате поддерживать в интервале (90 ± 1) °С. Включить электрообогрев кварцевого реактора 2. По достижении температуры 90 °С в испарителе и перегревателе и 250–300 °С в реакторе продуть систему воздухом в течение 20 мин. Измерение и регулирование температуры в реакторе осуществляется автоматически с помощью термопары, ЛАТРа и потенциометра 5. Воздух подается в систему с помощью компрессора. Давление в системе измеряют манометром 9. Воздух проходит через склянку Тищенко 6, заполненную гранулированной щелочью, промежуточные емкости 7, 8 и поступает в систему.

После того, как установка выведена на режим, в испаритель 3 помещают 40 мл этанола, в абсорбционную колонку 10 заливают 50 мл дистиллированной воды и присоединяют испаритель к системе.

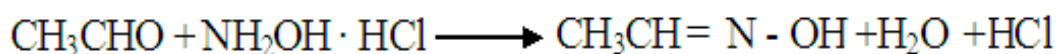
Образовавшаяся в испарителе воздушно-спиртовая смесь проходит в перегреватель 1 через огнепреградитель (медная сетка) и поступает в реактор 2, заполненный катализатором – серебром, нанесенным на пемзу.

При прохождении спирто-воздушной смеси через слой нагретого катализатора происходит превращение этанола в ацетальдегид. Образовавшийся контактный газ (ацетальдегид, пары непрореагировавшего спирта, вода, H_2 , CO_2 , O_2 , N_2) поступает в абсорбционную колонку 10, где абсорбируются ацетальдегид, этанол и вода. Процесс продолжается до полного испарения этанола в испарителе. Затем отсоединяют испаритель от системы, отключают электрообогрев реактора и перегревателя и продувают систему в течение 10 мин воздухом. Выключают компрессор.

Водный раствор ацетальдегида и этанола сливают из абсорбционной колонки в предварительно взвешенную колбу с пробкой и снова взвешивают. Водный раствор анализируют титриметрическим методом на содержание ацетальдегида, после чего рассчитывают конверсию этанола, выход ацетальдегида и составляют материальный баланс. Полученные результаты вносят в табл. 3.

Определение содержания ацетальдегида в водном растворе

Метод основан на взаимодействии ацетальдегида с солянокислым гидроксиламином по реакции:



Выделившееся при этом количество кислоты, эквивалентное количеству альдегида, определяется титриметрически.

Реактивы и оборудование:

дистиллированная вода

0,1 н. раствор солянокислого гидроксиламина

0,5 н. раствор NaOH

0,1 н. стандартный раствор HCl

0,1 % -й раствор бромфенолового синего
конические колбы на 100–150 мл со шлифами и пробками – 3 шт.
мерные цилиндры на 25–50 мл – 2 шт.
пипетки градуированные на 1 и 5 мл
весы аналитические Саух-220
аквадистиллятор АДЭ-5
автоматический титратор 870

Ход анализа

В две конические колбы, взвешенные на аналитических весах с точностью до 0,0001 г, вносят пипеткой 1 мл пробы, перемешивают и снова взвешивают с той же точностью. Затем добавляют 20 мл раствора соли гидроксилamina. Колбу с содержимым закрывают пробкой, тщательно перемешивают и выдерживают 1 час. После этого приливают 100 мл дистиллированной воды, добавляют 4–5 мл бромфенолового синего и титруют 0,5 н. раствором щелочи до перехода жёлтой окраски через зелёную в голубую. Параллельно титруется холостая проба.

Содержание ацетальдегида (вес. %) вычисляют по формуле.

$$X = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 0,022 \cdot 100}{q}$$

где a – количество 0,5 н. р-ра щелочи, затраченное на титрование пробы, мл;

b – количество 0,5 н. р-ра щелочи, затраченное на титрование холостой пробы при установлении кислотности р-ра соли гидроксилamina, мл;

k – поправка к титру 0,5 н. р-ра щелочи, определяемая титрованием 0,5 н раствора щелочи стандартным 0,1 н. раствором соляной кислоты;

0,022 – количество ацетальдегида, соответствующее 1 мл 0,5 н р-ра щелочи, г;

q – навеска анализируемой пробы, г.

Материальный баланс процесса получения ацетальдегида

Приход				Расход			
Компонент	г	моль	мл	Компонент	г	моль	мл
Этанол, в т. ч.: этанол вода				Водный раствор в т. ч.: ацетальдегид этанол вода			
Вода в абсорбционной колонке				Потери			
Всего				Всего			

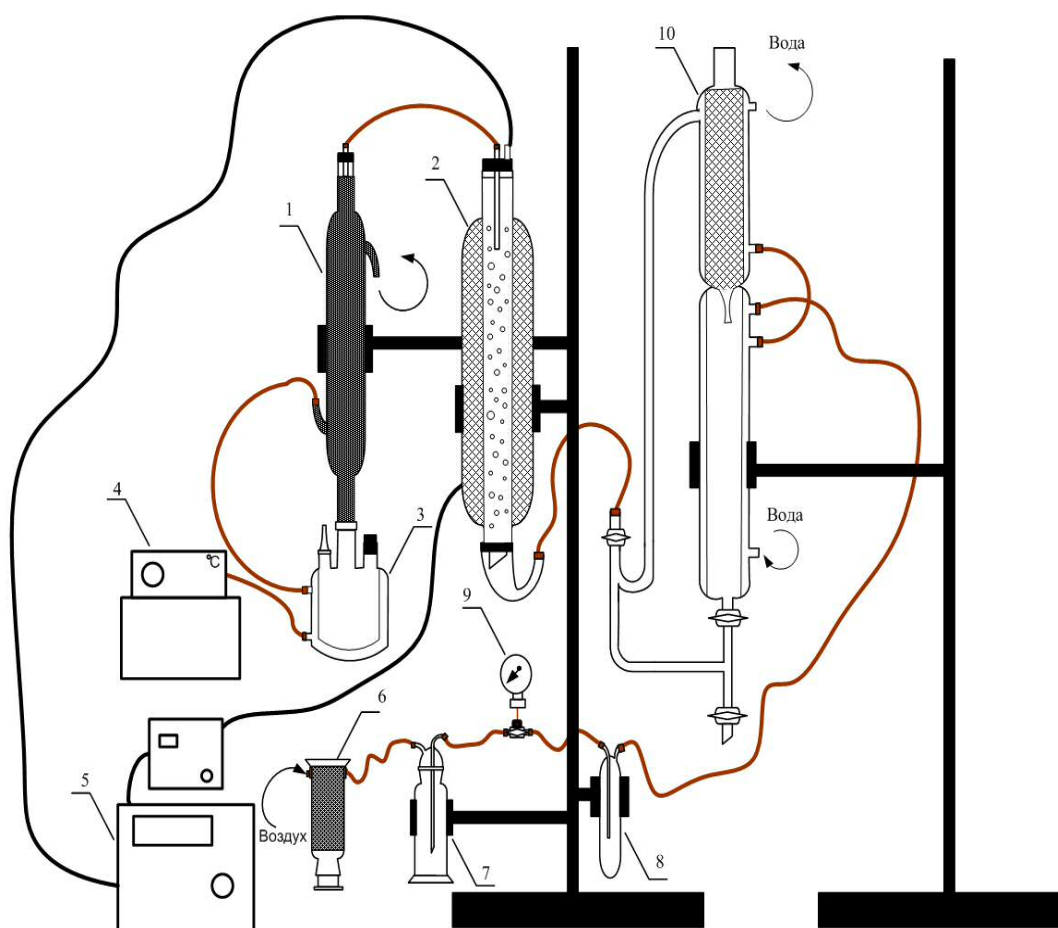


Рис. 5. Установка получения ацетальдегида

1 – перегреватель; 2 – кварцевый реактор; 3 – испаритель; 4 – термостат; 5 – ЛАТР и потенциометр; 6 – склянка Тищенко с гранулированной щелочью; 7, 8 – промежуточные емкости; 9 – манометр; 10 – абсорбционная колонка

Меры безопасности при выполнении работы

Во избежание образования взрывоопасных концентраций этанола в воздушно-спиртовой смеси необходимо **не допускать барботирования воздуха через спирт при температуре 90° С**. Ацетальдегид токсичен, раздражает слизистые оболочки глаз и верхние дыхательные пути, вызывает приступы удушья. Установка для получения ацетальдегида должна находиться в вытяжном шкафу. Запрещается одновременное проведение работ с открытым огнем.

Контрольные вопросы

1. Промышленные способы получения ацетальдегида. Преимущества и недостатки.
2. Физические и химические свойства ацетальдегида
3. Технология получения формалина окислительным дегидрированием метанола
4. Химизм окислительного дегидрирования спиртов.
5. Применение ацетальдегида в производстве синтетических смол.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. А. В. Кравцов, Е. Н. Ивашкина, Е. М. Юрьев. Теоретические основы каталитических процессов переработки нефти и газа. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 144 с.
2. О. В. Крылов. Гетерогенный катализ. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.
3. В. С. Тимофеев, Л. А. Серафимов. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Высш. шк., 2003. – 536 с.
4. Н. А. Платэ, Е. А. Сливинский. Основы химии и технологии мономеров. – М.: Наука: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2002. -696 с.
5. Ю. С. Шабаров. Органическая химия. В 2-х кн. – М.: Химия, 1994. – 848 с.
6. Н. Н. Лебедев. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1988. -592 с.
7. Н. Н. Лебедев, М. Н. Манаков, В. Ф. Швец. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1984. -376 с.
8. Г. В. Одабашян. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1982. – 238 с.
9. Ф. Андреас, К. Гребе. Химия и технология пропилена. – Л. Химия, 1973.-368 с.
10. Я. М. Паушкин, С. В. Адельсон, Т. П. Вишнякова. Технология нефтехимического синтеза в двух частях. Часть 1. Углеводородное сырье и продукты его окисления. – М.: Химия, 1973. – 448 с.
11. И. И. Юкельсон. Технология основного органического синтеза. - М.: Химия, 1968.-848 с.
12. О. Б. Литвин. Основы технологии синтеза каучуков. – М.: Химия, 1964.-648 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВЕДЕНИЕ.....	3
Лабораторная работа № 1	
СИНТЕЗ ОЛЕФИНОВ.....	3
Лабораторная работа № 2	
СИНТЕЗ АМИЛАЦЕТАТА.....	12
Лабораторная работа № 3	
ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТАЛЬДЕГИДА ИЗ ЭТАНОЛА НА КАТАЛИЗАТОРЕ «СЕРЕБРО НА ПЕМЗЕ».....	20
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	28