

*П. С. Белов
Т. П. Вишнякова
Я. М. Паушкин*

Практикум по нефти· химическому синтезу

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ

*Допущено Министерством
высшего и среднего образования
в качестве учебного пособия
для студентов
химико-технологических
специальностей нефтяных вузов*

**МОСКВА
•ХИМИЯ•
1987**

Рецензент: зав. кафедрой химии нефти и нефтехимического синтеза Уфимского нефтяного института доктор технических наук, профессор А. З. Биккулов

УДК [6.661.71 + 665.65](075.8)

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.

Второе издание (1-е изд. — 1965 г.) дополнено новыми методами получения и анализа углеводородного сырья для нефтехимического синтеза, мономеров для синтетического каучука, кислородсодержащих продуктов и полупродуктов, а также полимеров, синтетических моющих веществ и синтетических смол. Дано описание аппаратуры и методики проведения работ. Приведены программы обработки экспериментальных данных с использованием ЭВМ.

Для студентов химико-технологических специальностей нефтяных вузов.

Табл. 77. Ил. 41 Библиогр. список: 14 назв.

Б $\frac{2803010000-077}{050(01)-87}$ 77-87

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Особенности работы в лабораториях нефтехимического синтеза	6
Глава 1. Анализ нефтехимического сырья и продуктов его переработки	7
Хроматографический анализ газообразных и жидких углеводородов	7
Определение содержания двойных связей в органических соединениях	14
Определение содержания функциональных групп	20
Бромное число	20
Кислотное число	22
Эфирное число	23
Гидроксильное число	23
Определение содержания карбонильных групп	26
Определение содержания омыляемого хлора	27
Определение содержания общего хлора	28
Определение молекулярной массы полимеров	28
Криоскопический метод	31
Вискозиметрический метод	33
Глава 2. Углеводородное сырье для нефтехимического синтеза	37
Получение насыщенных углеводородов	37
Разделение фракции насыщенных углеводородов на синтетических цеолитах	37
Выделение насыщенных углеводородов нормального строения методом экстрактивной кристаллизации с мочевиной	42
Получение ненасыщенных углеводородов	48
Получение этилена и пропилена пиролизом нефтяных фракций	49
Получение изобутилена каталитической дегидратацией изобутилового спирта	57
Получение ненасыщенных углеводородов по реакции диспропорционирования	61
Получение наftenовых и ароматических углеводородов	66
Получение циклогексана гидрированием бензола	66
Получение циклогексана изомеризацией метилциклопентана	70
Получение бензола каталитическим dealкилированием толуола	74
Получение изопропилбензола алкилированием бензола пропиленом	79
Получение алкилбензолов алкилированием бензола α -олефинами и тетрамерами пропилена	86
Глава 3. Мономеры для синтетического каучука	90
Получение дивинила (бутадиена-1,3) разложением этилового спирта	90
Получение изопрена каталитическим дегидрированием изопентенов	97
Получение изопрена разложением 4,4-диметилдиоксана-1,3	101
Получение α -метилстирола, дегидрированием изопропилбензола	107
Глава 4. Кислородсодержащие продукты	113
Получение изопропилового (втор-бутилового) спирта сернокислотной гидратацией олефинов	113
Получение трет-бутилового спирта прямой гидратацией изобутилена	118
Получение трет-бутилметилового эфира из метанола и трет-бутилового спирта	121
Получение высших жирных спиртов окислением насыщенных углеводородов нормального строения	126

Получение синтетических жирных кислот окислением высших насыщенных углеводородов	132
Получение ацетальдегида окислением этилена	140
Получение циклогексеноксида эпексидированием циклогексена	148
Получение фенола и ацетона окислением изопропилбензола в гидропероксид с последующим его разложением	155
Окисление изопропилбензола	160
Разложение гидропероксида изопропилбензола	162
Получение изооктилфенола алкилированием фенола диизобутиленом на катионите КУ-2	170
Глава 5. Синтетические моющие вещества	174
Получение алкилсульфонатов сульфокислением высших насыщенных углеводородов нормального строения	176
Получение сульфонола из <i>n</i> -додecilбензола	181
Получение первичного алкилсульфата из <i>n</i> -додecilового спирта	184
Определение состава синтетических моющих средств	189
Глава 6. Углеводородные полимеры	193
Полимеризация этилена в полиэтилен	193
Получение полиэтилена на комплексных металлоорганических катализаторах	200
Получение полиэтилена на алюмохромовом катализаторе при атмосферном давлении	204
Получение полиизопрена полимеризацией изопрена на комплексных металлоорганических катализаторах	210
Получение полиизобутилена низкотемпературной полимеризацией изобутилена	214
<i>Приложение. Руководство к пользованию программами</i>	<i>219</i>
Программа 1. Обработка экспериментальных результатов лабораторной работы «Получение этилена и пропилена пиролизом нефтяных фракций»	219
Программа 2. Обработка экспериментальных результатов лабораторной работы «Получение изопропилбензола алкилированием бензола пропиленом»	222
Программа 3. Обработка экспериментальных результатов лабораторной работы «Получение α -метилстирола дегидрированием изопропилбензола»	223
Справочные таблицы	235
Рекомендательный список литературы	239

ПРЕДИСЛОВИЕ

В «Основных направлениях экономического и социального развития на 1986—1990 годы и на период до 2000 года» отмечалось, что при подготовке специалистов с высшим образованием особое внимание следует уделять внедрению эффективных методов и целевых форм обучения, электронно-вычислительной техники. В последние годы разработано и внедрено в промышленность много новых процессов, усовершенствованы экспериментальные методы и лабораторное оборудование. В связи с этим возникла необходимость в расширении номенклатуры лабораторных и студенческих научно-исследовательских работ, в разработке программ обработки экспериментальных результатов на ЭВМ.

Во второе издание практикума (первое вышло в 1965 г.) включены работы по пиролизу нефтяного сырья, получению бензола каталитическим деалкилированием толуола, циклогексана каталитическим гидрированием бензола, изопрена разложением 4,4-диметилдиоксана-1,3 и др. Большинство этих лабораторных работ были разработаны на кафедре «Технология нефтехимического синтеза» МИНГ им. И. М. Губкина.

В новом издании обновлены лабораторные работы по получению олефинов, моющих средств, полимеров, аналитические методы, расширен теоретический материал. Приведены программы обработки результатов на микро-ЭВМ «Электроника», которыми оснащены кафедры и студенческие залы ВЦ.

Авторы выражают благодарность рецензенту — профессору А. З. Биккулову за ценные замечания, а также профессору С. В. Адельсон, доцентам И. С. Паниди, С. А. Низовой, В. И. Никонову, В. М. Игнатову и А. И. Борисову, которые принимали участие в разработке лабораторных работ практикума, младшему научному сотруднику В. И. Дементьеву за разработку программ для ЭВМ и доценту Крылову И. Ф. за помощь при подготовке рукописи к изданию.

Все критические замечания авторы примут с благодарностью.

ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИЯХ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Современная химическая лаборатория немыслима без применения горючих, пожаро- и взрывоопасных и токсических веществ, высоких и низких температур, высоких давлений и глубокого вакуума, электроэнергии, агрессивных реагентов.

Незнание правил по технике безопасности равно как и нарушение их может привести к тяжелым последствиям.

К работе в химической лаборатории допускаются студенты, прошедшие инструктаж, который проводится преподавателем. Этот факт фиксируется в специальном журнале.

Получив задание на выполнение лабораторной работы, студент изучает методику проведения эксперимента и правила безопасности при его выполнении, изложенные в отдельной инструкции. Строго соблюдает условия проведения синтеза, проводит его с рекомендуемыми количествами веществ, свойства которых студент должен знать.

Сливать реактивы в отходы химических реактивов, органических растворителей запрещается, их сливают в специальные склянки. Запрещается оставлять без присмотра работающие установки, электронагревательные приборы, мешалки.

Отлучаться из лаборатории во время проведения эксперимента можно только с разрешения преподавателя.

По окончании работы студент приводит в порядок рабочее место, моет посуду.

Возникающие в ходе работы вопросы студент выясняет у старшего лаборанта или преподавателя.

По каждой работе студент оформляет записи, форма и требования к которым изложены в практикуме или в методических указаниях.

В современных лабораториях применяют закрытые электронагреватели и, как правило, не используют газовые горелки. Легколетучие растворители отгоняют с помощью водяной бани.

Вещества, в которых при хранении могут образовываться пероксиды (олефины, диены, эфиры, диоксан и др.), нельзя перегонять досуха. Содержание пероксидов в продуктах определяют по известной методике. Разрушить образовавшиеся пероксиды можно нагреванием с гидроксидом калия.

В случае разлива металлоорганических соединений может произойти возгорание. Для тушения пожара в этом случае используют сухой песок или асбестовое одеяло. Возгорание других веществ можно тушить водой, углекислотными огнетушителями. Местонахождение средств пожаротушения указывается студентам во время инструктажа.

При несчастных случаях пострадавшему оказывается доврачебная помощь, вызывают врача или направляют пострадавшего в медпункт. В лаборатории должна находиться аптечка с набором средств для оказания доврачебной помощи.

АНАЛИЗ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГАЗООБРАЗНЫХ И ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Физико-химическая сущность любого хроматографического метода анализа газовых смесей состоит в селективной сорбции компонентов смеси твердыми или жидкими поглотителями с последующей их раздельной десорбцией при помощи инертного к данному сорбенту газа-носителя.

Хроматографические методы анализа широко используются в лабораториях научно-исследовательских институтов и нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов для определения содержания различных углеводородных и неуглеводородных компонентов нефти и нефтепродуктов.

Существует несколько разновидностей хроматографического анализа, но все они основаны на принципе распределения компонентов анализируемой смеси между двумя несмешивающимися фазами: неподвижной и подвижной. Различают два основных вида хроматографии: газовую, если подвижная фаза — газ, и жидкостную, если подвижная фаза — жидкость.

Для анализа жидких смесей могут быть использованы оба варианта хроматографии, однако наибольшее распространение для исследования жидких смесей, кипящих до 350°C и не разлагающихся при этих температурах, получила газовая хроматография (с предварительным испарением). Для анализа высокомолекулярных веществ с температурой кипения выше 350°C используют жидкостную хроматографию.

Газовая хроматография, в свою очередь, разделяется на газоадсорбционную и газожидкостную. Газоадсорбционная хроматография, хотя и была открыта раньше газожидкостной, имеет ограниченное применение, вследствие того что она пригодна в основном только для анализа смесей малополярных низкокипящих веществ. Газожидкостную хроматографию можно использовать для анализа практически любых веществ, если эти вещества легко могут быть превращены в летучие продукты.

В газоадсорбционной хроматографии подвижной фазой является инертный газ, а неподвижной (адсорбент) — твердое тело. Адсорбент должен обладать большой удельной поверхностью, которую выражают обычно в м^2 на 1 г адсорбента. Высокой удельной поверхностью отличаются активированные угли, силикагели, оксид алюминия, цеолиты (молекулярные сита) и

пористые стекла. В качестве подвижной фазы обычно используют гелий, азот, водород, аргон, диоксид углерода.

В газожидкостной хроматографии неподвижной фазой служит нелетучая жидкость, нанесенная тонким слоем на твердый носитель. Этот вид хроматографии основан на различной растворимости компонентов газовой смеси в жидкой неподвижной фазе. Широкое применение в качестве неподвижной фазы нашли следующие соединения: высококипящие углеводороды (гексадекан, октадекан), высокомолекулярные спирты, полиэтиленгликоли различной молекулярной массы, эфиры карбоновых кислот и алифатических спиртов (фталаты, адипинаты), а также вазелиновое и силиконовые масла и др.

Твердый носитель (подкладка для жидкой фазы) должен обладать удельной поверхностью 0,1—1,5 м²/г, иметь однородный фракционный состав зерен, хорошо поглощать и прочно удерживать неподвижную жидкую фазу, быть химически инертным к компонентам смеси и механически прочным, не разлагаться при температуре опыта и не оказывать большого сопротивления потоку газа-носителя. В хроматографической практике широкое применение нашли твердые носители на основе огнеупорного кирпича и диатомовых глин.

Для проведения хроматографических анализов используют специальные приборы — хроматографы, важнейшей частью которых являются детекторы. В них сравниваются физические свойства потока газа на выходе из колонки и чистого газа-носителя (теплопроводность, теплота сгорания, плотность, изменение ионного тока и др.). Широкое применение получили детекторы по теплопроводности (катарометры) и пламенно-ионизационные детекторы. Катарометры измеряют не абсолютную теплопроводность газа, а разность в теплопроводности газа-носителя и смеси газа-носителя с анализируемым компонентом. На практике в качестве газа-носителя часто применяют гелий, теплопроводность которого в несколько раз больше теплопроводности углеводородов и многих органических соединений. Пламенно-ионизационный детектор измеряет электропроводность, возникающую в результате ионизации молекул газа при их поступлении в детектор. Чувствительность детекторов по теплопроводности составляет 10⁻⁹ моль, а пламенно-ионизационного 10⁻¹⁵ моль.

В зависимости от характера регистрации концентраций компонентов детекторы разделяются на дифференциальные и интегральные. Сигналы дифференциальных детекторов пропорциональны мгновенным концентрациям компонентов пробы в газе-носителе, поэтому эти сигналы регистрируются на хроматограмме в виде отдельных пиков (рис. 1, а). Сигналы интегральных детекторов соответствуют суммарной концентрации компонентов пробы в газе-носителе, и поэтому эти сигналы регистрируются на хроматограмме в виде ступенчатой кривой (рис. 1, б). Дифференциальные детекторы получили более широкое распространение, чем интегральные.

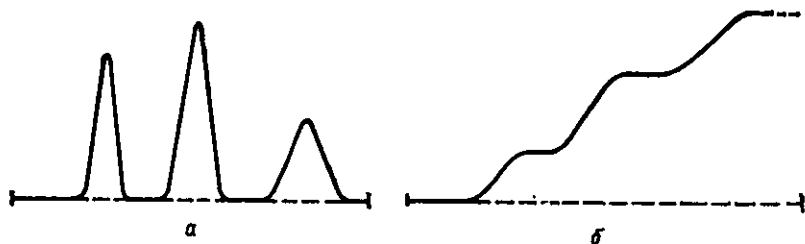


Рис. 1. Дифференциальная (а) и интегральная (б) хроматограммы.

На рис. 2 представлена типичная хроматограмма. Базовая (нулевая) линия 1 соответствует выходу из колонки газа-носителя, пик 2 — выходу несорбирующегося компонента, пик 3 — выходу четко разделившегося компонента или смеси неразделяемых компонентов. Асимметричные пики 4 отображают неравномерный выход компонентов из колонки. Наконец, на практике встречаются и накладываются друг на друга пики 5, 6, которые обусловлены близостью физико-химических свойств компонентов и неполным их разделением, а также увеличением объема хроматографируемых веществ, недостаточной инертностью газа-носителя к разделяемым веществам и сорбенту, повышенными сорбционными свойствами твердого носителя, неточностью работы детектора.

По месту расположения пиков на хроматограмме или, что то же самое, по времени выхода компонентов можно установить качественный состав анализируемой смеси, так как при одинаковых условиях разделения время и порядок выхода компонентов из колонки всегда постоянны.

Для определения количественного состава анализируемой смеси газов используют зависимость между содержанием данного компонента в смеси и геометрическими размерами соответ-

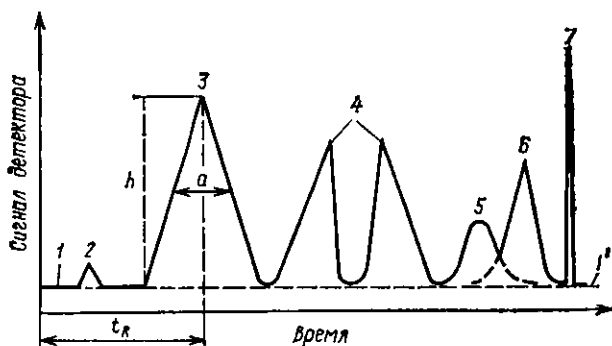


Рис. 2. Типичная хроматограмма:

1—1' — нулевая (базовая линия); 2—7 — пики; a и h — ширина и высота пика соответственно, t_R — время удержания

ствующего ему пика на хроматограмме. Чаще всего количественную оценку хроматограмм производят по площади пиков S .

Определить площади пиков можно с помощью планиметра или прямым подсчетом, путем умножения высоты пика на его ширину, измеренную на уровне половины высоты.

Измерение параметров пиков хроматограммы (см. рис. 2) осуществляют следующим образом:

для пиков 3 и 4 высоту h (в мм) измеряют от нулевой линии до максимума пика, на половине высоты пика проводят линию, параллельную базовой, и измеряют ширину пика a ;

для пиков 5 и 6 прочерчивают пунктиром линии, недостающие для полной конфигурации пиков, какую они имели бы в случае нормального разделения компонентов, затем обычным способом находят их высоту и ширину.

Измерив площадь индивидуальных пиков, относят их значение к сумме площадей всех пиков, умножают частное на 100 и таким образом находят содержание компонентов в анализируемой смеси (в %).

Площадь пика 7 измерить практически невозможно. Поэтому количественную оценку хроматограмм в случае таких пиков производят методом взвешивания диаграммной бумаги на аналитических весах, относя массу диаграммной бумаги, вырезанной по контуру пика, к массе диаграммной бумаги, соответствующей всем пикам хроматограммы.

Иногда вместо площадей пиков используют их высоту, считая, что она пропорциональна концентрации.

Наконец, для количественной оценки хроматограмм, особенно при хроматографировании смеси веществ, близких по химическому строению и свойствам, можно использовать еще один параметр — произведение высоты пика (h) на время его удержания (t_R), которое может быть определено на диаграммной бумаге по базовой линии от момента ввода пробы в колонку до времени выхода максимума пика.

Выбор того или иного параметра (S , h или ht_R) зависит от многих факторов и прежде всего от состава смеси и эффективности ее разделения на данном хроматографе.

Однако при использовании любого параметра для подсчета содержания компонентов в анализируемой смеси необходимо еще, как правило, вводить специальные коэффициенты, учитывающие чувствительность детекторов к отдельным компонентам газовой смеси. Поэтому для каждой анализируемой смеси веществ и для каждого хроматографа проводят предварительную калибровку прибора на искусственных смесях. Существует несколько способов калибровки и расчета хроматограмм: абсолютная калибровка; метод внутренней нормализации (метод нормировки) и метод внутреннего стандарта (метод метки).

Метод абсолютной калибровки заключается в построении калибровочных графиков зависимости высоты пиков, площади пиков или произведения высоты пиков на время удержания

жания от количества вещества, введенного в колонку. Полученные хроматограммы расшифровывают с помощью этих калибровочных графиков и, зная количество пробы, введенной в колонку, рассчитывают процентное содержание всех компонентов смеси.

Метод внутренней нормализации (метод нормировки) заключается в том, что для расчета концентраций компонентов анализируемой смеси используют не абсолютные значения параметров пиков, а их значения, приведенные к величинам, пропорциональным концентрациям, т. е. произведения данного параметра на калибровочный коэффициент.

Метод внутреннего стандарта (метод метки) основан на введении в анализируемую смесь точно известного количества какого-либо индивидуального вещества (стандарта). Так как чувствительность детектора к стандартному веществу может быть иной, чем к определяемому компоненту, то в данном методе необходимо учитывать соответствующие поправочные коэффициенты K_i и $K_{ст}$.

Содержание определяемого компонента [C_i , % (масс.)] рассчитывают по формуле:

$$C_i = \frac{P_i K_i}{P_{ст} K_{ст}} C_{ст},$$

где P_i и $P_{ст}$ — параметры пиков определяемого и стандартного веществ; K_i и $K_{ст}$ — поправочные коэффициенты определяемого и стандартного веществ; $C_{ст}$ — содержание стандартного вещества, % (масс.).

Метод удобен тем, что для расчета количественного содержания того или иного компонента нет необходимости замерять параметры всех пиков.

Поправочные коэффициенты находят при хроматографировании искусственных смесей строго известного состава. Определение основано на соотношении концентрации C_i компонентов в смеси и величин параметров h , S или ht_R соответствующих пиков. Очевидно, что при равной чувствительности детектора к компонентам смеси будет иметь место соотношение:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{h_1}{h_2} = \frac{S_1}{S_2} = \frac{(ht_R)_1}{(ht_R)_2} \text{ и т. д.}$$

При неодинаковой чувствительности детектора к компонентам смеси это соотношение нарушается, но может быть вновь уравнено введенным соответствующих коэффициентов. Для определения этих коэффициентов необходимо поправочный коэффициент для одного из компонентов смеси принять за единицу. Тогда коэффициенты для любого i -того компонента искусственной смеси находят по формулам:

$$K_h = \frac{h_{ст} C_i}{h_i C_{ст}}, \quad K_S = \frac{S_{ст} C_i}{S_i C_{ст}}, \quad K_{ht_R} = \frac{(ht_R)_{ст} C_i}{(ht_R)_i C_{ст}},$$

где $h_{ст}$, $S_{ст}$, $(ht_R)_{ст}$ и $C_{ст}$ относятся к компоненту, коэффициент которого принят за единицу; h_i , C_i , S_i , $(ht_R)_i$ — параметры i -того компонента искусственной смеси.

При анализе углеводородных газов чаще всего приравнивают к единице поправочный коэффициент нормального бутана.

Зная все поправочные коэффициенты, концентрацию любого компонента C_i исследуемой смеси находят по формуле:

$$C_i = \frac{K_i P_i}{\sum_{i=1}^n K_i P_i},$$

где P_i — параметр пика; K_i — поправочные коэффициенты; $\sum_{i=1}^n K_i P_i$ — сумма приведенных параметров всех пиков с учетом поправочных коэффициентов; n — число компонентов.

Хроматографический анализ газа

Анализ газа проводят в следующей последовательности:

1. Определяют содержание водорода в газе [% (об.), y_{H_2}] на колонке длиной 1 м с внутренним диаметром 4 мм, заполненной цеолитом СаХ. Температура хроматографирования $+35^\circ\text{C}$, скорость газа-носителя (азот) 2,5 л/ч. Содержание H_2 определяют по калибровочному графику (строится экспериментально для каждого прибора со стандартизацией режима хроматографирования) зависимости высоты пика (в мм) от содержания водорода в смеси (% об.).

2. Определяют содержание O_2 , N_2 , CH_4 , CO и C_2H_6 [% (об.), y''_{O_2} , y''_{N_2} , y''_{CH_4} , y''_{CO} и $y''_{C_2H_6}$] на колонке длиной 1 м с внутренним диаметром 4 мм, заполненной цеолитом СаХ, при температуре 25°C и скорости газа-носителя (гелия) 2,5 л/ч.

3. Определяют содержание $O_2 + N_2 + CH_4 + CO$, $C_2H_6 + C_2H_4$, C_3H_8 , C_3H_6 , CO_2 , C_2H_2 , углеводородов C_4 и C_5 [% (об.), $y'_{\sum O_2+N_2+CH_4+CO}$, $y'_{\sum C_2H_6+C_2H_4}$, $y'_{C_3H_8}$ и т. д.] на колонке длиной 7 м с внутренним диаметром 4 мм, заполненной диатомовым кирпичом с нанесенным на него сложным эфиром триэтиленгликоля и нормальной масляной кислоты в количестве 20 % от массы твердой фазы, при температуре 25°C и скорости газа-носителя (гелия) 3 л/ч.

Состав газа по данным хроматограммы рассчитывают по формуле:

$$y_i = \frac{S_i \cdot 100}{\sum_{i=1}^n S_i},$$

где y_i — содержание i -того компонента газа, % (об.); S_i — площадь пика i -того компонента, мм²; $\sum_{i=1}^n S_i$ — сумма площадей всех пиков, мм².

Таблица 1. Поправочные коэффициенты K

Компонент	K	Компонент	K
Кислород	2,13	Бутен-2 (транс- и цис-изо-меры)	1,00
Азот	2,02	Изопентан	0,90
Метан	2,33	Бутадиен	1,00
Оксид углерода	2,02	3-Метилбутен-1	0,94
Диоксид углерода	2,20	<i>n</i> -Пентан	0,80
Этан	1,67	Пентен-1	0,94
Этен	1,77	Пентен-2 (транс- и цис-изо-меры)	0,94
Пропан	1,30	2-Метилбутен-1	0,94
Пропен	1,37	2-Метилбутен-2	0,94
Изобутан	1,02	Изопрен	0,94
<i>n</i> -Бутан	1,00		
Бутен-1, изобутен	1,04		

Площадь пика S_i рассчитывают с учетом поправочных коэффициентов:

$$S_i = h_i a_i m_i K_i$$

где h_i — высота пика, мм; a_i — ширина пика, мм; K_i — поправочный коэффициент, учитывающий разницу в теплопроводности компонентов анализируемой смеси (берется из литературы либо определяется экспериментально); m_i — масштаб, использованный при записи данного пика.

Необходимые для расчета состава углеводородных газов поправочные коэффициенты компонентов при использовании гелия в качестве газа-носителя даны в табл. 1.

Содержание в газе углеводородных и неуглеводородных компонентов [в % (об.)] без учета содержания водорода рассчитывают по данным двух последних хроматограмм:

$$y'_{O_2} = \frac{y''_{O_2} y'_{\sum O_2 + N_2 + CH_4 + CO}}{y''_{O_2} + y''_{N_2} + y''_{CH_4} + y''_{CO}},$$

y'_{N_2} , y'_{CH_4} , y'_{CO} , $y'_{C_2H_6}$, $y'_{C_2H_4}$, $y'_{C_2H_2}$, y'_{CO_2} рассчитывают аналогично.

Содержание C_2H_4 [в % (об.)] вычисляют по формуле:

$$y'_{C_2H_4} = y'_{\sum (C_2H_6 + C_2H_4)} - y'_{C_2H_6}$$

Содержание компонентов газа [в % (об.)] с учетом содержания водорода определяют по формуле:

$$y_i = \frac{y'_i (100 - y_{H_2})}{100}.$$

Содержание компонентов [в % (масс.)] рассчитывают по формуле:

$$x_i = \frac{M_i y_i \cdot 100}{\sum M_i y_i},$$

где x_i — содержание i -того компонента, % (масс.); M_i — молекулярная масса i -того компонента; y_i — содержание i -того компонента, % (об.).

Количество в газе водорода, углеводородных компонентов, а также С в СО и С в СО₂ рассчитывают по формуле:

$$G_i = \frac{V_0 y_i M_i}{22,4 \cdot 100},$$

где G_i — количество i -того компонента газа, г; V_0 — объем газа при нормальных условиях.

Расхождения для параллельных определений содержания компонентов C_1 — C_4 не должны превышать 5 % от среднего арифметического сравниваемых результатов.

Форма записи результатов анализов и расчетов даны в работе «Получение этилена и пропилена пиролизом нефтяных фракций» (см. гл. 2).

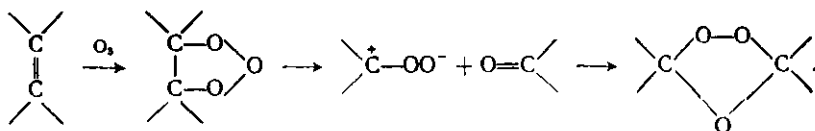
В приложении дана программа обработки экспериментальных результатов лабораторной работы «Получение этилена и пропилена пиролизом нефтяных фракций». Первая часть этой программы — расчет состава и выхода компонентов газа пиролиза — может быть использована самостоятельно для расчета состава любого углеводородного газа по данным ГЖХ.

Хроматографический анализ жидких продуктов реакции

Условия хроматографирования жидких продуктов реакции (катализата) зависят от характера содержащихся в них компонентов. Поэтому условия хроматографирования жидких продуктов, необходимые поправочные коэффициенты и форма записи результатов приводятся непосредственно в лабораторной работе, в которой требуется определение состава катализата. Расчет состава катализата по хроматограммам проводят аналогично расчету состава газа, т. е. путем измерения площадей пиков соответствующих компонентов, записанных на хроматограмме.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Современным методом определения содержания двойных связей в органических соединениях является метод озонлиза. При взаимодействии олефинов с озоном образуется неустойчивый озонид, который распадается на биполярный ион и карбонильное соединение (альдегид или кетон). Образующиеся продукты рекомбинируют с образованием устойчивого озонида:



Реакция озона с олефинами протекает практически при любой температуре от -100 до $+300^\circ\text{C}$ с высокой скоростью, образуя-

кислорода 3, состоящий из вентиля тонкой регулировки и ротаметра, поступает в озонатор 4. Образовавшаяся озонкислородная смесь поступает в реактор 5 через пористый фильтр для лучшего распределения газа. Из реактора газовая смесь поступает в измерительную проточную кювету 10. Измерения проводят в ультрафиолетовой области спектра при длине волны 254 нм, соответствующей максимуму поглощения озона. В качестве источника ультрафиолетового монохроматического света используют медицинскую лампу ВТМ-1 8. Световой поток от лампы проходит через регулирующие диафрагмы 7, 9 и попадает на фотоэлементы 6 и 11, сигнал с которых через усилитель постоянного тока 12 регистрируется потенциометром 13. Величина светового потока изменяется в зависимости от состава газового потока, это изменение регистрируется потенциометром типа КСП-4 в виде кинетических кривых поглощения озона исследуемыми продуктами.

Максимум пропускания УФ-лучей (верхний уровень), соответствующий отсутствию озона в измерительной системе, устанавливается регулируемыми диафрагмами 7 и 9 изменением ширины оптических щелей при выключенном озонаторе 4. Максимум поглощения УФ-излучения (нижний уровень), соответствующий максимальной концентрации озона C_0^r , устанавливается изменением величины высоковольтного напряжения на электродах озонатора.

Для получения озона из кислорода используется ультрафиолетовый озонатор 4. При постоянной концентрации озона на входе в реактор концентрация озона на выходе из него изменяется в ходе анализа пропорционально изменению содержания двойных связей в исследуемом соединении. Обязательным условием данного метода является поддержание постоянной концентрации озона (10^{-6} — 10^{-5} моль/л) в течение анализа.

Количественная реакция озона с анализируемым веществом осуществляется в реакторе 5 (рис. 4), который представляет собой пробирку объемом до 15 см³, выполненную из тугоплавкого стекла. В дне реактора для лучшего перемешивания жидкой фазы впаяна пористая стеклянная пластинка 2. Для обеспечения постоянного объема растворителя, а также с целью уменьшения нерабочего объема газовой фазы над растворителем примерно на $\frac{8}{10}$ высоты реактора впаяна сливная трубка. Озонкислородная смесь подается в реактор через пористую пластинку. На выходе из реактора имеется ловушка 1, предназначенная для улавливания паров растворителя, унесенных выходящим газовым потоком. В качестве растворителей используют соединения, не содержащие двойных связей, — хлороформ, четыреххлористый углерод, *n*-гептан, *n*-декан и др., предварительно подвергнутые специальной очистке.

Большинство полимеров, особенно полиолефинов и сополимеров на их основе, как правило, либо плохо растворимы, либо

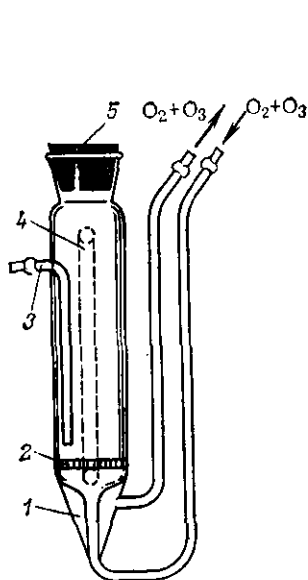


Рис. 4. Реактор для определения содержания двойных связей в органических соединениях в среде растворителя:

1 — ловушка для конденсации паров растворителя; 2 — пористая пластинка; 3 — сливная трубка для поддержания постоянного уровня; 4 — трубка для выхода газовой смеси из реактора; 5 — пробка с резиновой прокладкой

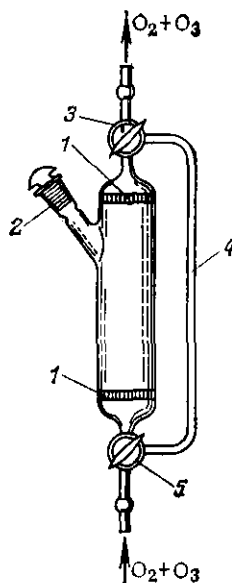


Рис. 5. Реактор для определения содержания двойных связей в твердых веществах (порошках):

1 — пористая пластинка; 2 — тубус для загрузки порошка исследуемого вещества; 3, 5 — трехходовые краны; 4 — обводная линия

вообще не растворяются в органических растворителях. Для определения содержания двойных связей в таких полимерах используют специальные реакторы (рис. 5), и анализ проводят с порошками полимеров.

Содержание двойных связей рассчитывают, используя калибровочный график зависимости площади озонограммы от содержания двойных связей в эталонном соединении или метод «эталон-проба».

Последний метод предпочтительнее из-за возможной нестабильной работы прибора вследствие изменения напряжения и условий окружающей среды. Прибор АДС снабжен интегратором, который производит подсчет площади озонограмм.

В качестве эталона чаще всего используют 1,2-дифенилэтилен (стильбен) сцинтилляционный, обладающий хорошей растворимостью в органических растворителях.

Ошибка в точности определения содержания двойных связей на приборе АДС для индивидуальных и олигомерных соединений составляет $\approx 1\%$, для высокомолекулярных — 2—10%; продолжительность анализа 10 мин.

Проведение опыта

Реактивы

Растворитель (специально очищенный) — четыреххлористый углерод или *n*-гептан

Эталонное соединение — 1,2-дифенилэтилен (стильбен) сцинтилляционный

Исследуемое соединение

Определение содержания двойных связей в растворимых мономерных и олигомерных соединениях

В реактор (см. рис. 4), заполненный растворителем, с помощью шприца емкостью 2 мл через резиновую пробку 5 вводят раствор анализируемого соединения (0,1—1,0 мл). В газовой смеси ($O_2 + O_3$), барботирующей через раствор пробы, происходит уменьшение концентрации озона в результате его расхода на разрушение двойных связей, соответственно изменяется и поглощение УФ-излучения в измерительной кювете. При этом, в результате изменения сигнала на входе усилителя постоянного тока, автоматический потенциометр фиксирует изменение напряжения от минимального до максимального значения, соответствующего полному исчезновению двойных связей. Концентрация озона на выходе из реактора C_t^r будет увеличиваться, стремясь к исходному уровню (C_0^r).

Характер кинетических кривых поглощения озона (озонограмм) зависит от природы анализируемого соединения и его реакционной способности по отношению к озону (рис. 6). Площадь озонограммы пропорциональна количеству озона, затраченному на химическую реакцию с двойной связью, т. е. пропорциональна содержанию двойных связей в пробе. Концентрация озона и содержание двойных связей должны быть одного порядка, в противном случае при недостатке озона существенно увеличивается время анализа, а при избытке озона возможен его пропуск, что дает ошибки в расчетах. Содержание двойных связей в растворимых соединениях (Д) рассчитывают по формуле:

$$D = \frac{C_{эт} V_{эт} S_{ис} V_p}{S_{эт} V_{ис} E},$$

где D — содержание двойных связей в 1 г исследуемого соединения, моль дв. св./г; $C_{эт}$ — концентрация раствора эталона, моль дв. св./мл, $S_{эт}$ и $S_{ис}$ — площади озонограмм эталонного и исследуемого растворов соответственно, мм²;

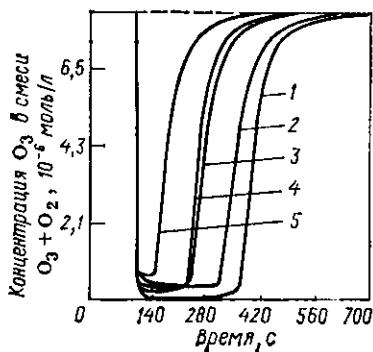


Рис. 6. Озонограммы различных ненасыщенных соединений:

1 — циклогексен; 2 — 1,2-дифенилэтилен (стильбен); 3 — метилолеат; 4 — децен-1; 5 — н-октен-1

$V_{эт}$ и $V_{ис}$ — объемы проб эталона и исследуемого соединения, мл; g — навеска исследуемого соединения, г; V_p — объем растворителя, пошедший на приготовление раствора исследуемого соединения, мл.

Иодное число, зная содержание двойных связей D , определяют по формуле:

$$и. ч = 100 \cdot 254 D \text{ (г } I_2/100 \text{ г)}.$$

Определение содержания двойных связей в твердых полимерах

Изменением высоковольтного напряжения на электродах озонатора 4 (см. рис. 3) устанавливают исходную концентрацию озона в газовой смеси (C_0^i). В реактор для анализа твердых веществ (см. рис. 5) помещают тонко измельченную навеску исследуемого полимера, взвешенную с точностью до 0,0002 г. После герметизации реактора в него подают озонкислородную смесь для проведения озонирования. По окончании реакции (о чем судят по достижении исходной концентрации озона на выходе из реактора) с помощью кранов газовую смесь вновь направляют по обводной линии. Непрореагировавший озон удаляют из реактора потоком кислорода (при выключенном генераторе озона). Затем озонкислородную смесь вновь направляют в реактор и на диаграммной ленте записывают кинетическую кривую заполнения озоном пор и пространства между частицами порошка образца (озонограмму холостого измерения).

Содержание двойных связей в твердых полимерах рассчитывают по формуле:

$$D = \frac{C_{эт} V_{эт} (S_{ис} - S_{хол})}{S_{эт} g},$$

где $S_{хол}$ — площадь озонограммы холостого измерения, мм²; g — навеска полимера, г.

Пример обработки экспериментальных результатов

Определение содержания двойных связей в дивинильном каучуке СКД с молекулярной массой 9000

1. Условия и результаты наблюдений.

Навеска СКД, г	0,0072
Объем растворителя (CCl ₄), мл	10,0
Объем вводимого раствора СКД, мл	0,1
Площадь озонограммы исследуемого вещества (по интегратору), мм ²	$1345 \cdot 10^2$
Содержание двойных связей в эталонном веществе (стильбене), моль дв. св./мл	$0,99 \cdot 10^{-5}$
Объем вводимого раствора эталонного вещества, мл	0,1
Площадь озонограммы эталонного вещества, мм ²	$1070 \cdot 10^2$
Теоретическая молекулярная масса звена каучука СКД — (C ₄ H ₆) —	54

2. Рассчитываем содержание двойных связей (в моль дв.св./г) в образце дивинильного каучука СКД:

$$D = \frac{C_{\text{эт}} V_{\text{эт}} S_{\text{ис}} V_p}{S_{\text{эт}} V_{\text{ис}} g} = \frac{0,99 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 \cdot 1345 \cdot 10^2 \cdot 10}{1070 \cdot 10^2 \cdot 0,1 \cdot 0,0072} = 1,71 \cdot 10^{-2}.$$

3. Рассчитываем молекулярную массу звена СКД, содержащего одну двойную связь:

$$M'_{\text{зв}} = 1/D = 1/1,71 \cdot 10^{-2} = 58,5.$$

Вычисляем ошибку определения $M'_{\text{зв}}$:

$$\frac{M'_{\text{зв}} - M_{\text{зв}}}{M_{\text{зв}}} 100 = \frac{58,5 - 54}{54} 100 = 8,3\%.$$

4. Рассчитываем иодное число звена СКД:

$$\text{и. ч.} = 100 \cdot 254 D = 434 \text{ г } I_2/100 \text{ г.}$$

Учитывая ошибку в точности определения $M'_{\text{зв}}$, вычисляем теоретическое и. ч.:

$$\text{и. ч.} = 434 \cdot 1,083 = 470 \text{ г } I_2/100 \text{ г.}$$

Вычисленное значение иодного числа звена СКД соответствует действительному.

5. Рассчитываем количество поглощенного при анализе озона:

$$G_{O_3} = \frac{C_{\text{эт}} V_{\text{эт}} S_{\text{ис}}}{S_{\text{эт}}} = \frac{0,99 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 \cdot 1345 \cdot 10^2}{1070 \cdot 10^2} = 1,245 \cdot 10^{-6} \text{ моль.}$$

6. Вычисляем количество моль-звеньев введенного в реакцию СКД:

$$G' = \frac{g V_{\text{ис}}}{V_p M_{\text{зв}}} = \frac{0,0072 \cdot 0,1}{10 \cdot 54} = 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ моль-зв.}$$

7. Рассчитываем содержание двойных связей в звене СКД:

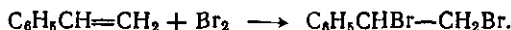
$$D' = \frac{G_{O_3}}{G'} = \frac{1,24 \cdot 10^{-6}}{1,33 \cdot 10^{-6}} \approx 0,935 \approx 1.$$

Таким образом установлено, что звено низкомолекулярного полидивинильного каучука СКД имеет одну двойную связь.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

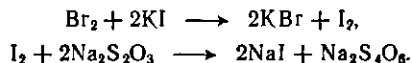
БРОМНОЕ ЧИСЛО

Бромным числом (б. ч.) называется число граммов брома, присоединяющееся к 100 г исследуемого вещества. Оно характеризует содержание в нем двойных связей:



Бромное число определяют следующим образом. В две конические колбы с притертыми пробками емкостью по 200 мл помещают навески (массой 0,2—0,5 г) анализируемого вещества. Взвешивают навески на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. В колбы добавляют по 20 мл четыреххлористого угле-

рода, содержимое перемешивают и охлаждают в ледяной бане до 5°C. Затем в каждую колбу приливают охлажденный 0,1 н. раствор брома* в ледяной уксусной кислоте в таком количестве, чтобы содержимое колб оставалось желтым от избытка брома и после охлаждения. Полученные смеси снова охлаждают до 5°C и при такой температуре выдерживают в темном месте в течение 5 мин. После этого добавляют по 10 мл 10 %-ного раствора иодида калия. Выделяющийся иод сразу титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии 2 мл раствора крахмала. Крахмал к титруемым растворам приливают перед концом титрования, когда желтая окраска иода начнет ослабевать. Титрование продолжают до исчезновения синей окраски раствора:



Во время титрования содержимое колб энергично взбалтывают для лучшего контакта иода с водным раствором тиосульфата натрия. Параллельно проводят титрование смеси 20 мл четыреххлористого углерода, 1 мл 0,1 н. раствора брома и 10 мл 10 %-ного раствора иодида калия без анализируемого вещества (холостой опыт).

При выполнении анализа для предотвращения побочной реакции замещения температуру реакционной массы поддерживают строго заданной и берут небольшой избыток бромного раствора.

Бромное число (б. ч.) вычисляют по формуле:

$$\text{б. ч.} = \frac{(a - б) 0,008K \cdot 100}{g},$$

где a — объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование в холостом опыте, мл; $б$ — объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование навески исследуемой смеси, мл; g — навеска анализируемого вещества, г; 0,008 — число граммов брома, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; K — поправка на 0,1 н. раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Найденное бромное число сравнивают с бромным числом, которое вычисляют, исходя из уравнения реакции данного вещества с бромом.

Если анализируемое вещество склонно к окислению, тогда более точный результат дает метод Кауфмана. В этом случае бром присутствует в растворе в виде $\text{NaBr} \cdot \text{Br}_2$ и не вступает в реакции окисления.

Для определения бромного числа по методу Кауфмана готовят 0,1 н. раствор брома в метиловом спирте. Для этого метиловый спирт, содержащий не более 0,3 % влаги, насыщают при комнатной температуре сухим бромидом натрия и после

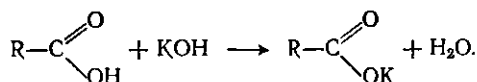
* В настоящее время применение понятия *нормальность* не рекомендуется. В практикуме этот способ выражения концентрации используется с целью сохранения стандартных методик определения и расчета содержания функциональных групп.

отделения избытка его добавляют рассчитанное количество брома.

Анализ ведут по приведенной выше методике, только к навескам прибавляют по 20 мл четыреххлористого углерода и по 20 мл раствора брома в метиловом спирте. Колбы закрывают, осторожно встряхивают и оставляют стоять не менее 1 ч. После этого титруют и вычисляют бромное число, как описано выше.

КИСЛОТНОЕ ЧИСЛО

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



Методика определения следующая. 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 0,1 н. спиртовым раствором гидроксида калия. Конец титрования определяют по изменению окраски раствора от желтой в кислой среде до голубой в щелочной. Параллельно проводят титрование 15 мл этилового спирта без навески анализируемого вещества (холостой опыт).

Кислотное число рассчитывают по формуле:

$$\text{к. ч.} = \frac{(a - b) 5,6 K}{g},$$

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.

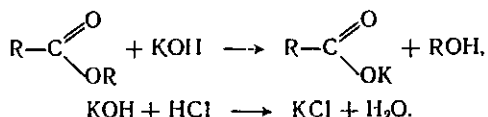
Найденное кислотное число сравнивают с кислотным числом, вычисленным для данного вещества.

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.

ЭФИРНОЕ ЧИСЛО

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:

$$\text{э. ч.} = \frac{(\delta - a) 5,6 K}{g},$$

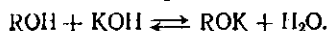
где a — объем 0,1 н. раствора HCl, пошедший на титрование анализируемого вещества, мл; δ — объем 0,1 н. раствора HCl, пошедший на титрование холостой пробы, мл; 5,6 — число миллиграммов KOH, эквивалентное 1 мл 0,1 н. раствора HCl; K — поправка на 0,1 н. раствор HCl; g — навеска анализируемого вещества, г.

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

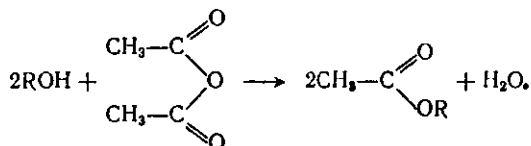
Следует заметить, что эфирное число можно определить и из новой навески вещества по приведенной выше методике, если в анализируемом эфире нет свободных кислот. В противном случае будет найдено число омыления (ч. о.), а не эфирное число. Поэтому при определении эфирного числа из новой навески вещества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

ГИДРОКСИЛЬНОЕ ЧИСЛО

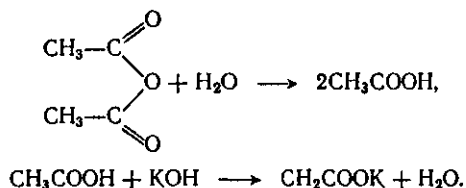
Гидроксильное число (г. ч.) определяется числом миллиграммов гидроксида калия, необходимого для образования алкоголятов в 1 г исследуемого вещества по реакции:



Но эта реакция не может быть использована для прямого определения гидроксильного числа, так как является равновесной. Поэтому гидроксильное число определяют косвенным способом, т. е. путем ацилирования спиртов ангидридами органических кислот в присутствии пиридина или хлороформа, которые являются активаторами реакции этерификации:



Для этерификации используют избыток ангидрида, что способствует количественному связыванию спиртов. Затем избыток ангидрида после разложения водой титруют спиртовым раствором гидроксида калия:



Раствор для ацилирования спиртов готовят из свежеперегнанных уксусного ангидрида и пиридина в объемном соотношении 1:3. Раствор предохраняют от попадания в него влаги.

Определение гидроксильного числа ведут следующим образом. В две взвешенные чистые сухие колбы из термостойкого стекла емкостью по 100 мл со шлифами помещают навески (по 0,2—0,3 г) анализируемого вещества. Взвешивание проводят на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. К навескам приливают по 4—5 мл ацилирующей смеси, к колбам присоединяют обратные воздушные холодильники и нагревают на кипящей водяной бане в течение 45 мин. После этого в каждую колбу через холодильник добавляют по 5—7 мл дистиллированной воды и снова нагревают в течение 2 мин. Затем колбу охлаждают и добавляют по 10 мл *n*-бутилового спирта для создания однородной среды (если среда однородная, *n*-бутиловый спирт не добавляют). Отсоединяют холодильники, приливают в каждую колбу по 3—4 капли смешанного индикатора и титруют 0,1 н. спиртовым раствором гидроксида калия. Состав индикатора: 1 часть 0,1%-ного спиртового раствора крезолового красного и 3 части 0,1%-ного спиртового раствора тимолового синего. Конец титрования определяют по переходу окраски от желтой в кислой среде до сиреневой в щелочной. Параллельно проводят титрование смеси 7 мл дистиллированной воды, 5 мл ацилирующей смеси и 10 мл *n*-бутилового спирта без анализируемого вещества (холостой опыт).

На основании данных титрования вычисляют гидроксильное число (г. ч) по формуле:

$$\text{г. ч.} = \frac{(b - a) 5,6 K}{g},$$

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.

По данной методике гидроксильное число можно определить и в присутствии свободных карбоновых кислот, если известно кислотное число анализируемого вещества. Тогда истинное гидроксильное число исследуемого вещества будет равно разности между экспериментальным гидроксильным числом и кислотным числом:

$$(\text{г. ч.})_{\text{ист}} = (\text{г. ч.})_{\text{эк}} - (\text{к. ч.})$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП

Определение производят с помощью нитрометра Лунге, помещенного в стеклянную муфту с водой и снабженного термометром (внутри муфты) и сосудом для выравнивания уровня. Двухколенную пробирку соединяют с нитрометром через хлоркальцевую трубку и помещают в стакан с водой для охлаждения в начале и конце определения. Перед определением реактивы и прибор должны быть сухими.

В одно колено пробирки помещают навеску вещества 0,1—0,3 г, взвешенную с точностью до 0,0001 г, и растворяют ее в 2 мл диизоамилового эфира. В другое колено вносят пипеткой 5 мл реактива Гриньяра. Пробирку присоединяют к нитрометру и помещают в стакан с водой. После того как температуры воды внутри муфты и в стакане станут равными, пробирку соединяют с нитрометром при помощи двухходового крана и выравнивают уровни. Затем нитрометр соединяют с атмосферой, заполняют его насыщенным раствором поваренной соли и соединяют с реакционной пробиркой, а сосуд для уравнивания уровней опускают. Пробирку вынимают из стакана и наклоняют так, чтобы раствор исследуемого вещества переливался в другое колено пробирки и таким образом добавлялся к реактиву Гриньяра. В результате нитрометр заполняется метаном.

Смесь несколько раз переливают из одного колена в другое до тех пор, пока мениск раствора в нитрометре перестанет опускаться. После этого пробирку погружают в стакан с водой и охлаждают до той температуры, которая была в начале опыта, выравнивают уровни и отсчитывают объем выделившегося метана. Одновременно отмечают показания барометра и температуру газа в нитрометре.

Объем выделившегося метана приводят к нормальным условиям:

$$V_0 = \frac{VP_{\text{атм}} \cdot 273}{1,013 \cdot 10^5 (273 + t)},$$

где V_0 — объем газа при нормальных условиях (0°C и $1,013 \cdot 10^5$ Па); V — объем выделившегося метана, мл; t — температура газа в нитрометре, $^\circ\text{C}$; $P_{\text{атм}}$ — атмосферное давление, Па.

Содержание гидроксильных групп [X , % (масс).] определяют по формуле:

$$X = 0,0764 V_0 / g,$$

где 0,0764 — количество гидроксильных групп, соответствующее 1 мл метана при нормальных условиях; g — навеска анализируемого вещества, г.

Допустимая ошибка этого метода 10%.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ ГРУПП

Определение карбонильных групп основано на реакции оксимирования:



Методика определения следующая. В две конические колбы с притертыми пробками емкостью по 250 мл наливают по 50 мл 0,5 н. раствора солянокислого гидроксиламина, прибавляют 6 капель смешанного индикатора и нейтрализуют 0,2 н. раствором гидроксида натрия до появления серовато-синей окраски. Состав индикатора: 5 частей 0,1%-ного раствора диметилового желтого и 4 части 0,1%-ного раствора метиленового голубого в 90%-ном этиловом спирте. К приготовленным нейтральным оксимирующим растворам прибавляют навески исследуемого вещества по 0,3—0,5 г, взвешивание проводят на аналитических весах с точностью 0,0001 г. Перемешивают содержимое колб и оставляют их на 30 мин. Оттитровывают выделившуюся соляную кислоту 0,2 н. раствором гидроксида натрия до появления не исчезающей серовато-синей окраски, которую сравнивают с окраской эталонного раствора. Эталонный раствор: 20 мл дистиллированной воды и 50 мл 0,5 н. солянокислого гидроксиламина, 6 капель смешанного индикатора, нейтрализованного 0,2 н. раствором гидроксида натрия до появления серовато-синей окраски (холостой опыт).

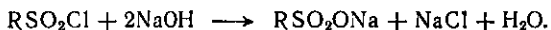
Содержание карбонильных групп [X , % (масс).] в исследуемой смеси вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(a - b) 0,0056 K \cdot 100}{g},$$

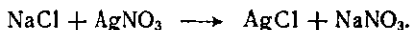
где a — объем 0,2 н. раствора NaOH, пошедший на титрование навески исследуемой смеси, мл; b — объем 0,2 н. раствора NaOH, пошедший на нейтрализацию оксимирующего раствора, мл; 0,0056 — число граммов карбонильной группы, соответствующее 1 мл 0,2 н. раствора NaOH; K — поправка на 0,2 н. раствор NaOH; g — навеска анализируемого вещества, г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОМЫЛЯЕМОГО ХЛОРА

К омыляемому хлору относят атом хлора, связанный с атомом серы в алкилсульфохлоридах; при действии на эти соединения гидроксидом натрия они легко образуют поверхностно-активные вещества типа алкилсульфонатов:



В две конические колбы емкостью по 200 мл с притертыми пробками помещают навески анализируемой смеси по 0,7—1,0 г. Взвешивание проводят на аналитических весах с точностью 0,0001 г. К навескам приливают по 10 мл 0,2 н. спиртового раствора NaOH, тщательно взбалтывают и добавляют 3—4 капли раствора фенолфталеина. Если растворы не окрашиваются в розовый цвет, то прибавляют еще немного спиртового раствора щелочи до появления устойчивой розовой окраски. После этого к растворам добавляют дистиллированную воду (по 50 мл), подкисляют 1 н. азотной кислотой и титруют хлор по Фольгарду. Для этого к полученным смесям постепенно добавляют при взбалтывании такое количество 0,1 н. раствора нитрата серебра, чтобы образовались хорошо сформировавшиеся осадки и дальнейшее прибавление нитрата серебра не вело к образованию мути:



Затем добавляют по 2 мл раствора железо-аммонийных квасцов и проводят обратное титрование избытка нитрата серебра 0,1 н. раствором роданида аммония:



Содержание омыляемого хлора в анализируемой смеси [X, % (масс).] вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(\delta - a) 0,00354 K \cdot 100}{g},$$

где a — объем 0,1 н. раствора NH_4CNS , пошедший на титрование навески вещества, мл; δ — объем 0,1 н. раствора NH_4CNS , пошедший на титрование холостой пробы, мл; 0,00354 — число граммов хлора, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NH_4CNS ; K — поправка на 0,1 н. раствор NH_4CNS ; g — навеска анализируемого вещества, г.

Параллельно проводят титрование смеси, которую готовят следующим образом: 10 мл 0,2 н. спиртового раствора гидроксида натрия разбавляют 50 мл дистиллированной воды, добавляют 3 капли фенолфталеина и нейтрализуют 1 н. азотной кислотой до появления розовой окраски. Затем к полученному раствору прибавляют 0,1 н. раствор нитрата серебра в таком объеме, какой был взят для титрования навески, и 2 мл раствора железо-аммонийных квасцов (холостой опыт). По данным анализов находят содержание омыляемого хлора в анализируемом веществе.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕГО ХЛОРА

В две конические колбы емкостью по 100 мл со шлифами помещают навески анализируемой смеси по 0,10—0,15 г. Взвешивание проводят на аналитических весах с точностью 0,0001 г. К навескам приливают по 15 мл *n*-ксилола и добавляют по 1,5—2,0 г металлического натрия, очищенного от оксидной пленки и нарезанного мелкими кусочками. Колбы соединяют с обратными холодильниками и кипятят (на песчаной бане или электроплитке с закрытой спиралью) в течение 1 ч. По окончании нагревания реакционную массу охлаждают и избыток металлического натрия растворяют этиловым спиртом. Разбавляют содержимое колб равными объемами дистиллированной воды, подкисляют 1 н. азотной кислотой и титруют хлор по Фольгарду.

Параллельно проводят титрование смеси, которую готовят следующим образом: к 15 мл *n*-ксилола приливают этиловый спирт в объеме, равном объему, взятому для растворения избытка металлического натрия при анализе навески. Полученную смесь разбавляют равным объемом дистиллированной воды, добавляют 3 капли фенолфталеина и подкисляют 1 н. азотной кислотой до появления розовой окраски. Затем к смеси приливают 0,1 н. раствор нитрата серебра в таком объеме, какой был взят при титровании навески, и 2 мл раствора железозаммонийных квасцов (холостой опыт).

Содержание общего хлора в анализируемой смеси [X , % (масс.)] вычисляют по формуле, которая приведена в методике по определению омыляемого хлора.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ

К высокомолекулярным веществам, или, как их часто называют, полимерам, относят вещества с молекулярной массой не ниже $5 \cdot 10^3$. Все высокомолекулярные вещества вследствие их большой молекулярной массы нелетучи, неспособны перегоняться и очень чувствительны к воздействию различных внешних факторов. Почти все полимеры линейной и разветвленной структур удается растворить без разрушения химических связей между атомами, поэтому изучение свойств разбавленных растворов является наиболее распространенным методом оценки молекулярных характеристик таких полимеров. Растворению часто предшествует процесс набухания, длительность которого определяется скоростями диффузии малых молекул растворителя и больших молекул полимера. При растворении полимера молекулы растворителя проникают между отдельными макромолекулами, увеличивая межмолекулярные расстояния и уменьшая силы взаимного притяжения между цепями полимера. Этот процесс обрывается при образовании истинного раствора, т. е. системы, в которой практически отсутствует взаимодействие между

молекулами растворенного вещества. Однако в случае высокомолекулярных соединений это достигается только при очень низких концентрациях полимера (порядка 0,1—0,2 %).

Макромолекулы пространственного строения, содержащие большое число поперечных связей между отдельными цепями, ни при каких условиях не могут быть переведены в раствор без нарушения структуры, т. е. без деструкции. Таким образом, по растворимости полимера можно до некоторой степени судить о структуре и форме его макромолекул.

Молекулы полимера в растворе представляют собой беспорядочно свернутый клубок, который занимает объем, во много раз превышающий собственный объем звеньев цепи.

Большинство полимеров являются смесью полимергомологов, имеющих одинаковое химическое строение, но отличающихся по величине молекулярной массы.

Так как полимеры представляют собой смесь неоднородных по величине молекул, то молекулярная масса, определенная любым методом, представляет собой некоторую среднюю величину.

Если молекулярную массу определяют по числу молекул в растворе и вычисляют делением массы образца на число всех молекул в нем, то получают среднечисловую молекулярную массу ($\bar{M}_n$):

$$\bar{M}_n = M_1 \frac{N_1}{\sum_{i=1}^N N_i} + M_2 \frac{N_2}{\sum_{i=1}^N N_i} + \dots + M_i \frac{N_i}{\sum_{i=1}^N N_i} = \frac{\sum_{i=1}^N N_i M_i}{\sum_{i=1}^N N_i},$$

где $N_1, N_2, \dots, N_i$ — число молекул, обладающих молекулярной массой $M_1, M_2, \dots, M_i$ соответственно.

Значения среднечисловой молекулярной массы используют во всех стехиометрических и термодинамических расчетах. Для определения среднечисловой молекулярной массы применяют криоскопический, эбулиоскопический и осмометрический методы, а также методы концевых групп.

Если определяют среднестатистическую массу молекул и находят массовую долю молекул данного размера, то получают среднемассовую молекулярную массу $\bar{M}_w$:

$$\bar{M}_w = M_1 \frac{N_1 M_1}{\sum_{i=1}^N N_i M_i} + M_2 \frac{N_2 M_2}{\sum_{i=1}^N N_i M_i} + \dots + M_i \frac{N_i M_i}{\sum_{i=1}^N N_i M_i} = \frac{\sum_{i=1}^N N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^N N_i M_i}.$$

Экспериментальное значение среднемассовой молекулярной массы можно определить методом светорассеяния. Близкие к $\bar{M}_w$ значения получаются при определении молекулярной массы методом центрифугирования и диффузии.

Соотношение между $\bar{M}_n$ и $\bar{M}_w$ определяется характером распределения по молекулярным массам. Эти два значения равны

между собой только для гомогенного образца полимера, во всех остальных случаях $\bar{M}_w > \bar{M}_n$.

Наряду с $\bar{M}_n$ и $\bar{M}_w$ часто используют средневязкостную молекулярную массу $\bar{M}_v$, метод определения которой экспериментально наиболее прост. Для полидисперсных полимеров $\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$, причем значение $\bar{M}_v$ ближе к $\bar{M}_w$, чем к $\bar{M}_n$. Степень неоднородности полимера Z принято оценивать следующим образом

$$Z = \bar{M}_w / \bar{M}_n.$$

В настоящее время не существует метода, обеспечивающего определение как $\bar{M}_n$, так и $\bar{M}_w$ во всем интервале значений молекулярных масс (10^3 — 10^7). Поэтому пользуются различными методами, каждый из которых применим для определения молекулярной массы в определенных пределах.

Все методы определения молекулярной массы высокомолекулярных соединений могут быть разделены на четыре группы.

А. Химические методы или методы концевых групп. Определение молекулярной массы по функциональным группам основано на определении содержания концевых групп в длинноцепочечных молекулах полимеров. Этими методами определяют среднечисловое значение молекулярной массы $\bar{M}_n$, обычно они не применимы для полимеров, молекулярная масса которых выше 25 000, так как доля концевых групп в таких полимерах слишком мала, чтобы ее можно было установить с достаточной точностью.

Б. Термодинамические методы. Эти методы определения молекулярных масс основаны на термодинамических закономерностях, характерных для разбавленных растворов, и сводятся к определению мольной доли вещества в растворе известной концентрации. Термодинамическими методами устанавливают среднечисловое значение молекулярной массы $\bar{M}_n$.

Осмометрический метод. Метод основан на том, что величина осмотического давления, возникающего над разбавленным раствором, пропорциональна отношению числа частиц растворенного вещества к числу частиц раствора. Пределы молекулярных масс, которые могут быть определены этим методом, составляют от $3 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^6$.

Эбуллиоскопический и криоскопический методы. Определение молекулярной массы этими методами основано на соответственном повышении температуры кипения и понижении температуры замерзания растворителя при растворении в нем каких-либо веществ. Если молекулы растворенного вещества не ассоциируют под влиянием сил взаимодействия, то между концентрацией его в растворе и величиной температурной депрессии соблюдается прямая пропорциональность и отношение $\Delta t/c$ будет постоянным. Применение обоих методов к растворам полимеров ограничено, так как температурные депрессии чрезвычайно малы.

Изопиестический метод, или метод изотермической перегонки. Вследствие того что давление пара над раствором полимера и растворителя различно, в замкнутой системе, состоящей из двух сосудов, соединенных между собой, будет происходить перегонка растворителя из одного сосуда в другой. При постоянной температуре эта перегонка продолжается до выравнивания давления, что сказывается в изменении первоначальных уровней растворов эталонного вещества и полимера в растворителе. Так как и полимер и эталонное вещество являются нелетучими, то их исходные количества не меняются. Изменение отношения их равновесных концентраций при изменении концентрации раствора полимера выражается линейной зависимостью для разбавленных растворов. Графическая экстраполяция к бесконечному разбавлению позволяет найти среднечисловую молекулярную массу. Этот метод применяют для определения молекулярных масс полимеров до 20 000.

В. Молекулярно-кинетические методы. Эти методы основаны на перемещении макромолекул относительно растворителя и сводятся в конечном счете к определению соответствующей силы трения.

Метод седиментации в ультрацентрифуге. Молекулы полимера в растворе не могут оседать под действием силы тяжести в гравитационном поле земли, так как эти силы оказываются слишком малыми по сравнению с диффузионными. Под действием центробежной силы, превосходящей силу земного притяжения в несколько сот раз, молекулы растворенного полимера начинают оседать, и между чистым растворителем и раствором образуется граница, которая передвигается ко дну по мере седиментации вещества со скоростью, пропорциональной силе, действующей на каждую молекулу растворенного полимера. Центробежная сила, которая прямо пропорциональна молекулярной массе, уравновешивается силой трения, и определение молекулярной массы сводится к нахождению коэффициента диффузии и константы седиментации в данном растворителе.

Метод вискозиметрии. Вязкость раствора по существу определяется размером или протяженностью полимерных молекул в пространстве. Измеряя вязкость при нескольких концентрациях и экстраполируя ее значение для нулевой концентрации раствора, получают значение характеристической вязкости, эмпирически связанной с молекулярной массой. Этим методом быстро и легко определяют значение средневязкостной молекулярной массы полимера $\bar{M}_v$. Метод применим для полимеров с молекулярной массой от $1 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^6$.

Г. Оптический метод, или метод светорассеяния. Измерение молекулярных масс полимеров методом светорассеяния основано на том, что часть света, проходящего через любую систему (разбавленные растворы полимера), рассеивается вследствие неоднородности системы — наличия молекул полимера. Величина мутности разбавленного раствора полимера пропорциональна молекулярной массе растворенного полимера. Методом светорассеяния определяют среднемассовую молекулярную массу $\bar{M}_w$ для полимеров с молекулярной массой от $1 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^6$.

Трудность очистки высокомолекулярных веществ от низкомолекулярных примесей (следы мономера, растворителей, воды) требует осторожного подхода к оценке результатов, полученных методами определения молекулярной массы по числу растворенных частиц (криоскопический, эбулиоскопический, химические методы).

КРИОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД

Согласно закону Ф. М. Рауля в разбавленных растворах понижение температуры замерзания раствора (депрессия) прямо пропорционально моляльной концентрации исследуемого вещества и одинаково для данного растворителя при эквимольных растворах:

$$\Delta t = K m,$$

где Δt — понижение температуры замерзания, °C; K — криоскопическая константа, град/моль; m — моляльная концентрация раствора вещества, моль/кг.

Молекулярную массу можно рассчитать по формуле:

$$M = \frac{Kg \cdot 1000}{G(t_0 - t_1)},$$

где K — криоскопическая константа — величина молекулярной депрессии, зависящая от свойств применяемых растворителей, град/моль; g — навеска вещества, г; G — количество растворителя, г; t_0 — температура замерзания чистого растворителя, °C; t_1 — температура замерзания раствора, °C.

Таблица 2. Криоскопические константы некоторых органических растворителей

Растворитель	Эмпири- ческая формула	Температура плавления, °C	Криоскопическая константа, град/моль
Бензол	C_6H_6	5,5	5,12
Циклогексан	C_6H_{12}	6,2	20,20
Уксусная кислота (ледяная)	$C_2H_4O_2$	5,8	6,90
Фенол, свежеперегнанный, бесцветный	C_6H_6O	40,0	7,27
Нафталин	$C_{10}H_8$	80,1	6,93
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	96,2	12,00
Камфора	$C_{15}H_{16}O$	178,0—178,7	39,60—40,00

Чем ниже концентрация раствора, тем меньше ассоциация растворенных молекул и тем ближе к действительным определяемые молекулярные массы. При определении молекулярных масс следует использовать такой растворитель, который полностью растворяет исследуемое вещество. В табл. 2 приведены свойства некоторых растворителей, применяемых в криоскопическом методе. Наибольшее применение в качестве растворителя имеет бензол, так называемый криоскопический — хорошо очищенный и абсолютированный.

Молекулярную массу криоскопическим методом определяют в приборе Бекмана, который состоит из термометра Бекмана, вставленного с помощью корковой пробки во внутреннюю пробирку, которая, в свою очередь, вставляется в наружную пробирку, помещаемую в баню со льдом или снегом.

Для определения молекулярной массы на аналитических весах взвешивают с точностью до 0,0001 г две навески по 0,2—0,4 г и помещают их в конические колбы емкостью 25 мл с притертыми пробками (колбы предварительно взвешивают). К навеске приливают 20 мл криоскопического бензола и взвешивают колбы с раствором на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Затем раствор выливают во внутреннюю пробирку, в которую вставляют термометр так, чтобы ртутный шарик находился посередине слоя раствора, и определяют температуру замедания раствора.

При охлаждении смесь перемешивают мешалкой, вставленной в корковую пробку. Ртутный столбик постепенно опускается, а затем внезапно поднимается на несколько десятых долей градуса. Эта температура остается в течение некоторого времени постоянной, ее замеряют с точностью до 0,01 °C.

Измеренная температура и есть истинная температура замедания раствора. Ее определяют 3 раза, и для расчета берут среднее арифметическое значение.

Температуру замедания чистого бензола определяют таким же образом.

Расчет молекулярной массы ведут по приведенной выше формуле.

Если криоскопическая константа K растворителя не известна или он не является криоскопически чистым, то предварительно определяют его криоскопическую константу. Определение проводят, как описано выше, но с веществом известной молекулярной массы, например со свежевозогнанным нафталином. Зная молекулярную массу нафталина, K рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{128,16 G (t_0 - t_1)}{1000},$$

где 128,16 — молекулярная масса нафталина.

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Вискозиметрический метод широко распространен, так как отличается простотой и не требует сложного оборудования. Этим методом определяют средневязкостную молекулярную массу $\bar{M}_v$. Зависимость вязкости от молекулярной массы для сильно разбавленных растворов линейных полимеров может быть выражена формулой:

$$[\eta]_{c \rightarrow 0} = k \bar{M}_v^\alpha,$$

где $[\eta]_{c \rightarrow 0}$ — характеристическая вязкость раствора полимера при бесконечном разбавлении; k — коэффициент, зависящий от молекулярной массы и химического строения полимера; $\bar{M}_v$ — средневязкостное значение молекулярной массы; α — коэффициент, зависящий от строения полимера и его взаимодействия с растворителем.

k и α устанавливают на основании систематического изучения вязкости растворов полимеров, молекулярная масса которых определена абсолютными методами.

В результате анализа большого экспериментального материала было установлено, что для подавляющего большинства полимеров наблюдается следующее соотношение между коэффициентами k и α :

$$k = \frac{21}{m_0} \left(\frac{\bar{M}_v}{2500 m_0} \right)^\alpha,$$

где m_0 — средняя масса одного звена цепи макромолекулы.

Значения k и α для некоторых полимеров приведены в табл. 3.

Для оценки молекулярной массы полимера необходимо знать относительное приращение удельной вязкости $\eta_{уд}$ растворов при увеличении концентрации растворенного полимера. Его можно рассчитать, определив время истечения растворителя τ_0 и раствора τ :

$$\eta_{уд} = \frac{\tau_t}{\tau_0} - 1 = \eta_{отн} - 1.$$

На основании полученных данных строят график зависимости числа вязкости $\eta_{пр}$ от концентрации полимера c и находят предельное число вязкости для нулевой концентрации.

12.42.402

Таблица 3. Значения коэффициентов k и α для некоторых полимеров

Полимер	Растворитель	Температура раствора, °C	$k \cdot 10^4$	α	Молекулярная масса $M \cdot 10^{-4}$
Полиизобутилен	Диизобутилен	20	3,60	0,64	0,5—18,0
Полистирол	Толуол	25	1,70	0,68	5,5—20,0
Полиметилметакрилат	Бензол	25	0,94	0,76	5,6—98,0
	Хлороформ	20	0,49	0,82	5,6—98,0
Бутадиенстирольный сополимер	Толуол	30	5,40	0,66	2,5—92,0
Полиамид (найлон)	Крезол	20	38,00	0,55	0,5—2,5
Полиэтилен	Декалин	80	3,87	0,74	2,6—3,5
Полиизопрен СКИ (или натуральный каучук)	Толуол	25	5,02	0,67	4,0—15,0

Проведение опыта

Реактивы

Сухой полимер (полиэтилен, полиизопрен или полиизобутилен)

Растворитель (для полиэтилена — декалин, для полиизобутилена — диизобутилен, для полиизопрена — толуол)

Вязкость растворов полимеров различной концентрации измеряют в видоизмененном вискозиметре Уббелоды с висячим уровнем (рис. 7). Введение третьей трубки 4 в обычный вискозиметр Уббелоды прерывает поток раствора в конце капилляра (создается так называемый «висячий уровень»), поэтому давление столба жидкости, под которым происходит истечение, не зависит от уровня раствора в шарике 5.

Для уменьшения ошибок измерения при изготовлении вискозиметра необходимо соблюдать нижеуказанные основные размеры. Длина капилляра 80—120 мм, диаметр капилляра подбирают так, чтобы время истечения раствора было не менее 100 и не более 200 с.

Резервуар 1 емкостью 30—50 мл имеет конусообразную форму. Нижний конец всасывающей трубки 3 расположен на расстоянии 2—3 мм от дна колбочки. Емкости верхнего 5 и нижнего 6 шариков 1 мл. Диаметры всасывающей 3 и воздушной 4 трубок 5—6 мм. Общая высота вискозиметра 200—250 мм.

Метку a наносят на верхней расширенной части капилляра, диаметр которой обычно в 2 раза больше диаметра самого капилляра, но не более 1,3 и не менее 0,6 мм; длина ее 8—10 мм. Метку b наносят на сужении всасывающей трубки. Диаметр

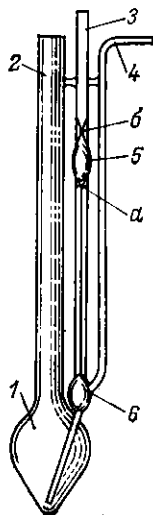


Рис. 7. Вискозиметр Уббелоды с висячим уровнем:

1 — резервуар для раствора полимера; 2 — трубка для заполнения вискозиметра; 3 — всасывающая трубка; 4 — воздушная трубка; 5 — верхний шарик; 6 — нижний шарик; а, б — метки

суженной части должен быть больше, чем диаметр расширенной части капилляра, на 20—40 %.

Вискозиметр термостатируют, колебание температуры не должно превышать $\pm 0,2^\circ\text{C}$. По табл. 3 выбирают для данного полимера растворитель, который сушат, фильтруют и перегоняют.

Вначале определяют время истечения чистого растворителя. Пипеткой на 10 мл берут 7 мл растворителя и заливают в вискозиметр через трубку 2 в резервуар 1. Оставляют стоять на 15—20 мин для термостатирования. По истечении этого времени закрывают отводную трубку 4, надевают каучуковую трубку на выступающую часть трубки 3 и грушей 2—3 раза засасывают раствор полимера в шарик 5 выше метки б. Затем засасывают еще раз, после чего грушу удаляют. Как только уровень растворителя дойдет до метки б, пускают секундомер и замеряют время истечения растворителя от метки б до метки а. При определении времени истечения все трубки открыты. Определение повторяют 5—6 раз и берут среднее арифметическое значение, которое и принимают за истинное время истечения растворителя.

Затем в чистую сухую колбочку на 10—20 мл с притертой пробкой помещают 0,10 г полиизобутилена (или 0,01 г полиэтилена), которые растворяют в 10 мл приготовленного растворителя (если плохо растворяется, то надо слегка подогреть на электроплитке с закрытой спиралью). Приготовленный таким образом раствор полимера имеет наивысшую концентрацию, которая в дальнейшем будет разбавляться равными порциями (по 7 мл) растворителя для получения растворов полимера разных концентраций, для которых определяют вязкость.

В высушенный вискозиметр той же пипеткой, которой отмеряли растворитель, набирают 7 мл раствора полимера и заливают в вискозиметр через трубку 2. Вискозиметр оставляют стоять на 15—20 мин для термостатирования. Затем несколько раз засасывают раствор в трубку 3 выше метки б и измеряют время истечения этого раствора τ_1 от метки б до метки а (так же, как измеряли время истечения растворителя). После этого в сосуд 1 приливают 7 мл чистого растворителя и хорошо перемешивают встряхиванием или подавая азот или воздух через трубку. Раствор оставляют на 15—20 мин для термостатирования и определяют время истечения раствора полимера, как описано выше; снова добавляют растворитель и повторяют все операции. При добавлении каждый раз одного и того же количества растворителя концентрация раствора полимера уменьшается. Определяют время истечения 3—5 растворов полимера различных концентраций.

Рассчитывают удельную вязкость $\eta_{уд}$ растворов полимера для каждой концентрации:

$$\eta_{уд} = \frac{\tau_1 - \tau_0}{\tau_0},$$

где t_1 — время истечения раствора полимера, с; t_0 — время истечения растворителя, с.

Затем определяют число вязкости (приведенную вязкость) для взятых концентраций растворов полимера:

$$\eta_{пр} = \eta_{уд}/c,$$

где c — концентрация растворов полимера, г/100 мл.

Форма записи экспериментальных результатов приведена в примере обработки результатов опыта.

Имея значения чисел вязкости (приведенных вязкостей) растворов полимера различных концентраций, графической экстраполяцией находят предельное число вязкости (характеристическую вязкость) $[\eta]$. Для этого на оси абсцисс откладывают концентрацию полимера (c , г/100 мл растворителя), а на оси ординат — соответствующее этой концентрации число вязкости (приведенную вязкость) $\eta_{пр}$. Полученные точки соединяют прямой линией (рис. 8).

Для определения предельного числа вязкости (характеристической вязкости) $[\eta]$ продолжают эту линию до пересечения с осью ординат и находят предельное число вязкости $[\eta]$.

Определив $[\eta]$, рассчитывают молекулярную массу полимера.

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения опыта.

Исходный полимер	Полиизобутилен
Растворитель	Диизобутилен
Навеска полиизобутилена, г	0,1
Исходная концентрация раствора полиизобутилена, г/100 мл	1,0
Количество диизобутилена для разбавления, мл	7,0
Температура, °C	$20 \pm 0,2$

2. Определяем число вязкости (характеристическую вязкость) растворов полиизобутилена, результаты опытов заносим в табл. 4.

3. По этим данным строим график зависимости числа вязкости (приведенной вязкости) от концентрации раствора полимера (см. рис. 8), полученные точки соединяем прямой линией, которую продолжаем до пересечения с осью ординат. Точка пересечения прямой с осью ординат соответствует предельному числу вязкости (характеристической вязкости), т. е. числу вязкости при нулевой концентрации. Найденное таким образом $[\eta]_{c=0}$ равно 0,2.

4. Для полиизобутилена по табл. 3 находим значения k и α : $k = 3,6 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,64$.

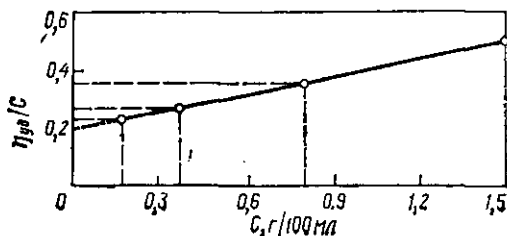


Рис. 8. Зависимость приведенной вязкости растворов полиизобутилена в диизобутилене от концентрации

Таблица 4. Вязкость растворов полиизобутилена

Концентрация раствора полиизобутилена c , г/100 мл	Время истечения, с		Удельная вязкость $\eta_{уд}$	Число вязкости $\eta_{пр}$	Предельное число вязкости $[\eta]_{c=0}$
	растворителя τ_0	раствора полимера τ_l			
0	113,0	—	—	—	—
1	—	169,0	0,495	0,495	} 0,2
0,5	—	133,0	0,170	0,340	
0,25	—	113,6	0,068	0,27	

Подставив полученное значение $[\eta]_{c=0}$ в уравнение

$$[\eta]_{c=0} = 3,6 \cdot 10^{-4} M_v^{0,64}$$

и решая его относительно M_v , находим, что $M_v = 19\,000$.

ГЛАВА 2

УГЛЕВОДОРОДНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

ПОЛУЧЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

РАЗДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИИ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ

Адсорбционное разделение различных жидких и газовых смесей получило широкое применение в промышленности. Адсорбцией называется процесс поглощения газов, паров или жидкостей поверхностью твердых тел, называемых адсорбентами, в результате сил притяжения между молекулами адсорбента и адсорбируемого вещества. Процесс адсорбционного разделения основан на различной задерживающей способности адсорбентов по отношению к отдельным компонентам смеси.

Адсорбенты представляют собой пористые тела с сильно развитой поверхностью. Удельная поверхность адсорбентов колеблется в пределах от 200 до 1000 м²/г, а средний радиус пор от 20—30 до 1000 нм. В качестве адсорбентов применяются активированный уголь, силикагель, алюмосиликаты, алюмогель и др. За последнее десятилетие получил промышленное применение новый вид высокоэффективных адсорбентов — цеолитов (молекулярных сит). Отличительной особенностью последних является соизмеримость размера пор и молекул, вследствие чего они обладают просеивающим действием, т. е. задерживают молекулы,

имеющие диаметр, меньший или равный диаметру пор. Отсюда название — молекулярные сита. Молекулярные сита получают путем термической дегидратации природных или синтетических цеолитов — алюмосиликатов кальция или натрия.

Молекулярные сита характеризуются адсорбционной емкостью (A , %), которую определяют по формуле:

$$A = (g_1/g_2) 100,$$

где g_1 — масса адсорбированной фракции, г; g_2 — масса адсорбента, загруженного в колонку, г.

Емкость молекулярных сит гораздо больше емкости обычных адсорбентов. Например, по отношению к воде емкость молекулярного сита с порами диаметром 40 нм в 5 раз больше емкости силикагеля и алюмогеля, причем адсорбция может протекать при более высоких температурах (до 100°C).

Молекулярные сита выпускают с порами диаметром 40, 50, 100 и 130 нм с кристаллической решеткой типа А и X, например СаА (50 нм) и СаХ (100 нм). Разделение на молекулярных ситах осуществляют, как обычно, при помощи слоя адсорбента. Молекулы, достаточно малые для проникновения в поры, задерживаются в них, а более крупные проходят мимо слоя. Так, смесь молекул этана и пропана диаметром 40 и 49 нм соответственно разделяют на адсорбенте с диаметром пор 40 нм. Адсорбент с порами 50 нм адсорбирует углеводороды с прямой цепью, например *n*-гексан, и не задерживает разветвленные (изогексан) и циклические (бензол и циклогексан), так как диаметр их молекул больше 50 нм.

Молекулярные сита обладают большим сродством к полярным молекулам по сравнению с неполярными при одинаковых размерах пор, например H_2S , CO_2 , спирту и особенно к воде и предпочтительно удерживают непредельные углеводороды по сравнению с предельными.

Регенерация цеолита сводится к их нагреву и продувке воздухом. Они могут применяться многократно. Одним из возможных направлений применения молекулярных сит является повышение октановых чисел бензинов. Так, при пропускании бензина через молекулярные сита задерживаются парафиновые углеводороды нормального строения, вследствие чего значительно возрастает октановое число. Молекулярные сита можно применять для разделения трудно разделяемых углеводородных смесей, осушки газов и жидкостей, очистки углеводородных газов от сероводорода и низших меркаптанов и др.

Проведение опыта

Реактивы

Цеолит СаА (фракция 0,25—0,5 мм)

Фракция насыщенных углеводородов изостроения и нормального строения

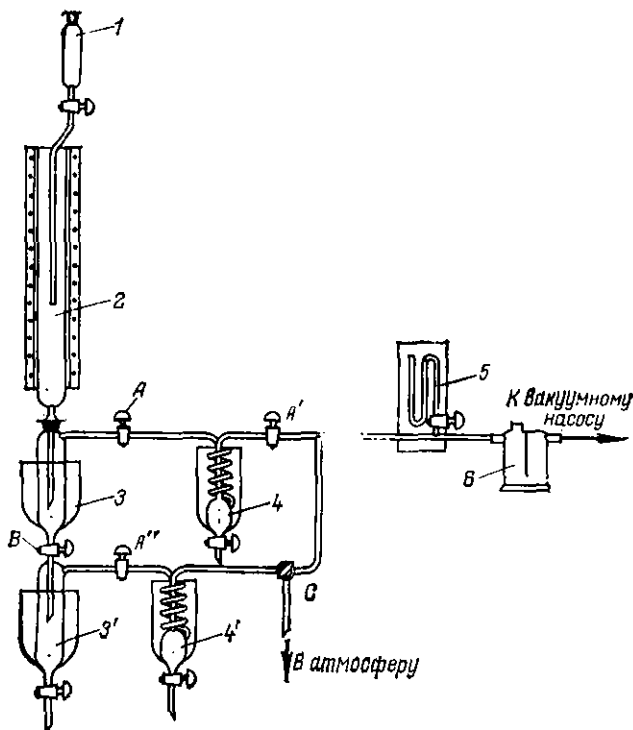


Рис. 9. Схема установки для разделения насыщенных углеводородов нормального и изостроения на синтетических цеолитах:

1 — капельная воронка; 2 — адсорбционная колонка; 3, 3' — вакуумные приемники; 4, 4' — ловушки; 5 — вакуумметр; 6 — склянка Тищенко; A, A', A'', B, C — запорные краны

Опыт проводят на установке, схема которой представлена на рис. 9.

В адсорбционную колонку (высота 350 мм, диаметр 12 мм) загружают небольшими порциями 25 г цеолита, утрамбовывая его постукиванием. Каждую порцию цеолита после загрузки просушивают в колонке. Для этого создают вакуум с помощью вакуумного насоса до остаточного давления 0,13—0,40 кПа и включают обогрев колонки. Температуру постепенно поднимают до 150—200 °С и поддерживают до тех пор, пока не прекратится выделение паров воды. Затем температуру повышают до 350 °С и поддерживают в течение 20—40 мин, после чего обогрев выключают и дают адсорбенту охладиться в вакууме до комнатной температуры. Только после этого вакуум выключают.

В капельную воронку 1 заливают фракцию насыщенных углеводородов нормального строения и изостроения в количестве $\frac{1}{3}$ от массы сорбента и начинают подавать в колонку 2 углеводородную смесь при атмосферном давлении со скоростью 1 мл/мин. Когда вся смесь (например, *n*-гептан + изооктан) будет поглощена сорбентом, при помощи вакуумного насоса

создают остаточное давление 20—21,3 кПа (краны *A* и *A'* открыты, кран *C* отключен от атмосферы) и производят отбор неадсорбированных углеводородов изостроения (изооктан) в градуированные приемники, охлаждаемые сухим льдом.

Основная масса неадсорбированных углеводородов выделяется быстро, затем скорость замедляется. Только после того как выделение углеводородов изостроения будет полным, сливают неадсорбированные углеводороды (изооктан) из приемника *З*. Для этого краны *A* и *A'* закрывают, а трехходовый кран *C* поворачивают так, чтобы одновременно отключить нижний приемник от системы и соединить его с атмосферой (кран *A''* открыт). Затем открывают кран *B* и сливают углеводороды изостроения в приемник *З'*. Краном *C* отключают систему от атмосферы (кран *B* — закрыт; кран *A*, *A'* — открыты). Включают вакуумный насос и в нижнем приемнике *З'* создают остаточное давление 0,13—0,66 кПа.

Для десорбции адсорбированных углеводородов включают обогрев колонки и температуру доводят до 350°C. После отбора насыщенных углеводородов нормального строения (*n*-гептан) производят регенерацию сорбента. Для этой цели сорбент выдерживают в течение 30—40 мин при той же температуре (350°C) и остаточном давлении 0,13—0,66 кПа. Не выключая вакуума, выключают обогрев колонки и дают сорбенту охладиться до комнатной температуры, после чего выключают вакуум.

Форма записи результатов опыта приведена в табл. 5.

Для исходной и выделенных фракций насыщенных углеводородов нормального строения и изостроения определяют показатель преломления n_D^{20} и выход выделенных фракций [в % (масс.) на взятую исходную фракцию].

Порядок проведения опыта определения содержания насыщенных углеводородов нормального строения в бензиновых фракциях аналогичен описанному выше.

Таблица 5. Форма записи результатов

Наименование операции	Продолжительность операции, мин	Давление, кПа		Температура в адсорбционной колонке, °C	Количество, мл	
		в адсорбционной колонке	в приемнике		неадсорбированных углеводородов	адсорбированных углеводородов

Сушка сорбента

Адсорбция

Выделение неадсорбированных углеводородов

Десорбция

Регенерация сорбента

Условия проведения опыта:

Колонка, мм	20×460
Количество адсорбента, г	100
Количество бензиновой фракции, г	20
Температура адсорбции фракций, °C:	
$t_{\text{кпп}} < 120$ °C	20—25
$t_{\text{кпп}} > 120$ —150 °C	30—40
Температура десорбции, °C	350
Остаточное давление при адсорбции и десорбции фракций, кПа:	
$t_{\text{кпп}} < 120$ °C	4,0—6,6
$t_{\text{кпп}} > 120$ —150 °C	0,13—0,66
Температура приемника, °C	—40

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения опыта.

Сырье	Смесь <i>n</i> -гептана и изеооктана
Загрузка, г:	
сырье	9
сорбент	45
Температура, °C:	
адсорбции	20
десорбции и регенерации молекулярных сит	350
Давление, кПа:	
при адсорбции	99
при выделении неадсорбированной фракции	20,0—21,3
при десорбции	0,66—1,33

2. Составляем материальный баланс (табл. 6).

3. Вычисляем выход (в % масс.) адсорбированных насыщенных углеводов нормального строения в расчете на исходную смесь:

$$B = (2,65/9) \cdot 100 = 29,4$$

4. Рассчитываем адсорбционную емкость цеолита СаХ:

$$A = (g_1/g_2) 100 = (2,65/25) \cdot 100 = 10,5\% \text{ (масс.)}$$

5. Определяем показатели преломления выделенных фракций и заносим их в табл. 7.

Показатели преломления выделенных фракций соответствуют показателям преломления *n*-гептана и изеооктана.

Таблица 6. Материальный баланс опыта

Взято	г	%	Получено	г	%
Углеводородная смесь	9,00	100,0	Неадсорбированные углеводороды	6,20	68,9
			Адсорбированные углеводороды	2,65	29,4
			Потери	0,15	1,70
Всего . . .	9,00	100,0	Всего . . .	9,00	100,0

Таблица 7. Показатели преломления выделенных фракций

Фракция	n_D^{20} _{эксп}	n_D^{20} _{лит}
Исходная	1,3904	—
Насыщенных углеводов нормального строения	1,3876	1,3876
Насыщенных углеводов изостроения	1,3916	1,3916

ВЫДЕЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ МЕТОДОМ ЭКСТРАКТИВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С МОЧЕВИНОЙ

Насыщенные углеводороды нормального строения образуют с мочевиной кристаллические продукты присоединения (комплексы, аддукты), в то время как насыщенные углеводороды изостроения, нафтеновые и ароматические углеводороды таких комплексов не образуют. Наличие функциональной группы на конце углеводородной цепи не препятствует образованию комплексов углеводов нормального строения с мочевиной. Поэтому способность к образованию продуктов присоединения обнаруживают также карбоновые кислоты, сложные эфиры, галогенпроизводные, кетоны, спирты, амины и т. д., имеющие неразветвленную углеводородную цепь.

В комплексах молекулы мочевины за счет водородных связей между кислородом и водородами амидогрупп соседних молекул располагаются в виде спирали. В результате этого образуется канал с поперечными размерами 49 нм, в котором и располагается молекула вещества, образующего комплекс. Комплекс образуют только те вещества, поперечные размеры молекул которых меньше поперечных размеров канала.

Соединения, образующие комплексы с мочевиной, сильно различаются по своей склонности к образованию комплексов. Поэтому, используя количество мочевины, недостаточное для полного связывания всех комплексобразующих компонентов, можно их фракционировать. Стабильность комплексов мочевины с насыщенными углеводородами нормального строения растет с увеличением молекулярной массы последних, т. е. с увеличением длины углеводородной цепи, а также с повышением концентрации мочевины в растворе. Для повышения скорости образования комплекса добавляют активатор (метиловый, этиловый или изопропиловый спирты, изобутилметилкетон). Если углеводородная смесь содержит мало компонентов, способных образовывать продукты присоединения с мочевиной, то компоненты, не образующие комплекса, могут играть роль растворителя. При нагревании водных растворов комплексов они разлагаются с выделением углеводов.

Таблица 8. Соотношение мочевины:углеводород в комплексах мочевины с различными углеводородами

Углеводород	Формула	Молекулярная масса	Соотношение в комплексе мочевины : углеводород, моль/моль
<i>n</i> -Гептан	C ₇ H ₁₆	100	6,1
<i>n</i> -Октан	C ₈ H ₁₈	114	7,2
<i>n</i> -Нонан	C ₉ H ₂₀	128	7,7
<i>n</i> -Декан	C ₁₀ H ₂₂	142	8,3
<i>n</i> -Ундекан	C ₁₁ H ₂₄	156	8,7
<i>n</i> -Додекан	C ₁₂ H ₂₆	170	9,7
<i>n</i> -Цетан	C ₁₆ H ₃₄	226	12,4

Количество мочевины, необходимой для полного связывания насыщенных углеводородов, зависит от молекулярной массы последних (табл. 8). Для получения комплексов применяют: смесь насыщенного водного раствора мочевины с метанолом в соотношении 3,3 : 1,0; насыщенный метанольный раствор мочевины (в 100 г метанола при 20°C растворяют 21,8 г мочевины); суспензию тонко измельченного порошка мочевины в метаноле, соотношение мочевины : метанол = (2—5) : 1.

Полную (исчерпывающую) кристаллизацию с мочевиной используют как для выделения насыщенных углеводородов нормального строения (сырье для получения белково-витаминных концентратов, спиртов, синтетических жирных кислот и др.), так и для снижения температуры застывания нефтяных фракций (керосиновых и дизельных), повышения октанового числа бензинов прямой перегонки.

Проведение опыта

Реактивы

Мочевина

Этиловый или изопропиловый спирт

Прокаленный дихлорид кальция

Деароматизированная фракция керосина (с известными пределами выкипания)

Петролейный эфир

Изооктан

Сначала по температуре выкипания исходной деароматизированной фракции керосина определяют ее среднюю молекулярную массу, затем (см. табл. 8) соответствующий этой фракции углеводород и рассчитывают количество мочевины (в моль), необходимое для образования комплекса. Зная, из какой нефти получена данная исходная керосиновая фракция, по справочнику находят содержание в ней насыщенных углеводородов (в % масс.) и вычисляют количество (в г) мочевины, необходимое для их выделения.

Допустим, что молекулярная масса исследуемого образца равна 170. Этой молекулярной массе соответствует *n*-додекан, который образует комплекс с 9,7 моль мочевины, т. е. для кристаллизации 170 г *n*-додекана требуется $60 \cdot 9,7 = 582$ г мочевины. Но так как, например, в керосиновых фракциях в среднем содержится около 35 % (масс.) насыщенных углеводородов, из которых около половины составляют углеводороды изостроения, количество мочевины должно быть уменьшено примерно в 5 раз. Для данного случая на каждые 170 г керосина необходимо взять 100—120 г мочевины.

К исследуемой исходной фракции керосина добавляют рассчитанное количество мочевины в виде тонко измельченного порошка, спирт (активатор) и петролейный эфир или изооктан (растворитель). Смесь взбалтывают в толстостенной склянке с плотно закрытой пробкой на механической качалке в течение 20—30 мин, после чего фильтруют на воронке Бюхнера под вакуумом. Осадок промывают охлажденным петролейным эфиром до отсутствия масляного пятна на фильтровальной бумаге при смачивании ее 2—3 каплями фильтрата, после чего осадок плотно отжимают на фильтре и дополнительно — между листами фильтровальной бумаги, доводят до постоянной массы и взвешивают с точностью до 0,01 г.

Количество выделенных углеводородов (G_1 , г) определяют по формуле:

$$G_1 = G_2 - G_3,$$

где G_2 — масса образовавшегося аддукта, г; G_3 — масса взятой мочевины, г.

Кристаллический аддукт растворяют в горячей воде. Всплывший слой насыщенных углеводородов нормального строения отделяют в делительной воронке, сушат над безводным CaCl_2 (минимальное количество), фильтруют, взвешивают и сравнивают результат с полученным выше.

Для проверки полноты отделения насыщенных углеводородов нормального строения небольшую пробу фильтрата повторно обрабатывают мочевиной (с последующим отделением осадка и разложением его горячей водой). Если в результате повторной обработки выделения углеводородов не происходит, то можно считать, что операция выделения насыщенных углеводородов нормального строения из исходного сырья закончена. Если же выделение углеводородов происходит, то всю операцию повторяют, используя все количество фильтрата. Выделившиеся углеводороды присоединяют к первой порции, фильтрат переносят в делительную воронку и взбалтывают с равным объемом воды. Углеводородный слой (углеводороды изостроения + нафтенновые) отделяют от водно-спиртового раствора, еще раз промывают водой, обезвоживают безводным CaCl_2 и взвешивают. Сопоставляя массу аддукта с массой выделенных углеводородов, определяют соотношение в нем мочевины и углеводородов нормального строения. Для фракций насыщенных углеводородов нормального и изостроения определяют показатель

преломления n_D^{20} . С целью определения содержания индивидуальных насыщенных углеводородов в исходной и выделенной фракциях проводят их анализ методом ГЖХ.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	3×2000
Твердая фаза — силанизированный хроматрон N-AW,	0,2—0,4
размер частиц, мм	
Жидкая фаза SE, %	30,5
Температура, °C:	
испарителя	350
колонки	50—300
Скорость нагрева колонки, °C/мин	8
Скорость газа-носителя (гелий), мл/мин	40
Скорость движения диаграммной ленты, мм/ч	720

Идентификацию насыщенных углеводородов нормального строения по хроматограмме (рис. 10) осуществляют методом сравнения времени удерживания индивидуальных насыщенных углеводородов нормального строения и компонентов анализируемой смеси. С этой целью к анализируемой смеси добавляют

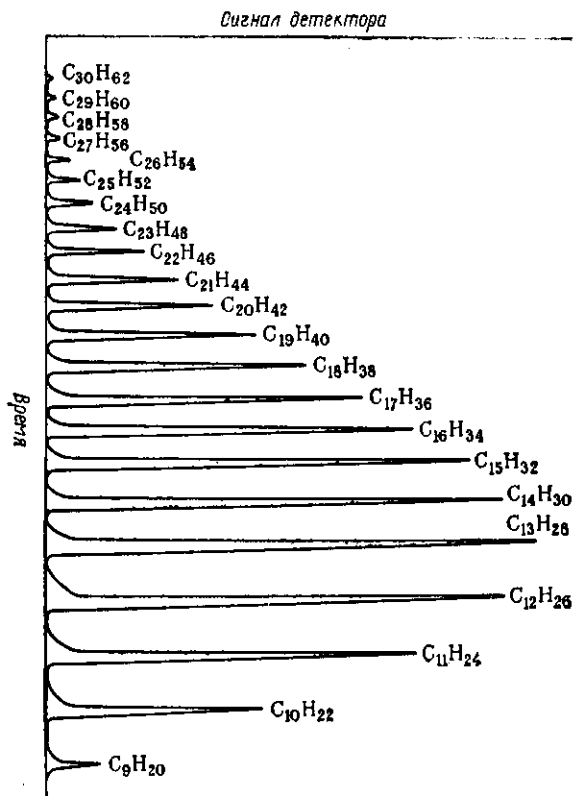


Рис. 10. Хроматограмма фракции насыщенных углеводородов нормального строения

известный индивидуальный насыщенный углеводород нормального строения, на хроматограмме этот углеводород регистрируется в виде зашкаленного пика.

Кроме пиков насыщенных углеводородов нормального строения на хроматограмме присутствуют пики примесей. Поэтому при обсчете хроматограмм определяют содержание насыщенных углеводородов нормального строения и суммарное количество примесей (в % масс.).

Содержание насыщенных углеводородов нормального строения в исходной углеводородной фракции [X, % (масс.)] рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{G_1 G_{\text{нр}}}{G} 100,$$

где G, G₁, G_{нр} — количество исходной углеводородной фракции, фракции насыщенных углеводородов нормального строения и примесей соответственно, г.

На основании полученных данных составляют материальный баланс.

При выполнении студентами учебной научно-исследовательской работы (УНИР) по улучшению низкотемпературных свойств дизельных топлив путем удаления из них части насыщенных углеводородов нормального строения, имеющих высокую температуру застывания, последовательность операций следующая.

1. Проводят полное выделение насыщенных углеводородов нормального строения из образца дизельного топлива по вышеописанной методике и обрабатывают результаты опыта.

2. Проводят селективную (неполную) карбамидную депарафинизацию исходного образца дизельного топлива при температуре 40—60 °С и массовом отношении мочевины:сырье = = (0,6 — 0,3):1. Депарафинизацию проводят, как описано выше, но без проверки на полноту выделения насыщенных углеводородов нормального строения. Условия опыта задаются преподавателем. Результаты опыта обрабатывают, как указано выше.

3. Определяют для образцов исходного дизельного топлива и депарафинизированного (денормализат) температуры застывания и помутнения, предельную температуру фильтруемости.

4. По данным хроматографического анализа фракций насыщенных углеводородов нормального строения, выделенных при полной и частичной (селективной) карбамидной депарафинизации, рассчитывают количественный состав насыщенных углеводородов нормального строения, которые остались в образце дизельного топлива.

Обработку экспериментальных данных проводят вручную или на ЭВМ. Форма записи результатов приведена ниже.

Пример обработки экспериментальных результатов по частичной (селективной) карбамидной депарафинизации дизельного топлива

1. Условия и результаты наблюдений.

Количество дизельного топлива, г	75,0
Количество мочевины, г	22,5
Этиловый спирт (активатор), мл	10
Растворитель (петролейный эфир), мл	110
Температура, °С	48
Продолжительность опыта, мин	60
Массовое отношение:	
мочевина : топливо	0,3 : 1
мочевина : насыщенные углеводороды нормального строения	1,65 : 1
Количество аддукта (комплекса), г	27,76
Количество денормализата, г	69,02

2. Количество выделенных насыщенных углеводородов нормального строения при полной депарафинизации составило 13,66 г, или 18,22 % (масс.) от исходного топлива.

3. Рассчитываем количество выделенных насыщенных углеводородов нормального строения при частичной (селективной) депарафинизации:

$$G_1 = G_2 - G_3 = 27,76 - 22,5 = 5,26 \text{ г}$$

или в расчете на исходное топливо:

$$X_1 = \frac{5,26}{75,0} 100 = 7,01 \% \text{ (масс.)}$$

4. Вычисляем количество оставшихся насыщенных углеводородов нормального строения в топливе:

$$X_2 = 18,22 - 7,01 = 11,21 \% \text{ (масс.)}$$

5. Определяем соотношение мочевины : насыщенные углеводороды нормального строения в комплексе:

$$n = G_3/G_1 = 22,5/5,26 = 4,27 : 1;$$

мольное (молекулярную массу топлива вычисляем по углеводороду $C_{15}H_{32}$)

$$n = \frac{G_3}{M_{\text{моч}}} : \frac{G_1}{M_{C_{15}H_{32}}} = \frac{22,5/60}{5,26/212} = 15 : 1.$$

6. Составляем материальный баланс опыта и результаты записываем в табл. 9.

Таблица 9. Материальный баланс опыта

Взято	г	% (масс.)	Получено	г	% (масс.)
Исходная углеводородная фракция	75,0	76,8	Аддукт	27,76	28,4
Мочевина	22,5	23,2	Насыщенные углеводороды нормального строения	5,26	7,0
			Денормализат	69,02	70,8
			Потери	0,78	0,8
Всего . . .	97,5	100	Всего . . .	102,82	107,0

Таблица 10. Низкотемпературные свойства исходного топлива и денормализата

Образец	Содержание насыщенных углеводородов нормального строения, % (масс.)	Температура, °С		
		застыва- ния	помутне- ния	фильтруе- мости
Дизельное топливо марки «Л»	18,22	—12	—5	—8
Денормализат	11,21	—38	—30	—41

Таблица 11. Состав и содержание насыщенных углеводородов нормального строения по данным ГЖХ

Фракция насыщенных углеводородов	Содержание, % (масс.)		Количество насыщенных углеводородов, выделенных мочевиной, % (масс.)	
	в исходном топливе	в денормализате	в расчете на исходное топливо	в расчете на фракцию насыщенных углеводородов
n-C ₁₀ —C ₁₂	1,37	1,25	0,12	8,75
n-C ₁₃ —C ₁₅	6,75	5,29	1,46	21,30
n-C ₁₆ —C ₁₈	5,82	3,19	2,63	45,21
n-C ₁₉ —C ₂₁	3,13	1,28	1,85	59,10
n-C ₂₂ —C ₂₄	1,07	0,26	0,81	75,61
n-C ₂₅ —C ₂₈	0,18	0,02	0,16	88,82
n-C ₁₀ —C ₂₈	18,32	11,29	7,03	38,37

7. Определяем низкотемпературные свойства исходного дизельного топлива марки «Л» и полученного денормализата: температуру застывания по ГОСТ 20287—74; температуру помутнения по ГОСТ 5066—56; температуру предельной фильтруемости топлива по ГОСТ 22254—76. Результаты сводим в табл. 10.

8. Проводим обсчет хроматограмм и результаты заносим в табл. 11.

Таким образом, с повышением молекулярной массы насыщенных углеводородов нормального строения существенно увеличивается доля их удаления, в результате чего улучшаются низкотемпературные характеристики дизельного топлива.

ПОЛУЧЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В нефтехимическом синтезе для производства конечных и промежуточных продуктов используются главным образом четыре мономера (этилен, пропилен, бутadiен и бензол), которые являются исходным сырьем для производства около 90 % всей нефтехимической продукции и, прежде всего, пластических масс, синтетических волокон и синтетических каучуков.

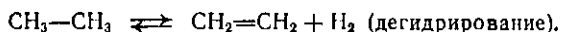
В промышленности основным способом производства важнейшего мономера — этилена является процесс пиролиза углеводородного сырья. Наряду с этиленом в этом процессе получается значительное количество пропилена, бутadiена, бензола и его производных.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА ПИРОЛИЗОМ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Пиролиз — это процесс глубокого разложения углеводородного сырья, протекающий при высоких температурах и малых временах контакта. В процессе пиролиза всех видов сырья, кроме этана, углеродный скелет исходных молекул подвергается деструкции за счет разрыва связей углерод — углерод, например:



При пиролизе этана преимущественно протекает реакция его дегидрирования, при которой разрывается связь углерод — водород:



Реакции крекинга и дегидрирования относятся к первичным реакциям, протекающим при пиролизе. В результате протекания этих реакций образуется сложная смесь низкомолекулярных, большей частью газообразных продуктов, в которых преобладают ненасыщенные углеводороды.

Наряду с первичными при пиролизе протекают многочисленные вторичные реакции, в которые вступают продукты первичного расщепления: изомеризация парафиновых цепей, нафтеновых циклов и алкильных групп алкилароматических углеводородов; циклизация и дегидроциклизация олефинов; циклизация диенов; полимеризация олефинов и диенов; конденсация ароматических углеводородов.

Протекание большого числа разнообразных реакций приводит к тому, что в процессе пиролиза образуется сложная смесь продуктов — от газообразных (газ пиролиза) до жидких (смола) и твердых (кокс). Газ пиролиза является целевым, смола и кокс — побочными продуктами пиролиза. Выход газа стремятся увеличить, а выходы смолы и кокса, по возможности, уменьшить. Газообразные продукты пиролиза содержат этилен, пропилен, бутadiен. Ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы) входят в состав смолы пиролиза.

Состав и выходы продуктов пиролиза зависят от химического и фракционного состава сырья, температуры, времени контакта и парциального давления паров сырья. Сырьем пиролиза служат нефть, газы нефтедобычи и нефтепереработки, содержащие большое количество этана, пропана и бутана, различные бензиновые и керосино-газойлевые фракции нефтей, тяжелые нефтяные остатки. Наилучшим сырьем пиролиза являются насыщенные углеводороды. Они наиболее легко подвергаются разложению. Из них насыщенные углеводороды нормального строения более предпочтительны, чем их изомеры. Последние дают при пиролизе более низкий выход ненасыщенных углеводородов, больше метана и кокса.

Нафтеновые углеводороды более устойчивы к крекингу по сравнению с насыщенными. Наибольшей стойкостью к расщеп-

лению обладают ароматические углеводороды. Присутствие в сырье пиролиза ароматических углеводородов нежелательно по той причине, что при высоких температурах они вступают в реакции конденсации, приводящие к образованию полициклических структур, в результате чего увеличивается выход смолы и кокса.

По мере увеличения молекулярной массы сырья выход этилена при пиролизе непрерывно снижается, а выходы пропилена и бутадиена сначала увеличиваются, а затем снижаются.

Цель работы — проведение реакции пиролиза на лабораторной установке, изучение изменения состава газообразных продуктов реакции (содержания в них этилена, пропилена и бутадиена-1,3) в зависимости от условий реакции (температуры, условного времени контакта, массового соотношения водяной пар:сырье), составление материального баланса опыта.

Параметры процесса пиролиза в лабораторных условиях обычно выбирают в следующих пределах: температура 700—850 °С, условное время контакта 0,2—0,7 с, массовое соотношение водяной пар: сырье = 0,5—1,5.

Проведение опыта

Реактивы

Сырье (бензин, газойль)

Дистиллированная вода

Охлаждающая смесь (C_2H_5OH , C_3H_7OH + «сухой» лед)

Процесс пиролиза ведут на лабораторной проточной установке, схема которой приведена на рис. 11.

Дозировка сырья и воды в реактор пиролиза осуществляется дозирующими устройствами, состоящими из электродвигателя, червячного редуктора с набором шкивов, груза и набора медицинских шприцев емкостью 20, 50 и 100 мл. Каждый дозатор имеет постоянную угловую скорость вращения шкивов и, сле-

Таблица 12. Скорости движения поршня шприца (u , мм/ч) и расходы сырья (Q_V , см³/ч) из шприца емкостью 100 см³ при $\omega = 0,82$ об/ч

№ дорожки шкивов (в порядке увеличения диаметров шкива)	Шкив № 1		Шкив № 2		Шкив № 3		Шкив № 4		Шкив № 5	
	u	Q_V	u	Q_V	u	Q_V	u	Q_V	u	Q_V
1	18,6	17,5	56,8	55,0	98,0	94,0	139,0	135,0	181,0	175,0
2	21,4	20,0	61,6	59,0	103,0	100,0	144,2	140,0	186,3	180,0
3	26,6	26,0	66,8	65,0	108,6	105,0	149,5	145,0	191,5	185,0
4	31,7	31,0	72,0	69,0	114,0	111,0	154,0	150,0	196,2	188,0
5	36,6	35,5	77,4	74,5	119,0	115,0	159,7	155,0	202,0	196,0
6	42,0	41,0	82,5	80,0	124,3	121,0	165,0	160,0	206,0	200,0
7	47,2	46,0	87,7	85,0	130,0	126,0	170,3	165,0	211,0	204,0
8	52,4	51,0	92,8	89,0	135,0	132,0	175,5	170,0	217,0	210,0

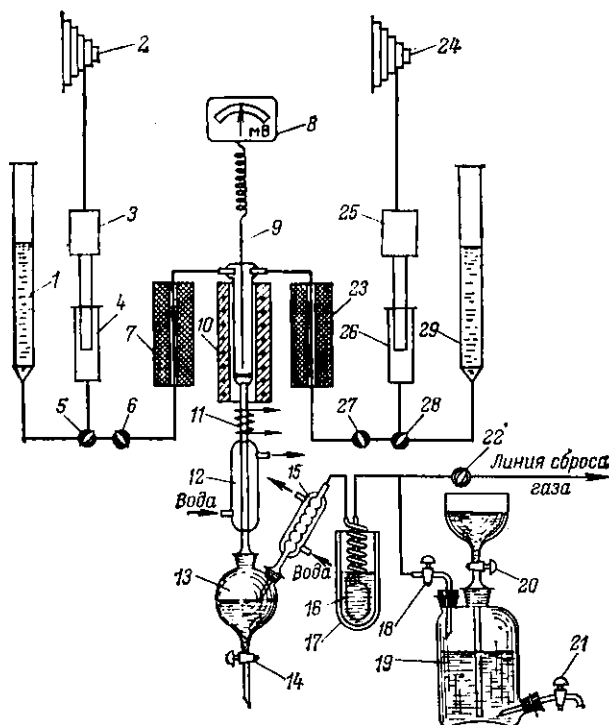


Рис. 11. Схема установки для пиролиза нефтяных фракций:

1, 29 — бюретки; 2, 24 — шкивы дозаторов; 3, 25 — грузы; 4, 26 — шприцы; 5, 6, 14, 18, 20 — 22, 27, 28 — краны; 7, 23 — электропечи (испарители); 8 — милливольтметр; 9 — термомпара; 10 — реактор; 11 — смесик водяного охлаждения; 12, 15 — холодильники; 13 — приемная колба; 16 — ловушка; 17 — сосуд Дьюара; 19 — газометр

довательно, постоянную скорость опускания груза, жестко соединенного с поршнем шприца. Зная угловую скорость вращения шкива (ω , об/ч) и диаметр дорожки, на которую намотан

Таблица 13. Скорости движения поршня шприца (u , мм/ч) и расходы воды (Q_v , см³/ч) из шприца емкостью 100 см³ при $\omega = 0,73$ об/ч

№ дорожки шкивов (в порядке увеличения диаметров шкива)	Шкив № 1		Шкив № 2		Шкив № 3		Шкив № 4		Шкив № 5	
	u	Q_v	u	Q_v	u	Q_v	u	Q_v	u	Q_v
1	16,2	16,0	51,0	49,5	87,7	85,0	124,0	120,0	160,0	155,0
2	18,5	18,0	55,6	54,0	92,0	88,5	129,0	125,0	165,0	160,0
3	23,4	23,0	60,2	58,0	96,5	93,0	133,5	130,0	169,5	164,0
4	28,0	27,5	64,8	63,0	101,0	98,0	138,0	134,0	174,0	168,0
5	32,5	32,0	69,4	67,5	106,0	103,0	142,7	138,0	178,5	172,0
6	37,0	36,5	74,0	72,0	110,0	107,0	147,0	142,5	183,0	176,0
7	41,6	40,0	78,5	76,5	115,0	112,0	152,0	147,5	188,0	182,0
8	46,2	45,0	83,0	80,5	119,5	116,0	156,3	152,0	192,5	185,0

шпунт груза (d_i , мм), легко вычислить скорость движения поршня шприца (u_i , мм/ч):

$$u_i = \omega r d_i.$$

В качестве примера для описываемой ниже пиролизной установки приведены данные (табл. 12—13) по скоростям движения поршня (u_i , мм/ч) и расходу сырья и воды (Q_V , см³/ч) для шприцев емкостью 100 см³ при определенной угловой скорости вращения шкива на различных дорожках.

Перед проведением опыта студенты рассчитывают расход сырья и воды при заданных условиях опыта.

Расчет расхода сырья и воды

Условия опыта: температура реакции 750°C, условное время контакта 0,4 с, массовое соотношение вода : сырье = 1 : 2, и объем зоны реакции 10 см³.

1. Рассчитываем суммарный объем паров сырья и воды в зоне реакции:

$$Q_n = V_{з.р} / \tau = 10 / 0,4 = 25 \text{ см}^3/\text{с}.$$

2. Определяем общее количество бензина и водяного пара, подаваемое в реактор за 1 ч:

$$\sum N_i = \frac{Q_n \cdot 273 \cdot 3600}{22,4 (273 + t) 1000} = \frac{25 \cdot 273 \cdot 3600}{22,4 (273 + 750) 1000} = 1,07 \text{ моль}.$$

3. Рассчитываем мольное соотношение (n) вода : сырье

$$n = \frac{N_{H_2O}}{N_c} = m \cdot \frac{M_c}{M_{H_2O}} = \frac{1 \cdot 105}{2 \cdot 18} = 2,92 : 1,$$

где n , m — мольное и массовое соотношение вода : сырье; N_{H_2O} , N_c — число моль воды и сырья соответственно; M_{H_2O} , M_c — молекулярная масса воды и сырья соответственно.

4. Рассчитываем расход сырья (бензина) и воды на входе в реактор (в г-моль/ч):

$$N_c = \frac{\sum N_i N_c}{N_c + N_{H_2O}} = \frac{1,07 \cdot 1}{1 + 2,92} = \frac{1,07}{3,92} = 0,27,$$

$$N_{H_2O} = \frac{\sum N_i N_{H_2O}}{N_c + N_{H_2O}} = \frac{1,07 + 2,92}{1 + 2,92} = 0,8.$$

5. Вычисляем расходы сырья и воды на входе в реактор:

$$Q_V^c = \frac{N_c M_c}{d_c} = \frac{0,27 \cdot 105}{0,719} = 39,4 \text{ см}^3/\text{ч};$$

$$Q_V^B = N_{H_2O} M_{H_2O} = 0,8 \cdot 18 = 14,4 \text{ см}^3/\text{ч}.$$

По табл. 12, 13 для рассчитанных значений Q_V^c и Q_V^B находим соответствующие им значения u_i и номера шкивов и дорожек.

После проверки всех расчетов преподавателем с его разрешения студенты приступают к проведению опыта.

Устанавливают выбранные шкивы дозаторов и шприцы, обеспечивающие рассчитанные подачи сырья и воды.

Включают электрообогрев печей 7, 10, 23 и подачу воды в змеевик 11, закалочный холодильник 12 и обратный холодильник 15. Устанавливают температуру в реакторе 10 800—900 °С (на 50—100 °С выше температуры пиролиза), в испарителе сырья 7 и испарителе воды 23 соответственно 450 и 600—700 °С. Температуру замеряют термопарой 9 и милливольтметром 8.

Поворотом кранов 5 и 28 сообщают шприцы 4 и 26 с бюретками 1 и 29, ослабляют стопорные гайки шкивов дозаторов 2 и 24 и осторожно заполняют шприцы 4 и 26 соответственно сырьем и водой. После заполнения шприцев затягивают стопорные гайки шкивов и поворачивают краны 5 и 28 и, если необходимо, краны 6 и 23 на сообщение шприцев с испарительными трубками и реактором. Убедившись в том, что краны 18, 20, 21 газометра 19 закрыты (а сам он заполнен водой), открывают кран 22 на линии сброса газа и включают дозатор подачи воды. При этом под действием силы тяжести груз 25 должен опускаться (при неправильной намотке тросика он будет подниматься) и приводить в действие поршень шприца 26. После появления конденсата в приемной колбе 13 включают дозатор подачи сырья.

В связи с тем, что после включения подач сырья и воды установленная температура в реакторе всегда снижается, первые 5—15 мин газ пиролиза не собирают, а направляют в линию сброса газа. В это время ловушка 16 находится вне сосуда Дьюара 17. После стабилизации режима открывают кран 14 и сбрасывают из приемной колбы 13 водный конденсат и смолу, открывают кран 21, быстро закрывают краны 14 и 22, открывают кран 18, включают секундомер, замеряют начальные объемы сырья и воды в шприцах 4 и 26 и опускают ловушку 16 в сосуд Дьюара 17 с охлаждающей смесью. Во время опыта следят за режимом работы установки. Форма записи результатов опыта дана в примере обработки результатов.

По окончании опыта, продолжительность которого может составлять от 0,3 до 2 ч и определяется временем, необходимым для сбора 18—20 л газа пиролиза, выключают дозаторы, закрывают краны газометра 18 и 21, открывают кран 22 и быстро сливают сырье из испарительной трубки, открыв кран 6. Затем сливают содержимое приемника 13 в колбу с притертой пробкой (предварительно взвешенную), по возможности предварительно слив основную массу водного конденсата. Колбу и ловушку 16 (предварительно взвешенную) с жидкими продуктами реакции взвешивают, по разности их масс после и до опыта определяют суммарное количество образовавшихся жидких продуктов реакции $G_{ж}$.

Замеряют конечные объемы сырья и воды в шприцах 4 и 26 и количество собранного газа V . По разности объемов в начале и конце опыта находят количества пропущенных сырья и воды в мл, после чего рассчитывают количества сырья и воды в г:

$$G_c = Q_c \cdot d_c; \quad G_{H_2O} = Q_{H_2O} \cdot d_{H_2O}.$$

Объем полученного газа приводят к нормальным условиям.

С целью выжига кокса со стенок реактора включают дозатор подачи воды в испаритель 23, а через отвод крана 6 подают в реактор воздух со скоростью около 20 л/ч при температуре в реакторе не выше 750—800°C. Газы регенерации, выходящие из реактора, собирают в отдельный газометр. Через 30 мин выключают дозатор и сливают воду из испарительной трубки с помощью крана 27. Воздух подают в реактор еще в течение 1 мин. После этого замеряют объем газов регенерации, выключают электрообогрев печей и подачу воды в холодильники 12 и 15, а через 15—20 мин и подачу воды в змеевик 11.

Анализ газа пиролиза

Газ пиролиза анализируют на трех различных хроматографических колонках с целью определения содержания в нем как углеводородных, так и неуглеводородных компонентов. Условия хроматографирования и расчет состава газа описаны в гл. 1. Масштаб при хроматографировании подбирается экспериментально.

Газы регенерации анализируют на тех же хроматографических колонках, что и газ пиролиза, но не определяют в них содержание водорода. Целью анализа газа регенерации является определение содержания в нем углерода (в г), связанного в виде CO и CO₂, т. е. количества кокса, отложившегося на внутренней поверхности реактора за время опыта.

Форма записи результатов анализов газов пиролиза и регенерации приведена в примере обчета экспериментальных результатов.

По результатам проведенной работы студенты составляют материальный баланс и строят график зависимости основных показателей процесса (выходов этилена, пропилена, бутadiена, бутиленов, суммы ненасыщенных углеводородов, а также общего выхода газа) от исследованного фактора. При составлении материального баланса пиролиза следует иметь в виду, что в расчет принимают только два элемента: углерод и водород, содержащиеся в углеводородах, CO и CO₂. Кроме того, при определении общего выхода газа в расчет не принимают свободные кислород и азот, связанный кислород и углеводороды C₃ и выше. Последние включают в графу «Жидкие + + потери».

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия опыта и результаты наблюдений.

Сырье	Фракция 35–205 °С прямогонного бензина Ромашкинской нефти
Молекулярная масса сырья	105
Плотность сырья при 20 °С, г/см ³	0,719
Температура пиролиза, °С	750
Условное время контакта, с	0,4
Массовое соотношение вода : сырье	1 : 2
Свободный объем зоны реакции, см ³	10
Расход сырья, см ³ /ч	39,4 *
Расход воды, см ³ /ч	14,4 *
Продолжительность опыта, мин	55
Объем сырья в шприце, см ³ :	
в начале опыта	42
в конце опыта	5
Объем воды в шприце, см ³ :	
в начале опыта	45
в конце опыта	30
Количество поданного сырья за время опыта, г	26,6
Количество поданной воды за время опыта, г	15,0
Объем газа пиролиза, л	20,0
Объем газа регенерации, л	14,6
Температура в лаборатории, °С	24
Атмосферное давление, кПа	98

* Рассчитывают перед проведением опыта.

2. Определяем объем выделившегося газа при нормальных условиях: газа пиролиза

$$V_0^{\text{п}} = \frac{VP \cdot 273}{P_0 (273 + t)} = \frac{20 \cdot 0,098 \cdot 273}{0,1 \cdot 297} = 17,91 \text{ л;}$$

газа регенерации

$$V_0^{\text{р}} = \frac{V^{\text{р}} P \cdot 273}{P_0 (273 + t)} = \frac{14,6 \cdot 0,098 \cdot 273}{0,1 (273 + 24)} = 13 \text{ л.}$$

3. Проводим анализ газов пиролиза и регенерации методом ГЖХ, считываем параметры пиков хроматограмм и результаты расчета записываем в табл. 14—17.

Содержание водорода методом ГЖХ (по калибровочному графику) в газе пиролиза составляет 22,0 % (об.).

Таблица 14. Результаты анализа состава газа пиролиза, полученные при его хроматографировании на колонке с молекулярными ситами

Компонент	h, мм	a, мм	K	t	S, мм ²	y%, % (об.)
O ₂	5	1,2	2,13	1	12,87	1,0
N ₂	26	0,9	2,02	1	47,27	3,7
CH ₄	64	1,7	2,33	1	253,5	19,8
CO	176	2,6	2,02	1	924,35	72,3
C ₂ H ₆	3	8,2	1,67	1	41,08	3,2

$$\sum S = 1278,98 \quad \text{Всего} \dots 100,0$$

Таблица 15. Результаты анализа состава газа пиролиза, полученные при его хроматографировании на колонке, заполненной диатомовым кирпичом с нанесенным на него сложным эфиром триэтиленгликоля и *n*-масляной кислоты

Компонент	h , мм	a , мм	K	m	S , мм ²	y , % (об.)
$O_2 + N_2 + CO_2 + CH_4$	56,0	0,5	2,20	100	18480,0	58,40
$C_2H_6 + C_2H_4$	76,0	0,6	1,72	100	7843,2	24,80
CO_2	2,0	0,5	2,20	30	66,0	0,20
C_3H_6	86,0	0,8	1,37	30	2826,7	8,93
C_4H_{10}	46,0	1,0	1,00	3	138,0	0,44
C_3H_4	6,0	1,0	1,03	3	18,6	0,06
C_4H_8	130,0	1,7	1,04	3	689,5	2,20
<i>транс</i> - C_4H_8	12,5	1,8	1,00	3	67,5	0,21
<i>цис</i> - C_4H_8	16,0	1,5	1,00	3	72,0	0,23
<i>изо</i> - C_5H_{12}	9,0	1,5	0,90	3	38,9	0,12
C_4H_8	118,0	2,0	1,00	3	1062,0	3,35
<i>n</i> - C_5H_{12}	20,0	1,7	0,90	3	91,8	0,30
<i>n</i> - C_5H_{10}	2,5	3,7	0,94	3	26,1	0,08
<i>изо</i> - C_5H_{10} *	3,0	3,7	0,94	3	39,7	0,14
<i>изо</i> - C_5H_{10} **	3,0	5,0	0,94	3	42,3	0,14
C_5H_8	4,0	5,5	0,94	3	62,0	0,20
<i>n</i> - C_6H_{14}	4,0	6,0	0,94	3	67,7	0,20

$$\sum S = 31658,0 \quad \text{Всего} \dots 100,00$$

* 2-Метилбутен-1. ** 2-Метилбутен-2.

4. Рассчитываем количество С (кокс) в CO_2 газа регенерации:

$$G_C = 0,04 \cdot 12/44 = 0,01 \text{ г.}$$

5. Составляем материальный баланс опыта по пиролизу фракции прямогонного бензина:

	г	% (масс.)		г	% (масс.)
Поддали на реакцию фракции прямогонного бензина	26,6	100,0	<i>транс</i> - C_4H_8 -2	0,08	0,30
Получили газообразных продуктов в том числе:	14,70	55,30	<i>цис</i> - C_4H_8 -2	0,08	0,30
H_2	0,35	1,30	<i>изо</i> - C_5H_{12}	0,06	0,20
CH_4	1,22	4,60	C_4H_8	1,16	4,40
«С» в CO	3,36	12,70	<i>n</i> - C_5H_{12}	0,13	0,50
C_2H_6	0,36	1,40	C_5H_{10}	0,03	0,10
C_2H_4	4,13	15,50	<i>изо</i> - C_5H_{10} *	0,06	0,30
«С» в CO_2	0,02	0,05	<i>изо</i> - C_5H_{10} **	0,06	0,30
C_3H_6	2,41	9,10	C_5H_8	0,08	0,50
<i>n</i> - C_4H_{10}	0,13	0,50	<i>n</i> - C_6H_{14}	0,12	0,60
C_3H_4	0,03	0,10	кокса	0,01	0,04
<i>изо</i> - C_4H_8	0,80	3,00	жидких продуктов + + потери	11,90	44,66
			Всего	26,60	100,00

* 2-Метилбутен-1. ** 2-Метилбутен-2.

При выполнении лабораторной работы по получению этилена и пропилена пиролизом нефтяного сырья при изменении нескольких условий реакции пиролиза студентам рекомендуется проводить обсчет экспериментальных данных на ЭВМ (см. Приложение. Программа 1).

Таблица 16. Состав газа пиролиза по результатам анализа на трех хроматографических колонках

Компонент	Содержание, % (об.)		V, л	ρ , г/см ³	G, г	Выход в расчете на газ пиролиза, % (масс.)
	без учета H ₂	без учета N ₂ и O ₂				
H ₂	—	22,00	3,94	0,09	0,35	2,4
O ₂	0,60	—	—	—	—	—
N ₂	2,20	—	—	—	—	—
CH ₄	12,00	9,63	1,72	0,71	1,22	8,3
CO	43,70	35,07	6,28	1,25	«C» 3,36	22,9
C ₂ H ₆	1,90	1,52	0,27	1,34	0,36	2,5
C ₂ H ₄	22,90	18,40	3,30	1,25	4,13	28,1
CO ₂	0,20	0,16	0,03	1,96	«C» 0,02	0,1
C ₃ H ₈	8,90	7,14	1,28	1,88	2,41	16,4
n-C ₄ H ₁₀	0,40	0,30	0,05	1,79	0,13	0,9
C ₃ H ₄	0,06	0,05	0,01	2,59	0,03	0,2
C ₄ H ₈	2,20	1,80	0,32	2,50	0,8	5,5
транс-C ₄ H ₈	0,20	0,16	0,03	2,50	0,08	0,5
цис-C ₄ H ₈	0,20	0,16	0,03	2,50	0,08	0,5
изо-C ₅ H ₁₂	0,10	0,08	0,02	3,21	0,06	0,4
C ₄ H ₆	3,40	2,70	0,48	2,41	1,16	7,9
n-C ₅ H ₁₂	0,30	0,25	0,04	3,21	0,13	0,9
n-C ₅ H ₁₀	0,08	0,06	0,01	3,13	0,03	0,2
изо-C ₅ H ₁₀ *	0,13	0,10	0,02	3,13	0,06	0,4
изо-C ₅ H ₁₀ **	0,13	0,10	0,02	3,13	0,06	0,4
C ₅ H ₈	0,20	0,16	0,03	3,04	0,09	0,6
n-C ₆ H ₁₄	0,20	0,16	0,03	3,84	0,12	0,1
Всего . . .	100,00	100,00	17,91	—	14,68	100,0

* 2-Метилбутен-1. ** 2-Метилбутен-2.

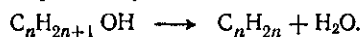
Таблица 17. Состав газа регенерации по результатам хроматографического анализа

Компонент	h, мм	a, мм	K	m	S, мм ²	y, % (об.)	V, л	ρ , г/см ³	G, г
N ₂	137	0,6	2,2	100	18 084	99,74	12,97	1,29	16,73
CO ₂	3	1,7	2,2	3	25,08	0,14	0,02	1,96	0,04
C ₃ H ₈	9	0,6	1,3	3	21,06	0,12	0,01	1,29	0,01

$$\sum S = 18130,0 \quad \text{Всего . . . } 100,00 \quad 13,00 \quad — \quad 16,78$$

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИЕЙ ИЗОБУТИЛОВОГО СПИРТА

Реакция отщепления воды от спиртов с образованием олефинов давно известна. Спирты при высокой температуре выделяют воду и образуют олефин по реакции



В случае низкомолекулярных спиртов возможно образование и простых эфиров за счет отщепления воды от двух молекул спирта (практически это наблюдается при применении метилового и этилового спиртов). Начиная с пропилового, спирты имеют тенденцию к образованию олефинов, быстро увеличивающуюся с возрастанием молекулярной массы. Вторичные и третичные спирты образуют только олефины. Легче всего дегидратируются третичные спирты, труднее — первичные.

Дегидратацию можно вести при простом нагревании спиртов в присутствии водоотнимающих средств — серной кислоты, бисульфатов, фосфорной кислоты, хлорида цинка, бензолсульфокислоты, щавелевой кислоты и т. д.

Дегидратация спиртов с целью получения олефинов как промышленный процесс потеряла свое значение. Но в лабораторной практике дегидратация спиртов применяется широко как удобный способ получения олефинов.

Активным катализатором дегидратации является оксид алюминия. Температура процесса 350—400 °С.

Проведение опыта

Реактивы

Изобутиловый спирт ($t_{\text{кип}} = 108,4\text{ °С}$; $n_D^{15} = 1,3978$; $d_4^{20} = 0,8034$)

Дегидратацию спирта проводят на лабораторной проточной установке, схема которой приведена на рис. 12.

Включают электрообогрев печей 7, 10, заполняют сосуд Дьюара 18 смесью спирта с сухим льдом, в которую помещают взвешенную ловушку 17, и открывают подачу воды в холодильник 12 и 15. Устанавливают температуру в реакторе 10 на уровне 350—400 °С, в испарителе спирта 7 200—250 °С. Температуру в реакторе измеряют термопарой 9, соединенной с милливольтметром 8. Проведение опыта может быть осуществлено без предварительного испарения спирта в испарителе 7. Поворотом крана 5 сообщают шприц 4 с бюреткой 1, ослабляют стопорную гайку шкива дозатора 2 и осторожно заполняют шприц 4 спиртом. После заполнения шприца затягивают стопорную гайку шкива и поворачивают краны 5 и, если необходимо, кран 6 на сообщение шприца с испарительной трубкой 7 и реактором 10. Убедившись в том, что краны 19, 21, 22 газометра 20 закрыты и сам газометр заполнен водой, открывают кран 23 на линии сброса газа и включают дозатор подачи спирта.

В связи с тем, что после включения подачи спирта установленная заранее температура в реакторе всегда снижается, принимают меры к достижению заданного уровня температуры и ее стабилизации.

Если катализатор свежий, то перед дегидратацией его сушат при температуре 330—350 °С до тех пор, пока не прекратится выделение паров воды, которые конденсируются; вода

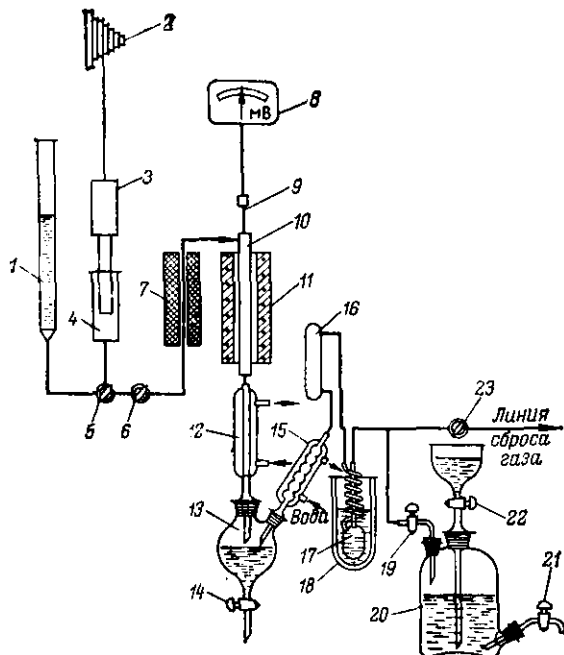


Рис. 12. Схема установки для каталитической дегидратации спиртов:

1 — сырьевая бюретка; 2 — шкив дозатора; 3 — груз; 4 — шприц; 5, 6, 14, 19, 21—23 — краны; 7 — испаритель; 8 — милливольтметр; 9 — термопара; 10 — реактор; 11 — нагревательная печь; 12, 15 — холодильники; 13 — приемная колба; 16 — колонка с CaCl_2 ; 17 — ловушка; 18 — сосуд Дьюара; 20 — газометр

собирается в приемнике. После стабилизации температуры на заданном уровне открывают кран 14 и сливают из приемника 13 водяной конденсат, открывают кран 21 внизу газометра, быстро закрывают краны 14 и 23 и открывают кран 19, включают секундомер и замеряют начальный объем спирта в шприце 4. Во время опыта следят за режимом работы установки.

По окончании опыта, который продолжается 1—1,5 ч, включают дозаторы, закрывают краны газометра 19 и 22, открывают кран 23 и быстро сливают спирт из испарительной трубки, открыв кран 6. Затем сливают содержимое приемника 13. Снимают ловушку 17, надев на входной и выходной патрубки ловушки кусок резинового шланга.

Замеряют конечный объем спирта в шприце и объем газа, собранного в газометре (в л). По разности объемов в начале и конце опыта находят пропущенное количество спирта (в мл) и умножением на его плотность находят количество пропущенного спирта в г.

Форма записи результатов опыта дана в примере обработки экспериментальных результатов.

При обработке результатов опыта составляют материальный баланс опыта и определяют выход изобутилена на пропущенный спирт.

Газ, собранный в газометре, подвергают анализу методом ГЖХ.

Сжиженный изобутилен из приемника может быть использован в опытах. Ампулы с жидким изобутиленом, наполненные на $\frac{2}{3}$ объема, запаивают и хранят в лаборатории в защитном кожухе.

В случае, если для проведения опыта нужен газообразный изобутилен, то его не конденсируют, а направляют непосредственно в реакционный сосуд.

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения опыта.

Температура, °C:

процесса 380

окружающего воздуха 20

Количество, мл:

пропущенного спирта 46,2 (37 г)

сконденсированной воды 9

Продолжительность опыта, ч 2

Давление Атмосферное

Объем выделившегося изобутилена, л 11,5

2. Определяем объем изобутилена при нормальных условиях;

$$V_0 = \frac{V_1 \cdot 273}{273 + t} = \frac{11,5 \cdot 273}{293} = 10,7 \text{ л,}$$

что составляет: $10,7/22,4 = 0,48$ моль, или $0,48 \cdot 56 = 26,9$ г.

3. Составляем материальный баланс опыта (табл. 18).

4. Рассчитываем выход изобутилена (в % от стехиометрического).

Согласно уравнению реакции



из 37 г спирта образуется 28 г изобутилена. Фактически получено 26,9 г, что составляет:

$$\frac{26,9}{28} 100 = 96,2\% \text{ (масс.).}$$

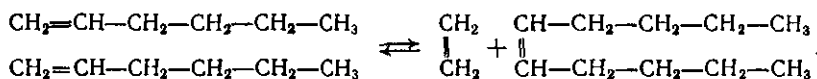
Таблица 18. Материальный баланс опыта по дегидратации изобутилового спирта

Взято	мл	г	% (масс.)	Получено	мл	г	% (масс.)
Спирт изобутиловый	46,2	37,0	100	Изобутилен	10,7	26,9	72,8
				Вода	—	9,0	24,2
				Потери	—	1,1	3,0
Всего . . .	46,2	37,0	100	Всего . . .	—	37,0	100,0

ПОЛУЧЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПО РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ

При олигомеризации этилена наряду с целевыми продуктами — жидкими олефинами C_8 — C_{18} образуются также более легкие и более тяжелые ненасыщенные углеводороды, которые в настоящее время имеют ограниченное применение в промышленности. Перспективный способ их переработки — диспропорционирование в более ценные жидкие фракции, являющиеся важным сырьем для производства СМВ, ПАВ и присадок.

Некаталитическая реакция диспропорционирования пропилена в этилен и бутилен при 725°C была открыта еще в 1931 г. Реакция каталитического диспропорционирования олефинов (ее также называют «метатезис», «дисмутация», «переалкилидирование») впервые была описана в 1964 г. Эта реакция является обратной и заключается в превращении двух молекул исходного олефина в эквимольную смесь других олефинов — более высокой и более низкой молекулярной массы. Например, в случае гексена-1 реакция может быть представлена схемой:



Открытие катализаторов диспропорционирования олефинов позволило осуществить реакцию при значительно более низких температурах. В качестве катализаторов процесса используют гомогенные и гетерогенные каталитические системы на основе соединений вольфрама, молибдена, кобальта и рения. Более технологичными являются гетерогенные катализаторы на основе оксидов этих металлов на носителях.

Процесс гетерогенно-каталитического диспропорционирования проводят как в газовой, так и жидкой фазах при температуре 350 — 480°C , давлении $4,0$ МПа, объемной скорости подачи сырья 2 — 4 ч $^{-1}$. В качестве катализаторов используют WO_3/SiO_2 или $\text{MoO}_3 - \text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. В этих условиях конверсия, например пропилена, близка к равновесной и составляет $\approx 45\%$ при селективности 99% . В ходе процесса возможно снижение его селективности в результате протекания побочных реакций изомеризации и дезактивации катализатора вследствие блокировки его активных центров отложениями полимерных продуктов побочных реакций. Поэтому гетерогенные катализаторы диспропорционирования необходимо периодически регенерировать воздухом при температуре 550 — 600°C .

Цель работы — проведение реакции диспропорционирования гексена-1, расчет конверсии гексена-1, выхода децена и газообразных продуктов, исследование изменения этих показателей процесса и состава продуктов в зависимости от продолжительности реакции.

Проведение опыта

Реактивы

Гелий (из баллона)
Азот (из баллона)
Дистиллированная вода

Сырье — гексен-1 (хч)
Алюмокобальтмолибденовый катализатор (MoO_3 — 12, CoO — 4, Al_2O_3 — 84 %;
ТУ 38-10-1194—77)

Перед проведением опыта исходя из объема загруженного в реактор катализатора ($V_{\text{кат}} = 10\text{--}20\text{ см}^3$), объемной скорости подачи гексена-1 ($w = 0,5\text{--}2,0\text{ ч}^{-1}$) и продолжительности эксперимента ($\tau = 1\text{--}3\text{ ч}$), необходимо рассчитать объем пропускаемого сырья — гексена-1 ($V_c, \text{см}^3$) по формуле:

$$V_c = w V_{\text{кат}} \tau$$

и его количество ($G_c, \text{г}$):

$$G_c = V_c d_4^{20},$$

где d_4^{20} — плотность сырья.

Опыт проводят на проточной установке, схема которой приведена на рис. 13. Цилиндрический реактор 6 выполнен из термостойкого стекла. Температуру в реакторе измеряют ХК-термопарой 7. Для нагрева реактора используют электропечь 8, температуру в которой регулируют с помощью автотрансформатора.

Перед проведением эксперимента активируют катализатор, находящийся в средней части реактора между слоями инертной насадки (стекло). Для этого в реактор подают при $560\text{--}580^\circ\text{C}$ сухой воздух в течение 1 ч и затем азот в течение 0,5 ч с объем-

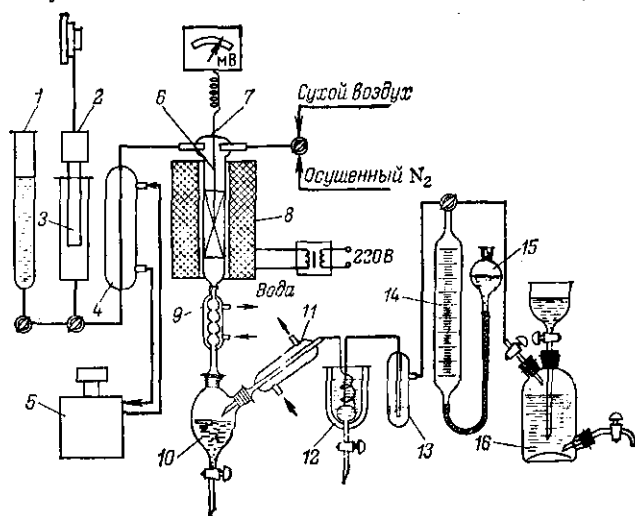


Рис. 13. Схема установки для диспропорционирования олефиновых углеводородов:

1 — сырьевая бюретка; 2 — груз; 3 — шприц; 4 — испаритель; 5 — термостат; 6 — реактор; 7 — термопара; 8 — электропечь; 9, 11 — холодильники; 10 — приемник; 12 — ловушка; 13 — счетчик пузырьков; 14 — газовая бюретка; 15 — уравнительная стеклянка; 16 — газометр

ной скоростью 1150—1250 ч⁻¹. В процессе активации катализатора происходит удаление адсорбционной воды, которая стекает в приемную колбу 10 и дренируется с помощью сливного крана. После активации в токе азота температуру снижают до температуры реакции (130—150 °C) и, прекратив подачу азота, в реактор подают сырье из бюретки 1 с помощью дозирующего устройства (груза 2 и медицинского шприца 3). Сырье (гексен-1) поступает в реактор 6 в виде паров, предварительно проходя через испаритель 4, обогреваемый горячей водой (70 °C), которая циркулирует через ультратермостат 5. В начальный период контактирования паров сырья с катализатором температура в зоне реакции повышается на 15—20 °C вследствие выделения тепла адсорбции. Поэтому принимают меры к ее восстановлению с помощью автотрансформатора.

На выходе из реактора парогазовая смесь охлаждается в холодильнике 9 и поступает в приемную колбу 10, где собираются жидкие продукты (катализат). Через каждые 30 мин катализат дренируют через сливной кран за счет небольшого избыточного давления, которое создают в это время с помощью уравнительной склянки 15, соединенной с газовой бюреткой 14. При этом необходимо наклонить счетчик пузырьков 13 так, чтобы затворная жидкость (глицерин) не попала в газовую линию системы.

Газообразные продукты после охлаждения в холодильнике 11 и ловушке 12 (где отделяется конденсат) поступают в газовую бюретку 14, заполненную затворной жидкостью и имеющую уравнительную склянку 15 для поддержания атмосферного давления в установке. В ходе эксперимента через каждые 30 мин регистрируют объем выделившегося газа с помощью бюретки 14. При полном заполнении бюретки 14 газ периодически направляют в газометр 16. Состав газа определяют методом ГЖХ, отбирая среднюю пробу из газометра 16 в конце эксперимента.

После окончания опыта реактор продувают азотом при 300 °C в течение 30 мин для удаления остатков высокомолекулярных углеводородов с поверхности катализатора. Массу этих олигомеров необходимо учесть при составлении материального баланса эксперимента.

По окончании опыта катализат и конденсат из ловушки 12 сливают в предварительно взвешенную колбу и определяют количество полученного катализата (необходимо также учесть массу отобранных для ГЖХ проб катализата).

После каждого опыта проводят регенерацию катализатора воздухом при 560—580 °C в течение 30 мин. Об окончании регенерации судят по отсутствию CO₂ в газах, выходящих из реактора. После регенерации реактор охлаждают в токе воздуха.

Форма записи результатов опыта приведена в примере обработки экспериментальных результатов.

Анализ продуктов реакции

Условия хроматографирования газообразных продуктов реакции:

Колонка, мм	3×8000
Твердая фаза — инзенский кирпич ИНЗ-600, размер частиц, мм	0,25—0,5
Жидкая фаза — эфир <i>n</i> -масляной кислоты и триэтиленгликоля, % (масс.)	20
Температура, °С	
испарителя	50
колонки	40
Скорость газа-носителя (гелий), мл/мин	50

Условия хроматографирования жидких (катализата) продуктов реакции:

Колонка, мм	3×3000
Твердая фаза — хромосорб N, размер частиц, мм	0,2—0,3
Жидкая фаза — полиэтиленгликоль, 40М, % (масс.)	10
Температура, °С	
испарителя	250
колонки	От 35 до 220
Скорость нагрева, град/мин	12—16
Скорость газа-носителя (гелий), мл/ч	40

Составы средних проб газа и катализата по данным ГЖХ рассчитывают, как указано в гл. 1. Значения поправочных коэффициентов для расчета содержания углеводородов приведены ниже:

	<i>K</i>		<i>K</i>
C_5H_{10}	0,94	$C_{10}H_{20}$	1,2
C_6H_{12}	0,96	$C_{11}H_{22}$	1,2
C_7H_{14}	0,96	$C_{12}H_{24}$	1,2
C_8H_{16}	1,00	$C_{13}H_{26}$	1,2
C_9H_{18}	1,00		

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия и результаты наблюдений.

Температура, °С	150
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,61
Продолжительность опыта, ч	4
Содержание в сырье, % (масс.):	
гексена-1	99,6
<i>n</i> -гексана	0,4
Показатель преломления сырья n_D^{20}	1,3878
Плотность сырья d_4^{20}	0,6731
Объем сырья в шприце, см ³ :	
в начале опыта	100
в конце опыта	4
пропущенного сырья	96
Объем выделившегося за опыт газа, л	2,8
Количество полученного катализата (сумма проб + конденсат), г	56,7

Количество олигомеров, выделенных с катализатора, г	0,20
Давление, МПа	0,099
Температура в лаборатории, °С	20

2. Рассчитываем количество пропущенного сырья:

$$G_c = V_c d_4^{20} = 96 \cdot 0,6731 = 64,6 \text{ г.}$$

3. Приводим объем выделившегося газа к нормальным условиям:

$$V_0 = \frac{V \cdot 273P}{(273 + t) 0,101} = \frac{2,8 \cdot 273 \cdot 0,099}{(273 + 20) 0,101} = 2,56 \text{ л.}$$

4. Рассчитываем составы средней пробы газа и проб катализата по данным ГЖХ (табл. 19, 20).

5. Составляем материальный баланс опыта.

	г	% (масс.) в расчете на сырье
Взято:		
Сырья	64,60	100,00
в том числе:		
гексена-1	64,35	99,60
н-гексана	0,25	0,40
Получено:		
газообразных продуктов	2,90	4,57
в том числе:		
C ₂ H ₄	1,17	1,80
C ₃ H ₆	1,22	1,90
C ₄ H ₈	0,51	0,80
катализата	56,70	87,70
в том числе:		
н-C ₅ H ₁₀	2,80	4,32
н-C ₆ H ₁₄	0,25	0,25
н-C ₆ H ₁₂	37,10	57,42
н-C ₇ H ₁₄	3,80	5,88
н-C ₈ H ₁₆	1,60	2,42
н-C ₉ H ₁₈	3,10	4,95
н-C ₁₀ H ₂₀	6,50	10,06
н-C ₁₁ H ₂₂	1,10	1,65
н-C ₁₂ H ₂₄	0,30	0,46
н-C ₁₃ H ₂₆	0,21	0,30
олигомеров с катализатора	0,20	0,30
Потери	4,80	7,50
Всего . . .	64,60	100,00

Таблица 19. Состав средней пробы газа (ГЖХ)

Компонент	Содержание		
	y_i , % (об.)	G_i , г	x_i , % (масс.)
N ₂	29,4	0,94	24,6
C ₂ H ₄	36,8	1,17	30,5
C ₃ H ₆	25,4	1,22	31,6
C ₄ H ₈	8,4	0,51	13,3
Всего . . .	100,0	2,90	100,0

Таблица 20. Состав проб катализатора (ГЖХ)

Проба	Время отбора пробы от начала опыта, мин	Содержание, % (масс.)								
		C ₅ H ₁₀	C ₆ H ₁₂	C ₇ H ₁₄	C ₈ H ₁₆	C ₉ H ₁₈	C ₁₀ H ₂₀	C ₁₁ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₃ H ₂₆
№ 1	60	7,9	57,7	8,6	4,1	6,5	11,7	2,3	0,7	0,4
№ 2	120	6,8	61,6	7,2	3,1	5,9	11,7	2,8	0,6	0,2
№ 3	180	6,3	66,1	6,3	2,5	5,1	11,4	1,7	0,5	0,1
№ 4	240	5,8	69,2	5,0	2,1	4,6	10,8	1,8	0,5	0,2
Средняя		5,9	65,5	6,8	2,9	5,5	11,4	2,1	0,6	0,3

6. Рассчитываем конверсию сырья:

$$K = \frac{\eta G_c - G_{C_6H_{12}}}{\eta G_c} 100 = \frac{0,996 \cdot 64,6 - 37,10}{0,996 \cdot 64,6} 100 = 42,3\% \text{ (масс.)},$$

где $G_{C_6H_{12}}$ — содержание в катализаторе C_6H_{12} , г; η — степень чистоты исходного гексена-1.

7. Вычисляем выход целевого продукта $C_{10}H_{20}$:
на пропущенное сырье

$$B = \frac{G_{C_{10}H_{20}}}{\eta G_c} 100 = \frac{6,50}{64,6 \cdot 0,996} 100 = 10,1\% \text{ (масс.)};$$

на превращенное сырье

$$B' = \frac{G_{C_{10}H_{20}}}{\eta G_c - G_{C_6H_{12}}} 100 = \frac{6,50}{0,996 \cdot 64,6 - 37,10} 100 = 23,8\% \text{ (масс.)}.$$

8. Рассчитываем селективность реакции диспропорционирования гексена-1:

$$C = \frac{G_{C_2H_4} + G_{C_{10}H_{20}}}{\eta G_c - G_{C_6H_{12}}} 100 = \frac{1,17 + 6,50}{0,996 \cdot 64,6 - 37,10} 100 = 28,1\% \text{ (масс.)}.$$

9. Рассчитываем конверсию сырья, выход целевого продукта $C_{10}H_{20}$ и селективность для каждой отобранной пробы катализатора и строим графики зависимости этих показателей от продолжительности реакции.

ПОЛУЧЕНИЕ НАФТЕНОВЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА ГИДРИРОВАНИЕМ БЕНЗОЛА

Процессы гидрирования широко используются в промышленности для получения важнейших химических соединений — циклогексана, высших спиртов, аминов и др. Гидрирование бензола в циклогексан протекает по реакции:



Процесс гидрирования бензола можно проводить как в паровой, так и в жидкой фазах. Обычно в промышленных условиях

гидрирование проводят в жидкой фазе в присутствии металлических (Ni, Pt) или сульфидных (MoS_3) катализаторов. В лабораторной практике чаще всего применяют скелетный катализатор никель Ренея — обработанный щелочью сплав никеля с алюминием, который может быть повторно использован после его активации водным раствором щелочи. Все металлические катализаторы теряют свою активность в присутствии соединений серы, фосфора, мышьяка.

Для увеличения степени превращения бензола процесс гидрирования проводят при повышенном давлении и избыточном по сравнению со стехиометрическим количестве водорода (5—100-кратный и выше). Водород, используемый для гидрирования, не должен содержать примесей, поэтому предпочтительнее применять электролитический водород.

Цель работы — получение циклогексана гидрированием бензола в газовой фазе при атмосферном давлении, определение конверсии бензола и составление материального баланса опыта.

Проведение опыта

Реактивы

Водород (из баллона)

Бензол (свободный от соединений серы)

Катализатор — $\text{Ni}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (в таблетках) или никель Ренея

Опыт проводят на установке, схема которой приведена на рис. 14.

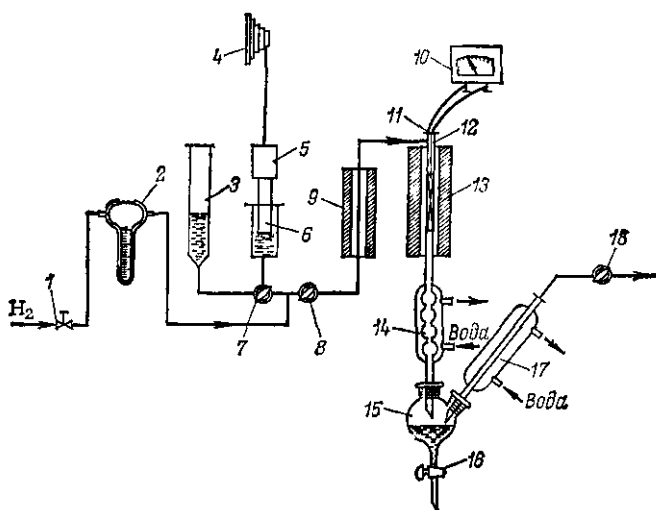


Рис. 14. Схема установки для гидрирования бензола:

1 — игольчатый клапан; 2 — реометр; 3 — бюретка для сырьевых газов; 4 — шпигул; 5 — груз; 6 — шпигул; 7, 8, 16, 18 — краны; 9, 13 — электропечи; 10 — милливольтметр; 11 — термометр; 12 — реактор; 14, 17 — холодильники; 15 — приемник катализатора

Перед началом опыта проверяют правильность сборки и герметичность всех соединений установки.

В сырьевую бюретку 3 наливают 22,1 мл (19,5 г) бензола. Прибор соединяют с источником очищенного водорода через реометр 2, устанавливают скорость подачи водорода 50 мл/мин и через 30 мин включают нагрев печей 9 и 13. По достижении температуры в реакторе 12 $200\text{--}310^\circ\text{C}$ (температуру регистрируют с помощью термопары 11 и милливольтметра 10) увеличивают скорость подачи водорода до 150 мл/мин и при этой температуре восстанавливают катализатор (50 см^3) до прекращения выделения воды и очистки стенок внутренней трубки холодильника 17 от следов влаги. После прекращения выделения воды начинают подавать в реактор бензол с помощью дозирующего устройства (шкива 4, груза 5, шприца 6) со скоростью 0,75—1,00 мл/мин.

Условия гидрирования следующие: температура в реакторе $200\text{--}210^\circ\text{C}$ ($\text{Ni}/\text{Cr}_2\text{O}_3$) или $170\text{--}180^\circ\text{C}$ (никель Ренея), в испарителе $100\text{--}150^\circ\text{C}$; продолжительность 2,5—3,0 ч. По окончании реакции уменьшают подачу водорода до 30—40 мл/мин, выключают обогрев печей 9 и 13. Момент уменьшения скорости подачи водорода принимают за конец опыта. После охлаждения реактора до комнатной температуры прекращают подачу водорода в реактор, закрывают вентиль 1 и кран 18 на выходе из реактора с тем, чтобы в него не мог проникнуть воздух. Продукты реакции из приемной колбы 15 сливают в предварительно взвешенную на технических весах колбу, определяют массу и показатель преломления гидрогенизата. Показатель преломления смеси бензола с циклогексаном зависит от соотношения компонентов. На основании показателей преломления чистого бензола, циклогексана и их смеси рассчитывают (в % масс.) содержание в гидрогенизате образовавшегося циклогексана $C_{\text{ц}}$, конверсию K_6 и потери Y бензола по следующим уравнениям:

$$C_{\text{ц}} = \frac{n_D^{20}(\text{б}) - n_D^{20}(\text{г})}{n_D^{20}(\text{б}) - n_D^{20}(\text{ц})} 100, \quad K_6 = \frac{G_2 M_1 C_{\text{ц}}}{G_1 M_2},$$

$$Y = \frac{G_1 - G_2 (1 - 0,03 M_3 C_{\text{ц}} / M_2)}{G_1} 100,$$

где $n_D^{20}(\text{б})$, $n_D^{20}(\text{ц})$, $n_D^{20}(\text{г})$ — показатели преломления бензола, циклогексана и гидрогенизата соответственно; G_1 , G_2 — масса поданного на реакцию бензола и полученного гидрогенизата соответственно, г; M_1 , M_2 , M_3 — молекулярные массы бензола, циклогексана и водорода соответственно.

Рассчитывают объем пропущенного водорода, степень его полезного использования и составляют материальный баланс опыта.

Форма записи условий проведения и результатов опыта приведены в примере обработки результатов опыта.

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения и результаты опыта.

Температура, °C:	
испарителя	145
реактора	200
Давление, МПа	0,099
Температура в лаборатории, °C	20
Продолжительность опыта, ч	2,5
Количество:	
поданного в реактор бензола, г	19,5
полученного гидрогенизата, г	18,4
пропущенного водорода, л	25,0
Показатель преломления n_D^{20} :	
бензола	1,5011
циклогексана	1,4262
гидрогенизата	1,4817

2. Приводим объем пропущенного водорода к нормальным условиям:

$$V_0 = \frac{V_{H_2} P \cdot 273}{0,10 (273 + t)} = \frac{25,0 \cdot 0,099 \cdot 273}{0,10 (273 + 20)} = 22,7 \text{ л.}$$

3. Рассчитываем количество водорода:

$$G_3 = \frac{V_0}{22,4} M_3 = \frac{22,7}{22,4} 2 = 2,03 \text{ г.}$$

4. Вычисляем мольное соотношение водород: бензол:

$$m = \frac{V_0 M_1}{22,4 G_1} = \frac{22,7 \cdot 78}{22,4 \cdot 19,5} = 3,62 : 1.$$

5. Рассчитываем содержание циклогексана в гидрогенизате:

$$C_{II} = \frac{n_D^{20}(\delta) - n_D^{20}(\text{г})}{n_D^{20}(\delta) - n_D^{20}(\text{ц})} 100 = \frac{1,5011 - 1,4817}{1,5011 - 1,4262} 100 = 26,4\% \text{ (масс.)}.$$

6. Определяем конверсию бензола:

$$K = \frac{G_2 M_1 C_{II}}{G_1 M_2} = \frac{18,4 \cdot 78 \cdot 26,4}{19,5 \cdot 84} = 23,2\% \text{ (масс.)}.$$

7. Рассчитываем потери бензола:

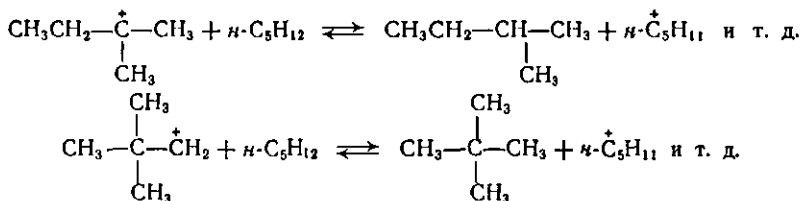
$$\begin{aligned} Y &= \frac{G_1 - G_2 (1 - 0,03 M_3 C_{II} / M_2)}{G_1} 100 = \\ &= \frac{19,5 - 18,4 (1 - 0,03 \cdot 2 \cdot 26,4 / 84)}{19,5} 100 = 7,42\% \text{ (масс.);} \\ G_4 &= \frac{G_1 Y}{100} = \frac{19,5 \cdot 7,42}{100} = 1,44 \text{ г.} \end{aligned}$$

8. Определяем конверсию водорода:

$$K_{H_2} = \frac{(G_2 + G_4) - G_1}{G_3} 100 = \frac{(18,4 + 1,44) - 19,5}{2,03} 100 = 16,8\% \text{ (масс.)}.$$

9. Рассчитываем количество непрореагировавшего водорода:

$$G_{H_2} = \frac{G_3 (100 - K_{H_2})}{100} = \frac{2,03 (100 - 16,8)}{100} = 1,69 \text{ г.}$$



Вследствие того что процессы изомеризации насыщенных углеводородов сопровождаются реакциями расщепления, алкилирования и полимеризации, в продуктах реакции (изомеризатах) всегда присутствуют низкомолекулярные и высокомолекулярные вещества.

Механизм изомеризации нафтеновых углеводородов такой же, как и насыщенных углеводородов.

Цель работы — получение циклогексана или метилциклопентана в присутствии хлорида алюминия (активатор — хлороводород); построение графика зависимости (изменения концентрации метилциклопентана (циклогексана) от времени реакции; составление материального баланса опыта, определение селективности процесса и вычисление константы равновесия реакции изомеризации.

Проведение опыта

Реактивы

Метилциклопентан (или циклогексан)

Хлорид алюминия

Хлороводород

Соляная кислота, 5 %-ная

Карбонат натрия, 5 %-ный раствор

Хлорид кальция (безводный)

Изомеризацию метилциклопентана в циклогексан проводят на установке, схема которой приведена на рис. 15. Перед началом опыта проверяют правильность сборки, надежность и герметичность всех соединений установки.

В сухой чистый реактор 1 через горло для контактного термометра загружают 42,0 г (0,5 моль) метилциклопентана, 8 г хлорида алюминия, вместо термометра вставляют барботер, включают электромотор 5 и мешалку 4 на слабое перемешивание и насыщают реакционную массу в течение 30 мин хлороводо-

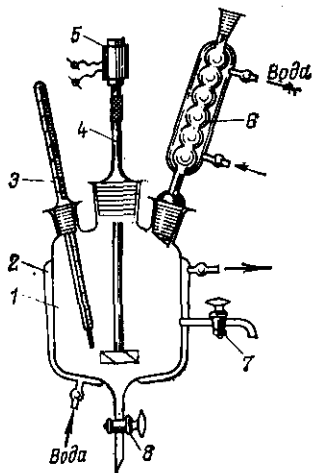


Рис. 15. Прибор для изомеризации метилциклопентана:

1 — реактор из термостойкого стекла; 2 — рубашка реактора; 3 — термометр; 4 — мешалка; 5 — электромотор; 6 — шариковый холодильник; 7 — пробоборборник катализата; 8 — сливной кран

родом (см. ниже). Отходящие газы через обратный холодильник 6 отводят под тягу и поглощают холодной водой. После насыщения реакционной массы хлороводородом вместо барботера устанавливают контактный термометр 3, увеличивают число оборотов мешалки 4 и включают подачу теплоносителя (вода, глицерин) в рубашку 2 реактора.

За начало опыта принимают начало закипания углеводорода. Опыт ведут при умеренном кипении реакционной массы в течение 3 ч и за это время отбирают семь проб для анализа. Первую пробу отбирают в начале опыта, последующие — через каждые 30 мин. Объем одной пробы не должен превышать 2 мл. Пробу переносят в делительную воронку емкостью 20 мл, обрабатывают последовательно 5 мл 5 %-ного раствора соляной кислоты, 5 мл 5 %-ного раствора Na_2CO_3 и 5 мл воды. Органический слой отделяют от воды, сушат над безводным хлоридом кальция и методом ГЖХ определяют содержание циклогексана, метилциклопентана и других углеводородов.

По окончании опыта выключают обогрев реактора и охлаждают реакционную массу до комнатной температуры. Вместо контактного термометра в реактор вставляют капельную воронку и осторожно при перемешивании к реакционной массе приливают 5 %-ный раствор соляной кислоты до образования двух прозрачных жидких фаз. Реакционную массу переносят в делительную воронку, органический слой отделяют от водного, промывают равными объемами 5 %-ного раствора Na_2CO_3 и воды, сушат над безводным хлоридом кальция и определяют массу изомеризата.

Форма записи условий проведения и результатов опыта приведены в примере обработки экспериментальных результатов. При составлении материального баланса учитывают массу проб, которые были взяты для анализа.

На основании полученных данных строят график зависимости изменения концентрации метилциклопентана (циклогексана) от времени реакции; вычисляют константу равновесия.

Получение хлороводорода

Хлороводород получают в приборе, изображенном на рис. 16, который состоит из капельной воронки 2 емкостью 150 мл, колбы с боковым отводом 1 емкостью 700 мл, уравнивающей линии 3, тройника 4, склянки Тищенко 5, трубки с безводным хлоридом кальция 6 и барботера 7.

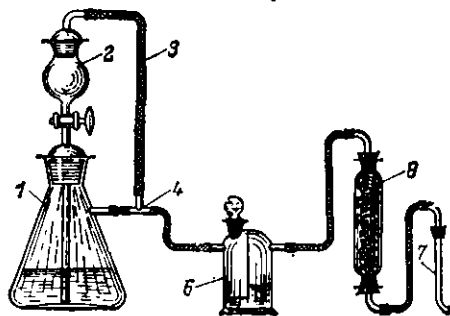


Рис. 16. Прибор для получения хлороводорода:

1 — колба; 2 — капельная воронка; 3 — уравнивающая линия; 4 — тройник; 5 — склянка Тищенко; 6 — трубка с безводным хлоридом кальция; 7 — барботер

Внимание! Обязательно надеть резиновые перчатки и защитные очки!

Для получения хлороводорода в колбу 1 наливают 200 мл концентрированной соляной кислоты ($d_4^{20} = 1.198$), устанавливают на колбе воронку 2, закрывают кран и наливают в воронку 100 мл концентрированной серной кислоты ($d_4^{20} = 1.838$). Присоединяют к воронке уравнительную линию 3, а барботер 7 — к реактору изомеризации таким образом, чтобы конец барботера доходил до дна реактора. В склянку Тищенко 5 наливают концентрированную серную кислоту до уровня на 2—3 мм выше верхнего среза отверстия в перегородке и только после этого осторожно приливают серную кислоту к соляной кислоте с такой скоростью, чтобы можно было считать пузырьки газа, проходящего через склянку Тищенко.

Анализ продуктов изомеризации

Анализ продуктов изомеризации циклогексана (метилциклопентана) проводят на хроматографе с детектором по теплопроводности.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	4×2000
Твердая фаза — хроматрон N, размер частиц, мм	0,2—0,4
Жидкая фаза — силоксановый каучук SE-30, % (масс.)	15
Температура в термостате, °C	60
Ток детектора, мА	110
Скорость газа-носителя (гелия), мл/мин	40
Скорость движения диаграммной ленты, мм/мин	10
Объем пробы, мл	Определяют экспериментально

Для количественного расчета полученных хроматограмм предварительно проводят калибровку хроматографа и строят калибровочные графики. Готовят четыре искусственные смеси метилциклопентана с циклогексаном с концентрацией метилциклопентана 5, 10, 15 и 20 % (масс.). Каждую смесь хроматографируют не менее двух раз в условиях, приведенных выше. Находят среднее значение площадей пиков (S_{cp} , мм²) для всех смесей и строят график зависимости: площадь пика — концентрация метилциклопентана (циклогексана) в смеси. Полученный график используют для нахождения концентрации метилциклопентана (циклогексана) в продуктах реакции.

Следует помнить: объемы проб, вводимых в хроматограф при анализе искусственных смесей и реакционной массы, должны быть строго одинаковыми.

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения и результаты опыта.

Температура реакции, °C	70
Продолжительность опыта, ч	3
Количество поданного в реактор метилциклопентана, г	42,1
Число отобранных проб изомеризата	7
Суммарная масса отобранных проб, г	8,5
Масса изомеризата (без проб), г	32,3

Таблица 21. Результаты анализа изомеризата

№ пробы	Время отбора пробы от начала опыта, мин	Содержание, % (масс.)			Степень превращения метилциклопентана, % (масс.)	Селективность по циклогексану, % (масс.)
		метилциклопентана	циклогексана	других углеводородов		
1	0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	30	94,1	5,4	0,5	5,9	91,5
3	60	89,1	9,8	1,1	10,8	90,0
4	90	86,3	12,3	1,4	13,7	89,8
5	120	83,4	15,3	1,3	16,6	92,1
6	150	81,9	17,5	1,5	19,0	92,1
7	180	81,4	17,7	0,9	18,6	95,1
Средняя проба		81,75	17,15	1,10	18,25	93,9

2. Отобранные пробы изомеризата анализируют методом ГЖХ, по полученным данным определяют степень превращения метилциклопентана и селективность реакции по циклогексану. Кроме того, отбирают среднюю пробу из всей массы изомеризата (полностью освобожденного от катализатора, как указано выше) и подвергают анализу методом ГЖХ. Результаты анализов и расчетов представлены в табл. 21.

3. Вычисляют константу равновесия K_p по формуле:

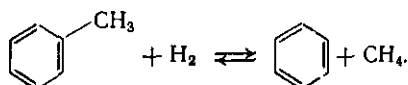
$$K_p = \frac{X}{1-X} = \frac{0,1825}{1-0,1825} = 0,22,$$

где X — степень превращения метилциклопентана в средней пробе, массовые доли.

ПОЛУЧЕНИЕ БЕНЗОЛА КАТАЛИТИЧЕСКИМ ДЕАЛКИЛИРОВАНИЕМ ТОЛУОЛА

В процессе производства ароматических углеводородов всегда получается избыточное количество толуола, который в настоящее время имеет ограниченное применение. В связи с тем, что потребность в бензоле очень велика, часть его получают деалкилированием толуола.

В промышленности широкое применение получил метод гидродеалкилирования толуола или других гомологов бензола. Процесс деалкилирования заключается в отщеплении боковых цепей в присутствии акцепторов свободных радикалов. В качестве такого акцептора используют водород или водяной пар:



Процесс гидродеалкилирования можно проводить каталитически или термически (при температуре 700°C и выше и давлении 1,5—2,0 МПа). Каталитическое деалкилирование толуола проводят в присутствии никельхромового катализатора, который

необходимо периодически регенерировать из-за отложения на нем кокса. Регенерацию осуществляют воздухом, однако при этом происходит частичное окисление никеля, вследствие чего активность катализатора снижается. Для поддержания активности катализатора на должном уровне его необходимо восстанавливать. Обычно восстановление катализатора осуществляют водородом или водородсодержащим газом.

Цель работы — получение бензола деалкилированием толуола; составление материального баланса опыта и оценка эффективности реакции (определение конверсии толуола, выхода бензола на пропущенный и прореагировавший толуол) в условиях опыта.

Проведение опыта

Реактивы

Водород (из баллона)

Толуол

Катализатор $\text{Ni/Cr}_2\text{O}_3$

Перед проведением опыта катализатор необходимо обработать водяным паром с температурой 600°C в течение 1 ч при температуре в реакторе около 550°C . С целью уменьшения отложения кокса на катализаторе реакцию проводят в присутствии водяного пара, который частично газифицирует отложившийся кокс, но, понижая парциальное давление углеводородов в реакционной зоне, ограничивает протекание побочных реакций, приводящих к образованию кокса.

Перед проведением опыта рассчитывают объемные расходы сырья и водяного пара (в $\text{см}^3/\text{ч}$), зная объем загруженного в реакционную зону катализатора ($20\text{--}30\text{ см}^3$), объемную скорость подачи сырья ($0,25\text{--}0,50\text{ ч}^{-1}$) и мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{толуол}$ ($4:1\text{--}8:1$). Методика расчета дана в лабораторной работе «Получение этилена и пропилена пиролизом нефтяных фракций». На основании рассчитанных объемных расходов толуола и воды с помощью дозаторов устанавливают требуемые объемные скорости подачи.

Реакцию проводят на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 11 (см. с. 51).

Включают электрообогрев печей 7 и 23, подачу воды в холодильники 12, 15 и в охлаждающую рубашку приемной колбы 13 (на рисунке охлаждающая рубашка не показана). В реакторе 10 устанавливают температуру $350\text{--}400^\circ\text{C}$, в испарителе толуола — 500°C и в испарителе воды — 600°C .

Поворотом кранов 5 и 28 соединяют шприцы 4 и 26 с бюретками 1 и 29, ослабляют стопорные гайки шкивов дозаторов и заполняют шприцы 4 и 26 толуолом и водой соответственно. После заполнения шприцов затягивают стопорные гайки шкивов и поворачивают краны 5 и 28 таким образом, чтобы соединить шприцы с испарительными трубками и реактором. Убедившись

в том, что краны 18, 20, 21 газометра закрыты. открывают кран 22 на линии сброса газа и включают дозатор подачи воды. После появления конденсата в приемной колбе включают дозатор подачи толуола.

В результате прохождения пара и толуола температура в реакторе начинает снижаться, поэтому принимаются меры к ее восстановлению. Затем сбрасывают из приемной колбы водяной конденсат и катализат, открывают кран 20, закрывают кран 22 и открывают кран 18; включают секундомер и замеряют уровни толуола и воды в шприцах.

По окончании опыта, через 2 ч, выключают дозаторы, закрывают краны газометра 18 и 20, открывают кран 22. Затем сливают катализат в делительную воронку с притертой пробкой, предварительно слив водный конденсат; сюда же сливают жидкие продукты из ловушки.

Замеряют объемы толуола и воды в шприцах и объем (в л) собранного в газометр газа. По разности объемов в начале и конце опыта находят пропущенное количество толуола и воды (в см³). Катализат из делительной воронки сливают в предварительно взвешенную на технических весах с точностью до 0,1 г колбу с притертой пробкой и взвешивают для определения массы катализата. Для сушки обводненного катализата в колбу насыпают безводный хлорид кальция,

Форма записи условий и результатов опыта дана в примере обработки экспериментальных результатов.

После каждого опыта проводят регенерацию катализатора воздухом, а затем восстановление частично окисленного Ni водородсодержащим газом (газ после дегидрирования изопропилбензола).

Водородсодержащий газ (или водород) подают через запорный кран и вентиль тонкой регулировки. Для очистки газа от кислорода и других примесей водородсодержащий газ пропускают через трубки, заполненные силикагелем, аскаритом и оксидом алюминия. Сухой и очищенный газ подают в реактор.

Порядок работы: открывают запорный кран на линии водородсодержащего газа, открывают кран тонкой регулировки и медленно устанавливают требуемую подачу газа (10 л/ч), контролируя ее по реометру, и включают обогрев реактора. За 1,5 ч реактор нагревают до 500 °С, затем 30 мин пропускают водородсодержащий газ при этой температуре. По окончании восстановления катализатора реактор охлаждают. Выгружать катализатор из реактора можно, только предварительно охладив его.

Анализ продуктов деалкилирования толуола

Последовательность хроматографического анализа и расчет состава газа приведены в гл. 1.

Анализ продуктов деалкилирования толуола проводят на хроматографе с детектором по теплопроводности.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	4×5000
Твердая фаза — диатомовый кирпич, размер частиц, мм	0,2—0,4
Жидкая фаза — полиэтиленгликольсукцинат, % (масс.)	15
Температура, °C:	
испарителя	150
колонки	120
Скорость газа-носителя (гелий), мл/мин	50

Составляют материальный баланс опыта по деалкилированию толуола и рассчитывают (в % масс.) конверсию толуола K , выходы бензола на пропущенный B и прореагировавший толуол C (селективность) по следующим формулам:

$$K = \frac{G_1 - G_2}{G_1} 100, \quad B = \frac{G_3}{G_1} 100, \quad C = \frac{G_3/M_6}{(G_1 - G_2)/M_T} 100,$$

где G_1 , G_2 — количество пропущенного и непревращенного толуола соответственно, г; G_3 — количество образовавшегося бензола, г.

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия опыта и результаты наблюдений.

Температура, °C	400	Объем выделившегося газа, л	16,5
Объемная скорость подачи толуола, ч ⁻¹	1,0	Количество конденсата, г	118,1
Мольное соотношение вода :	8 : 1	в том числе:	
: толуол		катализата	47,1
Продолжительность опыта, мин	120	воды	11,1
Объем толуола, см ³ :		Плотность толуола d_4^{20}	0,867
в начале опыта	75	Показатель преломления толуола, n_D^{20}	1,4969
в конце опыта	15		
пропущенный	60	Давление, МПа	0,099
Объем воды, см ³ :		Температура в лаборатории, °C	20
в начале опыта	100,0		
в конце опыта	18,5		
пропущенный	81,5		

2. Приводим объем выделившегося газа к нормальным условиям:

$$V_0 = \frac{V \cdot 273P}{(273 + t) P_0} = \frac{16,5 \cdot 273 \cdot 0,099}{(273 + 20) 0,10} = 15,1 \text{ л.}$$

3. Рассчитываем количество пропущенного толуола:

$$G_1 = V_1 d_4^{20} = 60 \cdot 0,867 = 52 \text{ г.}$$

4. Рассчитываем состав газа по данным ГЖХ (табл. 22).

5. Вычисляем содержание углерода в CO_2 ($G_{\text{C}}^{\text{CO}_2}$) и CO (G_{C}^{CO}):

$$G_{\text{C}}^{\text{CO}_2} = \frac{y_{\text{CO}_2} V_0}{100 \cdot 22,4} 12 = \frac{20,1 \cdot 15,1 \cdot 12}{100 \cdot 22,4} = 1,62 \text{ г}$$

$$G_{\text{C}}^{\text{CO}} = \frac{y_{\text{CO}} V_0 \cdot 12}{100 \cdot 22,4} = \frac{1,8 \cdot 15,1 \cdot 12}{100 \cdot 22,4} = 0,15 \text{ г.}$$

6. Рассчитываем количество углерода и водорода сырья, пошедшее на образование газообразных продуктов:

$$G_{\text{r}} = G_{\text{H}_2} + G_{\text{CH}_4} + G_{\text{C}}^{\text{CO}_2} + G_{\text{C}}^{\text{CO}} = 0,907 + 1,164 + 1,624 + 0,145 = 3,84 \text{ г.}$$

Таблица 22 Состав газа (ГЖХ)

Компонент	Содержание		
	% (об.)	г	% (масс.)
H ₂	67,3	0,907	10,83
CH ₄	10,8	1,164	13,90
CO	1,8	0,339	4,05
CO ₂	20,1	5,960	71,22
Всего . . .	100,0	8,370	100,00

Таблица 23. Состав катализата

Компонент	Содержание	
	% (масс.)	г
C ₆ H ₆	31,0	14,6
C ₆ H ₅ CH ₃	67,5	31,8
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	1,5	0,7
Всего . . .	100,0	47,1

7. Определяем выход катализата на пропущенный толуол:

$$V_{\text{кат}} = \frac{G_{\text{кат}}}{G_1} 100 = \frac{47,1}{52} 100 = 90,6\% \text{ (масс.)}.$$

8. Рассчитываем состав катализата по данным ГЖХ (табл. 23).

9. Составляем материальный баланс опыта.

	г	% (масс.)
Взято:		
толуола	52,00	100,00
Получено		
газа	3,84	7,40
в том числе:		
H ₂	0,91	1,74
CH ₄	1,16	2,23
С в СО	0,15	0,30
С в СО ₂	1,62	3,13
катализата	47,10	90,60
в том числе:		
бензола	14,60	28,10
толуола	31,80	61,20
ксилолов	0,70	1,30
Потери	1,06	2,00
Всего . . .	52,00	100,00

10. Рассчитываем конверсию толуола:

$$K = \frac{G_1 - G_2}{G_1} 100 = \frac{52 - 31,8}{52} 100 = 38,8\% \text{ (масс.)}.$$

11. Вычисляем выход бензола на пропущенный (В) толуол и селективность (С):

$$B = \frac{G_3 \cdot 100}{G_1} = \frac{14,6 \cdot 100}{52} = 28,0\% \text{ (масс.)}.$$

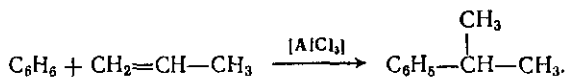
$$C = \frac{G_3/M_6}{(G_1 - G_2)/M_T} 100 = \frac{14,6/78}{(52,0 - 31,8)/92} 100 = 85,4\% \text{ (масс.)}.$$

При выполнении студентами этой работы в качестве учебной научно-исследовательской работы (УНИР), кроме указанных расчетов строят по экспериментальным данным для каждой пробы газа и катализата кинетические кривые газообразования, расхода толуола, выхода бензола, изменения конверсии толуола и селективности реакции от продолжительности опыта.

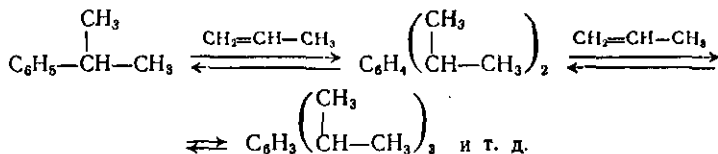
ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА АЛКИЛИРОВАНИЕМ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ

Реакцию алкилирования бензола пропиленом используют в промышленности для получения изопропилбензола (кумола), который является важным промежуточным продуктом нефтехимической промышленности. Первоначально его применяли в качестве высокооктановой добавки к моторному топливу. Развитие нефтехимии открыло новые пути использования изопропилбензола. Дегидрированием из него получают α -метилстирол, широко применяемый в производстве синтетических каучуков и пластмасс; окислением — гидропероксид кумола, из которого получают фенол и ацетон, применяемые в производстве различных синтетических продуктов.

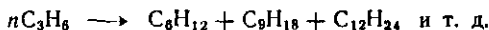
Термодинамические расчеты показали, что реакция алкилирования бензола олефинами термодинамически возможна и при температуре ниже 200—250 °C протекает практически полное превращение бензола. Алкилирование бензола пропиленом в промышленности осуществляют в присутствии минеральных кислот (фосфорной или серной) и хлорида алюминия. Алкилирование бензола пропиленом при производстве изопропилбензола (для последующего получения из него стирола, фенола и ацетона) проводят в присутствии хлорида алюминия, так как в этом случае изопропилбензол не содержит алкенов:



Реакция алкилирования бензола пропиленом является последовательной обратимой реакцией первого порядка. С углублением процесса наряду с моноалкилбензолом образуются также полналкилбензолы, которые являются нежелательными побочными продуктами:



Кроме полналкилбензолов образуются также олигомеры пропилена:



и продукты их диспропорционирования, например

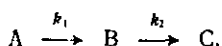


Поэтому состав реакционной смеси алкилатов чаще определяется кинетическими, чем термодинамическими, факторами. На состав реакционной смеси существенное влияние оказывает соотношение бензола и пропилена. С целью подавления побочных

реакций алкилирование бензола пропиленом проводят в избытке бензола, при мольном соотношении пропилен : бензол = 1 : 3.

Реакция алкилирования бензола пропиленом в присутствии хлорида алюминия имеет ряд кинетических особенностей. Реакция протекает в трехфазной системе газ — жидкость — твердый катализатор, причем один из реагентов вводят в жидком виде, а другой — в виде газа. Но так как непосредственное превращение возможно только на поверхности диспергированного в жидкости катализатора, то газ, прежде чем прореагировать, должен раствориться в жидкости. Поэтому активной концентрацией газа является его концентрация в растворе, пропорциональная давлению газа. При достаточно интенсивном перемешивании и барботаже газа через реакционный объем можно считать, что концентрация газа в ходе всего опыта не меняется. Следовательно, изменение скорости реакции в ходе опыта определяется изменением концентраций жидких веществ.

Для упрощения кинетического анализа реакции алкилирования допустим, что эта реакция двухстадийная и обе ее стадии необратимы. При этих допущениях реакцию можно описать следующей схемой:



где А — бензол; В — изопропилбензол; С — диизопропилбензол, триизопропилбензол и т. д.; k_1 , k_2 — константы скоростей 1 и 2-й стадий реакции соответственно, мин⁻¹.

Как показано выше, скорость каждой стадии в ходе опыта меняется только в зависимости от изменения концентрации жидких продуктов, так как концентрация пропилена в течение всего опыта не меняется. Поэтому можно принять, что скорости первой и второй стадий реакции соответственно пропорциональны концентрации бензола C_A и моноалкилбензола C_B :

$$r_1 = k_1 C_A, \quad r_2 = k_2 C_B,$$

т. е. обе стадии являются мономолекулярными.

Кинетические уравнения скорости сложны, и пользоваться ими для обработки экспериментальных данных неудобно. Поэтому для определения k_1 и k_2 используют следующие соотношения:

$$k_1 = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} \quad \text{и} \quad \tau_{\max} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2},$$

где $\tau_{1/2}$ — время полупревращения вещества А (бензола); $\tau_{\max}$ — время максимального выхода промежуточного продукта В (изопропилбензола).

Таким образом, если из эксперимента найдено время полупревращения вещества А и время максимального выхода промежуточного продукта В, то, используя приведенные соотношения, можно определить константы скорости первой и второй стадий реакции (методику определения k_1 и k_2 см. в примере обработки экспериментальных данных).

Зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k = Ae^{-E/RT},$$

где A — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации, кДж/моль; T — температура реакции, К; R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·град).

Уравнение Аррениуса может быть преобразовано к следующему виду:

$$\lg k = \lg A - \frac{E}{2,303R} T^{-1}.$$

При графическом изображении этого уравнения в виде зависимости $\lg k$ от T^{-1} получается прямая линия, которая отсекает по оси ординат отрезок, равный $\lg A$, а по тангенсу угла наклона прямой можно определить величину энергии активации (E , кДж/моль).

Если известны константы скорости реакции при двух или более значениях температуры процесса, энергию активации реакции алкилирования бензола пропиленом можно рассчитать по формуле:

$$E = \frac{2,303RT_1T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{k_1}{k_2}.$$

Для того чтобы рассчитать энергию активации реакции алкилирования бензола пропиленом, проводят опыт при другой температуре, но при тех же количестве катализатора и соотношении бензол:пропилен. Экспериментальные результаты обрабатывают, как указано выше, определяют для этих условий опыта k_1 и k_2 , а затем рассчитывают E .

При выполнении студентами данной работы в качестве учебной научно-исследовательской работы (УНИР) при изменении одного из условий реакции три и более раз рекомендуется отчет экспериментальных данных проводить на ЭВМ (см. приложение, программу 2).

Цель работы — построение кинетических кривых изменения состава алкилата в зависимости от продолжительности реакции, определение констант скоростей первой k_1 и второй k_2 стадий реакции, составление материального баланса опыта и определение конверсии пропилена при алкилировании бензола.

При проведении реакции алкилирования бензола пропиленом в качестве учебной научно-исследовательской работы (УНИР) студенты проводят расчет энергии активации.

Проведение опыта

Реактивы

Пропилен (из баллона)

Бензол

Катализатор — хлорид алюминия или хлорид алюминия с добавками солей NaCl или NaBr (0,1—2,0 моль на моль AlCl_3).

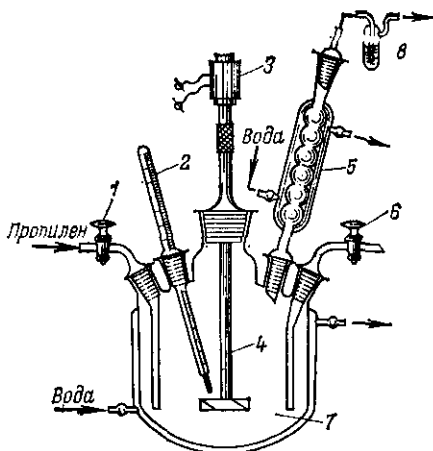


Рис. 17. Схема установки для алкилирования бензола пропиленом: 1 — кран для ввода пропилена; 2 — термометр; 3 — электромотор; 4 — мешалка; 5 — холодильник; 6 — кран для отбора проб; 7 — реактор; 8 — счетчик пузырьков воздуха

Реакцию алкилирования бензола пропиленом проводят на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 17, при температуре 25—60°C. В реактор 7 загружают бензол (0,5 моль), катализатор (2—15 % масс. в расчете на бензол), добавляют 1—2 капли воды (для активации катализатора), включают электромотор 3 и мешалку 4 и термостат (на рисунке не показан). Когда температура реакционной смеси достигнет заданной (эту температуру поддерживают в течение всего опыта постоянной), начинают подавать пропиленсодержащий газ в реактор 7.

В пропиленсодержащем газе предварительно определяют методом ГЖХ содержание пропилена. Скорость подачи газа в реактор устанавливают по реометру (100—120 мл/ч) с учетом содержания в нем пропилена. Выходящий из реактора газ собирают в газометр и определяют содержание в нем пропилена методом ГЖХ.

Во время опыта отбирают через кран для отбора проб 6 из реактора пробы по 2,0—5,0 мл (в зависимости от загрузки бензола) через каждые 15 мин (всего 4 пробы). К отобранной пробе добавляют 3 мл воды для прекращения реакции и подкисленную соляной кислотой воду для разложения хлорида алюминия. После отделения водного слоя углеводородный слой промывают водой до нейтральной реакции (на конго), сушат над безводным хлоридом кальция, взвешивают и методом ГЖХ определяют содержание бензола, изопропилбензола, ди-, три- и полиизопропилбензолов. После окончания реакции, т. е. через 60 мин, прекращают подачу пропилена, выключают термостат и в реакционную смесь добавляют 5—10 мл воды для прекращения реакции. Реакционную массу обрабатывают, как указано выше.

Во время опыта ведут наблюдения за системой. Форма записи результатов наблюдений приведена в примере обработки экспериментальных результатов.

Анализ продуктов реакции

Анализ газа и обсчет хроматограмм проводят, как указано в гл. 1. Анализ алкилата на содержание бензола и продуктов

алкилирования бензола пропиленом проводят на хроматографе с детектором по теплопроводности.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	4×2000	Температура, °C:	
Твердая фаза — цеолит-545, размер частиц, мм	0,2—0,4	испарителя	250
Жидкая фаза — силиконовый каучук, % (масс.)	20	колонок	150
		Скорость газа-носителя (гелий), мл/мин	60
		Ток детектора, мА	100

Последовательность выхода продуктов реакции на хроматограмме следующая: бензол, изопропилбензол, изомеры диизопропилбензола, изомеры триизопропилбензола, изомеры полиизопропилбензола. При обчете хроматограмм используют следующие поправочные коэффициенты:

	K		K
Бензол	0,9	Диизопропилбензол	1,0
Изопропилбензол	1,0	Триизопропилбензол	1,0

Содержание полиалкилбензолов определяют по суммарному содержанию ди- и триизопропилбензолов.

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения и результаты опыта.

Температура, °C:		Содержание в газе пропилена, % (об.)	98,0
в реакторе	40	Количество:	
окружающего воздуха	20	бензола, поданного в реактор, г	45,0
Давление, МПа	0,099	пропущенного пропиленсодержащего газа, л	12,4
Продолжительность опыта, мин	60	непрореагировавшего пропиленсодержащего газа, л	2,0
Количество катализатора AlCl ₃ , г	6,8	полученного катализата, г	60,6
Скорость подачи пропиленсодержащего газа, мл/мин	205		

2. Приводим объемы исходного (V'_0) и непрореагировавшего (V''_0) пропиленсодержащего газа к нормальным условиям:

$$V'_0 = \frac{VP \cdot 273}{P_0 (273 + t)} = \frac{12,4 \cdot 0,099 \cdot 273}{0,101 (273 + 20)} = 11,32 \text{ л;}$$

$$V''_0 = \frac{VP \cdot 273}{P_0 (273 + t)} = \frac{2,0 \cdot 0,099 \cdot 273}{0,101 (273 + 20)} = 1,82 \text{ л.}$$

3. Состав пропиленсодержащего газа (ГЖХ):

	% (об.)	% (масс.)
Исходного		
C ₃ H ₆	98,0	97,9
C ₃ H ₈	2,0	2,1
Непрореагировавшего		
C ₃ H ₆	70,4	69,6
C ₃ H ₈	29,6	30,4

4. Рассчитываем средние молекулярные массы исходного ($M'_{\text{ср}}$) и непрореагировавшего ($M''_{\text{ср}}$) пропиленсодержащих газов:

$$M_{\text{ср}} = \sum (M_i x_i),$$

где M_i — молекулярная масса i -того компонента газа; x_i — массовая доля i -того компонента в газе.

$$M'_{\text{ср}} = 42 \cdot 0,979 + 44 \cdot 0,021 = 42,04,$$

$$M''_{\text{ср}} = 42 \cdot 0,696 + 44 \cdot 0,304 = 42,60.$$

5. Вычисляем количества исходного (G_1) и непрореагировавшего (G_2) пропиленсодержащих газов:

$$G_1 = \frac{V'_0}{22,4} M'_{\text{ср}} = \frac{11,32}{22,4} 42,04 = 21,43 \text{ г; в том числе } 20,98 \text{ г } \text{C}_3\text{H}_6;$$

$$G_2 = \frac{V''_0}{22,4} M''_{\text{ср}} = \frac{1,82}{22,4} 42,6 = 3,46 \text{ г; в том числе } 2,4 \text{ г } \text{C}_3\text{H}_6.$$

6. Составляем материальный баланс опыта:

	г	% (масс.)
Взято:		
бензола	45,00	67,75
пропиленсодержащего газа	21,43	32,25
Всего . . .	66,43	100,00
Получено:		
катализата	60,60	91,20
непрореагировавшего газа	3,46	5,20
в том числе C_3H_6	2,40	3,61
Потери	2,37	3,60
Всего . . .	66,43	100,00

7. Рассчитываем конверсию пропилена:

$$K = \frac{G_1 - G_2}{G_1} 100 = \frac{20,98 - 2,40}{20,98} 100 = 88,56 \% \text{ (масс.)}.$$

8. Отобранные в процессе опыта 4 пробы обрабатывают по указанной выше методике и анализируют методом ГЖХ. По данным хроматографического анализа определяют содержание компонентов в каждой пробе в мольных долях (табл. 24).

9. По данным расчета строим график «мольный состав — время реакции» (рис. 18). Из этого графика видно, что время полупревращения бензола составляет 48 мин, а время максимального выхода изопропилбензола — 45 мин (рис. 18, а).

При $\tau_{\text{max}} = 45$ мин в смеси содержится 0,516 моль бензола, 0,388 моль изопропилбензола и 0,096 моль полнакилбензолов. Следовательно, выход изопропилбензола при этом составит $0,388/(1,0 - 0,516) = 0,80$ моль на 1 моль прореагировавшего бензола.

10. Находим величины констант первой k_1 и второй k_2 стадий реакции. Константа k_1 связана со временем полупревращения исходного вещества А (бензола) соотношением:

$$k_1 = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{0,693}{48} = 0,0144 \text{ мин}^{-1}.$$

Таблица 24. Состав проб реакционной смеси

№ пробы	Время отбора пробы от начала опыта, мин	Масса пробы, г	Компонент	Молекулярная масса M_r	Содержание			
					г	% (масс.)	моль *	мольные доли
1	15	3,4	Бензол	78	2,60	76,90	0,0657	0,8350
			Изопропилбензол	120	0,78	23,10	0,0128	0,1650
2	30	2,9	Бензол	78	1,75	60,37	0,0451	0,7046
			Изопропилбензол	120	1,06	36,58	0,0178	0,2780
			Диизопропилбензол	162	0,09	3,09	0,0011	0,0174
3	45	5,6	Бензол	78	2,20	39,28	0,0562	0,5160
			Изопропилбензол	120	2,55	45,54	0,0423	0,3880
			Диизопропилбензол	162	0,85	15,18	0,0104	0,0960
4	60	48,7	Бензол	78	12,40	25,40	0,3179	0,3892
			Изопропилбензол	120	14,70	30,20	0,2457	0,3009
			Диизопропилбензол	162	15,90	32,70	0,1970	0,2413
			Триизопропилбензол	204	5,70	11,70	0,0560	0,0686

* Приведены удвоенные значения

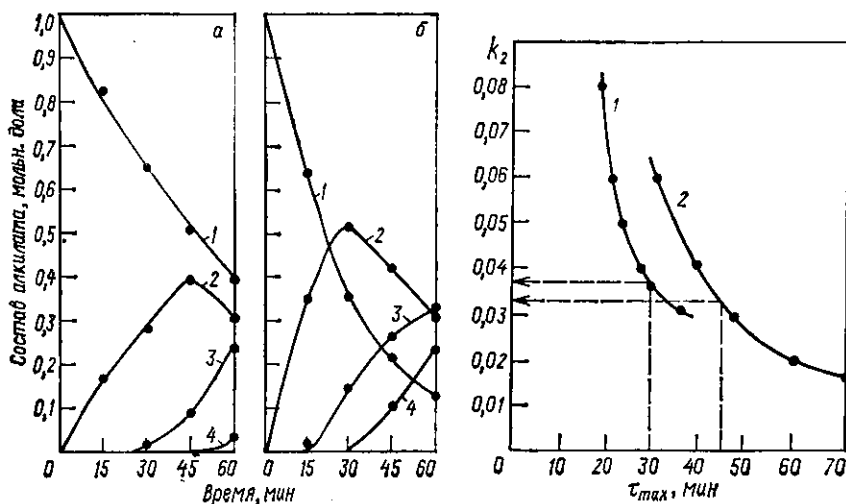


Рис. 18. Изменение состава продуктов алкилирования бензола пропиленом в зависимости от времени реакции при 40°C (а) и 60°C (б):

1 — бензол; 2 — изопропилбензол; 3 — диалкилбензолы; 4 — триалкилбензолы

Рис. 19. Изменение k_2 при 60°C (1) и 40°C (2) в зависимости от τ_{max}

Таблица 25. Расчетные данные для определения k_2

k_2	$\ln k_2$	$\ln k_2 + 4,2$	$k_2 - 0,0144$	$\tau_{\max}$
0,016	-4,135	0,115	0,0016	71,8
0,020	-3,912	0,338	0,0056	60,4
0,030	-3,506	0,744	0,0156	47,7
0,040	-3,218	1,032	0,0256	40,3
0,060	-2,813	1,437	0,0456	31,5

Находим время максимального выхода промежуточного продукта — изопропилбензола.

$$\tau_{\max} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2} = \frac{-4,25 - \ln k_2}{0,0144 - k_2} = \frac{\ln k_2 + 4,25}{k_2 - 0,0144}.$$

Для определения k_2 удобно, задавшись несколькими значениями k_2 , близкими к k_1 , рассчитать $\tau_{\max}$ по приведенному выше уравнению. Расчеты сводим в табл. 25.

По полученным данным строим график « $k_2 - \tau_{\max}$ » (рис. 19) и по нему для $\tau_{\max} = 45$ мин, находим $k_2 = 0,033$ мин⁻¹.

ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ АЛКИЛИРОВАНИЕМ БЕНЗОЛА α -ОЛЕФИНАМИ И ТЕТРАМЕРАМИ ПРОПИЛЕНА

Алкилбензолы, получаемые алкилированием бензола α -олефинами и тетрамерами пропилена, являются промежуточными продуктами при получении наиболее распространенных моющих веществ — алкиларилсульфонатов, сочетающих в себе хорошие моющие свойства со способностью к легкому биохимическому разложению.

Алкилбензолсульфонаты, которые синтезируют на основе α -олефинов или хлорпроизводных насыщенных углеводородов, имеют линейную алкильную цепочку. Такие продукты получили название линейных (или «мягких») алкилбензолсульфонатов (ЛАС).

В Советском Союзе и за рубежом разработаны процессы производства алкилбензолсульфонатов (сульфонолов) на основе α -олефинов, получаемых при крекинге парафина ($t_{\text{пл}} = 60-63^\circ\text{C}$, мол. масса 450—500).

Для алкилирования применяют фракцию 180—240 $^\circ\text{C}$, содержащую 75—83 % α -олефинов, 8—14 % насыщенных углеводородов, около 1 % сопряженных диенов, 2,7 % несоединенных диенов, 1,5—2,5 % циклических и 1—4 % ароматических углеводородов. Использование для алкилирования более широких фракций дает худший результат. С целью получения α -олефинов для термического крекинга применяют как твердые, так и жидкие парафины. Физико-химические свойства фракции 180—240 $^\circ\text{C}$ приведены ниже:

	Из твердого парафина	Из жидкого парафина
Показатель преломления n_D^{20}	1,4330	1,4360
Плотность d_4^{20}	0,7653	0,7670
Молекулярная масса	166	167
Содержание, % (масс.):		
олефинов	80—85	80—85
среди них олефинов типа:		
$RHC=CH_2$	91,7	95,6
$RHC=CHR$	5,5	2,2
$RR'C=CH_2$	2,8	2,2
серы	0,026	0,090

Алкилирование бензола α -олефинами проводят в присутствии в качестве катализатора хлоралюминиевого комплекса, при мольном соотношении бензол: α -олефины = (7,5—8) : 1, температуре 45—50 °С, атмосферном давлении и времени контакта 45—60 мин.

Расход хлорида алюминия составляет около 5 % в расчете на олефины. Выход алкилата (в расчете на исходные олефины) составляет 127—132 % (масс.), целевой фракции (280—340 °С) — 87—90 % (масс.).

Характеристика получаемых при алкилировании фракций приведена ниже:

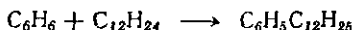
	140—280 °С	280—340 °С	340—500 °С
Выход в расчете на алкилат, % (масс.)	16,0	62,0	18,0
Показатель преломления n_D^{20}	1,4400	1,4842	1,4862
Плотность d_4^{20}	0,786	0,857	0,866
Молекулярная масса	190	246	360
Бромное число, г Br_2 /100 г	2,5	0,1	1,5

Сырьем для получения тетрамеров пропилена служит пропан-пропиленовая фракция крекинга. Полимеризацию ведут в присутствии фосфорнокислотного катализатора (дифосфорная кислота на кизельгуре) при температуре 200—240 °С, давлении 7,0—8,0 МПа и объемной скорости 1,0—1,5 ч⁻¹. Из полимеров пропилена выделяют ректификацией фракцию 175—260 °С и ею алкилируют бензол.

В качестве катализатора применяют главным образом хлорид алюминия, серную кислоту и фтороводород. Возможно использование также различных комплексов фторида бора.

Основными недостатками фтороводорода как катализатора являются высокая токсичность, коррозионная агрессивность и сравнительно низкая температура протекания реакции (≈ 10 °С) что обуславливает необходимость применения холодагентов и специальной аппаратуры. Недостатками применения серной кислоты в качестве катализатора алкилирования являются ее высокий расход, содержание значительных количеств непредельных углеводородов в целевой фракции алкилбензолов и образование заметных количеств дизамещенных алкилбензолов.

При алкилировании бензола тетрамерами пропилена в присутствии AlCl_3 наряду с основной реакцией алкилирования протекают побочные реакции, в результате которых образуются ди-



и полиалкилбензолы, насыщенные и диеновые углеводороды, которые превращаются в смолы. Для подавления побочных реакций алкилирование проводят при большом избытке бензола и температуре не выше 60°C .

Для осуществления непрерывного процесса алкилирования бензола α -олефинами и тетрамерами пропилена используют AlCl_3 в виде жидкого «комплексного» соединения с алкилбензолами, легко поддающегося перекачке и хранению. Однако использование такого комплекса связано с несколько повышенным расходом хлорида алюминия.

Цель работы — составление материальных балансов опыта по алкилированию бензола и разгонке продуктов реакции, определение фракционного состава алкилата и выхода фракций, характеристика целевой фракции.

Проведение опыта

Реактивы

Бензол сухой, чистый

Фракция $180\text{--}240^\circ\text{C}$ α -олефинов или фракция $175\text{--}260^\circ\text{C}$ тетрамеров пропилена

Безводный хлорид алюминия

Раствор Na_2CO_3 (10 %-ный)

Прокаленный хлорид кальция

В колбу помещают 62,4 г (0,8 моль) бензола, 1,34 г хлорида алюминия, включают мешалку, доводят температуру смеси до 50°C . Прибавляют 2—3 капли воды для промотирования реакции выделяющимся хлороводородом и из капельной воронки в течение 20—30 мин прибавляют 16,6 г (0,1 моль) α -олефинов или полимеров пропилена (мольное соотношение бензол : олефины равно 8 : 1). Прибавив все количество α -олефинов, реакционную смесь перемешивают еще 45 мин, затем разделяют в делительной воронке на верхний углеводородный слой и нижний слой — комплекс хлорида алюминия с полиалкилбензолами. Комплекс можно хранить под слоем алкилата в плотно закрытой колбе и использовать в других опытах как катализатор, добавляя его в реакционную смесь. Углеводородный слой нейтрализуют 10 %-ным водным раствором Na_2CO_3 до нейтральной реакции и сушат над безводным CaCl_2 . Затем из него отгоняют бензол при атмосферном давлении (отогнанный бензол можно вновь использовать для алкилирования), температуру поднимают до 140°C и отбирают фракцию низкокипящих продуктов, после чего оставшиеся высококипящие продукты перегоняют в вакууме, используя дефлегматор.

При остаточном давлении 1,3 кПа выделяют целевые фракции: из алкилата на основе бензола и α -олефинов — 178—245 °С (280—360 °С при атмосферном давлении); из алкилата на основе бензола и тетрамеров пропилена — 170—250 °С (260—360 °С при атмосферном давлении).

Для целевых фракций определяют показатель преломления и бромное число и сравнивают полученные значения с литературными.

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения опыта.

Загружено в реактор, г:		Мольное соотношение бензол : тетрамеры пропилена	8 : 1
бензола	62,4	Температура реакции, °С	51—53
тетрамеров пропилена	16,8	Продолжительность реакции, мин	80
хлорида алюминия	1,34		

2. Составляем материальный баланс алкилирования бензола тетрамерами пропилена:

	г	% (масс.)
Взято:		
бензола	62,4	78,8
тетрамеров пропилена	16,8	21,2
Всего . . .	79,2	100,0
Получено:		
продуктов реакции (алкилата)	75,2	95,0
Потери	4,0	5,0
Всего . . .	79,2	100,0

3. Составляем материальный баланс разгонки продуктов реакции (алкилата):

	г	% (масс.)
Взято:		
продуктов реакции	75,2	100,0
Получено:		
фракции		
до 140 °С	52,5	70,0
140—220 °С	0,8	1,0
220—260 °С	1,8	2,4
260—360 °С	17,6	23,4
360 °С и выше	1,4	1,8
Потери	1,1	1,4
Всего . . .	75,2	100,0

4. Рассчитываем состав и выход алкилата (в пересчете на тетрамеры пропилена), результаты сводим в табл. 26.

5. Характеристика целевой фракции алкилата (260—360 °С): $n_D^{20} = 1,4891$, бромное число — 1,2 г $\text{Br}_2/100$ г.

Таблица 26. Характеристика алкилата

Показатель	Выход		Содержание, % (масс.)
	г	% (масс.)	
Алкилат (фракция 140—360 °С)	21,6	128,5	100
Фракционный состав, °С:			
140—220	0,8	4,7	3,70
220—260	1,8	11,1	8,35
260—360	17,6	104,2	81,45
> 360	1,4	8,5	6,50

ГЛАВА 3

МОНОМЕРЫ ДЛЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА

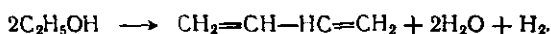
К числу важнейших мономеров, используемых в настоящее время для промышленного производства синтетических каучуков, относятся углеводороды диенового ряда (дивинил, изопрен, хлоропрен), а также ненасыщенные углеводороды (стирол, α -метилстирол, изобутилен, этилен, пропилен и др.). В последние годы широкое распространение получили каучукоподобные вещества, образующиеся при поликонденсации бифункциональных соединений. Так, из дихлорпроизводных органических соединений и полисульфидов щелочных металлов получают масло-стойкие полисульфидные каучуки; из адипиновой кислоты и гликолей — полиуретановые каучуки; из алкил(арил)хлорсиланов — кремнийорганические каучуки, обладающие высокой тепло-стойкостью. Использование элементоорганических мономеров открывает широкие возможности синтеза каучукоподобных полимеров и пластических масс, отвечающих требованиям современной техники.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИВИНИЛА (БУТАДИЕНА-1,3) РАЗЛОЖЕНИЕМ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

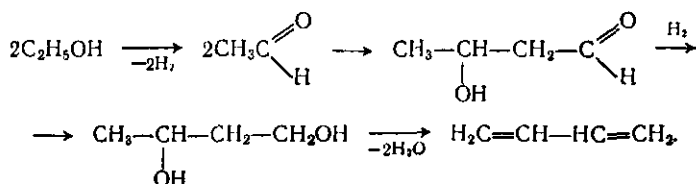
В настоящее время известны следующие способы получения дивинила: контактное разложение этилового спирта (способ С. В. Лебедева), дегидрирование *n*-бутана; конденсация ацетальдегида с последующими гидрированием и дегидратацией; конденсация пропилена и формальдегида с последующим разложением 4-метилдиоксана; селективное гидрирование винилацетилена; извлечение из газов пиролиза.

Все способы получения, кроме двух первых, многоступенчатые и сопряжены со значительными технологическими трудностями.

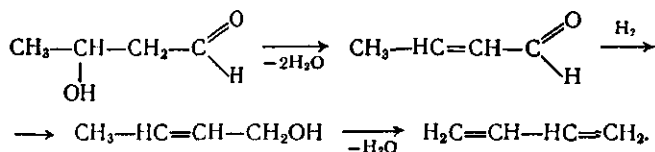
Однако, получение дивинила из этилового спирта по способу С. В. Лебедева имеет в настоящее время ограниченное значение. Процесс основан на пропускании паров спирта при 375—440 °С над катализатором сложного состава, содержащим дегидрирующие, дегидратирующие и конденсирующие компоненты. Суммарное уравнение реакций следующее:



Однако в действительности образование дивинила идет через ряд промежуточных стадий:



При этом образование дивинила из бутаналь-1-ола-3 может идти и по другому пути, с промежуточным образованием кротонового альдегида и кротилового спирта:



В качестве побочных продуктов получают водород, оксид углерода, метан, этан, этилен, бутилены, высшие олефины, толуол, ксилол, диэтиловый эфир, спирты, альдегиды, кетоны и углерод в виде сажи, отлагающийся в значительном количестве на катализаторе. Эффективность процесса контактного разложения этилового спирта определяется выходом дивинила на разложенный и пропущенный спирт. Эффективность работы катализатора характеризуется количеством образовавшегося газа и выходом побочных продуктов.

Теоретический выход дивинила в расчете на пропущенный спирт (100 %-ный) составляет 58,7 % (масс.). В оптимальных условиях выход дивинила достигает 40—41 % (масс.) при конверсии спирта ≈ 50 %.

В промышленности для проведения процесса применяют алюмоцинковый катализатор (ZnO на Al_2O_3) или смесь активированной глины (Al_2O_3 и SiO_2) и оксида цинка.

Цель работы — проведение реакции получения дивинила из этилового спирта по способу С. В. Лебедева, определение селективности процесса, выхода дивинила и побочных продуктов реакции, составление материального баланса опыта.

Проведение опыта

Реактивы

Катализатор $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

80%-ный этиловый спирт ($d_4^{20} = 0,8314$; $n_D^{20} = 1,2892$)

Разложение спирта в дивинил проводят на установке, схема которой приведена на рис. 20.

С целью снижения закоксовывания катализатора в качестве сырья используют 80 %-ный этиловый спирт, который получают разбавлением исходного спирта-ректификата водой с последующим определением концентрации с помощью спиртометра. Активация свежезагруженного катализатора должна быть проведена заранее.

Перед началом опыта взвешивают ловушки 16 и 20, после чего их включают в схему установки; проверяют установку на герметичность; зная объем загруженного катализатора (50—70 см^3), рассчитывают объемную скорость подачи спирта (в $\text{см}^3/\text{ч}$).

Работу на установке начинают с включения электрообогрева испарителя 7 и печи 11 реактора 10, затем открывают подачу холодной воды в холодильники 12 и 15, сырьевую бюретку 1 заполняют 80—100 мл 80 %-ного спирта и с помощью шкива 2, груза 3 и шприца 4 устанавливают объемную скорость подачи спирта, соответствующую 0,2—0,5 см^3 на 1 см^3 катализатора в час (расчет объемной скорости подачи см. с. 52). Устанавливают температуру в реакторе 10 380—400 °С, в испарителе спирта 7 200—250 °С. Температуру в реакторе измеряют термопарой 9, соединенной с милливольтметром 8.

Поворотом крана 5 сообщают шприц 4 с бюреткой 1, ослабляют стопорную гайку шкива дозатора 2 и осторожно заполняют

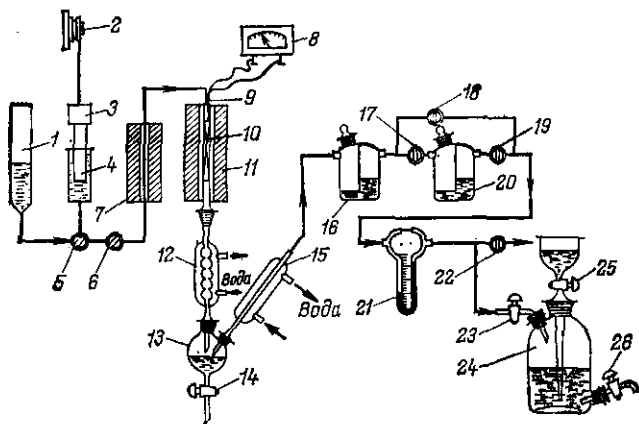


Рис. 20. Схема установки получения дивинила разложением этилового спирта: 1 — сырьевая бюретка; 2 — шкив дозатора; 3 — груз; 4 — шприц; 5, 6, 14, 17—19, 22, 23, 25, 26 — краны; 7 — испаритель; 8 — милливольтметр; 9 — термопара; 10 — реактор; 11 — нагревательная печь; 12, 15 — холодильники; 13 — приемник; 16, 20 — ловушки; 21 — реометр; 24 — газометр

шприц спиртом. После заполнения шприца затягивают стопорную гайку шкива и поворачивают кран 5 и, если необходимо, кран 6 на сообщение шприца с испарителем 7 и реактором 10. Убедившись в том, что краны 23, 25, 26 газометра 24 закрыты и сам газометр заполнен водой, закрывают краны 17 и 19, открывают краны 18 и 22, включают дозатор подачи спирта. Так как после включения подачи спирта установленная заранее температура в реакторе всегда несколько снижается, принимают меры к поддержанию заданной температуры. После стабилизации температуры на заданном уровне открывают кран 14 и сливают из приемника 13 водяной конденсат, открывают кран 26 внизу газометра, быстро закрывают краны 14, 18, 22 и открывают краны 17 и 19, включают секундомер и измеряют начальный объем спирта в шприце 4.

Во время опыта (кран 18 закрыт) необходимо поддерживать постоянными температуру и скорость подачи спирта. Иногда часть газа приходится выпускать в линию стравливания, для чего необходимо открыть кран 22, закрыв краны 23 и 26 на газометре. Количество газа, которое выпускается, минуя газометр, учитывают по времени пропускания и показанию реометра 21.

По окончании опыта, который продолжается 1,5—2,0 ч, выключают дозаторы, прекращают подачу спирта и оставляют установку на 5—10 мин в рабочем состоянии для конденсации остатков жидких продуктов и отвода последних количеств газа в газометр.

После этого приемник 13 с конденсатом в течение 10—15 мин подогревают на водяной бане для удаления растворенного в конденсате газа. Затем газометр отсоединяют от установки, для чего закрывают краны 23, 25, 26, выключают обогрев печи 11 реактора 10 и испарителя 7, быстро сливают спирт из испарителя, открыв кран 6. Определяют объем израсходованного спирта по разности объемов спирта в шприце в начале и конце опыта, определяют объем полученного газа с учетом выпущенного через кран 22 во время опыта. Содержимое приемника 13 (конденсат) сливают в предварительно взвешенную колбу с притертой пробкой и определяют массу образовавшихся продуктов; взвешивают ловушки 16, 20 и определяют массу сконденсировавшихся побочных продуктов (ацетальдегида и диэтилового эфира).

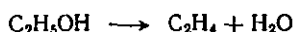
Конденсат (из приемника 13) обычно представляет собой жидкость, разделяющуюся на два слоя: верхний — смесь различных углеводородов (побочных продуктов), нижний — водно-спиртовой конденсат, состоящий из воды, непрореагировавшего этилового спирта, незначительных количеств высших спиртов и растворенных углеводородов. Слои конденсата разделяют в делительной воронке, сливают в предварительно взвешенные колбы с притертыми пробками и определяют массу углеводородного и водно-спиртового слоев конденсата.

Форма записи условий проведения и результатов опыта приведена в примере обработки экспериментальных результатов.

Анализ газа методом ГЖХ и расчет его состава выполняют согласно описанным выше методикам (см. гл. 1). Газ анализируют на содержание в нем моно- и диоксида углерода, ненасыщенных (в том числе бутадиена-1,3) и насыщенных углеводородов и водорода. Полученные результаты используют для определения выхода бутадиена-1,3 на разложенный и пропущенный спирт, конверсии спирта, выхода побочных продуктов и для составления материального баланса опыта.

Для расчета конверсии и количества разложившегося спирта необходимо знать «проскок» спирта. За основу расчета берут количество водно-спиртового конденсата, полученного при разделении жидких продуктов разложения. Для упрощения принимают, что водно-спиртовой конденсат содержит неразложившийся спирт («проскок») и воду. Количество воды в конденсате определяют как сумму масс воды, введенной с ректификатом (G_{H_2O}), и воды, полученной в результате реакций разложения спирта с образованием этилена и бутадиена-1,3 (G'_{H_2O} и G''_{H_2O} соответственно).

Количество образующейся при превращении спирта в этилен воды (G'_{H_2O} , г) по реакции

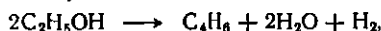


вычисляют по формуле:

$$G'_{H_2O} = \frac{y_{C_2H_4} V \cdot 273 \cdot 18P}{100 \cdot 22,4 (273 + t) 0,101},$$

где $y_{C_2H_4}$ — концентрация в газе этилена, % (об.); V — количество газа, полученное в опыте, л; P — давление, МПа; t — температура при измерении объема газа, °C.

Количество воды (G''_{H_2O} , г), образующейся при превращении спирта в бутадиен по реакции



рассчитывают по формуле:

$$G''_{H_2O} = \frac{y_{C_4H_6} V \cdot 273 \cdot P \cdot 36}{100 \cdot 22,4 (273 + t) 0,101},$$

где $y_{C_4H_6}$ — концентрация в газе бутадиена-1,3, % (об.).

Количество непрореагировавшего спирта рассчитывают следующим образом:

$$G'_{сп} = G_k - G_{H_2O} - G'_{H_2O} - G''_{H_2O},$$

где $G'_{сп}$ — количество спирта в водно-спиртовом конденсате, г; G_k — количество водно-спиртового конденсата, г; G_{H_2O} , G'_{H_2O} и G''_{H_2O} — количество воды в ректификате, выделившейся при образовании этилена и бутадиена-1,3 соответственно, г.

Конверсию спирта $K_{\text{сп}}$ (% масс.) определяют по формуле.

$$K_{\text{сп}} = \frac{G_{\text{сп}} - G'_{\text{сп}}}{G_{\text{сп}}} 100,$$

где $G_{\text{сп}}$ — количество пропущенного за опыт 100 %-ного этилового спирта, г;
 $G'_{\text{сп}}$ — количество непрореагировавшего 100 %-ного этилового спирта.

Количество образовавшегося бутадиена-1,3 (в г) рассчитывают по содержанию его в газе, а затем определяют выход бутадиена-1,3 на пропущенный и разложенный 100 %-этиловый спирт.

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия и результаты проведения опыта.

Температура, °С	270—300	в конце опыта	10
Давление, МПа	0,099	пропущенного спирта	65
Скорость подачи спирта, г/мин	0,6	Продолжительность опыта, мин	90
Сырье — 80 %-ный этиловый спирт:		Объем выделившегося за опыт газа, л	11,5
плотность d_4^{20}	0,8314	Количество жидких продуктов в ловушках, г	5,4
показатель преломления n_D^{20}	1,2890	Количество водно-спиртового конденсата, г	25,8
Объем спирта в шприце, см ³ :			
в начале опыта	75		

2. Приводим объем выделившегося газа к нормальным условиям:

$$V_0 = \frac{V \cdot 273P}{(273 + t) 0,101} = \frac{11,5 \cdot 273 \cdot 0,099}{(273 + 20) 0,101} = 10,4 \text{ л.}$$

3. Рассчитываем количество пропущенного 80 %-ного спирта:

$$G_{\text{сп}} = V_{\text{сп}} d_4^{20} = 65 \cdot 0,8314 = 54,0 \text{ г}$$

(43 г 100 %-ного спирта и 11 г воды).

4. Рассчитываем состав и количество выделившегося газа по данным ГЖХ (табл. 27):

$$G_i = \frac{y_i V_0}{100 \cdot 22,4} M_i.$$

5. Рассчитываем количество образовавшегося бутадиена-1,3:

$$G_{\text{C}_4\text{H}_6} = \frac{y_{\text{C}_4\text{H}_6} V_0 M_{\text{C}_4\text{H}_6}}{22,4 \cdot 100} = \frac{60,1 \cdot 10,4}{22,4 \cdot 100} = 54 = 15,06 \text{ г.}$$

6. Вычисляем количество воды, выделившейся из 100 %-ного спирта в результате образования этилена

$$G'_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{y_{\text{C}_2\text{H}_4} V \cdot 273P \cdot 18}{100 \cdot 22,4 (273 + t) 0,101} = \frac{15,9 \cdot 11,5 \cdot 273 \cdot 0,099 \cdot 18}{100 \cdot 22,4 (273 + 20) 0,101} = 1,34 \text{ г}$$

бутадиена

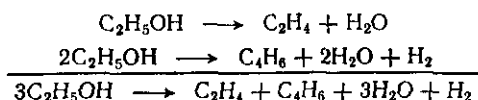
$$G''_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{y_{\text{C}_4\text{H}_6} V \cdot 273P \cdot 36}{100 \cdot 22,4 (273 + t) 0,101} = \frac{60,1 \cdot 11,5 \cdot 273 \cdot 0,099 \cdot 36}{100 \cdot 22,4 (273 + 20) 0,101} = 10,16 \text{ г.}$$

Таблица 27. Состав газа

Компонент	Содержание		Компонент	Содержание	
	ν_l , % (об.)	G_l , г		ν_l , % (об.)	G_l , г
CO ₂	5,4	0,30 *	C ₄ H ₈	4,9	1,27
H ₂	3,9	0,03	C ₄ H ₁₀	6,2	1,67
CH ₄	3,6	0,26			
C ₂ H ₄	15,9	2,06			
C ₄ H ₆	60,1	15,06	Всего . . .	100,0	20,66

$$G_{\text{в CO}_2} = \frac{\nu_{\text{CO}_2} V_0 \cdot 12}{100 \cdot 22,4}.$$

7. Рассчитываем количество разложившегося 100 %-ного C₂H₅OH согласно уравнению:



из 3,46 г спирта образуется 3,18 г воды $x = \frac{3,46 \cdot 11,5}{3,18} = 29,4$ г.
из $x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ » » 1,34 + 10,16 г »

8. Рассчитываем количество выделившейся воды учитывая, что в опыте использовали 80 %-ный спирт:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 29,4 \cdot 20/80 = 7,2 \text{ г.}$$

9. Вычисляем количество неразложившегося спирта:

$$G'_{\text{сп}} = G_{\text{конд}} - (G_{\text{H}_2\text{O}} + G'_{\text{H}_2\text{O}} + G''_{\text{H}_2\text{O}}) = 25,8 - (7,20 + 1,34 + 10,16) = 7,10 \text{ г.}$$

10. Рассчитываем конверсию спирта:

$$K_{\text{сп}} = \frac{G_{\text{сп}} - G'_{\text{сп}}}{G_{\text{сп}}} 100 = \frac{43 - 7,1}{43} 100 = 83,5\% \text{ (масс.).}$$

11. Определяем выход бутадена-1,3 на пропущенный спирт:

$$B_{\text{C}_4\text{H}_6} = \frac{G_{\text{C}_4\text{H}_6}}{G_{\text{сп}}} 100 = \frac{15,06}{43,00} 100 = 35,0\% \text{ (масс.);}$$

селективность:

$$C = \frac{G_{\text{C}_4\text{H}_6}/M_{\text{C}_4\text{H}_6}}{(G_{\text{сп}} - G'_{\text{сп}})/2M_{\text{сп}}} 100 = \frac{15,06/54}{(43,0 - 7,1)/92} = 71,4\% \text{ (масс.).}$$

12. Составляем материальный баланс опыта:

	г	% (масс.)
Взято:		
80 %-ного этилового спирта	54,00	100,0
в том числе:		
спирта	43,00	80,0
воды	21,00	20,0
Получено:		
газа	20,66	38,2

	г	% (масс.)
в том числе:		
бутадиена-1,3	15,06	27,7
прочих углеводородов	5,60	10,5
водно-спиртового кон-	25,80	47,8
денсата		
жидких органических	5,40	10,0
продуктов		
Потери	2,14	4,0
Всего . . .	54,00	100,0

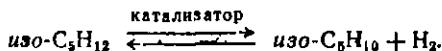
Делаем заключение о соответствии условий проведения реакции и рассчитанных показателей эффективности работы катализатора оптимальным.

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОПРЕНА КАТАЛИТИЧЕСКИМ ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ИЗОПЕНТЕНОВ

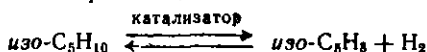
Изопрен (2-метилбутадиен-1,3) является одним из важнейших мономеров при производстве синтетических каучуков. Основная масса вырабатываемого изопрена используется для получения полиизопренового каучука (СКИ), который по физико-химическим и эксплуатационным характеристикам не уступает натуральному каучуку. Часть изопрена используется для производства бутилкаучука.

В промышленности используют следующие способы получения изопрена: конденсация изобутилена (2-метилпропена) и формальдегида в 4,4-диметилдиоксан-1,3 с последующим разложением полученного диоксана в изопрен; дегидрирование изопентана и изопентенов; синтез из пропилена; синтез из ацетона и ацетилена.

В Советском Союзе широко используются способы производства изопрена дегидрированием изопентана и синтезом из изобутилена и формальдегида. Первая стадия двухстадийного дегидрирования изопентана заключается в каталитическом дегидрировании его до изопентенов и осуществляется на катализаторах К-5у или К-5.



Вторую стадию — каталитическое дегидрирование изопентенов до изопрена — проводят на катализаторах К-16 или КНФ. Основная реакция второй стадии:



Применение водяного пара в качестве разбавителя позволяет предотвратить распад и полимеризацию изопентенов.

Проведение опыта

Реактивы

Фракция изопентенов

Дистиллированная вода

Охлаждающая смесь (спирт + твердая угольная кислота)

Дегидрирование изопентенов проводят на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 11 (см. с. 51). До на-

чала опыта включают электрообогрев печей 7, 23, затем приступают к заполнению шприцев 4 и 26. При открытом кране 5 и закрытом кране 6 снимают сырьевой шприц 4 и засасывают необходимое количество изопентенов из сырьевой бюретки 1. После этого шприц 4 устанавливают на место и прикрепляют его к грузу 3. Охлаждающую смесь, температуру которой поддерживают 0°C , заливают в сосуд Дьюара 17, в который опускают предварительно взвешенную ловушку 16 (взвешивают с надетым каучуком на входную и выходную трубки). Кран 28 ставят в положение, обеспечивающее соединение бюретки 29 со шприцем 26, после чего засасывают дистиллированную воду, поднимая поршень шприца 26, краны 5 и 28 ставят в положение, отключающее бюретки 1 и 29 с сырьем и водой. Объемную скорость подачи изопентенов регулируют подбором шкивов дозатора. Их диаметр выбирают из расчета загрузки катализатора (50 см^3) и объемной скорости, которая должна быть в пределах $300\text{--}600\text{ ч}^{-1}$ (по пару) или $1,4\text{--}2,8\text{ ч}^{-1}$ (по жидкости). Подачу дистиллированной воды регулируют подбором шкивов с учетом того, чтобы мольное соотношение при разбавлении изопентенов водой было в пределах $1:10\text{--}1:17$ в зависимости от типа применяемого катализатора. После достижения температуры реакции $500\text{--}580^{\circ}\text{C}$ приступают к проведению опыта. Соединяют сырьевой шприц 4 краном 6 с реактором, а краном 28 — водяной шприц 26 с испарителем (электропечь 7). Замеряют объемы жидкостей в шприцах 4, 26 и бюретке 1, включают дозатор водяного шприца 26. Отмечают время начала реакции и включают дозатор сырьевого шприца 4. Медленно открывают краны 21 и 18 газометра 19. Температуру во время опыта поддерживают постоянной (в пределах $560\text{--}580^{\circ}\text{C}$). После окончания опыта отмечают объем воды в шприце 26 и некоторое время продолжают подачу воды для более полного удаления продуктов реакции с катализатора. Катализат из приемной колбы 13 переносят в делительную воронку, отделяют водный слой, сушат и определяют массу катализата $G'_{\text{кат}}$. Ловушку 16 вынимают из сосуда Дьюара 17, надевают быстро каучук на входную и выходную трубки и определяют массу катализата $G''_{\text{кат}}$. Затем оба образца катализата сливают.

Форма записи результатов опыта приведена в табл. 28.

На основании опытных данных рассчитывают фактическую объемную скорость подачи изопентенов и мольное соотношение изопентены : вода.

Таблица 28. Форма записи результатов опыта

Время начала и окончания опыта, ч	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Объем изопентенов в шприце в начале и конце опыта, мл	Объем дистиллированной воды в шприце в начале и конце опыта, мл	Объем выделенного газа за время опыта, л	Количество катализата, г	
					в приемной колбе $G'_{\text{кат}}$	в ловушке $G''_{\text{кат}}$

Газ из газометра отбирают в газоотборник и исследуют методом ГЖХ. Полученные хроматограммы обсчитывают и определяют содержание каждого углеводородного компонента (см. гл. 1).

Анализ катализата проводят методом ГЖХ на хроматографе с детектором по теплопроводности.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	3×8000	Температура, °C:	
Твердая фаза — диатомовый кирпич, размер частиц, мм	0,25—0,35	колонки	35
Жидкая фаза — сложный эфир <i>n</i> -масляной кислоты и триэтиленгликоля, % (масс.)	20	испарителя	40
		Скорость газа-носителя (гелий), мл/мин	60

Значения поправочных коэффициентов для расчета содержания углеводородных компонентов даны в гл. 1.

На основании полученных при анализе продуктов реакции (газа и катализата) данных и количества израсходованного исходного сырья (фракция изопентенов) составляют материальный баланс опыта и оценивают эффективность реакции дегидрирования изопентенов (определяют конверсию сырья, выход изопрена на исходное сырье и селективность по изопрену).

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Содержание компонентов в исходной фракции изопентенов и их свойства:

Компонент	Содержание, % (масс.)	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}	n_D^{20}
2-Метилбутен-2	95,6	38,4	0,6621	1,3874
Пентен-1	4,4	30,1	0,6410	1,3710
Пентен-2		36,5		1,3802

2. Условия и результаты наблюдений.

Температура, °C	560
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	2,0
Мольное соотношение изопентены : водяной пар при разбавлении	1 : 17
Продолжительность опыта, мин	70
Объем сырья в шприце, мл:	
в начале опыта	100
в конце опыта	0
пропущено сырья	100
Пропущено воды, мл	290
Объем выделившегося газа, л	11,7
Количество катализата, г	55,4
Объем водного конденсата, мл	287
Атмосферное давление, МПа	0,099
Температура в лаборатории, °C	20

3. Приводим объем газа к нормальным условиям:

$$V_0 = \frac{V \cdot 273P}{(273 + t) 0,101} = \frac{11,7 \cdot 273 \cdot 0,099}{(273 + 20) 0,101} = 10,7 \text{ л.}$$

4. Рассчитываем количество пропущенного сырья:

$$G_c = V_c \cdot d_c = 100 \cdot 0,662 = 66,2 \text{ г.}$$

Таблица 29. Состав газа (ГЖХ)

Компонент	Содержание		Компонент	Содержание	
	y_i , % (об.)	G_i , г		y_i , % (об.)	G_i , г
H ₂	27,0	0,25	C ₃ H ₈	6,3	1,30
O ₂	6,3	0,96	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀ -1	2,8	0,80
N ₂	10,0	1,33	C ₄ H ₈ -2 (<i>транс</i> + <i>цис</i>)		
CO	6,4	0,85	изо-C ₄ H ₈		
CO ₂	11,6	2,40	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	4,8	1,30
CH ₄	8,4	0,65	C ₄ H ₆	0,4	0,10
C ₂ H ₆	8,4	1,28			
C ₃ H ₆	7,6	1,50	Всего . . .	100,0	12,59

Таблица 30. Состав катализата (ГЖХ)

Углеводород	Содержание		Углеводород	Содержание	
	% (масс.)	г		% (масс.)	г
3-Метилбутен-1	2,3	1,3	Изопрен	33,0	18,3
Пентен-1	0,4	0,2	Пиперилен	1,6	0,9
2-Метилбутен-1	18,5	10,2	Циклопентадиен	—	—
Пентен-2 (<i>цис</i> + + <i>транс</i>)	2,3	1,3			
2-Метилбутен-2	41,9	23,2	Всего . . .	100,0	55,4

Плотность фракции изопентенов рассчитывают по формуле:

$$d_c = d_1 X + d_2 (1 - X),$$

где X — содержание 2-метилбутена-2 во фракции изопентенов, масс. доли; d_1 и d_2 — плотности компонентов фракции изопентенов (2-метилбутена-2 и смеси пентена-1 и пентена-2 соответственно).

5. Рассчитываем состав газа по данным ГЖХ (табл. 29).

6. Вычисляем количество углеводородных компонентов газа

$$G_r = G'_r - (G_{O_2} + G_{N_2} + G_{CO} + G_{CO_2}) = 12,59 - (0,96 + 1,33 + 0,85 + 2,4) = 7,0 \text{ г.}$$

7. Рассчитываем состав катализата по данным ГЖХ (табл. 30).

8. Составляем материальный баланс дегидрирования изопентенов.

	г	% (масс.)		г	% (масс.)
Взято:			C ₄ H ₈	0,70	1,05
фракции изопентенов	66,20	100,00	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	1,30	1,94
в том числе:			C ₄ H ₆	0,10	0,14
2-метилбутена-2	63,30	95,60	«С» в CO ₂	0,70	1,00
пентена-1	1,50	2,30	«С» в CO	0,40	0,60
пентена-2	1,40	2,10	катализата	55,40	83,70
Получено:			в том числе:		
газа	8,20	18,20	изо-C ₅ H ₁₀	34,70	62,70
в том числе:			<i>n</i> -C ₅ H ₁₀	1,50	2,70
H ₂	0,25	0,37	C ₅ H ₈	18,30	33,00
CH ₄	0,67	1,02	пиперилена	0,90	1,60
C ₂ H ₆	1,20	1,80	потери + кокс	2,70	4,10
C ₃ H ₈	1,50	2,24			
C ₃ H ₆	1,30	1,94	Всего . . .	66,20	100,00

9. Вычисляем конверсию фракции изопентенов:

$$K = \frac{G_1 - G_2}{G_1} 100 = \frac{63,8 - 34,7}{63,8} 100 = 45,6\% \text{ (масс.)},$$

где G_1 и G_2 — количество пропущенной и непрореагировавшей фракции изопентенов соответственно, г.

10. Рассчитываем выход изопрена на пропущенные изопентены:

$$B_{C_4H_6} = \frac{G_3 - G_4}{G_1} 100 = \frac{18,3 - 0,0}{63,8} 100 = 28,7\% \text{ (масс.)},$$

где G_3 и G_4 — количество изопрена в катализате и исходном сырье соответственно (в данном случае $G_4 = 0$).

11. Определяем выход изопрена в расчете на разложенные изопентены (селективность):

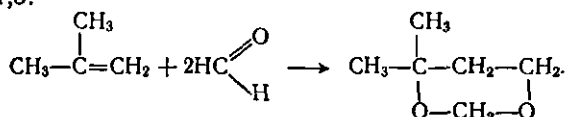
$$C = \frac{B}{K} 100 = \frac{G_3 - G_4}{G_1 - G_2} 100 = \frac{18,3 - 0,0}{29,1} 100 = 62,9\% \text{ (масс.)}.$$

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОПРЕНА РАЗЛОЖЕНИЕМ

4,4-ДИМЕТИЛДИОКСАНА-1,3

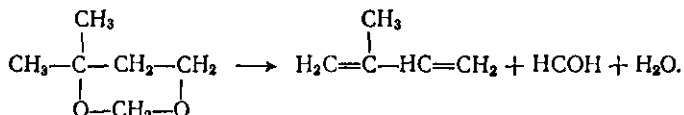
Синтез изопрена из изобутилена и формальдегида разработан в СССР в начале 50-х годов, а в 1964—1965 гг. впервые в мире в нашей стране было освоено промышленное производство изопрена этим способом.

Синтез изопрена из изобутилена и формальдегида осуществляют в две стадии. На первой стадии происходит конденсация изобутилена и формальдегида в присутствии 1—2 % серной кислоты (15—20 %-ной концентрации) с образованием 4,4-диметилдиоксана-1,3:

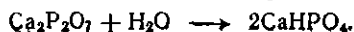


Реакция конденсации протекает при 80—100 °C и 1,8—2,0 МПа.

На второй стадии 4,4-диметилдиоксан-1,3 разлагается на изопрен, формальдегид и воду:



Реакция разложения диоксана протекает в присутствии гетерогенного катализатора, содержащего в качестве основного компонента монофосфат кальция CaHPO_4 . Этот катализатор отличается высокой активностью и селективностью. После 2—4 ч работы катализатор регенерируют паровоздушной смесью с целью выжига кокса, восстановления образовавшегося дифосфата кальция и активности катализатора водяным паром:



В промышленных условиях расщепление диоксана проводят при температуре 375—400 °С; в качестве теплоносителя используют перегретый до 700 °С водяной пар, массовое соотношение пар:сырье = (2—2,5):1. Объемная скорость подачи 4,4-диметилдиоксана-1,3 — 0,7 ч⁻¹. Конверсия диоксана достигает 90 % при селективности по изопрену 83—84 %.

Кроме основных реакций в ходе синтеза протекают многочисленные побочные превращения. На первой стадии — образование триметилкарбинола, диоксановых спиртов, диолов, эфиров и других продуктов; на второй стадии — образование продуктов распада 4,4-диметилдиоксана-1,3: изобутилена и формальдегида, а также метилдигидропирана, гексадиена, пиперилена, соединений терпенового ряда («зеленое масло») и др.

Проведение опыта

Реактивы

Гелий (из баллона)

Азот (из баллона)

4,4-Диметилдиоксан-1,3 ($t_{\text{кип}} = 132,4$ °С, $n_D^{20} = 1,4238$, $d_4^{20} = 0,9134$)

Дистиллированная вода

Предварительно перед началом опыта рассчитывают скорости подачи (см³/ч) 4,4-диметилдиоксана-1,3 (ДМД) и воды, исходя из объема катализатора, загруженного в изотермическую зону реактора (50—70 см³), объемную скорость подачи жидкого 4,4-диметилдиоксана-1,3 ($\approx 0,7$ ч⁻¹) и массовое соотношение вода: 4,4-диметилдиоксан-1,3 [$\text{H}_2\text{O} : \text{ДМД} = (2—2,5) : 1$]. Методика расчета приведена в гл. 1.

Подбирают подходящие шкивы дозатора, обеспечивающие подачу рассчитанных количеств реагентов. В случае существенных отклонений реальных подач от рассчитанных (с учетом возможности дозирующих устройств) определяют реальные скорости подачи реагентов и реальное массовое соотношение реагентов.

Разложение 4,4-диметилдиоксана-1,3 проводят на проточной установке, схема которой приведена на рис. 11 (см. с. 51).

Включают электрообогрев печей 7, 23 и реактора 10, заполняют сосуд Дьюара 17 смесью спирта с сухим льдом, в которую помещают взвешенную ловушку 16, и открывают подачу воды в змеевик 11 и холодильники 12 и 15.

Устанавливают температуру в реакторе 10 350—400 °С, в испарителе сырья (печь 7) 200—250 °С и в испарителе воды (печь 23) 500—600 °С. Температуру в реакторе измеряют термопарой 9, соединенной с милливольтметром 8.

Опыт можно проводить без предварительного испарения 4,4-диметилдиоксана-1,3 в испарителе.

Поворотом кранов 5 и 28 сообщают шприцы 4 и 26 с бюретками 1 и 29, ослабляют стопорные гайки шкивов 2 и 24 дозаторов и осторожно заполняют шприцы 4 и 26 соответственно

4,4-диметилдиоксаном-1,3 и водой. После заполнения шприцев затягивают стопорные гайки шкивов 2, 24 и поворачивают краны 5 и 28 и, если необходимо, краны 6 и 27 на сообщение шприцев с испарителями (печи 7, 23) и реактором 10. Убедившись в том, что краны 18, 20, 21 газометра 19 закрыты и сам газометр заполнен водой, открывают кран 22 на линии сброса газа и включают дозатор подачи воды. При этом под действием силы тяжести груз 25 должен опускаться и приводить в действие поршень шприца 26, вода из шприца, проходя печь 23, испаряется и в виде водяного пара поступает в реактор 10. После появления конденсата в приемнике 13 включают дозатор подачи 4,4-диметилдиоксана-1,3.

В связи с тем, что после включения подач сырья и воды установленная заранее температура в реакторе снижается, принимают меры к достижению заданного уровня температуры и ее стабилизации. После стабилизации температуры на заданном уровне открывают кран 14 и сливают из приемника 13 катализат и водяной конденсат, открывают кран 21 газометра, быстро закрывают краны 14, 20, 22 и открывают кран 18, включают секундомер и замеряют начальные объемы 4,4-диметилдиоксана-1,3 и воды в шприцах 4 и 26. Во время опыта следят за режимом работы установки.

По окончании опыта, который продолжается 1—1,5 ч, выключают дозаторы, закрывают краны газометра 18 и 21, открывают кран 22 и быстро сливают 4,4-диметилдиоксан-1,3 из трубки испарителя, открыв кран 6.

Катализат сливают из приемника 13 в делительную воронку, тщательно отделяют от воды и сливают в колбу с притертой пробкой, в которую для осушки помещают прокаленный сульфат натрия. После осушки катализат отфильтровывают от сульфата натрия в предварительно взвешенную колбу с притертой пробкой и определяют массу катализата $G'_{\text{кат}}$.

Снимают ловушку 16 и надевают на входной и выходной патрубки резиновый шланг. Взвешивают ловушку с катализатом и определяют массу катализата в ловушке $G''_{\text{кат}}$.

Регенерация катализатора

Регенерацию катализатора проводят паровоздушной смесью при температуре 375—400°C в течение 2 ч. Полноту регенерации катализатора устанавливают по отсутствию CO_2 в газах регенерации. Включают дозатор подачи воды в испаритель (печь 23) и через отвод крана 6 подают в реактор воздух со скоростью 37,5 л/ч; при этом подача воды должна быть 37,5 г/ч.

По истечении 2 ч выключают подачу воды и воздуха и сливают воду из трубки испарителя, открыв кран 27. Отключают электрообогрев печей и подачу воды в холодильники 12 и 15, а через 15—20 мин прекращают подачу воды в змеевик 11.

Анализ продуктов реакции

Газ из газометра подвергают хроматографическому анализу (условия анализа и методика обсчета хроматограмм даны в гл. 1).

По данным хроматографического анализа рассчитывают массу каждого компонента газа $G_i = y_i V_0 M_i / (100 \cdot 22,4)$ и массу полученного газа $G_r = \sum G_i$.

Катализат из приемника анализируют на газожидкостном хроматографе с детектором по теплопроводности.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	4×5000
Твердая фаза — диатомовый кирпич, размер частиц, мм	0,25—0,50
Жидкая фаза — полиэтиленгликольсукцинат, % (масс.)	15
Температура, °C:	
колонки	120
испарителя	130
Скорость газа-носителя (гелий), мл/мин	50

На хроматограмме, как правило, регистрируются два пика, соответствующие изопрену и непревращенному 4,4-диметилдиоксану-1,3.

Катализат из ловушки анализируют на газожидкостном хроматографе с детектором по теплопроводности.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	4×7000
Твердая фаза — инзенский кирпич ИНЗ-600, размер частиц, мм	0,25—0,50
Жидкая фаза — сложный эфир <i>n</i> -масляной кислоты и триэтиленгликоля, % (масс.)	20
Температура, °C	Комнатная
Скорость газа-носителя (гелий), мл/мин	50

На хроматограмме регистрируются пики в следующей последовательности: 2-метилпропен (изобутилен), 3-метилбутен-2, метилбутадиен-1,3 (изопрен).

Расчет состава катализата из приемника и ловушки по соответствующим хроматограммам проводят по методике, описанной в гл. 1.

На основании данных расчета состава катализатов из приемника и ловушки определяют количество каждого компонента (в г) и рассчитывают состав суммарного катализата [в % (масс.)]. Затем определяют показатели, характеризующие эффективность процесса разложения: конверсию 4,4-диметилдиоксана-1,3, выходы изопрена на пропущенный 4,4-диметилдиоксан-1,3 и разложенный 4,4-диметилдиоксан-1,3 (селективность), составляют материальный баланс опыта.

При проведении студентами учебной научно-исследовательской работы (УНИР) реакцию разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3 проводят при изменении одного из условий три и более раз.

При этом рекомендуется варьировать температуру от 350 до 400 °С, объемную скорость подачи диметилдиоксана от 0,5 до 1,0 ч⁻¹ [при массовом соотношении 4,4-диметилдиоксан : вода = (2—2,5) : 1], массовое соотношение 4,4-диметилдиоксан-1,3 : вода от 1,5 до 2,5 (при объемной скорости подачи диметилдиоксана 0,7 ч⁻¹).

По окончании исследований и обработки результатов эксперимента студенты на основании полученных данных строят графики зависимости выходов изопрена на пропущенный и разложенный 4,4-диметилдиоксан-1,3 и конверсии 4,4-диметилдиоксана-1,3 от изменяемого параметра, после чего делают заключение о соответствии выбранных условий оптимальным и эффективности работы катализатора.

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия и результаты наблюдений.

Сырье: 4,4-диметилдиоксан-1,3 (ДМД):		Объем воды в шприце, мл:	
плотность d_4^{20}	0,9134	в начале опыта	160
показатель преломления n_D^{20}	1,4238	в конце опыта	44
		пропущенной воды	116
Температура, °С	370	Количество полученного катализата, г:	
Объемная скорость подачи ДМД, ч ⁻¹	0,7	в приемнике	26,7
Массовое соотношение вода : ДМД	2,0 : 1	в ловушке	25,9
Объем ДМД в шприце, мл:		Объем выделившегося газа, л	1,65
в начале опыта	90,0	Продолжительность опыта, ч	1,5
в конце опыта	26,5		
пропущенного ДМД	63,5		

2. Приводим объем газа к нормальным условиям:

$$V_0 = \frac{V \cdot 273P}{(273 + t) 0,101} = \frac{1,65 \cdot 273 \cdot 0,099}{293 \cdot 0,101} = 1,5 \text{ л.}$$

3. Рассчитываем количество пропущенного сырья:

$$G'_{\text{ДМД}} = V_{\text{ДМД}} d_4^{20} = 63,5 \cdot 0,9134 = 58,0 \text{ г,}$$

где $V_{\text{ДМД}}$, d_4^{20} — объем пропущенного за опыт ДМД и его плотность соответственно.

4. Определяем количество суммарного катализата:

$$G_{\text{кат}} = G'_{\text{кат}} + G''_{\text{кат}} = 26,7 + 25,9 = 52,6 \text{ г,}$$

где $G_{\text{кат}}$, $G'_{\text{кат}}$ и $G''_{\text{кат}}$ — количество суммарного, полученного из приемника и ловушки катализата соответственно, г.

5. Рассчитываем состав газа по данным ГЖХ (табл. 31).

6. Рассчитываем состав катализата по данным ГЖХ (табл. 32).

7. Определяем количество газообразных продуктов, содержащих только углерод и водород:

а) рассчитываем содержание «С» в образовавшемся CO_2 :

$$G_{\text{C}} = \frac{y_{\text{CO}_2} V_0 \cdot 12}{22,4 \cdot 100} = \frac{15,7 \cdot 1,5 \cdot 12}{22,4 \cdot 100} = 0,126 \text{ г}$$

Таблица 31. Состав газа (ГЖХ)

Компонент	Содержание			Компонент	Содержание		
	% (об.)	% (масс.)	г		% (об.)	% (масс.)	г
H ₂	3,9	1,53	0,057	n-C ₄ H ₈	0,1	0,01	0,001
CO ₂	15,7	13,20	0,468	изо-C ₄ H ₈	77,9	84,15	2,988
C ₂ H ₄	0,7	0,30	0,010				
C ₂ H ₆	0,8	0,30	0,010				
C ₃ H ₈	0,9	0,46	0,016	Всего . .	100,0	100,00	3,550

б) рассчитываем количество газообразных продуктов, содержащих только углерод и водород:

$$G_2 = G_1 + G_C - G_{CO_2} = 3,550 + 0,126 - 0,468 = 3,210 \text{ г},$$

где G_1 , G_2 , G_{CO_2} — количества образовавшегося газа, газа, содержащего только углерод и водород, и образовавшегося CO₂, г.

8. Составляем материальный баланс разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3:

	г	% (масс.)		г	% (масс.)
Взято:			катализата	52,600	90,70
4,4-диметилдиоксана-1,3	58,000	100,00	в том числе:		
Получено:			изопрена	28,700	49,50
газообразных продук-	3,210	5,50	2-метилбутена-2	0,070	0,12
тов			пиперилена	0,220	0,38
в том числе:			гексадиена	1,550	2,67
H ₂	0,057	0,09	формальдегида	16,350	28,19
C ₂ H ₄	0,010	0,02	триметилкарбинола	1,430	2,46
C ₂ H ₆	0,010	0,02	4,4-диметилдиоксана-1,3	4,280	7,38
C ₃ H ₈	0,016	0,03			
n-C ₄ H ₈	0,001	0,001	Кокс и потери	2,190	3,78
изо-C ₄ H ₈	2,990	5,15			
«C» в CO ₂	0,126	0,21	Всего . . .	58,000	100,00

9. Рассчитываем конверсию 4,4-диметилдиоксана-1,3:

$$K = \frac{G'_{\text{ДМД}} - G''_{\text{ДМД}}}{G_{\text{ДМД}}} 100 = \frac{58,00 - 4,28}{58,00} 100 = 92,62 \% \text{ (масс.)},$$

где $G'_{\text{ДМД}}$ и $G''_{\text{ДМД}}$ — количество 4,4-диметилдиоксана-1,3, пропущенного за опыт и непревращенного соответственно.

Таблица 32. Состав суммарного катализата (из приемника и ловушки) по данным ГЖХ

Компонент	Содержание		Компонент	Содержание	
	% (масс.)	г		% (масс.)	г
Изопрен	54,60	28,70	4,4-Диметилдиоксан-1,3	8,12	4,28
Пиперилен	0,40	0,22	Триметилкарбинол	2,70	1,43
2-Метилбутен-2	0,13	0,07	Формальдегид	31,10	16,35
Гексадиен	2,95	1,53	Всего . . .	100,00	52,60

10. Рассчитываем

а) выход изопрена на пропущенный 4,4-диметилдиоксан

$$B = \frac{G_{\text{ип}}}{G'_{\text{дмд}}} 100 = \frac{28,7}{58,0} 100 = 49,5 \% \text{ (масс.)},$$

где $G_{\text{ип}}$ — количество образовавшегося изопрена, г.

б) селективность

$$C = \frac{G_{\text{ип}}/M_{\text{ип}}}{(G'_{\text{дмд}} - G''_{\text{дмд}})/M_{\text{дмд}}} 100 = \frac{28,7/68}{(58,0 - 4,28)/116} 100 = 91,1 \% \text{ (масс.)}.$$

ПОЛУЧЕНИЕ α -МЕТИЛСТИРОЛА ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА

Дегидрирование этил- и изопропилбензолов является одним из промышленных методов получения стирола и α -метилстирола — мономеров для производства синтетического каучука.

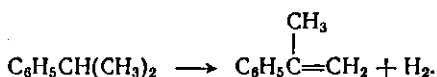
Дегидрирование алкилароматических углеводородов с короткими боковыми цепями термодинамически возможно при температурах несколько ниже, чем температуры их термического распада.

Дегидрирование этилбензола является высокотемпературным каталитическим процессом. Применяя селективные катализаторы и избыток перегретого водяного пара, удается провести дегидрирование алкильной цепочки без глубокого распада и полимеризации, приводящих к большим коксовым отложениям на катализаторе.

Дегидрирование изопропилбензола проводят в более мягких условиях. В общем случае конверсия изопропилбензола и выход α -метилстирола при дегидрировании зависят главным образом от температуры процесса, типа применяемого катализатора, парциального давления и объемной скорости подачи сырья.

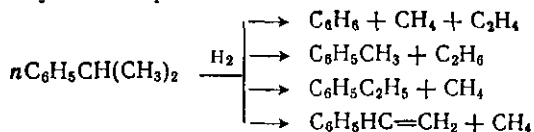
В промышленности для дегидрирования этилбензола и изопропилбензола применяют преимущественно катализаторы на основе оксидов магния и железа или оксида цинка. Общим для всех катализаторов дегидрирования является содержание небольших количеств солей калия (например, карбоната калия), присутствие которых в катализаторе ускоряет взаимодействие между водой и углеродом с образованием CO_2 , благодаря чему катализаторы дегидрирования этилбензола при применении водяного пара становятся саморегенерирующимися.

Основная реакция при дегидрировании изопропилбензола:



Наряду с основной реакцией протекает ряд побочных реакций с образованием бензола, толуола, этилбензола, стирола и

газообразных углеводородов:



а также полимеров, полициклических соединений и кокса. Для подавления побочных реакций парциальное давление углеводородных паров снижают разбавлением сырья водяным паром.

Промышленные катализаторы дегидрирования этилбензола в стирол — катализатор «стирол — контакт» (79,5 % ZnO , 5 % MgO , 5,5 % Al_2O_3 , 5 % CaO , 2,5 % K_2SO_4 , 2,5 % K_2CrO_4) и катализатор на основе оксида железа (87 % Fe_2O_3 , 5 % Cr_2O_3 , 8 % K_2O) — пригодны и для дегидрирования изопропилбензола. Катализатор на основе оксида железа применяют в основном для дегидрирования этилбензола и изопропилбензола в реакторах адиабатического типа. Оба промышленных катализатора обладают высокой селективностью и производительностью.

Водяной пар при дегидрировании изопропилбензола (как и этилбензола) помимо того, что снижает парциальное давление углеводородов, выполняет роль теплоносителя (в адиабатических реакторах) и частично газифицирует кокс, отлагающийся на поверхности катализатора.

Поскольку при конверсии изопропилбензола (равно как и этилбензола), близкой к равновесной, селективность процесса снижается за счет протекания побочных реакций, процесс проводят до конверсии изопропилбензола 40%.

Дегидрирование изопропилбензола в α -метилстирол на катализаторе на основе оксида железа ведут при температуре 550—580°C, объемной скорости подачи жидкого изопропилбензола 0,5 ч⁻¹, мольной соотношении водяной пар: изопропилбензол = 20 : 1 (что соответствует массовому соотношению H_2O : ИПБ = 3 : 1). При этом конверсия изопропилбензола составляет 41—43 % (масс.), выход α -метилстирола на пропущенный изопропилбензол 37—39 % (масс.) при селективности 90—92 % (масс.).

Цель работы — проведение реакции дегидрирования изопропилбензола при заданных условиях; составление материального баланса процесса и оценки его эффективности (конверсии ИПБ, выходов α -метилстирола на пропущенный и разложенный ИПБ, выхода α -метилстирола от термодинамически возможного).

Для определения выхода α -метилстирола от термодинамически возможного необходимо знать константу равновесия реакции дегидрирования изопропилбензола в α -метилстирол. Уравнение для расчета константы равновесия K_p имеет вид:

$$K_p = \frac{PX_{\text{H}_2}PX_{\text{C}_9\text{H}_{10}}}{PX_{\text{C}_9\text{H}_{12}}},$$

где P — общее давление в системе, МПа; X — мольная доля компонента.

Таблица 33. Зависимость константы равновесия реакции и теоретической степени конверсии изопропилбензола от температуры при различном мольном соотношении водяной пар : сырье (n)

Температура, °C	Константа равновесия K_p	Степень конверсии ИПБ, мольные доли					Температура, °C	Константа равновесия K_p	Степень конверсии ИПБ, мольные доли				
		n-0	n-10	n-16	n-18	n-20			n-0	n-10	n-16	n-18	n-20
480	0,18	0,39	0,74	0,80	0,31	0,88	580	1,55	0,78	0,96	0,97	0,97	0,97
500	0,30	0,48	0,83	0,86	0,87	0,88	600	2,24	0,93	0,97	0,98	0,98	0,98
520	0,46	0,56	0,87	0,90	0,91	0,92	620	3,20	0,87	0,98	0,98	0,99	0,99
540	0,70	0,64	0,90	0,93	0,94	0,94	640	4,37	0,90	0,98	0,99	0,99	0,99
560	1,06	0,72	0,93	0,95	0,96	0,96							

Мольные доли компонентов рассчитывают по формулам:

$$X_{\text{ИПБ}} = \frac{1-X}{1+X}; \quad X_{\alpha\text{-МС}} = \frac{X}{1+X}; \quad X_{\text{H}_2} = \frac{X}{1+X}.$$

Тогда константу равновесия можно выразить следующим образом:

$$K_p = \frac{(1+X) P P X^2}{(1+X)(1+X)(1-X) P} = \frac{X^2 P}{1-X^2}.$$

Так как общее давление в системе равно 0,1 МПа, то

$$K_p = 0,1 X^2 / (1 - X^2).$$

Это уравнение является исходным для расчета числа молей α -метилстирола в равновесной системе и выхода α -метилстирола от термодинамически возможного. Зависимость теоретической степени конверсии изопропилбензола (ИПБ) и константы равновесия реакции от температуры приведены в табл. 33.

Проведение опыта

Реактивы

Гелий (из баллона)

Азот (из баллона)

Изопропилбензол

Дистиллированная вода

Предварительно рассчитывают скорости подачи ($\text{см}^3/\text{ч}$) изопропилбензола и воды, зная объем загруженного в изотермическую зону реактора катализатора, объемную скорость подачи жидкого изопропилбензола и мольное соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{ИПБ}$ (см. с. 52).

Подбирают подходящие шкивы дозаторов, обеспечивающие подачи рассчитанных количеств сырья и воды. В случае существенных отклонений реальных подач от рассчитанных (с учетом возможностей дозирующих устройств) определяют реальную объемную скорость подачи изопропилбензола и реальное мольное (или массовое) соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{ИПБ}$. При выполнении

работы при различных условиях рекомендуется варьировать параметры в следующих пределах: температуру — в интервале 520—600 °С; объемную скорость — в интервале 0,3—1 ч⁻¹ (при постоянном мольном соотношении Н₂О : ИПБ); мольное соотношение Н₂О : ИПБ — в интервале (10—40):1 (при постоянном времени контакта).

Дегидрирование изопропилбензола проводят на установке, схема которой приведена на рис. 11 (см. с. 51). Последовательность включения приборов установки и методика работы на ней аналогичны описанным в предыдущей работе. Устанавливают температуру 550—580 °С в реакторе 10, в испарителе изопропилбензола 7 и испарителе воды 23 соответственно 400 и 600—700 °С, продолжительность опыта 1—1,5 ч.

По окончании опыта сливают содержимое из приемника 13 в делительную воронку с притертой пробкой, предварительно слив основную массу водного конденсата, сушат СаСl₂, фильтруют в предварительно взвешенную колбочку с притертой пробкой.

По разности объемов в начале и конце опыта находят пропущенные объемы ИПБ и воды и определяют их количества (в г). Составляют материальный баланс дегидрирования изопропилбензола и оценивают эффективность процесса.

Форма записи наблюдений и обработки результатов опыта дана в примере обработки экспериментальных данных.

Анализ продуктов реакции

Газ дегидрирования изопропилбензола анализируют на газожидкостном хроматографе с детектором по теплопроводности. Методика расчета хроматограмм газа и значения поправочных коэффициентов даны в гл. 1.

Катализат дегидрирования, высушенный безводным хлоридом кальция, анализируют на газожидкостном хроматографе с детектором по теплопроводности.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	4×5000
Твердая фаза — диатомовый кирпич, размеры частиц, мм	0,25—0,50
Жидкая фаза — полиэтиленгликольсукцинат, (масс.) %	15
Температура, °С	
колонки	120
испарителя	140
Скорость газа-носителя (гелий), мл/мин	50

При выполнении работы по дегидрированию изопропилбензола в качестве учебной научно-исследовательской (при изменении одного из условий реакции три и более раз) студенты строят графики зависимостей показателей эффективности дегидрирования (конверсии ИПБ и выходов α-метилстирола на пропущенный и разложенный ИПБ) от изменяемого параметра

и делают выводы по результатам проведенного исследования. Обсчет экспериментальных результатов в этом случае рекомендуется проводить на ЭВМ. В приложении дана программа об-счета показателей процесса получения α -метилстирола дегид-рированием изопропилбензола (см. приложение программу 3).

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения опыта и результаты наблюдений.

Сырье — изопропилбензол.		в конце опыта	43,5
плотность d_4^{20}	0,862	пропущенный	46,5
показатель преломления n_D^{20}	1,4913	Объем воды в шприце, мл:	
Температура, °C	560	в начале опыта	150
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	0,5	в конце опыта	30
		пропущенный	120
Массовое соотношение во-да : сырье	3 : 1	Объем выделившегося газа, л	4,4
Объем изопропилбензола в шприце, мл:		Количество, г:	
в начале опыта	90,0	катализата	38,7
		воды	119,5

2. Приводим объем газа к нормальным условиям:

$$V_0 = \frac{V \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 0,101} = \frac{4,4 \cdot 273 \cdot 0,099}{293 \cdot 0,101} = 4,0 \text{ л.}$$

3. Рассчитываем количество пропущенного за опыт сырья:

$$G_1 = V_{\text{ИПБ}} d_4^{20} = 46,5 \cdot 0,862 = 40,0 \text{ г.}$$

4. Определяем мольное соотношение сырье : водяной пар:

$$n = \frac{G_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} : \frac{G_1}{M_{\text{ИПБ}}} = \frac{120 \cdot 120}{18 \cdot 40} = 20 : 1,$$

где $G_{\text{H}_2\text{O}}$ и G_1 — количество воды и ИПБ, пропущенных за опыт, соответ-ственно, г; $M_{\text{H}_2\text{O}}$ и $M_{\text{ИПБ}}$ — молекулярные массы воды и ИПБ соответ-ственно.

5. По данным анализа газа дегидрирования методом ГЖХ рассчитываем состав газа (табл. 34).

Таблица 34. Состав газа дегидрирования ИПБ (ГЖХ)

Компонент	Содержание		Компонент	Содержание	
	% (об.)	г		% (об.)	г
H ₂	98,2	0,33	C ₃ H ₆	0,6	0,04
CH ₄	2,8	0,08	CO ₂	3,4	0,27
C ₂ H ₄	0,4	0,02	Всего . . .	100,0	0,74

Таблица 35. Состав катализата дегидрирования ИПБ (ГЖХ)

Углеводороды	Содержание		Углеводороды	Содержание	
	% (масс.)	г		% (масс.)	г
Бензол	0,2	0,08	Стирол	1,2	0,45
Толуол	0,2	0,08	α -Метилстирол	39,3	15,30
Этилбензол	0,4	0,16	Изопропилбензол	58,5	22,60
Бутилбензол	0,2	0,08	Всего . . .	100,0	38,75

6. Определяем массу газа, учитывая только органические составляющие:

$$G_r = G_{H_2} + G_{C_1-C_3} + G_{C \text{ в } CO_2} = 0,47 + 0,07 = 0,54 \text{ г};$$

$$G_{C \text{ в } CO_2} = \frac{y_{CO_2} V_0}{100 \cdot 22,4} \cdot 12 = \frac{3,4 \cdot 4}{100 \cdot 22,4} \cdot 12 = 0,07 \text{ г}.$$

7. Рассчитываем состав катализата дегидрирования по данным ГЖХ (табл. 35).

8. Составляем материальный баланс опыта.

	г	% (масс.)		г	% (масс.)
Взято:			катализата	38,76	96,90
изопропилбензола	40,00	100,00	в том числе:		
Получено:			бензола	0,08	0,20
газообразных продук-	0,54	1,35	толуола	0,08	0,20
тов			этилбензола	0,16	0,40
в том числе:			бутилбензола	0,08	0,20
H_2	0,23	0,82	стирола	0,45	1,20
CH_4	0,08	0,20	α -метилстирола	15,30	38,20
C_2H_4	0,02	0,05	изопропилбензола	22,60	56,50
C_2H_6	0,04	0,11	Смола + потери	0,70	1,75
C_3H_8	0,07	0,17	Всего . . .	40,00	100,00

9. Рассчитываем конверсию изопропилбензола:

$$K = \frac{G_1 - G_2}{G_1} \cdot 100 = \frac{40 - 22,6}{40,0} \cdot 100 = 43,5 \% \text{ (масс.)},$$

где G_1 , G_2 — количества пропущенного и непрореагировавшего изопропилбензола соответственно, г.

10. Рассчитываем выход α -метилстирола на пропущенный изопропилбензол:

$$B = \frac{G_3}{G_1} \cdot 100 = \frac{15,3}{40} \cdot 100 = 38,25 \% \text{ (масс.)},$$

где G_3 — количество образовавшегося α -метилстирола, г.

11. Рассчитываем селективность:

$$C = \frac{G_3/M_{MC}}{(G_1 - G_2)/M_{ИПБ}} \cdot 100 = \frac{15,3/118}{(40,2 - 22,6)/120} \cdot 100 = 89,3 \% \text{ (масс.)}.$$

12. Определяем выход α -метилстирола от термодинамически возможного:

$$B' = \frac{N}{\chi} \cdot 100 = \frac{0,387 \cdot 100}{0,96} = 40,3 \% \text{ (масс.)},$$

где N — число молей α -метилстирола в равновесной системе; χ — степень конверсии изопропилбензола.

В условиях опыта (560 °C, мольное соотношение сырье : водяной пар = 20 : 1) степень конверсии изопропилбензола равна 0,96 (см. табл. 33).

Число молей α -метилстирола рассчитываем из соотношения:

$$N = \frac{G_3}{M'} : \frac{G_1}{M} = \frac{15,3}{118} : \frac{40}{120} = 0,387.$$

где G_1 и G_3 — количества пропущенного изопропилбензола и образовавшегося α -метилстирола соответственно, г; M и M' — молекулярные массы изопропилбензола и α -метилстирола соответственно.

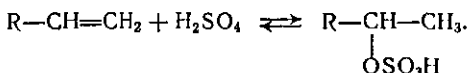
ГЛАВА 4

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ПРОДУКТЫ

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОПРОПИЛОВОГО (ВТОР-БУТИЛОВОГО) СПИРТА СЕРНОКИСЛОТНОЙ ГИДРАТАЦИЕЙ ОЛЕФИНОВ

Получение спиртов гидратацией низкомолекулярных олефинов, образующихся в результате термических и термокаталитических превращений нефтяного сырья, является одним из важных направлений нефтехимического синтеза. Спирты применяют в производстве синтетических полимеров, каучуков, пластификаторов, моющих средств, в качестве растворителей, экстрагентов и для других целей. Производство спиртов в промышленности осуществляют как сернокислотной, так и прямой гидратацией олефинов. Сернокислотной гидратацией олефинов получают спирты C_4 — C_6 , прямой гидратацией — этиловый, изопропиловый и трет-бутиловый спирты.

Сернокислотная гидратация олефинов — обратимый процесс, в котором серная кислота одновременно играет роль катализатора и реагента. На первой стадии процесса происходит поглощение (абсорбция) олефина серной кислотой с образованием алкилсульфата:

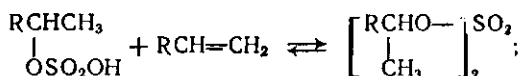


При умеренных температурах реакция практически необратима, но при нагревании равновесие смещается влево.

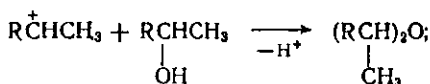
Образование алкилсульфата является реакцией электрофильного замещения по правилу Марковникова, протекающей по карбоний-ионному механизму. Поэтому сернокислотная гидратация олефинов выше C_2 приводит к получению только вторичных и третичных спиртов.

Наряду с образованием алкилсульфатов протекают побочные реакции:

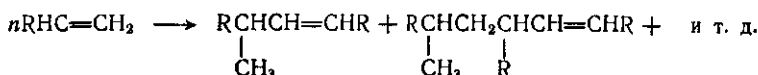
а) образование диалкилсульфатов:



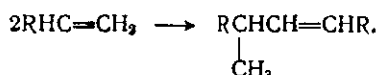
б) образование простых эфиров (предполагают, что сначала происходит взаимодействие карбоний-иона со спиртом, а затем отщепление протона от продукта присоединения):



в) олигомеризация олефинов:



г) димеризация олефинов:



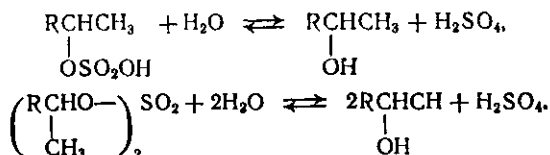
При избытке олефина выход диалкилсульфатов возрастает, а расход кислоты снижается, что очень важно для экономики процесса. Обычно 1 моль H_2SO_4 абсорбирует до 1,2—1,3 моль олефина.

Скорость поглощения олефина серной кислотой зависит от строения олефина и концентрации кислоты; давление и температура оказывают меньшее влияние. Наиболее низкой реакционной способностью при взаимодействии с серной кислотой обладает этилен, а наиболее высокой — изобутилен. С увеличением молекулярной массы реакционная способность олефинов увеличивается. Поскольку олефины реагируют с серной кислотой с различной скоростью, для каждого из них подбирают свои условия: концентрацию кислоты, температуру, давление (табл. 36). Вторую стадию — гидролиз алкилсульфатов осуществляют при нагревании острым паром; одновременно происходит отгонка спирта и разбавление серной кислоты до концентрации почти вдвое меньшей, чем исходная. Существенной особенностью процесса является расщепление при гидролизе на спирт

Таблица 36. Условия поглощения олефинов серной кислотой

Олефины	Концентрация исходной кислоты, % (масс.)	Давление, МПа	Температура, °С
Этилен	96—98	2,5	65—75
Пропилен	70	0,8	65—70
n-Бутилены	75—85	0,3—0,4	45
Изобутилен	65	0,3—0,4	30

и кислоту не только моноалкил-, но и ди-алкилсульфатов:



Селективность превращения олефинов в спирт в процессе сернокислотной гидратации составляет 85—95 % при конверсии олефина >97 %. Основным недостатком процесса сернокислотной гидратации является использование больших количеств и разбавление серной кислоты, а отсюда необходимость ее упаривания, перекачки больших объемов и т. д. Все это связано с коррозией аппаратуры и большими капитальными затратами. Однако преимуществом процесса является возможность использования в качестве сырья углеводородных фракций (этан-этиленовую, пропан-пропиленовую, бутан-бутиленовую и др.) без их концентрирования, что существенно улучшает экономику процесса.

Цель работы — получение изопропилового (или втор-бутилового) спирта сернокислотной гидратацией пропилена (или *n*-бутилена), определение конверсии олефина, выхода спирта на пропущенный и прореагировавший олефин.

Проведение опыта

Реактивы

Пропиленсодержащий газ (из баллона)

Серная кислота (87 %-ная)

Опыт проводят на установке, схема которой приведена на рис. 21. Абсорбцию пропилена серной кислотой проводят в стек-

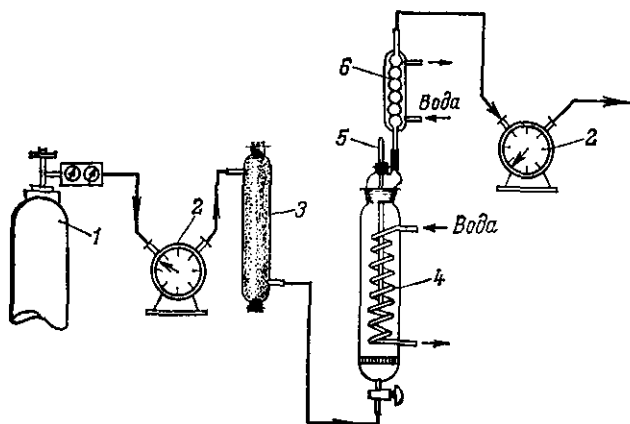


Рис. 21. Схема установки для сернокислотной гидратации пропиленсодержащего газа:

1 — баллон с пропиленсодержащим газом; 2 — газовые счетчики; 3 — осушитель; 4 — реактор; 5 — термометр; 6 — обратный холодильник

лянном цилиндрическом реакторе диаметром 32—36 мм и высотой 200—250 мм. В низу реактора впаяна пористая пластинка для равномерного распределения газа по всему сечению. Внутри реактор имеет змеевик для отвода тепла реакции.

Пропиленсодержащий газ в реактор 4 подают из баллона 1 через осушитель 3 и газовый счетчик 2. В реактор заливают 60 мл 87 %-ной серной кислоты ($d_4^{20} = 1,8$). Через тубус вставляют термометр 5 по центру реактора так, чтобы ртутный шарик был погружен в реакционную смесь, и начинают пропускать газ со скоростью, обеспечивающей его полное поглощение. Для проведения реакции пропускают 0,5 моль пропилена. Зная содержание пропилена (его предварительно определяют методом ГЖХ) в пропиленсодержащем газе, рассчитывают необходимое количество последнего и определяют расход газа в мл/мин. Расход газа устанавливают по показанию газового счетчика 2.

В реакторе 4 поддерживают температуру 15—20 °С, подавая в его змеевик водопроводную воду. На выходе из реактора установлен обратный холодильник 6 и газовый счетчик 2 для контроля за полнотой поглощения газа. Не вступивший в реакцию газ собирают в газометр.

Можно проводить абсорбцию пропилена и в присутствии растворителя — *n*-гептана, в этом случае в реактор вместе с кислотой заливают 50 мл гептана, что улучшает поглощение газа.

Пропустив рассчитанное количество пропиленсодержащего газа, опыт прекращают, записывают количество пропущенного и непрореагировавшего газа, а реакционную массу из реактора переносят в круглодонную колбу для гидролиза. В случае применения растворителя реакционную смесь переносят вначале в делительную воронку для отделения верхнего углеводородного слоя от нижнего кислотного. Гидролизу подвергают кислотный слой. К содержимому колбы добавляют четыре объема воды и нагревают смесь с обратным холодильником до температуры кипения, затем кипятят 30 мин. После этого заменяют обратный холодильник на прямой и из колбы отгоняют 150 мл азеотропной смеси спирта и воды. Добавив к смеси 54 г поваренной соли, снова перегоняют ее из колбы Вюрца, отбирая фракцию 80—84 °С в предварительно взвешенную колбочку, и определяют показатель преломления спирта.

Взвешивают полученный спирт и рассчитывают выход на пропущенный и прореагировавший пропилен, для чего определяют содержание пропилена в непрореагировавшем газе методом ГЖХ.

Во время опыта ведут наблюдение за системой. Форма записи результатов приведена в табл. 37.

Чистый изопропиловый спирт — бесцветная жидкость с характерным спиртовым запахом, $t_{\text{кип}} = 82,4$ °С, $d_4^{20} = 0,7887$, $n_D^{20} = 1,3775$. С водой он образует азеотропную смесь, содер-

Таблица 37. Форма записи результатов

Время от начала опыта, ч	Температура в реакторе, °C	Показание газового счетчика, л		Объем поглощенного пропиленсодержащего газа, л
		на входе в реактор	на выходе из реактора	

0

1

2

Окончание опыта

жащую 87,7 % спирта и 12,3 % воды ($t_{\text{кип}} = 80,4^\circ\text{C}$; $d_4^{20} = 0,8157$, $n_D^{20} = 1,2765$).

В случае отсутствия в лаборатории пропиленсодержащего газа можно использовать другие олефины, например *n*-бутилены. Получение *втор*-бутилового спирта сернокислотной гидратацией *n*-бутиленов осуществляют на той же установке, что и получение изопропилового спирта. *n*-Бутилены берут из баллона или получают дегидратацией *втор*-бутилового спирта над оксидом алюминия при $360\text{--}380^\circ\text{C}$. В реактор заливают 45 г 72 %-ной H_2SO_4 ($d_4^{20} = 1,597$) и 50 мл *n*-гептана.

Условия проведения опыта и обработки продуктов реакции и форма записи результатов аналогичны таковым при получении изопропилового спирта. При перегонке образовавшегося *втор*-бутилового спирта отбирают фракцию $97\text{--}100^\circ\text{C}$. Определяют показатель преломления и рассчитывают выход спирта на взятые *n*-бутилены.

Температура кипения *втор*-бутилового спирта $99,5^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0,8078$, $n_D^{20} = 1,3972$. С водой он образует азеотропную смесь, кипящую при $87,5^\circ\text{C}$, которая содержит 27,3 % воды и 72,7 % спирта.

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения опыта и результаты наблюдений.

Содержание пропилена в пропиленсодержащем газе, % (об.)	25
Температура, °C	20
Продолжительность опыта, ч	2,5
Количество пропущенного пропилена, моль	0,5
Количество пропущенного пропиленсодержащего газа, л	48,2
Количество непрореагировавшего пропиленсодержащего газа, л	12,65
Содержание пропилена в непрореагировавшем газе, % (об.)	13,5
Расход пропиленсодержащего газа, мл/мин	320

2. Рассчитываем необходимое количество (при нормальных условиях) пропиленсодержащего газа для опыта:

$$V_0 = \frac{N \cdot 22,4}{y_1} \cdot 100 = \frac{0,5 \cdot 22,4}{25} \cdot 100 = 44,8 \text{ л.}$$

где y_1 — содержание пропилена в исходном пропиленсодержащем газе, % (об.); N — число молей пропилена, которое по условиям опыта, необходимо подать на реакцию.

3. Приводим объем пропиленсодержащего газа к условиям опыта (температура 20 °С, давление 0,101 МПа):

$$V_1 = \frac{V_0 (273 + t)}{273} = \frac{44,8 (273 + 20)}{273} = 48,2 \text{ л.}$$

4. Рассчитываем расход Q_1 пропиленсодержащего газа, который необходимо поддерживать в течение всего опыта:

$$Q_1 = V_1 / \tau = 48200 / 150 = 320 \text{ мл/мин.}$$

где τ — продолжительность опыта, мин.

V_0 , V_1 , Q определяем перед проведением опыта.

5. Рассчитываем объем прореагировавшего пропилена:

$$V'_3 = \frac{V'_1 y_1 - V'_2 y_2}{100} = \frac{48,2 \cdot 25 - 12,65 \cdot 13,5}{100} = 10,2 \text{ л.}$$

где V'_1 , V'_2 и V'_3 — объем пропущенного, непрореагировавшего и прореагировавшего пропилена соответственно, л; y_1 и y_2 — содержание пропилена в исходном и непрореагировавшем пропиленсодержащем газе соответственно, % (об.).

6. Приводим объем прореагировавшего пропилена к нормальным условиям:

$$V_3 = \frac{V'_3 \cdot 273}{(273 + t)} = \frac{10,2 \cdot 273}{(273 + 20)} = 9,52 \text{ л.}$$

7. Рассчитываем количество прореагировавшего пропилена:

$$G_2 = \frac{V_3}{22,4} \cdot M = \frac{9,52 \cdot 42}{22,4} = 17,8 \text{ г.}$$

8. Определяем конверсию пропилена:

$$K = \frac{G_2}{G_1} \cdot 100 = \frac{17,8}{21} \cdot 100 = 84,76 \% \text{ (масс.).}$$

9. Рассчитываем выход изопропилового спирта:

а) на пропущенный пропилен

$$B = \frac{G_3}{G_4} \cdot 100 = \frac{23,4}{30} \cdot 100 = 78,9 \% \text{ (масс.);}$$

б) на прореагировавший пропилен

$$G = \frac{G_2}{G_5} \cdot 100 = \frac{23,4}{25,4} \cdot 100 = 92,12 \% \text{ (масс.);}$$

где G_1 и G_2 — количество пропущенного и прореагировавшего пропилена соответственно, г; G_3 , G_4 и G_5 — количества изопропилового спирта, образовавшегося и теоретически возможные по реакции из пропущенного и прореагировавшего пропилена соответственно, г.

ПОЛУЧЕНИЕ ТРЕТ-БУТИЛОВОГО СПИРТА ПРЯМОЙ ГИДРАТАЦИЕЙ ИЗОБУТИЛЕНА

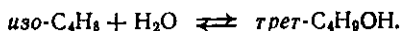
Недостатками метода сернокислотной гидратации олефинов являются высокие капиталовложения при строительстве установок, коррозия аппаратуры и необходимость концентрирования отработанной кислоты до 96—98 %, что вызывает повышение эксплуатационных расходов.

Поэтому проводятся работы по подбору таких катализаторов, которые позволяли бы осуществить непосредственное присоединение воды к олефинам без участия серной кислоты.

Присоединение воды к этилену осуществляют в присутствии фосфорнокислого катализатора. По этому методу работают многие промышленные установки в СССР и за рубежом. Прямая гидратация пропилена может быть осуществлена в присутствии твердого вольфрамового катализатора, представляющего собой оксиды вольфрама, промотированные оксидом цинка и нанесенные на активированный силикагель.

Прямую гидратацию этилена проводят при давлении 7,0 МПа, пропилена при 2,0 МПа.

В НИИОС разработан процесс гидратации изобутилена в сравнительно мягких условиях: температура 90—100°C, давление 1,0—1,5 МПа в присутствии катионообменных смол — катионитов СБС и КУ-2:



Если гидратации подвергают бутан-бутиленовую фракцию, то в указанных условиях в реакцию вступает только изобутилен. Полученный *трет*-бутиловый спирт можно подвергнуть дегидратации — использовать для получения чистого изобутилена.

Катионит работает свыше 700 ч без регенерации. Обработка его 6 %-ной соляной кислотой восстанавливает каталитическую активность.

Цель работы — проведение реакции прямой гидратации изобутилена на катионите КУ-2, определение конверсии изобутилена и выхода *трет*-бутилового спирта на пропущенный изобутилен.

Проведение опыта

Реактивы

Катионит КУ-2 в водородной форме
Изобутилен (из баллона)
Дистиллированная вода
Глицерин

Опыт проводят на установке, схема которой приведена на рис. 22. Основной частью установки является реактор 1 — пустотелая стальная трубка диаметром 30—40 мм и длиной

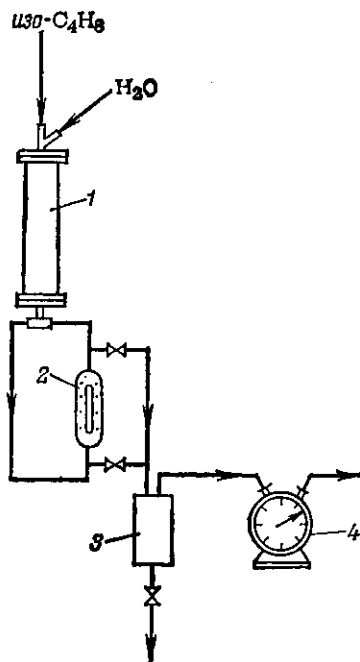


Рис. 22. Схема установки прямой гидратации изобутилена:

1 — реактор; 2 — смотровое стекло; 3 — приемник-сепаратор; 4 — газовый счетчик

Таблица 37а. Форма записи результатов

Время от начала опыта, мин	Темпера- тура в реак- торе, °С	Давление, МПа	Объем поданного в реактор жидкого изобутилена, мл	Объем не вступив- шего в реакцию изобутилена, л	Объем воды на гидра- тацию, мл	Объем водного раствора спирта, мл
0						
30						
60						
90						
Окончание опыта						

400—500 мм, заполненная катионитом в набухшем состоянии. Объем катионита 100 мл.

Процесс ведут при температуре 95°С и давлении 1,0—1,5 МПа. Реактор снабжен электрообогревом. Температуру замеряют термпарой и регулируют лабораторным трансформатором. Вначале изобутилен из баллона заливают в буфер (сосуд для сырья), откуда в реактор он вытесняется глицерином, подаваемым в буфер дозировочным насосом. В реактор подают также дистиллированную воду дозировочным насосом в мольном соотношении вода : изобутилен — 1 : 4. В течение 1 ч подают 1 моль изобутилена. При гидратации получают водные (10—40 %-ные) растворы спирта.

Уровень воды в реакторе должен быть ниже уровня катионита. Наблюдение ведут через смотровое стекло 2 и регулируют уровень воды вентилем. Продукты реакции собирают в приемнике 3, а не вступивший в реакцию газ через газовый счетчик 4 отводят в атмосферу.

Во время опыта ведут наблюдения за системой. Форма записи результатов приведена в табл. 37а.

После того как гидратация закончена, водный раствор спирта подвергают разгонке на колонке или из колбы с дефлегматором. Отгоняют азеотропную смесь, состоящую из 78 % спирта и 22 % воды, которая кипит при 81°С.

Чистый *трет*-бутиловый спирт плавится при 25,6°С, кипит при 82,4°С. Его можно получить осушкой азеотропной смеси негашеной известью с последующей перегонкой.

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения опыта.

Температура, °С:		Продолжительность опыта, ч	1,5
опыта	95	Количество изобутилена:	
окружающего воздуха	20	поданного в реактор	120
		(жид.), мл	
Давление, МПа:		непрореагировавшего	5
		(газ), л	
процесса	1,0	Количество полученной азео-	95
при перегонке	0,101	тропной смеси, г	

2. Рассчитываем количество взятого в реакцию изобутилена:

$$G_1 = V_1 d_4^{20} = 120 \cdot 0,59 = 70,8 \text{ г},$$

где V_1 — объем исходного изобутилена, мл; d_4^{20} — плотность изобутилена, $\text{см}^3/\text{г}$.

3. Приводим объем непрореагировавшего изобутилена к нормальным условиям:

$$V_0 = \frac{V \cdot 273}{(273 + t)} = \frac{5 \cdot 273}{(273 + 20)} = 4,66 \text{ л}.$$

4. Определяем количество непрореагировавшего изобутилена:

$$G_2 = V_0 M_1 / 22,4 = 4,66 \cdot 56 / 22,4 = 11,6 \text{ г},$$

где M_1 — молекулярная масса изобутилена.

5. Рассчитываем конверсию изобутилена:

$$K = \frac{G_1 - G_2}{G_1} \cdot 100 = \frac{70,8 - 11,6}{70,8} \cdot 100 = 83,6 \% \text{ (масс.)}.$$

6. Определяем выход спирта от стехиометрического:

$$G_3 = G_1 M_2 / M_1 = 70,8 \cdot 74 / 56 = 93,5 \% \text{ (масс.)}$$

где M_2 — молекулярная масса изобутилового спирта.

7. Рассчитываем количество спирта в азеотропной смеси:

$$G_4 = G_3 X / 100 = 93,5 \cdot 78 / 100 = 74,1 \text{ г},$$

где G_3 — количество полученной азеотропной смеси, г; X — содержание изобутилового спирта в азеотропной смеси, % (масс.).

8. Вычисляем выход спирта на взятый изобутилен:

$$B = (G_4 / G_3) \cdot 100 = (74,1 / 91,2) \cdot 100 = 81,3 \% \text{ (масс.)}.$$

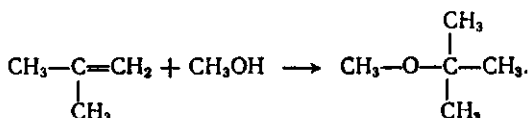
ПОЛУЧЕНИЕ ТРЕТ-БУТИЛМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ИЗ МЕТАНОЛА И ТРЕТ-БУТИЛОВОГО СПИРТА

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 путем введения 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. По прогнозам на ближайшие годы проблема повышения детонационной стойкости бензинов будет решаться за счет увеличения потребления трет-бутилметилового эфира (ТБМЭ).

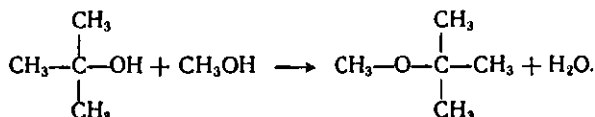
В промышленных процессах получения ТБМЭ в качестве катализаторов используются минеральные концентрированные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4 на кизельгуре, органические кислоты (алкиларилсульфокислоты), а также гетерогенные катализаторы — сульфокатиониты (КУ-2 и др.), модифицированные алюмосиликаты и др.

Основными способами получения ТБМЭ являются:

1. Каталитическая реакция изобутилена с метанолом:



2. Каталитическая реакция *трет*-бутилового спирта с метанолом:



Цель работы — получение *трет*-бутилметилового эфира из метанола и *трет*-бутилового спирта на сульфокатионите КУ-2, оценка эффективности процесса, составление материального баланса опыта.

Проведение опыта

Реактивы:

Метанол ($t_{\text{кип}} = 64,7^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0,7928$)

трет-Бутиловый спирт ($t_{\text{кип}} = 82,8^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0,788$)

Предварительно, перед началом проведения опыта рассчитывают объем метанола и *трет*-бутилового спирта (мольное соотношение $\text{CH}_3\text{OH} : (\text{CH}_3)_3\text{COH} = 1 : 1$) и скорость подачи сырьевой смеси. При мольном соотношении $\text{CH}_3\text{OH} : (\text{CH}_3)_3\text{COH} = 1 : 1$, массовое соотношение $\text{CH}_3\text{OH} : (\text{CH}_3)_3\text{COH}$ будет равно $32 : 74 = 0,43$, а объемное — $(32 : 0,7928) : (74 : 0,7880) = 40,4 : 94,1 = 0,44$.

Объемную скорость подачи сырьевой смеси рассчитывают по формуле $WV_{\text{см}}/V_{\text{кат}}$, она должна составлять $1,0-4,0 \text{ ч}^{-1}$.

Получение *трет*-бутилметилового эфира проводят на проточной установке в стационарном слое катализатора, схема которой приведена на рис. 23. Реактор, холодильник, сепаратор выполнены из стали, т. к. процесс проводят под давлением.

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 CH_3OH и $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$. 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

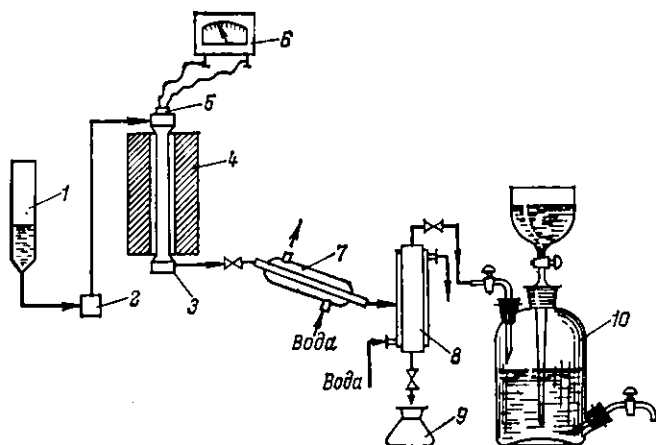


Рис. 23. Схема установки для получения *трет*-бутилметилового эфира:
1 — емкость; 2 — дозировочный насос; 3 — реактор; 4 — нагревательная печь; 5 — термометр; 6 — милливольтметр; 7 — холодильник; 8 — сепаратор; 9 — приемник; 10 — газометр

трет-бутилового спирта изобутилен собирают в газометре 10 или отводят через газовый счетчик в атмосферу.

Давление в реакторе зависит от температуры. Его можно регулировать вентилем 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 табл. 37. Время опыта 1,5—2 ч.

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 *трет*-бутилметилового эфира в жидких продуктах реакции определяют на хроматографе ЛХМ-8 МД с детектором по теплопроводности.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	3×1500	Температура, °С:	
Твердая фаза — полисорб № 1, размер частиц, мм	0,20—0,35	в колонке	80
		в испарителе	120
Жидкая фаза	Отсутствует	Скорость газа-носителя (гелий), мл/мин	60—80

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

	K		K
1. H ₂ O	0,73	3. (CH ₃) ₃ COH	1,00
2. CH ₃ OH	0,90	4. (CH ₃) ₃ COCH ₃	1,30

Состав катализата рассчитывают как было описано в гл. 1. Количество отдельных компонентов (г) рассчитывается по формуле:

$$G_i = G_{\text{кат}} x_i / 100,$$

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):

$$G_r = \frac{V_0 \cdot 56}{22,4} = 2,5 \cdot V_0.$$

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

Количество *трет*-бутилового спирта, которое пошло на образование изобутилена и эфира, вычисляют, исходя из уравнения соответствующей реакции. На основании полученных данных составляют материальный баланс опыта, определяют конверсию *трет*-бутилового спирта и вычисляют выход целевого эфира на загруженный и прореагировавший спирт (см. пример обработки экспериментальных данных).

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения опыта и результаты наблюдений.

Объем катализатора КУ-23, см ³	10	Количество поданной сырьевой смеси, мл	40
Температура, °C	100	в том числе:	
Давление, МПа	1,0	метанола	11,9
Объемная скорость подачи сырьевой смеси, ч ⁻¹	2	<i>трет</i> -бутилового спирта	28,1
Мольное соотношение $\text{CH}_3\text{OH} : (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	1 : 1	Количество полученного катализата, г	29,4
Продолжительность опыта, ч	2	Объем выделившегося газа, л	0,46
		Температура в лаборатории, °C	19
		Атмосферное давление, МПа	0,099

2. Приводим объем выделившегося газа к нормальным условиям:

$$V_0 = \frac{VP \cdot 273}{P_0 (273 + t)} = \frac{0,46 \cdot 0,099 \cdot 273}{0,101 (273 + 19)} = 0,42 \text{ л.}$$

3. Определяем количество выделившегося газа (изобутилена):

$$G_1 = \frac{V_0 M_{\text{C}_4\text{H}_8}}{22,4} = \frac{0,42 \cdot 56}{22,4} = 1,05 \text{ г.}$$

4. Рассчитываем количество *трет*-бутилового спирта, которое пошло на образование изобутилена по реакции $\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$:

$$G_2 = \frac{M_{\text{сп}} G_1}{M_{\text{C}_4\text{H}_8}} = \frac{74 \cdot 1,05}{56} = 1,39 \text{ г.}$$

Таблица 38. Состав катализата

Компонент	Содержание	
	% (масс.)	г
H ₂ O	11,2	3,29
CH ₃ OH	14,7	4,32
(CH ₃) ₃ COH	30,6	9,00
(CH ₃) ₃ COCH ₃	43,5	12,79
Всего . . .	100,0	29,40

Таблица 39. Материальный баланс опыта

Взято	г	% (масс.)	Получено	г	% (масс.)
Метанол	9,4	29,8	Катализат	29,40	9,4
Трет-бутиловый спирт	22,1	70,2	в том числе:		
			трет-бутилметиловый эфир	12,79	40,6
Всего . . .	31,5	100,0	трет-бутиловый спирт	9,00	28,5
			метанол	4,30	13,7
			вода	3,29	10,4
			газ (изобутилен)	1,05	3,3
			потери	1,05	3,3
			Всего . . .	31,50	100,0

5. Рассчитываем состав катализата по данным ГЖХ и результаты записываем в табл. 38.

6. Составляем материальный баланс опыта (табл. 39).

7. Рассчитываем количество трет-бутилового спирта, которое пошло на образование эфира по реакции $\text{трет-С}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9 + \text{H}_2\text{O}$.

$$G'_2 = M_{\text{сп}} G_3 / M_{\text{эф}} = 74 \cdot 12,79 / 88 = 10,75 \text{ г},$$

где $M_{\text{эф}}$ и G_3 — молекулярная масса и количество образовавшегося эфира (г) соответственно.

8. Определяем конверсию трет-бутилового спирта:

$$K = \frac{G_2 + G'_2}{G_2 + G'_2 + G_4} = \frac{10,75 + 1,39}{10,75 + 1,39 + 9,0} \cdot 100 = 57,4 \% \text{ (масс.)},$$

где G_4 — количество непрореагировавшего трет-бутилового спирта; г.

9. Вычисляем селективность реакции по спирту:

$$C = \frac{G'_2}{G_2 + G'_2} \cdot 100 = \frac{10,75}{10,75 + 1,39} \cdot 100 = 88,5 \% \text{ (масс.)}.$$

10. Определяем выход трет-бутилметилового эфира на пропущенный трет-бутиловый спирт:

$$B = CK / 100 = 88,5 \cdot 57,4 / 100 = 50,8 \% \text{ (масс.)}.$$

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ СПИРТОВ ОКИСЛЕНИЕМ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ

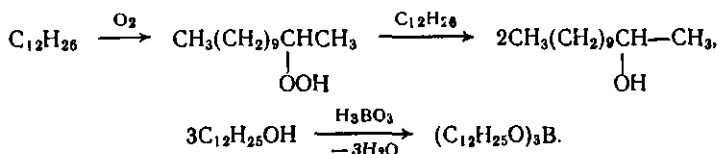
Высшие жирные спирты (ВЖС) являются важными продуктами органического синтеза, используемыми для получения синтетических моющих средств, флотореагентов, пластификаторов и др. Наиболее ценные среди них — первичные высшие жирные спирты нормального строения, так как на их основе получают синтетические моющие вещества, сочетающие в себе хорошие моющие свойства со способностью к легкому биохимическому разложению: первичные алкилсульфаты, α -олефинсульфонаты и сульфэтоксилаты.

К ВЖС условно относят одноатомные спирты с числом углеродных атомов в молекуле больше 5.

Первичные ВЖС получают оксосинтезом, гидрированием синтетических жирных кислот и их эфиров (метиловых и бутиловых), алюмоорганическим синтезом, а также выделением спиртов из вторых неомыляемых — промежуточных продуктов производства СЖК.

Вторичные высшие жирные спирты получают окислением насыщенных углеводородов в присутствии борной кислоты. На их основе производят вторичные алкилсульфаты, которые уступают по моющему действию первичным. Вторичные жирные спирты применяют для производства пластификаторов, флотореагентов и других продуктов.

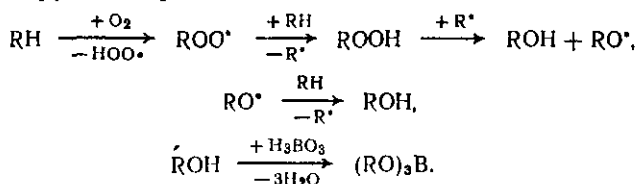
А. Н. Башкировым с сотр. разработан метод направленного жидкофазного окисления насыщенных углеводородов C_{10} — C_{20} с целью получения вторичных спиртов. Для защиты целевого продукта от дальнейшего окисления предложено блокировать гидроксильные группы образующихся спиртов борной кислотой:



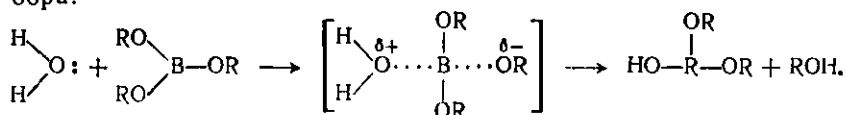
Предполагается, что борная кислота оказывает также каталитическое действие. Предотвращение деструкции насыщенных углеводородов в процессе окисления достигается за счет использования газа-окислителя с пониженной концентрацией кислорода. Окисление проводят при $175^\circ C$ в присутствии 5 % борной кислоты азотокислородной смесью с содержанием кислорода 3—4,5 % (об.). Выход спиртов составляет 50—60 % (масс.).

Особенностью механизма окисления углеводородов при недостатке кислорода и высокой температуре процесса является то, что существенную роль в продолжении цепи окисления иг-

рают алкильные радикалы $R^\bullet$. В результате взаимодействия радикала $R^\bullet$ с гидропероксидом образуется молекула спирта и алкоксидный радикал, который также дает спирт, а последний этерифицируется борной кислотой:



Благодаря высокой электрофильности атома бора первоначально при гидролизе, вероятно, происходит нуклеофильное присоединение воды с образованием комплекса тетраэдрического бора:



Эта стадия является лимитирующей, гидролиз второй и третьей алкоксильной групп протекает с высокой скоростью. Соотношение между скоростью образования спирта и скоростью его этерификации таково, что свободные спирты присутствуют в зоне реакции в минимальных количествах и последующие реакции их окисления незначительны. Сырьем для получения вторичных спиртов по методу Башкирова являются фракции насыщенных углеводородов нормального строения от 240—270 до 330—350 °С, так называемые «мягкие» парафины, выделенные из дизельных фракций карбамидной депарафинизацией [$t_{\text{пл}}$ 24 °С, содержание *n*-алканов 95—97 % (масс.)] или адсорбцией на цеолитах.

Содержание в сырье ароматических углеводородов, тормозящих окисление (особенно нафталина и бутилнафталинов), не должно превышать 0,5 % (масс.). В заводских условиях сырье представляет собой смесь свежего и циркулирующего парафина в массовом соотношении 1—1,5 : 2. Для приготовления азотокислородной смеси с требуемым содержанием кислорода [3,0—4,5 % (масс.)] используют отходящий газ процесса, состоящий в основном из азота.

Исходные фракции парафина должны кипеть в интервале не более 50 °С (например, 275—320 °С). В противном случае усложняется отделение борных эфиров спиртов от непрореагировавших углеводородов, так как температуры кипения борных эфиров низкокипящих спиртов могут оказаться близкими к температурам кипения хвостовых фракций углеводородов. Глубина окисления, при которой спирты образуются с максимальным выходом, составляет 35—40 % (масс.). Борную кислоту подают в реактор в виде суспензии в углеводородах при температуре 80 °С. В лабораторных условиях борную кислоту можно вво-

дить в кристаллическом состоянии и в качестве сырья использовать не фракцию насыщенных углеводородов, а индивидуальный высококипящий насыщенный углеводород нормального строения, например цетан — $C_{16}H_{34}$ ($t_{кип} = 286,8^\circ C$, $d_4^{20} = 0,773$, $n_D^{20} = 1,4345$), что существенно облегчает обработку результатов опыта.

Цель работы — проведение реакции окисления *n*-цетана до *n*-цетилового спирта $C_{16}H_{33}OH$ в присутствии борной кислоты, определение содержания гидроксильных групп в оксидате, выхода спирта, составление материального баланса опыта.

Проведение опыта

Реактивы

Азот (из баллона)

Мягкие парафины ($t_{кип} = 275 - 320^\circ C$) или цетан ($t_{кип} = 286,8^\circ C$)

Борная кислота (кристаллическая)

Реактив Гриньяра

Диизоамиловый эфир

Опыт проводят на установке, схема которой приведена на рис. 24.

Реактор для окисления 6 цилиндрический, диаметром 50 мм, длиной 250 мм. В нижней части реактора впаяна пористая пластинка, в верхней части установлена ловушка Дина и Старка 9 с обратным холодильником 10. Температуру измеряют термометром 8. Реактор снабжен глицериновой баней или электрообогревом 7.

В реактор 6 загружают 100 г парафинов (или *n*-цетана), включают подачу азота из баллона 2 и добавляют 5 г борной кислоты. Начинают поднимать температуру и при $165^\circ C$ устанав-

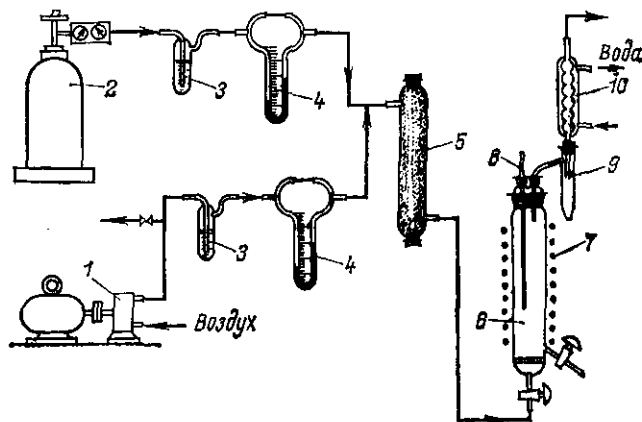


Рис. 24. Схема установки для получения высших жирных спиртов окислением нормальных насыщенных углеводородов:

1 — воздушодувка; 2 — баллон с азотом; 3 — счетчик пузырьков; 4 — реометр; 5 — осушитель с $CaCl_2$; 6 — реактор; 7 — электрообмотка; 8 — термометр; 9 — ловушка; 10 — обратный холодильник

Таблица 40. Форма записи результатов опыта

Время от начала опыта, ч	Температура в реакторе, °С	Расход, мл/мин		Объем воды в ловушке, мл
		воздуха	азота	

0
1 (проба № 1)
2 (проба № 2)
3 (проба № 3)
4 (окончание опыта; проба
№ 4)

окисляющего газа поддерживают на уровне 70 л/ч, азота 45—50 л/ч, воздуха 20—22 л/ч. Концентрация кислорода в этом случае будет 5—7 %. Азот и воздух смешиваются, проходят осушитель с хлоридом кальция 5 и поступают в реактор 6; из реактора газ через обратный холодильник 10 уходит в атмосферу. Уносимые капельки парафинов возвращаются в реактор, а вода собирается в ловушке 9. Окисление длится 4 ч. Через 1, 2, 3 ч и по окончании опыта отбирают пробы по 4—6 г оксидата для определения содержания гидроксильных групп и состава спиртов методом ГЖХ. При проведении опыта регулируют температуру, расход воздуха и азота. Во время опыта ведут наблюдения за системой. Форма записи результатов наблюдений приведена в табл. 40.

Отобранные для определения содержания гидроксильных групп пробы помещают в коническую колбочку емкостью 25 мл и омыляют несколько раз дистиллированной водой, добавляемой к пробе в соотношении 1 : 1. Добавив воду, колбочку на несколько минут помещают в кипящую водяную баню. После этого нижний водный слой отбирают пипеткой и омыление повторяют. Конец омыления легко наблюдать визуально: если омыление прошло, вода прозрачная (обычно воду сменяют 3—5 раз). После омыления продукт сушат (для определения гидроксильных групп он должен быть сухим), для этого оксидат растворяют в этиловом эфире в соотношении 1 : 1 и сушат над сульфатом натрия. После сушки продукт переносят декантацией в другую колбочку, эфир отгоняют, а оксидат анализируют. Вследствие того что содержание гидроксильных групп в высокомолекулярных спиртах невысокое, омыление и сушку оксидата надо проводить тщательно, так как недостаточный гидролиз и наличие влаги в навеске сильно искажают результаты определений. По данным определений гидроксильных групп (методику см. в гл. 1) строят график зависимости изменения содержания гидроксильных групп от времени опыта.

По окончании окисления, если необходимо выделить спирты в чистом виде, поступают следующим образом: оксидат осво-

бождают от остатков свободной борной кислоты фильтрацией, после чего из него отгоняют под вакуумом непрореагировавшие углеводороды (обычно разница в температуре кипения углеводородов и борных эфиров этих углеводородов составляет более 100 °С). Углеводороды после обработки водным раствором щелочи (для удаления небольших количеств присутствующих в них кислот) возвращают на окисление.

Остаток содержит в основном эфиры борной кислоты, которые представляют собой однородную окрашенную в темно-желтый цвет массу, застывающую при комнатной температуре.

Борные эфиры помещают в колбу для гидролиза. Гидролиз проводят при температуре 95—98 °С и интенсивном перемешивании.

После гидролиза спирты отделяют от воды, перегоняют при остаточном давлении 0,4—0,6 кПа и определяют содержание в них гидроксильных групп, молекулярную массу и фракционный состав (ГЖХ).

Определение фракционного состава

Анализ проводят в стандартных условиях (ГОСТ 24006—80).

Сущность метода заключается в определении фракционного состава синтетических жирных спиртов на высокотемпературном газовом хроматографе с программированием температуры и пламенно-ионизационным детектором.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	(3—4) × (1000—2000)
Твердая фаза — динохром II, размеры частиц, мм	0,25—0,315
Жидкая фаза — полиметилфенилсилоксановая жидкость ПМФС-4, % (масс.)	5—10
Температура испарителя, °С	300—350
Температура колонки, °С:	
начальная	100—130
конечная	280
Расход газа-носителя, гелий, мл/мин	50 ± 5
Скорость изменения температуры, град/мин	6—8
Скорость движения диаграммной ленты, мм/ч	240—300
Объем пробы при оптимальном соотношении водорода и воздуха, мл	0,5—2,0
Продолжительность анализа, мин	30—40

Для идентификации пиков вторичных спиртов на хроматограмме проводят анализ пробы, добавив в нее индивидуальный вторичный спирт.

При определении фракционного состава спиртов учитывают все гомологи, содержание которых превышает 0,2 %.

Для расчета состава пробы спиртов применяют метод внутренней нормализации, используя поправочные коэффициенты,

значения которых для спиртов с различным числом атомов углерода в молекуле приведены ниже:

C ₄	1,51	C ₁₁	1,06	C ₁₈	0,98
C ₅	1,35	C ₁₂	1,04	C ₁₉	0,97
C ₆	1,24	C ₁₃	1,03	C ₂₀	0,97
C ₇	1,18	C ₁₄	1,02	C ₂₁	0,96
C ₈	1,15	C ₁₅	1,01	C ₂₂	0,95
C ₉	1,10	C ₁₆	1,00	C ₂₃	0,95
C ₁₀	1,08	C ₁₇	0,99	C ₂₄	0,95
				C ₂₅	0,94

Массовую долю компонента в смеси [(X, % (масс.))] вычисляют по формуле:

$$X_i = \frac{K_i S_i 100}{\sum_{i=1}^n K_i S_i},$$

где n — число компонентов в смеси.

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения опыта.

Загрузка сырья — n -цетана, г	100	Количество отобранных проб оксидата	3
Температура, °C	165		
Продолжительность окисления, ч	4	Расход, мл/мин:	
Температура в лаборатории, °C	20	воздуха	370
Атмосферное давление, МПа	0,099	азота	850

2. Результаты определения, содержания гидроксильных групп в пробах оксидата заносим в табл. 41.

3. Строим график зависимости содержания гидроксильных групп от времени реакции (рис. 25).

4. Рассчитываем содержание гидроксильных групп в n -цетиловом спирте:

$$X = \frac{M_{\text{ОН}}}{M_{\text{сп}}} \cdot 100 = \frac{17 \cdot 100}{242} = 7,03 \% \text{ (масс.)}.$$

5. Вычисляем содержание спиртов в оксидате:

$$X_{\text{сп}} = \frac{X_1}{X} \cdot 100 = \frac{3,1 \cdot 100}{7,03} = 44,1 \% \text{ (масс.)},$$

где X_1 — содержание гидроксильных групп в оксидате, % (масс.).

Таблица 41. Содержание гидроксильных групп в пробах оксидата

№ пробы	Навеска, г	Объем выделившегося метана, мл		Содержание ОН, % (масс.)
		в условиях опыта	приведенный к нормальным условиям	
1	0,2980	7,6	7,0	1,8
2	0,2675	8,8	8,1	2,3
3	0,2860	12,4	11,4	3,1

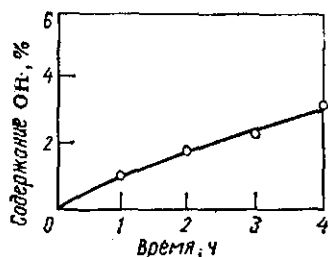


Рис. 25. Изменение содержания гидроксильных групп в оксидате в зависимости от времени реакции

6. Составляем материальный баланс окисления цетана (табл. 42).

При вакуумной перегонке подвергнутого гидролизу и высушенного оксидата (87 г) отогналось 49,0 г *n*-цетана и выделено 38,0 г спиртов.

7. Анализ спиртов, выделенных из оксидата.

Определяем молекулярную массу спиртов (см. методику на с. 31):

Навеска спирта, г	0,3115
Δt , °C	0,39
k	5,12
Количество бензола, г	17,2

Найдено: $M = 238$. Вычислено для $C_{16}H_{33}OH$: $M = 242$.

Таблица 42. Материальный баланс окисления *n*-цетана

Взято	г	% (масс.)	Получено	г	% (масс.)
<i>n</i> -Цетан	100,0	100,0	Возвратный цетан	53,9	53,9
			Окислилось в спирты	44,1	44,1
Всего . . .	100,0	100,0	Всего . . .	100,0	100,0

8. Определяем содержание гидроксильных групп в спиртах, выделенных из оксидата (см. методику в гл. 1):

Навеска спирта, г	0,3042
Температура, °C	20
Давление, МПа	0,1
Объем выделившегося метана, см ³ :	
при условиях опыта	29,7
при нормальных условиях	27,3
Найдено: содержание OH = 6,85 % (масс.). Вычислено для $C_{16}H_{33}OH$: содержание OH = 7,03 % (масс.)	

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ОКИСЛЕНИЕМ ВЫСШИХ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Окисление насыщенных углеводородов C_{20} — C_{40} проводят с целью получения монокарбоновых кислот C_{10} — C_{20} нормального строения, но при этом получается широкая гамма кислот, находящихся разнообразное применение.

Синтетические жирные кислоты в больших количествах используют в производстве мыл и моющих средств, пленкообразующих и душистых веществ, эмульгаторов и пластификаторов, смачивателей различного назначения, растворителей и лечебно-косметических компонентов, синтетических смазочных масел и специальных жидкостей, резиновых технических изделий и т. д.

Для производства СЖК применяют глубокообезмасленные (содержание масла менее 0,5—1,0 %) и технические (содержа-

ние масла 1,0—5 %) парафины, которые, в свою очередь, подразделяются на низкоплавкие ($t_{пл}$ 28—45°C), среднетплавкие ($t_{пл}$ 45—60°C) и высокоплавкие ($t_{пл}$ 60°C и выше). Для производства СЖК используют три марки парафинов: твердые «Т» и «С», жидкие — «Ж» (ГОСТ 23683—79), отличающиеся физико-химическими свойствами в зависимости от происхождения и способа получения; из твердых парафинов преимущественно применяются парафин «С» (ГОСТ 16960—71). Качество парафина в основном определяют примеси (нафтеновые, ароматические, ненасыщенные, насыщенные углеводороды изостроения, а также серосодержащие и высокомолекулярные соединения), состав которых может меняться в широких пределах.

При окислении наблюдается зависимость между средней длиной цепи окисляемого парафина и средним числом атомов углерода получаемых кислот. Углеродная цепь получаемых кислот независимо от типа окисляемого парафина оказывается примерно вдвое короче. Поэтому для получения жирных кислот состава C_{10} — C_{20} необходимо применять парафины, содержащие в среднем не менее 28 атомов углерода.

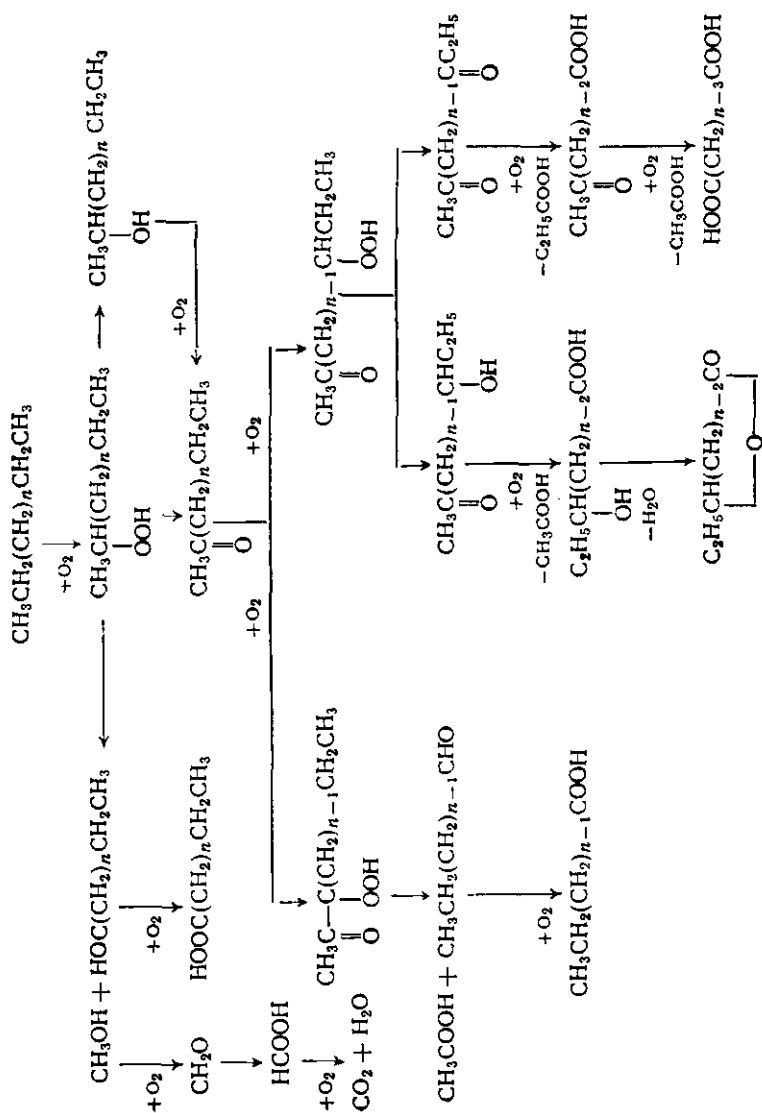
Парафины с сильно разветвленным углеродным скелетом непригодны как сырье для окисления, так как дают главным образом низкомолекулярные окси- и дикарбоновые кислоты с числом атомов углерода меньше 12 и значительное количество кислот с разветвленным скелетом. Эти кислоты обладают неприятным запахом, а соли их — слабыми моющими свойствами.

Окисление твердого парафина проводят в жидкой фазе в присутствии 0,2 % $KMnO_4$, кислородом воздуха в течение времени, необходимого для накопления 30—35 % жирных кислот (от C_4 и выше). Температура процесса 105—130°C.

Последовательность образования продуктов окисления парафина в основных чертах укладывается в рамки общепринятой схемы радикально-цепного механизма жидкофазного окисления углеводородов. Некоторая специфичность состава оксидата парафина зависит от присутствия катализатора, который определенным образом регулирует процесс окисления, и связана также с высокой молекулярной массой исходных углеводородов.

При повышении температуры, когда ослабевают влияние CH_3 -группы, атака кислородом может быть направлена на любую метиленовую группу в цепи. Это подтверждается, в частности, получением смеси вторичных спиртов при окислении парафинов в присутствии борной кислоты. При окислении парафина вначале образуются вторичные гидропероксиды с разным положением гидропероксидной группы.

Образовавшиеся первичные продукты окисления претерпевают многократные превращения, состоящие как в последующем окислении и деструкции, так и во взаимодействии с другими продуктами реакции; поэтому окисление парафина является весьма сложным процессом. Наиболее устойчивые кислородсодержащие соединения — карбоновые кислоты, образующиеся



в результате окислительной деструкции исходных парафинов; поэтому они и накапливаются в продуктах реакции.

В общем виде окисление парафина может быть представлено следующей схемой (см. с. 134).

В результате основных и побочных реакций конечный продукт окисления представляет собой сложную смесь неокисленных углеводородов и кислородсодержащих соединений: кислого и нейтрального характера. Основными продуктами окисления являются кислородсодержащие соединения: нормальные монокарбоновые кислоты, сложные эфиры, лактоны, а также окси-, кето- и дикарбоновые кислоты. К нейтральным кислородсодержащим соединениям относятся эфиры, β -дикетоны, метилкетоны, спирты, кетоспирты и другие. На скорость окисления и состав оксидата оказывают влияние температура, продолжительность реакции окисления, концентрация катализатора и его природа, а также скорость подачи воздуха. При повышении температуры заметно повышаются эфирное и гидроксильное числа оксидата, уменьшается соотношение карбоновых и оксикарбоновых кислот за счет увеличения выхода последних, особенно при длительном времени окисления, понижается средняя молекулярная масса кислот. При увеличении продолжительности окисления от 8 до 12 ч выход карбоновых кислот при 140 °C почти не меняется.

В лабораторных условиях с целью значительного повышения скорости окисления высших насыщенных углеводородов окисление проводят при температуре 180 °C.

Цель работы — проведение окисления высших насыщенных углеводородов, построение зависимости изменения кислотного числа оксидата от времени реакции, определение состава оксидата, составление материального баланса опыта и определение молекулярной массы выделенных кислот.

Выделение кислот из оксидата и определение состава кислот студенты проводят обычно при выполнении ими учебной научно-исследовательской работы (УНИР) при изменении одного из условий реакции три и более раз.

Проведение опыта

Реактивы

Перманганат калия
n-Цетан или фракция высших насыщенных углеводородов
0,1 М спиртовой раствор КОН
40 %-ный водный раствор КОН

Фенолфталени

Безводный сульфат натрия
Серная и соляная кислоты

Насыщенный раствор NaCl
Петролейный эфир

Схема установки, на которой проводят опыт, приведена на рис. 26. Реактор 4 представляет собой цилиндрический сосуд диаметром 50 мм, высотой 250 мм, в нижнюю часть которого впаяна пористая пластинка. В верхней части реактора установлена ловушка Дина — Старка 7 с обратным холодильником 8. Температуру замеряют термометром 6. Реактор может быть

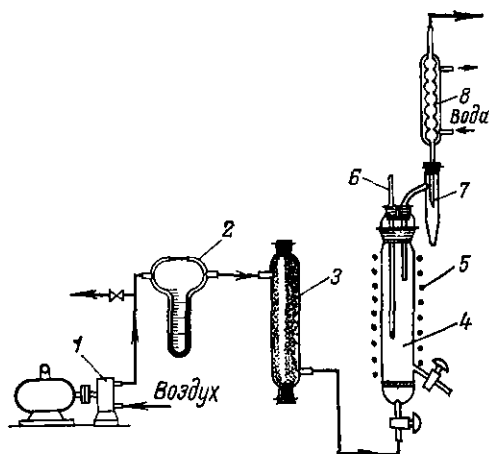


Рис. 26. Схема установки для окисления парафина:

1 — воздуходувка; 2 — реометр; 3 — осушитель; 4 — реактор; 5 — электрообмотка; 6 — термометр; 7 — ловушка; 8 — обратный холодильник

помещен в глицериновую баню или снабжен электрообогревом 5.

Воздух подают воздуходувкой 1 или из баллона через осушитель с хлоридом кальция 3 в нижнюю часть реактора под пористую пластинку. Расход воздуха измеряют реометром 2.

В реактор загружают 50 г высших насыщенных углеводородов и раствор 0,1 г KMnO_4 в 1,5 мл дистиллированной воды. При температуре 180°C в реактор подают воздух со скоростью 50 мл/мин.

Воздух, пройдя реактор 4, уходит через обратный холодильник 8 в атмосферу. Образующаяся вода собирается в ловушке 7, а летучие продукты окисления и уносимые воздухом капли высших насыщенных углеводородов охлаждаются в холодильнике и возвращаются в реактор. Наиболее легкие продукты окисления уносятся вместе с воздухом. Их можно улавливать, если установить специально ловушку и поместить ее в охлаждающую смесь.

Окисление проводят в течение 4 ч. Через каждый час отбирают пробу оксидата для определения кислотного числа.

В процессе проведения опыта поддерживают постоянные температуру в реакторе и расход воздуха, отмечают объем воды, собирающейся в приемнике. Во время опыта ведут наблюдения за системой. Форма записи результатов наблюдений приведена в табл. 43.

Пробы отбирают пипеткой в предварительно взвешенные колбы. Для растворения проб используют нейтральный ацетон

Таблица 43. Форма записи результатов опыта

Время от начала опыта, ч	Температура, $^\circ\text{C}$	Расход воздуха, мл/мин	Объем воды в ловушке, мл
--------------------------	-------------------------------	------------------------	--------------------------

0

1 (проба № 1)

2 (проба № 2)

3 (проба № 3)

4 (проба № 4)

(во избежание искажения результатов определения кислотных чисел). Для составления материального баланса и определения состава полученных кислот взвешивают оксидат (остаток в реакторе + все пробы) и определяют его массу $G_{\text{ок}}$. Полученный оксидат помещают в круглодонную колбу емкостью 0,5 л, добавляют 50 мл 40 %-ного водного раствора KOH, затем нагревают на сетке содержимое колбы в течение 40—60 мин с обратным холодильником. После охлаждения содержимое колбы разбавляют 50 мл воды и переносят в делительную воронку, в которой взбалтывают 3 раза с петролейным эфиром для полного извлечения неомыляемых веществ. Для каждого извлечения берут по 25 мл петролейного эфира. Для количественного выделения солей кислот эфирный раствор обрабатывают 3 раза (каждый раз по 25 мл) 0,1 М водным раствором KOH. Полученный водно-щелочной экстракт присоединяют к основному раствору солей жирных кислот, который разлагают серной или соляной кислотой до кислой реакции. При этом выделяются жирные кислоты в виде эмульсии.

Выделившиеся кислоты экстрагируют петролейным эфиром (3 раза по 25 мл) в делительной воронке. После короткого отстаивания отделяют прозрачный эфирный раствор от водного и промывают насыщенным раствором NaCl до отрицательной реакции промывных вод на минеральную кислоту. Эфирный раствор обезвоживают над безводным сульфатом натрия, отфильтровывают в предварительно взвешенную перегонную колбу, отгоняют эфир, сушат остаток в течение 45 мин при 100—120°C (в сушильном шкафу), взвешивают и по разности находят массу образовавшихся кислот $G_{\text{к}}$. Содержание кислот в оксидате $[X, \% \text{ (масс.)}]$ рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{G_{\text{к}}}{G_{\text{ок}}} 100.$$

На основании полученных данных составляют материальный баланс опыта.

Для выделенных синтетических жирных кислот определяют кислотное число, а затем рассчитывают их молекулярную массу по формуле:

$$M = \frac{56 \cdot 1000}{\text{к. ч.}}.$$

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения опыта.

Загрузка сырья — <i>n</i> -цетана, г	50	Число отобранных проб оксидата	4
Температура, °C	180	Количество оксидата (с учетом отобранных проб), г	47
Продолжительность, ч	4		

2. Определяем кислотные числа проб оксидата (методику см. с. 22) и результаты записываем в табл. 44.

3. Строим график зависимости кислотного числа от времени реакции (рис. 27).

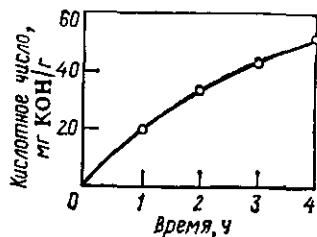


Рис. 27. Изменение кислотного числа оксидата в зависимости от времени реакции

4. Составляем материальный баланс опыта (табл. 45).

Определение фракционного состава синтетических жирных кислот

Для определения состава полученные кислоты подвергают перегонке при остаточном давлении 0,008 МПа и выделяют фракцию, выкипающую до 175°C, соответствующую кислотам C₅—C₁₀ (I фракция); остаток в колбе соответствует кислотам C₁₀—C₁₆

(II фракция). Определяют массу этих фракций.

Таблица 44. Кислотные числа проб оксидата

№ пробы	Навеска, г	Объем раствора КОН, мл	Кислотное число, мг КОН/г	№ пробы	Навеска, г	Объем раствора КОН, мл	Кислотное число, мг КОН/г
1	0,8230	2,9	30	3	0,7360	5,5	42
2	0,7825	4,7	34	4	0,7040	6,5	52

Определение состава кислот фракции C₅—C₁₀ (I фракция) производят методом ГЖХ (детектор по теплопроводности или пламенно-ионизационный).

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	3×2000	Твердая фаза с размерами частиц, мм:	
Температура, °C:		сферохром-2	0,15—0,25
колонок (в режиме программирования):		хемосорб AW	0,16—0,25
		хроматон N-AN	0,16—0,25
начальная	140	Жидкая фаза — полиэтиленгликольдипиридат (или полиэтиленгликольсукцинат, или полиэтиленгликольсебацинат), % (масс.)	15
конечная	190	Скорость газа-носителя (гелий, водород), мл/мин	20—60
термостата (испарителя) ≥ 200			
Скорость изменения температуры, °C/мин	3—8		

Для идентификации пиков после получения хроматограммы анализируемой смеси кислот в тех же условиях проводят анализ, вводя в хроматограф «кислоту-метку» — капроновую или пеларгоновую кислоту.

Таблица 45. Материальный баланс опыта

Взято	г	% (масс.)	Получено	г	% (масс.)
Цетан	50	100	Оксидат	47	94
			в том числе:		
			СЖК	27,2	57,8
			неомыляемые	19,8	42,2
			Потери	3	6
Всего . . .	50	100	Всего . . .	50	100

Пик кислоты на хроматограмме анализируемой пробы, время удерживания которого равно времени удерживания «кислоты-метки», идентифицируют как эту кислоту. Соседний пик, время удерживания которого больше или меньше времени удерживания «кислоты-метки», идентифицируют как кислоту, содержащую на один атом углерода больше или меньше соответственно.

Определение состава кислот фракции C₁₀—C₁₅ (II фракция) производят методом ГЖХ метиловых эфиров этих кислот.

Хроматографирование проводят на хроматографах типа «Цвет» или других с пламенно-ионизационным детектором.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	(3—4)×(1000—1500)
Температура, °C:	
колонки (в режиме программирования):	
начальная	80—100
конечная	280
испарителя	300—350
детектора	300—350
Скорость изменения температуры, °C/мин	6—8
Твердая фаза с размерами частиц, мм:	
хроматон N-AW	0,2—0,25
хроматон N-AW силанизированный	0,2—0,25
ГМДС или ДМЦС	
динохром-II	0,25—0,32
инертон силанизированный	0,2—0,25
ГМДС или ДМЦС	
Жидкая фаза, % (масс.):	
каучук силиконовый, СКТ на динохро-	5—10
ме-II	
каучук SE-30 на хроматоне N или инер-	5—10
тоне	
эластомер силиконовый E-301 на хрома-	5—10
тоне N или инертоне	
Скорость газа-носителя (гелий, водород), мл/мин	50±5

Для идентификации пиков после получения хроматограммы метиловых эфиров синтетических жирных кислот в тех же условиях проводят анализ, вводя в хроматограф смесь эфиров и индивидуальный первичный спирт C₁₀, который выходит на хроматограмме между пиками метиловых эфиров кислот C₁₀ и C₉, ближе к C₁₀.

Расчет хроматограмм проводят по методу внутренней нормализации, учитывая поправочные коэффициенты, значения которых для кислот с различным числом атомов углерода приведены ниже:

	K		K		K
C ₆	1,89	C ₁₄	1,05	C ₂₂	0,91
C ₇	1,59	C ₁₅	1,02	C ₂₃	0,89
C ₈	1,43	C ₁₆	1,00	C ₂₄	0,88
C ₉	1,32	C ₁₇	0,98	C ₂₅	0,87
C ₁₀	1,23	C ₁₈	0,96	C ₂₆	0,86
C ₁₁	1,18	C ₁₉	0,95	C ₂₇	0,85
C ₁₂	1,12	C ₂₀	0,94	C ₂₈	0,84
C ₁₃	1,08	C ₂₁	0,93	C ₂₉	0,83
				C ₃₀	0,82

Этерификацию СЖК метанолом проводят в присутствии хлороводорода.

Для получения метанольного раствора хлороводорода в двухгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, помещают 50 г предварительно обезвоженного хлорида натрия и смачивают его соляной кислотой, после чего прибавляют по каплям из делительной воронки концентрированную серную кислоту так, чтобы за 20 мин было израсходовано 20 мл серной кислоты. Образующийся газообразный хлороводород через промывную колбу, наполненную концентрированной серной кислотой, и капилляр вводят в двухгорлую колбу, в которую помещено 100 мл метилового спирта. Насыщение метилового спирта хлороводородом проводят до увеличения объема содержимого колбы на 10 %. Полученный реактив можно хранить несколько месяцев в плотно закрытой стеклянной емкости.

Для получения метиловых эфиров синтетических жирных кислот около 5 г синтетических жирных кислот помещают в термостойкую круглодонную колбу с обратным холодильником, куда добавляют 25 мл приготовленного реактива. Содержимое колбы кипятят на песчаной или масляной бане в течение 20 мин. Полученный раствор метиловых эфиров переносят в делительную воронку, в которую добавляют 30 мл дистиллированной воды. Промывание водой проводят до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Промытые метиловые эфиры сушат фильтрованием через слой безводного сульфата натрия, после чего проверяют остаточное кислотное число эфиров, которое не должно превышать 5 мг КОН/г. Глубина превращения кислот в метиловые эфиры составляет около 98 %.

ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТАЛЬДЕГИДА ОКИСЛЕНИЕМ ЭТИЛЕНА

Прямое окисление ненасыщенных углеводородов (в основном C₂—C₄) получило распространение в промышленности сравнительно недавно. В настоящее время процессы прямого окисления низших ненасыщенных углеводородов осуществляют в промышленных масштабах для получения оксидов олефинов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и их производных.

По сравнению с окислением насыщенных углеводородов, приводящим к получению смеси разнообразных кислородсодержащих соединений, окисление ненасыщенных углеводородов C₂—C₄ является более селективным процессом, идущим с преимущественным образованием одного целевого продукта. Так, окислением этилена на серебряном катализаторе получают оксид этилена, в присутствии хлорида палладия — ацетальдегид, а в растворе уксусной кислоты — винилацетат. Процессы прямого окисления ненасыщенных углеводородов вытесняют такие

традиционные и хорошо освоенные процессы, как получение оксида этилена через этиленхлоргидрин, ацетальдегида из ацетилен и др.

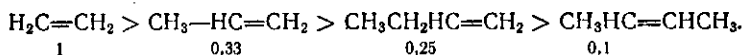
Современный метод получения карбонильных соединений состоит в окислении этилена и других олефинов в присутствии хлорида палладия.

Благодаря доступности многих альдегидов и кетонов, а также их высокой реакционной способности на их основе получают: изопрен, пентаэритрит и другие многоатомные спирты, дифенилпропан, капролактамы и многие другие продукты органического синтеза.

По масштабам производства ацетальдегид наряду с формальдегидом стоит на первом месте среди альдегидов. Окислением ацетальдегида получают уксусную кислоту, уксусный ангидрид, а также перуксусную кислоту. Реакцией ацетальдегида с синильной кислотой получают циангидрин и последующими превращениями молочную кислоту, акрилонитрил и эфиры акриловой кислоты. Альдольной конденсацией из него получают пентаэритрит, бутадиен-1,3, кротоновый альдегид, *n*-бутиловый спирт, 2-этилгексанол и др.

Из всех методов получения ацетальдегида наибольшее распространение в настоящее время получил процесс прямого окисления этилена в присутствии хлорида палладия.

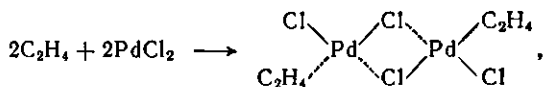
Реакционная способность олефинов в этой реакции изменяется в последовательности, характерной для катализа комплексами переходных металлов:



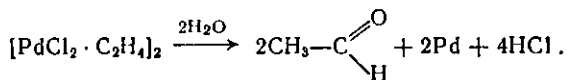
Окисление всегда протекает по наименее гидрогенизированному атому углерода у двойной связи, вследствие чего только из этилена образуется альдегид, а из других ненасыщенных углеводородов — кетоны.

При получении ацетальдегида в присутствии палладиевого катализатора к этилену, идущему на окисление, предъявляют следующие требования: содержание этилена должно быть не менее 99,5 %, ацетилен не более 0,005 %, серы не более 0,001 % и высших олефинов не более 0,03 %.

При введении этилена в водный раствор хлорида палладия образуется комплекс этилен-хлорид палладия:

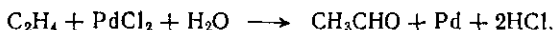


который при взаимодействии с водой очень быстро разрушается, образуя ацетальдегид и металлический палладий:



Для осуществления непрерывного процесса получения ацетальдегида необходимо вновь перевести образовавшийся металлический палладий в хлорид палладия. Таким образом, непрерывный процесс получения ацетальдегида состоит из двух стадий:

1. Карбонилирование

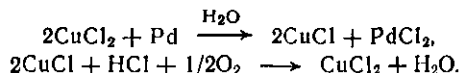


2. Окисление



Скорость реакции карбонилирования значительно выше, чем окисления, поэтому активность катализатора с течением времени падает. Для ускорения реакции окисления металлического палладия используют водные растворы хлоридов меди и железа, которые являются активными переносчиками кислорода и быстро переводят образующийся в результате реакции карбонилирования металлический палладий в хлорид палладия.

В присутствии хлорида меди реакция окисления палладия протекает следующим образом:



Аналогично протекает реакция окисления металлического палладия в присутствии хлорида железа.

В промышленности процесс окисления этилена в ацетальдегид осуществляют на твердом катализаторе (PdCl_2 на носителе — гетерогенно-каталитический процесс) и с использованием жидкого катализаторного раствора (гомогенно-каталитический процесс). Наибольшее распространение получил гомогенно-каталитический процесс, осуществляемый в промышленности как одностадийный (стадии карбонилирования и окисления проводят в одном реакторе) или как двухстадийный процесс (карбонилирование проводят в одном реакторе, окисление металлического палладия в другом).

При окислении этилена в ацетальдегид в присутствии хлорпалладиевого катализатора выход ацетальдегида составляет 96 %, уксусной кислоты — 0,9 %, диоксида углерода — 1,5 %, щавелевой кислоты — 0,6 %, хлоридов (CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) — 1 %, кротонового альдегида — 0,1 %.

Цель работы — проведение окисления этилена в присутствии жидкого катализатора, определение конверсии этилена в ацетальдегид и выхода ацетальдегида на пропущенный этилен.

Проведение опыта

Реактивы

Хлорид палладия

Хлорид меди

Хлорид железа
 Уксусная кислота (или уксуснокислая медь)
 10 %-ный водный раствор солянокислого гидроксилamina
 0,1 М раствор гидроксида натрия
 Индикатор бромфенолблау

Опыт проводят на установке, схема которой приведена на рис. 28.

Основной частью установки является совмещенный реактор 6, состоящий из двух секций — окислительной и регенерационной, с раздельной подачей этилена и воздуха.

Реактор 6 состоит из двух вертикальных трубок, имеющих в верхней части сепарационное устройство для отделения непрореагировавших газов и продуктов реакции от катализаторного раствора. Обе секции реактора соединяются между собой переливными трубками и снабжены электрическим обогревом.

Этилен из баллона 1, пройдя газовый счетчик 5, и воздух из воздухоподогревателя 2 через реометры 4 и стеклянные фильтры реакторов (необходимые для увеличения поверхности контакта между газом и катализаторным раствором) проходят через нагретый до 83—85°C катализаторный раствор.

Непрореагировавшие газы и продукты реакции вместе с увеличенной из катализаторного раствора водой проходят через холодильники 7, в которых температура охлаждающей воды при помощи термостата поддерживается равной 35—40°C (во избежание конденсации ацетальдегида).

Сконденсировавшаяся вода, имеющая температуру 35—40°C, возвращается в реактор, а непрореагировавшие газы и

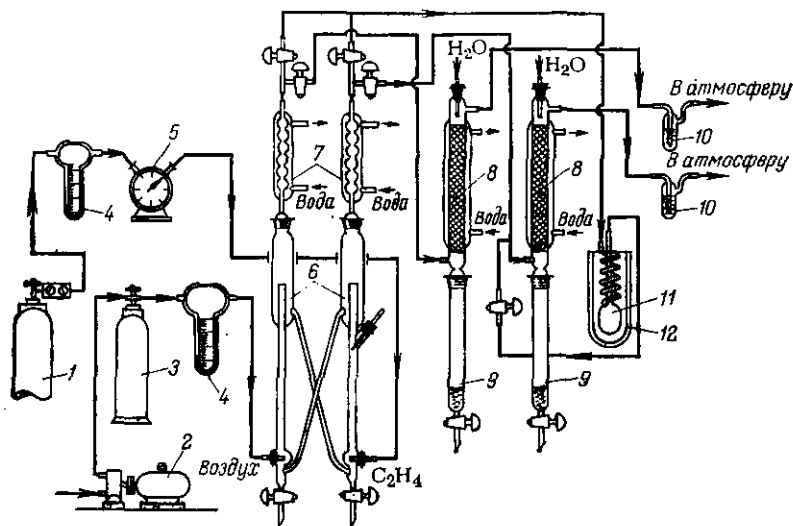


Рис. 28. Схема установки для получения ацетальдегида окислением этилена: 1 — баллон с этиленом; 2 — воздухоподогреватель; 3 — ресивер; 4 — реометр; 5 — газовый счетчик для этилена; 6 — реактор; 7 — холодильник; 8 — скруббер; 9 — приемник; 10 — счетчик пузырьков; 11 — ловушка; 12 — сосуд Дьюара

продукты реакции направляются в скрубберы 8, орошаемые холодной водой, которая хорошо растворяет поступающий в нижнюю часть скруббера газообразный ацетальдегид. Скрубберные воды собирают в приемники 9 и сливают через определенные промежутки времени для определения содержания в них ацетальдегида гидроксилламинным методом. Кроме того, на установке имеется возможность выделения ацетальдегида в чистом виде. На линии реактор — скруббер установлен тройник, который соединен с ловушкой 11, помещенной в сосуд Дьюара 12 с охлаждающей смесью (спирт — твердая угольная кислота). Линию реактор — скруббер отключают, а продукты реакции и непрореагировавшие газы из реактора направляют в ловушку 11, где ацетальдегид конденсируется (температура кипения ацетальдегида 21°C). Выход из ловушки соединен со скруббером, где водой улавливается несконденсировавшаяся часть ацетальдегида. Непрореагировавшие газы — этилен и воздух, пройдя через счетчики пузырьков 10, заполненные титрованным раствором гидроксилламина (установлены для контроля полноты поглощения ацетальдегида скрубберной водой), выбрасываются в атмосферу.

Опыт начинают с подачи воздуха в левую секцию реактора и этилена — в правую секцию. При непрерывном потоке газов, постепенно взбалтывая, заливают в первый реактор 250 мл катализаторного раствора. Увеличивают подачу газов: этилена до 60 л/ч на 1 л катализаторного раствора (или 250 мл/мин на 250 мл катализаторного раствора), воздуха до 15—30 л/ч на 1 л катализаторного раствора (или 83—125 мл/мин на 250 мл катализаторного раствора). После того как по показаниям реометров установлены указанные расходы этилена и воздуха, включают обогрев реактора. Расход этилена замеряют также газосчетчиком, стоящим перед реометром на линии подачи этилена. Температуру катализаторного раствора в реакторе поддерживают в течение всего опыта в пределах 83—85°C.

Затем начинают подавать воду в верхнюю часть скрубберов 8 с такой скоростью, чтобы приемник 9 емкостью 350 мл заполнился в течение 1 ч (50—60 капель в минуту). Линию реактор — ловушка в начале опыта отключают при помощи кранов, поэтому продукты реакции и непрореагировавшие газы поступают в нижнюю часть скруббера и поглощаются стекающей сверху водой. Скрубберные воды из обоих приемников через каждые 30, 60 и 90 мин от начала опыта сливают вместе, замеряют их количество и определяют содержание ацетальдегида гидроксилламинным методом (см. методику на с. 146).

Во время опыта ведут наблюдения за системой. Форма записи результатов наблюдений приведена в табл. 46.

Если необходимо выделить ацетальдегид в чистом виде, то примерно после 1,5 ч работы установки линию реактор — скруббер отключают с помощью крана и в течение 1 ч газы и продукты реакции из реактора направляют в ловушку, где конден-

Таблица 46. Форма записи результатов опыта

Время от начала опыта, мин	Температура в реакторах, °C		Расход по реометру, мл/мин		Скрубберная вода		Показание счетчика, л
	I	II	этилена	воздуха	Номер отобран- ной пробы	Объем пробы, мл	
0							
30					1		
60					2		
90					3		

сируется ацетальдегид. Количество сконденсировавшегося ацетальдегида вычисляют по разности масс ловушки после и до опыта.

Для поддержания активности катализаторного раствора после окончания работы прекращают подачу этилена, не прекращая подачи воздуха, а только несколько снизив его расход, и, не выключая обогрев реактора, в катализаторный раствор добавляют 3—4 капли 40 %-ной соляной кислоты и продолжают перемешивать его в течение 1—1,5 ч при температуре 85—90 °C. После этого выключают обогрев реактора и подачу воздуха, дают охладиться реактору и затем сливают катализаторный раствор в мерную колбу, объем раствора доводят дистиллированной водой до исходного, раствор взбалтывают и ставят в темное место.

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения опыта

Температура, °C:		Расход, мл/мин:	
в I реакторе	83—85	этилена	250
во II реакторе	83—84	воздуха	125
Количество залитого катализаторного раствора, см ³	250	Соотношение этилен : воздух	2 : 1
pH катализаторного раствора	1,9	Продолжительность опыта, мин	90
		Количество пропущенного этилена, л	20,1

Таблица 47. Результаты определения количества полученного ацетальдегида

№ пробы	Время от начала опыта, мин	Объем скрубберной воды, мл	Объем 0,1 M раствора NaOH, мл		Количество полученного ацетальдегида, г	
			на титрование навески вещества	на холостой опыт	на 250 мл катализаторного раствора	на 1 л катализаторного раствора
1	30	280	3,2	1,5	0,4185	1,674
2	60	780	2,2	1,5	0,4460	1,784
3	90	515	2,5	1,5	0,4535	1,814

Всего . . . 5,272

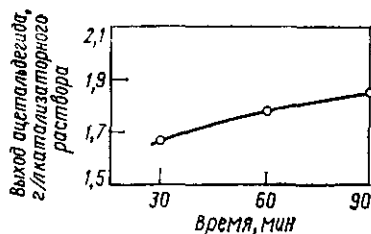


Рис. 29. Изменение выхода ацетальдегида в зависимости от времени реакции

2. Определяем количество образовавшегося ацетальдегида (в г) за каждые 30 мин и за весь опыт. Ацетальдегид в скрубберных водах определяют гидроксилламинным методом (см. ниже). Результаты эксперимента и вычислений записывают в табл. 47.

За опыт на 1 л каталитического раствора получено 5,272 г ацетальдегида.

3. Приводим объем пропущенного этилена к нормальным условиям:

$$V_0 = \frac{VP \cdot 273}{P_0 \cdot (273 + t)} = \frac{20,1 \cdot 0,099 \cdot 273}{0,101 \cdot (273 + 19)} = 18,5 \text{ л.}$$

4. Строим график зависимости выхода ацетальдегида от времени реакции (рис. 29).

5. Определяем конверсию этилена в ацетальдегид:

$$K = \frac{22,4 \cdot G_A \cdot 100}{V_0 M_A} = \frac{22,4 \cdot 5,27 \cdot 100}{18,5 \cdot 44} = 14,5\% \text{ (масс.)},$$

где G_A — количество полученного ацетальдегида, г; V_0 — количество пропущенного этилена при нормальных условиях, л; M_A — молекулярная масса ацетальдегида.

6. Рассчитываем выход ацетальдегида на пропущенный этилен:

$$B = \frac{G_A \cdot 22,4}{V_0 M_{C_2H_4}} \cdot 100 = \frac{5,27 \cdot 22,4}{18,5 \cdot 28} \cdot 100 = 22,8\% \text{ (масс.)}.$$

Определение ацетальдегида гидроксилламинным методом

Количественное определение ацетальдегида гидроксилламинным методом основано на реакции



В колбу Эрленмейера емкостью 150—200 мл пипеткой отмеривают 5 мл испытуемого раствора, добавляют 3—4 капли индикатора бромфенолблау и 10 мл 10 %-ного водного раствора солянокислого гидроксилламина. Содержимое колбы перемешивают встряхиванием и оставляют стоять в течение 30 мин, после чего выделившуюся соляную кислоту оттитровывают 0,1 н. раствором гидроксида натрия до перехода желтой окраски раствора в сине-фиолетовую.

Параллельно ставят холостой опыт, т. е. берут те же реактивы и в таких же количествах, но без испытуемого раствора и титруют 0,1 н. раствором щелочи.

Количество ацетальдегида (G_A , г) рассчитывают по формуле:

$$G_A = \frac{0,0044 (b - a) Kd}{5},$$

где 0,0044 — число г ацетальдегида, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH; b — объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на титрование пробы, мл;

a — объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на титрование холостого опыта, мл; K — поправка на 0,1 н. раствор NaOH; d — суммарный объем скрубберной воды, полученной за время работы установки, мл.

Приготовление каталитического раствора

В 0,8 л дистиллированной воды при комнатной температуре растворяют последовательно 8 г хлорида железа и 13,4 г хлорида меди. Раствор энергично взбалтывают (не закрывая колбу пробкой) и оставляют на сутки. Затем добавляют предварительно приготовленный раствор 5 г хлорида палладия в 60 мл 10 %-ной соляной кислоты и 50 г уксусной кислоты. Объем каталитического раствора доводят дистиллированной водой до 1 л, взбалтывают и оставляют стоять сутки, определяют pH (должен быть в пределах 1,0—2,0). Полученный каталитический раствор применяют для получения ацетальдегида.

Регенерация отработанного каталитического раствора

С целью регенерации содержащихся в каталитическом растворе солей палладия, меди и железа и удаления накапливающихся в нем органических примесей через 50—100 ч работы каталитический раствор подвергают регенерации по следующей схеме:

1. *Осаждение гидроксидов металлов.* Отработанный каталитический раствор осаждают при перемешивании и температуре 70—100 °C 10 %-ным раствором NaOH (на 1 л каталитического раствора идет 1,3 л 10 %-ного раствора NaOH); в конце осаждения pH равно 10—11.

2. *Фильтрация и промывка осадка гидроксидов металлов.* Выпавший осадок гидроксидов отфильтровывают и промывают его на фильтре дистиллированной водой (5 л дистиллированной воды на 1 л каталитического раствора).

3. *Растворение осадка гидроксидов металлов.* Промытый осадок гидроксидов металлов растворяют при перемешивании и комнатной температуре в концентрированной соляной кислоте ($d_4^{20} = 1,19$), 0,2—0,3 л концентрированной соляной кислоты на 1 л осажденного каталитического раствора.

4. *Фильтрация раствора хлоридов металлов.* Раствор хлоридов меди, палладия и железа фильтруют для отделения от неразложившихся органических примесей. Осадок на фильтре промывают 2—3 раза небольшим количеством дистиллированной воды. Промывные воды присоединяют к фильтрату, осадок выбрасывают.

Фильтрат, представляющий собой раствор хлоридов меди, железа и палладия, анализируют на содержание меди, железа и палладия и готовят свежий каталитический раствор.

Иногда из отработанного каталитического раствора требуется выделить металлический палладий. Для этого выполняют следующие операции:

подкисляют катализаторный раствор соляной кислотой; добавляют диметилглиоксим для осаждения палладия (проверяют на полноту осаждения);

разбавляют раствор дистиллированной водой в соотношении 1 : 1;

отфильтровывают выпавший осадок диметилглиоксимата палладия;

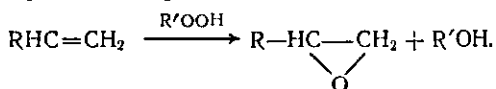
сушат осадок в вакуум-шкафу;

сухой осадок прокалывают в муфеле при 900 °С в течение 1 ч.

Полученный мелкодисперсный металлический палладий можно использовать для получения хлорида палладия.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНОКСИДА ЭПОКСИДИРОВАНИЕМ ЦИКЛОГЕКСЕНА

Оксиды олефинов получают по реакции эпексидирования олефиновых углеводородов пероксикислотами (перуксусной или пероксипропионой), пероксидом водорода и гидропероксидами углеводородов. Наибольшее распространение получило эпексидирование органическими гидропероксидами углеводородов, в котором одновременно образуются два ценных продукта — оксид олефина и спирт:

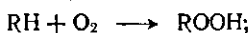


Оксиды олефинов (этиленоксид, пропиленоксид и др.) являются ценным сырьем для получения двухатомных гликолей, неионогенных поверхностно-активных веществ, полимерных материалов (полиэфиров, полиэпоксидов) и др.

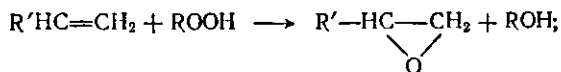
В промышленности процессы эпексидирования пропилена гидропероксидами проводят в присутствии катализаторов.

Эти процессы состоят из трех основных стадий:

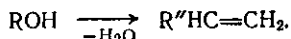
окисление соответствующего углеводорода в гидропероксид до концентрации 10—20 % (масс.):



эпексидирование олефина полученным раствором гидропероксида:



дегидратация полученного спирта в олефин:



Реакция эпексидирования протекает с высокими скоростью и селективностью только в присутствии солей или комплексов молибдена, вольфрама, ванадия, титана и др. Наиболее эффективные и имеющие практическое значение — растворимые

соли молибдена и вольфрама (нафтенаты, ацетилацетонаты и др.).

В промышленности процесс эпексидирования осуществляют в жидкой фазе в растворе того углеводорода, из которого был получен гидропероксид, при температуре 80—110°C, давлении до 7 МПа, мольном соотношении гидропероксида к олефину 1:(2—5) и концентрации катализатора 0,001—0,005 моль на 1 моль гидропероксида. В зависимости от условий процесса и природы исходных реагентов продолжительность реакции может меняться от 0,3 до 2 ч.

Цель работы — проведение реакции эпексидирования циклогексена гидропероксидом изопропилбензола (ГПИПБ) и изучение влияния концентраций катализатора и гидропероксида, а также природы растворителя на показатели процесса — конверсию ГПИПБ, выход циклогексеноксидов и селективность.

Перед выполнением работы студенты проводят (если необходимо) подготовку циклогексена для эпексидирования; исходя из заданных условий опыта, концентрации исходных растворов гидропероксида и катализатора рассчитывают объемы растворов, необходимые для проведения опыта. Для исследования влияния на показатели процесса эпексидирования циклогексена (конверсия сырья, выход целевого продукта и селективность) концентрации Мо-катализатора, характера применяемого растворителя и концентрации гидропероксида изопропилбензола по указанию преподавателя проводят одну из трех серий опытов.

В первой серии опытов при постоянной концентрации атомов молибдена в выбранном растворителе изменяют концентрацию гидропероксида изопропилбензола (0,2, 0,4 и 0,6 моль/л), т. е. изменяют соотношение циклогексен : ГПИПБ.

Во второй серии опытов в выбранном растворителе при постоянной концентрации ГПИПБ изменяют концентрацию катализатора ($1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ моль-атом Мо/л).

В третьей серии опытов при постоянных концентрациях катализатора и гидропероксида ГПИПБ эпексидирование проводят в различных растворителях: циклогексане, *n*-гептане, диоксане, хлорбензоле, изобутиловом спирте, бензоле или толуоле.

Подготовка циклогексена для эпексидирования

Циклогексен при контакте с воздухом подвергается аутоокислению, при этом образуется и накапливается гидропероксид циклогексена, который так же, как и гидропероксид изопропилбензола, может эпексидировать циклогексен. Поэтому рекомендуется перед опытом проверить содержание гидропероксида циклогексена в циклогексане по методике, аналогичной определению содержания ГПИПБ (см. с. 163).

Если гидропероксидов накопилось более 3 %, необходимо их разложить кипячением циклогексена над твердой щелочью с последующей сушкой над безводным сульфатом натрия (или

магния) и перегонкой в токе азота. Для этого в круглодонную колбу емкостью 250 мл заливают 100 мл циклогексена, добавляют твердую щелочь из расчета на 1 моль гидропероксида циклогексена 2 моль щелочи и кипятят с обратным холодильником на водяной бане. После 2—3 ч кипячения отбирают пробу для определения содержания гидропероксидов. Если содержание гидропероксидов меньше 0,5 %, содержащее колбы аккуратно отделяют от осадка и быстро переносят в колбу для разгонки и при атмосферном давлении в токе азота, отгоняют азеотропную смесь циклогексена с водой, которую собирают в приемник с заранее помещенным в него безводным сульфатом натрия (или магния). Приемник герметически закрывают и оставляют на ночь. Затем циклогексен фильтруют и вновь перегоняют в токе азота. Отбирают фракцию циклогексена при температуре 78—83 °С. Слянку с циклогексеном осторожно продувают азотом и герметично закрывают.

Расчет необходимых количеств реагентов

Расчет количества растворителя и гидропероксида изопропилбензола

1. Заданные условия опыта:

Температура, °С	80	Концентрация гидропероксида изопропилбензола, % (масс.)	90
Количество циклогексена ($d_4^{20} = 0,8102$), мл	3	Мольное соотношение циклогексен : ГПИПБ	3 : 1
Количество гидропероксида изопропилбензола ($d_4^{20} = 1,040$), мл	15	Концентрация катализатора, моль-ат Мо/л	$1 \cdot 10^{-3}$
		Растворитель	Толуол

2. Определяем количество исходного циклогексена:

$$G_1 = V_1 d_1 = 3 \cdot 0,8102 = 2,43 \text{ г},$$

$$G'_1 = G_1 / M_1 = 2,43 / 82 = 0,03 \text{ моль}.$$

3. Определяем количество гидропероксида изопропилбензола:

$$G_2 = G_1 M_2 m = 0,03 \cdot 152 \cdot 1/3 = 1,52 \text{ г (100\%-ного ГПИПБ или 1,7 г 90\%-ного ГПИПБ)},$$

где M_2 — молекулярная масса ГПИПБ; m — мольное соотношение ГПИПБ : циклогексен.

$$V_2 = \frac{G_2 \cdot 100}{d_2 C} = \frac{1,52 \cdot 100}{1,04 \cdot 90} = 1,63 \text{ мл (90\%-ного ГПИПБ)},$$

где C — концентрация ГПИПБ, в % (масс.).

4. Определяем количество реакционного раствора:

$$\begin{array}{ccc} 1,52 \text{ г } 100\% \text{-ного ГПИПБ составляет} & 15\% \text{ (масс.)} & \\ x \text{ г} & \gg & 100\% \text{ (масс.)} \end{array}$$

$$x = \frac{1,52 \cdot 100}{15} = 10,3 \text{ г}$$

Таблица 48. Исходные данные

№ опыта	Растворитель	Концентрация катализатора моль-ат Мо/л	Соотношение циклогексен: ГПИПБ	Концентрация ГПИПБ		Объем, мл		
				% (масс.)	моль/л	раствора ГПИПБ	циклогексена	растворитель

1
2
и т. д.

5. Рассчитываем требуемое количество растворителя — толуола ($d_4^{20} = 0,866$):

$$G_3 = [x - (G'_2 d_2) - G_1] = 10,3 - (1,63 \cdot 1,04) - 2,43 = 6,17 \text{ г},$$

$$V_3 = G_3/d_3 = 6,17/0,866 = 7,1 \text{ мл.}$$

6. Определяем общий объем реакционной смеси:

$$V = V_3 + V_2 + V_1 = 7,1 + 1,63 + 3 = 11,73 \text{ мл.}$$

где V_1 — исходное количество циклогексена, мл.

7. Определяем необходимое количество катализатора:

$$G'_4 = \frac{V C_{\text{кат}}}{1000} = \frac{11,73 \cdot 10^{-3}}{1000} = 11,73 \cdot 10^{-6} \text{ г-ат Мо/л},$$

где $C_{\text{кат}}$ — концентрация катализатора в реакционной смеси, г-ат Мо/л.

$$G_4 = \frac{G'_4}{C_{\text{Мо}}} = \frac{1 \cdot 11,73 \cdot 10^{-6}}{1,3 \cdot 10^{-3}} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ г или 9 мг},$$

где $C_{\text{Мо}}$ — содержание Мо в 1 г катализатора, г.

Так как точно взять такую малую навеску затруднительно, рекомендуется сразу взвесить навеску катализатора, рассчитанную на несколько опытов и растворить ее в циклогексене.

Влияние концентрации катализатора исследуют при постоянных условиях в присутствии одного и того же растворителя. Опыты проводят с концентрациями катализатора $1 \cdot 10^{-4}$; $2,5 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $7,5 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$ моль-ат Мо/л.

Результаты расчетов записывают в табл. 48.

Проведение опыта

Реактивы

Гидропероксид изопропилбензола (ГПИПБ), циклогексен

Растворители: циклогексан, диоксан, хлорбензол, *n*-гептан, изобутиловый спирт, бензол или толуол.

Катализаторная смола на основе MoCl_5 , содержащая $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль-ат Мо/г.

Циклогексен эпоксируют гидропероксидом изопропилбензола на установке, схема которой приведена на рис. 30. Перед началом опытов проверяют правильность сборки, герметичность соединений установки и надежность работы магнитной мешалки и термостата.

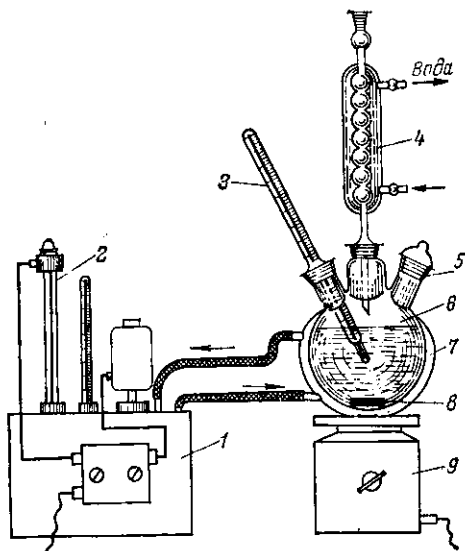


Рис. 30. Схема установки для эпексидирования циклогексена: 1 — термостат; 2 — контактный термометр; 3 — термометр; 4 — холодильник; 5 — горло для загрузки реагентов и отбора проб; 6 — реактор; 7 — рубашка реактора; 8 — стальная мешалка в стеклянной оболочке; 9 — электроустройство с постоянным магнитом

Реактор 6 изготовлен из термостойкого стекла и снабжен рубашкой 7, термометром 3 и обратным холодильником 4. Загрузку реагентов и отбор проб из реактора осуществляют шприцем через специальную пробку 5.

Шприцем или пипеткой вносят в стаканчик (или бюкс) рассчитанные количества растворителя и циклогексена (за вычетом количества циклогексена, вносимого с раствором катализатора). Добавляют в этот же стаканчик необходимое количество гидропероксида изопропилбензола.

В предварительно взвешенную коническую колбу емкостью 50 см³ отбирают пробу реакционной смеси для определения начального содержания гидропероксида изопропилбензола методом иодометрического титрования (см. с. 163). Взвешивают на аналитических весах на предварительно взвешенной стеклянной палочке катализаторную смолу и растворяют ее в заранее приготовленной смеси циклогексена и растворителя. Если навеска катализатора мала, готовят раствор катализатора в циклогексене. Аккуратно переносят содержимое стаканчика с помощью шприца или микропипетки в реактор 6, осторожно опускают в него магнит в стеклянной оболочке 8, закрывают загрузочное горло реактора специальной пробкой 5, включают термостат 1 и электромеханическое устройство с вращающимся магнитом 9. На контактном термометре 2 термостата устанавливают нужную температуру и пускают воду в обратный холодильник 4. По достижении в реакторе 6 заданной температуры в реакционной массе шприцем через специальную пробку 5 добавляют рассчитанное количество катализатора. Момент добавления катализатора принимают за начало опыта. В ходе опыта отбирают по две параллельные пробы реакционной массы для анализа на содержание гидропероксида изопропилбензола (методом иодометрического титрования) и циклогексеноксида (методом ГЖХ). Отбор проб производят через 15, 30, 45, 60 мин от начала реакции, далее через 1,5—2 ч от начала реакции (если остаточная концентрация гидропероксида будет больше 1%).

Таблица 49. Результаты анализов проб

Время отбора проб от начала опыта, мин	Первая проба			Вторая проба	
	площадь пика, мм ²		концентрация циклогексен-оксида, % (масс.)	объем 0,1 н. раствора Na ₂ S ₂ O ₃ , пошедший на титрование, мл	концентрация гидропер-оксида, % (масс.)
	внутрен-него стандарта	циклоге-ксен-оксида			

0
15
30
и т. д.
Средняя проба

Реакция считается оконченной при остаточной концентрации гидропероксида меньше 1 %. Пробы отбирают по 1 мл шприцем. Одну пробу исследуют методом ГЖХ, другую пробу переносят в коническую колбу емкостью 100 мл со смесью 10 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл 50 %-ного водного раствора KI и сразу титруют. Продолжительность опыта в зависимости от условий составляет 1—2,5 ч.

Результаты анализов проб и вычислений записывают в табл. 49.

По окончании опыта реакционную массу охлаждают и анализируют как указано выше. Все пробы и остаток реакционной массы объединяют, промывают два раза равными объемами воды; органический слой сушат над безводным сульфатом натрия и проводят анализ средней пробы как указано выше. Форма записи полученных данных приведена в табл. 50. Полученный сухой эпоксидат по указанию преподавателя перегоняют при остаточном давлении 1,33 кПа (10 мм рт. ст.). Отбирают фракции с температурой кипения 37—39°C (изопропилбензол), 54—55°C (циклогексеноксид) и 84—86°C (диметилфенилкарбинол) и определяют n_D^{20} или $t_{\text{плвл}}$. На основании полученных

Таблица 50. Результаты опыта по эпоксидированию циклогексена

Время отбора проб от начала опыта, мин	Температура реакции, °C	Растворитель	Концентрация катализатора, моль-ат. Мо/л	Концентрация ГПИПБ в реакционной массе, % (масс.)	Мольное соотношение ЦГ : ГПИПБ	Конверсия ГПИПБ, % (масс.)	Выход циклогексеноксида, % (масс.)	Селективность по циклогексеноксиду, % (масс.)
--	-------------------------	--------------	--	---	--------------------------------	----------------------------	------------------------------------	---

15

30

45

60

и т. д.

данных строят графики зависимости конверсии гидропероксида изопропилбензола, выхода циклогексеноксида и селективности реакции от времени реакции.

Анализ реакционной массы (эпоксидата)

1. Определяют содержание гидропероксида изопропилбензола иодометрическим методом (см. с. 163).

2. Определяют содержание циклогексеноксида методом ГЖХ на хроматографе марки ЛХМ-7-М с детектором по теплопроводности.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	3×2000	Жидкая фаза — полиэтилен-гликоль 2000, % (масс.)	15
Температура, °С:			
в колонке	130		
в испарителе	210		
Твердая фаза — хромосорб	0,1—0,2	Скорость газа-носителя (гелий), мл/мин	25
W, размер частиц, мм			

В условиях реакции при использовании не более 15—20 % (масс.) гидропероксида изопропилбензола селективное разложение гидропероксида протекает с образованием только диметилфенилкарбинола (ДМФК). Поэтому для определения содержания циклогексеноксида достаточно определить площади двух пиков хроматограммы: циклогексеноксида и диметилфенилкарбинола.

В соответствии со стехиометрией 1 моль ДМФК образуется при получении 1 моль циклогексеноксида. При неселективном разложении ГПИПБ при образовании 1 моль ДМФК, целевого продукта — циклогексеноксида — получается меньше чем 1 моль. Таким образом, ДМФК выполняет роль внутреннего стандарта и относительно пика ДМФК можно рассчитать содержание циклогексеноксида. Поправочный коэффициент ДМФК равен 0,98, оксида циклогексена — 1,03.

Пример расчета состава реакционной массы

Для проведения опыта взяли 1,52 г ГПИПБ, из которого должно образоваться 1,36 г ДМФК (по уравнению реакции). В опыте использовали 90 %-ный ГПИПБ, в котором содержание примеси ДМФК составляло 5 % (масс.).

1. Определяем содержание ДМФК в реакционной массе:

$$G_{\text{ДМФК}} = V_{\text{ГПИПБ}} d_{\text{ГПИПБ}} X_{\text{ДМФК}} = 1,63 \cdot 1,04 \cdot 0,05 = 0,085 \text{ г.}$$

2. Рассчитываем общее количество ДМФК:

$$G_b = 1,36 + 0,085 = 1,45 \text{ г.}$$

3. Содержание ДМФК определяем по формуле:

$$X_{\text{ДМФК}} = \frac{G_b}{G_1 + G_2 + G_3} \cdot 100 = \frac{1,45 \cdot 100}{2,43 + 1,7 + 6,17} = 14,05\% \text{ (масс.).}$$

4. Содержание циклогексеноксида рассчитываем, исходя из того, что теоретически его может образоваться 0,01 моль (так как в опыт взято 0,01 моль

гидропероксида):

$$G_6^T = M_6 \cdot 0,01 = 98 \cdot 0,01 = 0,98 \text{ г},$$

$$X_6^T = \frac{G_6}{G_1 + G_2 + G_3} \cdot 100 = \frac{0,98}{2,43 + 1,7 + 6,17} \cdot 100 = 9,5\% \text{ (масс.)},$$

G_6^T и X_6^T — теоретическое содержание циклогексеноксида в реакционной смеси в г и % (масс.) соответственно; M_6 — молекулярная масса циклогексеноксида.

5. Рассчитаем фактическое содержание циклогексеноксида в реакционной смеси.

Площадь пика ДМФК равна $S_1 = 340 \text{ мм}^2$; после умножения на поправочный коэффициент 0,98 получим $340 \cdot 0,98 = 333 \text{ мм}^2$, что соответствует содержанию ДМФК в реакционной смеси 14,05 % (масс.).

Площадь пика циклогексеноксида $S_2 = 200 \text{ мм}^2$, учитывая коэффициент 1,03, получим $200 \cdot 1,03 = 206 \text{ мм}^2$.

Из соотношения 333 мм^2 соответствуют 14,05% (масс.)
 206 мм^2 » $X\%$ (масс.)

находим содержание циклогексеноксида в реакционной массе:

$$X = \frac{206 \cdot 14,05}{333} = 87\% \text{ (масс.)}.$$

7. Выход циклогексеноксида на прореагировавший гидропероксид при конверсии гидропероксида 95,2 % составит

$$B = \frac{87}{95 \cdot 0,952} \cdot 100 = 96,2\% \text{ (масс.)}.$$

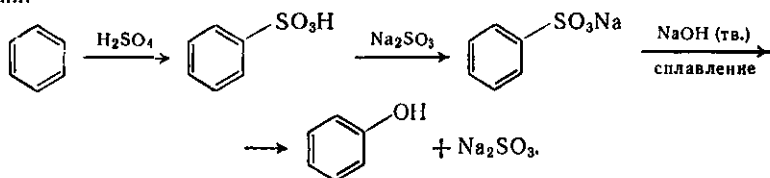
ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛА И АЦЕТОНА ОКИСЛЕНИЕМ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА В ГИДРОПЕРОКСИД С ПОСЛЕДУЮЩИМ ЕГО РАЗЛОЖЕНИЕМ

Фенол и ацетон имеют большое значение во многих отраслях народного хозяйства. Фенол применяют для получения феноло-формальдегидных и фурфуро-формальдегидных смол, пластических масс типа «Фенолит», эпоксидных смол, адипиновой кислоты и капролактама, используемых для изготовления синтетических волокон (найлона, капрона), а также для синтеза красителей, моющих средств, гербицидов, инсектицидов, салициловой кислоты и некоторых медикаментов (аспирин и салол), специальных присадок к смазочным маслам, неионогенных моющих средств и т. д. Ацетон применяют в качестве растворителя и сырья для органических производств. На его основе получают диацетоновый спирт и далее оксид мезитила, изобутилметилкетон и изоамиловый спирт. Ацетон перерабатывают также в кетон, форон, изофорон и ацетонциангидрин, на основе которого получают метилметакрилат.

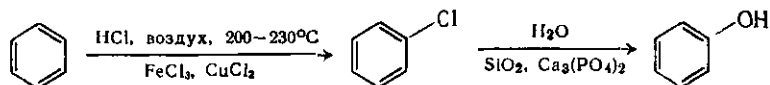
В настоящее время подавляющее количество фенола получают путем синтеза. Производство его из каменноугольного дегтя, образующегося при коксовании угля, сравнительно невелико.

Основным сырьем для синтеза фенола является бензол. Синтетический фенол в промышленности получают несколькими методами.

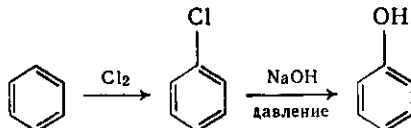
Сульфонатный метод. Метод полупериодический, заключается в сульфировании бензола с последующей нейтрализацией бензолсульфокислоты сульфитом натрия и сплавлении полученного сульфоната с твердым гидроксидом натрия:



Метод Рашига. Пары бензола, хлороводорода и воздуха пропускают под давлением при температуре 200—230 °С над хлоридами железа и меди, затем из продуктов реакции выделяют хлорбензол, который подвергают гидролизу в присутствии диоксида кремния и фосфата кальция. Этот метод имеет преимущества перед другими методами, так как для получения фенола требуются лишь бензол и небольшое количество хлороводорода:

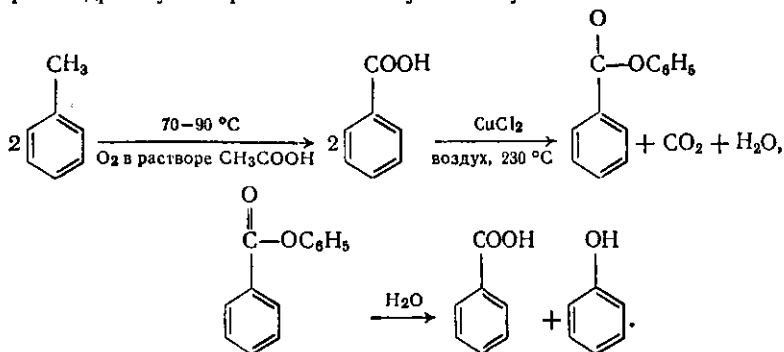


Хлорбензольный метод. Фенол по этому методу получают хлорированием бензола с последующим омылением хлорбензола раствором гидроксида натрия под давлением:



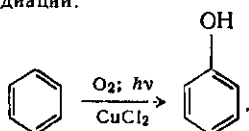
Основными побочными продуктами являются полихлорбензолы, дифениловый эфир и оксидифенилы. Основной недостаток процесса — большой расход хлора.

Бензоатный метод. По этому методу фенол получают из толуола последовательным окислением его через бензойную кислоту до фенолбензоата, который гидролизуют в фенол и бензойную кислоту:

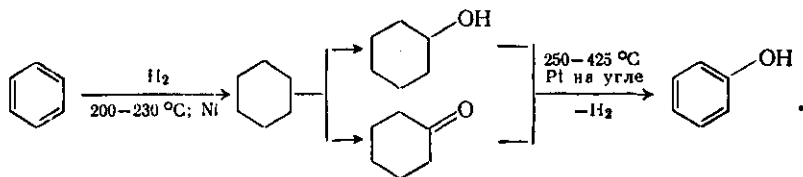


Выход фенола составляет 80—83 % (масс.).

Метод прямого окисления. Перспективным процессом является метод прямого окисления бензола в водной эмульсии в присутствии солей двухвалентной меди под действием радиации:

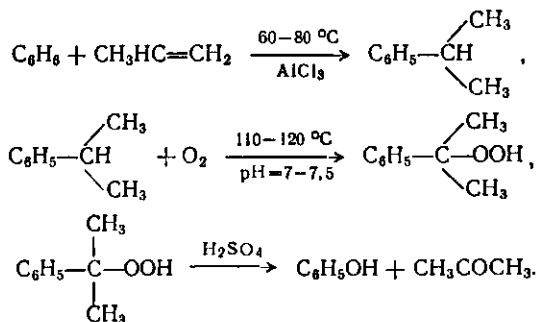


Метод получения фенола через циклогексан. Процесс включает следующие стадии: гидрирование бензола, окисление циклогексана в циклогексанон и циклогексанол и каталитическое дегидрирование продуктов окисления в фенол:



Выход фенола составляет около 80 % (мол.).

Кумольный метод. Этот метод в настоящее время получил наибольшее распространение. Сырьем для производства фенола служат бензол и пропилен. Изопропилбензол (кумол), полученный алкилированием бензола пропиленом, при окислении воздухом образует гидропероксид изопропилбензола, при разложении которого в присутствии серной кислоты получают фенол и ацетон:

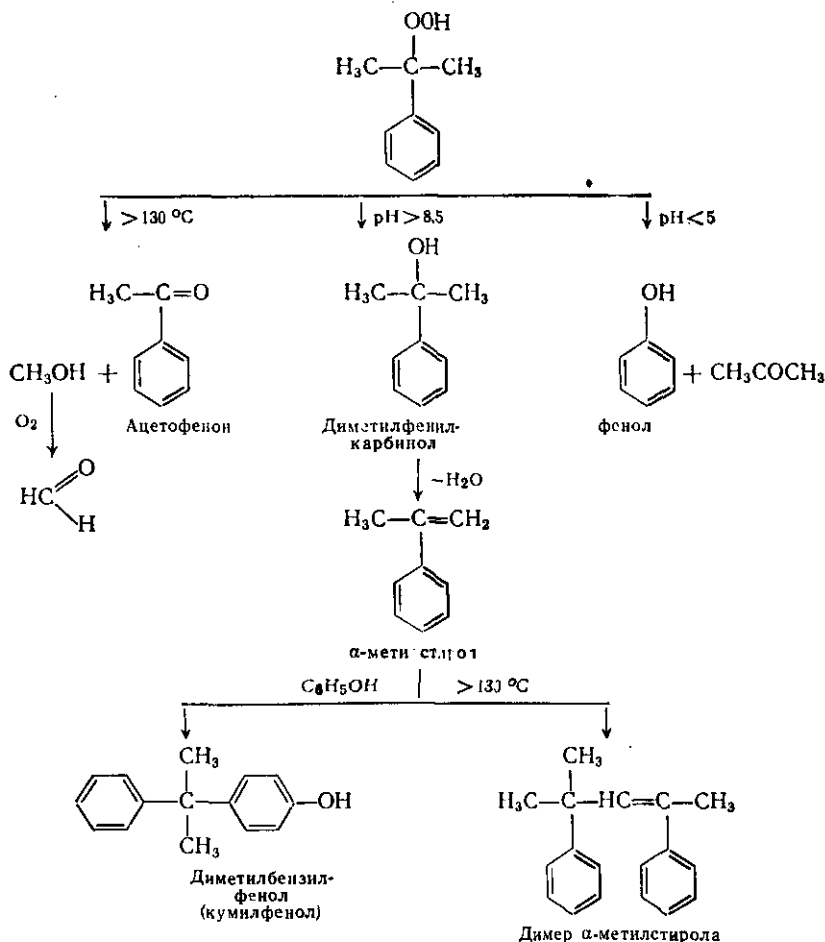


Выход фенола 93 % от стехиометрического.

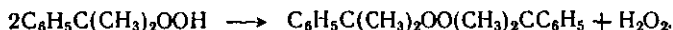
Образование гидропероксидов идет по цепному радикальному механизму. При низкотемпературном жидкофазном окислении углеводородов наблюдается небольшой индукционный период, обусловленный медленным накоплением радикалов, необходимых для цепной реакции. Добавление инициаторов и катализаторов уменьшает или устраняет индукционный период.

В процессе окисления за счет разложения гидропероксида изопропилбензола образуются побочные продукты реакции. При нарушении условий процесса окисления выход побочных продуктов увеличивается. Ниже представлена схема распада

гидропероксида изопропилбензола:



Продукты реакции содержат диметилфенилкарбинол, ацетофенон, метиловый спирт, из которого в процессе окисления образуются формальдегид и муравьиная кислота, а также незначительные количества фенола и ацетона; кроме того, в результате протекания реакции диспропорционирования гидропероксида образуются пероксиды изопропилбензола и водорода:



В начале окисления выход гидропероксида на прореагировавший изопропилбензол составляет $\approx 100\%$, но постепенно падает по мере повышения концентрации гидропероксида ИПБ. Поэтому окисление изопропилбензола проводят обычно до со-

держания гидропероксида в продуктах окисления 25—30 % (масс.).

Побочные продукты в процессе окисления изопропилбензола образуются, главным образом, в результате распада гидропероксида, поэтому основной задачей является предохранение его от распада. Основными факторами, вызывающими и ускоряющими распад гидропероксида, являются температура реакции, количество катализатора и чистота исходного сырья.

С повышением температуры скорость реакции окисления растет, но снижается выход гидропероксида за счет его распада.

Оптимальные условия окисления: температура 110—130°C, давление 0,29—0,49 МПа; в этих условиях выход продуктов распада гидропероксида незначителен и средняя скорость окисления составляет 5—7 % гидропероксида в 1 ч.

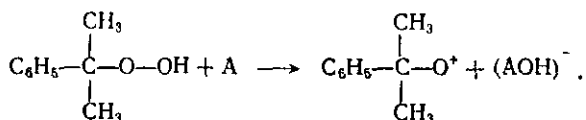
С увеличением количества катализатора скорость реакции также повышается, но одновременно возрастает и скорость распада гидропероксида. Чем чище исходное сырье, тем с большей скоростью протекает реакция окисления при умеренных температурах и малых количествах катализатора или в его отсутствие.

Нежелательными примесями в сырье являются сернистые соединения, ненасыщенные углеводороды, а также фенол, стирол и α -метилстирол; поэтому к качеству исходного изопропилбензола предъявляют высокие требования.

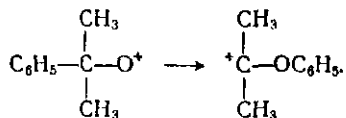
Изопропилбензол, используемый для окисления, не должен содержать ненасыщенных углеводородов, 90 % его должно выкипать в пределах 152,1—152,8°C, иметь показатель преломления $n_D^{20} = 1,4912$.

Образование фенола и ацетона при разложении гидропероксида в присутствии кислот протекает по ионно-цепному механизму.

Серная кислота (А) вызывает расщепление гидропероксида на ионы:

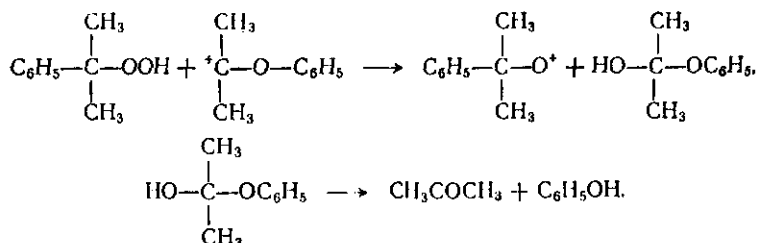


Далее протекает перегруппировка положительно заряженного иона:



Затем карбоний-ион взаимодействует с гидропероксидом, образуя исходный ион и неустойчивое оксисоединение, которое

распадается на фенол и ацетон:



Технический гидропероксид изопропилбензола содержит небольшие количества диметилфенилкарбинола и ацетофенона, а также изопропилбензол, α -метилстирол, димер α -метилстирола и смолистые вещества (продукты уплотнения).

Для разложения гидропероксида применяют серную кислоту. Концентрация кислоты определяет скорость разложения; при использовании 10 %-ной кислоты разложение заканчивается за 1 ч, а в случае 1 %-ной кислоты оно длится 5 ч.

В промышленности реакцию разложения гидропероксида изопропилбензола осуществляют в присутствии очень малых количеств (0,07—0,1 %) концентрированной серной кислоты (98 %-ной) при температуре 50—60 °С.

Реакция разложения гидропероксида изопропилбензола сопровождается большим выделением тепла (около 1700 кДж/кг), поэтому на практике работают со сравнительно низкими концентрациями гидропероксида, что позволяет избежать перегрева и переброса реакционной массы.

Лабораторная работа получения фенола и ацетона из изопропилбензола состоит из двух частей: окисление изопропилбензола до гидропероксида и разложение последнего на фенол и ацетон.

Цель работы — проведение реакции окисления изопропилбензола (ИПБ) и последующего его разложения до фенола и ацетона; определение состава (содержание гидропероксида ИПБ и продуктов распада) и выхода оксидата на исходный ИПБ, составление материального баланса разложения гидропероксида ИПБ и определение конверсии изопропилбензола.

ОКИСЛЕНИЕ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА

Проведение опыта

Реактивы

Изопропилбензол

Гидропероксид изопропилбензола

Окисление проводят на установке, схема которой приведена на рис. 31.

Окисление ведут кислородом воздуха, который подается воздуходувкой через реометр 1 и колонку с хлоридом кальция 2

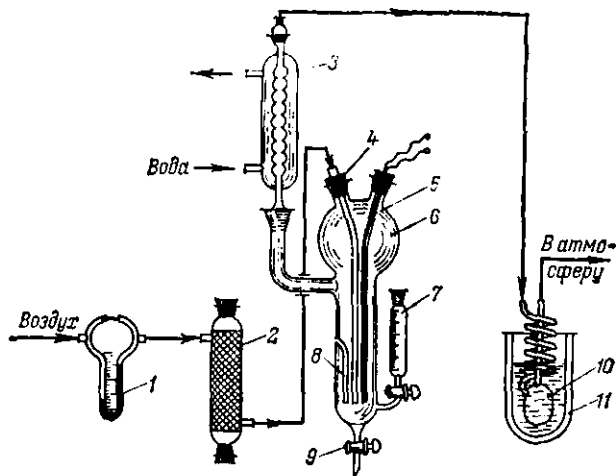


Рис. 31. Схема установки для окисления изопропилбензола в гидропероксид: 1 — реометр; 2 — колонка с хлоридом кальция; 3 — холодильник; 4 — трубка для ввода воздуха; 5 — нагревательный элемент; 6 — реактор; 7 — резервуар для загрузки изопропилбензола; 8 — карман для термпары; 9 — кран для отбора пробы и спуска оксидата из реактора; 10 — ловушка; 11 — сосуд для охлаждающей смеси

через трубку 4 в нижнюю часть реактора 6. В реактор через резервуар 7 загружают 0,5 моль (60 г или 72 мл) изопропилбензола и устанавливают требуемую скорость подачи воздуха (10—12 л/ч или 166,6 мл/мин на 1 моль изопропилбензола).

Когда температура в реакторе достигает 115—116°C, в него пипеткой добавляют гидропероксид изопропилбензола (ГПИПБ) в количестве 1—1,5 % (масс.) на исходный изопропилбензол для инициирования реакции окисления. После добавления ГПИПБ из реакционной массы отбирают пробу и определяют содержание гидропероксида.

При окислении изопропилбензола необходимо следить за температурой, которая не должна превышать 120°C (выше этой температуры начинается термический распад образовавшегося гидропероксида), и расходом воздуха, так как при повышении расхода увеличивается унос изопропилбензола из реактора, что вызывает повышение pH и ведет к значительному распаду ГПИПБ.

Таблица 51. Форма записи результатов опыта

№ пробы оксидата	Время от начала опыта, мин.	Расход воздуха по реометру, мл/мин	Температура в реакторе, °C	Показатель преломления оксидата, n_D^{20}
0	0			
1	30			
2	60			
3	120			
4	180			

При правильно организованном процессе окисления скорость образования гидропероксида составляет 5—10 % в 1 ч.

С момента добавления ГПИПБ начинают отсчет времени проведения реакции. Через 30 мин, 1, 2 и 3 ч от начала реакции отбирают пробы оксидата, определяют показатель преломления оксидата n_D^{20} и количество образовавшегося ГПИПБ iodометрическим методом (см. с. 163).

Количество образовавшихся продуктов распада в каждой пробе определяют по показателю преломления, соответствующему содержанию гидропероксида, установленному iodометрическим методом (находят по калибровочному графику «содержание гидропероксида — показатель преломления» и показателям преломления оксидата и исходного изопропилбензола (см. с. 165).

Во время опыта ведут наблюдения за системой.

Форма записи результатов наблюдения приведена в табл. 51.

РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРОПЕРОКСИДА ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА

Проведение опыта

Реактивы

Реакционная масса после окисления (оксидат)

Серная кислота (концентрированная химически чистая)

Разложение гидропероксида изопропилбензола ведут в приборе, изображенном на рис. 32. В реактор 1 заливают 15 г оксидата, затем вставляют термометр 5 так, чтобы его ртутный шарик касался реакционной массы. В капельную воронку 2 наливают оставшийся оксидат и в обратный холодильник 3 включают воду.

В другую капельную воронку 6 на 10 мл наливают 4 мл концентрированной серной кислоты. Включают мешалку 4 и по

каплям осторожно начинают добавлять оксидат и серную кислоту в реактор, следя за температурой.

В первый момент в реактор 1 подают только 3—4 капли серной кислоты и ждут, пока температура не поднимется до 58—60°C. Затем устанавливают скорость подачи оксидата, при которой на 10 капель оксидата приходилось бы 2—3 капли серной кислоты и температура реакционной массы была бы равна 58—60°C.

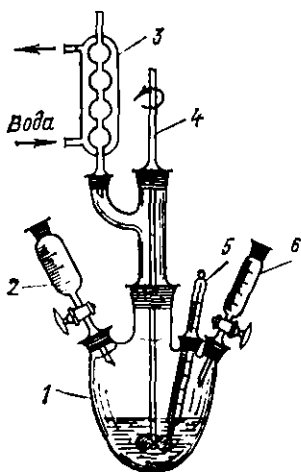


Рис. 32. Прибор для разложения гидропероксида изопропилбензола:

1 — реактор; 2, 6 — капельные воронки; 3 — холодильник; 4 — мешалка; 5 — термометр

Если температура поднимается выше 60°C, то реактор 1 охлаждают водой и уменьшают скорость подачи оксидата; если температура будет ниже 58°C, то увеличивают скорость подачи гидропероксида.

После того как прибавят весь оксидат и серную кислоту, добавляют еще 0,5 мл серной кислоты и продолжают перемешивать мешалкой 4 смесь до тех пор, пока она не охладится до 20—25°C. Затем реакционную массу сливают в предварительно взвешенную колбу Эрленмейера.

Если баланс загрузки и выгрузки сходится, то определяют процентное содержание фенола и ацетона в оксидате (см. с. 167). Если баланс загрузки и выгрузки не сходится, проверяют герметичность прибора и опыт повторяют.

Анализ продуктов окисления и разложения гидропероксида изопропилбензола

Определение содержания гидропероксида

Реактивы

Ледяная уксусная кислота с температурой застывания не ниже 14°C

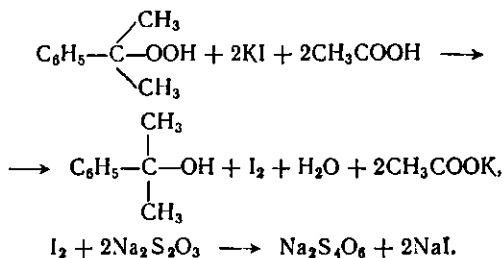
50 %-ный водный раствор иодида калия

0,1 н. водный раствор тиосульфата

0,5 %-ный водный раствор крахмала

Углекислота (из баллона)

Процентное содержание гидропероксида изопропилбензола в оксидате определяют иодометрическим методом, который основан на восстановлении гидропероксида изопропилбензола иодидом калия с выделением иода и на количественном определении последнего по расходу тиосульфата:



В колбу Эрленмейера с притертой пробкой емкостью 150—200 мл загружают навеску продуктов разложения (оксидата) (0,1—0,15 г), взвешенную на аналитических весах. Затем прибавляют 10 мл ледяной уксусной кислоты и после вытеснения воздуха 1,5-кратным объемом углекислоты обрабатывают 2,0 мл 50 %-ного водного раствора KI. Содержимое колбы перемешивают и оставляют в темном месте на 20 мин. Затем раствор разбавляют 50—60 мл дистиллированной воды и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия при энергичном

взбалтывании до тех пор, пока раствор не посветлеет. Затем к титруемому раствору прибавляют 1,0—1,5 мл раствора крахмала (титруемый раствор становится синим) и продолжают титрование до обесцвечивания раствора. Параллельно ставят холостой опыт. Содержание гидропероксида $[X, \% \text{ (масс.)}]$ определяют по формуле:

$$X = \frac{(a - b) K \cdot 0,0076 \cdot 100}{g},$$

где a — объем 0,1 н. раствора тиосульфата, пошедший на титрование пробы, мл; b — объем 0,1 н. раствора тиосульфата, пошедший на холостое титрование, мл; K — поправка на 0,1 н. раствор тиосульфата; 0,0076 — число г гидропероксида изопропилбензола, эквивалентное 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата; g — навеска оксидата, г.

Определение суммарного содержания в оксидате продуктов распада

Суммарное содержание продуктов распада в оксидате определяют по его показателю преломления. Количественный компонентный состав оксидата устанавливают методом ГЖХ.

Низкокипящие побочные продукты (CH_3OH , $\text{CH}_3\text{COSCH}_3$ и др.), образующиеся в процессе окисления, удаляются из зоны реакции потоком воздуха; в оксидате остаются только продукты, кипящие выше 120°C .

В табл. 52 приведены физико-химические свойства соединений, содержащихся в оксидате.

Из данных таблицы видно, что все указанные продукты имеют более высокие значения показателя преломления, чем исходный изопропилбензол. С увеличением продолжительности

Таблица 52. Физико-химические характеристики соединений, содержащихся в продуктах окисления изопропилбензола

Соединения	Температура кипения, $^\circ\text{C}$	Показатель преломления, n_D^{20}	Плотность, d_4^{20}	Температура плавления, $^\circ\text{C}$
Изопропилбензол	152	1,4914	0,86	—
Гидропероксид изопропилбензола	100,5 (при 1,06 кПа)	1,5245	1,062	—
Фенол	181,8	1,5425*	1,052*	40,9
Ацетофенон	202,2	1,5340	1,0235	19,7
Диметилфенилкарбинол	85,5 (при 1,33 кПа)	—	0,998	31,4—31,5
α -Метилстирол	165,4	1,5373	0,9131	—
Кумилфенол	190 (при 1,6 кПа)	—	—	73,1—73,5
Димер α -метилстирола	166—167 (при 2,0 кПа)	—	—	52

* При $40,6^\circ\text{C}$.

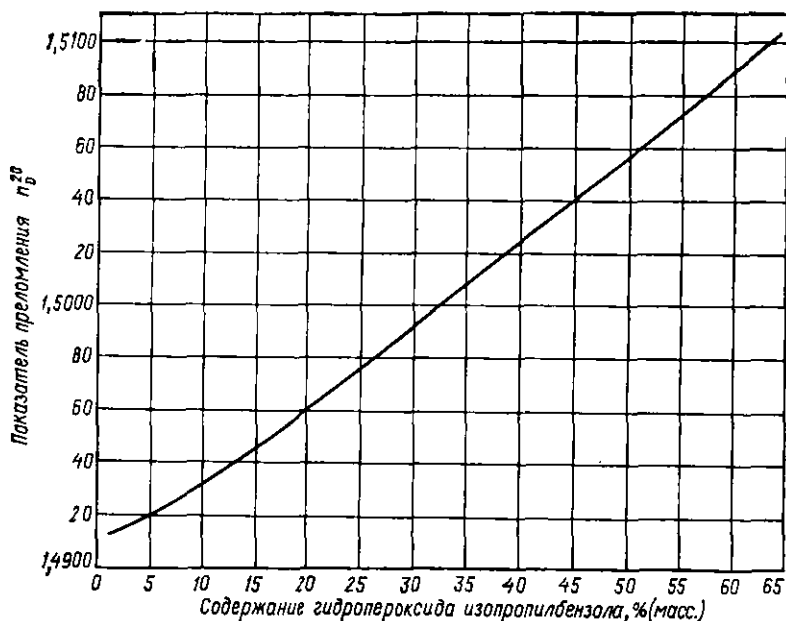


Рис. 33. Изменение показателя преломления смеси «изопропилбензол — гидропероксид» в зависимости от содержания в ней гидропероксида изопропилбензола

реакции окисления показатель преломления оксидата повышается.

Изменение значения показателя преломления лежит в основе расчета количества образующихся продуктов распада. Кроме того, необходимо знать количество образовавшегося гидропероксида, которое определяют иодометрическим методом.

Прирост значения показателя преломления окисленного продукта по сравнению с показателем преломления исходного изопропилбензола можно объяснить тем, что часть молекул изопропилбензола превращается в молекулы гидропероксида изопропилбензола, а другая часть — в другие продукты окисления, образовавшиеся в результате распада гидропероксида изопропилбензола.

Следовательно, величина прироста показателя преломления окисленного продукта может быть представлена формулой

$$\Delta n_D^{20} = \Delta n_{D_1}^{20} + \Delta n_{D_2}^{20},$$

где $\Delta n_{D_1}^{20}$ — прирост показателя преломления за счет образования гидропероксида; $\Delta n_{D_2}^{20}$ — прирост показателя преломления за счет образования продуктов распада.

$$\Delta n_{D_1}^{20} = n_{D_1}^{20} - n_{D_0}^{20},$$

где $n_{D_1}^{20}$ — показатель преломления, соответствующий содержанию гидропероксида, определенному нодометрическим методом; его находят по калибровочному графику (рис. 33); $n_{D_0}^{20}$ — показатель преломления исходного изопротилбензола.

$$\Delta n_{D_1}^{20} = n_{D_1}^{20} - n_{D_0}^{20}$$

где $n_{D_1}^{20}$ — показатель преломления оксидата.

Содержание продуктов распада в оксидате [X , % (масс.)] вычисляют по формуле:

$$X = X_1 \frac{n_{D_1}^{20} - n_{D_0}^{20}}{n_{D_1}^{20} - n_{D_0}^{20}}$$

где X_1 — содержание гидропероксида в окисленном продукте, найденное нодометрическим методом, % (масс.).

Определение компонентного состава оксидата изопротилбензола методом ГЖХ

Количественное определение содержания компонентов в продуктах окисления изопротилбензола осуществляют методом ГЖХ с применением стеклянной аналитической колонки, которая вставляется в полость испарителя. Анализируемую пробу вводят микрошприцем непосредственно на насадку колонки с целью исключения контакта с металлической поверхностью испарителя.

Так как гидропероксид изопротилбензола при температуре выше 100 °С разлагается на ацетофенон и диметилфенилкарбинол (а последний может дегидратироваться до α -метилстирола), анализ проводят при температуре колонки и испарителя не выше 120 °С на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	4×250	Расход газа-носителя, мл/мин:	
Температура, °С:			
колонки (в режиме про-	50—120	водорода	75
граммирования)			
испарителя	90±5	гелия	115—125
Скорость нагрева колонки, °С/мин	20	воздуха	400
Твердая фаза — хроматон	0,25—0,32		
Н-А-ДМС, размер частиц, мм		Объем пробы, мкл:	
Жидкая фаза, % (масс.):			
полиэтиленгликольди-	4	технического ГПИПБ	0,4
пинат			
дидецилфталат	6	реакционной массы	1,0

Для большей достоверности анализ продуктов распада проводят при 50—60 °С. После элюирования продуктов распада включают программированный нагрев колонки.

Исходную пробу перед анализом дополнительно разбавляют изопротиловым спиртом или n -гексаном в соотношении 1:1, в

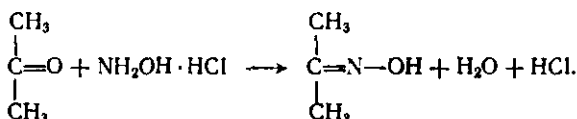
среде которых в условиях хроматографического анализа снижается каталитический распад ГПИПБ. Определение количественного содержания продуктов распада проводят методом внутренней метки (*n*-додекана), учитывая разбавление пробы.

Определение фенола и ацетона в продуктах разложения гидропероксида изопропилбензола

Реактивы

0,1 н. раствор гидроксида натрия
4 %-ный раствор солянокислого гидроксилamina
Индикатор бромфенолблау
0,1 н. раствор иода
1 н. раствор серной кислоты
0,1 н. раствор тиосульфата
Индикатор — крахмал

Метод количественного определения ацетона и фенола основан на их разделении после кислотного разложения гидропероксида изопропилбензола отгонкой ацетона из щелочного раствора и на определении в дистилляте ацетона по гидроксил-аминному методу согласно реакции



Выделившуюся HCl оттитровывают щелочью; после отгонки ацетона определяют фенол по иодометрическому методу, основанному на реакции



Избыточный иод оттитровывают раствором тиосульфата:



Прибор для отгонки ацетона показан на рис. 34.

В круглодонную колбу на 250 мл наливают 25 мл 10 %-ного раствора щелочи, помещают точную навеску (0,4—0,6 г) продуктов разложения оксидата и добавляют 100 мл дистиллированной воды.

Колбу соединяют при помощи брызгоуловителя 3 с шариковым холодильником 4 и нижний конец холодильника опускают в колбу-

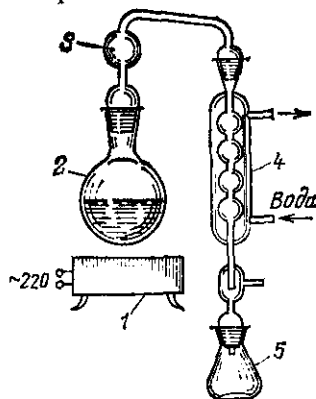


Рис. 34. Прибор для отгонки ацетона:

1 — электроплитка; 2 — круглодонная колба; 3 — брызгоуловитель; 4 — шариковый холодильник; 5 — колба-приемник

приемник 5, в которую наливают 10—15 мл воды. Нагревают колбу на электроплитке 1 и отгоняют ацетон в течение 10—15 мин после начала кипения.

По окончании отгонки ацетона от продуктов разложения брызгоуловитель и трубку холодильника смывают водой в ту же колбу-приемник и приливают туда 25 мл 4 %-ного раствора гидроксилamina, предварительно оттитрованного 0,1 н. раствором щелочи с бромфенолблау до отчетливого сине-фиолетового окрашивания.

Содержимое в приемнике оттитровывают 0,1 н. раствором едкой щелочи до сине-фиолетового окрашивания.

Содержание ацетона (X , % масс.) определяют по формуле

$$X = \frac{(a - b) K \cdot 0,0058 \cdot 100}{g},$$

где a — объем 0,1 н. раствора щелочи, пошедший на титрование анализируемой пробы, мл; b — объем 0,1 н. раствора щелочи, пошедший на титрование холостой пробы, мл; K — поправочный коэффициент на 0,1 н. раствор щелочи; 0,0058 — число г ацетона эквивалентное 1 мл 0,1 н. раствора щелочи; g — навеска, г.

Содержание фенола в остатке после отгонки ацетона определяют следующим образом. Остаток из круглодонной колбы после охлаждения количественно переносят в мерную колбу на 250 мл. Объем раствора в мерной колбе доводят водой до метки; 10 мл такого раствора помещают в колбу Эрленмейера емкостью 250 мл с пробкой и нагревают на водяной бане до 60°C. При достижении этой температуры из бюретки добавляют 0,1 н. раствор иода до появления отчетливой коричневой окраски, не исчезающей при взбалтывании в течение 1—2 мин. Затем снова нагревают колбу на водяной бане в течение 3—5 мин при температуре 60°C. При нагревании пробку необходимо иногда открывать. После охлаждения до комнатной температуры раствор подкисляют 9—10 мл 1 н. раствора серной кислоты и добавляют 50 мл дистиллированной воды. Избыток иода оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата до появления желтого окрашивания, после чего добавляют крахмал и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. Одновременно проводят холостое титрование тиосульфата в присутствии крахмала такого же количества раствора иода и серной кислоты. Содержание фенола [X , % (масс.)] определяют по формуле:

$$X = \frac{(a - b) K \cdot 0,0392 \cdot 100}{g},$$

где a — объем 0,1 н. раствора тиосульфата, пошедший на холостое титрование, мл;

b — объем 0,1 н. раствора тиосульфата, пошедший на титрование избытка иода, мл;

k — поправочный коэффициент на 0,1 н. раствор тиосульфата;

0,0392 — количество фенола, соответствующее 1 мл 0,1 н.;

g — навеска, г.

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения и результаты наблюдений.

Загружено в реактор, г:		Температура в реакторе, °C	118—120
изопропилбензола	60	Расход воздуха, мл/мин	155—160
($n_D^{20} = 1,4918$)		Получено оксидата, г	55
гидропероксидизопропилбензола	0,9		

2. Определяем количество образовавшегося гидропероксида и продуктов распада в отобранных пробах. Результаты эксперимента и вычислений записывают в табл. 53.

3. По полученным данным строят графики зависимости выходов гидропероксида изопропилбензола и продуктов распада от продолжительности реакции (рис. 35).

4. Рассчитываем выход оксидата на загруженный изопропилбензол:

$$B = \frac{55}{60} \cdot 100 = 91,6\% \text{ (масс.)}$$

5. Состав оксидата, % (масс.):

Гидропероксид изопропилбензола	15,2
Продукты распада гидропероксида изопропилбензола	4,0
Непрореагировавший изопропилбензол	80,8

6. Составляем материальный баланс процесса разложения (табл. 54).

Таблица 53. Содержание гидропероксида изопропилбензола и продуктов распада

№ пробы	Время от начала опыта, мин	Показатель преломления n_D^{20}	Масса пробы, г	Объем 0,1 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ пошедший на титрование, мл		Содержание гидропероксида, % (масс.)	Показатель преломления (по графику), n_D^{20}	Содержание продуктов распада в оксидате, % (масс.)
				пробы	холостого опыта			
1	60	1,49196	0,1568	1,8	0,6	5,8	1,4919	0,45
2	120	1,4942	0,1590	3,0	0,6	11,6	1,4940	0,77
3	180	1,4958	0,1640	3,9	0,6	15,2	1,4946	4,00

Таблица 54. Материальный баланс разложения гидропероксида изопропилбензола

Взято	г	% (масс.)	Получено	г	% (масс.)
Оксидат	55,0	100,0	Фенол	5,2	9,5
			Ацетон	3,2	5,7
			Изопропилбензол	44,4	80,8
			Продукты распада	2,2	4,0
Всего . . .	55,0	100,0	Всего . . .	55,0	100,0

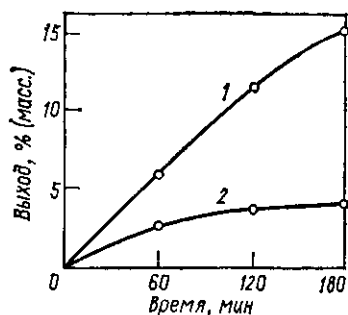


Рис. 35. Изменение выходов гидропероксида изопропилбензола (1) и продуктов распада (2) от времени реакции

7. Рассчитываем конверсию изопропилбензола:

$$K = \frac{G_1 + G_2}{1,267 \cdot G_3} \cdot 100 =$$

$$= \frac{8,4 + 2,2}{1,267 \cdot 60} \cdot 100 = 14,1\% \text{ (масс.)},$$

G_1, G_2, G_3 — количества гидропероксида изопропилбензола, продуктов распада и исходного изопропилбензола соответственно, г; 1,267 — коэффициент, учитывающий увеличение массы оксидата, за счет присоединения кислорода к молекуле изопропилбензола.

ходного изопропилбензола соответственно, г; 1,267 — коэффициент, учитывающий увеличение массы оксидата, за счет присоединения кислорода к молекуле изопропилбензола.

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗООКТИЛФЕНОЛА АЛКИЛИРОВАНИЕМ ФЕНОЛА ДИИЗОБУТИЛЕНОМ НА КАТИОНИТЕ КУ-2

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

Среди замещенных фенолов немаловажное значение имеют *трет*-бутилфенол, 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, бензолсульфокислоту, хлорид алюминия, фторид бора, алюмосиликаты и др.

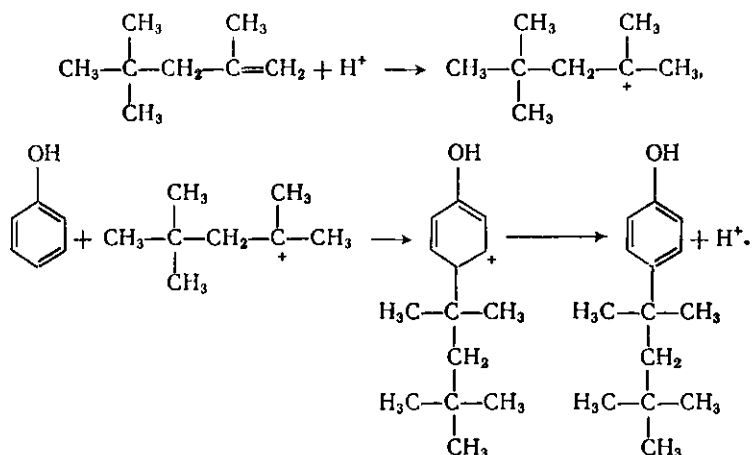
Для синтеза *трет*-бутилфенола в промышленности в качестве алкилирующего агента используют изобутиловый спирт, а в качестве катализатора серную кислоту. Для получения изооктилфенола в качестве алкилирующего агента применяют фракцию полимеров бутан-бутиленовой фракции с пределами кипения 95—125°C, а в качестве катализатора — бензолсульфокислоту. Использование кислых катализаторов при алкилировании фенолов связано с образованием кислых фенольных сточных вод, получающихся при отмывке алкилата от кислоты водой.

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 непре-

рывной 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 — проведение алкилирования фенола диизобутиленом на катионите КУ-2, составление материальных балансов алкилирования и перегонки алкилата, анализ изооктилфенола и определение его выхода.

Подготовка катионита

50 г товарного катионита помещают в делительную воронку на 200 см³, 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. 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 °С 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

$$\text{СОЕ} = \frac{100K_1 - 4bK_2}{10 \cdot g},$$

где K_1 и K_2 — поправочные коэффициенты к нормальностям гидроксида натрия и серной кислоты;

b — количество 0,1 н. 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 пропорционально влажности, чтобы в расчете на сухое вещество она составляла приблизительно 1 г.

Проведение опыта

Реактивы

Фенол, кристаллический

Диизобутилен (полимербензин, фракция 95—125 °С)

Катионит КУ-2 в водородной форме, обезвоженный

В колбу загружают 10—12 г обезвоженного КУ-2, 23,5 г (0,25 моль) кристаллического фенола и 22 г (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 остальные 17 г (0,15 моль) диизобутилена. После этого температуру реакционной смеси постепенно повышают до 135 °С, не допуская «захлебывания» обратного холодильника. При постоянном перемешивании реакция практически завершается за 2 ч, что видно по прекращению кипения диизобутилена и температуре реакционной смеси, которая поднимается выше 135 °С. После этого 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 которого в алкилате 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.

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения опыта.

Загружено, г:		Температура опыта, °C	90—135
фенола	23,5	Давление, МПа	0,101
диизобутилена	37,0	Продолжительность опыта, ч	3,5
сухого катионита	11,0	Получено алкилата, г	57,7

2. Составляем материальный баланс опыта (табл. 55).

3. Составляем материальный баланс перегонки алкилата (табл. 55а).

4. Определяем содержание гидроксильных групп в выделенном изооктилфеноле (см. с. 25).

Навеска, г	0,2180
Количество выделившегося метана, мл	25,4
Температура, °C	20
Давление, МПа	0,099

Приводим объем выделившегося метана к нормальным условиям:

$$V_0 = \frac{0,099 \cdot 25,4 \cdot 273}{293 \cdot 0,101} = 23,4 \text{ мл.}$$

$$\text{Содержание ОН} = 0,0764 \cdot \frac{23,4}{0,2180} = 8,2\% \text{ (масс.).}$$

5. Выход изооктилфенола (в % от стехиометрического) вычисляем на основании уравнения реакции. Рассчитываем, сколько изооктилфенола можно получить из 23,5 г фенола:

$$G' = \frac{23,4 \cdot 206}{94} = 51,5 \text{ г.}$$

Фактически получено 42,0 г. Определяем выход изооктилфенола:

$$B = \frac{42,0}{51,5} \cdot 100 = 81,6\% \text{ (масс.).}$$

Таблица 55. Материальный баланс алкилирования фенола диизобутиленом на катионите КУ-2

Взято	г	% (масс.)	Получено	г	% (масс.)
Фенол	23,5	38,9	Алкилат	57,7	95,4
Диизобутилен	37,0	61,1	Потери	2,8	4,6
Всего . . .	60,5	100,0	Всего . . .	60,5	100,0

Таблица 55а. Материальный баланс перегонки алкилата

Взято	г	% (масс.)	Получено	г	% (масс.)
Алкилат	57,7	100,0	Фракция до 220 °C	11,2	19,4
			Промежуточная фракция до 125 °C (1,33 кПа)	1,8	3,1
			Фракция 125—185 °C (1,33 кПа)	42,0	72,8
			Остаток	1,5	2,6
			Потери	1,2	2,1
Всего . . .	57,7	100,0	Всего . . .	57,7	100,0

СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Все синтетические моющие вещества (СМВ) являются поверхностно-активными веществами (ПАВ), но не все ПАВ обладают моющими свойствами, это зависит от химической структуры СМВ.

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).

Разнообразие назначений отвечает огромный арсенал ПАВ: анионных, неионогенных, катионных и амфолитных, выпускаемых промышленностью в количестве миллионов тонн в год.

В обычных жировых мылах активным моющим веществом являются натриевые и калиевые соли жирных кислот (стеариновой, пальмитиновой), в синтетических же моющих средствах — натриевые соли сульфокислот или сульфозэфиров с органическими радикалами C_{12} — C_{18} , а также продукты конденсации этиленоксида с различными органическими соединениями и др.

Быстрое развитие производства синтетических моющих средств и вытеснение ими жирового мыла обусловлено следующими преимуществами:

по эффективности они в 2—4 раза превосходят жировое мыло;

в отличие от жирового мыла СМС не образуют нерастворимые соли кальция и магния, а некоторые из них не реагируют с солями кальция и магния;

максимум моющей способности СМС достигается при значительно более низкой температуре, чем для жировых мыл;

СМС не гидролизуются и поэтому не создают щелочной среды, благодаря чему повышается долговечность тканей из синтетических волокон;

СМС получают на основе продуктов переработки нефти и газа;

трудовые затраты на производство 1 т синтетических средств в 14—15 раз ниже, чем на производство 1 т сырья для жирового мыла, это обуславливает значительно меньшую стоимость СМС.

Однако синтетические моющие средства имеют очень высокую обезжиривающую способность, что ограничивает их применение для изготовления туалетного мыла.

Классификация поверхностно-активных веществ. Все поверхностно-активные соединения могут быть разделены на две большие группы: ионогенные соединения, при растворении в воде диссоциирующие на ионы, и неионогенные, которые на ионы не диссоциируют.

В зависимости от того, какими ионами обусловлена поверхностная активность ионогенных веществ, — анионами или катионами, ионогенные вещества подразделяются на анионоактивные, катионоактивные и амфолитные. Амфолитные ПАВ содержат одну или несколько функциональных групп, которые в водном растворе в зависимости от условий среды приобретают характер анионного или катионного поверхностно-активного вещества. В кислом растворе амфолитные соединения проявляют свойства катионного поверхностно-активного вещества, а в щелочном — анионного. Катионные ПАВ практически не обладают моющими свойствами и применяются в основном как чрезвычайно сильные бактерицидные добавки или в композиции с анионными или неионогенными веществами. Анионные ПАВ обладают хорошими моющими свойствами. К ним относятся алкилбензолсульфонаты, алкилсульфонаты, α -олефинсульфонаты, первичные и вторичные алкилсульфаты, сульфаты алкоксилированных спиртов. К неионогенным моющим веществам относятся соединения, полученные конденсацией алкилфенолов, жирных кислот, спиртов, амидов, аминов, меркаптанов с оксидом этилена.

Для всех поверхностно-активных веществ характерна дифильная асимметричная молекула, состоящая из двух резко выраженных частей: полярной — гидрофильной, имеющей большое сродство к воде (растворимой в ней), и неполярной — гидрофобной. Молекулы ПАВ располагаются в поверхностном слое раствора так, что гидрофильная группа обращена к воде, а гидрофобная — к менее полярной фазе. Гидрофильная часть содержит в основном анионы, например кислотные остатки ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{COO}^-$), или многократно повторяющиеся звенья (полноксиэтиленовые и др.). Гидрофобная часть представляет собой в большинстве случаев длинный углеводородный радикал — жирный или жирно-ароматический, состоящий из 10—18 углеродных атомов с длиной цепи $(15-23) \cdot 10^{-8}$ см.

Если с гидрофильной группой связан небольшой радикал — метил, этил или пропил, то такое соединение нацело растворяется в воде и практически не обладает поверхностной активностью. Если же радикал достаточно велик ($\text{C}_{10} - \text{C}_{18}$), полного растворения не происходит, а образуется система, имеющая полукол-

лоидный характер, т. е. являющаяся промежуточной между истинным и коллоидным раствором.

Развитие производства тех или иных типов ПАВ в настоящее время определяется не только их специальными свойствами, но также экологическими аспектами. Специфика применения СМС такова, что сточные воды после использования этих СМС, как правило, минуя очистные сооружения, попадают в водоемы. Поэтому способность ПАВ к быстрому биохимическому разложению является одним из важнейших требований к этим соединениям. Исследование влияния строения алкилбензолсульфонатов, а затем и других классов ПАВ на степень и скорость биохимического разложения показало, что легче разлагаются ПАВ, имеющие линейное строение гидрофобной части молекулы.

В промышленности во всем мире наибольшее количество производится анионных ПАВ. Из них на первом месте по масштабам производства находятся алкилбензолсульфонаты. Основными методами получения анионных ПАВ являются:

сульфирование алкилбензолов с последующей нейтрализацией едким натром;

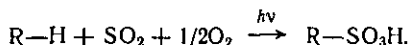
сульфоокисление или сульфохлорирование высших нормальных насыщенных углеводородов с последующей нейтрализацией;

сульфатирование первичных или вторичных спиртов серной кислотой с последующей нейтрализацией едким натром;

оксигенирование первичных спиртов с последующими сульфатированием серной кислотой и нейтрализацией едким натром. ✓

ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИЛСУЛЬФОНАТОВ СУЛЬФООКИСЛЕНИЕМ ВЫСШИХ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ

Под сульфоокислением понимают совместное действие кислорода и диоксида серы на насыщенные алифатические и алициклические углеводороды с применением ультрафиолетового (длина волны 3600—4000 см⁻⁸) облучения, озона или органических пероксидов. Реакция сульфоокисления протекает по уравнению



Натриевые соли моносulьфокислот насыщенных углеводородов от декана до эйкозана применяют в качестве моющих средств, пенообразователей, эмульгаторов, смачивателей, флотационных реагентов и т. п.

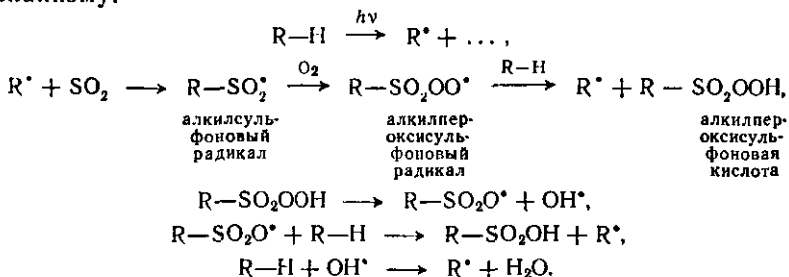
Сульфоокислению подвергают насыщенные углеводороды нормального строения; присутствие углеводородов изостроения снижает выход целевых продуктов. Содержание в сырье даже небольших количеств ненасыщенных или ароматических углеводородов почти полностью подавляет реакцию сульфоокисления, поэтому исходное сырье перед сульфоокислением должно быть полностью от них освобождено.

Насыщенные углеводороды при сульфосоокислении ведут себя не одинаково. В зависимости от этого их подразделяют на две группы.

К первой группе относятся углеводороды, которые после того как реакция сульфосоокисления была инициирована (ультрафиолетовыми лучами, озоном, пероксидами и др.) продолжают реагировать и в отсутствие инициаторов. К таким углеводородам относятся циклогексан, метилциклогексан и *n*-гептан.

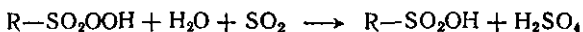
Ко второй группе относятся все высокомолекулярные углеводороды, которые во время реакции сульфосоокисления требуют непрерывного воздействия инициатора.

Реакция сульфосоокисления протекает по радикально-цепному механизму:



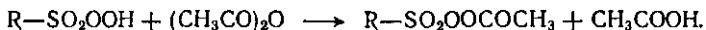
В качестве побочного продукта при сульфосоокислении образуется серная кислота.

Для непрерывного проведения реакции сульфосоокисления высокомолекулярных насыщенных углеводородов были разработаны два процесса: водно-световой и сульфосоокисление в присутствии уксусного ангидрида. Первый процесс требует непрерывного инициирования, так как в результате реакции

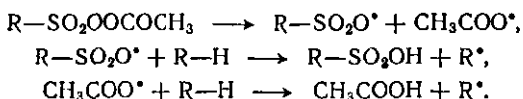


не образуется свободного углеводородного радикала и реакция прекращается.

При втором процессе в присутствии уксусного ангидрида вначале образуется смешанный ангидрид пероксисульфоновой и уксусной кислот:



Дальнейшее превращение этого ангидрида приводит к продолжению реакции без дополнительного инициирования:



Наличие свободных радикалов обеспечивает непрерывное протекание реакции.

Цель работы — получение алкилсульфоната сульфоокислением *n*-цетана, определение выхода целевого продукта на пропущенное и прореагировавшее сырье, конверсии *n*-цетана, состава получаемого технического алкилсульфоната.

Проведение опыта

Реактивы

n-Цетан

10 %-ный раствор гидроксида натрия

Безводный хлорид кальция

Этиловый спирт

Схема лабораторной установки изображена на рис. 36.

Основной частью установки является реактор 9, представляющий собой стеклянный цилиндр, нижняя часть которого снабжена краном 8 для отбора проб во время опыта и для спуска реакционной массы после его окончания; трубкой с краном 6 для ввода смеси диоксида серы и кислорода; пористой перегородкой 7 для обеспечения равномерного распределения газовой смеси.

Верхняя съемная часть реактора, присоединяемая к нему посредством шлифа, имеет два тубуса: в один вставляют термометр 12 для наблюдения за температурой во время реакции; к другому тубусу присоединяют обратный холодильник 13.

Кварцевую лампу 11, являющуюся источником света длиной волны $3600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, устанавливают на расстоянии 20 см от реактора.

Для отвода тепла реакции внутри реактора имеется змеевик 10, через который пропускают холодную воду из водопровода. Баллоны с кислородом 1 и диоксидом серы 2 посредством рези-

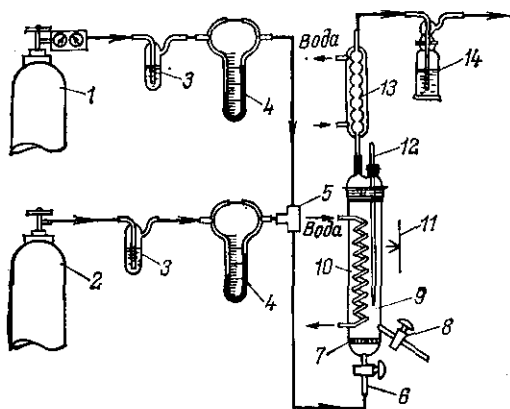


Рис. 36. Схема установки для сульфоокисления нормальных парафиновых углеводородов:

1 — баллон с кислородом; 2 — баллон с диоксидом серы; 3 — счетчик пузырьков; 4 — реометр; 5 — тройник; 6 — трубка для ввода смеси SO_2 и O_2 ; 7 — пористая перегородка; 8 — кран для отбора проб; 9 — реактор; 10 — змеевик; 11 — кварцевая лампа; 12 — термометр; 13 — обратный холодильник; 14 — склянка со щелочью

новых шлангов через счетчики пузырьков 3 газа присоединяют к реометрам 4, которые соединены через тройник 5 с трубкой 6 для ввода смеси SO_2 и O_2 .

Непрореагировавшие газы проходят склянку 14, где диоксид серы полностью поглощается водным раствором щелочи; оставшийся кислород сбрасывают в атмосферу.

Перед началом опыта необходимо определить показатель преломления *n*-цетана.

Опыт начинают с подачи кислорода в реактор. Проверяют редуктор на кислородном баллоне, вентиль подачи кислорода к прибору должен быть закрыт. Открывают вентиль на самом баллоне и проверяют давление в баллоне по манометру, затем осторожно открывают вентиль на линии подачи кислорода к прибору и устанавливают расход кислорода по реометру 0,25 л/мин.

В обратный холодильник и змеевик реактора пускают воду. Вынимают термометр 12, в открытый тубус вставляют воронку и, не прекращая подачи кислорода, наливают через нее в реактор 9 113 г (0,5 моль) *n*-цетана, после этого воронку вынимают и снова вставляют термометр.

Устанавливают скорость подачи диоксида серы 0,5 л/мин (соотношение между расходами кислорода и диоксида серы должно быть 1:2). Как только будут установлены расходы кислорода и диоксида серы, включают кварцевую лампу 11. Если в процессе реакции по каким-либо причинам пришлось выключить кварцевую лампу, то ее можно вновь включить только после ее полного охлаждения, в противном случае лампа выходит из строя.

Продолжительность реакции сульфюокисления *n*-цетана 3 ч, температура реакции 20—25°C (достигается регулированием подачи воды в змеевик). Через 3 ч лампу выключают и прекращают подачу сначала диоксида серы, а затем кислорода, закрыв соответствующие вентили на баллонах. По окончании подачи кислорода закрывают кран на линии ввода газов в реактор и сливают продукты реакции в склянку, вынув термометр из верхнего тубуса реактора.

После нейтрализации продукты реакции переносят в делительную воронку и отделяют нижний водный слой, в котором содержится натриевая соль цетилсульфоновой кислоты (натрий-цетилсульфонат). Углеводородный слой промывают небольшим количеством воды, после чего отделяют водный слой и присоединяют его к первой порции водного слоя, а углеводородный слой сушат и определяют количество непрореагировавшего *n*-цетана (в г). Водный раствор натрийцетилсульфоната с примесью сульфата натрия переносят в фарфоровую чашку и упаривают до кашеобразной массы. После охлаждения в чашке остается твердый осадок, представляющий собой технический цетилсульфонат натрия, содержащий примесь сульфата натрия. При правильном проведении реакции сульфюокисления получается белый кристаллический осадок. Если же продукт загрязнен, то для получения

чистого цетилсульфоната натрия производят перекристаллизацию полученного осадка из горячего этилового спирта.

Для увеличения выхода цетилсульфоновой кислоты можно проводить реакцию сульфоокисления в лабораторных условиях в присутствии 50—70 %-ного метилового спирта, для чего берут 50 мл *n*-цетана и 70 мл метилового спирта. Условия введения процесса и обработка продуктов реакции такие же.

Полученный цетилсульфонат натрия анализируют на содержание активного вещества, влаги и наполнителя — сульфата натрия (методика определения дана на с. 190).

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения и результаты опыта.

Загружено <i>n</i> -цетана, г	113	Продолжительность опыта, ч	3
Расход, л/мин:		Получено, г:	
диоксида серы	0,5	технического цетилсульфоната натрия	36,0
кислорода	0,25	непрореагировавшего <i>n</i> -цетана	89,9
Температура в реакторе, °C	18—20		

2. Определяем количество прореагировавшего *n*-цетана:

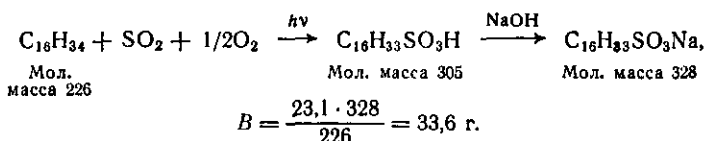
$$G_1 = 113 - 89,9 = 23,1 \text{ г.}$$

3. Рассчитываем конверсию *n*-цетана:

$$K = \frac{G_1 \cdot 100}{G_0} = \frac{23,1}{113} \cdot 100 = 20,4\% \text{ (масс.)},$$

где G_0 и G_1 — количество исходного и прореагировавшего *n*-цетана соответственно.

4. По уравнению реакции определяем стехиометрический выход цетилсульфоната натрия, соответствующий количеству прореагировавшего *n*-цетана:



5. Вычисляем выход технического цетилсульфоната натрия в расчете на исходный B' , прореагировавший C цетан, в % от стехиометрического B'' :

$$B' = \frac{G_2}{G_0} = \frac{36}{113} \cdot 100 = 31,8\% \text{ (масс.)},$$

$$C = \frac{G_2}{G_1} = \frac{36}{113 - 89,9} \cdot 100 = 155,5\% \text{ (масс.)},$$

$$B'' = \frac{G_2}{G_T} = \frac{36}{33,6} \cdot 100 = 107\% \text{ (масс.)}.$$

где G_2 и G_T — количество полученного цетилсульфоната натрия за опыт и теоретически возможного по реакции соответственно, г.

6. Определяем количество образовавшегося сульфата натрия:

$$G_3 = G_2 - G_T = 36 - 33,6 = 2,4 \text{ г.}$$

7. Рассчитываем содержание цетилсульфоната натрия X_1 и сульфата натрия X_2 в полученном цетилсульфонате натрия:

$$X_1 = \frac{G_1}{G_2} = \frac{33,6}{36} \cdot 100 = 93,4\% \text{ (масс.)},$$

$$X_2 = \frac{G_3}{G_2} = \frac{2,4}{36} \cdot 100 = 6,6\% \text{ (масс.)}.$$

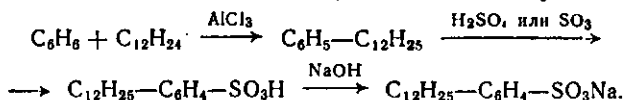
Более точно состав цетилсульфоната натрия определяют анализом (см. с. 190).

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФОНОЛА ИЗ *n*-ДОДЕЦИЛБЕНЗОЛА

Алкилбензолсульфонаты являются наиболее распространенными синтетическими моющими средствами. Алкилбензолсульфонаты с разветвленной углеводородной цепочкой растворяются в воде лучше, чем алкилбензолсульфонаты с прямой цепочкой, но их моющие свойства хуже, а способность к биохимическому разложению ниже. При перемещении бензольного кольца к центру алкильной цепи моющее действие уменьшается, а растворимость в воде увеличивается. Такие соединения дают хорошую пену. Максимум моющего действия наблюдается при присоединении бензола к третьему атому углерода алкильной цепи.

В СССР алкилбензолсульфонаты натрия получают на основе: α -олефинов нормального строения (сульфонол НП-3); хлоралканов керосиновой фракции (хлорный сульфонол); тетрамеров пропилена (сульфонол НП-1).

Процесс получения алкилбензолсульфонатов состоит из следующих трех стадий: получение алкилбензола алкилированием бензола соответствующими алкилирующими агентами; сульфирование алкилбензола; нейтрализация полученных сульфокислот с последующей сушкой пасты сульфонола. Схема реакций:



Сырьем для алкилирования бензола служат α -олефины нормального строения, получаемые термическим крекингом тугоплавких парафинов ($t_{\text{пл}} > 56^\circ\text{C}$), олигомеризацией этилена в присутствии металлорганических катализаторов и каталитическим дегидрированием насыщенных высших углеводородов. Фракция $180-240^\circ\text{C}$, выделяемая из продуктов термического крекинга и применяемая для алкилирования, в среднем содержит около 75—83 % (масс.) α -олефинов $\text{C}_{10}-\text{C}_{14}$ нормального строения и примеси: 8—14 % парафинов, $\approx 1\%$ сопряженных диенов, 2—7 % несопряженных диенов, 1,5—2,5 % циклических углеводородов.

Алкилирование бензола алкилирующими агентами осуществляют в присутствии хлорида алюминия, подаваемого в реакцию в виде каталитического комплекса. Технологическое оформление процесса получения высших алкилбензолов практически не

отличается от такового при получении изопропилбензола. Алкилирование бензола α -олефинами (фракция 180—240 °C) в присутствии хлоралюминиевого комплекса (хлорид алюминия, полиалкилбензолы и хлороводород) проводят при мольном соотношении бензол: α -олефины, равном 7,5:1, температуре 45—50 °C, атмосферном давлении и времени контакта 45—50 мин.

Выход целевой фракции алкилата (280—340 °C) составляет в расчете на исходные олефины 87—90 % (масс.), на алкилат 62 % (масс.). Характеристика целевой фракции алкилата следующая:

Показатель преломления n_D^{20}	1,4842
Плотность d_4^{20}	0,857
Молекулярная масса	246
Бромное число, г Br ₂ /100 г	0,1

Для сульфирования алкилбензолов используют серную кислоту, олеум или триоксид серы. Реакция сульфирования серной кислотой протекает с выделением значительного количества тепла (146 кДж/моль) и относится к типичным реакциям электрофильного замещения в ароматическое ядро. Реакция тормозится водой, содержащейся в исходной кислоте и образующейся при сульфировании. Обычно реакцию проводят при 80—100 °C. При сульфировании олеумом на первой стадии реагирует избыточный триоксид серы, на второй — серная кислота, суммарный тепловой эффект реакции 180 кДж/моль. При сульфировании свободным триоксидом серы тепловой эффект составляет около 217 кДж/моль, поэтому обычно реакцию проводят в растворе жидкого диоксида серы, который испаряясь снижает температуру реакции. Сульфирование олеумом и триоксидом серы проводят при температуре от —10 до 40—60 °C.

Нейтрализацию алкилбензолсульфокислот осуществляют концентрированным раствором щелочи при температуре 55—60 °C и перемешивании.

Цель работы — получение додецилбензолсульфоната натрия сульфированием додецилбензола с последующей нейтрализацией образовавшейся додецилбензолсульфоновой кислоты, определение выхода додецилбензолсульфоната натрия и сульфата натрия (или компонентного состава см. с. 190).

Проведение опыта

Реактивы

Фракция алкилбензолов 280—340 °C

Олеум, содержание SO₃ 20 %

35 %-ный водный раствор гидроксида натрия

Сульфирование

В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, механической мешалкой и термометром, загружают 30 г алкилбензола и включают мешалку.

Таблица 56. Форма записи результатов

Время от начала опыта, ч	Температура в реакторе, °C	Объем олеума в воронке, мл	Полнота сульфирования
0			
0,5			
1,0			
1,5			

Колбу помещают в ледяную баню и, охладив до 7—10°C, подают в нее из капельной воронки олеум в количестве 1,25—1,4 масс. ч. на 1 масс. ч. продукта (≈ 40 г). Олеум подают с такой скоростью, чтобы температура в колбе не поднималась выше 20°C. Окончив подачу олеума, продукт дополнительно перемешивают 1 ч при температуре 20°C.

Чтобы проверить полноту сульфирования, часть сульфомассы помещают в пробирку и растворяют в воде. Если раствор мутнеет, то перемешивание продолжают еще 0,5 ч, после чего снова берут пробу на полноту сульфирования. Во время опыта ведут наблюдение за системой. Форма записи результатов приведена в табл. 56.

Когда сульфирование закончено, приступают к следующей стадии синтеза — нейтрализации, предварительно разбавив сульфомассу водой в той же колбе, не прекращая охлаждения и перемешивания.

Нейтрализация

Сульфомассу разбавляют водой при охлаждении и перемешивании постепенно, чтобы температура не поднималась выше 60°C. При этом сульфомасса расслаивается — внизу собирается разбавленная серная кислота. Для того чтобы расслоение произошло, разбавление ведут так, чтобы концентрация серной кислоты в нижнем слое была 70—80 % (обычно отбирают пипеткой 3—4 мл нижнего кислотного слоя и определяют содержание кислоты). Вместо воды можно добавлять лед. После разбавления мешалку останавливают, кислотный слой отделяют, а сульфомассу нейтрализуют 35 %-ным водным раствором NaOH при энергичном перемешивании и охлаждении, не допуская повышения температуры выше 50°C (повышение температуры ухудшает цвет пасты сульфонола).

После удаления кислотного слоя реакционная смесь охлаждается быстрее. Реакционная смесь при нейтрализации постепенно светлеет и изменяет свой цвет до светло-желтого или белого. В конце нейтрализации паста сульфонола становится густой и мешалкой не перемешивается. Массу выливают в стакан или фарфоровую чашку и заканчивают нейтрализацию при перемешивании стеклянной палочкой, доводя продукт до нейтральной или слабощелочной реакции ($\text{pH} \approx 7,0\text{—}7,5$).

Форма записи результатов приведена в табл. 57.

Таблица 57. Форма записи результатов

Время от начала нейтрализа- ции, ч	Температура, °С	Объем воды на разбавле- ние, мл	Концентрация серной кислоты в нижнем слое, % (масс.)	Объем щелочи на нейтрализа- цию, мл	pH
0					
0,5					
1,0					
1,5					

После нейтрализации пасту сульфонола сушат.

Сушка пасты сульфонола

Доведенный до нейтральной или слабощелочной реакции сульфонол сушат при 80—90 °С в вакуумном сушильном шкафу при остаточном давлении 0,026—0,052 МПа (200—400 мм рт. ст.).

Пасту кладут тонким слоем. Высушенный продукт измельчают в ступке до порошкообразного состояния. При отсутствии вакуумного шкафа пасту несколько дней сушат в обычном шкафу, затем взвешивают и анализируют.

Анализ продуктов является самостоятельной работой, но приближенно рассчитать выход сульфонола можно, предположив, что продукт после сушки представляет собой 100 %-ный сульфонол. Если нейтрализацию проводят без отделения серной кислоты, то надо рассчитать и количество образовавшегося сульфата натрия — на образование его идет избыток серной кислоты по сравнению со стехиометрическим количеством для сульфирования алкилбензолов.

Уточненный выход и состав сульфонола определяют анализом (см. с. 190).

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРВИЧНОГО АЛКИЛСУЛЬФАТА ИЗ *n*-ДОДЕЦИЛОВОГО СПИРТА

Первичные алкилсульфаты получают сульфатированием первичных высших жирных спиртов, вторичные алкилсульфаты — взаимодействием серной кислоты с α -олефинами или сульфатированием вторичных высших спиртов с последующей нейтрализацией образовавшихся сульфозэфиров едким натром.

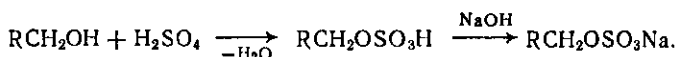
В последние годы наблюдается резкое увеличение производства алкилсульфатов, что объясняется их хорошими моющими свойствами, практически не уступающими аналогичным свойствам алкилбензолсульфонатов, и лучшей способностью к биохимическому разложению по сравнению даже с линейными алкилбензолсульфонатами (ЛАС).

Первичные алкилсульфаты с прямой углеводородной цепью, начиная с *n*-додецилсульфата C_{12} , обладают моющими свойствами. Моющая способность увеличивается с удлинением углеводородной цепи. Лучшими моющими свойствами обладают алкилсульфаты C_{14} — C_{17} . Алкилсульфаты C_{18} и выше относительно мало растворимы в воде при комнатной температуре, кроме того, они образуют мало растворимые соли с ионами кальция, содержащимися в жесткой воде.

Моющая способность алкилсульфатов зависит также и от положения гидрофильной группы. Лучшими моющими свойствами обладают алкилсульфаты, у которых гидрофильная группа находится у первого атома С в углеродной цепи.

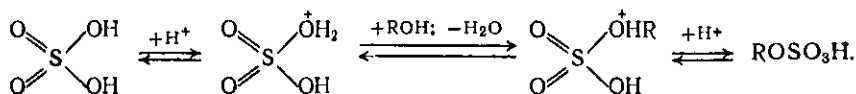
Сырьем для производства алкилсульфатов служат высшие жирные спирты (первичные или вторичные) и α -олефины C_{12} — C_{18} .

Получение первичных алкилсульфатов из первичных жирных спиртов основано на этерификации спиртов серной кислотой — сульфатировании. Образовавшийся сульфозфир жирного спирта затем подвергают нейтрализации водным раствором едкого натра с получением первичного алкилсульфата:



В качестве сульфатирующих агентов применяют: концентрированную серную кислоту, хлорсульфоновую кислоту, триоксид серы, сульфаминовую кислоту и *N*-сульфомочевину.

Реакция сульфатирования спиртов серной кислотой является обратимой и экзотермичной. Для повышения равновесной степени конверсии спирта применяют концентрированную кислоту (98—100 %) в избытке по отношению к спирту (1,8—2,0); при этих условиях выход первичных алкилсульфатов составляет 80—90 % (масс.). Реакция протекает по бимолекулярному механизму. Медленной стадией является атака протонированной кислоты молекулой спирта:



Реакция тормозится образующейся водой.

При сульфатировании протекают побочные реакции: дегидратация спиртов с образованием олефинов, образование альдегидов и кетонов в результате окисления спиртов. Для подавления побочных реакций сульфатирование проводят при температуре 20—40 °С. Образовавшуюся сульфомассу нейтрализуют водным раствором гидроксида натрия при 50 °С.

Цель работы — получение первичного алкилсульфата, составление материального баланса опыта, выделение и анализ алкилсульфата.

Проведение опыта

Реактивы

n-Додециловый спирт $C_{12}H_{25}OH$ (или миристиновый $C_{14}H_{29}OH$)

Серная кислота концентрированная ($d_4^{20} = 1,836$)

Гидроксид натрия 20 %-ный водный раствор

Изопропиловый спирт

Петролейный эфир (или легкий бензин)

Сульфатирование спирта проводят на установке, схема которой приведена на рис. 37. Она состоит из реактора 1, обратного холодильника 2, мешалки 3, электромотора 4, капельной воронки 6, проточной водяной бани 7 и автотрансформатора 8.

Перед началом работы проверяют правильность сборки и надежность соединения всех частей установки, а также работу мешалки.

В реактор 1 загружают 25 мл концентрированной серной кислоты, включают воду в обратный холодильник и проточную баню. Включают мешалку и при энергичном перемешивании из капельной воронки по каплям подают 46,5 г (0,25 моль) *n*-додецилового спирта с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы была не выше 60°C. После окончания добавления спирта реакционную массу перемешивают еще 20 мин, затем выключают мешалку и переливают сульфомассу в ту же капельную воронку.

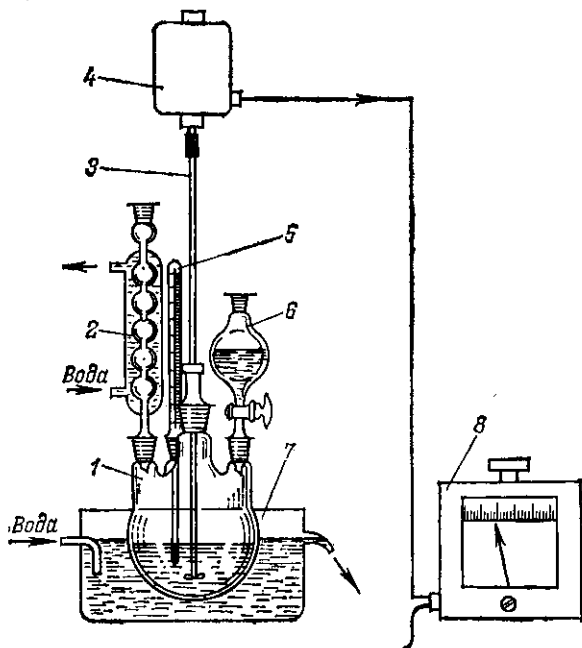


Рис. 37. Установка для сульфатирования:

1 — реактор; 2 — обратный холодильник; 3 — мешалка; 4 — электромотор; 5 — термометр; 6 — капельная воронка; 7 — проточная водяная баня; 8 — автотрансформатор

Нейтрализацию полученной сульфомассы осуществляют в этом же приборе. В реактор наливают 100 мл 20 %-ного водного раствора гидроксида натрия, включают мешалку и при энергичном перемешивании добавляют к нему из капельной воронки сульфомассу с такой скоростью, чтобы в реакторе поддерживалась температура не выше 50 °С. По окончании добавления сульфомассы продукты реакции перемешивают еще 20—30 мин, охлаждают до комнатной температуры и переливают в делительную воронку, куда добавляют 80—100 мл изопропилового спирта, встряхивают и дают отстояться. При этом реакционная масса расслаивается на два слоя. Верхний слой (спиртовой раствор алкилсульфата) отделяют от нижнего (водного раствора сульфата натрия).

Водный раствор сульфата натрия обрабатывают 50 мл изопропилового спирта для полной экстракции алкилсульфата. Спиртовые растворы алкилсульфата объединяют, переливают в делительную воронку, разбавляют 100 мл воды, добавляют 40 мл петролейного эфира (или легкого бензина), встряхивают и дают отстояться.

Водно-спиртовой раствор алкилсульфата (нижний слой) выливают в колбу Кляйзена и в вакууме, создаваемом водоструйным насосом, отгоняют спирт и остатки петролейного эфира (или легкого бензина). Затем остаток переносят в предварительно взвешенную на технических весах фарфоровую чашку и при периодическом перемешивании стеклянной палочкой упаривают на кипящей водяной бане до образования густой пасты и определяют массу полученного алкилсульфата. Верхний слой (раствор исходного спирта в петролейном эфире и образовавшихся олефинов) переливают в колбу Кляйзена и отгоняют петролейный эфир и остатки воды. Определяют массу остатка и анализируют его на содержание олефина (см. с. 20), а также определяют гидроксильное число и по нему количество непрореагировавшего спирта (см. с. 23).

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия опыта и результаты наблюдений.

Взято в реакцию:		Выделено из реакционной	
спирта, г	39,5	массы, г:	
концентрированной	25 (45,9)	спирта	5,1
H ₂ SO ₄ , мл (г)		олефина	2,3
Молярное соотношение	1,86 : 1	Количество полученной па-	40,8
H ₂ SO ₄ : спирт		сты алкилсульфата, г	

2. Рассчитываем количество спирта, пошедшее:

а) на образование алкилсульфата $G'_{\text{сп}}$

$$G'_{\text{сп}} = \frac{M_{\text{сп}} G_1}{M_{\text{ас}}} = \frac{162 \cdot 40,8}{248} = 26,7 \text{ г},$$

где $M_{\text{сп}}$ — молекулярная масса *n*-додецилового спирта; G_1 — количество полученной пасты алкилсульфата, г; $M_{\text{ас}}$ — молекулярная масса додецилсульфата натрия.

б) на образование олефинов $G''_{\text{сп}}$

$$G''_{\text{сп}} = \frac{M_{\text{сп}} G_{\text{ол}}}{M_{\text{ол}}} = \frac{162 \cdot 2,3}{144} = 2,6 \text{ г},$$

где $G_{\text{ол}}$ и $M_{\text{ол}}$ — количество выделенного олефина (в г) и его молекулярная масса соответственно.

3. Вычисляем потери спирта:

$$Y_{\text{сп}} = G_{\text{сп}} - G'_{\text{сп}} - G''_{\text{сп}} - G'''_{\text{сп}} = 39,5 - 26,7 - 2,6 - 5,1 = 5,1 \text{ г},$$

где $G'''_{\text{сп}}$ — количество непрореагировавшего спирта, г.

4. Рассчитываем конверсию спирта:

$$K_{\text{сп}} = \frac{G_{\text{сп}}^{\text{прореаг}}}{G_{\text{сп}}} \cdot 100 = \frac{G'_{\text{сп}} + G''_{\text{сп}}}{G_{\text{сп}}} \cdot 100 = \frac{26,7 + 2,6}{39,5} \cdot 100 = 74,1\% \text{ (масс.)}.$$

5. Рассчитываем количество прореагировавшей H_2SO_4 :

$$G'_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{G_1 M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{ac}}} = \frac{40,8 \cdot 98}{248} = 16,1 \text{ г}.$$

6. Определяем потери H_2SO_4 :

$$Y_{\text{H}_2\text{SO}_4} = G_{\text{H}_2\text{SO}_4} - G'_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 45,9 - 16,1 = 29,8 \text{ г}.$$

7. Вычисляем количество гидроксида натрия, пошедшего на образование алкилсульфата:

$$G'_{\text{NaOH}} = \frac{G'_{\text{сп}} M_{\text{NaOH}}}{M_{\text{сп}}} = \frac{26,7 \cdot 40}{162} = 6,6 \text{ г}.$$

8. Определяем потери щелочи:

$$Y_{\text{NaOH}} = G_{\text{NaOH}} - G'_{\text{NaOH}} = 20 - 6,6 = 13,4 \text{ г}.$$

9. Рассчитываем количество выделившейся воды:

а) при сульфатировании спирта

$$G'_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{G'_{\text{сп}} M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{сп}}} = \frac{26,7 \cdot 18}{162} = 2,96 \text{ г},$$

б) при образовании олефина ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}$)

$$G''_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{G''_{\text{сп}} M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{сп}}} = \frac{2,6 \cdot 18}{162} = 2,96 \text{ г}.$$

в) при нейтрализации алкилсульфокислоты

$$G'''_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{G_1 M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{ac}}} = \frac{40,8 \cdot 18}{248} = 2,96 \text{ г},$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = G'_{\text{H}_2\text{O}} + G''_{\text{H}_2\text{O}} + G'''_{\text{H}_2\text{O}} = 2,96 + 2,96 + 2,96 = 8,9 \text{ г}.$$

10. Составляем материальный баланс опыта (табл. 58).

11. Рассчитываем выход пасты алкилсульфата:

а) на пропущенный спирт

$$B = \frac{G_1}{G_{\text{сп}}} \cdot 100 = \frac{40,8}{39,5} \cdot 100 = 103,3\% \text{ (масс.)},$$

Таблица 58. Материальный баланс опыта

Взято	г	% (масс.)	Получено	г	% (масс.)
Додециловый спирт	39,5	37,5	Алкилсульфат натрия	40,8	38,7
Серная кислота	45,9	43,5	Додецилен	2,3	2,2
Едкий натр	20,0	19,0	Непрореагировавший спирт	5,1	4,8
			Вода	8,9	8,6
			Потери	48,3	45,7
			в том числе		
			спирта	5,1	4,8
			кислоты	29,8	28,2
			едкого натра	13,4	12,7
Всего . . .	105,4	100,0	Всего . . .	105,4	100,0

б) от стехиометрического

$$C = \frac{G_1/M_{\text{сп}}}{(G'_{\text{сп}} + G''_{\text{сп}})/M_{\text{ас}}} \cdot 100 = \frac{40,8/162}{(26,7 + 2,6)/248} 100 = 91,0\% \text{ (масс.)}.$$

Выход алкилсульфата натрия больше 100 % указывает на содержание в нем сульфата натрия, образовавшегося в результате взаимодействия серной кислоты с едким натром.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ

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

Синтетическое моющее средство — сульфонол представляет собой смесь натриевых солей алкилбензолсульфокислот, сульфата натрия, несulfированных органических соединений и влаги.

Товарный сульфонол выпускают в виде порошка от белого до желтого цвета с $\text{pH} \approx 7-8$, 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 (мытья посуды, танкеров, обезжиривания металлов и т. д.).

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

Цель работы — проведение анализа синтезированных синтетических моющих веществ (сульфонола, алкилсульфоната и алкилсульфата натрия), определение содержания компонентов.

Проведение опыта

Реактивы

Бензол

Этиловый спирт

Петролейный эфир

Универсальный индикатор

Определение содержания воды

Для определения содержания воды применяют аппарат для количественного определения воды в нефтяных продуктах.

Навеску моющего вещества около 10 г помещают в сухую предварительно взвешенную колбу прибора и взвешивают колбу с навеской с точностью до 0,01 г. Наливают в колбу 100 мл бензола и присоединяют ее к отводной трубке приемника-ловушки, к которой присоединен сухой 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 $\{X_1, (\% \text{ масс.})\}$ определяют по формуле

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

где V — объем воды в приемнике-ловушке, мл; g — навеска моющего вещества, г.

Определение несulfулируемых соединений

Навеску вещества (2—3 г) помещают в предварительно взвешенную коническую 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 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 два раза с кипячением по 5 мин. Затем остаток в колбе промывают 30 мл горячего этилового спирта и сливают через этот же фильтр. Остаток дважды промывают 30 мл петролейного эфира. Спиртовый 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 круглодонную колбу емкостью 250 мл через бумажный фильтр, в который помещают 5 г измельченного безводного сульфата натрия. Фильтр промывают петролевым эфиром, который сливают в ту же колбу. Петролевым эфиром отгоняют на водяной бане, а колбу с остатком переносят в водяную баню, нагретую до температуры 50 °С, сушат 20 мин при остаточном давлении 0,0013 МПа (10 мм рт. ст.) и взвешивают на аналитических весах. Содержание несulfурированных соединений $[X_2, \% (\text{масс.})]$ определяют по формуле:

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

где a — количество остатка, 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 петролевым эфиром.

Затем фильтр с остатком высушивают в термостате при 105 °С до постоянной массы.

Содержание нерастворимого в спирте остатка $[X'_3, \% (\text{масс.})]$ рассчитывают по формуле:

$$X'_3 = b \cdot 100/g,$$

где b — количество остатка, г; g — навеска вещества, г.

0,5—1,0 г остатка, доведенного в термостате до постоянной массы, помещают в прокаленный тигель и прокаливают в муфелье при 550—600 °С до постоянной массы.

Содержание остатка в тигле после прокаливания $[X''_3, \% (\text{масс.})]$ определяют по формуле

$$X''_3 = c \cdot 100/g,$$

где c — количество остатка после прокаливания, г; g — взятая на прокаливание навеска, г.

Содержание сульфата натрия $[X_3, \% (\text{масс.})]$ в анализируемой пробе определяют по формуле:

$$X_3 = X'_3 X''_3 / 100.$$

Определение содержания активного вещества

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

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

Определение pH сульфанола

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 ($\text{pH} \approx 8$) раствор должен быть зеленым.

Определение пенообразования, устойчивости пены и смачивающего действия

1. В мерный цилиндр на 1000 см³ с притертой пробкой наливают 100 мл дистиллированной воды и добавляют активное 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.

2. 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

1. Сульфанола после сушки получено 48 г.

2. Определяем содержание воды:

Навеска вещества, г	10
Объем воды в ловушке, мл	0,4

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

3. Определяем содержание несulfурируемых соединений:

Навеска вещества, г	2,5
Остаток в колбе, г	0,10

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

4. Определяем содержание сульфата натрия:

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

5. Рассчитываем содержание активного вещества:

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

Данные по составу сульфанола записываем в табл. 59.

6. Рассчитываем выход активного вещества в % от стехиометрического на взятый алкилбензол.

Согласно схеме реакции



из 30 г алкилбензола (принимая, что алкилбензол состоит из *n*-додецилбензола с молекулярной массой 236) можно получить $30 \cdot 348/236 = 44,2$ г суль-

Таблица 59. Состав сульфанола

Компонент	Содержание		Компонент	Содержание	
	г	% (масс.)		г	% (масс.)
Активное вещество	42,72	89	Вода	1,92	4
Несульфлируемые	1,92	4	Сульфат натрия	1,44	3
Всего				48,00	100

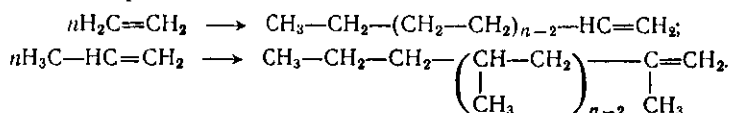
фонола. Получено практически 42,72 г, что составляет $42,72 \cdot 100 / 44,2 = 96,6\%$ (масс.).

ГЛАВА 6

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПОЛИЭТИЛЕН

Полиолефины — высокомолекулярные углеводороды алифатического ряда, получаемые полимеризацией этилена, пропилена и других α -олефинов:



Этилен и пропилен являются основным видом сырья для производства полиолефинов. Технические образцы полиолефинов имеют молекулярную массу 15 000—700 000 и содержат одну двойную связь на 1000—10 000 атомов углерода. В связи с низким содержанием двойных связей эти соединения имеют свойства насыщенных соединений и обладают высокими показателями механических свойств.

Помимо этилена и пропилена для получения полиолефинов используют также бутен-1, α -пентены, 3-метилбутен-1, гексен-1, октен-1 и др.

Удачное сочетание в полиолефинах механической прочности, химической стойкости, хороших диэлектрических показателей, низкой газо- и влагонепроницаемости, а также легкость переработки в изделия всеми известными способами, низкая стоимость и доступность сырья позволили полиолефинам занять первое место в мире по валовому выпуску пластмасс.

В настоящее время в промышленности производят следующие виды полиолефинов:

1. Полиэтилен низкой плотности (получаемый при высоких давлениях) и высокой плотности (получаемый при низком и среднем давлении).

2. Полипропилен, получаемый в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов.

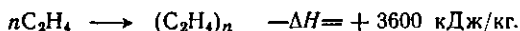
3. Другие полиолефины — полибутен, полипентен, полигексен и др., получаемые в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов.

4. Сополимеры этилена с пропиленом, получаемые в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов.

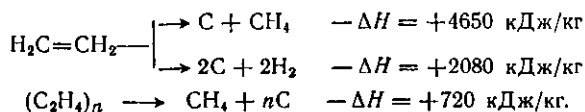
5. Сополимеры пропилена с бутеном-1 и ряд других сополимеров.

Кроме того, существует производство полиизобутена — высокомолекулярного каучукоподобного полимера изобутена, который получают при низких температурах ($-70 \dots -100^\circ\text{C}$) в присутствии фторида бора и хлорида алюминия как катализаторов. Полиэтилен применяют в качестве электроизоляционного материала, а также для изготовления изделий различного назначения: труб, пленок, тары и др. Наибольшее распространение в промышленности получило производство полиэтилена высокого давления (полиэтилен низкой плотности). Для получения полиолефинов применяют олефины высокой чистоты.

Полиэтилен низкой плотности (высокого давления). Полимеризация этилена под высоким давлением протекает по радикально-цепному механизму. Инициатором реакции является кислород, но применяют и пероксиды. Реакция сопровождается выделением большого количества тепла:



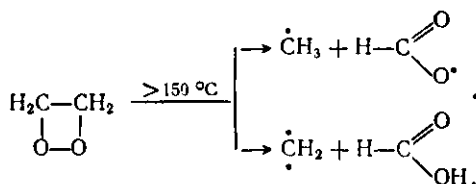
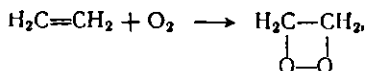
В связи с большим тепловым эффектом и высокой скоростью протекания реакции при плохом отводе тепла может произойти разогрев реагирующего вещества, что приведет к разложению этилена с выделением дополнительного количества тепла. Это, в свою очередь, может привести к последующему разложению полиэтилена:



Поэтому контроль за температурой процесса полимеризации под высоким давлением и отводом тепла составляет одну из главных задач.

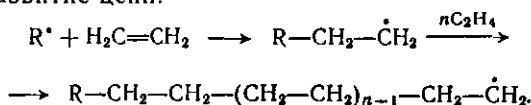
Иницирование реакции полимеризации этилена происходит под влиянием свободных радикалов, образующихся при распаде пероксидов, которые, в свою очередь, получают из этилена и

кислорода:



Если пероксиды образуются сравнительно легко, то для их распада требуется температура выше 150°C, поэтому полимеризацию этилена ведут при температуре 200—270°C.

Образующийся радикал, присоединяясь к молекуле этилена, вызывает развитие цепи:



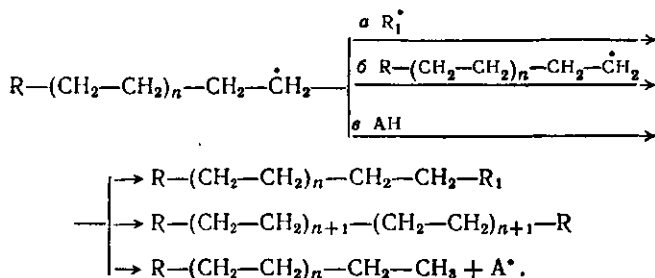
Для обеспечения роста цепи макрорадикала необходимо наличие высокой концентрации этилена, что обуславливает применение высокого давления 150—400 МПа.

В некоторый момент времени от начала реакции рост макро-радикала прекращается вследствие обрыва или передачи цепи. Орыв цепи может произойти за счет:

а) рекомбинации макрорадикала с низкомолекулярным радикалом ($R_1^{\cdot}$);

б) рекомбинации макрорадикалов между собой;

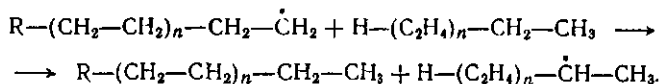
в) реакции макрорадикала с примесями (АН), молекулы которых могут реагировать, насыщая макрорадикал и образуя стабильные радикалы, которые далее не будут инициировать полимеризацию.



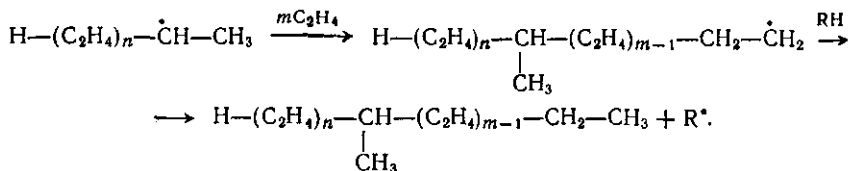
В этих случаях реакция прекращается, и для ее продолжения требуются новые порции кислорода или пероксида.

Превращение макрорадикала в макромолекулу может сопровождаться передачей цепи, при этом полимеризация этилена

продолжается:



В данном случае дальнейший рост нового макрорадикала будет сопровождаться образованием макрорадикала и макромолекулы с разветвленной цепью:



Насыщение макрорадикала может произойти за счет молекулы полимера, мономера или растворителя. Вещества с подвижным атомом водорода — амины или фенолы — легко отщепляют атомы водорода, способствуя обрыву цепей. В ряде случаев их применяют для регулирования молекулярной массы полимеров. С повышением температуры возрастает скорость передачи цепи и степень разветвленности полиэтилена. Поэтому с повышением температуры молекулярная масса полимера уменьшается, а разветвленность цепи увеличивается.

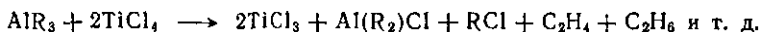
Протекание реакции полимеризации регулируют концентрацией кислорода, так как от нее зависит скорость образования радикалов, инициирующих реакцию. Однако концентрация кислорода в исходной реакционной смеси не должна превышать 0,05—0,1 %, так как при содержании кислорода выше 0,1 % снижается молекулярная масса образующегося полиэтилена, а при концентрации кислорода выше 0,16 % может произойти разложение этилена со взрывом.

Процесс полимеризации этилена под высоким давлением проводят в трубчатых реакторах и реакторах с мешалками. Полимеризацию можно вести в массе мономера и в растворителе.

Процесс производства полиэтилена высокого давления характеризуется рядом особенностей, предопределяющих требования к сырью и технологическому оформлению. Вследствие выделения большого количества тепла при полимеризации конверсию этилена ограничивают до 10—25 %. Поэтому процесс ведут с рециркуляцией значительных количеств непревращенного этилена. Этилен, применяемый для полимеризации, должен иметь высокую степень чистоты (99,9—99,99 %). Для проведения процесса при давлениях 150—400 МПа требуются компрессоры сверхвысокого давления специальной конструкции, специальные смазки, не растворяющиеся в этилене и не влияющие на процесс полимеризации; специальные уплотнения — самоуплотняющиеся затворы с металлическими кольцевыми прокладками — обтюраторами. Малейшие дефекты в уплотнениях могут привести к большим потерям газа и авариям вследствие токсич-

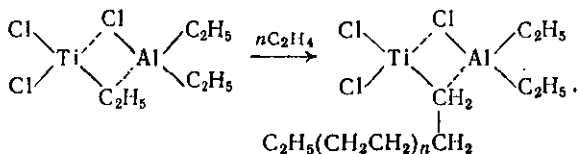
ности и воспламеняемости этилена. Реакторы должны быть толстостенными и цельноковаными.

Полиэтилен высокой плотности (низкого давления). Полимеризация этилена на комплексном катализаторе Циглера протекает по анионно-координационному механизму. На поверхности каталитического комплекса $TiX_n - AlR_3$ имеются участки, на которых атомы титана и алюминия расположены в шахматном порядке, причем атомы титана выполняют функцию акцептора, а атомы алюминия — донора электронов по отношению к молекуле мономера. Триэтилалюминий в этом процессе является активным восстановителем $TiCl_4$ в $TiCl_3$:



Трихлорид титана образует с молекулой триэтилалюминия комплекс, инициирующий полимеризацию. Восстановление титана сопровождается образованием нерастворимого осадка — смешанного алкилгалогенидного комплекса переменного состава. При этом выделяются продукты диспропорционирования алкильных групп — этан и этилен.

Считают, что образующиеся алкилпроизводные переходных металлов обуславливают координацию молекулы мономера около атома переходного металла катализатора с образованием координационной связи между ними, а полимеризация осуществляется в результате внедрения координированной молекулы мономера по связи $Me - C$ между переходным металлом и последним звеном растущей макромолекулы. Этилен присоединяется к каталитическому комплексу между атомом металла (титана) и алкилом, образуя соединения типа:

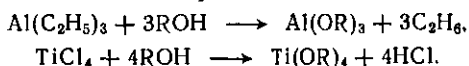


В результате распада этого соединения получают полиэтилен и первоначальный комплекс.

Молекулярную массу образующегося полиэтилена регулируют соотношением $Al(C_2H_5)_3 : TiCl_4$. При отношении Al/Ti от 1 : 1 до 1 : 1,2 молекулярная масса полиэтилена составляет 70 000—350 000, при избытке триэтилалюминия (2 : 1) молекулярная масса полиэтилена превышает $1 \cdot 10^6$, а при избытке тетрахлорида титана (1 : 2) молекулярная масса полиэтилена составляет менее 30 000. Молекулярную массу полиэтилена регулируют также введением ряда добавок — водорода, меркаптана и др.

Полиэтилен высокой плотности (низкого давления) получается суспензионной полимеризацией этилена при температуре 75—85°C и давлении 0,2—0,5 МПа в среде индивидуальных углеводородов (*n*-гексана, *n*-гептана, циклогексана) или смесей

углеводородов (бензиновых фракций 75—95 °С или 85—95 °С) в присутствии каталитического комплекса, состоящего из триэтилалюминия или диэтилалюминийхлорида и тетрахлорида титана. Расход триэтилалюминия или диэтилалюминийхлорида соответственно составляет примерно 0,1 и 0,4 % в расчете на полимер. Продолжительность реакции 2—5 ч. Так как катализатор легко разрушается под влиянием кислорода воздуха и влаги, то полимеризацию этилена проводят в среде азота и обезвоженного и очищенного от ненасыщенных соединений растворителя. Разложение каталитического комплекса основано на взаимодействии его компонентов со спиртами:



Образующиеся алкоголяты алюминия и титана хорошо растворимы в спиртах и углеводородах и легко отмываются от полиэтилена. Обычно для разложения катализатора и промывки полиэтилена от продуктов его разложения применяют азеотропную смесь спирта и растворителя, используемого в процессе. Зольность полиэтилена не должна превышать 0,08 % (масс.).

Степень использования каталитических систем Циглера—Натта составляет около 10 %. Однако этот процесс получил широкое распространение.

Позже были разработаны так называемые «катализаторы II поколения», отличающиеся настолько высокой активностью, что расход катализатора резко снизился и отпала необходимость в удалении их из полимера. Катализаторы II поколения представляют собой галогениды металлов переменной валентности, нанесенные на пористые носители, например MgO—TiCl_4 , $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl—TiCl}_4$, $\text{MgCl}_2\text{—Ti}(\text{OR})\text{Cl}_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{—TiCl}_4$ и др. Применяют также нанесенные ванадиевые гомогенные катализаторы.

Применение катализаторов этого типа позволило снизить расход титана за счет увеличения выхода полиэтилена с 0,15—0,25 кг/г Ti до 200—2000 кг/г Ti.

Полимеризация этилена в присутствии оксидных катализаторов. Полимеризация этилена в полиэтилен на оксидно-хромовых катализаторах осуществляется при давлении 3—7 МПа и температуре 135—190 °С, в среде растворителя. В этом процессе получают полиэтилен с молекулярной массой от 100 000 до 140 000. На оксидно-хромовом катализаторе проводят полимеризацию α -олефинов от этилена до октена.

В качестве растворителя применяют ксилол, алканы и циклоалканы.

Значение растворителя в этом процессе состоит в том, что образующийся полиэтилен остается в растворе и активная поверхность катализатора при этом не покрывается твердыми отложениями, кроме того, растворитель отводит тепло реакции. Концентрация этилена в растворителе составляет 2—4 % (масс.).

Таблица 60. Физико-химические свойства полиэтилена, полученного разными методами

Показатель	Высокое давление, инициатор O_2	Низкое давление, катализатор $AlR_3 - TiCl_4$	Среднее давление, катализатор $CrO_3 - Al_2O_3 - SiO_2$
Плотность, $кг/м^3$	918—930	940—960	960—970
Кристалличность, %	56—65	80—85	85—93
Температура плавления, $^{\circ}C$	105—108	120—135	127—130
Число метильных групп на 1000 углеродных атомов	20—25	3	1,5
Молекулярная масса	15 000—30 000	70 000—760 000	70 000—140 000
Модуль упругости при разрыве, МПа	95—250	550—800	800—1050
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	11—16	20—30	20—40
Относительное удлинение при разрыве, %	500—700	500—900	200—900
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	2,3—2,4	2,1—2,2	2,35—2,4
Показатель текучести расплава, $г/10$ мин *	0,3—12	0,2—12	0,1—10

* Масса полиэтилена, вытекающая в течение 10 мин при $190^{\circ}C$ через капилляр стандартных размеров под давлением 0,21 МПа.

В промышленности для полимеризации этилена применяют и другие катализаторы, получаемые нанесением оксидов металлов V группы на оксид кремния или алюминия. Полимеризацию на этих катализаторах проводят при температуре $130—260^{\circ}C$ и давлении 1,4—3,5 МПа.

Физико-химические свойства полиэтилена, полученного различными методами, приведены в табл. 60.

Полиэтилен устойчив к действию кислот, щелочей, растворов солей и органических растворителей; разрушается только под действием концентрированных кислот (азотной, серной, хромовой). При комнатной температуре практически не растворяется в органических растворителях, а при нагревании выше $70^{\circ}C$ растворяется в толуоле, ксилоле, хлорпроизводных углеводородов, декалине, тетралине. Водопоглощение при $20^{\circ}C$ за 30 суток составляет 0,04 % (масс.). Под влиянием кислорода воздуха, света и тепла полиэтилен теряет эластичность и пластичность, становится жестким и хрупким (происходит старение). Для замедления старения в полиэтилен вводят термостабилизаторы (ароматические амины, фенолы, серосодержащие соединения) и светостабилизаторы (технический углерод, графит). Механические свойства полиэтилена улучшаются с повышением молекулярной массы и степени кристалличности. Полиэтилен в зависимости от величины молекулярной массы перерабатывают различными методами — литьем под давлением, экструзией, формованием, выдуванием, напылением и др.

Применение новых высокоактивных каталитических систем позволяет получать полиэтилен низкого давления как высокой плотности, с молекулярной массой до 700 000, так и сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) с молекулярной массой от 1 до 4 млн. Такой полиэтилен обладает хорошими физико-механическими свойствами, химической стойкостью, износостойкостью, стойкостью к растрескиванию и ударным нагрузкам, морозостойкостью, низким коэффициентом трения. При нагревании СВМПЭ выше температуры плавления сразу переходит в высокоэластичное состояние, поэтому его перерабатывают методом горячего прессования. СВМПЭ может заменять сталь, бронзу и другие материалы, а также фторопласт; его используют для изготовления деталей машин во многих областях техники.

В настоящее время методами газофазной, суспензионной и растворной полимеризации путем подбора условий полимеризации при низком давлении и применения сомономеров (бутен-1, гексен-1, октен-1) получают линейный полиэтилен (низкой плотности с контролируемой степенью разветвленности), сочетающий наиболее ценные свойства полиэтилена низкого и высокого давления.

Цель работы — получение полиэтилена высокой плотности путем полимеризации при атмосферном давлении этилена в присутствии комплексного металлоорганического катализатора, составление материального баланса опыта, определение выхода полиэтилена на пропущенный этилен, зольности, температуры плавления и индекса расплава полиэтилена.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НА КОМПЛЕКСНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Проведение опыта

Реактивы

Этилен (из баллона)

Этиловый спирт

20—40 %-ный раствор диэтилалюминийхлорида или триэтилалюминия в изооктане или *n*-гептане

Тетрахлорид титана

Абсолютированный толуол

Абсолютированный изопропиловый спирт

Реакцию полимеризации этилена при атмосферном давлении проводят, используя в качестве катализатора триэтилалюминий, триизобутилалюминий или диэтилалюминийхлорид, который может быть легко приготовлен в лабораторных условиях.

Схема установки для получения этилена приведена на рис. 38. Реакцию полимеризации этилена проводят при атмосферном давлении в растворе *n*-гептана или изооктана в стеклянном реакторе (четырегорлой колбе) по следующей схеме.

В трехгорлый реактор 6 через стеклянную трубку, вставленную в одно горло, пропускают этилен. Этилен, необходимый для

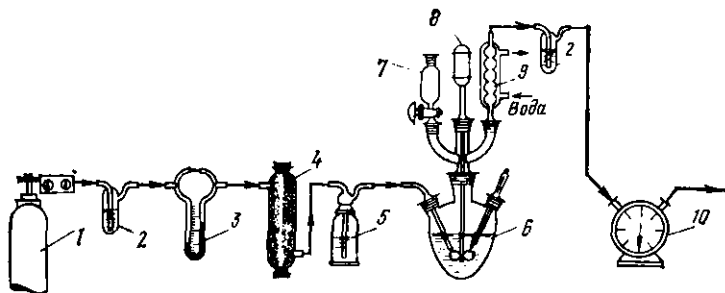


Рис. 38. Схема установки для получения полиэтилена полимеризацией этилена в присутствии комплексного металлоорганического катализатора:

1 — баллон с этиленом; 2 — счетчик пузырьков; 3 — реометр; 4 — осушитель; 5 — склянка с форконтактом; 6 — реактор; 7 — капельная воронка; 8 — электромотор с мешалкой; 9 — обратный холодильник; 10 — газовый счетчик

реакции полимеризации, подают из баллона 1 или получают в каталитической печи дегидратацией этилового спирта над активированным оксидом алюминия при температуре 375°C . С этой целью в бюретку загружают 1,5 моль этилового спирта с расчетом, что около 0,5 моль пойдет на продувку прибора и загрузку катализатора и сокатализатора в токе этилена, а 1 моль этилена — непосредственно на реакцию. Скорость подачи этилена 35–40 мл/мин соответствует 15–20 каплям спирта в минуту. В этом случае скорость подачи газа, содержащего 95 % (масс.) этилена, составит $35 \div 40 / 0,95 = 37,0 \div 42,0$ мл/мин.

Для данного реометра (по кривой зависимости «расход газа — деление шкалы») находят по шкале значение, соответствующее требуемому расходу, после чего устанавливают необходимый расход газа. Если этилен подают из баллона, то непосредственно за ним устанавливают счетчик пузырьков 2 и реометр 3, осушитель 4 и склянку с форконтактом 5.

Этилен, получающийся в результате дегидратации спирта, по выходе из каталитической печи проходит холодильник, счетчик пузырьков, газовый счетчик, осушители со щелочью и хлоридом кальция и для окончательного удаления следов влаги и кислорода воздуха — склянки с форконтактом.

Очищенный и осушенный этилен поступает в реактор. Туда же загружают 40 мл *n*-гептана и катализатор — триэтилалюминий или диэтилалюминийхлорид в растворе изеооктана. Катализатор загружают в токе этилена в количестве 7–10 % (масс.) на этилен, идущий непосредственно на реакцию полимеризации (т. е. на 1 моль C_2H_4). Затем загружают тетрахлорид титана. Мольное отношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_4 = 1 : (1,1–1,2)$. Вводя TiCl_4 , немедленно отмечают время начала опыта, количество этилового спирта в измерительной бюретке каталитической печи или показание реометра 3, включают мешалку 8.

По мере ввода этилена температура начинает медленно повышаться, и уже через несколько минут видны образовавшиеся хлопья полиэтилена. Непрореагировавший этилен через обратный холодильник 9 сбрасывают в газометр 10.

Если температура поднимается выше 70°C , то реакционную смесь необходимо слегка охладить водой, чтобы температура реакции поддерживалась в этих пределах. Температуру реакции можно легко регулировать скоростью подачи этилена. Этилен полимеризуется практически полностью при использовании свежеприготовленного катализатора. Реакционная смесь с течением времени становится все гуще и гуще, и через 1—1,5 ч от начала реакции она уже перемешивается с трудом.

Реакционная тестообразная масса (суспензия) имеет в зависимости от использованного катализатора окраску от серой до коричневой и при доступе воздуха становится белоснежной. Продолжительность реакции определяют временем пропускания 1 моль этилена в раствор катализатора. Перед окончанием реакции в капельную воронку 7 реактора наливают абсолютированный спирт (этиловый или изопропиловый).

После того как пропущен 1 моль этилена, для разложения катализатора в реактор (не прекращая подачи этилена) начинают подавать абсолютированный спирт; при этом образуются хорошо растворимые в спирте алкоголяты алюминия и титана.

Момент подачи спирта в реактор для разложения катализатора принимают за время окончания реакции полимеризации этилена. Отмечают показание реометра 3 или количество пропущенного спирта и выделившейся воды в приемнике каталитической печи.

После обработки реакционной массы двумя объемами спирта прекращают подачу этилена и образовавшийся полиэтилен отфильтровывают, промывают водой, сушат и взвешивают. Во время опыта ведут наблюдения за системой. Форма записи экспериментальных результатов приведена в табл. 61.

Объем непрореагировавшего этилена замеряют по газометру. Объем пропущенного и непрореагировавшего этилена приводят к нормальным условиям.

Таблица 61. Форма записи результатов

Время от нача- ла опыта, мин	Этилен из баллона			Этилен из спирта			Объем этилена по газовому счетчику, л
	показания реометра		объем непрореа- гировавше- го этилена, л	объем пропущен- ного эти- лового спирта, мл	объем во- ды в при- емнике, мл	объем не- прореаги- ровавшего этилена, л	
	деление шкалы реометра	расход этилена, мл/мин					

0
15
30
45
60

Объем прореагировавшего этилена определяют по разности между объемами этилена, пропущенным через реактор и собранным в газометре на выходе из реактора.

Затем определяют температуру плавления сухого полиэтилена и содержание (в % масс.) золы в нем.

Для определения молекулярной массы сухой полиэтилен переосаждают. Навеску 5 г сухого полиэтилена растворяют в 50 мл абсолютированного толуола. Если растворение идет плохо, раствор нагревают на водяной бане с обратным холодильником.

После полного растворения полиэтилена горячий прозрачный раствор выливают в 100 мл абсолютированного *n*-пропилового спирта и отсасывают осадок на воронке Бюхнера. Если после растворения полиэтилена горячий раствор толуола не будет прозрачным, то его необходимо отфильтровать на воронке горячего фильтрования и только после этого вылить в раствор абсолютированного *n*-пропилового спирта и отделить выделившийся полиэтилен. Полученный полиэтилен сушат на воздухе и определяют его молекулярную массу вискозиметрическим методом. В заводской практике обычно вместо молекулярной массы определяют показатель текучести расплава (индекс расплава) и по кривой зависимости «молекулярная масса — индекс расплава» находят молекулярную массу (методику определения показателя текучести расплава см. с. 208).

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения и результаты опыта.

Температура реакции, °С	68—71
Продолжительность реакции, мин	60
Сырье	Газ, содержащий 98% этилена (из баллона)
Загружено в реактор:	
<i>n</i> -гептана, мл	40
триэтилалюминия (40 %-ный раствор в <i>n</i> -гептане), г	11,8
тетрахлорида титана, г	3,15
Молярное соотношение триэтилалюминий : тетрахлорид титана	1 : 1
Объем, л:	
пропущенного этиленсодержащего газа	23,5
непрореагировавшего этиленсодержащего газа	3,3
Получено полиэтилена (сухого), г	20,8

2. Определяем количество пропущенного и непрореагировавшего этилена:

а) объем пропущенного этиленсодержащего газа приводим к нормальным условиям

$$V_0 = \frac{P T_0 V}{P_0 T} = \frac{0,099 \cdot 273 \cdot 23,5}{0,101 (273 + 20)} = 21,6 \text{ л.}$$

В том числе V_0 этилена равно $21,6 \cdot 0,98 = 21,2$ л;

б) рассчитываем количество пропущенного этилена

$$G = 21,2 \cdot 28/22,4 = 26,5 \text{ г.}$$

Таблица 62. Материальный баланс полимеризации этилена

Взято	л	г	% (масс.)	Получено	л	г	% (масс.)
Этиленсодержащий газ	21,60	27,04	100,00	Полиэтилен (сухой)	—	20,80	76,92
В том числе этилен	21,20	26,50	98,00	Этиленсодержащий газ	3,03	3,78	13,98
				В том числе этилен	2,97	3,70	13,70
				Потери	—	2,46	9,10
Всего . .	21,60	27,04	100,00	Всего . . .	3,03	27,04	100,00

в) объем непрореагировавшего этиленсодержащего газа приводим к нормальным условиям

$$V'_0 = \frac{P T_0 V'}{P_0 T} = \frac{0,099 \cdot 273 \cdot 3,3}{0,101 (273 + 20)} = 3,03 \text{ л.}$$

В том числе V'_0 этилена равно $3,03 \cdot 0,98 = 2,97$ л;

г) рассчитываем количество непрореагировавшего этилена

$$G' = 2,97 \cdot 28/22,4 = 3,70 \text{ г.}$$

3. Составляем материальный баланс опыта (табл. 62).

4. Рассчитываем выход полиэтилена на пропущенный этилен:

$$B = \frac{20,8}{26,5} 100 = 78,5\% \text{ (масс.).}$$

5. Определяем температуру плавления полиэтилена и содержание в нем золы.

Температура плавления полиэтилена равна 125—126 °С.

Зольность определяем при 600 °С и продолжительность нагрева 1 ч.

Масса тигля, г:		Масса тигля, г:	
с полиэтиленом	17,8354	с золой	16,9651
пустого	16,9638	пустого	16,9638
Навеска полиэтилена, г	0,8716	Количество золы, г	0,0013

Зольность полиэтилена будет равна:

$$X_1 = \frac{0,0013}{0,8716} 100 = 0,149\% \text{ (масс.).}$$

6. Показатель текучести расплава (индекс расплава) полиэтилена составляет 5 г/10 мин.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НА АЛЮМОХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Приготовление катализатора

Катализатор получают пропиткой алюмосиликата водным раствором триоксида хрома CrO_3 с последующей его активацией.

Водный раствор триоксида хрома готовят следующим образом. Берут навеску алюмосиликата (1—2 г), к которой по каплям при перемешивании добавляют воду до тех пор, пока вся навеска не станет влажной. Расчетным путем находят количество воды, нужное для смачивания всего алюмосиликата (50 г), и в нем растворяют триоксид хрома (7 % на взятый алюмосили-

кат). Затем носитель пропитывают полученным водным раствором триоксида хрома. Избыточную влагу удаляют при последующей сушке катализатора в течение 5 ч при температуре 105—110°C. Полученный катализатор помещают в трубку каталитической печи и прокаливают в токе сухого воздуха при 500°C. Скорость подачи воздуха 350—400 объемов воздуха на один объем катализатора в 1 ч. Охлаждают катализатор в течение 3 ч в токе сухого азота.

Катализатор рекомендуется тщательно защищать от влаги воздуха. Поэтому после активации его необходимо хранить над пентаксидом дифосфора в специальных приборах или эксикаторе.

Регенерация катализатора

Регенерацию отработанного катализатора (восстановленного в процессе полимеризации этилена) проводят в условиях, аналогичных активированию. Отработанный катализатор зеленого цвета не содержит растворимого в воде Cr^{6+} и неактивен. После нагревания до 550°C в токе воздуха (800:1) катализатор изменяет окраску на красно-коричневую, содержит до 60 % Cr^{6+} и вновь становится активным.

Проведение опыта

Реактивы

Этилен (из баллона)

n-Пропиловый спирт

Этиленгликоль

Ксилол

Полимеризацию этилена на оксидно-хромовом катализаторе при атмосферном давлении в отсутствие растворителя проводят на установке, схема которой представлена на рис. 39.

При полимеризации олефинов на оксидных катализаторах очень большое значение имеет чистота исходных мономеров и

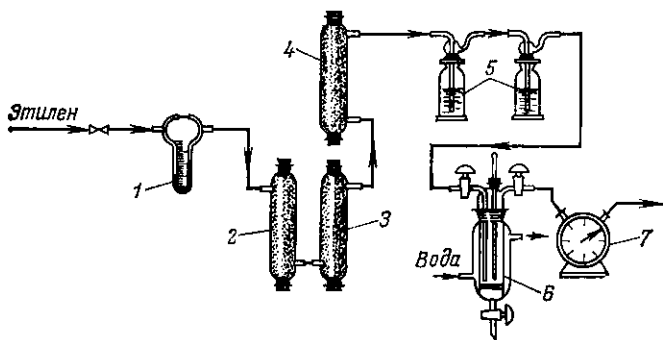


Рис. 39. Схема установки для получения полиэтилена полимеризацией этилена в присутствии оксидно-хромового катализатора при атмосферном давлении: 1 — реометр; 2 — осушитель с CaCl_2 ; 3 — осушитель с твердым NaOH ; 4 — осушитель с $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$; 5 — склянки с форконтрактом; 6 — реактор; 7 — газовый счетчик

полное отсутствие влаги, так как вода, адсорбированная катализатором, блокирует его активные центры, что приводит к снижению активности. Поэтому этилен очищают, пропуская через осушители со щелочью, хлоридом кальция, смесью оксида алюминия и пентаоксида фосфора, предварительно прокаленной при 500°C в течение 4 ч. Окончательное удаление кислорода и следов воды из этилена осуществляется в форконтактах.

Через реометр 1, осушители 2—4, склянки с форконтактами 5 очищенный и обезвоженный этилен направляют в реактор 6.

Реактор представляет собой стеклянную трубку с рубашкой, через которую циркулирует из термостата глицерин (или силиконовая жидкость), нагревающий реактор до требуемой температуры.

Верхняя съемная часть реактора имеет тубус для термометра, трубку с краном, опущенную до половины реактора, для ввода этилена и тубус для возможного ввода сухого азота. В нижней части реактора впаина стеклянная пористая пластинка, на которую помещают катализатор. Непрореагировавший этилен отводится из реактора в газометр 7.

Перед загрузкой катализатора (10—15 г) реактор продувают током очищенного сухого этилена и устанавливают постоянную объемную скорость подачи газа (400 мл/мин). Для предотвращения отравления влагой воздуха катализатор загружают в реактор в токе сухого азота (или этилена). Реактор нагревают до температуры 125—135°C теплоносителем, циркулирующим через термостат и рубашку реактора. По достижении заданной температуры отмечают время начала опыта, количество этилового спирта в пусковой бюретке каталитической печи (если этилен подают не из баллона) и уровень воды в газометре.

После некоторого индукционного периода начинается полимеризация этилена, при этом происходит скачок температуры и изменение цвета катализатора (он становится зеленым). В процессе реакции полимер отлагается на катализаторе. Продолжительность опыта 1 ч, по истечении этого времени подачу этилена прекращают.

Смесь катализатора с полиэтиленом высыпают из реактора и взвешивают. По привесу катализатора определяют выход полиэтилена.

Для выделения полиэтилена в чистом виде смесь катализатора с полиэтиленом пересыпают в марлевый мешочек, который, в свою очередь, помещают в колбу с ксилолом. Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают на электрической плитке с закрытой спиралью до кипения ксилола и кипятят 30 мин. При этом полиэтилен, находящийся на поверхности катализатора, переходит в ксилол, и после полного охлаждения ксилольного раствора выделяется в виде осадка, который отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе.

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения опыта.

Сырье	Этилен	Продолжительность реак-	60
Скорость подачи этилена в реактор, мл/мин	400	ции, мин	
Загружено катализатора, г	15	Привес катализатора, г	7,8
Температура в реакторе, °C	130	Объем этилена, л:	
		пропущенного	24
		непрореагировавшего	17,1

2. Рассчитываем количество пропущенного и непрореагировавшего этилена:

а) объем пропущенного этилена приводим к нормальным условиям

$$V_0 = \frac{PT_0V}{P_0T} = \frac{0,099 \cdot 273 \cdot 24}{0,101 \cdot 293} = 22,1 \text{ л;}$$

б) рассчитываем количество пропущенного этилена

$$G = \frac{V_0 \cdot 28}{22,4} = \frac{22,1 \cdot 28}{22,4} = 27,6 \text{ г;}$$

в) объем непрореагировавшего этилена приводим к нормальным условиям

$$V'_0 = \frac{PT_0V'}{P_0T} = \frac{0,099 \cdot 273 \cdot 17,1}{0,101 \cdot 293} = 15,7 \text{ л;}$$

г) рассчитываем количество непрореагировавшего этилена

$$G' = \frac{V'_0 \cdot 28}{22,4} = \frac{15,7 \cdot 28}{22,4} = 19,6 \text{ г.}$$

3. Составляем материальный баланс опыта (табл. 63).

4. Определяем выход полиэтилена на пропущенный этилен:

$$B = \frac{7,8}{27,6} 100 = 28,2\% \text{ (масс.).}$$

5. Определяем температуру плавления, молекулярную массу, плотность и показатель текучести расплава (индекс расплава) полиэтилена.

Температура плавления полиэтилена, °C	115
Плотность полиэтилена d_4^{20}	0,916
Показатель текучести расплава, г/10 мин	4

Методики определения плотности и показателя текучести расплава полиэтилена приведены ниже.

Таблица 63. Материальный баланс полимеризации этилена

Взято	л	г	% (масс.)	Получено	л	г	% (масс.)
Этилен	22,1	27,6	100,0	Полиэтилен	—	7,8	28,3
				Непрореагировавший этилен	15,7	19,6	71,0
				Потери	—	0,2	0,7
Всего . . .	22,1	27,6	100,0	Всего . . .		27,6	100,0

Таблица 64. Плотность смесей *n*-пропилового спирта и этиленгликоля при 20 °С

Содержа- ние в смеси этилен- гликоля, % (об.)	Плотность смеси d_{4}^{20}	Содержа- ние в смеси этилен- гликоля, % (масс.)	Плотность смеси d_{4}^{20}	Содержа- ние в смеси этилен- гликоля, % (об.)	Плотность смеси d_{4}^{20}	Содержа- ние в смеси этилен- гликоля, % (масс.)	Плотность смеси d_{4}^{20}
15	0,854	24	0,874	33	0,906	42	0,941
16	0,856	25	0,878	34	0,909	43	0,944
17	0,858	26	0,882	35	0,913	44	0,947
18	0,860	27	0,885	36	0,916	45	0,950
19	0,862	28	0,888	37	0,920	46	0,953
20	0,865	29	0,892	38	0,925	47	0,956
21	0,867	30	0,895	39	0,929	48	0,958
22	0,869	31	0,899	40	0,933	49	0,960
23	0,871	32	0,902	41	0,937	50	0,962

Определение плотности

Для определения плотности прессуют таблетку из полиэтилена и помещают ее в раствор *n*-пропилового спирта (10 мл) при температуре 20 °С. Добавляя затем при перемешивании по каплям этиленгликоль и фиксируя его количество, добиваются такой плотности смеси, при которой таблетка полимера будет находиться на половине высоты раствора, т. е. плотность полимера будет соответствовать плотности смеси.

В стакане со смесью, содержащей 64 % *n*-пропилового спирта (10 мл) и 36 % этиленгликоля (5,6 мл), таблетка из сухого полиэтилена погружена на половину высоты раствора. По табл. 64 находим плотность полученного полиэтилена (0,916).

Определение показателя текучести расплава

Показатель текучести расплава — условная величина, которая характеризует поведение полимера в вязкотекучем состоянии при переработке его в изделия различными методами и выражается количеством полимера в граммах, проходящим через стандартное сопло в течение 10 мин при определенных температуре и нагрузке.

Испытания проводят на пластометре (рис. 40), который представляет собой стальной цилиндр 4 с двумя продольными каналами. Один канал служит для загрузки испытуемого материала, а другой предназначен для термопары. Диаметр втулки 2 центрального канала $9,55 \pm 0,025$ мм, длина 115 мм. В центральном канале корпуса помещается 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 $6,35 \pm 0,10$ мм. На верхней части поршня находится втулка 2, на которой поме-

Рис. 40. Схема прибора для определения показателя текучести расплава:

1 — груз; 2 — втулка; 3 — поршень; 4 — цилиндр; 5 — сопло; 6 — подставка

щен съемный груз 1. В нижней части центрального канала укреплено стандартное сопло 5, выполненное из закаленной стали, диаметром $2,095 \pm 0,005$ и длиной $8,0 \pm 0,25$ мм. Стандартное сопло 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 нестандартное сопло с внутренним диаметром 1,160—1,200 мм.

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

Прибор снабжен выдавливающим устройством для удаления остатков испытуемого полимера.

Все поверхности пластометра, соприкасающиеся с материалом, должны быть отполированы. Пластометр устанавливают вертикально и укрепляют на подставке 6.

Полимер для испытаний берут в виде порошка или небольших гранул.

Вес груза P (в Н) для стандартного сопла рассчитывают по формуле:

$$P = 4,55D^2/d^4,$$

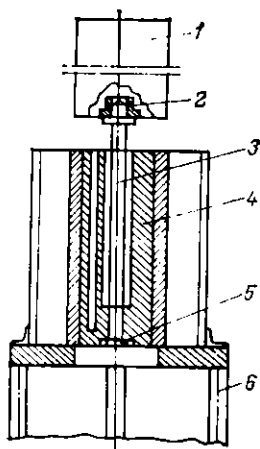
где D — диаметр поршня, мм; d — диаметр сопла, мм.

Колебания в весе груза допускаются в пределах $\pm 9,806 \cdot 10^{-2}$ Н.

Перед началом испытаний цилиндр и поршень нагревают до заданной температуры, выдерживают в течение 15 мин, а затем в центральный канал вводят навеску испытуемого полимера и опускают поршень без груза. Спустя 3—4 мин, когда установится заданная температура полимера, на поршень помещают рассчитанный по приведенной выше формуле груз (вес груза вместе с поршнем должен составлять 21,2 Н для создания давления на расплав 0,3 МПа).

После приложения нагрузки материал начинает выдавливаться через сопло пластометра. Первую выдавленную порцию загрузки (примерно $1/3$) отбрасывают. Последующие порции срезают через определенные промежутки времени острым ножом и после охлаждения взвешивают.

Масса загружаемого в цилиндр пластометра полимера и промежутки времени, через которые следует срезать выдавливаемый



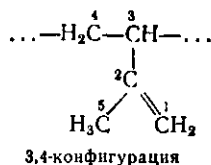
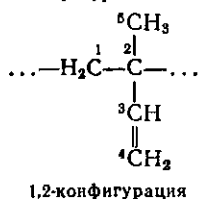
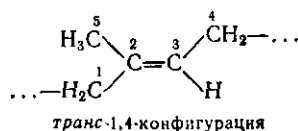
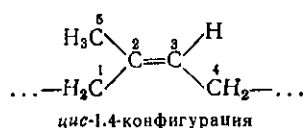
из сопла полимер, зависят от предполагаемого значения показателя текучести:

Показатель текучести рас- плава, г/10 мин	0,15—1,0	1,0—3,5	3,5—10	10—25
Загрузка полимера, г	3—4	4—5	6—8	6—8
Время отбора пробы, с	240	60	30	20

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИИЗОПРЕНА ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ИЗОПРЕНА НА КОМПЛЕКСНЫХ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Полиизопрен относится к каучукам общего назначения. Полимеризацию изопрена осуществляют в блоке и растворах в присутствии металлических натрия или лития, металлалкилов и комплексных металлоорганических катализаторов.

В зависимости от порядка раскрытия двойных связей при полимеризации изопрена возможно образование четырех типов звеньев:



Это обуславливает многообразие структур образующихся полиизопренов, которые отличаются друг от друга как относительным содержанием звеньев определенного типа, так и характером их расположения в макромолекулах.

Полиизопрен с *цис*-1,4-конфигурацией звеньев идентичен натуральному каучуку и имеет температуру стеклования минус 70°C, а *транс*-1,4-полиизопрен идентичен гуттаперчи; 1,2-полиизопрен имеет температуру стеклования минус 10°C и не представляет практического интереса в качестве каучука как и другие изомеры. В отличие от натурального каучука синтетический *цис*-1,4-полиизопрен имеет меньшее количество кристаллической фазы в нерастянутом состоянии.

Структура получаемых полиизопреновых каучуков зависит от применяемых катализаторов и соотношения компонентов в них.

В присутствии катализатора $\text{AlR}_3 - \text{TiCl}_4$ при соотношении компонентов $\text{Ti} : \text{Al} = (0,5 - 1,5) : 1$ получается *цис*-1,4-полиизопрен, при более высоком соотношении (2,5—3) : 1 — *транс*-1,4-полиизопрен. Синдиотактический полиизопрен образуется

при полимеризации изопрена в растворе анизола при низких температурах (-70°C) в присутствии катализатора $\text{R}_2\text{AlCl}-\text{TiCl}_4$. Наибольшее распространение в качестве компонента катализатора имеет триизобутилалюминий, а не триэтилалюминий, так как в присутствии последнего получаемый полиизопрен содержит меньше *цис*-1,4-звеньев.

При применении в качестве катализатора тонкоизмельченного натрия получают полиизопрен, содержащий 50—55 % звеньев 1,2-конфигурации, а при использовании лития — преимущественно *цис*-1,4-полиизопрен. На кинетику полимеризации изопрена, микроструктуру и физико-механические свойства полимера наиболее отрицательное влияние оказывает циклопентадиен (который может содержаться в исходном изопрене), даже при его концентрации $0,014 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдается торможение процесса полимеризации, а при концентрации $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л катализатор разрушается полностью; сильное влияние оказывают также азот-, кислород- и серосодержащие соединения и ацетиленовые углеводороды.

Полимеризацию изопрена проводят в растворителе, преимущественно в изопентане или в бензоле, циклогексане, *n*-гептане при концентрации изопрена в растворителе 15—20 % (масс.) и катализатора 2 % (масс.) на взятый мономер при температуре 20—40 $^{\circ}\text{C}$ и продолжительности реакции 2,5—3 ч. Конверсия изопрена в полиизопрен в этих условиях составляет около 90 %.

Цель работы — проведение полимеризации изопрена в присутствии катализатора $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3-\text{TiCl}_4$; оценка выхода полиизопрена на загруженный изопрен, определение методом ИК-спектроскопии содержания *цис*- и *транс*-1,4-структур.

Подготовка реагентов

Триизобутилалюминий используют в виде 50 %-ного раствора в гептане ($d_4^{20} = 0,735$).

TiCl_4 перегоняют при $t = 136,4^{\circ}\text{C}$ в приемник, заполненный азотом.

Толуол обрабатывают 15—20 %-ным раствором NaOH и промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушат над CaCl_2 и перегоняют.

Изопрен в течение суток выдерживают над твердой щелочью, после чего перед опытом перегоняют над щелочью.

Проведение опыта

Реактивы

Изопрен ($d_4^{20} = 0,68$; $t_{\text{кип}} = 34^{\circ}\text{C}$)

Тетрахлорид титана ($d_4^{20} = 1,726$; $t_{\text{кип}} = 136,4^{\circ}\text{C}$)

Триизобутилалюминий ($d_4^{20} = 0,786$; $t_{\text{кип}} = 74^\circ\text{C}$ при 133,3 Па)

Толуол ($d_4^{20} = 0,867$, $t_{\text{кип}} = 110,6^\circ\text{C}$)

Этиловый спирт ($d_4^{20} = 0,789$, $t_{\text{кип}} = 78,5$)

Эксперимент начинают с «тренировки» реакционной колбы с целью удаления следов влаги и кислорода воздуха, снижающих активность каталитического комплекса. Порядок операций при тренировке колбы следующий.

1. Включают вакуум-насос и нагревают колбу до 80°C (на водяной бане), а затем охлаждают ее под вакуумом.

2. Отключают вакуум и колбу заполняют азотом, предварительно пропущенным через склянки с растворами пирогаллола, едкого натра, CaCl_2 и форконтакта.

3. Тренировку повторяют 2—4 раза.

Затем готовят каталитический комплекс: в токе азота в колбу заливают 15 мл толуола, включают мешалку и добавляют компоненты катализатора: 0,48 мл TiCl_4 ; 1,86 мл 50 %-ного раствора $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ в *n*-гептане.

Еще некоторое время (1—2 мин) азот пропускают, затем кран на линии ввода азота перекрывают и смесь перемешивают 5 мин. После этого загружают: 106 мл толуола и 20 мл изопрена. Полимеризацию проводят 2 ч при температуре $20\text{—}25^\circ\text{C}$ при интенсивном перемешивании, по окончании реакции разлагают каталитический комплекс спиртом, для чего прикапывают смесь 2,5 мл спирта с 6 мл толуола к реакционной смеси и перемешивают 15 мин.

Содержимое колбы выливают в стакан со спиртом, полимер отжимают от спирта, затем промывают новыми порциями спирта до тех пор, пока спирт не станет светлым.

Полимер сушат, взвешивают и рассчитывают выход на исходный изопрен.

Анализ полиизопрена

Для полученного полиизопрена определяют молекулярную массу вискозиметрическим методом (см. гл. 1) и снимают его ИК-спектр для определения структуры полимера. Для количественного исследования микроструктуры полиизопренов в настоящее время используют главным образом ИК- и ЯМР-спектроскопию. Метод ИК-спектроскопии особенно удобен для определения 1,2- и 3,4-структур. В этом случае идентификацию проводят по интенсивным и хорошо разрешенным характеристическим полосам поглощения в области деформационных колебаний винильной и изопропенильной групп 909 и 887 см^{-1} соответственно; идентификацию 1,4-структур — по полосе поглощения 840 см^{-1} . Разделение последней полосы на две соответствует колебаниям *цис*- и *транс*-конфигураций. Полоса 845 см^{-1} соответствует *цис*-1,4-, а полоса 800 см^{-1} — *транс*-1,4-конфигурации. 1,4-Структуре соответствуют также полосы 1131

и 1152 см⁻¹. Точность анализа 1,4-полиизопренов по ИК-спектрам из-за сравнительно невысокой интенсивности указанных полос, наложения их друг на друга и сдвига частот максимумов поглощения недостаточно высока. Более точные данные дают методы ПМР и ¹³С-ЯМР. Анализ *цис*- и *транс*-1,4-звеньев в полиизопренах по спектрам ПМР проводят с использованием сигналов метильных протонов, которые в этих структурах неэквивалентны. Степень разделения сигналов зависит от используемого растворителя.

Наиболее достоверную информацию о строении полиизопренов дает метод ¹³С-ЯМР. Ниже приведены химические сдвиги атомов углерода (млн⁻¹ от тетраметилсилана) *цис*- и *транс*-1,4-полиизопренов в ¹³С-ЯМР-спектре:

	<i>цис</i> -1,4-Полиизопрен	<i>транс</i> -1,4-Полиизопрен
C ₁	32,25	39,67
C ₂	134,85	134,38
C ₃	124,65	123,87
C ₄	26,36	26,67
C ₅	23,25	15,87

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения опыта.

Загружено в реактор:

толуола, г	91,9
изопрена, г	13,6
тетрахлорида титана, мл	0,48
триизобутилалюминия (50 %-ный рас- твор), мл	1,86
Температура, °С	20
Продолжительность, ч	2
Получено полиизопрена, г	11,5

2. Составляем материальный баланс опыта (табл. 65).

3. Рассчитываем выход полиизопрена:

$$B = \frac{G_{\text{ПИ}}}{G_{\text{И}}} 100 = \frac{11,5}{13,6} 100 = 84,5\% \text{ (масс.)}$$

4. Определяем содержание в полиизопрене *цис*- и *транс*-1,4-структур методом ИК-спектроскопии.

Содержание структур, % (масс.):

<i>цис</i> -1,4-	76
<i>транс</i> -1,4-	18
другие	6

Таблица 65. Материальный баланс полимеризации изопрена

Взято	г	% (масс.)	Получено	г	% (масс.)
Изопрен	13,6	28,9	Полиизопрен	11,5	10,9
Толуол	91,9	71,1	Толуол	90,5	87,7
			Потери	3,5	6,9
Всего . . .	105,5	100,0	Всего . . .	105,5	100,0

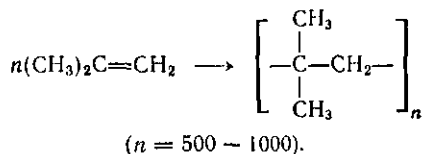
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ИЗОБУТИЛЕНА

В зависимости от условий опыта изобутилен может подвергаться ступенчатой или цепной полимеризации. В первом случае продуктами реакции являются олигомеры невысокой молекулярной массы (димеры, тримеры, тетрамеры, пентамеры изобутилена), а во втором случае — высокомолекулярные полиизобутилены (с молекулярной массой в несколько десятков и сотен тысяч).

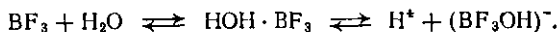
Ступенчатую полимеризацию осуществляют, применяя обычные кислотные катализаторы. Димеры изобутилена после гидрирования используют в качестве компонентов высокооктанового топлива.

Цепную полимеризацию проводят при низких температурах (порядка минус 70 — минус 100 °C) в присутствии безводного хлорида алюминия или трифторида бора. Получающиеся продукты представляют собой вязкие или каучукоподобные массы (эластомеры). Полимеры молекулярной массы 20 000—40 000 (суперол, эксанол или паратон) и каучукоподобные (оппанол) применяют в качестве присадок к нефтяным смазочным маслам, улучшающих их вязкостные характеристики. Продукт совместной низкотемпературной полимеризации изобутилена с небольшим количеством изопрена, так называемый бутилкаучук, является одним из специальных видов синтетического каучука.

Изучение процесса низкотемпературной полимеризации изобутилена показало, что молекулярная масса полиизобутилена линейно увеличивается с понижением температуры реакций от минус 20 °C до минус 100 °C. Примеси других олефинов сильно снижают степень полимеризации, полимеры с молекулярной массой более 10 000 могут быть получены только при полимеризации изобутилена, содержащего не более 0,3 % примесей. Количество катализатора, необходимого для реакции, составляет всего 0,1—1,0 %. Реакция протекает согласно следующей схеме:



Реакция протекает по механизму катионной полимеризации. Трифторид бора, реагируя с водой, образует сильную кислоту, которая является поставщиком протонов, инициирующих реакцию:



В результате присоединения протона к изобутилену образуется катион *трет*-бутила, при последующем присоединении к нему молекул изобутилена образуется полиизобутилен.

Молекулярная масса полимера повышается с понижением температуры реакции, вследствие того что при этом уменьшается вероятность обрыва цепи, а также увеличивается скорость реакции, так как на один акт иницирования приходится больше прореагировавших молекул.

Полимеризацию осуществляют, интенсивно перемешивая сжиженный изобутилен с катализатором, вводимым малыми порциями. Реакция сопровождается выделением тепла, что может вызывать нежелательное увеличение температуры выше 0°C. При получении полимера с молекулярной массой выше 15 000 рекомендуется применять разбавители изобутилена, например *n*-пентан и *n*-гептан, в присутствии которых процесс полимеризации протекает более спокойно.

Цель работы — проведение низкотемпературной полимеризации изобутилена, составление материального баланса опыта, определение молекулярной массы и выхода изобутилена на исходный изобутилен.

Проведение опыта

Реактивы

Изобутиловый спирт или изобутилен высокой чистоты (из баллона)

Фторид кальция

Олеум (содержание SO₃ 3—5 %)

Оксид бора B₂O₃

n-Гептан

Бензол (абсолютированный)

Этанол (абсолютированный)

Получение фторида бора

Фторид бора получают нагреванием в колбе из термостойкого стекла смеси фторида кальция, оксида бора (III) и олеума, содержащего 3—5 % SO₃. При этом протекает реакция



Методика получения фторида бора заключается в следующем: 40 г фторида кальция и 20 г оксида бора (III), растертые в порошок и хорошо смешанные, помещают в колбу Вюрца емкостью 0,5 л, в которую наливают 260—280 г олеума. Смесь медленно нагревают на песчаной бане (под тягой). При повышении температуры начинает выделяться газообразный фторид бора, который либо пропускают непосредственно в реакционную массу, либо проводят насыщение им абсолютного этилового эфира, если нужно получить эфират фторида бора.

Фторид бора способен образовывать молекулярные соединения с водой, неорганическими и органическими кислотами, солями, спиртами, альдегидами, кетонами.

Многие молекулярные соединения фтора разлагаются при повышении температуры. Это свойство можно использовать в лабораторной практике, например получать вначале моногидрат

трифторида бора или его насыщенный раствор в серной кислоте, при нагревании которых выделяется трифторид бора. Таким образом можно быстро получить трифторид бора и точно его дозировать для той или иной реакции.

1 г воды при нормальных условиях (0°C и 0,101 МПа) поглощает 3,22 г BF_3 . Насыщение воды ведут до образования моногидрата (определяют по увеличению массы), который хранят в лаборатории и используют для получения BF_3 в случае необходимости.

Во всех случаях перед подачей в реактор фторида бора его предварительно обезвоживают, пропуская через склянку с концентрированной серной кислотой.

Изобутилен, полученный дегидратацией спирта на лабораторной установке или из баллона, пропускают через колонку с прокаленным хлоридом кальция, далее через реометр и собирают в ампулу, помещенную в сосуд Дьюара, охлаждаемый твердым диоксидом углерода.

Количество жидкого изобутилена в ампуле определяют по объему пропущенного через реометр изобутилена или по разности масс сосуда Дьюара с ампулой до и после заполнения ампулы изобутиленом.

Полимеризация изобутилена

Схема установки для полимеризации изобутилена приведена на рис. 41.

Реактор 9 для низкотемпературной полимеризации изобутилена снабжен: термометром (желательно с длинной узкой ножкой) или термпарой 8; трубкой для ввода трифторида бора (а в отдельных случаях и изобутилена), опущенной почти до дна

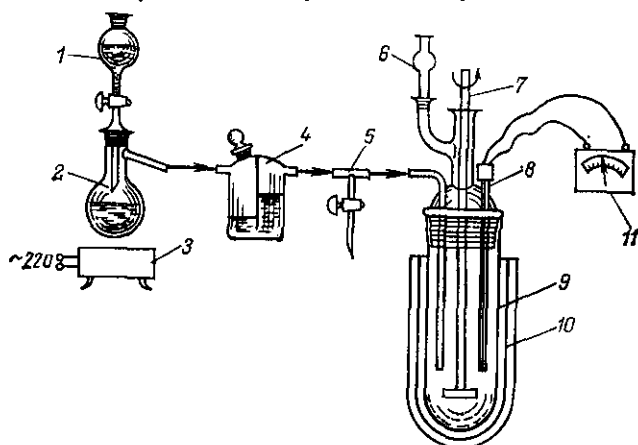


Рис. 41. Схема установки для получения полиизобутилена:

1 — каплевая воронка; 2 — колба Вюрца; 3 — колбонагреватель; 4 — склянка Тищенко; 5 — тройник; 6 — трубка с CaCl_2 ; 7 — мешалка; 8 — термopара; 9 — реактор; 10 — сосуд Дьюара; 11 — милливольтметр

Таблица 66. Форма записи результатов по полимеризации изобутилена

Время от начала подачи BF_3 , мин	Температура в реакторе, $^{\circ}\text{C}$	Время от начала подачи BF_3 , мин	Температура в реакторе, $^{\circ}\text{C}$
0	Минус 70	20	
10	Минус 75		
15	и т. д.	Окончание опыта	

реактора; стеклянной мешалкой 7 с герметичным затвором, работающей от электромотора. Мешалку вводят в реактор через двурогий форштос. Свободное горло форштоса сообщается с воздухом через трубку с CaCl_2 6.

В начале опыта реактор помещают в сосуд Дьюара 10 и охлаждают твердым диоксидом углерода. Заливают в него 80 мл высушенного над CaCl_2 и едким натром *n*-гептана, охлаждают до -70°C , после чего приливают сжиженный изобутилен. Когда смесь охладится, включают мешалку 7 и медленно через вводную трубку пропускают в реактор трифторид бора в течение 15—25 мин. Скорость пропускания BF_3 должна быть такой, чтобы температура в реакторе не поднималась выше -40°C . Работу проводят в предохранительных очках.

Когда начинают пропускать трифторид бора, тщательно наблюдают за температурой в реакторе и ведут запись наблюдений, отмечая в конце опыта температурный скачок. Форма записи результатов наблюдений приведена в табл. 66.

В момент повышения температуры прекращают подачу фторида бора. В реактор добавляют 10—15 мл охлажденного до -40°C абсолютированного этилового эфира (для связывания BF_3 в целях предотвращения деполимеризации полиизобутилена при повышении температуры в процессе удаления растворителя) и продолжают перемешивать мешалкой смесь в реакторе еще 20 мин. Затем выключают мешалку, реактор переносят в баню с температурой 0°C для удаления невступившего в реакцию изобутилена. Остатки изобутилена удаляют при 30°C . После этого содержимое реактора переносят в предварительно взвешенную колбу и подвергают нагреванию в вакууме до 120°C (остаточное давление 0,01 МПа) для удаления *n*-гептана, димера изобутилена и эфирата трифторида бора. Полиизобутилен получается в виде вязкой липкой массы или пластичного полутвердого продукта. Если в связи с нарушением режима процесса полимеризации (быстрый скачок температуры) полимер получился недостаточно вязким, то следует образовавшиеся низкомолекулярные полимеры отогнать от целевого продукта под вакуумом при 150°C (остаточное давление 0,6 кПа). После отгона растворителя взвешивают полученный полиизобутилен и определяют его выход на пропущенный изобутилен (в % масс.). Затем в колбе с обратным холодильником растворяют 5 г полимера в 50 мл абсолютированного бензола, нагревают до пол-

ного растворения и добавляют 100 мл абсолютированного этанола. Жидкую фазу декантируют, полимер переносят в круглодонную колбу, отгоняют остаток бензола и спирта под вакуумом при 60°C и сушат полиизобутилен в вакуум-эксикаторе. Для сухого полиизобутилена определяют молекулярную массу вискозиметрическим методом (см. гл. 1).

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения опыта.

Загружено в реактор:	
н-гептана, г	58
изобутилена, л	11
диэтилового эфира, мл	57,4
Температура, °C:	
в реакторе	75
в помещении	20
Давление, МПа	0,101
Скорость пропускания изобутилена, мл/мин	200
Продолжительность реакции, мин	60

2. Рассчитываем объем пропущенного изобутилена и приводим его к нормальным условиям:

$$V = 200 \cdot 60 = 12\,000 \text{ мл} = 12 \text{ л},$$

$$V_0 = \frac{VP_0 \cdot 273}{P(273 + t)} = \frac{12,0 \cdot 0,099 \cdot 273}{0,101(273 + 20)} = 11 \text{ л}.$$

что составляет $11 : 22,4 = 0,49$ моль, или $0,49 \cdot 56 = 27,4$ г.

3. Составляем материальный баланс опыта (табл. 67).

4. Рассчитываем выход полиизобутилена на загруженный изобутилен:

$$B = \frac{G_2 \cdot 100}{G_1} = \frac{23,5 \cdot 100}{27,4} = 86,0\% \text{ (масс.)},$$

G_1, G_2 — количество загруженного изобутилена и полученного полиизобутилена соответственно, г.

5. Молекулярная масса полиизобутилена, определенная вискозиметрическим методом, равна 19 000.

Таблица 67. Материальный баланс опыта

Взято	г	% (масс.)	Получено	г	% (масс.)
Изобутилен	27,4	32,1	Полиизобутилен	23,5	27,5
н-Гептан	58,0	67,9	н-Гептан	54,0	63,2
			Потери	7,9	9,3
Всего . . .	85,4	100,0	Всего . . .	85,4	100,0

РУКОВОДСТВО К ПОЛЬЗОВАНИЮ ПРОГРАММАМИ

Программы обработки экспериментальных результатов лабораторных работ разработаны для мини-ЭВМ на базе «Электроники ДЗ-28», которая позволяет работать в диалоговом режиме в реальном времени. Программы составлены на языке высокого уровня «БЭЙСИК» (модификация 3).

Ввод программы осуществляется с компакт-кассеты обслуживающим персоналом. Запуск программы осуществляется командой RUN.

Ввод данных необходимо производить в указанной последовательности. При отсутствии данных для какого-либо компонента вводят нули. **Перестановка порядка ввода данных недопустима!**

Необходимо помнить: данные при вводе разделяются запятой (,), а дробная часть числа точкой (.).

Работа с машиной ведется в диалоговом режиме при активном участии оператора, поэтому прежде чем ввести очередную порцию информации, необходимо ознакомиться с сообщением или запросом машины и только после этого продолжить ввод данных.

По окончании счета полученные данные выводятся на дисплей, и, если это необходимо, — на печать.

Программа 1.

ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ «ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА ПИРОЛИЗОМ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ»

Цель программы — составление материального баланса процесса пиролиза нефтяного сырья при различных условиях; оценка эффективности процесса пиролиза нефтяного сырья при различных условиях (выходов газа, этилена, пропилена, бутадиена-1,3, кокса и суммарного «смола + потери»).

Программа состоит из двух частей:

1. Расчет состава и выхода компонентов газа пиролиза по хроматограммам ГЖХ

2. Расчет показателей процесса пиролиза

Первую часть программы можно использовать для расчета состава любого углеводородного газа по данным хроматограмм ГЖХ.

Необходимые для расчета состава и выхода компонентов газа пиролиза по хроматограммам ГЖХ данные и последовательность их ввода приведены в табл. 1.

Необходимые для расчета показателей опыта по пиролизу данные и последовательность их ввода приведены в табл. 2.

Таблица 1. Последовательность ввода данных

№ п/п	Наименование и размерность	Обозначение	
		расчетное	программное
1	Температура, °C	T	T
2	Условное время контакта, с	τ	T1
3	Массовое соотношение H_2O : сырье	m_1	T2
4	Объем полученного газа при нормальных условиях, л	V_0	V1
5	Количество сырья, пропущенное за время опыта, г	G	G4
6	Содержание H_2 в газе, % (об.)	y_{H_2}	T3
7	Параметры пиков хроматограмм *:		
	высота, мм	h	H
	ширина, мм	a	A
	поправочный коэффициент	K	K
	масштаб	m	MS

* Вводят параметры пиков в следующей обязательной последовательности: 2— O_2 ; 3— N_2 ; 4— CH_4 ; 5— CO ; 6— C_2H_6 ; 7—($O_2 + N_2 + CO_2 + CH_4$); 8—($C_2H_6 + C_2H_4$); 9— CO_2 ; 10— C_3H_8 ; 11— C_3H_6 ; 12— C_2H_2 ; 13— $n-C_4H_{10}$; 14— C_3H_4 ; 15—(изо + н)— C_4H_8 ; 16—транс— C_4H_8 ; 17—цис— C_4H_8 ; 18—изо— C_5H_{12} ; 19— C_4H_6 ; 20—н— C_5H_{12} ; 21— C_5H_{10} ; 22—2-Метилбутен-1; 23—2-Метилбутен-2; 24— C_5H_8 ; 25— C_6H_{14} .

Таблица 2. Последовательность ввода данных

№ п/п	Наименование и размерность	Обозначение	
		расчетное	программное
1	Количество хроматографических пиков на хроматограмме газа регенерации	i	C1
2	Присутствие в газе регенерации CO	да нет	2 1
3	Параметры пиков хроматограмм газа регенерации и молекулярная масса компонентов газа *:		
	высота, мм	h	H
	ширина, мм	a	A
	поправочный коэффициент	K	K
	масштаб	m	M
	молекулярная масса	M_i	M
4	Объем газа регенерации при нормальных условиях, л	V_0^2	V2

* Сначала вводят параметры для CO_2 , CO , а затем для остальных компонентов в порядке выхода их на хроматограмме.

Программа 1 приведена на с. 226—228.

Результат счета студенты получают в виде табл. 3 и 4. В результатах счета компонентного состава газа (табл. 3) указаны только номера компонентов (а не их названия или формулы) в следующей последовательности: 1— H_2 , 2— O_2 , 3— N_2 , 4— CH_4 , 5— CO , 6— C_2H_6 , 7— C_2H_4 , 8— CO_2 , 9— C_3H_8 ,

10 — C_3H_6 , 11 — C_2H_2 , 12 — $n-C_4H_{10}$, 13 — C_3H_4 , 14 — (изо + n)- C_4H_8 , 15 — транс- C_4H_8-2 , 16 — цис- C_4H_8-2 , 17 — изо- C_5H_{12} , 18 — C_4H_6 , 19 — $n-C_5H_{12}$, 20 — $n-C_5H_{10}$, 21 — 2-Метилбутен-1, 22 — 2-Метилбутен-2, 23 — C_5H_8 , 24 — $n-C_6H_{14}$.

Таблица 3. Состав и выход компонентов газа пиролиза на сырье (температура 750°C; условное время контакта 0,4 с; массовое соотношение H_2O : сырье = 0,5)

№ п/п	СОДЕРЖАНИЕ		ВЫХОД		
	% (ОБ)	% (МАСС)	Л	Г	% (МАСС) на СЫРЬЕ
1	22.00	1.70	4.40	.39	1.46
2	.26	.32	.05	.00	.00
3	.97	1.05	.19	.00	.00
4	5.20	3.21	1.04	.74	2.78
5	18.95	20.49	3.79	2.03	7.64
6	.84	.98	.17	.23	.86
7	31.47	34.03	6.29	7.87	29.58
8	.27	.46	.05	.03	.12
9	.00	.00	.00	.00	.00
10	11.65	18.90	2.33	4.37	16.43
11	.00	.00	.00	.00	.00
12	.57	1.27	.11	.29	1.09
13	.08	.12	.02	.03	.12
14	2.84	6.14	.57	1.42	5.34
15	.28	.60	.06	.14	.53
16	.30	.64	.06	.15	.56
17	.08	.23	.02	.05	.18
18	2.92	6.08	.58	1.41	5.29
19	.38	1.05	.08	.24	.90
20	.11	.29	.02	.07	.26
21	.13	.35	.03	.08	.30
22	.17	.47	.03	.11	.42
23	.26	.67	.05	.16	.60
24	.28	.93	.06	.21	.79
ВСЕГО	100.00	100.00	20.00	20.02	75.25

Таблица 4. Материальный баланс

КОМПОНЕНТЫ	Г	% (МАСС)
ВЗЯТО		
БЕНЗИН	26.60	100.00
ПОЛУЧЕНО		
ГАЗ	20.02	75.25
В ТОМ ЧИСЛЕ		
C_2H_4	7.87	29.58
C_3H_6	4.37	16.42
C_4H_6	1.41	5.29
ОСТАЛЬНЫЕ	6.37	23.96
КОКС	.01	.05
СМОЛА + ПОТЕРИ	6.57	24.70
ВСЕГО	26.60	100.00

При выполнении учебной научно-исследовательской работы (УНИР) при изменении одного из условий реакции несколько раз (3 и более) по результатам счета студенты строят графики зависимостей выходов газа, этилена, пропилена, бутадиена-1,3 и кокса от условий проведения процесса. На основании полученных данных студенты делают выводы о влиянии того или иного параметра на эффективность процесса.

Программа 2.

ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ «ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА АЛКИЛИРОВАНИЕМ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ»

Цель программы — расчет материального баланса опыта, мольного состава алкилата (реакционной смеси) в зависимости от продолжительности опыта и конверсии пропилена.

Необходимые для расчета данные и последовательность их ввода приведены в табл. 5.

Таблица 5. Последовательность ввода данных

№ п/п	Наименование	Обозначения	
		расчетное	программное
1	Количество бензола, г	G_1	G6
2	Время отбора пробы, мин	τ	T1
3	Масса пробы алкилата, г	G	C4
4	Параметры пиков хроматограммы алкилата и молекулярная масса компонентов *:		
	высота, мм	h	H
	ширина, мм	a	A
	поправочный коэффициент	K	K
	масштаб	m	MS
	молекулярная масса	M_t	M
5	Объем пропиленсодержащего газа, л:		
	исходного	V_1	V1
	непрореагировавшего	V_2	V2
6	Давление окружающей среды, кПа	P	P1
7	Температура окружающей среды, °C	t	T1
8	Параметры пиков хроматограмм исходного и непрореагировавшего пропиленсодержащего газа **:		
	высота, мм	h	H
	ширина, мм	a	A
	поправочный коэффициент	K	K
	масштаб	m	MS

* Вводят для каждого компонента в следующей обязательной последовательности: 1 — бензол; 2 — изопропилбензол (ИИБ); 3 — диизопропилбензол (ДИПБ); 4 — триизопропилбензол (ТИПБ).

** Сначала вводят параметры пиков C_3H_6 и C_3H_8 для исходного газа, затем в такой же последовательности для непрореагировавшего газа.

Программа 2 приведена на с. 228—231.

Результаты счета студенты получают в виде табл. 6 и 7.

Таблица 6. Материальный баланс алкилирования бензола пропиленом [температура 40 °С, концентрация $AlCl_3$, 15 % (масс.) в расчете на бензол]

КОМПОНЕНТЫ	г	% (МАСС)
ВЗЯТО		
БЕНЗОЛ	90.00	69.40
ПРОПИЛЕНСОД. ГАЗ	39.69	30.64
В Т. Ч. C_3H_6	38.86	29.96
ВСЕГО	129.65	100.00
ПОЛУЧЕНО		
КАТАЛИЗАТ (В Т. Ч. 4 ПРОБЫ)	121.91	94.03
НЕПРОРЕАГ. ГАЗ	6.64	5.12
В Т. Ч. C_3H_6	1.25	.97
ПОТЕРИ	1.15	.88
ВСЕГО	129.65	100.00

Таблица 7. Состав алкилата [температура 40 °С, концентрация $AlCl_3$, 15 % (масс.) в расчете на бензол]

№ ПРОБЫ	ВРЕМЯ	МАССА ПРОБЫ	СОДЕРЖАНИЕ, МОЛЬНЫЕ ДОЛИ			
			БЕНЗОЛ	ИПБ	ДИПБ	ТИПБ
1	15	6.6600	.8359	.1641	.0000	.0000
2	30	5.8500	.7051	.2778	.0171	.0000
3	45	11.7600	.5155	.3885	.0959	.0000
4	60	97.6400	.4011	.2951	.2367	.0671

Конверсия C_3H_6 — 96.77 % (масс.).

Программа 3.

ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ «ПОЛУЧЕНИЕ α -МЕТИЛСТИ- РОЛА ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА»

Цель программы — расчет состава и выхода компонентов газа на сырье, материального баланса опыта и показателей процесса дегидрирования (конверсии изопропилбензола, выходов α -метилстирола на исходный изопропилбензол и от термодинамически возможного, селективности реакции по α -метилстиролу).

Необходимые для расчета данные и последовательность их ввода приведены в табл. 8.

Таблица 8. Последовательность ввода данных

№ п/п	Наименование и размерность	Обозначение	
		расчетное	программное
1	Температура окружающей среды, °C	T	T
2	Температура реакции, °C	T_6	T6
3	Объемная скорость подачи ИПБ, ч ⁻¹	Q	T1
4	Мольное соотношение H ₂ O : ИПБ	m_1	T2
5	Объем выделившегося газа (при нормальных условиях), л	V_0	V1
6	Количество катализата, г	G_1	G5
7	Количество пропущенного ИПБ, г	G	G4
8	Содержание H ₂ в газе, % (об.)	y_{H_2}	V3
9	Параметры пиков хроматограмм газа дегидрирования *: высота, мм ширина, мм поправочный коэффициент масштаб	h a K m	H A K MS
10	Объем газа регенерации, л	V	V2
11	Число пиков на хроматограмме газа регенерации	i	C1
12	Число углеродсодержащих компонентов в газе регенерации	i'	U
13	Параметры пиков хроматограммы газа регенерации и молекулярная масса компонентов **: высота, мм ширина, мм поправочный коэффициент масштаб молекулярная масса	h a K m M_i	H A K MS M
14	Параметры пиков хроматограммы катализата и молекулярная масса компонентов ***: высота, мм ширина, мм поправочный коэффициент масштаб молекулярная масса	h a K m M_i	H A K MS M
15	Теоретическая степень превращения ИПБ в зависимости от температуры и мольного разбавления водяным паром при условиях опыта, мольные доли	X	X7

* См. табл. 1.

** См. табл. 2.

*** Вводят в следующей обязательной последовательности: 1—бензол; 2—толуол; 3—этилбензол; 4—стирол; 5—изопропилбензол; 6— α -метилстирол; 7—бутилбензол.

Программа 3 приведена на с. 231—234.
 Результаты счета студенты получают в виде табл. 9 и 10.

Таблица 9. Состав и выход компонентов газа дегидрирования (температура реакции 500 °С; условное время контакта 0,23 с, молярное соотношение H_2O : сырье = 20,0)

№ п/п	СОДЕРЖАНИЕ		ВЫХОД		
	% (ОБ)	% (МАСС)	л	г	% (МАСС) НА СЫРЬЕ
1	14.00	1.62	.96	.09	.48
2	1.44	2.68	.10	.00	.00
3	4.10	6.67	.28	.00	.00
4	60.54	56.21	4.15	2.96	16.45
5	2.54	4.12	.17	.09	.52
6	.00	.00	.00	.00	.00
7	16.88	27.42	1.16	1.45	8.03
8	.50	1.28	.03	.02	.10
9	.00	.00	.00	.00	.00
ВСЕГО	100.00	100.00	6.85	4.60	25.58

Таблица 10. Материальный баланс дегидрирования ИПБ (температура 500 °С; условное время контакта 0,23 с, молярное соотношение H_2O : сырье = 20,0)

КОМПОНЕНТЫ		г	ВЫХОД НА СЫРЬЕ, % (МАСС)
ВЗЯТО			
ИПБ		18.00	100.00
ПОЛУЧЕНО			
ГАЗ		4.60	25.58
В Т. Ч.	H_2	.09	.48
	CH_4	2.96	16.45
КАТАЛИЗАТ		8.00	44.44
В Т. Ч.	БЕНЗОЛ	.02	.12
	ТОЛУОЛ	.12	.69
	ЭТИЛБЕНЗОЛ	.05	.28
	СТИРОЛ	.00	.00
	ИПБ	3.45	19.19
	МЕТИЛСТИРОЛ	4.35	24.17
	БУТИЛБЕНЗОЛ	.00	.00
СМОЛА И ПОТЕРИ		3.94	21.88
КОКС		1.46	8.09
ВСЕГО		18.00	100.00

Конверсия ИПБ — 80,81 % (масс.), выход α -метилстирола на ИПБ — 24,17 % (масс.), селективность по α -метилстиролу — 229,90 % (масс.), выход α -метилстирола от термодинамически возможного — 27,93 % (масс.).

ПРОГРАММА I

ЧАСТЬ I

```

30 REM ПРОГРАММА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ГАЗА
35 DIM S(30), Y(30), X(30), V(30), G(30), H(30), G3(30), A(30), K(30), M(30), Y(30)
44 PRINT 5.21
45 INPUT 'ВВЕСТИ ТЕМПЕРАТУРУ' T'T
50 INPUT 'УСЛОВНОЕ ВРЕМЯ КОНТАКТА' (ГРАД) T'T1
55 INPUT 'МАСС. СООТНОШЕНИЕ Н2О—СЫРЬЕ' T'T2
60 INPUT 'ОБЪЕМ ПОЛУЧ. ГАЗА ПРИ Н.У.' V'V1
65 INPUT 'КОЛ-ВО СЫРЬЯ ЗА ВРЕМЯ ОПЫТА (Г)' G'G4
70 LET C=24
75 INPUT 'СОДЕРЖАНИЕ Н2 В ГАЗЕ (1 КОЛОНКА) (%) Y'T3
77 PRINT 'ТАБЛ. 3'
80 PRINT
82 FOR I=1 TO C : INPUT 'Н А К МS 'H(I), A(I), K(I), M(I)
85 NEXT I
86 INPUT 'ЕСЛИ В ТАБЛ. 3 ЕСТЬ ОШИБКА, НАБРАТЬ НОМЕР СТРОКИ —N, НЕТ—0'U
87 IF U=0 THEN PRINT 'ИДЕТ СЧЕТ ' : GOT=90
88 IF U>0 THEN PRINT 'Н А К МS 'H(U), A(U), K(U), M(U)
89 GOTO 86
90 FOR I=0 TO C : LETS(I)=H(I) * A(I) * K(I) * M(I) : NEXT I
91 LETS1=0
92 FOR I=1 TO 5 : LETS1=SI+S(I) : NEXT I
95 FOR I=1 TO 5 : LETY(I)=(S(I) * 100)/2S1 : NEXT I : LETS2=0
100 FOR I=6 TO C : LETS2=S2+S(I) : NEXT I
105 FOR I=6 TO C : LETY(I)=(S(I) * 100)/S2 : NEXT I
109 LETS1=0
110 LETS1=0 : FOR I=1 TO 4 : LETS1=SI+Y1(I) : NEXT I : FOR I=1 TO 5 : Y(I)=(Y(I) * Y(6)/S1) : NEXT I
115 Y(7)=Y(7)—Y(5)
120 FOR I=6 TO 2STEP(-1) : Y(I)=Y(1—I) : NEXT I
121 Y(I)=T3
125 FOR I=1 TO 24
130 DATA 32,28,16,28,30,28,44,44,42,26,58,40,56,56,56,72,54,72,70,70,68,86
135 READ M
137 M(I)=M : NEXT I

```

```

140 FOR I=2 TO C: Y(I)=(Y(I)*(100-Y(I))/100): NEXT I
145 LET S3=0: FOR I=1 TO C: LET S3=S3+(M(I)*Y(I)): NEXT I
150 FOR I=1 TO C: LET X(I)=(M(I)*Y(I)*100)/S3: NEXT I
155 FOR I=1 TO C: LET G(I)=(V1*Y(I)*M(I)/2240: LET V(I)=(V1*Y(I))/100: NEXT I
160 LET G1=(V1*Y(5)*12/2240: LET G2=(V1*Y(8)*12/2240
161 LET G(5)=G1: LET G(8)=G2: LET G(2)=0: LET G(3)=0
162 LET G(27)=0: FOR I=1 TO C: LET G(27)=G(27)+G(I): NEXT I
164 FOR I=1 TO C: LET G3(I)=(G(I)*100)/G4: NEXT I
165 LET G3(27)=0: FOR I=1 TO C: LET G3(27)=G3(27)+G3(I): NEXT I
166 LET Y(27)=0: LET X(27)=0: LET V(27)=0: LET G3(27)=0
167 FOR I=1 TO C: LET Y(27)=Y(27)+Y(I): LET X(27)=X(27)+X(I): LET V(27)=V(27)+V(I): LET G3(27)=G3(27)+
+G3(I): NEXT I
170 PRINT

```

СЧЕТ ОКОНЧЕН

ТАБЛ. 3

175 PRINT '4.21: PRINT'

180 PRINT

185 PRINT' N V% M% V(J) Г Г%

186 LET I=1

190 PRINT: FOR I=1 TO C: PRINT I; Y(I); X(I); V(I); G(I); G3(I): NEXT I

195 PRINT

320 PRINT' СУММА 'Y(27); X(27); V(27); G(27); G3(27)

325 PRINT

ЧАСТЬ 2

326 PRINT' ТЕМПЕРАТУРА Т='Т' УСЛ.ВР. КОНТАКТА T1='Т1' МАСС. СООТНОШЕНИЕ Т2'Т2

327 PRINT#0

330 INPUT'

335 IF U=1 THEN PRINT#1: GOTO 175

340 FOR I=1 TO 24: PRINT: NEXT I

345 PRINT

555 INPUT' РАСЧЕТ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОЦ. ПИРОЛИЗА--1 ВЫХОД--0 'U

337 IF U=0 GOTO 472

360 INPUT' ВВЕСТИ КОЛ-ВО ПИКОВ ГАЗА РЕГЕНЕРАЦИИ C1'C1

361 INPUT' ПРИСУТСТВИЕ СО ДА--2 НЕТ--1 'U

364 PRINT' ВВОД ПАРАМЕТРОВ ХРОМАТОГРАФ. ПИКОВ ГАЗА РЕГЕНЕРАЦИИ

```

365 FORI=ITOCI: INPUT' H A K MS M 'H(I),A(I),K(I),M(I),M(I)
367 NEXTI
368 PRINT: INPUT' ВВЕСТИ ОБЪЕМ ГАЗА РЕГЕНЕРАЦИИ V2'V2
370 PRINT' ИДЕТ СЧЕТ'
375 FORI=ITOCI: LETS(I)=H(I)*A(I)*K(I)*M(I): NEXTI
380 LETS=0: FORI=ITOCI: LETS1=SI+SI(I): NEXTI: FORI=ITOCI: LETH(I)=(SI(I)*I00)/SI: NEXTI
384 LETAI=0: LETA(2)=0
385 FORI=ITOU: LETAI(I)=(V2 * H(I) * I2)/2240: NEXTI: LETA=A(I)+A(2)
390 LETG(26)=G4-(G(27)+A): LETG3(25)=(A * I00)/G4: LETG3(26)=(G(26) * I00)/G4
395 LETG(28)=G(27)-G(7)-G(10)-G(18): LETG3(28)=G3(27)-G3(7)-G3(10)-G3(18)
399 PRINT'
400 PRINT' МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ОПЫТА
405 PRINT'
410 PRINT'
415 PRINT'
420 PRINT'
422 PRINT'
430 PRINT'
435 PRINT'
440 PRINT'
445 PRINT'
450 PRINT'
455 PRINT'
460 PRINT'
465 INPUT'
470 IFU=1 THEN PRINT#1: GOTO400
472 PRINT#5.21: PRINT#0: INPUT' ВОЗВРАТ В ПРОГРАММУ—1 ВЫХОД—0'U
480 IFU=1 THEN RUN
500 END

```

ТАБЛ. 4'

ПОЛУЧЕНО		Г	%
ГАЗ		'G(27); G(27) * I00/G4	
С2Н4		'G(7); G(7) * I00/G4	
С3Н6		'G(10); G(10) * I00/G4	
С4Н6		'G(18); G(18) * I00/G4	
ОСТАЛЬНЫЕ		'G(28); G(28) * I00/G4	
КОКС		'A; G3(25)	
СМОЛА И ПОТЕРИ		'G(26); G3(26)	
ВСЕГО		'G4' I00 %	
ПЕЧАТЬ—1 НЕТ—0			'U

ПРОГРАММА 2

```

30 REM ПОЛУЧЕНИЕ ИПБ АЛКИЛИРОВАНИЕМ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ
35 DIM H(20),A(20),K(20),M(20),N1(20),N2(20),N3(20),S(20),SI(20),G(20),G4(20)
45 PRINT' ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАТАЛИЗАТА'

```

```

46 INPUT'
47 PRINTIEI
48 FORI=ITO16STEP4
49 INPUT' ВВЕСТИ ВРЕМЯ ОТБОРА
50 INPUT' МАССА ПРОБЫ
51 INPUT' БЕНЗОЛ Н А К MS М 'H(1),A(1),K(1),M(1),M(1)
52 INPUT' ИПБ Н А К MS М 'H(1+1),A(1+1),K(1+1),M(1+1)
53 INPUT' ДИПБ Н А К MS М 'H(1+2),A(1+2),K(1+2),M(1+2)
54 INPUT' ТИПБ Н А К MS М 'H(1+3),A(1+3),K(1+3),M(1+3)
55 NEXTI
56 INPUT' ЕСЛИ ЕСТЬ ОШИБКА ПРИ ВВОДЕ—I НЕТ—0 'U ИДЕТ СЧЕТ'
57 IFU=IGOTO47:PRINT'
58 FORI=ITO16:LETS(I)=0:NEXTI
59 FORI=ITO16:LETS(I)=H(I)*A(I)*K(I)*M(I):NEXTI
60 FORI=ITO4:LETS(I1)=0:NEXTI1:LETL1=1:LETL2=4
61 FORI=ITO12STEP4:FORI=ITO4:LETS(I1)=SI(I1)+S(I1+1):NEXTI1:NEXTI1
62 FORI=OTO12STEP4:FORI=ITO4:LETS(I1+1)=(S(I1+1)*I00)/SI(I1):NEXTI1:NEXTI1
63 FORI=OTO12STEP4:FORI=ITO4:LETS(I1+1)=(G4(I+1)*Y(I+1))/I00:NEXTI1:NEXTI1
64 LETM(1)=78:LETM(2)=120:M(3)=162:M(4)=204
65 FORI=OTO12STEP4:FORI=ITO4:LET N2(I+1)=G(I+1)/M(I):NEXTI1:NEXTI1
66 FORI=ITO4:LETN(I1)=0:NEXTI1
67 FORI=OTO12STEP4:FORI=ITO4:LETN(I1)=N1(I)+N2(I+1):NEXTI1:NEXTI1
68 FORI=OTO12STEP4:FORI=ITO4:LETN3(I+1)=N2(I+1):NEXTI1:NEXTI1
69 INPUT' ВВЕСТИ ПРОПИЛЕНСОДЕРЖАЩИЙ ГАЗ (Л) V1 'V1
70 INPUT' НЕПРОПЕРАГИРОВАВШИЙ ГАЗ (Л) V2 'V2
71 INPUT' ДАВЛЕНИЕ (МПА) P1 'P1
72 INPUT' ТЕМПЕРАТУРА (ГРАД) T1 'T1
73 INPUT' ЕСЛИ ЕСТЬ ОШИБКА ПРИ ВВОДЕ—I НЕТ—0 'U ИДЕТ СЧЕТ'
74 IFU=IGOTO150:PRINT'
75 LETV3=(P1*V1*273)/(0.1*(273+T1)):LETV4=(P1*V2*273)/(0.1*(273+T1))
76 INPUT'ХРОМ—МА ИСХОДНОГО ГАЗА СЗН6 Н А К MS 'H(1),A(1),K(1),M(1)
77 INPUT'ХРОМ—МА НЕПРОРЕАГ. ГАЗА СЗН6 Н А К MS 'H(2),A(2),K(2),M(2)
78 INPUT'ХРОМ—МА НЕПРОРЕАГ. ГАЗА СЗН8 Н А К MS 'H(3),A(3),K(3),M(3)
79 INPUT'ХРОМ—МА НЕПРОРЕАГ. ГАЗА СЗН8 Н А К MS 'H(4),A(4),K(4),M(4)
80 INPUT' ЕСЛИ ЕСТЬ ОШИБКА ПРИ ВВОДЕ—I НЕТ—0 'U ИДЕТ СЧЕТ'
81 IFU=IGOTO180:PRINT'
82 FORI=ITO4:LETS(I)=H(I)*A(I)*K(I)*M(I):NEXTI
83

```

```

205 LETS3=0: LETS4=0: FOR I=1 TO 2: LETS3=S3+S(I): LETS4=S4+S(I+2): NEXT I
210 FOR I=1 TO 2: LETY(I)=S(I)/S3: LETY(I+2)=S(I+2)/S4: NEXT I
215 LETG1=(V3*(42*Y(1)+44*Y(2)))/(0.082*(273+T1))
220 LETG2=(V3*(42*Y(1)))/(0.082*(273+T1))
225 LETG3=(V4*(42*Y(3)+44*Y(4)))/(0.082*(273+T1))
230 LETG5=(V4*(42*Y(3)))/(0.082*(273+T1))
235 PRINT
236 LET J:=36+G1: LETX1=(100*G6)/G8: LETX2=(G1*100)/G8: LETX3=(G2*100)/G8
237 G9=(G4(1)+G4(5)+G4(9)+G4(13)+G3): LETB=G8-G9: LETX4=((G9-G3)*100)/G8
    LETX5=(G3*100)/G8: LETX6=(G5*100)/G8: LETX7=(B*100)/G8
238 PRINT
239 PRINT
    
```

СЧЕТ ОКОНЧЕН

ТАБЛ. 6

```

240 PRINT
245 PRINT МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС      ВЗЯТО ПОЛУЧЕНО ВСЕГО
247 PRINT      Г %      Г %      Г %
250 PRINT
    
```

255 PRINT БЕНЗОЛ 'G6;X1

260 PRINT ПРОПИЛЕНКОДЕР. ГАЗ 'G1;X2

265 PRINT В Т. Ч. СЗН6 'G2;X3

270 PRINT

275 PRINT КАТАЛИЗАТ (4 ПРОБЫ)

280 PRINT НЕПРОРЕАГ. ГАЗ

285 PRINT В Т. Ч. СЗН6

290 PRINT ПОТЕРИ

295 PRINT

300 PRINT

305 PRINT: PRINT СОСТАВ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ T='T'(C)

310 PRINT

311 PRINT 2.41

315 PRINT ПРОБА N

320 PRINT 1 15'

325 PRINT 2 30'

330 PRINT 3 45'

335 PRINT 4 60'

340 PRINT

341 PRINT: LETK1=(G2-G5)/G2: PRINT КОНВЕРСИЯ СЗН6 K='K1

ПРОБА N	ВРЕМЯ	МАССА	ПРОБ	БЕНЗОЛ	ИПБ	ДИПБ	ТИПБ
1	15'	G4(1);	N3(1);	N3(2);	N3(3);	N3(4)	N3(4)
2	30'	G4(5);	N3(5);	N3(6);	N3(7);	N3(8)	N3(8)
3	45'	G4(9);	N3(9);	N3(10);	N3(11);	N3(12)	N3(12)
4	60'	G4(13);	N3(13);	N3(14);	N3(15);	N3(16)	N3(16)

'G8'100'

'G9-G3;X4

'G3;X5

'G5;X6

'B;X7

'G8'100 ТАБЛ. 7

```

342 PRINT#0
345 INPUT' ПЕЧАТЬ—0 ВОЗВРАТ—1 ВЫХОД ИЗ ПРОГРАММЫ—2 'U
380 IFU=0 THEN PRINT#1: IFU=0 GOTO238
385 IFU=1 GOTO300
400 STOP
405 END

```

ПРОГРАММА 3

```

30 REM ДЕГИДРИРОВАНИЕ ИПБ В МЕТИЛСТИРОЛ
35 DIM S(40), Y(40), X(40), V(40), G(40), K(40), H(40), M(40), G3(40), Y1(40)
44 PRINT5,21
45 INPUT' ВВЕСТИ ТЕМПЕРАТУРУ
47 PRINT' ТЕМПЕРАТУРУ В РЕАКТОРЕ (ГРАД) T 'T
50 INPUT' ОБЪЕМНУЮ СКОРОСТЬ ПОДАЧИ ИПБ (ГРАД) T6 'T6
55 INPUT' МОЛЬНОЕ СООТНОШЕНИЕ H20: ИПБ (1/Ч) T1 'T1
60 INPUT' ОБЪЕМ ПОЛУЧ. ГАЗА ПРИ Н. У. T2 'T2
65 INPUT' КОЛИЧЕСТВО КАТАЛИЗАТА (Л) V 'V1
67 INPUT' КОЛИЧЕСТВО ИПБ (Г) G1 'G5
70 LETC=24 (Г) G 'G4
72 PRINT
75 INPUT' СОДЕРЖАНИЕ H2 В ГАЗЕ (1 КОЛОНКА) (%) Y 'T3
77 PRINT' ТАБЛ. 8
80 PRINT'

```

```

82 FORI=1TOC: INPUT' H A K MS 'H(I),A(I),K(I),M(I)
85 NEXTI
86 INPUT' ЕСЛИ В ТАБЛ. 8 ЕСТЬ ОШИБКА, НАБРАТЬ НОМЕР СТРОКИ—N НЕТ—0'U
87 IFU=0THEN PRINT' ИДЕТ СЧЕТ
88 IFU>0THEN INPUT' H A K MS 'H(U),A(U),K(U),M(U)
89 GOTO86
90 FORI=1TOC: LETS(I)=H(I)*A(I)*K(I)*M(I): NEXTI
91 LETS1=0
92 FORI=1TO5: LETS1=S1+S(I): NEXTI
95 FORI=1TO5: LETY1(I)=(S(I)*100)/S1: NEXTI: LETS2=0
100 FORI=6TOC: LETS2=S2+S(I): NEXTI
105 FORI=6TOC: LETY(I)=(S(I)*100)/S2: NEXTI
109 LETS1=0

```

110 FORI=ITO4: LETS1=SI+Y(I): NEXTI: FORI=ITO5: LETY(I)=(Y(I)*Y(6))/(S(I): NEXTI

115 LETY(7)=Y(7)-Y(5)

120 FORI=6TO2STEP(-1): LETY(I)=Y(I-1): NEXTI

121 LETY(I)=T3

125 FORI=ITO24

130 DATA 2, 32, 28, 16, 28, 30, 28, 44, 44, 42, 26, 58, 40, 56, 56, 72, 54, 72, 70, 70, 68, 86

135 READM

137 LETM(I)=M: NEXTI

140 FORI=2TOC: LETY(I)=(Y(I)*(100-Y(I))/100: NEXTI

145 LETS3=0: FORI=ITOC: LETS3=S3+(M(I)*Y(I): NEXTI

150 FORI=ITOC: LETX(I)=(M(I)*Y(I)*100)/S3: NEXTI

155 FORI=ITOC: LETG(I)=(V1*Y(I)*M(I))/2240: LETV(I)=(V1*Y(I))/100: NEXTI

160 LETG1=(V1*Y(5)*12)/2240: LETG2=(V1*Y(8)*12)/2240

161 LETG5=G1: LETG(8)=G2: LETG(2)=0: LETG(3)=0

162 LETG(27)=0: FORI=ITOC: LETG(27)=G(27)+G(I): LETG3(I)=(G(I)*100)/G4: NEXTI

166 LETY(27)=0: LETX(27)=0: LETV(27)=0: LETG3(27)=0

167 FORI=ITOC: LETY(27)=Y(27)+Y(I): LETX(27)=X(27)+X(I): V(27)=V(27)+V(I): G3(27)=G3(27)+G3(I): NEXTI

170 PRINT

175 PRINT4.2: PRINT

180 PRINT

185 PRINT

186 LETI=1

190 FORI=ITOC: PRINTY(I):X(I):V(I):G(I):G3(I): NEXTI

195 PRINT

200 PRINT

205 PRINT

210 PRINT

215 PRINT#0: INPUT 'ПЕЧАТЬ -1 НЕТ -0'U

220 IFU=1 THEN PRINT#1: IFU=1GOTO175

225 PRINT

230 INPUT

235 INPUT

240 INPUT

245 PRINT

250 FORI=ITOC: INPUT 'H A K MS M 'H(I),A(I),K(I),M(I)

255 NEXTI

ТАБЛ. 9

СЧЕТ ОКОНЧЕН

G(%)

G(I)

V(I)

M-%

V-%

N

TEMPERATURA

РЕАКЦИИ T6='T6' T='T' ВРЕМЯ КОНТАКТА T1='T1'

МОЛЬНОЕ СООТНОШЕНИЕ T2='T2'

СЧИСЛА Y(27):X(27):V(27):G(27):G3(27)

ВВЕСТИ ОБЪЕМ ГАЗА РЕГЕНЕРАЦИИ

ЧИСЛО ПИКОВ КОМ-ТОВ ГАЗА РЕГЕНЕРАЦИИ C1='C1'

ЧИСЛО УГЛЕРОДСОДЕР. КОМПОНЕНТОВ U='U'

ВВЕСТИ ПАРАМЕТРЫ УГЛЕРОДСОД. КОМ-ТОВ, ЗАТЕМ ОСТАЛЬНЫЕ

V2='V2'

FORI=ITOC: INPUT 'H A K MS M 'H(I),A(I),K(I),M(I)

255 NEXTI

```

260 PRINT
265 FOR I=1 TO C1: LETS(I)=H(I)*A(I)*K(I)*M(I): NEXT I
270 LETS1=0: FOR I=1 TO C1: LETS1=S1+S(I): NEXT I: FOR I=1 TO C1: LETH(I)=(S(I)*100)/S1: NEXT I
275 LETA1=0: FOR I=1 TO C1: LETA(I)=(V2*H(I)*12/2240: LETA1=A1+A(I): NEXT I
280 LETG3(25)=(A1*100)/G4
285 REM КОКС A1,G3(25)
345 PRINT
360 PRINT
365 PRINT
370 PRINT
375 NEXT I
377 INPUT ЕСЛИ ЕСТЬ ОШИБКА ВВЕСТИ НОМЕР СТРОКИ—N НЕТ—0, 'N8
378 IF N8>0 THEN INPUT
379 IF N8>0 GOTO 377
380 FOR I=1 TO 7: LETS(I)=H(I)*A(I)*K(I)*M(I): NEXT I: LETS1=0
382 PRINT
385 FOR I=1 TO 7: LETS1=S1+S(I): NEXT I
390 FOR I=1 TO 7: LETY(I+29)=(S(I)*100)/S1: NEXT I
395 LETS2=0: FOR I=1 TO 7: LETS2=S2+(Y(I+29)*M(I)): NEXT I
400 FOR I=1 TO 7: LETX(I+29)=(Y(I+29)*M(I)*100)/S2: NEXT I
405 FOR I=30 TO 36: LETG(I)=(X(I)*G5)/100: LETG3(I)=(G(I)*100)/G4: NEXT I
407 LETB1=G4-G(27)-G5-A1: LETB2=(B1*100)/G4
408 LETB3=G(27)+A1+G5+B1: LETB4=G3(27)+G3(25)+B2((G5*100)/G4)
410 PRINT
411 PRINT

```

ИДЕТ СЧЕТ

МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ОПЫТА		Г	%
ИПБ		G4	100
ПОЛУЧЕНО	ГАЗ	G(27); G3(27)	
В Т.Ч.	Н2	G(1); G3(1)	
	СН4	G(4); G3(4)	
КОКС		A1; G3(25)	
КАТАЛИЗАТ		G5; (G5*100)/G4	
В Т.Ч.	БЕНЗОЛ	G(30); G3(30)	
	ТОЛУОЛ	G(31); G3(31)	
	ЭТИЛБЕНЗОЛ	G(32); G3(32)	
	СТИРОЛ	G(33); G3(33)	
	ИПБ	G(34); G3(34)	

ТАБЛ. 10

```

530 PRINT '
535 PRINT '
537 PRINT '
540 PRINT '
545 PRINT '
550 PRINT '
552 INPUT '
555 IFU=0 THEN PRINT#1: IFU=0GOTO409
560 PRINT#0: PRINT ' РАСЧЕТ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОЦЕССА
565 LETK=(G4-G(34))*100/G4: LETB6=(G(35)*100)/G4: LETC4=(G(35)*100)/(G4-G(34))
568 PRINT ' СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИПБ ОТ Т-РЫ И РАЗБАВЛЕНИЯ ВОД. ПАРОМ
      ТАБЛ. 10
575 PRINT '
580 PRINT '
590 PRINT '
595 PRINT '
600 PRINT '
605 PRINT '
610 PRINT '
615 PRINT '
620 PRINT '
625 PRINT '
630 PRINT '
635 PRINT '
640 PRINT '
647 INPUT ' В СООТВЕТСТВИИ С ТАБЛ. 11 ВВЕСТИ X 'X7
650 LETN7=(G(35)*120)/(118*G4): LETB7=N7/X7
652 LETB7=B7*100
655 PRINT '
656 PRINT '
660 INPUT '
672 PRINT#0
675 IFU=1 THEN PRINT#1: IFU=1GOTO655
680 INPUT '
685 IFU=0GOTO44
690 STOP
700 END

```

МЕТИЛСТИРОЛ 'G(35);G3(35)
 БУТИЛБЕНЗОЛ 'G(36);G3(36)
 СМОЛА И ПОТЕРИ 'B1; B2
 СУММА 'B3; B4
 ПЕЧАТЬ--0 НЕТ--1 'U
 PRINT#0: PRINT ' РАСЧЕТ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОЦЕССА
 LETK=(G4-G(34))*100/G4: LETB6=(G(35)*100)/G4: LETC4=(G(35)*100)/(G4-G(34))
 PRINT ' СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИПБ ОТ Т-РЫ И РАЗБАВЛЕНИЯ ВОД. ПАРОМ
 ТАБЛ. 10
 В СООТВЕТСТВИИ С ТАБЛ. 11 ВВЕСТИ X 'X7
 LETN7=(G(35)*120)/(118*G4): LETB7=N7/X7
 LETB7=B7*100
 PRINT ' КОНВ. К='K' МС НА ИПБ В='B6' СЕЛЕКТИВНОСТЬ C='C4
 PRINT ' ВЫХОД МС ОТ ТЕРМОДИНАМ. B1='B7 'U
 INPUT ' ПЕЧАТЬ--1 НЕТ--0
 PRINT#0
 IFU=1 THEN PRINT#1: IFU=1GOTO655
 INPUT ' ВЫХОД ИЗ ПРОГРАММЫ--1 ВОЗВРАТ --0
 IFU=0GOTO44
 STOP
 END

СПРАВОЧНЫЕ ТАБЛИЦЫ

Физические константы органических веществ, используемых в практике

Обозначения: в. — возгоняется; р. — растворяется; т. р. — трудно растворяется; н. р. — не растворяется; в скобках указана температура (°C), при которой определена плотность либо показатель преломления, или давление (мм рт. ст.) для температуры кипения; * — плотность абсолютная в кг/м³; ** — растворимость в см³/100 г

Название	Формула	Молекулярная масса	Относительная плотность при 20 °C	Температура, °C		Показатель преломления n_D^{20}	Растворимость в воде при 20 °C, г/100 г
				плавления	кипения		
Ацетальдегид	CH_3CHO	44,05	0,783	-123,5	20,8	1,3316	∞
Ацетат калия	CH_3COOK	98,15	1,57 (25)	292	—	—	253
Ацетат натрия	CH_3COONa	82,03	1,528	324	—	—	119 (0)
Ацетилен	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	26,04	1,173 *	-80,8	—	—	100 **
Ацетон	CH_3COCH_3	58,08	0,792	-95,6	56,2	1,3691	∞
Бензол	C_6H_6	78,11	0,879	5,5	80,1	1,5017	0,08
Бутадиев-1,3	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	54,09	0,621 (0)	-168,9	-4,4	1,4992 (-25)	н. р.
Бутен-1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	56,12	0,595	-108,4	-6,3	1,3792	н. р.
транс-Бутен-2	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	56,12	0,604	-105,6	0,9	1,3848 (-25)	н. р.
цис-Бутен-2	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	56,12	0,621	-138,9	3,7	1,3931 (-25)	н. р.
Бутилацетат	$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$	116,2	0,883	-77,9	126,5	1,3941	0,7
н-Бутиловый спирт	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	74,12	0,810	-80	117,7	1,3991	9 (15)
трет-Бутиловый спирт	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	74,12	0,789	25,5	82,8	1,3878	р.
о-трет-Бутилфенол	$(\text{CH}_3)_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{OH}$	150,2	0,978	—	221	1,5160	—
м-трет-Бутилфенол	$(\text{CH}_3)\text{CC}_6\text{H}_4\text{OH}$	150,2	0, —	41,5	240	—	—
п-трет-Бутилфенол	$(\text{CH}_3)\text{CC}_6\text{H}_4\text{OH}$	150,2	0,908	101	239,5	1,4787 (114)	—
Винилиденхлорид	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	96,64	1,218	-122,5	31,7	1,4249	н. р.
Гидропероксид изопропилобензола	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OON}$	152,2	1,062	—	100,5 (8)	1,5246	—
Гидрохинон	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	110,1	1,358	170,2	286,2	—	5,9 (15)
Глицерин	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	92,11	1,261	20	290 рз.	1,4746	∞
Дибутиловый эфир	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	130,2	0,769	-95,3	142	1,3992	н. р.
Дибутылфталат	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_4\text{H}_9)_2$	278,4	1,005	-35	340	1,4911	н. р.
Диацетоновый спирт	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	116,2	0,939	-44	164	1,4213	∞
4,4-Диметилдиоксан-1,3	$(\text{CH}_3)_2\text{CCCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$	116,2	0,963	—	133,4	1,4238	—

Название	Формула	Молекулярная масса	Осн. физ. свойства при 20 °С	Температура, °С		Показатель преломления n_D^{20}	Растворимость в воде при 20 °С, г/100 г
				плавления	кипения		
Диметилфенилкарбинол	$C_6H_5C(CH_3)_2OH$	136,0	0,941	-33,1	176,8	1,4975	р.
Дифенилпропан	$(CH_3)_2C(C_6H_5)_2$	228,3	—	156	251	—	т. п.
1,2-Дихлорэтан	CH_2ClCH_2Cl	98,96	1,235	-35,4	83,5	1,4448	т. п.
Диэтиловый эфир	$(CH_3CH_2)_2O$	74,12	0,714	-117,6	35,6	1,3542 (17)	7,5
Изопентилацетат	$CH_3COOC_4H_9$	130,2	0,867	-78,5	142	1,4003	0,2
Изопентиловый спирт	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	88,20	0,810	—	128,5	1,4075	т. п.
Изобутилацетат	$CH_3COOC_3H_7$	116,2	0,872	—	112,2	1,3888	н. п.
Изобутилен	$(CH_3)_2C=CH_2$	56,12	0,594	-140,4	-6,9	1,3926 (-25)	н. п.
Изобутиловый спирт	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	74,12	0,805	—	108,4	1,3968 (17,5)	9 (18)
Изопрен	$CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$	68,13	0,681	-146,0	34,0	1,4219	н. п.
Изопропилбензол	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	120,2	0,862	-96,0	152,5	1,4930	н. п.
Изопропиловый спирт	$CH_3CH(OH)CH_3$	60,10	0,786	-89,5	82,5	1,3776	н. п.
Капролактан	$H_2C(CH_2)_4CO$	113,2	1,02 (75)	70	139 (12)	1,4768 (75)	400
о-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,2	0,881	-25,2	144,4	1,5071 (17)	н. п.
п-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,2	0,861	13,2	138,4	1,5004	н. п.
Метан	CH_4	16,04	0,717 *	-182,5	-161,6	—	9 ***
Метальдегид	$(CH_3CHO)_2$	(44,05) ⁴⁻⁶	—	112 в.	—	—	н. п.
Метилловый спирт	CH_3OH	32,04	0,792	-93,9	64,9	1,3288	∞
Метилловый эфир п-толуеновой кислоты	$CH_3C_6H_4COOCH_3$	150,2	—	33,2	222,5	—	н. п.
Метилциклопентан	$CH_3C_5H_9$	84,16	0,749	-140,5	72	1,4098	н. п.
Миристиновый спирт	$CH_3(CH_2)_{12}CH_2OH$	214,4	0,824 (39)	39	263,2	—	н. п.
Оксис мезитила	$CH_3COCH=C(CH_3)_2$	98,2	0,865	-52,9	129,8	1,4440	т. п.
н-Октан	C_8H_{18}	114,2	0,703	-56,8	124,7	1,3975	0,002 (10) *
Параальдегид	CH_3CHO	132,2	0,994	12,6	124,4	1,4049	8,3 (40)
н-Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	212,5	0,7685	10	270,6	1,4315	н. п.
Пентаэритрит	$C(CH_2OH)_4$	136,2	—	262	276 (30)	—	5,56 (15)
н-Пентиловый спирт	$CH_3(CH_2)_4OH$	88,20	0,814	-79,0	137,8	1,4101	2,7 (22)

Пропилен	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	42,08	1,915 *	-185,3	-47,4	45 **
Стирол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	104,2	0,906	-30,6	1,5468	н. р.
Терефталевая кислота	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	166,1	—	300 в.	—	т. р.
1,2,3,4-Тетрабромбутан	$\text{CH}_2\text{BrCHBrCHBrCH}_2\text{Br}$	373,71	—	118	180 (60)	н. р.
Тиогликолевая кислота	HSCH_2COOH	92,12	1,325	-16,5	120 (20)	—
Трифенилфосфин	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	262,3	1,075 (80)	80	360	1,5030 (80)
Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	92,1	0,867	-95	110,6	1,4961
n-Толуиловая кислота	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	136,2	—	182	275	—
n-Толуолсульфокислота	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	172,2	—	92	140 (20)	п. р.
1,1,2-Трихлорэтан	$\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	133,41	1,440	-36,5	113,8	1,4714
Трихлорэтилен	$\text{CCl}_2=\text{CHCl}$	131,38	1,464	-86,4	89	1,4773
Уксусная кислота	CH_3COOH	60,05	1,059	16,6	118,1	1,3598 (25)
Уксусный ангидрид	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	102,09	1,082	-73,1	140,0	1,3901
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	94,11	1,071 (25)	43	182	1,5403 (45)
Формальдегид	HCHO	30,03	—	-92	-21	п. р.
Фталевый ангидрид	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$	148,1	1,527	131,6	295,1	пз.
Хлороформ	CHCl_3	119,38	1,483	-63,5	61,7	1,4459
Циклогексан	C_6H_{12}	84,16	0,779	6,6	81,7	1,4266
Циклогексаноноксим	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{C}=\text{NOH}$	113,2	—	90	206 (10)	—
Циклогексанол	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	100,2	0,962	23,9	100	1,461 (37)
Циклогексанон	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	98,2	0,947	-45	155	1,4507
Циклогексен	C_6H_{10}	92,15	0,810	-103,7	83,3	1,4451 (22)
Циклогексеноксид	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	98,2	0,966	-10	131,5	1,4519
Четыреххлористый углерод	CCl_4	153,82	1,595	-23,0	76,8	1,4631 (15)
Щавелевая кислота	$\text{HOOC}-\text{COOH}$	90,04	1,900	189,5	100 в.	8,6
Этилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	106,2	0,867	-94,9	136,2	н. р.
Этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	28,05	1,260 *	-169,2	-103,7	25,6 ** (0)
Этиленоксид	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ 	44,05	0,882 (10)	-111,3	10,7	∞
Этиловый спирт	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46,07	0,789	-114,5	78,4	~
Эпихлоргидрин	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})$ 	92,53	1,180	-48	116,5	5

Осушители и их применение

Осушаемые вещества	Осушители
Жидкости *	
Углеводороды насыщенные **	CaCl_2 , P_2O_5 , Na
Спирты	K_2CO_3 , Na_2SO_4 , CuSO_4 , CaO , BaO , Ca
Альдегиды	CaCl_2 , Na_2SO_4 , MgSO_4
Кетоны	K_2CO_3 , Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 (для высших кетонов)
Кислоты	Na_2SO_4 , MgSO_4
Эфиры простые	CaCl_2 , CuSO_4 , Na
Эфиры сложные	Na_2CO_3 , MgSO_4 , CaCl_2
Фенолы	Na_2SO_4 , MgSO_4
Амины	NaOH , KOH , K_2CO_3 , CaO , BaO
Нитрилы	K_2CO_3 , Na_2SO_4 , MgSO_4
Нитросоединения	CaCl_2 , Na_2SO_4 , MgSO_4
Алкил (арил) галогениды	CaCl_2 , P_2O_5 , Na_2SO_4 , MgSO_4
Олефины	CaCl_2 , Na_2SO_4 , MgSO_4
Газы	
H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , SO_2 , CH_4	CaCl_2 , P_2O_5 , H_2SO_4 , силикагель
NH_3 и низкокипящие амины	KOH , CaO , BaO
Газообразные oleфины	CaCl_2 , охлажденная H_2SO_4
Ацетилен	NaOH , P_2O_5

* При сушке жидких веществ во избежание потерь не следует допускать избытка осушителя.

** Щелочные металлы применяют для удаления лишь небольших количеств растворенной воды из углеводородов и простых эфиров.

Азеотропные смеси воды с некоторыми органическими веществами

Название вещества	Температура кипения чистого вещества, °C	Азеотропная смесь	
		к. кип., °C	содержание воды в смеси, % (масс.)

Углеводороды

Бензол	80,1	69,25	8,83
Изопропилбензол	152,5	95,0	43,8
Стирол	145,2	93,9	40,9
Толуол	110,6	85,0	20,2
Циклогексан	80,8	69,5	8,4
Этилбензол	136,2	92,0	33,0

Кислородсодержащие соединения

Бутилацетат	126,5	90,2	28,7
Бутиловый спирт	117,7	92,7	42,5
Диэтиловый эфир	35,6	34,15	1,26
Изобутилацетат	112,2	87,4	16,5
Изопентилацетат	142,0	93,8	36,3
Изопентиловый спирт	128,5	95,15	49,6
Изопропиловый спирт	82,5	80,1	12,0
Пентилацетат	149,3	95,2	41,0

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адельсон С. В., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М. Технология нефтехимического синтеза: Учеб. для вузов. 2-е изд., перераб. М.: Химия, 1985. 607 с.
2. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учеб. для вузов. 3-е изд., перераб. М.: Химия, 1981. 605 с.
3. Справочник нефтехимика./Под ред. С. К. Огородникова. Л.: Химия, 1978. Т. 1. 495 с. Т. 2. 591 с.
4. К. А. Гольберт, М. С. Вигдергауз. Курс газовой хроматографии: 2-е изд. М.: Химия, 1974. 375 с.
5. С. Сигчия, Дт. Г. Ханна. Количественный органический анализ по функциональным группам/Пер. с англ. М.: Химия, 1983. 672 с.
6. Долгоплоск Б. А., Тинюкова Е. И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1982. 510 с.
7. Фельдблюм В. Ш. Димеризация и диспропорционирование олефинов. М.: Химия, 1978. 208 с.
8. Гармонов И. В., Эренбург Е. Г., Поддубный И. Я. Синтетический каучук: 2-е изд./Под ред. И. В. Гармонова. Л.: Химия, 1983. 559 с.
9. Толстиков Г. А. Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976. 200 с.
10. Кирпичников П. А., Ликумович А. Г., Победимский Д. Г., Попова Л. М. Химия и технология мономеров для синтетических каучуков. Л.: Химия, 1981. 264 с.
11. Бобылев Б. Н., Фсрберов М. И. и др./Нефтехимия. 1976. № 3. С. 225.
12. Белянин Б. В., Эрих В. Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. Л.: Химия, 1975. 335 с.
13. Одабашян Г. В. Лабораторный практикум по технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учебное пособие для вузов/Под ред. Н. Н. Лебедева. М.: Химия, 1984. 238 с.
14. Кетков Ю. Л. Программирование на Бэйсике. М.: Статистика. 1986. 158 с.

Учебное пособие

*Петр Степанович Белов
Тамара Петровна Вишнякова
Ярослав Михайлович Паушкин*

ПРАКТИКУМ ПО НЕФТЕХИМИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ

*Редактор Н. П. Лысова
Художественный редактор В. И. Киселева
Технический редактор Ю. А. Пантелеева
Корректор М. А. Ивлиева*

ИБ № 1357

Сдано в набор 20.08.86. Подписано в печать 01.12.86.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага кн.-журнальная.
Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 15.
Усл. кр.-отт. 15.13. Уч.-изд. л. 17.14. Тираж 3900 экз.
Заказ № 273. Цена 60 коп. Изд. № 2627

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия».
107076, Москва, Стромывнка, 21. корп. 2.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие
ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского
объединения «Техническая книга» им. Евгения Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
190052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.