

Министерство образования Российской Федерации
Томский политехнический университет

**М.М. Сухорослова, В.Т. Новиков,
В.Г. Бондалетов**

***Лабораторный практикум по химии и
технологии органических веществ***

Томск 2002

УДК [551.71+665.65] (076.5)

Сухорослова М.М., Новиков В.Т., Бондалетов В.Г. Лабораторный практикум по химии и технологии органических веществ. – Томск: Изд.ТПУ, 2002 – 132 с.

Лабораторный практикум представляет собой руководство для выполнения лабораторных работ по химии и технологии органических веществ, а также по химии и технологии сырья и мономеров.

Лабораторные работы сгруппированы по типу химических процессов и практически в каждой работе есть варианты.

Лабораторный практикум подготовлен на кафедре технологии основного органического синтеза ТПУ и предназначен для студентов специальности 250100 «Химическая технология органических веществ» и направления 550800 «Химическая технология и биотехнология», но может быть полезен также для студентов вузов и техникумов, специализирующихся в области фармацевтической и пищевой промышленности.

Печатается по постановлению Редакционно-издательского Совета Томского политехнического университета

Рецензенты:

Приходько С.И. - директор ООО «Полипак», г.Томск

Берзин В.И. - директор АОЗТ «Пластполимер», г.Томск

Темплан 2002

© Томский политехнический университет, 2002

Предисловие

Лабораторный практикум предназначен для углубления и закрепления знаний студентов по курсу «Химия и технология органических веществ», «Химия и технология сырья и мономеров».

Лабораторные работы являются одним из важных звеньев учебного процесса и расширяют теоретическую и практическую подготовку будущего специалиста – инженера-технолога. При выполнении практических работ студенты должны использовать свои знания теории процесса и воспроизводить в лабораторных условиях химические процессы, с которыми в дальнейшем инженеру придется встретиться в промышленности.

Самостоятельно выполняя лабораторные работы, студент должен приобрести определенные экспериментальные навыки, которые ему будут необходимы в последующей работе на производстве, в заводских и научно-исследовательских лабораториях.

В практикуме приведены методики лабораторных работ, которые классифицированы по типу химических процессов. Работы подобраны таким образом, что охватывают большинство разделов теоретических курсов.

Каждая глава, посвященная одному из процессов, начинается с краткого теоретического материала. Кроме того, к каждой работе помимо указаний целей и описания методики ее проведения, даны эскиз-схемы установок и методы обработки экспериментальных результатов.

Пособие будет полезно не только студентам, специализирующимся в области химии и технологии органического синтеза, но может быть полезно также работникам научно-исследовательских и заводских химических лабораторий.

Глава 1. Процессы окисления

Процессы окисления органических веществ занимают очень важное место в промышленности органического и нефтехимического синтеза, так как позволяют получить большое количество кислородосодержащих соединений, являющихся промежуточными продуктами органического синтеза, растворителями, мономерами и исходными веществами для производства полимерных материалов, пластификаторов и т.д.

Доступность и низкая стоимость большинства окислителей, среди которых главное место занимает кислород воздуха, определяют более высокую экономичность синтеза некоторых продуктов методами окисления по сравнению с другими возможными методами их производства. К реакциям окисления способны все классы углеводородов и многие их производные.

Процессы окисления проводят в жидкой или газовой фазе с использованием инициаторов или катализаторов. В качестве инициаторов процессов окисления служат ультрафиолетовый свет, органические гидропероксиды и др.; в качестве катализаторов – металлы (Ag, Cu), оксиды металлов и их смеси (Cu_2O , V_2O_5 , $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$), соли металлов переменной валентности (Co, Mn, Cu, Pd).

1.1. Окисление высших парафинов

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 изделий, синтетических смазочных масел и специальных жидкостей, резиновых изделий и т.д.

Возможность получения высших жирных кислот была впервые установлена при окислении твердого парафина, содержащего в своем составе углеводороды от C_{18} до C_{36} .

Основным видом сырья для производства жирных кислот в Германии являются продукты переработки бурых углей и парафиновый гач, получаемый при синтезе по Фишеру-Тропшу.

В России и Румынии, располагающих крупными запасами парафиновых нефтей, основным источником сырья для производства жирных кислот являются твердые нефтяные парафины состава C_{18} до C_{36} .

Применение парафина с длиной цепи менее 18 атомов углерода дает низкий выход высших жирных кислот. Парафины с длиной цепи более 30 атомов углерода при окислении переходят в жирные кислоты достаточно

высокой молекулярной массой, однако при применении таких парафинов сильно увеличивается содержание неомыляемых веществ (кетонов, спиртов, углеводов) в мыловаренных фракциях кислот состава C₁₀-C₂₀.

При окислении парафина в жестких условиях наблюдается зависимость между средней длиной цепи окисляемого парафина и средним числом атомов углерода получаемых жирных кислот.

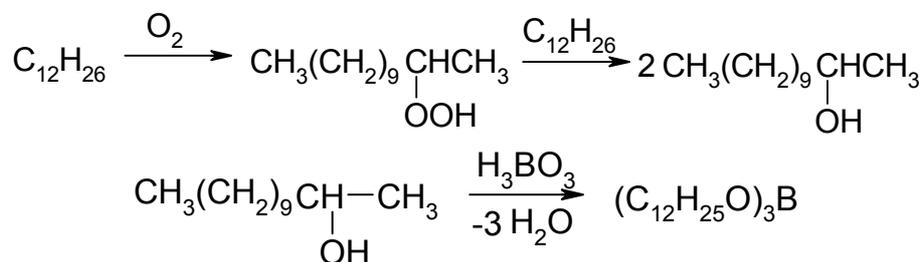
Углеродная цепь кислот независимо от типа окисляемого парафина оказывается вдвое короче. Поэтому для получения жирных кислот состава C₁₀-C₂₀ необходимо применять парафины, содержащие в среднем не менее 28 атомов углерода.

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 их соли – неудовлетворительным моющим действием.

Высшие жирные спирты являются весьма важными продуктами окисления парафинов, так как они идут на производство синтетических моющих средств, флотореагентов, пластификаторов и пр.

Производство высших спиртов из n-парафинов C₁₀-C₂₀ по методу А.Н.Башкирова было впервые разработано и реализовано в промышленном масштабе в Советском Союзе.

Сырьем для получения высших спиртов по А.Н.Башкирову может служить углеводородная фракция с температурой кипения 275-320°C, выделенная из газойля карбамидной депарафинизацией (так называемый мягкий парафин) или адсорбцией на цеолитах. А.Н.Башкировым с сотрудниками разработан метод направленного жидкофазного окисления насыщенных углеводородов с целью получения вторичных спиртов. Для защиты целевого продукта от дальнейшего окисления предложено блокировать гидроксильные группы образующихся спиртов борной кислотой:



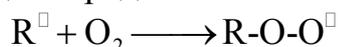
Парафины, используемые для получения высших жирных кислот и жирных спиртов, не должны также содержать ароматических углеводородов. Ароматические углеводороды в процессе окисления образуют оксикислоты и кислоты, растворимые в воде.

1.1.1. Получение алифатических жирных кислот и спиртов окислением высших парафинов

Цель работы:

1. Познакомиться с промышленными процессами окисления высших n-парафинов.
2. Провести окисление парафина по 1 или 2 варианту.
3. Определить изменение кислотного или гидроксильного числа во времени.
4. Обсудить результаты и сделать выводы.

Реакция окисления парафиновых углеводородов протекает по радикально-цепному механизму. Вначале под действием тепла или катализатора образуется свободный радикал, который взаимодействует с кислородом, образуя пероксидный радикал:

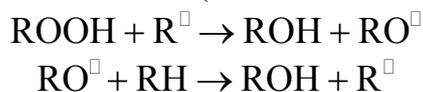


Пероксидный радикал реагирует с молекулой углеводорода, образуя алкилгидропероксид и свободный углеводородный радикал:



Образующийся радикал R^{\cdot} продолжает цепной процесс окисления.

Алкилгидропероксиды или их радикалы при разложении под действием повышенной температуры или катализаторов окисления дают спирты и карбонильные соединения (альдегиды и кетоны):

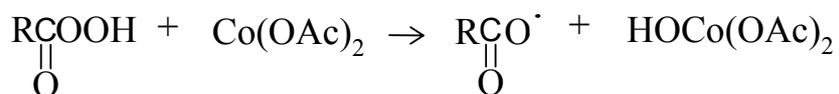
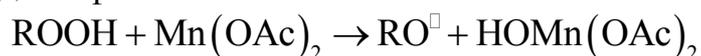


Образующиеся при этом радикалы R^{\cdot} и HO^{\cdot} будут продолжать цепь.

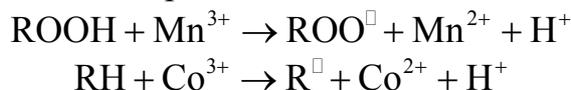
Образование радикалов в развившемся жидкофазном процессе при умеренных температурах происходит также по реакциям вырожденного разветвления цепи:



Эта реакция ускоряется солями металлов перемещенной валентности (ацетаты или нафтенаты кобальта, марганца и др.), в чем и состоит традиционное объяснение их каталитического действия при гомогенном окислении в жидкой фазе:



Кроме того, образование радикалов может происходить за счет окисления гидропероксидов, альдегидов или даже углеводородов высшей валентной формой катализатора:



При жидкофазном окислении происходит квадратичный обрыв цепи на наименее реакционноспособных пероксидных или перацильных радикалах:

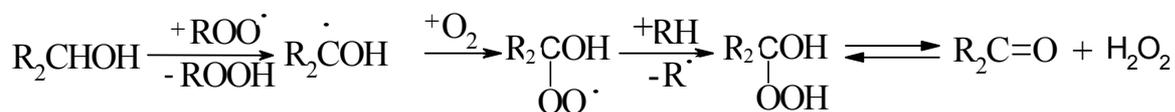


В образовании продуктов жидкофазного окисления все более важную роль отводят реакциям радикалов с ионами металлов – катализаторов. Это – реакции обрыва цепи, но при наличии достаточно быстрой стадии регенерации катализатора они становятся весомым путем образования продуктов:



При этом ион металла – катализатора начинает участвовать в стадии продолжения цепи, а его роль в вырожденном разветвлении цепи становится менее существенной.

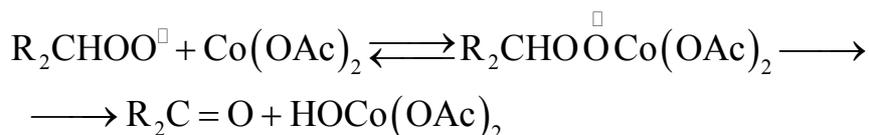
Образующиеся промежуточные продукты окисления (спирты и карбонильные соединения) значительно легче окисляются, чем исходные парафины. Так, спирты превращаются в кетоны также цепным путем, причем в молекуле спирта атаке подвергается атом углерода, уже затронутый окислением:



В последнее время при жидкофазном окислении большую роль в образовании продуктов отводят пероксидным радикалам. Например, карбонильные соединения могут получаться из них таким образом:

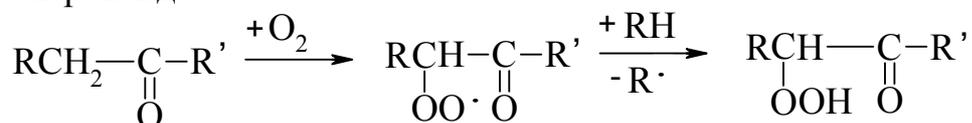


При катализе солями металлов переменной валентности последние могут давать комплексы с пероксидными радикалами, которые превращаются в координационной сфере центрального иона, окисляя его в высшее валентное состояние:



Таким образом, спирты и карбонильные соединения могут получаться при жидкофазном окислении не только последовательно по отношению к гидропероксиду, но и параллельно с ним.

Карбоновые кислоты образуются при окислении углеводородов с сохранением их углеродной цепи или с деструкцией по С-С связи. Первое возможно лишь при превращениях первичных гидропероксидов и типично только для окисления метильных групп алкилароматических соединений через промежуточную стадию образования альдегидов. При окислении парафинов и нафтенов карбоновые кислоты образуются с деструкцией углеродной цепи. Наиболее вероятно, что непосредственными предшественниками кислот являются кетоны. Они окисляются легче, чем соответствующие углеводороды и преимущественно по атому углерода, соседнему с карбонильной группой, образуя α -кетопероксидный радикал и α -кетогидропероксид:

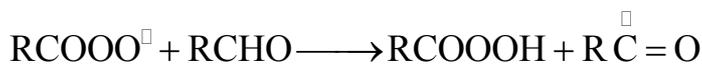
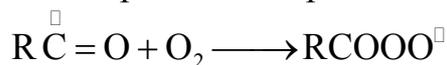


Видимо, на этой стадии и происходит разрыв С-С связи, например:

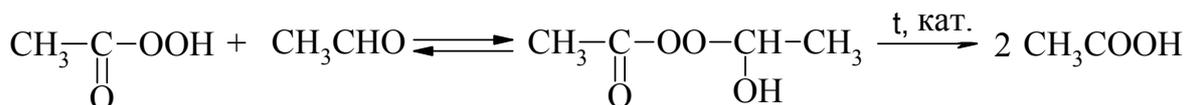


Низшие алифатические кислоты при умеренных условиях стабильны к дальнейшему окислению.

Альдегиды являются наиболее легко окисляемыми соединениями, поэтому при окислении углеводородов в жидкой фазе они либо образуются в небольшом количестве, либо их вообще не удастся обнаружить в продуктах реакции. При радикально-цепном окислении они дают промежуточные ацильный и перацильный радикалы и надкислоту:



Надкислота способна присоединяться к альдегидам с образованием пероксидного соединения, которое в случае окисления ацетальдегида называют ацетальдегидперацетатом:

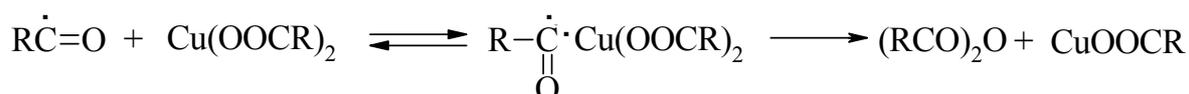


Равновесие этой реакции при низкой температуре значительно смещено вправо, и в этих условиях в отсутствие или при малом количестве катализаторов перацетат становится конечным продуктом окисления. При нагревании и в присутствии солей металлов переменной валентности перацетат быстро разлагается и дает две молекулы карбоновой кислоты. В

указанных условиях образование перацетата незначительно, и реакция сводится к окислению альдегида надуксусной кислотой:

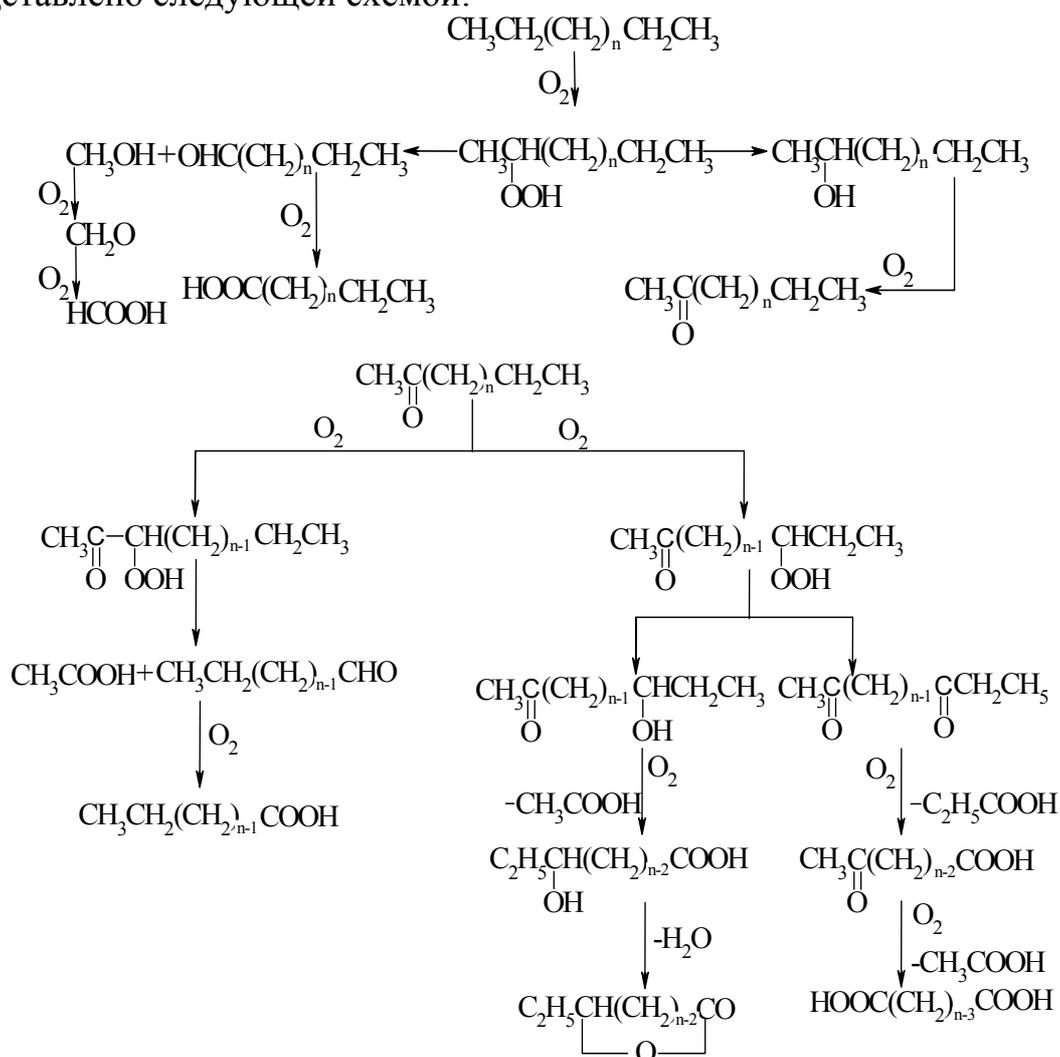


Кроме надкислоты и карбоновой кислоты другим продуктом окисления альдегидов являются ангидриды. Их образованию благоприятствует применение смешанного катализатора (соли кобальта или марганца с солями меди) и пониженное парциальное давление кислорода. Один из возможных механизмов образования ангидридов состоит в превращениях ацильного радикала в координационной сфере атома меди:



Образовавшаяся соль одновалентной меди вновь окисляется надкислотой в высшее валентное состояние.

В соответствии с изложенным окисление парафина может быть представлено следующей схемой:



В результате основных и побочных реакций конечный продукт окисления представляет собой сложную смесь кислородсодержащих соединений: жирных кислот различной молекулярной массы, окси- и кетокислот, лактонов, эфиров, бифункциональных соединений, а также неокисленных углеводов.

На скорость окисления парафина при получении высших карбоновых кислот оказывают влияние температура, продолжительность реакции, давление, состав катализатора, скорость подачи кислорода. В отсутствие катализаторов при 80-120°C окисление идет очень медленно. При 120-130°C для окисления требуются недели, а при 160-170°C окисление идет быстро, но получается много побочных продуктов. Так, при 115°C накапливается только около 1% побочных продуктов, при 140°C – 4%, а при 160°C - 10%.

Реакция окисления экзотермическая – при окислении парафина до кислотного числа 70 мг КОН/г выделяется 2090 кДж (500 ккал) на 1 кг превращенного парафина. Поэтому во избежание чрезмерного повышения температуры окисляемой массы необходим интенсивный отвод тепла.

В промышленных условиях принят переменнотемпературный режим окисления парафина с начальной температурой 125-130°C и последующим снижением до 105°C по 2-5 град/ч.

Скорость окисления существенно возрастает при повышении давления до 0,2 МПа. Дальнейшее повышение давления мало сказывается на скорость окисления, но существенно ухудшает качество продукции. В заводских условиях окисление проводится в алюминиевых колоннах при давлении не выше 0,2 МПа.

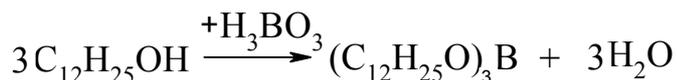
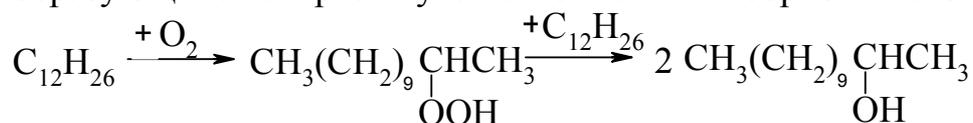
В качестве катализатора процесса окисления парафина используется 10%-ный водный раствор перманганата калия, пероксид марганца или смесь, полученная при регенерации марганца из оксидата. Перечисленные вещества не растворимы в парафине, поэтому вначале (в течение 2 ч) поддерживают температуру 125-130°C, чтобы завершить формирование гомогенного катализатора (марганцевые соли высших карбоновых кислот). Замечено, что активность катализатора повышается, когда он содержит натриевую (и особенно калиевую) щелочь, переходящую при окислении в соответствующую соль. Оптимальным является отношение $Mn^{2+} : K^+ = 1:1$.

Марганцевокалиевый катализатор играет при окислении парафина двойную роль. В начальной стадии окисления он ускоряет процесс, инициируя цепную реакцию. В последующий период марганцевокалиевые комплексы, растворенные в окисляемом парафине, ускоряют и регулируют процесс дальнейшего распада гидропероксидов и обеспечивают наиболее быстрое образование жирных кислот и минимальное накопление побочных продуктов.

Существенное влияние на скорость окисления и состав оксидата оказывает количество вводимого катализатора. В промышленности концентрацию катализатора ограничивают величиной 0,2-0,3% (масс.) KMnO_4 , при которой наблюдается максимальный выход кислот.

В промышленности разработан процесс жидкофазного каталитического окисления парафина до карбоновых кислот со следующими показателями: глубина окисления парафина не более 30-35% (что соответствует кислотному числу ≈ 70 мг КОН на 1 г оксидата); в начале процесса, когда карбоновые кислоты только начинают накапливаться, поддерживают температуру 125-130°C, а затем ее снижают до 105-110°C; окисление проводят при атмосферном давлении, вводя воздух в реакционную барботажную колонну через распределительные устройства с большим числом довольно мелких отверстий (1-2 мм). Применение более чем двукратного избытка воздуха способствует интенсивной турбулизации реакционной массы. При этих условиях и с указанными ранее количествами марганцевого катализатора окисление парафинов ведут в течение 15-20 ч.

В случае окисления жидких насыщенных углеводородов C_{10} - C_{20} с целью получения спиртов для защиты целевого продукта от дальнейших окислительных превращений предложено блокировать гидроксильные группы образующихся спиртов путем связывания их борной кислотой:



Предполагается, что борная кислота оказывает также каталитическое действие.

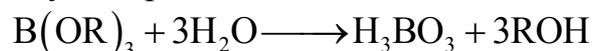
Предотвращение деструкции исходных парафинов в процессе окисления достигается путем использования газа окислителя с пониженной концентрацией кислорода. Окисление проводится при 175°C в присутствии 5%-ной борной кислоты азото-кислородной смесью с содержанием кислорода 3-4,5 объемн.%. При этом выход спиртов составляет 50-60%.

При изучении процесса жидкофазного окисления в присутствии борной кислоты на индивидуальных углеводородах было показано, что при окислении образуются вторичные спирты преимущественно с тем же числом углеродных атомов, что и в исходных углеводородах.

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 идут с малыми скоростями.

Борные эфиры отделяют от неокисленного парафина, гидролизуют водой, борную кислоту возвращают на окисление.



1.1.1.1. Проведение опыта

Вариант 1. Получение синтетических жирных кислот окислением нормальных парафиновых углеводородов

Исходные реактивы:

- | | |
|--|-----------------|
| 1. Твердый парафин | 4. Фенолфталеин |
| 2. Перманганат калия | 5. Ацетон |
| 3. 0,1н спиртовой раствор едкого калия | |

Необходимые приборы:

1. Воздуходувка.
2. Реометр для определения расхода воздуха.
3. Колонка с хлористым кальцием (активированным углем).
4. Реактор.
5. Термометр до 200°C.
6. Ловушка Дина и Старка.
7. Обратный холодильник.
8. Глицериновая баня.
9. Электроплитка.
10. Колба коническая емкостью 150 мл – 4 шт.
11. Пипетка для отбора проб.

Окисление твердого парафина проводят на лабораторной установке (рис.1.1).

Реактор представляет собой цилиндрический сосуд диаметром 50 мм, высотой 250 мм с впаянной в нижней части пористой пластинкой. В верхней части установлена ловушка Дина и Старка с обратным холодильником. Температуру замеряют термометром или термопарой. Реактор помещают в глицериновую баню или он может быть снабжен электрообогревом.

Воздух подается воздуходувкой или из баллона через колонку с хлористым кальцием или активированным углем в нижнюю часть реактора под пористую пластинку. Расход замеряется реометром.

В реактор загружают 25-50 г парафина (по заданию преподавателя) и после его расплавления добавляют 0,05–0,1 г KMnO_4 , растворенных в 0,4-0,75 мл дистиллированной воды. При температуре 180°C в реактор

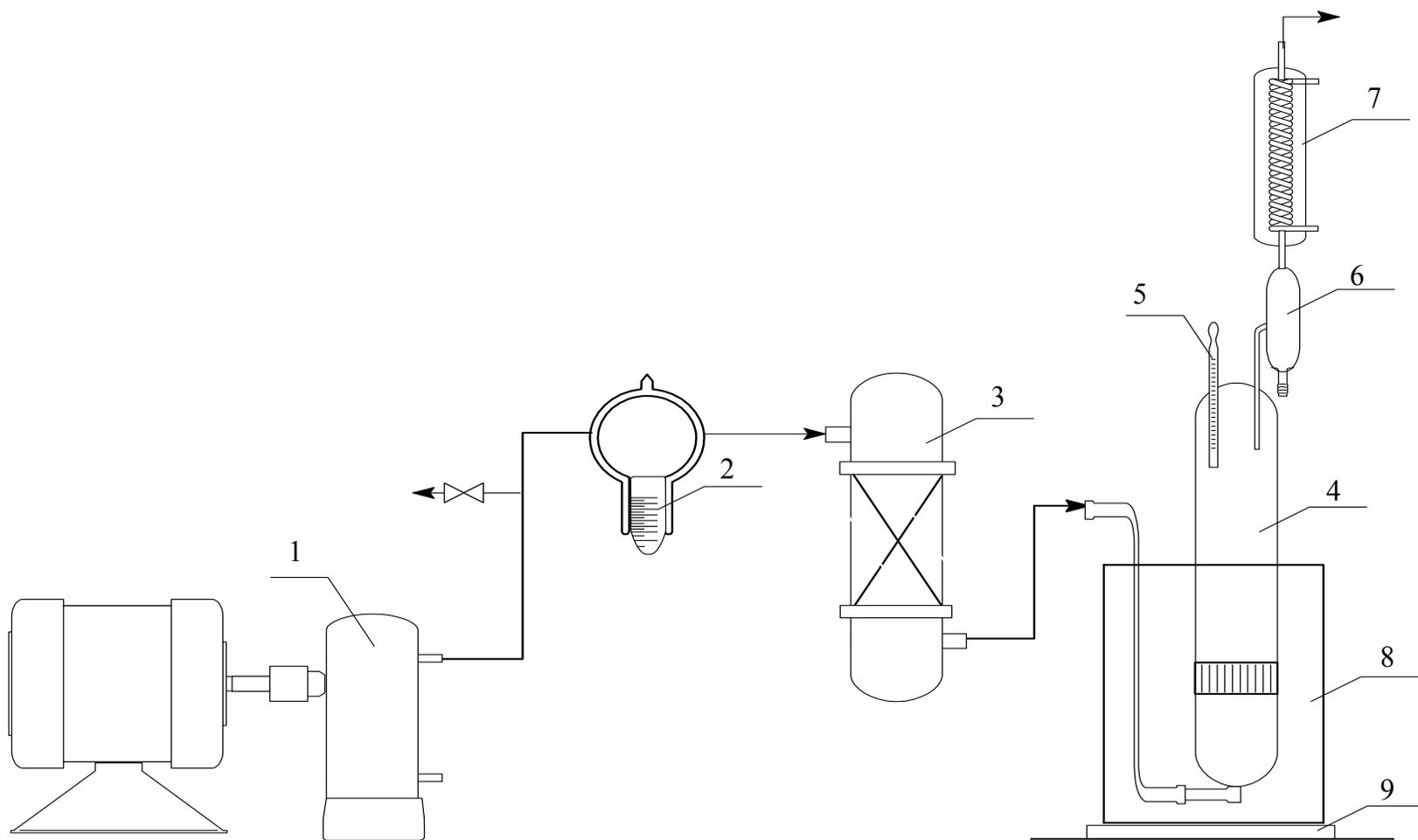


Рис.1.1. Схема лабораторной установки для окисления парафина в жирные кислоты:
 1 - воздуходувка, 2 - реометр, 3 - осушитель, 4 - реактор, 5 - термометр,
 6 - ловушка Дина и Старка, 7 - обратный холодильник, 8 - глицериновая баня,
 9 - электроплитка

подают воздух со скоростью 60 л на 1 кг парафина в 1 час, регулируя подачу с помощью тройника.

Воздух, пройдя реактор, уходит через обратный холодильник в атмосферу. Образующаяся вода собирается в ловушке, а летучие продукты окисления и уносимые воздухом капли парафинов охлаждаются в холодильнике и возвращаются в реактор. Наиболее легкие продукты окисления уносятся вместе с воздухом. Их можно улавливать, если установить специальную ловушку и поместить ее в охлаждающую смесь.

Окисление длится в течение 4 часов. Через каждый час отбирают пробу оксидата для определения кислотного числа.

В процессе проведения опыта поддерживают постоянную температуру в реакторе и расход воздуха, отмечают объем воды, собирающейся в ловушке Дина и Старка. Во время опыта ведут наблюдения за системой. Форма записей результатов наблюдений приведена ниже.

Форма записи.

Время от начала опыта, ч	Температура, °С	Расход воздуха, мл/мин	Объем воды в ловушке, мл
0			
1 (отобрана проба №1)			
2 (отобрана проба №2)			
3 (отобрана проба №3)			
4 (отобрана проба №4)			

Пробы отбирают пипеткой в предварительно взвешенные колбы. Для растворения проб применяют нейтральный ацетон (во избежание искажения результатов определения кислотных чисел).

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения опыта:

Температура опыта, °С	180
Продолжительность опыта, ч	4
Количество отобранных проб оксидата	4

2. Определяют кислотные числа оксидата.

Навеску оксидата (0,5-1,0 г), взвешенную на аналитических весах помещают в коническую колбу на 150 мл и растворяют в 20-25 мл нейтрального ацетона. Подогревают колбочки на водяной бане (для лучшего извлечения карбоновых кислот из оксидата). Раствор оттитровывают 0,1н спиртовым раствором КОН в присутствии

фенолфталеина и рассчитывают кислотное число по формуле:

$$\text{Кислотное число} = \frac{a \cdot T \cdot k \cdot 1000}{S} \text{ мг КОН/г,}$$

где a – количество 0,1н раствора КОН, израсходованного на титрование навески, мл;

T – титр 0,1н раствора КОН, г/мл;

k – поправка к титру;

S – навеска вещества, г.

Результаты эксперимента и вычислений сведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Кислотные числа проб оксидата

№ пробы	Навеска, г	Объем раствора КОН, мл	Титр 0,1н раствора КОН	Кислотное число, мг КОН/г
1	0,8230	2,9	0,0056	30
2	0,7825	4,7	0,0056	34
3	0,7360	5,5	0,0056	42
4	0,7040	6,5	0,0056	52

3. Строят график время-кислотное число (рис.1.2.).

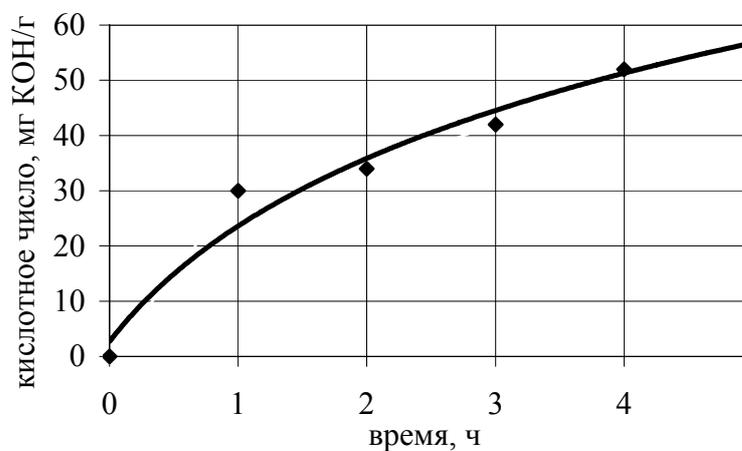


Рис.1.2. График зависимости кислотных чисел оксидата от продолжительности реакции

4. Обсуждают результаты опыта и формулируют свои выводы о выполненной работе.

Вариант 2. Получение высших жирных спиртов окислением нормальных парафиновых углеводородов

Необходимые реактивы:

1. Мягкие парафины (Т.кип. 275-320°C).
2. Борная кислота кристаллическая.
3. Реактив Гриньяра и диизоамиловый эфир.

Приборы:

1. Прибор для определения содержания гидроксильных групп.
2. Баллон с азотом.
3. Остальные – используются те же, что и в варианте 1.

В реактор загружают 25-50 г парафинов (количество определяет преподаватель), включают подачу азота и добавляют 1,25-2,5 г борной кислоты. Начинают поднимать температуру и при 165°C устанавливают расход воздуха и азота по реометрам. Расход окисляющего газа поддерживают на уровне 70 л/ч на 1 кг парафина, 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 хлористым кальцием и поступают в реактор, из реактора газ через обратный холодильник уходит в атмосферу. Уносимые капельки парафинов возвращаются в реактор, а вода собирается в ловушке. Окисление длится 4 часа. Через 2-3 часа и по окончании опыта отбираются пробы по 4-6 г оксида для определения содержания гидроксильных групп. При проведении опыта регулируют температуру, расход воздуха и азота. Во время опыта ведут наблюдения за системой. Форма записи результатов наблюдений приведена ниже.

Форма записи

Время от начала опыта, ч	Температура в реакторе, °С	Расход, мл/мин		Объем воды в ловушке, мл
		воздуха	азота	
0				
1				
2 (отобрана проба №1)				
3 (отобрана проба №2)				
4 (отобрана проба №3)				

Вместо парафинов можно окислить высокомолекулярный углеводород, например, цетан. В этом случае можно рассчитать и выход спиртов, предварительно подсчитав (в %) теоретическое содержание гидроксильных групп.

Отобранные для определения гидроксильных групп пробы помещают в конические колбочки на 25 мл и омыляют несколько раз дистиллированной водой, добавляемой к пробе в соотношении 1:1.

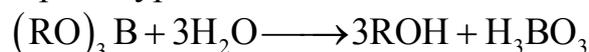
Добавив воду, колбочку на несколько минут помещают в кипящую водяную баню. После этого нижний водный слой отбирают пипеткой и омыление повторяют. Конец омыления легко наблюдать визуально: если омыление прошло, вода прозрачная (обычно вода сменяется 3-5 раз). После омыления продукт сушат – для определения гидроксильных групп он должен быть сухим. Для этого оксидат растворяют в эфире (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 высокомолекулярных спиртов невысокое, омыление и сушку оксидата надо проводить тщательно, так как недостаточный гидролиз и наличие влаги в навеске сильно исказят результаты определения. По данным определений гидроксильных групп строят график зависимости роста содержания гидроксильных групп от времени.

По окончании окисления при желании выделить спирты в чистом виде поступают следующим образом: оксидат освобождают от остатков свободной борной кислоты фильтрацией, после чего от него отгоняют под вакуумом непрореагировавшие углеводороды (обычно разница в температуре кипения углеводородов и борных эфиров таких углеводородов составляет более 100°C).

Углеводороды после обработки водным раствором щелочи для удаления небольших количеств присутствующих в них кислот возвращаются на окисление.

Остаток содержит в основном эфиры борной кислоты, которые представляют собой однородную окрашенную в темно-желтый цвет массу, застывшую при комнатной температуре.

Борные эфиры помещают в колбу для гидролиза. Гидролиз проводят при температуре 95-98°C. и интенсивном перемешивании. Реакция протекает очень быстро по уравнению:



После гидролиза спирты отделяют от воды, перегоняют при остаточном давлении 3-5 мм.рт.ст. и определяют содержание гидроксильных групп (в %) и молекулярную массу.

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения опыта.	
Температура проведения опыта, °С	165
Продолжительность окисления 100 г цетана, ч	4
2. Определяют содержание гидроксильных групп.	
Температура воздуха, °С	20
Давление по барометру, мм.рт.ст.	750

Количество отобранных проб оксидата

3

Расход, мл/мин:

воздуха

370

азота

850

Определение содержания гидроксильных групп по Верлею. Две навески полученного оксидата (0,1-0,2 г) помещают в конические колбы с притертыми пробками и приливают в каждую по 10-15 мл (в зависимости от предполагаемого содержания гидроксильных групп) смеси, состоящей из 12 вес.ч. уксусного ангидрида и 88 вес.ч. тщательно обезвоженного и перегнанного пиридина. Параллельно ставят контрольный опыт без навески. Притертые пробки закрепляют и колбы нагревают на водяной бане при 60°C в течение 0,5-2 ч (в зависимости от количества групп OH). При охлаждении во все три колбы добавляют равные объемы дистиллированной воды и титруют образовавшуюся уксусную кислоту 0,5н раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

Уксусный ангидрид реагирует с гидроксильными группами по схеме:



Выделившаяся уксусная кислота образует с пиридином соль, устойчивую в безводной среде и быстро разлагающуюся при добавлении воды. Путем связывания кислоты пиридином устраняется возможность гидролиза образовавшегося эфира.



Процентное содержание гидроксильных групп вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(a - b) \cdot 0,0085}{d} \cdot 100,$$

где a – количество 0,5н раствора NaOH, израсходованного на титрование в контрольном опыте, мл;

b – количество 0,5н раствора NaOH, израсходованного на титрование пробы с навеской, мл;

0,0085 – коэффициент, выражающий весовое количество гидроксильных групп (в г), соответствующее 1 мл 0,5н раствора NaOH;

d – навеска оксида или спирта, г.

Если раствор NaOH не точно 0,5н, следует ввести поправку к титру в числитель приведенной формулы.

Из двух определений вычисляют среднее содержание гидроксильных групп.

Результаты определений заносят в табл. 1.2.

Таблица 1.2.

Содержание гидроксильных групп

№ пробы	Навеска, г	<i>v</i> – количество 0,5н раствора NaOH, израсходованного на титрование навески оксидата, мл	<i>a</i> – количество 0,5н раствора NaOH, израсходованного в контрольном опыте, мл	Содержание OH, %
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

3. Строят график время-содержание гидроксильных групп (в %) (рис.1.3)

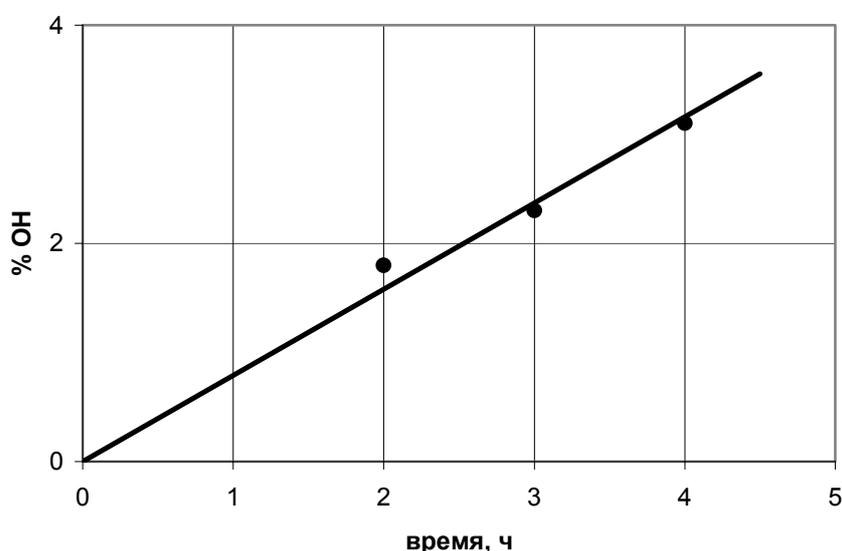


Рис.1.3. Содержание гидроксильных групп в оксидате в зависимости от продолжительности реакции

4. Определяют выход спиртов.

Теоретически содержание гидроксильных групп цетилового спирта равно (молекулярная масса спирта 242):

$$17 \cdot 100 / 242 = 7,03 \%$$

Следовательно, окисление прошло до выхода спиртов:

$$3,1 \cdot 100 / 7,03 = 44,1 \%$$

Составляют материальный баланс процесса (табл.1.3.).

Масса всех проб оксидата равна 15 г (для простоты расчета отнесем массу проб к неокисленному цетану).

При вакуумной перегонке омыленного оксидата (43,5 г) отогналось 25,5 г цетана и выделено 17,5 г спиртов.

Материальный баланс окисления цетана

Взято			Получено		
Продукты	г	%	Продукты	г	%
Цетан	50	100	Возвратный цетан	33	66
			Окислилось в спирты	17	34
Всего	50	100	Всего	50	100

Молекулярная масса:

Навеска спирта, г 0,3115

Δt , °C 0,39

k 5,12

Количество бензола, г 17,2

Найдено: $M = 238$.

Вычислено: $M = 242$.

Содержание гидроксильных групп (в %)

Навеска спирта, г 0,3042

Найдено: содержание OH = 6,85.

Вычислено: содержание OH = 7,03.

1.2. Окисление нафтеновых углеводородов и их производных

Из продуктов окисления нафтенов главную практическую ценность представляют циклические спирты и кетоны и насыщенные дикарбоновые кислоты.

Окисление нафтеновых углеводородов (циклопарафинов) очень сходно с окислением парафинов. Когда процесс проводят в газовой фазе происходит глубокая деструкция цикла с образованием низших кислородсодержащих соединений, двуокиси углерода и воды. При жидкофазном окислении воздухом в присутствии катализаторов (органические соли кобальта) реакцию можно остановить на промежуточной стадии образования спиртов и кетонов, не допуская существенного развития процессов деструктивного окисления. Основным условием для этого является небольшая степень конверсии углеводородов (10-20%), когда, например при 120-160°C, циклогексан окисляется с образованием смеси циклогексанола и циклогексанона с выходом 60-80%. Кроме того, окисление циклогексана проводят при более высокой температуре (160-180°C) в газофазном процессе.

1.2.1. Получение адипиновой кислоты окислением циклогексанола

Цель работы:

1. Изучить теоретические основы процессов получения адипиновой кислоты.
2. Получить адипиновую кислоту окислением циклогексанола.
3. Оценить факторы, влияющие на выход и чистоту адипиновой кислоты.

Адипиновая кислота:



Молекулярная масса 146,14

Плотность $d_4^{25} = 1,360$

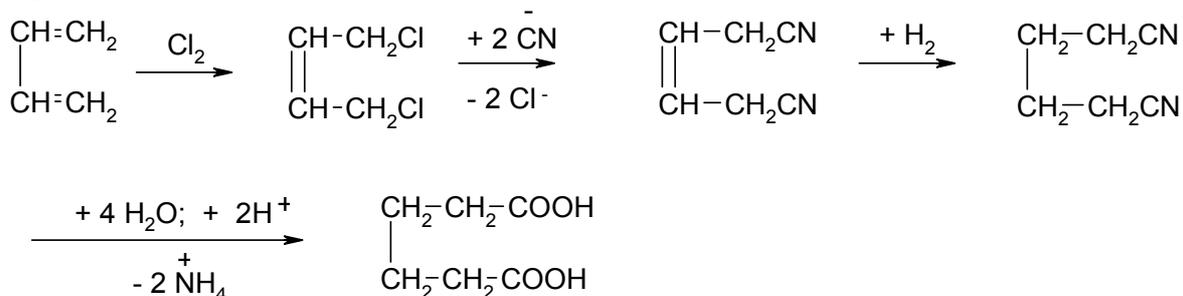
Температура плавления 152-153 °С

Температура кипения 265 °С (100 мм рт.ст.); 215°С (15 мм рт.ст.)

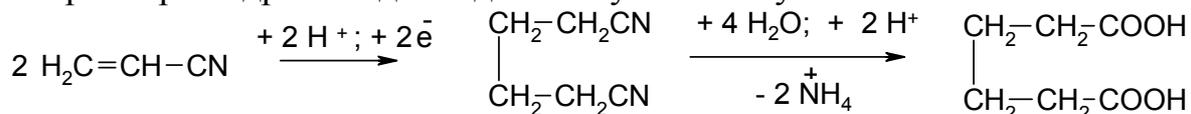
Белый кристаллический порошок. Сублимируется. В воде растворима ограниченно (1,42 г в 100 мл воды при 15°С); с повышением температуры растворимость значительно повышается. В эфире растворима также ограниченно (0,6 г в 100г эфира при 15°С). Хорошо растворяется в спирте. Константа диссоциации: $K_1^{25} = 3,76 \cdot 10^{-5}$, $K_2^{25} = 2,4 \cdot 10^{-6}$.

Адипиновая кислота - важнейшая в техническом отношении насыщенная дикарбоновая кислота. Она вырабатывается в крупных заводских масштабах и применяется в производстве полиамидных, полиэфирных и полиуретановых смол, для синтеза пластификаторов и ряда других продуктов.

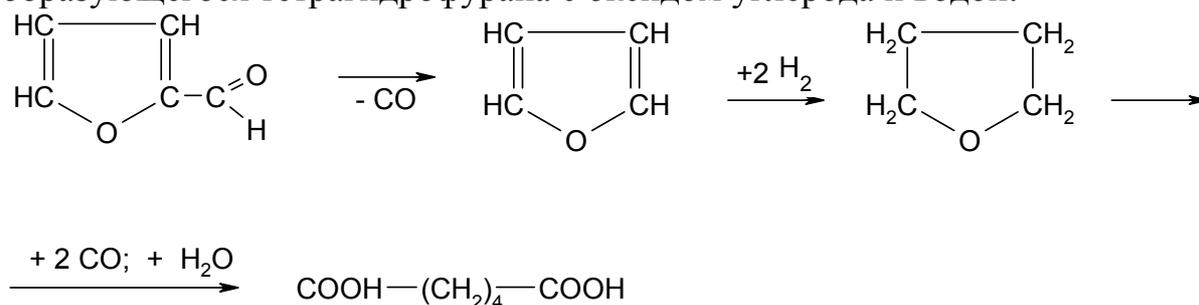
Значительный интерес представляет синтез адипиновой кислоты из бутадиена-1,3 через адиподинитрил. Процесс, осуществляемый в США в крупном промышленном масштабе состоит в хлорировании бутадиена, замещении хлора на циангруппу, гидрировании С=C- связи и гидролизе полученного адиподинитрила:



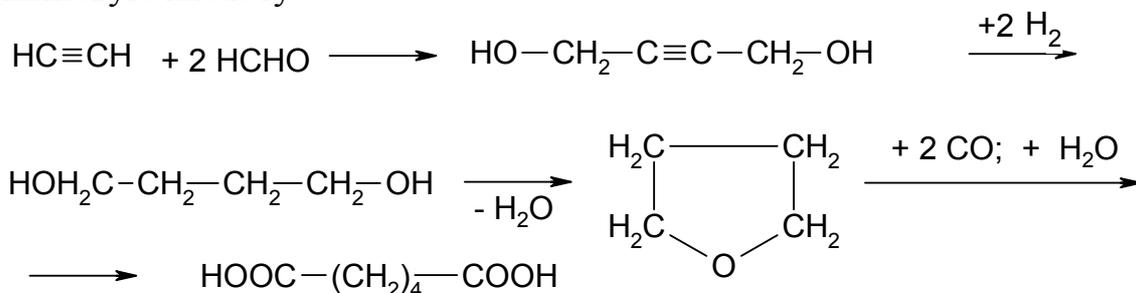
Определённый интерес представляет электрохимическая гидродимеризация акрилонитрила с образованием адиподинитрила, который при гидролизе даёт адипиновую кислоту:



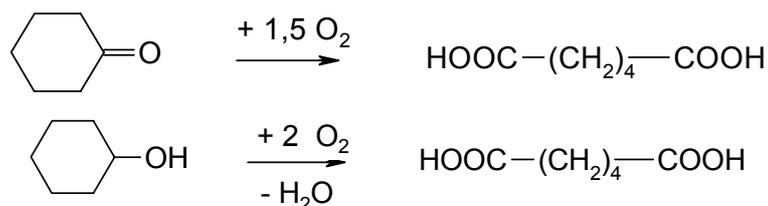
Адипиновую кислоту можно получать также, исходя из фурфурола через фуран. Процесс состоит в декарбонилировании фурфурола, гидрировании полученного при этом фурана и взаимодействии образующегося тетрагидрофурана с оксидом углерода и водой:

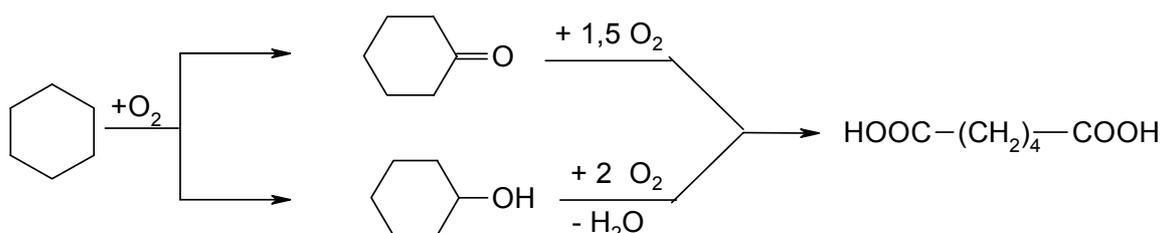


Кроме того, адипиновую кислоту можно получить, исходя из ацетилен. Процесс состоит в конденсации ацетилен с формальдегидом, при этом образуется бутиндиол-1,4, который гидрируется до бутандиола-1,4. Дегидратацией последнего получают тетрагидрофуран, который при взаимодействии с оксидом углерода и водой образует адипиновую кислоту

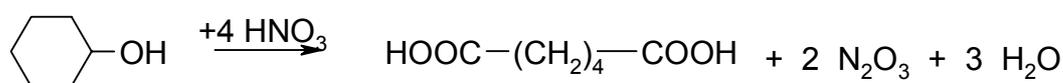
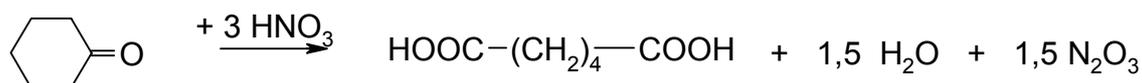


Из всех методов производства адипиновой кислоты наиболее экономичными и являются окислительные методы, так как они основаны на более дешёвом сырье. В качестве исходного сырья могут быть использованы циклогексанон, циклогексанол, их смесь или циклогексан:





Окисление циклогексанона и циклогексанола можно проводить воздухом в растворе уксусной кислоты при 80-85°C на катализаторе из ацетатов кобальта и меди. Однако наибольшее применение нашло окисление 50-60%- ной азотной кислотой, и данный процесс является важнейшим примером использования этого окислителя в органическом синтезе, так как позволяет получить адипиновую кислоту с более высоким выходом. Реакция протекает при 60-80°C, а на заключительном этапе температуру повышают до 105°C под давлением 0,2 -1,0 МПа в присутствии медно-ванадатного катализатора. Реакция окисления циклогексанола и циклогексанона протекает по следующим суммарным уравнениям:



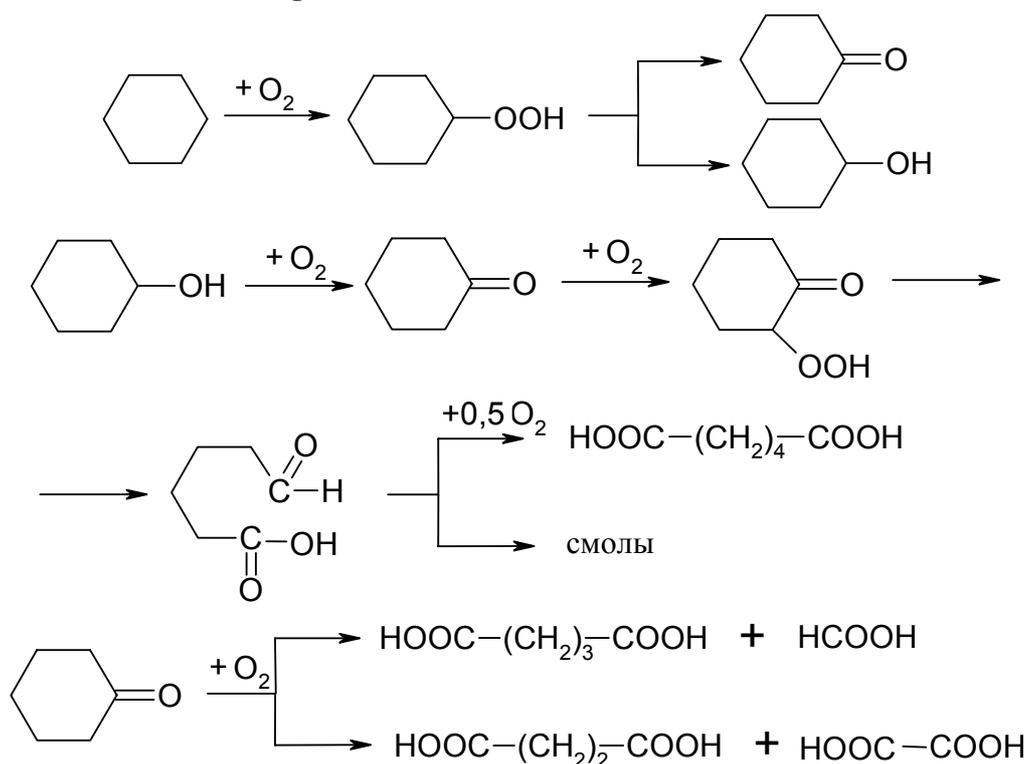
Процесс окисления циклогексана до адипиновой кислоты можно проводить в одну и две стадии. В мягких условиях реакции (использование уксусной кислоты как растворителя и катализ хлористым кобальтом) удаётся получить адипиновую кислоту в одну стадию при окислении циклогексана, но выход её не превышает 50%.

Более целесообразным оказался двухстадийный процесс, когда на первой стадии при жидкофазном окислении циклогексана воздухом в присутствии катализаторов (органические соли кобальта) при 120-160°C (при конверсии циклогексана 10-20%) образуется смесь циклогексанола и циклогексанона с выходом 60-80%. Кроме того, на первой стадии окисление циклогексана проводят при высокой температуре (160-180°C) в газофазном процессе.

Сравнительные данные по жидкофазному и газофазному процессам при одинаковой степени конверсии циклогексана (5%) показывают, что при газофазном процессе значительно выше суммарный выход циклогексанона и циклогексанола (75-80% против 65-70%). Одновременно в несколько раз снижается время пребывания циклогексана в реакторе, что позволяет существенно интенсифицировать процесс. После отделения непревращенного циклогексана полученную смесь циклогексанона и

циклогексанола либо разделяют на чистые компоненты, либо подвергают доокислению воздухом в уксусной кислоте или 50-60%-ной азотной кислотой. Обычно используют последний метод. Выход адипиновой кислоты при двухстадийном процессе составляет 80-90%, считая на превращенный циклогексан.

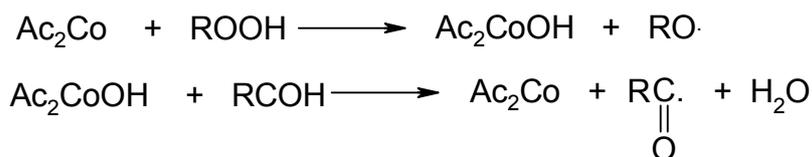
Окисление циклогексана протекает по радикально-цепной реакции с вырожденным разветвлением. Последовательность образования основных продуктов может быть представлена схемой:



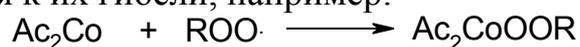
Кроме циклогексанона, циклогексанола и адипиновой кислоты при окислении циклогексана образуется в небольших количествах глутаровая, янтарная, щавелевая, а также монокарбоновые кислоты, спирты, альдегиды, кетоны с меньшим числом углеродных атомов чем в исходном сырье и продукты поликонденсации карбонильных соединений (смолы).

Инициирование реакции окисления циклогексана может быть осуществлено различными методами: применением катализаторов-растворимых солей металлов переменной валентности (в основном, солей кобальта) и иницирующих добавок (бромистый водород, диоксид азота, циклогексанон), а также термически и фотохимически.

В случае применения кобальтового катализатора ион кобальта Co^{2+} окисляется гидропероксидом до Co^{3+} , а Co^{3+} восстанавливается альдегидом, спиртом или кетоном до Co^{2+} :

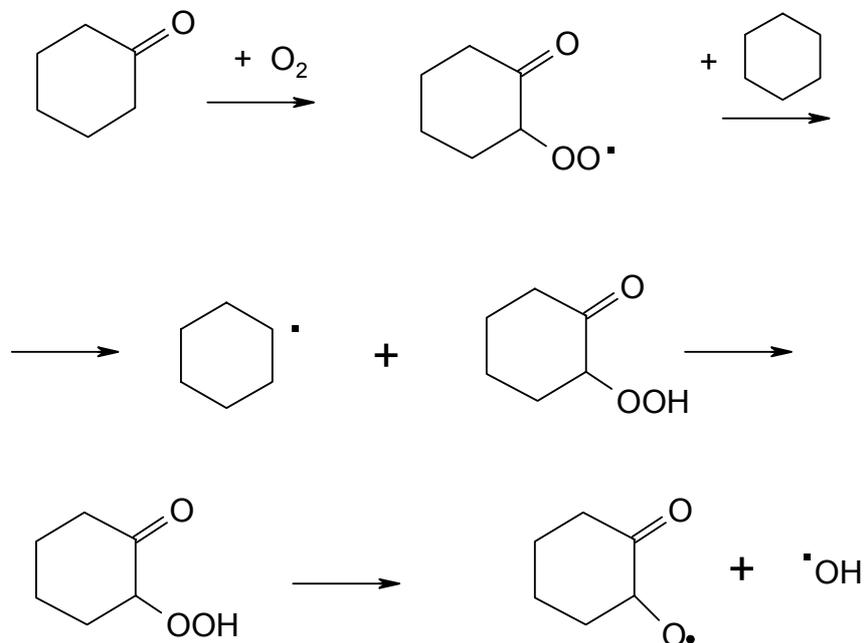


Обе реакции приводят к образованию свободных радикалов. Соли, в которых металл находится в двухвалентном состоянии, могут реагировать не только с молекулярными продуктами окисления, но и со свободными радикалами, приводя к их гибели, например:

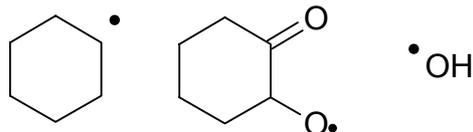


Таким образом, в процессе окисления циклогексана катализатор осуществляет иницирование, ингибирование и регулирование состава продуктов. Поэтому существует оптимальная концентрация катализатора: при меньшей концентрации катализатор с недостаточной скоростью иницирует процесс, а при большей - проявляются его ингибирующие свойства. Величина оптимальной концентрации зависит от условий процесса.

Из инициаторов наибольшее применение нашло использование циклогексанона. Его иницирующее действие обусловлено тем, что в результате взаимодействия циклогексана с радикалом пероксида циклогексанона образуется соответствующий гидропероксид-агент, разветвляющий реакцию цепь, более активный, чем гидропероксид циклогексана:



Таким образом в результате иницирования циклогексаноном процесса окисления циклогексана и последующего распада гидропероксида циклогексанона образуется три новых радикала:



которые продолжают начальную и начинают две новые цепи окисления. Состав продуктов окисления зависит, в первую очередь, от кинетических факторов и связан с различной относительной скоростью образования циклогексанола и циклогексанона, с одной стороны, и скоростями дальнейших превращений этих соединений с другой.

1.2.1.1. Проведение опыта

Реактивы:

Циклогексанол (Мол. масса 100,17; $\rho=0,962$)	0,1 моль (10,017г)
Азотная кислота (51,7% -ная) (Мол. масса 63,02; $\rho=1,32$)	0,43 моля (52,4г)
Ванадат аммония	0,02г

Приборы:

Колба трехгорлая, круглодонная, емк.250мл.
Холодильник обратный.
Мешалка механическая.
Стакан химический, ёмк.100мл.
Термометр на 150°C.
Воронка с пористым дном (фильтр Шотта).
Колба Бунзена.
Баня водяная.
Электроплитка.

Исходные данные для проведения опыта задает преподаватель, поэтому необходимо рассчитать требуемое количество реагентов, согласно соотношению, приведенному в описании опыта.

В круглодонную трёхгорлую колбу, снабжённую механической мешалкой (см.прим.1), обратным холодильником (см.прим.2), термометром и капельной воронкой, вливают 39,7мл 51,7%-ной азотной кислоты, добавляют 0,02 г ванадата аммония (см.примеч.3). Колбу помещают в водяную баню и нагревают до 55°C и при энергичном перемешивании приливают из капельной воронки несколько капель циклогексанола (см.примеч.4). **ОСТОРОЖНО! МОЖЕТ ПРОИЗОЙТИ ВЗРЫВ!** Реакция начинается только после короткого (до 5 минут) периода индукции и сопровождается выделением бурых оксидов азота. Температуру в колбе поддерживают 55-60°C (см.прим.3) путём охлаждения в бане со льдом и приливают с соответствующей скоростью

остальное количество циклогексанола (обычно в течение 1-1,5 часа) (см. прим.5). К концу реакции после добавления почти всего количества циклогексанола охлаждение снимают и в случае необходимости слегка подогревают колбу на водяной бане для поддержания температуры 55-60°C до окончания прибавления остатка циклогексанола (см. прим. 6). После прибавления всего количества циклогексанола нагревание смеси при непрерывном перемешивании продолжают на кипящей водяной бане до прекращения выделения оксидов азота. Горячую жидкость переливают в стакан и оставляют в прохладном месте кристаллизоваться. Выпавший кристаллический осадок адипиновой кислоты отфильтровывают на воронке Шотта, промывают 10-12 мл очень холодной воды и сушат на воздухе. Определяют массу и температуру плавления полученной адипиновой кислоты и составляют материальный баланс. Добавочное количество адипиновой кислоты можно получить упариванием маточника и его кристаллизацией. В случае необходимости сырую адипиновую кислоту можно перекристаллизовать из концентрированной азотной кислоты ($\rho=1,42$). Полученные кристаллы сушат при 80°C (см. прим.7).

Результаты опыта и вычислений записывают в следующем порядке:

Подано на реакцию циклогексанола, г

Получено адипиновой кислоты, г

г

% (моль)

Потери адипиновой кислоты:

г

% (масс.)

Характеристика полученного продукта:

Температура плавления, °C:

экспериментальная

литературные данные

Примечания:

1. Если реакцию проводить без перемешивания, что не рекомендуется ввиду опасности взрыва, необходимо применять колбу емкостью 500–750 мл. Смесь должна в этом случае сильно кипеть.

2. Поскольку во время реакции выделяются ядовитые оксиды азота, реакцию необходимо проводить в вытяжном шкафу.

3. Реакцию можно проводить без катализатора, в этом случае температура реакции должна быть 85–90°C.

4. ДОБАВЛЕНИЕ СРАЗУ БОЛЬШОГО КОЛИЧЕСТВА ЦИКЛОГЕКСАНОЛА МОЖЕТ ПРИВЕСТИ К ВЗРЫВУ.

5. Обыкновенные пробки под влиянием оксидов азота довольно быстро портятся, поэтому лучше применять асбестовые пробки которые

можно изготовить самим из асбестового шнура или листового асбеста и жидкого стекла, или использовать посуду на шлифах.

6. В случае необходимости содержимое колбы слегка подогревают, так как понижение температуры вызывает кристаллизацию адипиновой кислоты.

7. Потери кислоты при очистке составляют обычно около 5%. Маточные растворы, содержащие азотную кислоту, можно употреблять для последующих синтезов. Адипиновую кислоту можно также перекристаллизовать из 2,5-кратного весового количества воды или 50%-ного этилового спирта. Выход в этом случае ниже, чем при использовании азотной кислоты. Кроме того, очистку адипиновой кислоты можно проводить переосаждением.

Глава 2. Галогенирование

Под галогенированием обычно понимают все процессы, в результате которых в органические соединения вводятся атомы галогена. В зависимости от вида галогена различают реакции фторирования, хлорирования, бромирования и йодирования.

Этой реакцией в крупных промышленных масштабах производят многочисленные галогенпроизводные, находящие широкое применение:

Галогенорганические мономеры и исходные вещества для получения высокомолекулярных соединений (хлористый винил, хлоропрен, тетрафторэтилен, монохлортрифторэтилен, хлористый винилиден, фтористый винилиден и т.д.).

Галогенорганические ядохимикаты (гексахлорциклогексан, гексахлорпентадиены и др.).

Хлорорганические растворители (хлористый метилен, четыреххлористый углерод, хлорэтилены и т.д.).

Фреоны – (хлорфтор) производные парафинов, используемые как хладоагенты, средства пожаротушения, вспениватели и т.д.

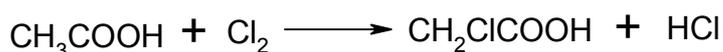
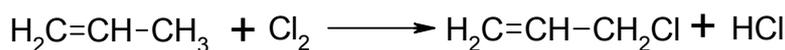
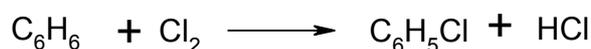
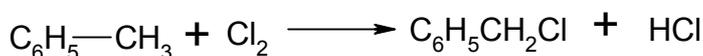
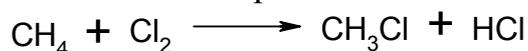
Промежуточные продукты органического синтеза (хлористые этил, метил, аллил, хлорбензол, хлоргидрины, дихлорэтан и др.).

И различные другие применения: в медицине (хлораль, хлороформ, хлористый этил), в качестве смазочных масел и гидравлических жидкостей и т.д.

Методы введения галогенов в органические соединения. Процессы галогенирования могут протекать путем замещения различных атомов или функциональных групп на атомы галогена (субститутивное галогенирование) и путем присоединения галогенирующих атомов по

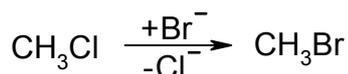
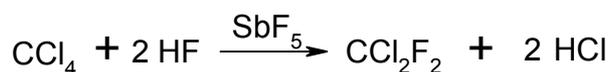
ненасыщенным связям или по атомам, находящимся в низшем валентном состоянии (аддитивное хлорирование).

Из реакций замещения наибольшее практическое значение имеют реакции замещения атомов водорода на галоген

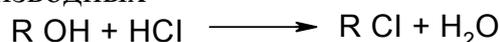


Способность к замещению сохраняется у различных производных углеводородов – алкилгалогенидов, альдегидов, кетонов, нитросоединений и др.

Реже используется в промышленности замещение одного атома галогена на другой



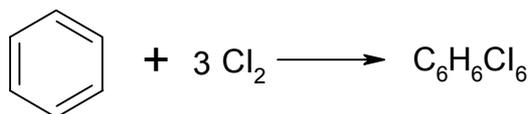
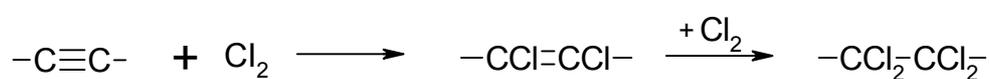
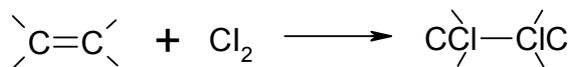
Замещение гидроксильной группы в спиртах теряет свое промышленное значение, так как появились более экономичные способы получения галогенпроизводных



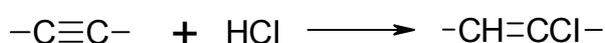
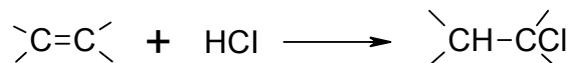
но эта реакция используется для синтеза хлорангидридов



Аддитивное галогенирование является вторым важнейшим методом галогенирования. Галогены способны присоединяться к двойной, тройной и ароматической связям



Галогениды присоединяются по разрыву кратных связей:



Олефины также вступают в реакцию хлоргидрирования

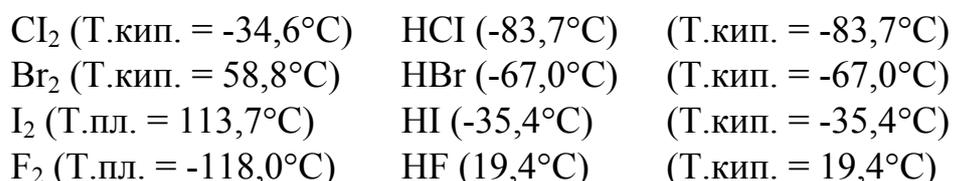


Способность к этим реакциям сохраняется у различных производных олефинов, ацетиленов и диенов (хлоролефинов, ненасыщенных спиртов, альдегидов, кислот и т.д.)

Особый случай аддитивного галогенирования представляет присоединение галогенов по атому, находящемуся в низшем валентном состоянии (синтез фосгена)

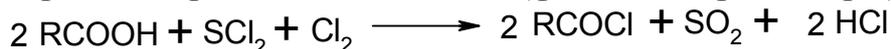


Галогенирующие агенты. Наибольшее значение в промышленности в качестве галогенирующих агентов имеют свободные галогены и галогенводороды. Их температуры кипения при атмосферном давлении:

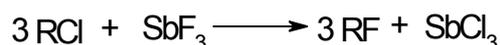
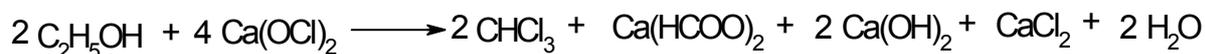
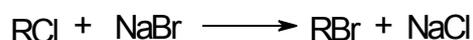


Все галогены растворимы в органических растворителях ($\text{Br}_2 > \text{Cl}_2 > \text{F}_2$). Они имеют резкий удушливый запах и сильно раздражают слизистые оболочки дыхательных путей. Особенно ядовиты фтор и HF . Свободные галогены, особенно в присутствии хотя бы следов воды, вызывают коррозию аппаратуры, вследствие чего используют инертные материалы (специальные стали, графит, стекло, свинец) или же защищают реакторы эмалью, свинцом или керамическими материалами.

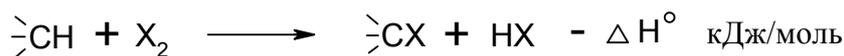
Реже используются такие хлорирующие агенты, как галогенангидриды неорганических кислот (фосген, хлориды серы)



Иногда используются такие галогенирующие агенты, как тионил хлорид, соли галогенводородных кислот, гипогалогениды, трехфтористая сурьма и т.д.



Энергетические характеристики реакций галогенирования. Реакции галогенирования очень сильно различаются по энергетическим характеристикам (приведены ниже)

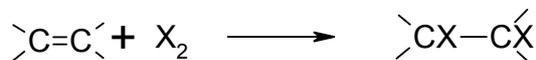


$$\text{X} = \text{F} \quad 460$$

$$\text{X} = \text{Cl} \quad 105$$

$$\text{X} = \text{Br} \quad 34$$

$$\text{X} = \text{I} \quad -50$$



$$\text{X} = \text{F} \quad 540$$

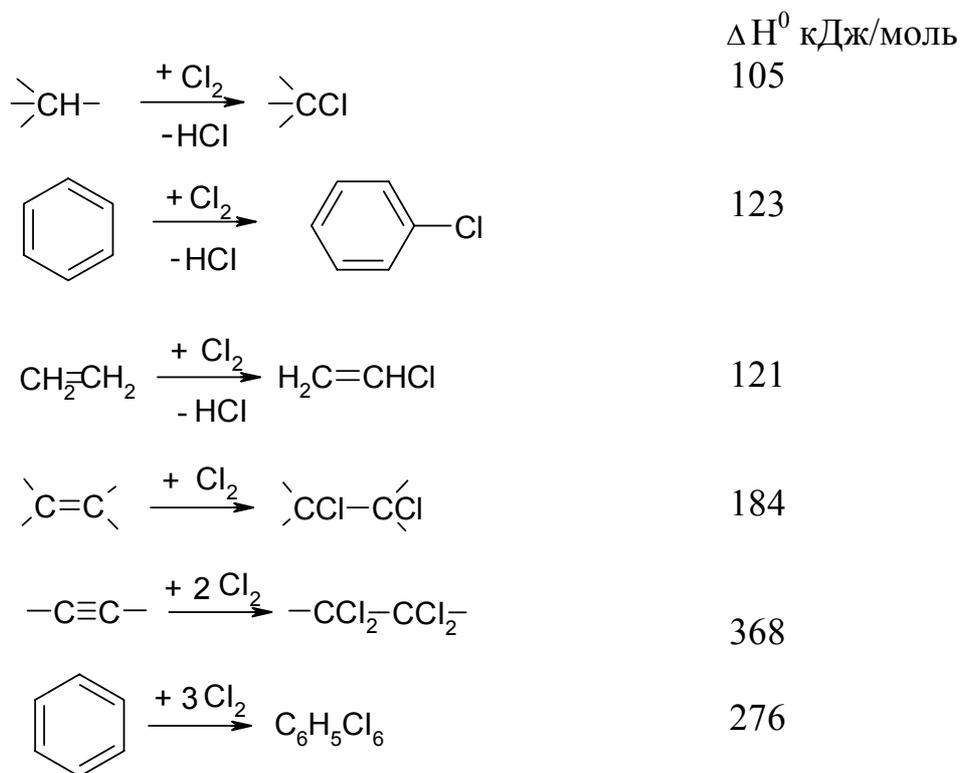
$$\text{X} = \text{Cl} \quad 184$$

$$\text{X} = \text{Br} \quad 92$$

$$\text{X} = \text{I} \quad 17$$

Из этих данных следует, что тепловые эффекты уменьшаются в ряду $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$, а процессы фторирования и йодирования занимают особое место. Взаимодействие фтора с органическими веществами сопровождается очень большим выделением тепла, и, если не использовать специальных мер предосторожности, то реакция часто приводит к взрыву. Хлорирование, фторирование и бромирование являются экзотермическими и необратимыми процессами. Реакция йодирования является обратимым процессом.

В промышленности органического синтеза наиболее часто используют процессы хлорирования и фторирования. В зависимости от второго реагента и типа хлорирования энергетические характеристики также различны



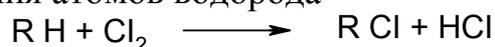
Из приведенных данных следует, что наибольший тепловой эффект имеют реакции взаимодействия хлора с ненасыщенными соединениями.

2.1. Хлорирование парафинов

Цель работы:

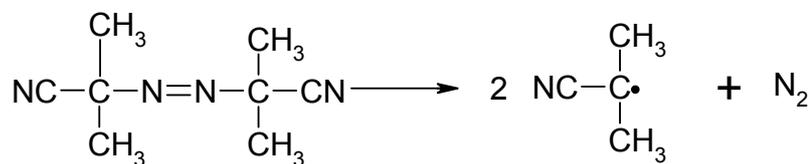
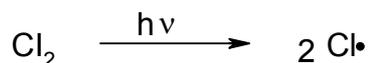
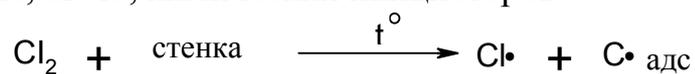
1. Изучить теоретические основы хлорирования органических соединений.
2. Провести синтез одного из хлорпроизводных.
3. Идентифицировать полученное соединение.

Парафины, являясь насыщенными соединениями, галогенируются только путем замещения атомов водорода

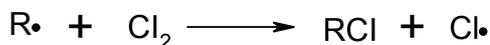


Механизм реакции. Эти процессы являются радикально-цепными реакциями, которые состоят из следующих стадий

1) Зарождение, т.е. образование радикалов, может осуществляться под действием тепла, света, химических инициаторов



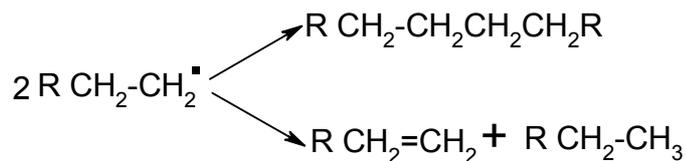
2) Развитие (продолжение) цепи осуществляется с помощью радикалов, образовавшихся на первой стадии



3) Обрыв цепи в зависимости от фазы может протекать различными путями. Например, в газовой фазе обрыв происходит на стенке реактора или на насадке



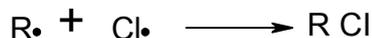
В случае реакции в жидкой фазе наблюдается квадратичный обрыв цепи:



или же



или перекрестным путем



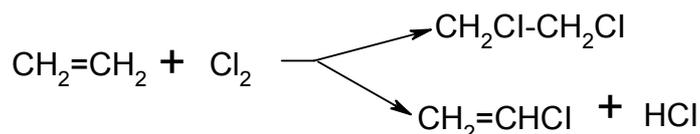
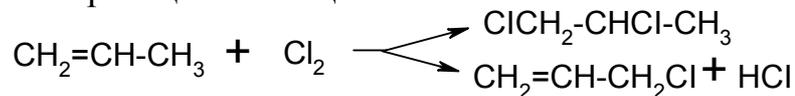
Наличие ингибиторов, которыми в реальных условиях выступают фенолы, сернистые соединения, кислород при температурах ниже 350° приводят к преждевременному обрыву цепи и уменьшению ее длины.

Продукты, получаемые хлорированием парафинов:

CH₃Cl – хлористый метил, CH₂Cl₂ – хлористый метилен,
 CHCl₃ – хлороформ, CCl₄ – четыреххлористый углерод,
 C₂H₄Cl₂ – дихлорэтан, C₂H₃Cl₃ – 1,1,2-трихлорэтан,
 C₂HCl₅ – пентахлорэтан.

2.2. Галогенирование ненасыщенных соединений

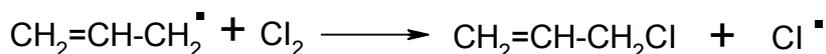
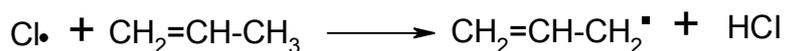
Давно известно, что основной реакцией при взаимодействии хлора с олефинами нормального строения, является реакция присоединения. И только в 30-е годы было показано, что при высокой температуре олефины с хлором вступают в реакцию замещения



Температура, при которой начинает преобладать реакция замещения называется «критической» температурой хлорирования олефинов. Так, например, для этилена она равна 270 – 350°, 250 – 300° для пропилена, 170–220° для бутена-2, 150 –200° для пентена-2.

Выяснено точно, что при хлорировании олефинов в газовой фазе, присоединение и замещение являются двумя независимыми параллельными направлениями реакции. Обе реакции протекают в газовой фазе по радикально-цепному механизму, причем стадия роста цепи включает в себя следующие реакции:

при замещении



при присоединении

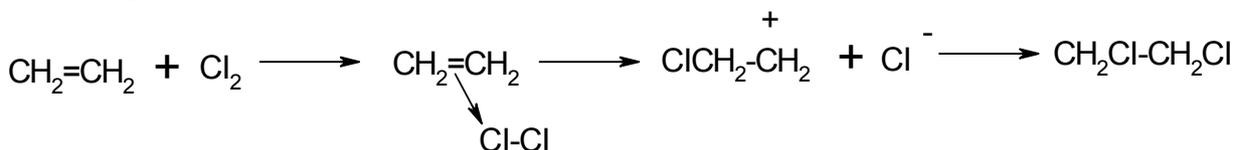


Продукты хлорирования олефинов методом замещения:

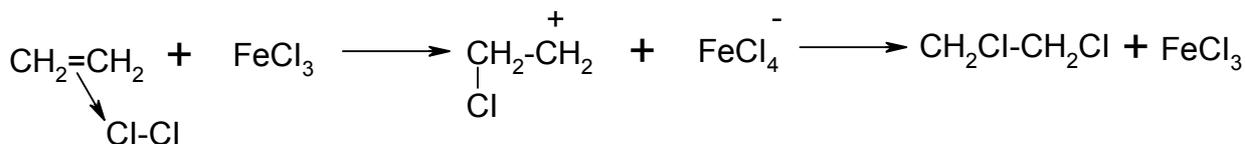
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ - хлористый аллил, промежуточный продукт для синтеза аллилового спирта, эпихлоргидрина, глицерина, эпоксидных полимеров, а также как алкилирующий агент.

$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{Cl}$ - хлористый металлил (металлилхлорид) используется для синтеза металлилового спирта, метилглицерина.

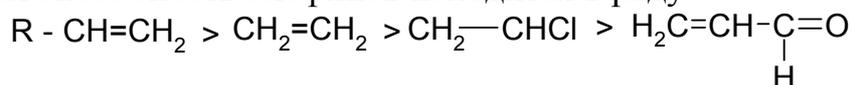
Аддитивное хлорирование олефинов. Реакция присоединения хлора к олефинам в газовой фазе при небольших температурах протекает по радикально-цепному механизму. В жидкой же фазе (продукт реакции или растворитель) эта реакция протекает по ионному механизму через промежуточное образование π -комплекса и иона карбония.



Катализаторами являются кислоты Льюиса



Реакционная способность олефинов находится в ряду



Продукты, получаемые присоединением галогенов по двойной связи:

$\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ – дихлорэтан, используемый для синтеза хлористого винила, винилиденхлорида, этилендиамина и т.д.

$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ – 1,2-дихлорпропан, используемый как растворитель и фумигант.

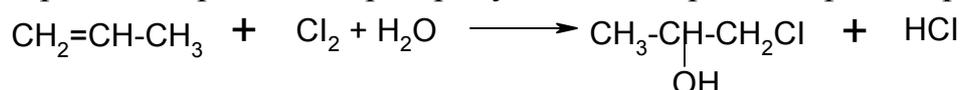
$\text{CH}_2\text{Br}_2\text{-CH}_2\text{Br}$ – 1,2-дибромэтан – используется для приготовления этиловой жидкости (растворитель для антидетонаторов).

$\text{CH}_3\text{-CH-Br-CH}_2\text{Br}$ – 1,2-дибромпропан, используется как и дибромэтан.

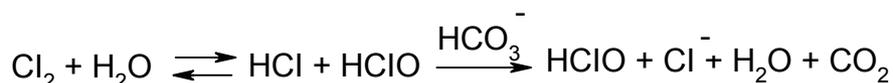
$\text{ClCH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{Cl}$ и $\text{ClCH}_2\text{CHClCH=CH}_2$ – дихлорбутены, получаемые хлорированием бутадиена, используются как промежуточные продукты для синтеза адипиновой кислоты и гексаметилендиамина.

2.3. Реакция хлоргидринирования

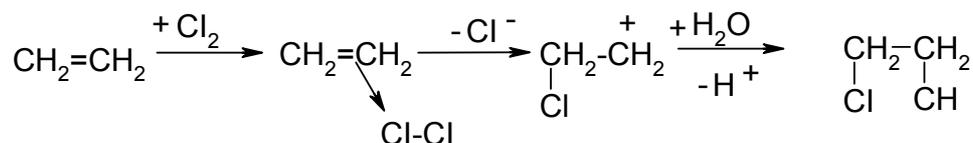
Эта реакция протекает при пропускании хлора и олефина через воду



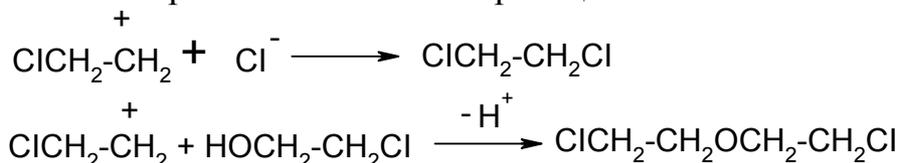
или же вначале пропускают хлор через воду в присутствии карбоната кальция при этом образуется раствор хлорноватистой кислоты, а после чего пропускают олефин и получают хлоргидрин.



Механизм реакции включает образование хлорсодержащего катиона и последующее взаимодействие его с водой по схеме



Кроме этого протекают побочные реакции



При наличии электроположительных заместителей в олефинах присоединение протекает по правилу Марковникова, т.е. хлор присоединяется преимущественно к наиболее гидрированному атому углерода олефина.

Продукты, получаемые реакцией хлоргидринирования:

$\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ –этиленхлоргидрин, используемый для производства оксида этилена, дихлордиэтилового эфира (ClCH_2CH_2)₂O

$\text{H}_3\text{C-CH(OH)-CH}_2\text{Cl}$ – пропиленхлоргидрин, используемый для синтеза оксида пропилена

$\text{ClCH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Cl}$ – дихлоргидрин глицерина, идущий для синтеза эпихлоргидрина.

Технология хлоргидринов. Хлоргидринирование этилена и пропилена проводят путем пропуска хлора и олефина (5 % избыток) через реакционную жидкость, находящуюся в полой барбатажной колонне. Температура в реакторе 80°. Тепло снимается за счет испарения воды.

2.4. Гидрогалогенирование непредельных соединений

Взаимодействие галогенводородов с непредельными соединениями является обратимой и экзотермической реакцией

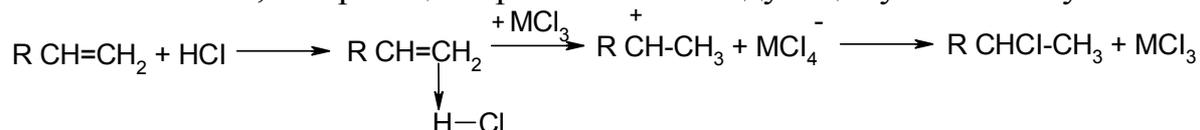


При повышенной температуре галогенпроизводные отщепляют галогенводород, а реакция носит название дегидрогалогенирования.

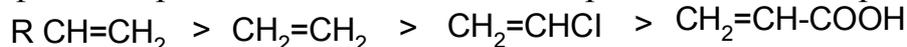
Реакционная способность галогенводородов в реакции присоединения находится в следующем ряду: HI > HBr > HCl > HF.

Первые два присоединяются без катализатора, а для HCl и HF в качестве катализаторов используют галогениды металлов (AlCl₃, FeCl₃, ZnCl₂ и т.д.).

Считается, что реакция протекает по следующему механизму



Олефины по реакционной способности располагаются в ряду



Основная побочная реакция – полимеризация олефина

Продукты, получаемые гидрогалогенированием олефинов:

C₂H₅Cl – хлористый этил (применение см. выше).

C₂H₅Br – бромистый этил.

CH₃-CCl₃ – метилхлороформ, используемый как растворитель.

CH₂=CHCl – хлористый винил – мономер для получения поливинилхлорида.

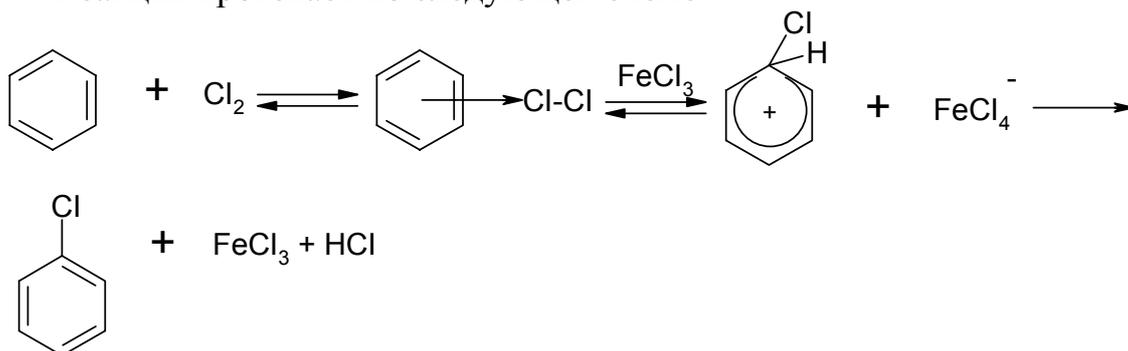
CH₂=CCl-CH=CH₂ – хлоропрен – мономер для синтеза синтетического каучука, обладающий повышенной маслостойкостью.

2.5. Хлорирование ароматических углеводов

Ароматические углеводороды способны к трем реакциям с галогенирующими агентами: к замещению атомов водорода в ядре или в алкильной цепочке и к присоединению хлора по связям C_{ар}-C_{ар} в ядре.

Хлорирование в ароматическое ядро. Эта одна из типичных реакций ароматических углеводов. Чаще всего проводится с катализаторами, в качестве которых используют иод, галогениды железа, алюминия, цинка, сурьмы, олова и др.

Реакция протекает по следующей схеме



Влияние заместителей в ароматическом ядре на его реакционную способность и ориентацию реагента при дальнейшем замещении как в реакциях электрофильного замещения. Электронодонорные группы (-ОН, CH_3 -, C_2H_5 -) повышают скорость замещения и ориентируют галоген преимущественно в орто- и пара-положения, а электроноакцепторные заместители ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$) снижают скорость реакции и направляют галоген в мета-положение.

Продукты, получаемые хлорированием в ядро.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ – хлорбензол, используется как растворитель и промежуточный продукт для синтеза аминов, нитрохлорбензолов, хлоранилинов, нитрофенолов и других соединений.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ – дихлорбензолы используются как растворители и экстрагенты, а также как ядохимикаты.

$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{OH}$ – 2,4-дихлорфенол применяется для синтеза гербицидов (2,4-Д).

$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{OH}$ – 2,4,5-трихлорфенол используемый для синтеза гербицидов (2,4,5-Т).

$\text{C}_6\text{HCl}_5\text{OH}$ – пентахлорфенол – гербицид.

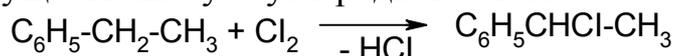
Технология хлорирования. Процесс протекает через ряд последовательно-параллельных реакций замещения атомов водорода в ядре. Поэтому для повышения селективности необходимо правильно выбирать соотношение реагентов, время пребывания их в реакторе и конструкцию аппарата. В зависимости от реакционной способности сырья температура реакции 30 – 160°C. Давление близко к атмосферному. Наиболее часто используемый катализатор – FeCl_3 .

Радикально-цепные реакции хлорирования ароматических соединений. Различают три вида этих реакций – замещение в ядро, замещение в боковую цепь и присоединение

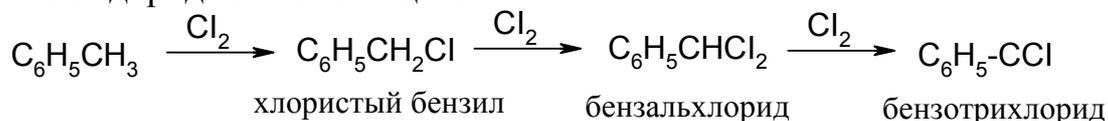


Два последних процесса возможны только при отсутствии катализаторов, направляющих хлор в ядро. Преобладающей реакцией обычно является замещение в боковую цепь. Замещение в ядро происходит с трудом и при больших температурах (400 – 600°).

Замещение в боковую цепь. Алкильные заместители в ароматических соединениях ведут себя при хлорировании как парафины, т.е. процесс ускоряется при освещении в присутствии инициаторов и при нагревании. Механизм реакции аналогичен рассмотренному ранее. Если боковая цепь состоит из двух и более атомов углерода, то замещение протекает преимущественно у α -углеродного атома



Как и в случае парафинов происходит последовательное замещение атомов водорода в боковой цепи.

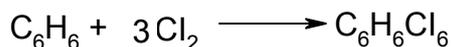


Продукты, получаемые реакцией замещения:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ - хлористый бензил, полупродукт для синтеза бензилового спирта и его эфиров, бензилцианида, бензиламина, бензилцеллюлозы и т.д.

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CCl}_3)_2$ - гексахлор-о- и гексахлор-м-ксилолы – пестициды.

Присоединение хлора к ароматическому ядру. Промышленное назначение реакция имеет для производства гексахлорциклогексана (ГХЦГ)



Реакция осуществляется в жидкой фазе при освещении или с инициаторами. При хлорировании образуется шесть изомеров, из которых только γ -изомер обладает инсектицидным действием. В техническом продукте его содержится 11–16 %. Чистый изомер носит название линдан.

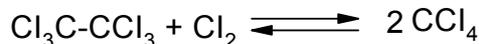
2.6. Реакция расщепления хлорпроизводных

Обычно эти процессы делят на две группы реакций – пиролиз и хлоролиз. Пиролиз – протекает в отсутствии хлора или с небольшой его добавкой, причем идут реакции дегидрохлорирования, дехлорирования, крекинга и конденсации.



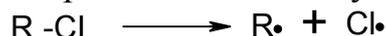


Собственно хлоролизом называют взаимодействие хлора с хлорпроизводными

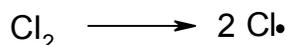


Процессы дегидрохлорирования, дехлорирования, крекинга протекают с поглощением тепла и при температурах выше 400°C.

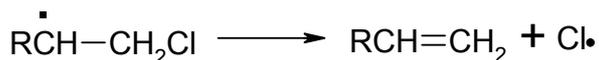
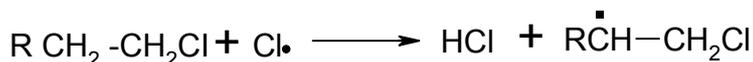
В реакциях пиролиза зарождение цепи осуществляется:



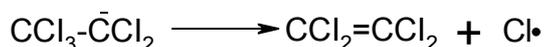
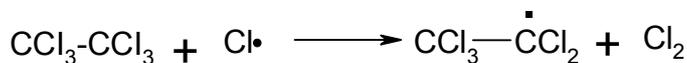
Но энергия связи C-Cl довольно велика и расщепление протекает медленно. В присутствии небольших количеств хлора зарождение цепи происходит быстро по реакции



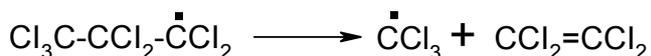
Продолжение цепи при дегидрохлорировании



При дехлорировании



При крекинге



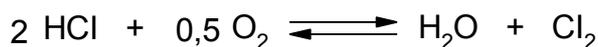
Некоторые хлорпроизводные лучше расщепляются по катионному механизму в присутствии катализаторов кислотного типа (хлориды металлов, пемза, силикагель и др.). Направление отщепления HCl определяется правилом Зайцева, согласно которому атом водорода преимущественно отщепляется от менее гидрированного углеродного атома



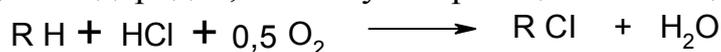
2.7. Окислительное хлорирование

Во многих реакциях хлорирования выделяется HCl, утилизация которого удешевляет основное производство. Одним из таких методов

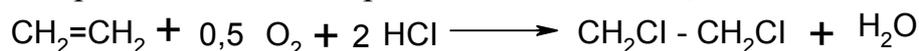
является окислительное хлорирование, в основе которого лежит реакция Дикона



Реакция обратима и экзотермична. В присутствии катализаторов на основе хлорида меди ее проводят при 200-400°C. В таких же условиях идет хлорирование углеводородов, поэтому эти реакции совмещают



При окислительном хлорировании этилена при 210-280°C происходит присоединение хлора по двойной связи, а не замещение:



2.7.1. Технология хлористого винила

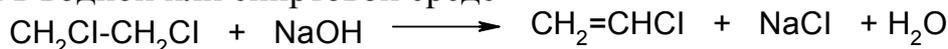
Винилхлорид ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$) является одним из важнейших мономеров, идущий на производство поливинилхлорида – наиболее многотоннажного полимера (в 1987 г. его производство в мире составляло около 12000 тыс. тонн), а также на производство различных сополимеров с винилиденхлоридом, винилацетатом, метилакрилатом и т.д.

Винилхлорид транспортируют и хранят в сжиженном состоянии под давлением собственных паров. Для длительного транспортирования и хранения винилхлорид стабилизируют добавкой фенола или гидрохинона.

Хлористый винил – бесцветный газ, тяжелее воздуха, обладает характерным запахом, $T_{\text{кипения}} = 13,8^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл.}} = 158,4^\circ\text{C}$, плотность при $10^\circ\text{C} = 911 \text{ кг/м}^3$.

Методы синтеза хлористого винила. Имеются следующие способы синтеза этого мономера:

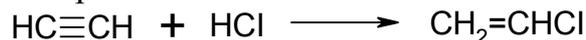
1) Дегидрохлорирование 1,2-дихлорэтана (в жидкой фазе) едким натрием в водной или спиртовой среде



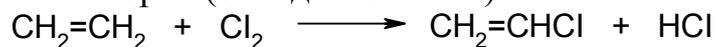
2) Термическое дегидрохлорирование 1,2-дихлорэтана в паровой фазе в присутствии катализаторов или без них



3) Гидрохлорирование ацетилена в газовой или жидкой фазе в присутствии катализатора



4) Субститутивное хлорирование этилена в газовой фазе в присутствии катализаторов (оксид алюминия)



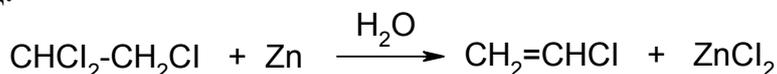
5) Окислительное хлорирование этана или этилена в газовой фазе на катализаторе Дикона



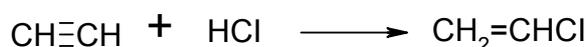
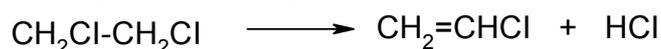
б) Синтез из этилена и 1,2-дихлорэтана в паровой фазе над безводным сульфатом кальция



7) Синтез из 1,1,2-трихлорэтана методом дехлорирования цинком, железом и т.д.



8) Комбинированный метод из ацетилена и этилена



9) Комбинированный метод из прямогонного бензина. Производство состоит из следующих стадий:

а) Пиролиз прямогонного бензина.

б) Компримирование, очистка и осушка пирогаза.

в) Гидрохлорирование разбавленного ацетилена.

г) Абсорбция винилхлорида.

д) Хлорирование этилена до 1,2-дихлорэтана.

е) Ректификация 1,2-дихлорэтана.

ж) Термическое дегидрохлорирование 1,2-дихлорэтана.

з) Разделение продуктов.

и) Десорбция винилхлорида из 1,2-дихлорэтана и его ректификация.

10) Сбалансированный по хлору метод состоит из следующих стадий:

а) Синтез 1,2-дихлорэтана прямым жидкофазным хлорированием этилена.

б) Синтез 1,2-дихлорэтана окислительным каталитическим хлорированием этилена.

в) Промывка, осушка и ректификация 1,2-дихлорэтана.

г) Термическое дегидрохлорирование 1,2-дихлорэтана.

д) Разделение продуктов.

е) Ректификация винилхлорида.

В промышленности, в настоящее время, используются методы 3, 8, 9, 10.

2.7.2. Лабораторные способы получения хлористого винила

В лабораторной практике используют следующие методики синтеза винилхлорида

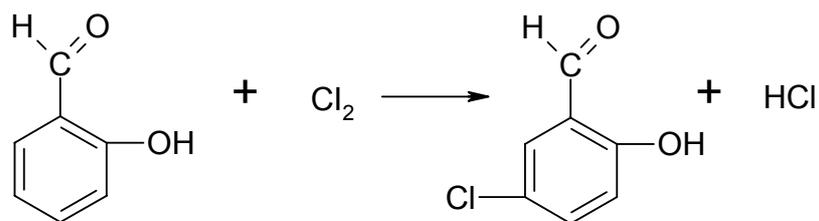
1. В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л. загружают 115 г КОН (или 80 г NaOH) и 300 мл этилового спирта. Колба снабжена мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником. При перемешивании в течение двух часов в колбу прикапывают 200 г чистого 1,2-дихлорэтана, поддерживая температуру реакции 60-70°C с помощью водяной бани.

Образующийся винилхлорид проходит обратный холодильник и поступает в систему осушки и улавливания, в которой он проходит колонну, заполненную гранулированным едким натром и поступает в ловушку, помещенную в сосуд Дьюара. Температура в ловушке от -25 до -35°C. Выход винилхлорида около 90%.

2. Синтез из ацетилена.

Этот синтез проводится в стеклянном трубчатом аппарате (высота 400 мм, диаметр 20 мм) с фильтром Шотта в нижней части, снабженным рубашкой с электрообогревом. В этот реактор загружают 100 см³ катализатора – активированного угля AP-3 с нанесенным на него сулемой (10% от массы носителя). В реактор сверху подают ацетилен и хлористый водород со скоростью 200-230 мл/мин соответственно. Температура в рубашке с помощью электрообогрева поддерживается равной 150-170°C. Выходящие из реактора газы проходят последовательно три склянки Дрекселя, заполненные концентрированной соляной кислотой, водой и 5-10%-ным раствором едкого натра. После этого газ сушат в колонке, заполненной твердым едким натром, и конденсируют в ловушке, помещенной в сосуд Дьюара при температуре минус 25-30°. Выход 90-95% от теоретического.

2.7.3. Хлорирование салицилового альдегида



В реактор емкостью 100 мл, с газораспределительной решеткой в нижней части, загружают 50 мл салицилового альдегида и 50 мл уксусной кислоты, используемой в качестве растворителя. Нагревают реакцию массу до 70°C на водяной бане и начинают пропускать хлор. Через 1,5 ч берут пробу на полноту протекания реакции. Для этого 0,5 мл реакционной массы выливают в 5 мл воды. Если выпадают белые хлопьевидные кристаллы, то реакция закончилась. В случае выпадения маслянистой жидкости, хлорирование продолжают. После окончания реакции реакцию массу выливают при перемешивании в 500 мл дистиллированной воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой,

сушат и перекристаллизовывают из этилового спирта. Температура плавления 5-хлорсалицилового альдегида 98°C.

2.7.4. Техника безопасности при работе с хлорирующими агентами

Работы с хлором и хлористым водородом относятся к опасным и требуют оформления специального наряда.

Действие хлора на человека. Отравление высокими концентрациями может привести к «молниеносной смерти» рефлекторного происхождения. За вдохом хлора, следует короткий судорожный выдох, после чего пострадавший задыхается, синеет, мечется – теряет сознание. Останавливается дыхание и сердце. Отравление средними и низкими концентрациями приводит к синюшности и к отеку легких, нередко оканчивается смертью. Отравления малыми концентрациями хлора чаще всего происходят в лабораториях. Они сопровождаются покраснением конъюнктивы, мягкого неба и глотки, бронхитом. Иногда приводит к отеку. Для человека при 0,001 – 0,006 мг/л хлор оказывает заметное раздражающее действие; 0,012 мг/л с трудом переносится даже кратковременно; 0,1-0,2 мг/л опасны для жизни.

Действие HCl на человека. Хлористый водород сильно раздражает верхние дыхательные пути, в особенности слизистую носа. Причем отравления происходят обычно не газообразным HCl, а туманом соляной кислоты, образующимся при взаимодействии этого газа с водяными парами воздуха. Предельно безвредная концентрация 0,015 мг/л.

Первая помощь при поражении хлорирующими агентами. В случае острого отравления немедленно вынести пострадавшего на свежий воздух, освободить от стесняющей дыхание одежды; ингаляция кислородом. Промывание глаз, носа, полоскание 2 %-ым раствором соды. При поражении верхних дыхательных путей хлором, вдыхание распыленного 2 %-ного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, буры, бикарбоната натрия. При упорном кашле – кодеин.

Меры предупреждения. В основном – герметизация аппаратуры, хорошая приточная и вытяжная вентиляция. В качестве индивидуальных защитных приспособлений используют промышленные фильтрующие противогазы марки В или М, резиновые перчатки, защитные очки, резиновый передник.

Глава 3. Процессы гидратации, дегидратации и этерификации

Процессы гидратации, дегидратации и этерификации имеют очень важное значение в промышленности органического синтеза, так как позволяют производить большое количество продуктов: спиртов,

ненасыщенных соединений, ангидридов карбоновых кислот, простых и сложных эфиров и других соединений.

Одними из важнейших продуктов, получаемых в процессе гидратации являются спирты. Спирты применяют в производстве синтетических полимеров, каучуков, пластификаторов, моющих средств, в качестве растворителей и экстрагентов и для других целей. Они являются массовой продукцией нефтехимического синтеза, поэтому большое значение для экономики производства спиртов имеют методы их получения и исходное сырье. Одним из важнейших методов производства спиртов является гидратация олефинов. Этим методом получают этиловый, изопропиловый, втор- и трет- бутиловые спирты. Метиловый спирт получают из оксида углерода и водорода. Высшие спирты получают окислением парафинов и гидрированием высших жирных кислот.

Цель работы:

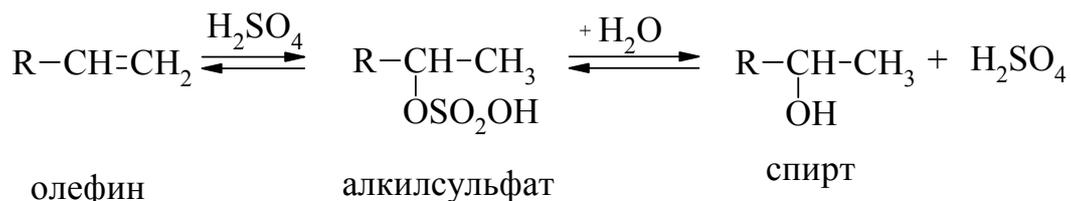
1. Изучить промышленные методы сернокислотной гидратации олефинов.
2. Провести сернокислотную гидратацию по одному из трех вариантов.
3. Очистить и проанализировать полученный спирт.
4. Обсудить результаты и сделать выводы.

3.1. Процессы сернокислотной гидратацией олефинов

Реакция присоединения воды к этилену была открыта Фарадеем в 1825-1828 гг. Он нашел, что при действии серной кислоты на этилен, содержащиеся в светильном газе наряду с диэтиловым эфиром с другими продуктами образуется этиловый спирт. Впоследствии было установлено, что первым продуктом присоединения серной кислоты к этилену является этилсерная кислота, которая при гидролизе превращается в этанол. В 1873 г. А.М.Бутлеров и В.Горяинов детально изучили сернокислотную гидратацию этилена и предсказали техническое значение этого процесса. В начале 30-х годов в СССР М.А.Далиным с сотрудниками были проведены исследования сернокислотной гидратации олефинов и в 1936 г. в Баку была создана первая в СССР промышленная установка по получению этилового спирта из нефтяных газов.

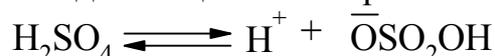
3.1.1. Выбор условий производства спиртов сернокислотной гидратацией олефинов

Сернокислотная гидратация олефинов является обратимым процессом. Она протекает в две стадии:

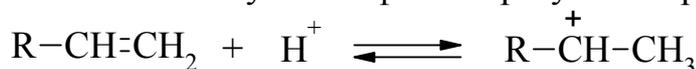


Первая стадия – взаимодействие олефинов с серной кислотой – протекает через образование карбоний-иона, т.е. как электрофильное присоединение по правилу Марковникова. Поэтому сернокислотная гидратация олефинов выше C_2 позволяет получать только вторичные и третичные спирты.

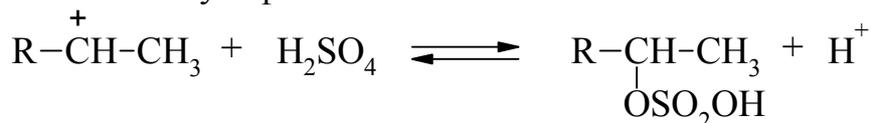
Серная кислота в этом процессе играет роль и катализатора, и реагента. Сначала происходит отщепление протона от молекулы кислоты



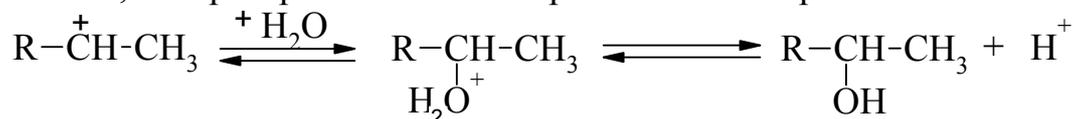
Под действием его из молекулы олефина образуется карбоний-ион,



который далее реагирует с серной кислотой с отщеплением от нее протона с образованием алкилсульфата:

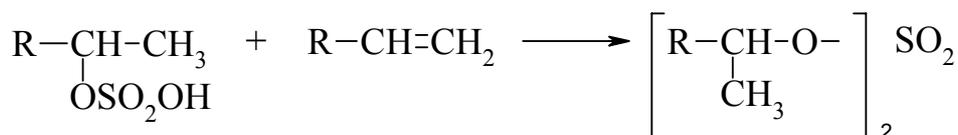


Если в системе присутствует вода, могут образоваться ионы алкоксония, которые разлагаются с образованием спирта:

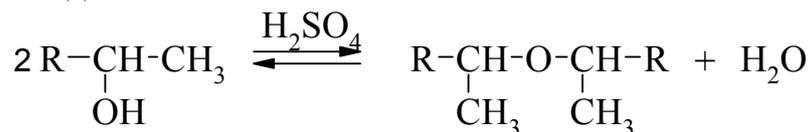


Наряду с этим протекает ряд побочных реакций:

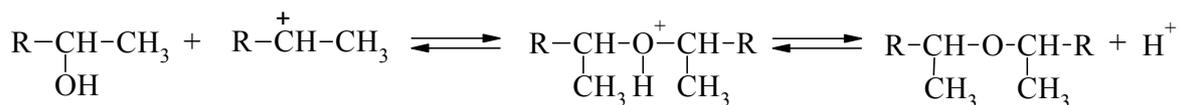
а) образование диалкилсульфатов:



б) образование простых эфиров из двух молекул спирта с отщеплением воды:



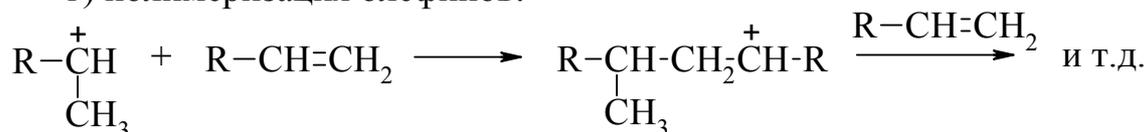
причем предполагается, что фактически сначала спирт реагирует с карбоний-ионом, а потом от продукта присоединения отщепляется протон:



в) образование карбонильных соединений (кетонов или ацетальдегида в случае этанола) при дегидрировании спирта:

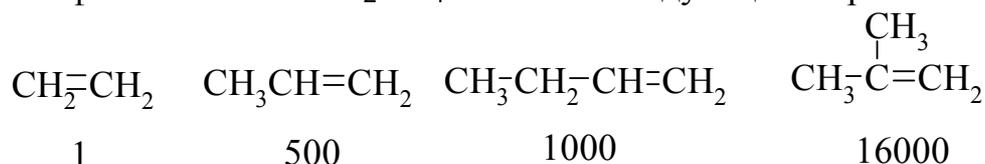


г) полимеризация олефинов:



Из-за побочных реакций при гидратации олефинов наряду со спиртами получают небольшие количества эфиров, альдегидов или кетонов и полимеров. Кроме того, образуются нерасщепляющиеся сульфопроизводные, что приводит к повышенному расходу серной кислоты.

Наиболее низкой реакционной способностью при взаимодействии с серной кислотой обладает этилен. Относительная скорость поглощения разных олефинов 80 %-ной H_2SO_4 меняется следующим образом:



Видно, что с увеличением молекулярной массы олефинов их реакционная способность возрастает. Олефины изостроения обладают более высокой реакционной способностью, чем олефины нормального строения. Это свойство используется для извлечения изобутилена из смеси бутиленов. Поскольку олефины в зависимости от молекулярной массы и строения реагируют с серной кислотой с разной скоростью, для каждого из них подбирают свои условия: концентрацию кислоты, температуру, давление (табл.3.1.).

Для абсорбции этилена и пропилена серной кислотой в промышленности применяют аппараты двух типов. Первый из них является горизонтальным абсорбером с мешалкой, на валу которой укреплено большое число дисков. Внутреннее пространство абсорбера примерно на 1/3 заполнено серной кислотой, которая при вращении дисков образует туман, что повышает поверхность контакта фаз.

Таблица 3.1.

Условия поглощения олефинов серной кислотой

Олефин	Концентрация исходной кислоты, %	Давление, МПа (кг·с/см ²)	Температура, °С

этилен	96-98	2,45 (25)	65-75
пропилен	70	0,785 (8)	65-70
н-бутилен	75-85	0,294-0,39 (3-4)	45
изо-бутилен	65	0,294-0,39 (3-4)	30

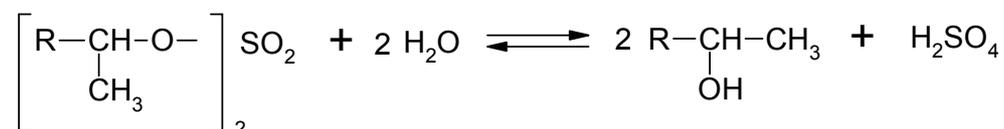
Тепло реакции снимается водой, циркулирующей в рубашке. Этот аппарат работает периодически, но применение каскада из нескольких абсорберов позволяет перейти на непрерывный процесс.

Более прогрессивны непрерывно действующие аппараты колонного типа с 20-25 колпачковыми тарелками и высоким уровнем жидкости на них. На каждой тарелке в слое жидкости помещен трубчатый холодильник, через который циркулирует холодная вода, обеспечивая отвод выделяющегося тепла. На верхнюю тарелку колонны подается свежая серная кислота необходимой концентрации, а из куба выходит реакционная масса заданного состава. Газообразный олефин поступает снизу, противотоком к жидкости, барботирует через слой кислоты на каждой тарелке и выходит из колонны сверху, уже значительно разбавленным инертными примесями из исходного газа.

В верхней части колонны имеется насадка, играющая роль брызгоуловителя.

Полученная на первой стадии реакционная масса поступает затем на стадию гидролиза сульфатов.

Существенной особенностью процесса является расщепление при гидролизе на спирт и кислоту не только моноалкил-, но и диалкилсульфатов:



При избытке олефина количество диалкилсульфата возрастает, а расход кислоты снижается, что очень важно для экономии процесса. Обычно один моль H_2SO_4 поглощает до 1,2-1,3 моля олефина.

Жидкость разбавляется водой и нагревается острым паром, в токе которого отгоняют спирт, простой эфир и полимеры. Их разделяют отстаиванием и ректификацией, получая спирт с выходом 90 %. Оставшаяся после гидролиза серная кислота имеет концентрацию 40-50 %. Ее используют для получения сульфата аммония или концентрируют, чтобы вернуть на абсорбцию и организовать ее рециркуляцию. В наличии этой отработанной кислоты и необходимости ее утилизации состоит главный недостаток серноокислотной гидратации олефинов.

Положительной особенностью процесса является возможность поглощения олефинов из соответствующих фракций (этан-этиленовый, пропан-пропиленовый и др.) без их концентрации.

Селективность превращения олефинов в спирт при сернокислотной гидратации составляет 85-95 %, а общая конверсия олефина превышает 97 %.

3.1.2. Проведение опыта

Исходные олефины для сернокислотной гидратации можно брать либо из баллона, либо получать дегидратацией соответствующих спиртов над окисью алюминия при 350-400°C. Реактором служит стальная или медная трубка диаметром 20-26 мм и длиной 600-700 мм. (можно для этой цели брать стеклянную трубку). Реактор заполняют окисью алюминия (в форме цилиндриков или шариков), помещают в нагревательную электропечь и собирают всю установку (рис.3.1.). Печь может быть наклонной или вертикальной. Катализатор поддерживается при помощи небольшого слоя стеклянной ваты. Температуру замеряют термопарой, которую помещают внутрь трубки или между стенками трубки и печи.

Если катализатор свежий, то перед дегидратацией его сушат при температуре 330-350°C до тех пор, пока не прекратится выделение паров воды, которые конденсируются, вода собирается в приемнике.

В бюретку наливают нужное количество спирта (какого и какое количество – задается преподавателем) и при температуре 360-380°C (при дегидратации пропиловых и бутиловых спиртов) пропускают его через реактор с объемной скоростью 1 - 1,5 ч⁻¹ (т.е. 1- 1,5 л жидкого спирта на 1 л катализатора в 1 ч), что при объеме катализатора 100 см³ соответствует пропусканию 100 – 150 см³ спирта в 1 ч (15 – 20 капель в минуту).

Спирт при входе в реактор быстро испаряется, дегидратация происходит в паровой фазе. Образующиеся олефин и вода, а также остатки неразложенного спирта поступают в приемник с обратным холодильником. Вода и неразложенный спирт конденсируются в холодильнике и стекают в приемник. Олефин охлаждается в холодильнике и поступает через счетчик пузырьков, реометр и осушитель в реактор сернокислотной гидратации.

Вариант 1. Сернокислотная гидратация пропилена

Исходные реактивы:

1. Пропиловый (изопропиловый спирт)
2. Серная кислота (87 %-ная), ρ - 1,794

Осторожно!!! Для приготовления 87 %-го раствора необходимо приливать кислоту в воду.

Необходимые приборы:

1. Реактор для абсорбции пропилена.
2. Реометр или газосчетчик.

3. Осушитель газа.
4. Счетчик пузырьков.
5. Обратный холодильник.
6. Нагревательная печь.
7. Бюретка для пропилового (изопрпилового) спирта.
8. Приемник.
9. Термометр.
10. Круглодонная колба, емк. 1 л.
11. Прибор для атмосферной перегонки.

Пропилен получают дегидратацией пропилового (изопрпилового) спирта, как описано выше.

Абсорбцию пропилена серной кислотой проводят на лабораторной установке (рис.3.1.).

Реактор для абсорбции пропилена серной кислотой представляет стеклянный цилиндрический аппарат диаметром 32-36 мм и высотой 200-250 мм. В нижнюю часть реактора впаяна пористая пластинка для равномерного распределения газа по всему сечению. Реактор снабжен рубашкой для отвода тепла реакции.

При закрытом нижнем кране или при слабом токе пропилена в реактор заливают 55 мл 87 %-ной серной кислоты (плотность 1,794).

Через тубус вставляют термометр по центру реактора так, чтобы ртутный шарик находился в реакционной смеси, и начинают пропускать газ со скоростью, обеспечивающей его полное поглощение. Один моль газа пропускают в течение 2–2,5 часов. Расход пропилена определяют по показанию газового счетчика или реометра. В реакторе поддерживают температуру 15–20°C, подавая в его рубашку водопроводную воду. На выходе из реактора установлен счетчик пузырьков для контроля за полнотой поглощения газа. Не вступивший в реакцию газ можно собирать в газометр.

Во время опыта ведут наблюдения за системой и результаты заносят в таблицу, которая приведена ниже.

Форма записи

Время от начала опыта, мин	Объем спирта в бюретке, мл	Показания газового счетчика, мл	Объем газа в газометре, л	Объем воды в приемнике, л	Температура, °C	
					дегидратации	абсорбции
0						
60						
120						
Окончание опыта						

Примечание: Графы «Объем спирта в бюретке» и «Объем воды в приемнике» заполняются при получении пропилена дегидратацией.

Пропустив один моль пропилена, опыт прекращается, реакционную смесь переносят в круглодонную колбу для гидролиза. К содержимому колбы добавляют 4 объема воды и нагревают смесь с обратным холодильником до температуры кипения, затем кипятят 30 минут. После этого смесь охлаждают, заменяют обратный холодильник на прямой и из колбы отгоняют 75 мл азеотропной смеси спирта и воды. Добавив к

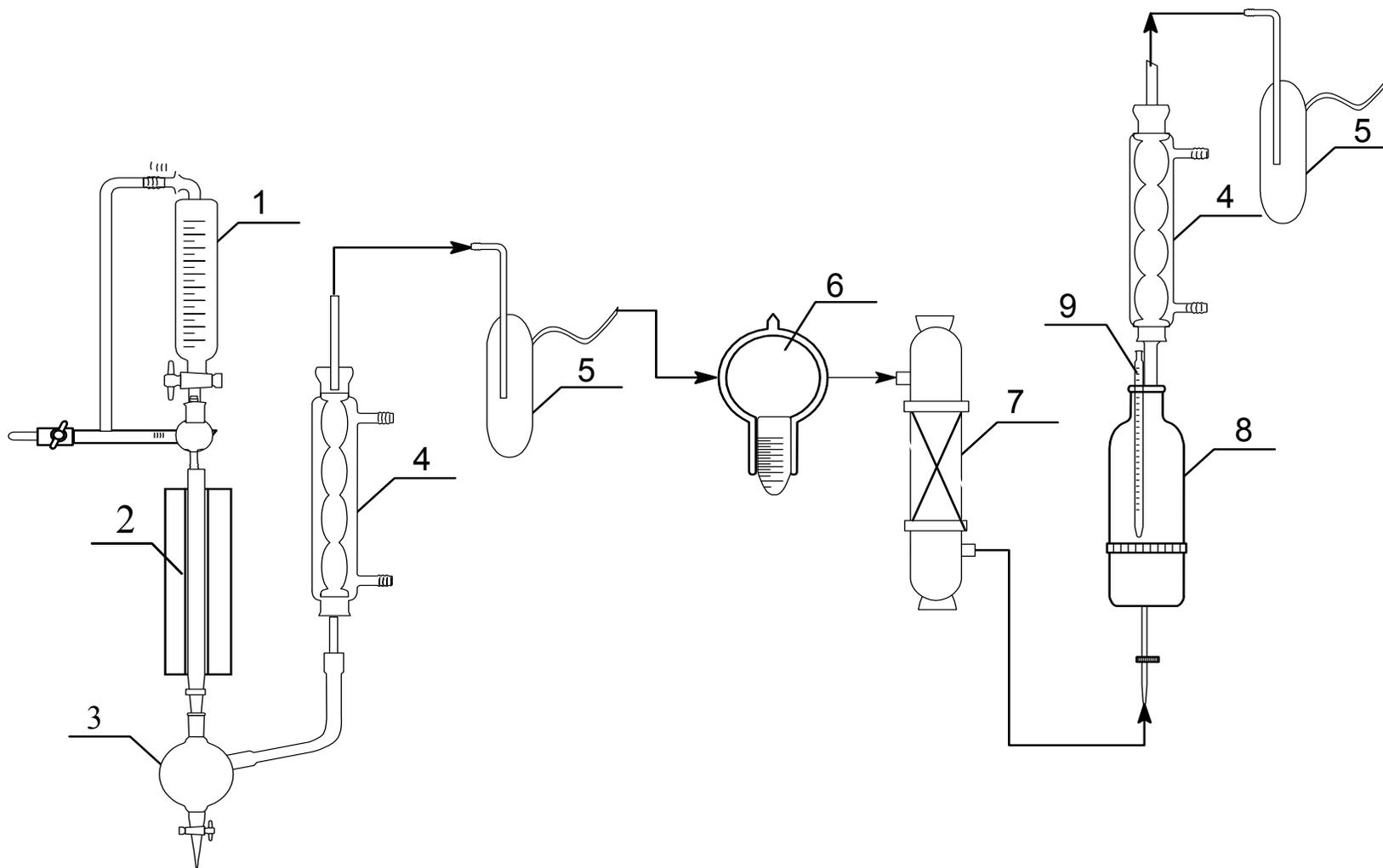


Рис.3.1. Схема установки для сернокислотной гидратации пропилена.
 1-бюретка для пропилового (изопрпилового) спирта, 2-нагревательная печь,
 3-приемник, 4-холодильник, 5-счетчик пузырьков, 6-реометр, 7-осушитель, 8-реактор,
 9-термометр

азеотропной смеси 27 г поваренной соли, снова перегоняют ее, отбирая фракцию 80-84°C в предварительно взвешенную колбочку. Определяют показатель преломления полученного спирта.

Чистый изопропиловый спирт – бесцветная жидкость с характерным спиртовым запахом, имеет температуру кипения 84,4°C, плотность $\rho_4^{20} = 0,7887$, показатель преломления, $n_d^{20} = 1,3775$. С водой он образует азеотропную смесь, содержащую 87,7 % спирта и 12,3 % воды, кипящую при 80,4°C; $\rho_4^{20} = 0,8157$; $n_d^{20} = 1,2765$.

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения опыта:

Температура, °С:

дегидратации – 380

окружающего воздуха – 20

Давление, мм.рт.ст. – 750

Количество, мл:

пропущенного пропилового спирта – 46,9

сконденсированной воды – 9,5

Количество, л:

пропущенного пропилена – 13,0

не вступившего в реакция пропилена – 0,5

Получено изопропилового спирта, г – 26,0

2. Определяем объем пропилена при нормальных условиях:

$$V_0 = \frac{P_1 \cdot V_1 \cdot T_0}{P_0 \cdot T_1} = \frac{750 \cdot 13 \cdot 273}{760 \cdot 293} = 11,95 \text{ л,}$$

что составляет

$$\frac{11,95}{22,4} = 0,53 \text{ моль или } 0,53 \cdot 42 = 22,26 \text{ г}$$

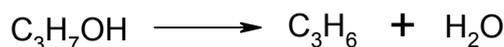
3. Составляем материальный баланс дегидратации (табл.3.1)

Таблица 3.2

Материальный баланс дегидратации

Взято				Получено			
продукты	мл	г	%	продукты	л	г	%
спирт н-пропиловый (изопропиловый)	46,9	37	100	пропилен	11,95	22,26	60,1
				вода		9,50	25,8
				потери		5,24	14,1
Всего	46,9	37	100	Всего		37	100

4. Рассчитываем выход олефинов (в % от теоретического) согласно уравнению реакции



$$\begin{array}{l} 60 - 42 \\ 37 - X \end{array} \quad X = \frac{37 \cdot 42}{60} = 25,9 \text{ г}$$

Из 37 г спирта можно получить 25,9 г пропилена. Фактически получено 22,26 г, что составляет $\frac{22,26}{25,9} \cdot 100 = 86 \%$

5. Рассчитываем выход спирта на стадии гидратации.

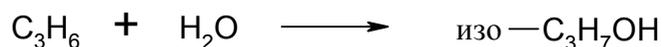
Объем пропилена, вступившего в реакцию, при нормальных условиях

$$V_0 = \frac{P_1 \cdot V_1 \cdot T_0}{P_0 \cdot T_1} = \frac{750 \cdot 12,5 \cdot 273}{760 \cdot 293} = 11,65 \text{ л}$$

или

$$\frac{11,65}{22,4} = 0,52 \text{ моль или } 0,52 \cdot 42 = 21,85 \text{ г}$$

Согласно уравнению



из 21,85 г пропилена можно получить изопропилового спирта

$$\frac{21,85 \cdot 60}{42} = 31,25 \text{ г}$$

Фактический выход составляет 26 г или

$$\frac{26}{31,25} \cdot 100 = 83,3 \text{ \% от теоретического.}$$

Качество спирта: температура кипения 81–83°C; показатель преломления $n_D^{20} = 1,3768$.

Вариант 2. Получение изопропилового спирта сернокислотной гидратацией в присутствии растворителя

Реактивы:

1. Гептан.

остальные используются те же, что и в варианте 1.

Приборы:

1. Делительная воронка емк. 350 мл.

остальные используются те же, что и в варианте 1.

Получение изопропилового спирта проводят по методике и на лабораторной установке, описанной в варианте 1, только абсорбцию пропилена проводят в присутствии растворителя – гептане, что улучшает поглощение газа. Для этого в реактор вместе с 87 %-ной серной кислотой заливают 50 мл гептана.

После окончания пропускания пропилена через реактор, заполненный серной кислотой с гептаном, реакционную смесь переносят в делительную воронку для отделения верхнего углеводородного слоя от нижнего кислотного. Углеводородный слой промывается водой до нейтральной реакции от остатков серной кислоты, затем перегоняется и снова может быть использован.

Нижний кислотный слой подвергается гидролизу. Гидролиз, дальнейшее выделение полученного изопропилового спирта и обработка полученных экспериментальных результатов проводятся по методике, описанной в варианте 1.

Вариант 3. Получение вторичного бутилового спирта сернокислотной гидратацией н-бутиленов

Вторичный бутиловый спирт получают на такой же установке, что и изопропиловый спирт в варианте 1 и 2. Бутилен либо получают дегидратацией бутилового спирта над окисью алюминия при 360 - 380°C, либо берут из баллона.

Температура кипения вторичного бутилового спирта 99,5°C, плотность $\rho_4^{20} = 0,8078$, показатель преломления $n_D^{20} = 1,3972$. С водой он образует азеотропную смесь, кипящую при 87,5°C, которая содержит 27,3 % воды и 72,7 % спирта.

Реактивы:

1. Серная кислота (72 %-ная).

Осторожно!!! Для приготовления 72 %-ной серной кислоты необходимо кислоту лить в воду.

2. Бутиловый спирт (н-бутанол или бутанол-2) или баллон с н-бутиленами.

3. Гептан.

Приборы:

Используются те же, что и в варианте 2.

В реактор заливают 90 г 72 %-ной серной кислоты ($\rho = 1,634$) и 50 мл гептана, чтобы улучшить поглощение газа. Осторожно!!!

1 моль бутилена пропускают в реактор в течение 2-2,5 ч (со скоростью при которой бутилен полностью поглощается).

По окончании опыта кислотный слой отделяют от гептана в делительной воронке и подвергают гидролизу водой. Гидролиз ведут в двух, трехкратном количестве воды кипячением в течение 20–30 минут с обратным холодильником. После этого отгоняют азеотропную смесь, добавляют к смеси поваренную соль (спирт выделяется). В 100 вес.ч. воды при 20°C растворяется 12,5 вес.ч. вторичного бутилового спирта, а при добавлении соли (40 г на 100 мл раствора) растворимость резко

уменьшается. Выделившийся спирт отделяют в делительной воронке и перегоняют, отбирая фракцию 97-100°C.

Определяют показатель преломления и рассчитывают выход спирта на взятый бутилен. Запись результатов и обработку их ведут так же как и для изопропиленового спирта в варианте 1.

3.2. Получение сложных эфиров

Цель работы:

1. Изучить теоретические основы процессов получения сложных эфиров.
2. Получить сложный эфир из алифатического спирта и карбоновой кислоты или ее ангидрида и провести его идентификацию.
3. Оценить факторы, влияющие на выход и чистоту получаемого сложного эфира.

Сложные эфиры - продукты замещения атома водорода в кислотах (для карбоновых кислот - водорода в карбоксильной группе) алкильными (арильными) радикалами. Многоосновные кислоты могут давать продукты полного замещения и продукты неполного замещения - кислые эфиры.

Наиболее распространённая номенклатура сложных эфиров аналогична номенклатуре солей (этилацетат, диметилсульфат, нитриты, нитраты, бораты и т.п.). Некоторые сложные эфиры имеют специфические названия (например, уретаны- эфиры карбаминовой кислоты).

Сложные эфиры низших карбоновых кислот и простейших спиртов - бесцветные летучие жидкости часто с приятно фруктовым, или фруктово-ягодным запахом. Благодаря этому некоторые из них используются в пищевой промышленности для приготовления искусственных фруктовых эссенций, в парфюмерии, а также как экстрагенты и растворители в различных отраслях промышленности. Как экстрагенты и растворители - используют сложные эфиры более дешёвых и доступных карбоновых кислот и спиртов, прежде всего уксусной кислоты и предельных спиртов. Они хорошо растворяют ацетаты и нитраты целлюлозы, синтетические полимеры, природные масла и другие органические вещества. Их недостатком являются значительная горючесть и взрывоопасность.

В качестве растворителей применяются также сложные эфиры уксусной кислоты с многоатомными спиртами - этиленгликолем и глицерином: моноацетат и диацетат этиленгликоля, триацетат глицерина (триацетин).

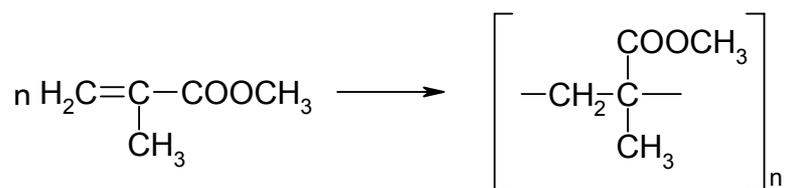
Высококипящие сложные эфиры хорошо совместимы со многими полимерами и широко применяются как пластификаторы. Большое применение получили также сложноэфирные смазочные масла и

гидравлические жидкости, имеющие низкую температуру застывания (минус 50- минус 60°C), достаточно пологую кривую температурной зависимости вязкости и довольно высокую термостойкость.

Во многих случаях сложно - эфирные пластификаторы и смазочные масла идентичны по своему химическому составу. Ими являются полные эфиры двухосновных алифатических кислот (адипиновой, метиладипиновой, себацовой) с высшими одноатомными спиртами (октиловым, изооктиловым, 2-этилгексиловым, изонониловым, изодециловым, бутилцеллозольвом и др.).

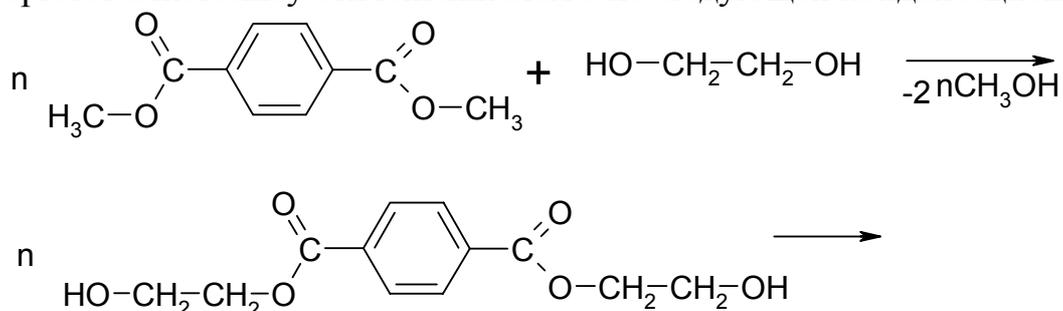
В качестве пластификаторов и смазочных масел применяют также полные эфиры ди-, три- и полиэтиленгликолей $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, пентаэритрита $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, триметилолэтана $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, триметилолпропана $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ и высших одноосновных кислот $\text{C}_6\text{-C}_9$.

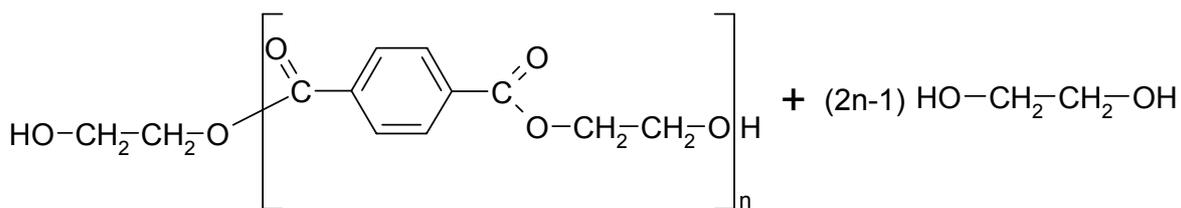
Сложные эфиры ненасыщенных кислот и спиртов ввиду наличия в них двойных связей способны к полимеризации с образованием ценных продуктов. Важное значение имеют эфиры акриловой и метакриловой кислот, особенно метилметакрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ (т. кип. 100,3°C). При полимеризации он даёт полиметилметакрилат (органическое стекло или плексиглас),



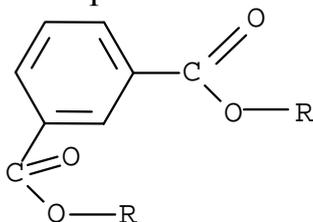
который широко используется для изготовления изделий бытового и технического значения. Эфиры акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$ образуют полимеры с низкой температурой размягчения, поэтому их применяют в виде сополимеров.

Для получения полиэтилентереталата, применяемого для выработки важного синтетического волокна (терилена или лавсана), используют диметилый эфир терефталевой кислоты (Т.пл. 140-141°C), который подвергают алкоголизу этиленгликолем с последующей конденсацией:





Сложные эфиры изофталевой кислоты и высших спиртов используются как пластификаторы



Сложные эфиры высших карбоновых кислот - твёрдые бесцветные вещества, почти лишённые запаха.

Сложные эфиры широко распространены в природе. Многие из них входят в состав эфирных масел и обуславливают их приятный запах. Сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот являются основой жиров. Сложные эфиры высших одноосновных кислот и высших одноатомных спиртов - основной компонент восков и спермацета.

Низшие сложные эфиры минеральных кислот (алкилсульфиты, алкилсульфаты, алкокси- и арилоксибораты) - маслянистые жидкости с приятным запахом; начиная с n-нонилсульфата - твёрдые соединения. Некоторые сложные эфиры существуют в полимерной форме (метафосфаты). Температура кипения сложных эфиров низших спиртов ниже, чем у соответствующих кислот, однако с ростом цепи спирта температура кипения сложного эфира становится выше, чем у соответствующих кислот. Температура кипения сульфитов обычно ниже чем у соответствующих сульфатов. Сложные эфиры неорганических кислот, как и карбоновых кислот, нерастворимы в воде и большей частью растворимы в органических растворителях.

Техническое использование сложных эфиров минеральных кислот очень разнообразно. В промышленном органическом синтезе они используются как промежуточные продукты многих производств. Сложные эфиры серной кислоты широко используются как алкилирующие агенты. Натриевые соли эфиров серной кислоты применяют для придания огнестойкости бумаги. Натриевые соли эфиров серной кислоты и высших спиртов применяются как поверхностно-активные и моющие вещества. Сложные эфиры фосфорных кислот широко используются как инсектициды, флотореагенты, пластификаторы, присадки к маслам и т.д.

Сложные эфиры некоторых карбоновых кислот, имеющих промышленное значение, приведены в табл. 3.3 с физическими константами.

Методы получения сложных эфиров. Основным методом получения сложных эфиров является этерификация спиртов органическими или неорганическими кислотами в присутствии кислотных катализаторов:

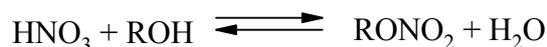
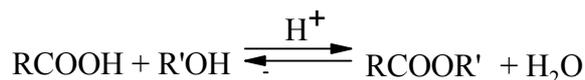
Таблица 3.3

Сложные эфиры некоторых карбоновых кислот

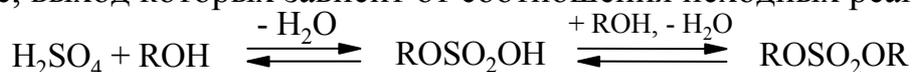
Сложный эфир	Мол. масса	ρ_4^{20}	T пл., °C	T кип., °C	n_d^{20}
1	2	3	4	5	6
Эфиры муравьиной кислоты					
Метилформиат	60,05	0,975	-99,0	31,5	1,344
Этилформиат	74,08	0,91678	-80,5	54,3	1,3598
Изопропилформиат	88,10	0,873		71,3	
н- Бутилформиат	102,14	0,8848	-90,0	106,8	1,3891
Эфиры уксусной кислоты					
Метилацетат	74,08	0,9244	-98,1	57,1	1,3593
Этилацетат	88,1	0,901	-83,6	77,15	1,3722
н – Пропилацетат	102,13	0,886	-92,5	101,3	
Изопропилацетат	102,14	0,877	-73,4	88,4	1,3770
н-Бутилацетат	116,16	0,882	-76,8	126,5	1,3961
втор-Бутилацетат	116,16	0,8648		112,4	
Изобутилацетат	116,16	0,870	-98,9	116,5	
трет-Бутилацетат				95-96	
н-Амилацетат	130,19	0,879		148,0	
Изоамилацетат	130,19	0,876		142,5	1,4017
втор-Амилацетат	130,9			125-140	
Эфиры пропионовой кислоты					
Метилпропионат	88,10	0,9148	-87,5	79,9	
Этилпропионат	102,14	0,89574	-73,9	99,1	1,3839
Изопропилпропионат	116,16	0,893		111,3	
н-Бутилпропионат	130,19	0,8828	-89,5	145,4	
Амилпропионат	144,22	0,8761	-73,1	164-166	
Эфиры н-масляной кислоты					
Метил-н-бутират	102,14	0,8982	-95,0	102,3	
Этил-н-бутират	116,16	0,879	-93,3	121,3	1,4000
н-Бутил-н-бутират	144,22	0,8721	-91,5	166,4	
Изобутил-н-бутират	144,22	0,8606		156,9	
н-Амил-н-бутират	158,24	0,8713	-73,2	185,0	
Изоамил-н-бутират	158,24	0,882	-73,2	184,5	
Эфиры изомаляной кислоты					
Метилизобутират	102,14	0,8906	-84,7	92,6	
Этилизобутират	116,16	0,8693	-88,2	111,7	
Изопропилизобутират	130,19	0,8687		120,8	

Продолжение табл. 3.3

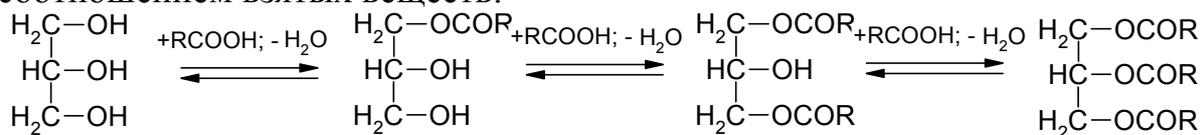
1	2	3	4	5	6
Изобутилизобутират	144,22	0,8749	-80,7	148,7	
Эфиры о-фталевой кислоты					
Диметилфталат	194,19	1,1905	0 – 2	282 158-159 (при 20 мм рт.ст.)	1,5138
Диэтилфталат	222,24	1,118	- 40	296,1 174–179 (при 20 мм рт.ст.)	
Дибutilфталат	278,35	1,043 –1,050	- 35	340 205-210 (при 20 мм рт.ст.)	1,4911
Диизоамилфталат				345	
Диоктилфталат	390,3		- 50	229 (при 4,5 мм.рт.ст.)	1,4853
Эфиры адипиновой кислоты					
Диметиладипат					
Диэтиладипат	202,25	1,009	-21	239,241	
Дибutilадипат	258,37	0,9652	-37,5	183 (при 14мм.рт.ст.)	
Эфиры себаценовой кислоты					
Диэтилсебаценоат	258,36	0,9646	1,25	308 158-159 (при 7,5 мм рт.ст.)	



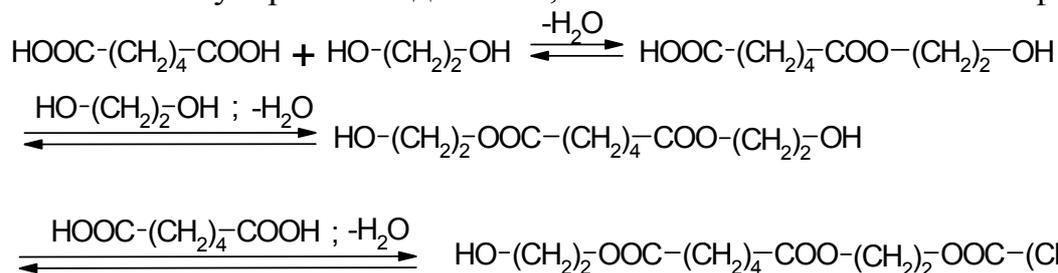
В случае двухосновных кислот получают два ряда эфиров-кислые и средние, выход которых зависит от соотношения исходных реагентов:



В свою очередь, для двух- и многоатомных спиртов возможно образование неполных и полных эфиров, что также определяется соотношением взятых веществ:



Когда и кислота и спирт являются по меньшей мере бифункциональными, процесс протекает с образованием высокомолекулярных соединений, на чём основан синтез полиэфиров:



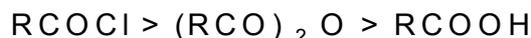
Все упомянутые реакции равновесны, причём обратные процессы, представляют собой гидролиз сложных эфиров, часто называемый омылением.

Этерификацию спиртов карбоновыми кислотами можно осуществить в отсутствие катализаторов, но в этом случае она протекает медленно и для достижения достаточной скорости требуется высокая температура (200-300°C). Всё же, когда примесь катализатора ухудшает качество продукта и трудно отмывается, используют некаталический процесс.

В присутствии кислотных катализаторов (H₂SO₄, HCl, арилсульфоислоты, ионообменные смолы) этерификация и гидролиз сложных эфиров протекает при 70-150°C. Такой метод, осуществляемый в жидкой фазе, является обычным для синтеза большинства сложных эфиров. Катализаторами могут служить также гетерогенные контакты кислотного типа (Al₂O₃, алюмосиликаты, фосфаты и др.). В этом случае этерификация проводится в газовой фазе, но такой способ применяется относительно редко.

Кроме карбоновых кислот, для этерификации применяют ангидриды и хлорангидриды карбоновых кислот. Их применение ограничено ввиду большой стоимости, особенно хлорангидридов, по сравнению с кислотами. Их применяют в том случае, когда необходимо получить эфиры малореакционноспособных спиртов (ацетат, пропионат и ацетобутират целлюлозы, имеющие широкое применение) или при получении эфиров с невыгодными условиями равновесия (эфиров фенолов, третичных спиртов) или чувствительных к действию катализатора или повышенных температур, а также при непригодности самих кислот для этерификации (хлорангидриды фосфорной, тиофосфорной и угольной кислот). Кроме того, ангидриды и хлорангидриды карбоновых кислот используют для этерификации в том случае, когда они более доступны по сравнению с соответствующими кислотами (циклические ангидриды двухосновных кислот типа фталевого ангидрида, сульфохлориды, получаемые путём сульфохлорирования).

Из перечисленных этерифицирующих агентов наиболее активны хлорангидриды, меньше - ангидриды, ещё меньше - сами карбоновые кислоты:



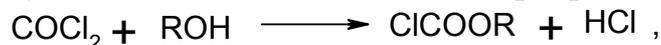
Реакции ангидридов кислот со спиртами протекают в две стадии, вначале образуются сложный эфир и кислота, и в ряде случаев (например, получение ацетата целлюлозы) процесс на этом заканчивается. Однако в более жёстких условиях выделившаяся кислота этерифицирует спирт по рассмотренной ранее обратимой реакции, причём используются обе ацильные группы ангидрида:



Первая стадия протекает при небольшом нагревании и ускоряется сильными минеральными кислотами. Очевидно, что вторая стадия аналогична этерификации свободными кислотами и тоже требует кислотных катализаторов.

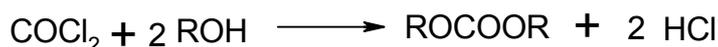
Этерификация хлорагидридами протекает уже при обычной температуре, но для завершения реакции целесообразно последующее нагревание реакционной массы.

Так, хлоркарбонаты (хлорформиаты) и карбонаты получают из фосгена. Ввиду большого различия в реакционной способности при замещении первого и второго атомов хлора в фосгене, при низкой температуре образуются с высоким выходом хлоркарбонаты:

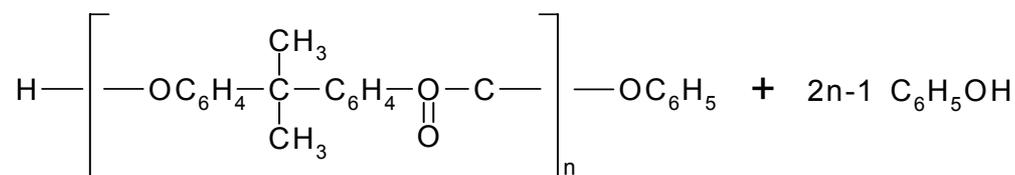
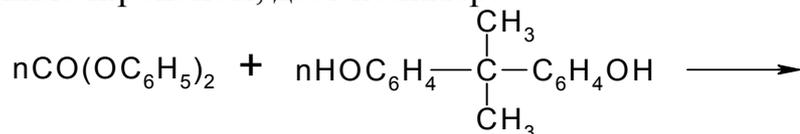


которые нашли сейчас широкое применение для синтеза эфиров карбаминовой кислоты RNHCOOR , являющихся важными ядохимикатами.

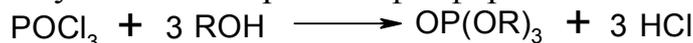
Карбонаты получают при повышенной температуре (70-100°C):



Их применяют главным образом для получения поликарбонатов-важного класса полимеров, обладающих ценными техническими свойствами. Для этого обычно служит дифенилкарбонат, который при алкоголизе (перезэтерификации) двухатомными фенолами, чаще всего, дифенилолпропаном, даёт полимер:

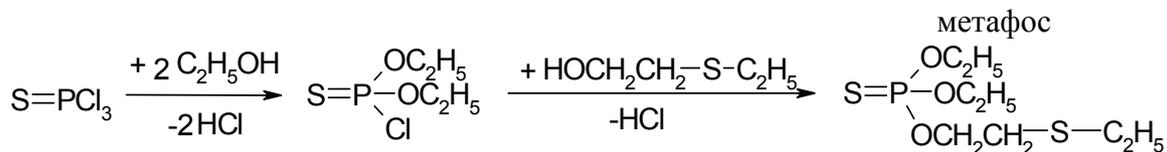
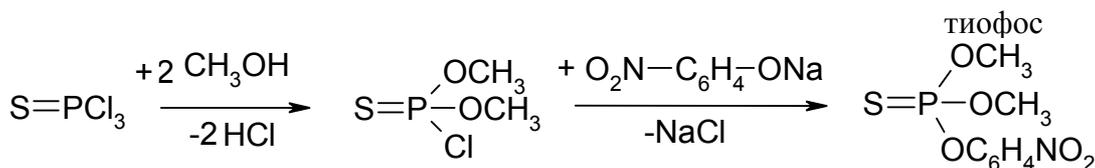
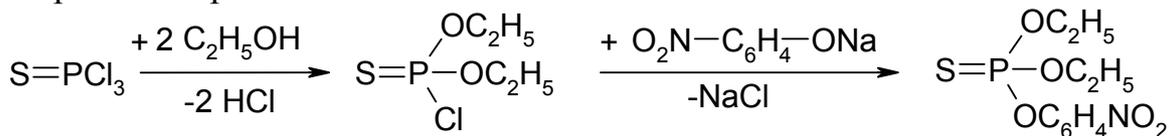


Фосфаты получают из хлорокиси фосфора:



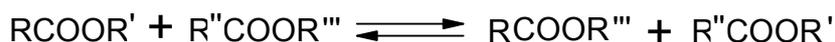
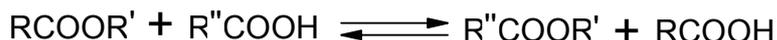
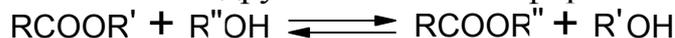
Из них наибольшее значение имеют пластификатор трикрезилфосфат $\text{OP(OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ и экстрагент трибутилфосфат $\text{OP(OC}_4\text{H}_9)_3$.

Тиофосфаты нашли широкое применение в качестве инсектицидов. Их получают из тиотрихлорида фосфора, используя реакции ступенчатого замещения хлора при повышающейся температуре и соответствующей дозировке спиртовых компонентов:



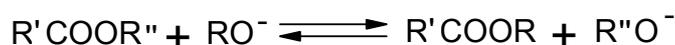
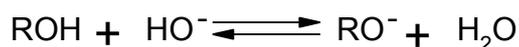
меркаптофос

К рассматриваемому классу реакций этерификации относятся также алкоголиз и ацидолиз сложных эфиров и процессы переэтерификации. Они представляют собой реакции обменного разложения сложных эфиров со спиртами, кислотами или другим сложным эфиром:



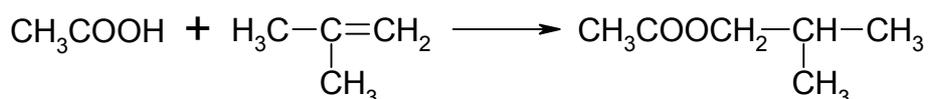
Наибольшее значение имеет алкоголиз сложных эфиров, нередко используемый для практических синтезов.

Как и этерификация карбоновыми кислотами, алкоголиз, ацидолиз и переэтерификация катализируются сильными кислотами. Однако алкоголиз сложных эфиров более эффективно ускоряется веществами основного характера (в том числе алкоголятами, щелочами, солями слабых кислот), сохраняя в то же время равновесный характер:



Взаимодействием карбоновых кислот с олефинами в присутствии серной кислоты получают сложные эфиры. Этот процесс протекает только

при высоких давлениях (7,5-13,5 МПа) и повышенных температурах (150-185°C):



Наиболее легко этерифицируется уксусная кислота.

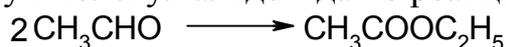
Степень превращения кислоты в эфир уменьшается с увеличением числа углеродных атомов в молекуле кислоты (87%- для уксусной, 81.5%- для масляной кислоты).

Взаимодействие окиси углерода со спиртом и олефином приводит к образованию сложных эфиров.



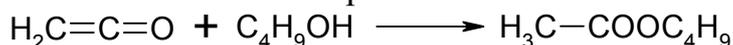
Этот синтез можно осуществлять двумя путями. Применяя газообразную окись углерода и кислотный катализатор, процесс проводят при 70-100 МПа и 200-300°C. Если в качестве источника окиси углерода использовать карбонилы, например $\text{Ni}(\text{CO})_4$, то условия реакции будут значительно мягче; при тех же температурах давление можно снижать до 15 МПа.

Конденсация двух молекул альдегида по реакции Тищенко:



Этим способом получают в заводских масштабах этилацетат. В качестве катализатора используется этилат алюминия с небольшой добавкой этилата цинка и хлористого алюминия. Процесс проводится при 0°C, конверсия альдегида достигает 98%. Выход эфира составляет 97-98%.

Взаимодействие кетена со спиртами.



Высокий выход эфира получается при использовании в качестве катализатора серной кислоты.

Из всех рассмотренных процессов важнейшим является процесс этерификации спиртов карбоновыми или неорганическими кислотами, ангидридами и хлорангидридами кислот.

3.2.1. Физико-химические основы процессов этерификации

Термодинамика реакций этерификации. Взаимодействие спиртов с некоторыми неорганическими кислотами (серной, азотной) является экзотермическим процессом, но с карбоновыми кислотами они реагируют практически без выделения или поглощения тепла ($-\Delta H_{298}^0 \approx 0$).

Соответственно кислотный гидролиз и переэтерификация тоже имеют тепловой эффект, близкий к нулю. Следовательно, константы равновесия всех этих реакций должны мало зависеть от температуры.

Экзотермическими являются реакции этерификации спиртов хлорангидридами кислот, а также первая стадия этерификации спиртов ангидридами кислот. Реакции алкоголиза, ацидолиза и переэтерификации сложных эфиров -обратимы. Константа равновесия реакции этерификации

$$K = \frac{[\text{RCOOR}'] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}] \cdot [\text{R}'\text{OH}]}$$

зависит от строения кислоты и спирта, причём особенно сильно от строения спирта. Для первичных насыщенных спиртов с прямой цепью константа равновесия при жидкофазной этерификации их уксусной кислотой равна 4 - 4,5 (при стехиометрическом количестве кислоты и спирта в исходной смеси это соответствует равновесной конверсии 66-68%).

Удлинение углеродной цепи в молекуле спирта ведёт к некоторому уменьшению константы равновесия. Вторичным насыщенным спиртам, а также аллиловому и бензиловому спиртам соответствует более низкое значение константы равновесия - от 2 до 2,5. Наименее благоприятно состояние равновесия при этерификации третичных спиртов и фенолов: константы равновесия для них очень малы - от 0,005 до 0,001, что при стехиометрическом соотношении исходных реагентов даёт равновесную конверсию всего 6-10%. Вследствие этого третичные спирты и фенолы этерифицируют обычно не свободными кислотами, а более активными хлорангидридами и ангидридами.

Влияние строения карбоновой кислоты на равновесие реакции этерификации менее значительно и противоположно влиянию спирта. В этом случае с удлинением и разветвлением углеродной цепи в молекуле кислоты константа равновесия повышается. Так, для тризамещённых уксусных кислот при взаимодействии с первичными насыщенными спиртами в жидкой фазе она достигает 8-10, что наблюдается и для ароматических кислот.

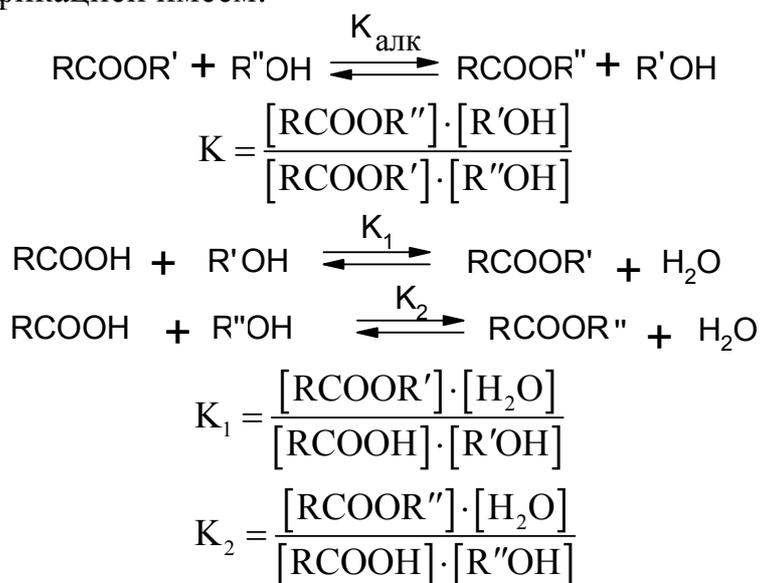
В отличие от реакций в жидкой фазе парофазная этерификация спиртов карбоновыми кислотами является экзотермической и имеет более высокую константу равновесия, зависящую от температуры. Так, при получении этилацетата в паровой фазе она равна 30 при 150°C и 9 при 300°C.

Этерификация спиртов неорганическими кислотами (серной, азотной, борной и др.) тоже обратима, причём, в случае угольной, фосфорной и кремневой кислот условия равновесия столь невыгодны для получения эфиров, что для их синтеза приходится использовать хлорангидриды этих кислот.

Для повышения конверсии исходных реагентов в сложный эфир имеются различные методы. При жидкофазных процессах наиболее

эффективно отгонять из реакционной массы воду или эфир по мере их образования. Когда это невозможно, а также во всех процессах парофазной этерификации с целью повышения равновесной конверсии берут избыток одного из реагентов, обычно более дешёвого.

Положение равновесия при алкоголизе, ацидолизе и переэтерификации определяется равновесием соответствующих процессов этерификации. Например, при алкоголизе и получении тех же сложных эфиров этерификацией имеем:

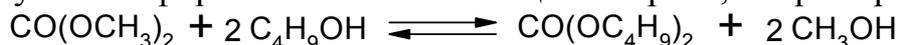


Делением двух последних выражений друг на друга получаем

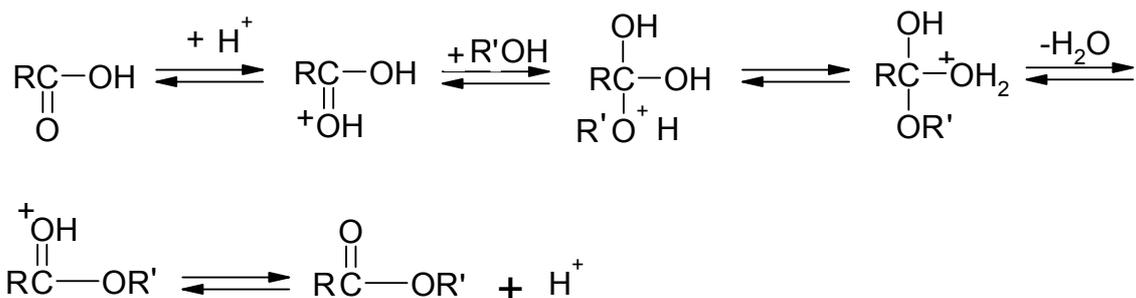
$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{[\text{RCOOR}''] \cdot [\text{R}'\text{OH}]}{[\text{RCOOR}'] \cdot [\text{R}''\text{OH}]} = K_{\text{алк}},$$

т.е. константа равновесия при алкоголизе равна частному от деления констант равновесия соответствующих реакций этерификации. Вследствие этого, равновесие реакций алкоголиза сильно зависит от строения спиртового остатка сложного эфира и реагирующего с ним спирта. Очевидно, что алкоголиз, например, этиловых эфиров третичными спиртами и фенолами имеет ничтожную константу равновесия, но обратный процесс будет протекать почти до полной конверсии.

При алкоголизе сложных эфиров применяют методы повышения конверсии, аналогичные используемым в случае этерификации. Наибольший эффект даёт удаление образующегося спирта из сферы реакции, в связи с чем алкоголиз проводится в большинстве случаев с целью получения эфиров более высокипящих спиртов, например:



Механизм и кинетика этерификации. В большинстве случаев этерификация протекает по бимолекулярному механизму с разрывом ацил-кислородной связи, когда самой медленной стадией является атака протонированной кислоты молекулой спирта:



Все стадии равновесны, и обратная их последовательность ведёт к гидролизу сложного эфира (или алкоголизу, если вместо воды взять спирт).

Данному механизму соответствует кинетическое уравнение:

$$r = k_1 \cdot [\text{H}^+] \cdot \left([\text{RCOOH}] \cdot [\text{R}'\text{OH}] - \frac{1}{K} \cdot [\text{RCOOR}'] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \right),$$

где k_1 - константа скорости прямой реакции;

K - константа равновесия.

В практических условиях, при удалении из смеси летучих продуктов реакции (воды или эфира) их концентрация снижается, причём её можно найти лишь с учётом кинетики массообмена. При некаталической этерификации порядок прямой реакции по кислоте повышается, по разным данным, до 1,5 - 2, что объясняют автопротолизом кислоты или же тем, что одна из её молекул осуществляет кислотный катализ процесса. Этому соответствует кинетическое уравнение:

$$r = k_1 \cdot [\text{RCOOH}]^{0,5+1} \cdot \left([\text{RCOOH}] \cdot [\text{R}'\text{OH}] - \frac{1}{K} \cdot [\text{RCOOR}'] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \right).$$

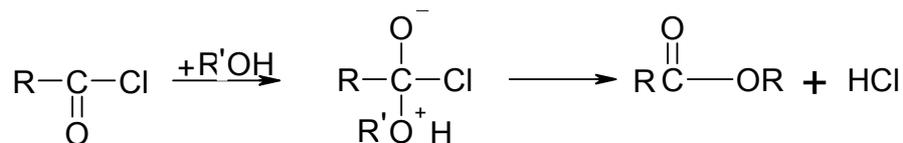
Механизм этерификации ангидридами при кислотном катализе аналогичен выше рассмотренному. Процесс чётко делится на две стадии: быстрая реакция с ангидридом, которая описывается таким кинетическим уравнением:

$$r = k_1 \cdot [\text{H}^+] \cdot [(\text{RCO})_2\text{O}] \cdot [\text{R}'\text{OH}]$$

и медленная этерификация образующейся карбоновой кислотой, для которой верно первое из выведенных уравнений.

При этерификации хлорангидридами кислотный катализ отсутствует или выражен слабо.

Бимолекулярный механизм реакции



соответствует кинетике второго порядка:

$$r = k \cdot [\text{RCOCl}] \cdot [\text{R}'\text{OH}]$$

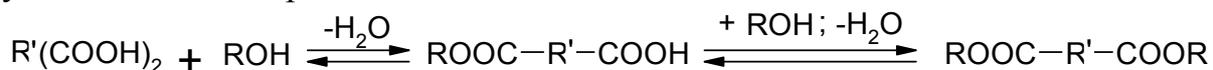
Зависимость реакционной способности кислотной и спиртовой компоненты от их строения одинакова при этерификации кислотами, ангидридами и хлорангидридами. Строение спирта влияет на скорость реакции таким же образом, как на её равновесие, т.е. с удлинением и разветвлением алкильной группы скорость реакции снижается. Особенно медленно этерифицируются третичные спирты и фенолы - для них скорость реакции примерно в 100 раз меньше, чем для первичных спиртов. Вторичные спирты этерифицируются в 6-10 раз медленнее первичных.

Структурные изменения в молекуле карбоновой кислоты влияют на скорость этерификации противоположно их влиянию на равновесие. Так, удлинение и разветвление углеродной цепи карбоновой кислоты, которое, как мы видели выше, ведёт к увеличению константы равновесия, снижает скорость реакции. Особенно медленно реагируют тризамещенные уксусные и ароматические кислоты: скорость их этерификации в 40-100 раз меньше, чем для уксусной кислоты. Наоборот, муравьиная кислота обладает высокой реакционной способностью.

В случае многоосновных кислот или их хлорангидридов первая функциональная группа реагирует быстрее последующих, но если они разделены достаточно длинной углеродной цепью, это различие становится небольшим. По этой причине данное явление особенно ярко проявляется для многоосновных кислот и хлорангидридов, у которых функциональные группы находятся при одном и том же атоме (H_2SO_4 , COCl_2 , POCl_3). Для них различие в реакционной способности при последовательной этерификации столь велико, что путём выбора условий реакции и дозирования спирта удаётся чётко отделить каждую из стадий:

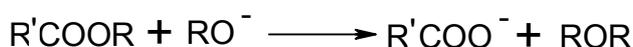


Для многоосновных карбоновых кислот или многоатомных спиртов устанавливаются равновесия

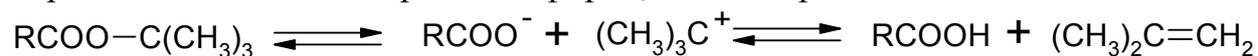


и для получения продуктов неполной этерификации нужно брать соответствующее количество спирта (или кислоты).

Кроме реакций с разрывом ацил - кислородной связи, этерификация и превращения сложных эфиров возможны и с разрывом алкил - кислородной связи, что особенно характерно для эфиров третичных спиртов и эфиров серной и сульфокислот. Так, при алкоголизе и переэтерификации при катализе алкоголятом последний постепенно расходуется, и реакция замедляется, причём образуется простой эфир:



Промежуточное образование иона карбония может вызвать побочное образование не только простых эфиров, но и олефинов:



Эти реакции алкилирования и расщепления становятся целевыми для некоторых реакций арилсульфокислот и серной кислоты.

3.2.2. Технология процессов этерификации

Технология этерификации спиртов карбоновыми кислотами. При получении сложных эфиров из карбоновых кислот одной из главных проблем является обратимость процесса. Высокая конверсия исходных реагентов обычно достигается отгонкой воды или эфира из реакционной массы, но в этом отношении разные системы кислот, спиртов и их эфиров имеют весьма различные характеристики.

1. Высококипящие эфиры малолетучих кислот и спиртов. К ним относятся эфиры двухосновных кислот (фталевой, себаценовой, адипиновой) с одноатомными спиртами (например, с октиловым), а также эфиры монокарбоновых кислот C_4 - C_5 и выше с гликолями, глицерином или высшими одноатомными спиртами. В такой смеси наиболее летучим компонентом является вода, и она отгоняется по мере образования без существенной примеси исходных реагентов или эфира. Чтобы облегчить испарение воды, реакционную массу можно продувать инертным газом или вести отгонку в вакууме.

2. Высококипящие эфиры достаточно летучих кислот или спиртов. При получении эфиров высших кислот с бутиловым, этиловым или метиловым спиртами, а также эфиров уксусной и муравьиной кислот с гликолями и глицерином, вода отгоняется из реакционной массы вместе с летучим исходным реагентом. Бутиловые и высшие спирты образуют с водой азеотропные смеси, которые при конденсации разделяются на два слоя. Возвращая спирт на реакцию и отводя водный (нижний слой), можно достигнуть высокой степени конверсии. Когда конденсат гомогенный, нередко добавляют вещества (бензол, дихлорэтан, толуол, четырёххлористый углерод и др.), образующие с водой легкокипящие азеотропные смеси. Вода удаляется с ними, причём азеотропная добавка после конденсации паров и отделения от воды возвращается в реактор. При получении эфиров метилового и этилового спиртов этот приём не годится, и воду отгоняют вместе с избытком спирта; водный спирт затем подвергают ректификации.

3. Сложные эфиры средней летучести, дающие с водой (или с водой и спиртом) азеотропные смеси, в которых в мольном отношении вода преобладает над эфиром. К таким эфирам принадлежит бутил- и амилацетаты. Наиболее низкокипящая из азеотропных смесей,

образующихся в этих системах, состоит из эфира, спирта и воды. В случае бутилацетата смесь содержит 35,5% мас. эфира и 37,3 % мас. воды, что равноценно их мольному отношению около 1:7. Это означает, что с азеотропной смесью уходит большое количество воды и реакционная масса должна непрерывно обогащаться эфиром. При конденсации отгоняющихся паров происходит разделение на два слоя- водный и органический. Последний содержит эфир и спирт, который возвращают в реактор.

4. Легколетучие сложные эфиры, дающие со спиртом и водой тройные азеотропные смеси, в которых в мольном отношении эфир преобладает над водой. Так, этилацетат, этиловый спирт и вода образуют азеотропную смесь (Т.кип. 70,3°C), содержащую 83,2 % мас. эфира и 7,8 % мас. воды, что соответствует их мольному отношению около 2,4:1. При отгонке такой смеси реакционная масса всё более обогащается водой.

Следовательно, в этом случае сложный эфир получается в виде дистиллята, отгоняемого из реактора вместе с некоторым количеством воды и спирта. Благодаря отгонке летучего вещества исходные реагенты можно использовать в соотношении, близком к стехиометрическому, но при получении полных эфиров двухосновных кислот чаще стараются достичь высокой конверсии кислоты за счёт применения некоторого избытка спирта, зависящего от его уноса с отгоняемым продуктом реакции. Количество катализатора составляет около 0,1 %, что позволяет осуществить процесс за 2 - 6 часов. При некаталитических процессах та же продолжительность реакции достигается за счёт использования более высоких температур.

Технология этерификации спиртов ангидридами и хлор ангидридами кислот. При получении эфиров из ангидридов кислот вторая стадия реакции аналогична этерификации карбоновыми кислотами, и её можно осуществить при описанных ранее условиях. Первая стадия имеет существенное отличие (необратимость, высокая скорость, экзотермичность), и поэтому требуются другие условия и другое аппаратное оформление для её проведения. Она проводится в более мягких условиях, чем этерификация карбоновыми кислотами, но ускоряется теми же катализаторами.

Получение эфиров из хлорангидридов проходит гораздо легче, чем из кислот и ангидридов кислот, благодаря их сильно повышенной карбонильной активности. Обычно для осуществления этого процесса требуется охлаждение, но иногда нагревание.

3.2.3. Проведение опыта

Для получения сложных эфиров используются спирты (табл. 3.4) и карбоновые кислоты или их производные (табл. 3.5).

Таблица 3.4

Спирты

Название	Мол. масса	ρ_4^{20}	Т.пл., °С	Т.кип, °С	n_d^{20}
Метиловый	32,04	0,7928	-97,8	64,6	1,3286
Этиловый	46,07	0,7893	-117,3 -114,6	78,31	1,3614
н-Пропиловый	60,09	0,8044	-127	97,2 97,8	1,3850
Изопропиловый	60,09	0,7851	-89,5	82,4	1,3676
н-Бутиловый	74,12	0,8098	-79,9	117,5	1,3993
втор-Бутиловый	74,12	0,8060	-114,7	95,5-100	1,3978
Изобутиловый	74,12	0,8050 ¹⁶	-108	108,4	
трет-Бутиловый	74,12	0,7887	25,5	82,8	1,3847
н-Амиловый	88,15	0,8144	-78,5	138	1,4101
Изоамиловый	88,15	0,812	-117,2	132(128-132)	1,4058
Глицерин	92,10	1,2613	18,6	290 (разл.)	1,4740
Циклогексанол	100,16	0,968	25	161(155-165)	1,4629 ³⁰
Этиленгликоль	62,07	1,109	-12,3	197,2 (разл)	1,4318

Таблица 3.5

Карбоновые кислоты и их производные

Название	Мол. масса	ρ_4^{20}	Т.пл., °С	Т.кип, °С	n_d^{20}
Муравьиная кислота	46,03	1,220	8,4	100,7	1,3714
Уксусная кислота	60,05	1,049	16,6	118,7	1,3698 ²⁵
Пропионовая кислота	74,08	0,9983 ¹⁵	-22	141,1	1,3874
Масляная кислота	88,10	0,9577	-5,5	164,0	1,3980
Изомасляная кислота	88,10	0,9504	-47,0	154,7	1,3930
о - Фталевая кислота	166,14	1,593	разл.	разл. > 191	-
Адипиновая кислота	146,15	1,366	151-153	337,5	-
Себациновая кислота	202,25	1,207	133	295(при 100 мм рт.ст.)	-
Ацетил хлористый	78,5	1,1051	-112	51-52	1,3898
Уксусный ангидрид	102,09	1,0820	-73	140	1,3901
Фталевый ангидрид	148,12	1,527 ⁴	131,6	285 (возг.)	-

Вариант 1. Получение сложных эфиров методом азеотропной этерификации спиртов карбоновыми кислотами

Реактивы:

Карбоновая кислота.....	0,25M
Спирт на каждую карбоксильную группу	0,275M
Серная кислота, концентрированная.....	0,3мл
Хлороформ или четырёххлористый углерод	50 мл
Насыщенный водный раствор бикарбоната натрия.....	25 мл

Аппаратура:

Колба круглодонная - ёмк.250мл, ёмк.100мл.

Насадка делительная.

Холодильник обратный.

Воронка делительная ёмк. 300 мл.

Стакан химический ёмк. 300 мл.

Дефлегматор.

Холодильник Либиха.

Колба коническая ёмк. 100 мл.

Термометр до 200°C.

Баня масляная, электроплитка.

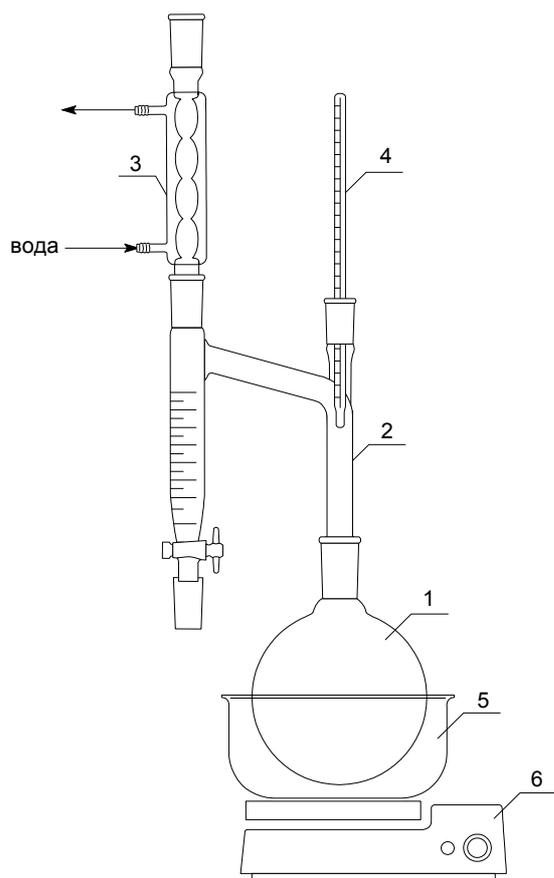


Рис. 3.2. Схема установки получения сложного эфира:

- 1-круглодонная колба; 2-делительная насадка; 3-обратный холодильник;
- 4-термометр; 5-масляная баня;
- 6-электроплитка

Сложные эфиры получают на лабораторной установке (рис.3.2). В круглодонную колбу ёмкостью 250 мл, снабжённую делительной насадкой и обратным холодильником, загружают 0,25 М карбоновой кислоты, 0,3 мл конц. серной кислоты, 0,275 М спирта (какую кислоту и спирт нужно взять определяет преподаватель), 50 мл хлороформа или четырёххлористого углерода. Делительная насадка заполняется до бокового перелива хлороформом или четырёххлористым углеродом. Колбу нагревают на масляной бане, поддерживая температуру бани на 8-10°C выше температуры кипения получаемого эфира. Конденсат, состоящий из хлороформа (четырёххлористого углерода) и образовавшейся во время

реакции воды, попадает из обратного холодильника в делительную насадку, в которой расслаивается на слой хлороформа (четырёххлористого углерода) и водный слой (примечание 1). Реакцию проводят до тех пор, пока в делительной насадке не соберётся вся вода (3,5-4,5 мл) и конденсат после холодильника не станет прозрачным. В это же время температура кипения паров на верху делительной насадки достигает 61-63°C при использовании четырёххлористого углерода. После этого прекращается нагрев, содержимое реакционной колбы охлаждают и переливают в делительную воронку, где его промывают при энергичном встряхивании последовательно 100 мл воды (примечание 2), 25 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия и ещё водой до нейтральной реакции, чтобы отмыть от кислого катализатора. Промытый продукт перегоняют из круглодонной колбы с дефлегмирующей колонкой, регулируя нагрев колбонагревателя таким образом, чтобы конденсат отбирался со скоростью 1-2 капли в секунду. В начале отгоняют азеотроп хлороформа (четырёххлористого углерода) с водой, затем хлороформ (четырёххлористый углерод), далее промежуточную фракцию (до температуры на 3-5°C ниже точки кипения эфира) и, наконец, отгоняют полученный эфир, определяют показатель преломления, сравнивая с литературными данными. Находят выход эфира в % от теоретического на взятую кислоту.

Примечание: 1. Больше всего воды выделяется в течение первых 1,5-2 ч реакции;

2. Если водный слой недостаточно хорошо отделяется от эфирного, следует добавить 10 г поваренной соли и тщательно перемешать.

Вариант 2. Получение эфиров уксусной кислоты из уксусного ангидрида

Реактивы:

Уксусный ангидрид, свежеперегнанный.....	0,25 моля
Спирт безводный.....	0,25 моля
Серная кислота, конц.	2-3 капли
Вода, ледяная.....	75 мл
Насыщенный водный раствор карбоната натрия	

Аппаратура:

Колба круглодон. ёмк. 250 мл, емк. 100 мл.

Холодильник обратный.

Воронка делительная емк. 300мл.

Стакан химический емк. 250мл.

Холодильник Либиха.

Баня водяная, электроплитка.

Смесь 0,25 моля свежеперегнанного уксусного ангидрида и 0,25 моля безводного спирта (какой спирт нужно взять определяет преподаватель) помещают в круглодонную колбу с обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой. Прибавив 2-3 капли конц. серной кислоты, выжидают, пока пройдет бурная экзотермическая реакция, и нагревают еще 2 часа на кипящей водяной бане. После охлаждения содержимое колбы выливают в 75 мл ледяной воды, отделяют эфир в делительной воронке, затем нейтрализуют раствором соды, снова промывают водой и сушат сульфатом натрия. После этого эфир очищают перегонкой, взвешивают, определяют показатель преломления, сравнивая с литературными данными. Находят выход эфира в % от теоретического на взятый спирт.

Примечание. Если берут трет-бутанол, то вместо серной кислоты в качестве катализатора используют 0,1 г безводного хлористого цинка. Перед перегонкой прибавляют на кончике шпателя KHCO_3 в качестве стабилизатора.

Глава 4. Процессы алкилирования

Алкилированием называют химические процессы, связанные с введением алкильных групп в молекулы органических и некоторых неорганических веществ. Эти реакции имеют очень большое практическое значение для синтеза алкилированных в ядро ароматических соединений, изопарафинов, многих меркаптанов и сульфидов, аминов, веществ с простой эфирной связью, элементо- и металлоорганических соединений, продуктов переработки α -оксидов и ацетиленов. Процессы алкилирования часто являются промежуточными стадиями в производстве мономеров, моющих веществ и т.д.

Многие из продуктов алкилирования производятся в очень крупных масштабах. К ним относятся, прежде всего, изопарафиновый алкилат, этилбензол, высшие алкилбензолы, гликоли и другие продукты превращения α -оксидов и др.

Эти продукты являются не только промежуточными, но и широко используются в качестве компонентов топлив, растворителей, пластификаторов, присадок к маслам и других целях.

Разнообразие продуктов алкилирования обусловлено тем, что реакцию алкилирования можно осуществить не только по атому углерода, но и по атомам кислорода, серы, азота, кремния, свинца, алюминия и многих других элементов.

Причем в процессах алкилирования в молекулу алкилируемого вещества можно ввести различные функциональные групп: олефиновую, гидроксильную, карбоксильную и др.

В качестве алкилирующих агентов используются:

- 1) ненасыщенные соединения (олефины и ацетилен), у которых происходит разрыв связи между атомами углерода;
- 2) хлорпроизводные с достаточно подвижным атомом хлора, способным замещаться под влиянием различных агентов;
- 3) спирты, простые и сложные эфиры, в частности оксиды олефинов, у которых при алкилировании разрывается углеродкислородная связь.

Олефины (этилен, пропилен, бутилен и высшие) имеют первостепенное значение в качестве алкилирующих агентов. Введу дешевизны ими стараются пользоваться во всех случаях, где это возможно. Главное применение они нашли для С-алкилирования парафинов и ароматических соединений.

4.1. Алкилирование ароматических углеводов в ядро

Цель работы:

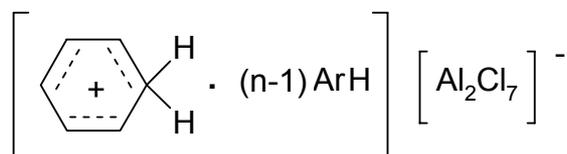
1. Изучить теоретические основы процессов алкилирования ароматических углеводов алелинами.
2. Изучить методы получения алкилбензолов.
3. Получить изопропилбензол алкилированием бензола пропиленом в присутствии хлористого алюминия. Рассмотреть факторы, влияющие на выход продуктов алкилирования, определить константы скорости реакции.

Катализаторы. При алкилировании ароматических углеводов (бензол, толуол и др.) хлорпроизводными в промышленности в качестве катализатора используют только хлористый алюминий, отличающийся наибольшей активностью из всех доступных апротонных кислот. Он же применяется при алкилировании углеводов олефинами, но в этом случае пригодны и другие катализаторы кислотного типа (серная кислота, безводный фтористый водород, трехфтористый бор, фосфорная кислота на носителях, алюмосиликаты, цеолиты). Процесс с H_2SO_4 и HF проводят в жидкой фазе при 10-40°C и 0,1-1 МПа, с H_3PO_4 – в газовой фазе при 225-275°C и 2-6 МПа, с алюмосиликатами и цеолитами – в жидкой или газовой фазе при 200-400°C и том же давлении.

Из всех перечисленных катализаторов преобладающее промышленное значение имеет хлористый алюминий, обладающий перед другими катализаторами рядом существенных преимуществ.

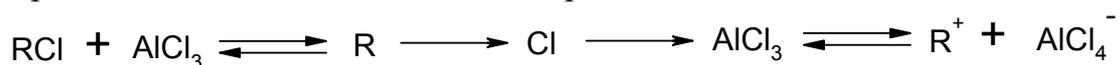
Хлористый алюминий в твердом виде практически не растворим в углеводородах и слабо катализирует процесс. Однако по мере добавления HCl хлористый алюминий начинает превращаться в темное жидкое вещество, также не растворимое в избытке углеводорода. Это – комплекс

Густавсона обладает высокой каталитической активностью. Комплекс представляет собой соединение $AlCl_3$ и HCl с 1-6 молекулами ароматического углеводорода, одна из которых находится в особом структурном состоянии положительно заряженного иона (σ -комплекс), а остальные образуют сольватную оболочку:

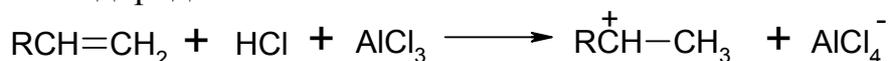


Во избежание медленного катализа твердым хлористым алюминием этот активный каталитический комплекс в промышленности готовят предварительно и затем подают на реакцию. Жидкая реакционная масса при алкилировании с хлористым алюминием состоит из двух фаз: каталитического комплекса и углеводородного слоя.

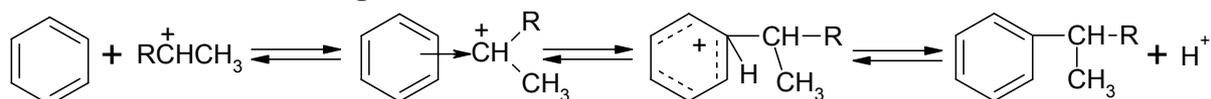
Механизм реакции. При реакции с хлорпроизводными или олефинами хлористый алюминий расходуется только в каталитических количествах. В первом случае он активирует атом хлора, образуя сильно поляризованный комплекс или ион карбония:



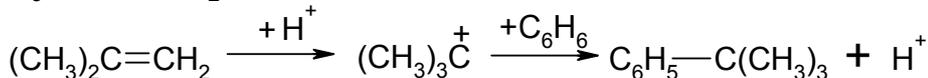
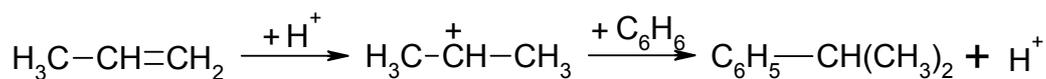
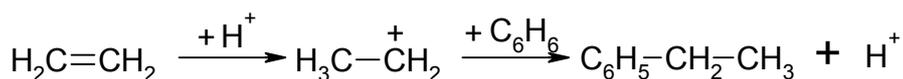
Эта реакция с олефинами происходит только в присутствии сокатализатора – хлористого водорода:



В действительности при катализе комплексом хлористого алюминия с углеводородом необходимый для этого протон уже имеется в виде σ -комплекса. Он передается молекуле олефина и образовавшийся ион карбония атакует ароматическое соединение, причем вся реакция происходит в слое каталитического комплекса, который непрерывно обменивается своими лигандами с углеводородным слоем. Получившийся тем или иным путем ион карбония (или сильно поляризованный комплекс) атакует затем ароматическое ядро, причем реакция протекает через промежуточный π -комплекс и ион карбония с последующей быстрой стадией отщепления протона:



Строение алкильной группы в полученном продукте определяется правилом о промежуточном образовании наиболее стабильного иона карбония (трет- \rightarrow втор- \rightarrow перв-). Поэтому в случае низших олефинов только из этилена образуется первичный алкилбензол (этилбензол), из пропилена – вторичный (изопропилбензол), а из изобутилена – трет-бутилбензол:



Но при алкилировании высшими олефинами и хлорпроизводными наблюдается изомеризация алкильных групп, которая происходит перед алкилированием, поскольку алкилбензолы к ней уже не способны. Эта изомеризация протекает в направлении промежуточного образования наиболее стабильного иона карбония, но без нарушения углеродного скелета алкильной группы, а лишь с перемещением реакционного центра.

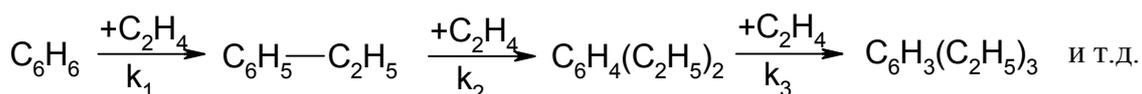
Влияние строения ароматического соединения при реакциях алкилирования в общем такое же, как при других процессах электрофильного замещения в ароматическое ядро, но имеет свои особенности. Реакция алкилирования отличается сравнительно малой чувствительностью к электронодонорным заместителям в ядре.

Электроноакцепторные заместители сильно дезактивируют ароматическое ядро. Хлорбензол алкилируется примерно в 10 раз медленнее бензола, а карбонильные, карбоксильные, циано- и нитрогруппы приводят к полному дезактивированию ароматического ядра, вследствие чего соответствующие производные вообще не способны к алкилированию. Этим реакция алкилирования значительно отличается от других процессов замещения в ароматическое ядро.

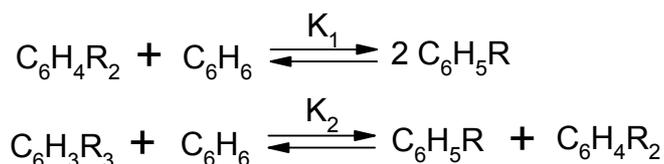
Правила ориентации при алкилировании в общем подобны другим реакциям замещения в ароматическое ядро, но строение продукта может существенно изменяться в зависимости от катализатора и условий реакции.

Так, электронодонорные заместители и атомы галогена направляют дальнейшее замещение преимущественно в пара- и орто-положения, однако, в более жестких условиях и особенно при катализе хлористым алюминием происходит изомеризация гомологов бензола с внутримолекулярной миграцией алкильных групп и образованием равновесных смесей, в которых преобладают термодинамически более стабильные изомеры.

Последовательное алкилирование. При алкилировании ароматических соединений в присутствии любых катализаторов происходит последовательное замещение атомов водорода с образованием смеси продуктов разной степени алкилирования. Так, метилирование и этилирование бензола идет вплоть до получения гексаалкилбензолов, пропилирование – до получения тетраизопропилбензола и т.д.



Каждая из реакций при умеренной температуре является практически необратимой. При катализе хлористым алюминием и достаточно жестких условиях катализа алюмосиликатами и цеолитами происходит обратимая реакция переалкилирования (диспропорционирование) с межмолекулярной миграцией алкильных групп:



Способность алкильных групп к миграции изменяется в такой последовательности:



причем с активным комплексом хлористого алюминия эти реакции довольно быстро идут уже при комнатной температуре, в то время как для метилбензолов требуется длительное нагревание.

Таким образом, при катализе протонными кислотами, а в более мягких условиях – с другими катализаторами состав продуктов алкилирования определяется кинетическими факторами, а с хлористым алюминием и в более жестких условиях катализа алюмосиликатами и цеолитами в пределе может установиться равновесный состав изомеров и продуктов последовательного алкилирования. Это имеет большое значение при выборе оптимального мольного соотношения реагентов при алкилировании, определяемого экономическими затратами на образование полиалкилбензолов и возвращение избыточного бензола.

При кинетическом режиме процесса, поскольку вторая стадия алкилирования протекает быстрее первой, при $k_2/k_1 = 1,2 \div 2$ максимальное содержание моноалкилбензола в смеси составляет только 25-30% (моль). Для повышения селективности приходится работать при мольном соотношении бензола и алкилирующего агента равном $10 \div 20$, идя на значительные затраты по отгонке и возвращению избыточного бензола на реакцию.

Для получения моноалкилбензола равновесный состав продуктов последовательного алкилирования значительно выгоднее, чем кинетический. Так, константа равновесия первой из написанных ранее реакций переалкилирования в случае этил- и изопропилбензолов равна ≈ 4 , что соответствует максимуму образования моноалкилбензола $\approx 50\%$ (моль). Кроме того, побочно получающиеся диалкилбензолы можно возвращать на реакцию, где они будут при переалкилировании с бензолом

превращаться в целевой продукт. Все это значительно повышает селективность и позволяет работать при мольном соотношении бензола и алкилирующего агента равном (3÷5):1, значительно сокращая количество избыточного бензола и затраты на его отгонку и возвращение на реакцию.

Кинетика процесса. Сама реакция алкилирования с активным комплексом хлористого алюминия идет очень быстро, сильно ускоряется при механическом перемешивании или интенсивном барботировании газообразных олефинов через реакционную массу и протекает в диффузной или близкой к ней области. Ее скорость повышается при росте давления, но мало зависит от температуры, имея низкую энергию активации. При этом сохраняется обычная зависимость в реакционной способности олефинов – более сильная, чем различие в их растворимости. Видимо, лимитирующей является стадия диффузии олефина через пограничную пленку каталитического комплекса хлористого алюминия, в которой протекают все реакции. В отличие от этого, переалкилирование идет значительно медленнее и существенно ускоряется при повышении температуры, так как имеет энергию активации ≈ 69 кДж/моль (≈ 15 ккал/моль).

Обе реакции замедляются при постепенном дезактивировании катализатора, но особенно сильно падает скорость переалкилирования. В результате в реакционной смеси будет накапливаться значительное количество полиалкилбензолов, не успевающих вступить в обратимую реакцию переалкилирования. Во избежание этого приходится ограничивать подачу реагентов, и, следовательно, возможность интенсификации процесса лимитируется самой медленной реакцией переалкилирования.

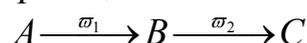
На дезактивирование катализатора, кроме примесей реагентов, влияет накопление некоторых побочных продуктов алкилирования, способных прочно связывать $AlCl_3$ или образовывать стабильные σ -комплексы, с трудом отдающие свой протон молекуле олефина. Такими веществами при низкой температуре, когда переалкилирование идет медленно, являются полиалкилбензолы, а при высокой температуре – полициклические ароматические соединения и смолы. В результате оказывается, что оптимальные производительность и расход катализатора при получении этил- и изопропилбензола достигаются при некоторой средней температуре ($\approx 100^\circ C$), когда переалкилирование протекает уже достаточно быстро, но полициклических веществ, дезактивирующих катализатор, получается еще мало.

Реакция алкилирования протекает в сложной многофазной системе «газ-жидкость-катализатор», причем один из реагентов вводят в жидком виде, а другой – в виде газа. Но так как непосредственное превращение возможно только в пограничной пленке катализаторного комплекса, то газ,

прежде чем прореагировать, должен раствориться в жидкости. Поэтому активной концентрацией газа является его концентрация в растворе, пропорциональная его давлению. При достаточно интенсивном перемешивании и барботаже газа через реакционный объем можно считать, что концентрация газа в ходе всего опыта определяется изменением концентраций жидких веществ.

Для упрощения кинетического анализа реакции алкилирования допустим, что эта реакция двухстадийная и что обе стадии этой реакции необратимы.

При этих допущениях реакцию можно описать схемой:



где A – бензол;

B – моноалкилбензол (изопропилбензол);

C – полиалкилбензол (диизопропилбензол, триизопропилбензол и т.д.);

W_1, W_2 – скорости двух стадий.

Как показано выше, скорость каждой стадии в ходе опыта меняется только в зависимости от изменения концентрации жидких продуктов, так как концентрация олефинов в течение всего опыта не меняется. Поэтому можно принять, что скорости первой и второй стадий реакции соответственно пропорциональны концентрациям бензола и моноалкилбензола и могут быть записаны в виде

$$\varpi_1 = k_1 \cdot C_A \quad \text{и} \quad \varpi_2 = k_2 \cdot C_B, \quad (1)$$

т.е. обе стадии являются мономолекулярными.

Кинетика последовательных мономолекулярных реакций подробно рассмотрена Раковским, который показал, что изменения концентраций веществ A и C во времени соответственно уменьшается и увеличивается, а концентрация промежуточного продукта B проходит через максимум.

Константы скорости первой и второй стадий реакции можно найти следующим образом.

Скорость реакции – это количество вещества, реагирующего по данному направлению в единицу времени в единице объема

$$\varpi = \frac{dg}{v \cdot d\tau}, \quad (2)$$

где g – количество прореагировавшего вещества, моль;

v – объем реакционной смеси, см³;

τ – время, мин.

Если в исходной реакционной смеси содержалось a моль A и не было B и C , а к моменту времени τ прореагировало x моль, то осталось $(a-x)$ молей вещества A .

Тогда в произвольный момент времени концентрация А будет

$$C_A = \frac{a - x}{\nu}.$$

Количество образовавшегося вещества не равно x моль, так как часть его превратилась в С. Обозначим число молей В, превратившегося в С к моменту τ , через y . Тогда в произвольный момент времени концентрация вещества В будет

$$C_B = \frac{x - y}{\nu}.$$

В соответствии с определением скорости реакции имеем:

$$\varpi_1 = \frac{dx}{\nu \cdot d\tau} = k_1 \cdot \frac{a - x}{\nu}; \quad \varpi_2 = \frac{dy}{\nu \cdot d\tau} = k_2 \cdot \frac{x - y}{\nu}; \quad (3)$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 \cdot (a - x); \quad (4)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = k_2 \cdot (x - y). \quad (5)$$

Получаем систему из двух линейных дифференциальных уравнений с двумя переменными.

Решение этой системы дифференциальных уравнений дает систему двух алгебраических уравнений:

$$x = a \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot \tau}); \quad (6)$$

$$y = a \cdot \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} \right). \quad (7)$$

Пользоваться этими уравнениями для обработки экспериментальных результатов неудобно.

Поэтому для определения k_1 обычно пользуются другим приемом.

Если $x = \frac{a}{2}$, т.е. половина вещества А превратилась в В и С, то из уравнения (6) найдем:

$$e^{-k_1 \cdot \tau_{1/2}} = \frac{1}{2} \quad \text{или} \quad k_1 = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}, \quad (8)$$

где $\tau_{1/2}$ - время полупревращения вещества А.

Зная $\tau_{1/2}$ из эксперимента, можно рассчитать k_1 ; k_2 можно определить следующим образом. Из уравнений (6) и (7) получим:

$$x - y = \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot \tau} - e^{-k_2 \cdot \tau}). \quad (9)$$

Это уравнение показывает зависимость количества образовавшегося вещества В от времени. Когда количество В проходит через максимум, то:

$$\frac{d(x-y)}{d\tau} = 0. \quad (10)$$

Поэтому продифференцировав по τ правую часть уравнения (9) и приравняв производную нулю (что справедливо, когда $\tau = \tau_{\max}$, т.е. времени образования максимального количества продукта В), найдем:

$$\frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot (-k_1 e^{-k_1 \tau_{\max}} + k_2 e^{-k_2 \tau_{\max}}) = 0. \quad (11)$$

Так как постоянный множитель

$$\begin{aligned} \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} &\neq 0, \text{ то:} \\ -k_1 e^{-k_1 \tau_{\max}} + k_2 e^{-k_2 \tau_{\max}} &= 0; \\ k_1 e^{-k_1 \tau_{\max}} &= k_2 e^{-k_2 \tau_{\max}}; \\ \tau_{\max} &= \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2}. \end{aligned} \quad (12)$$

Уравнения (8) и (12) можно использовать для определения величин k_1 и k_2 . Таким образом, если из эксперимента найдено время полупревращения веществ А и время максимального выхода промежуточного продукта В, то используя приведенные соотношения, можно определить константы скорости реакции.

4.2. Проведение опыта

Реактивы:

Изопропиловый или н-пропиловый спирт

Бензол

Безводный хлористый алюминий

Соляная кислота, 5%-ный раствор

Аппаратура и посуда:

Электроплитка

Баня масляная

Термометр на 200°C – 1 шт.

Пипетка на 25 мл – 1 шт.

Колбочки конические плоскодонные с притертой пробкой, емкостью 100 мл – 4 шт.

Делительная воронка емкостью 100-150 мл – 1 шт.

Установка для разгонки.

Алкилирование бензола пропиленом в жидкой фазе ведут на лабораторной установке, схема которой приведена на рис.4.1.

Перед началом опыта проверяют правильность сборки, герметичность всех соединений установки. Для проверки герметичности всей установки открывают кран 16 на газометре. Если вытекает немного воды (не более 0,5 л), после чего истечение воды прекращается, то система герметична и на ней можно работать. В противном случае разыскивают место утечки и устраняют ее.

Реактор алкилирования 11 изготовлен из термостойкого стекла и снабжен рубашкой, мешалкой, барботером, отводной трубкой с краном 13.

Пропилен, необходимый для алкилирования, подают из баллона или получают путем дегидратации изо- или н-пропилового спирта при 350-400°C над оксидом алюминия (как показано на схеме).

Получив задание, включают электрообогрев печи 3. После того как температура в печи достигает 350°C, из бюретки 1 в каталитическую трубку печи 2 начинают подавать пропиловый спирт. Температура в печи не должна быть выше 400°C. Скорость подачи пропилена устанавливают (по показаниям реометра) 240-250 мл/мин. За время налаживания работы узла дегидратации пропилен через трехходовый кран 14 выпускают по специальному шлангу в тягу.

Алкилирование проводят в реакторе, позволяющем отбирать пробы катализатора в ходе реакции. Бензол предварительно сушат CaCl_2 и перегоняют.

Постоянную температуру в реакторе поддерживают циркуляцией воды из термостата в рубашке реактора.

Реакцию алкилирования ведут при температуре 25-50°C. Количество катализатора 2-15%, количество загруженного бензола 80-90 г и пропилена около 1 моля, продолжительность алкилирования 1 час.

В реактор загружают бензол, катализатор, добавляют 1-2 капли воды для активации катализатора (если использовать неосушенный бензол, то воду добавлять не нужно) и включают мешалку. Сливают из приемника 4 воду и, поворачивая трехходовой кран, направляют пропилен в реактор. Момент включения подачи пропилена принимают за начало опыта.

Регулируют скорость подачи олефина таким образом, чтобы в течение всего опыта поддерживалось равенство между скоростями подачи и поглощения олефина, что контролируют по прохождению остаточного газа через счетчик пузырьков (один пузырек через каждые 3-5 с).

Выходящий из реактора непрореагировавший пропилен собирают в газометр.

Во время опыта ведут наблюдения за системой. Форма записи результатов наблюдений приведена ниже.

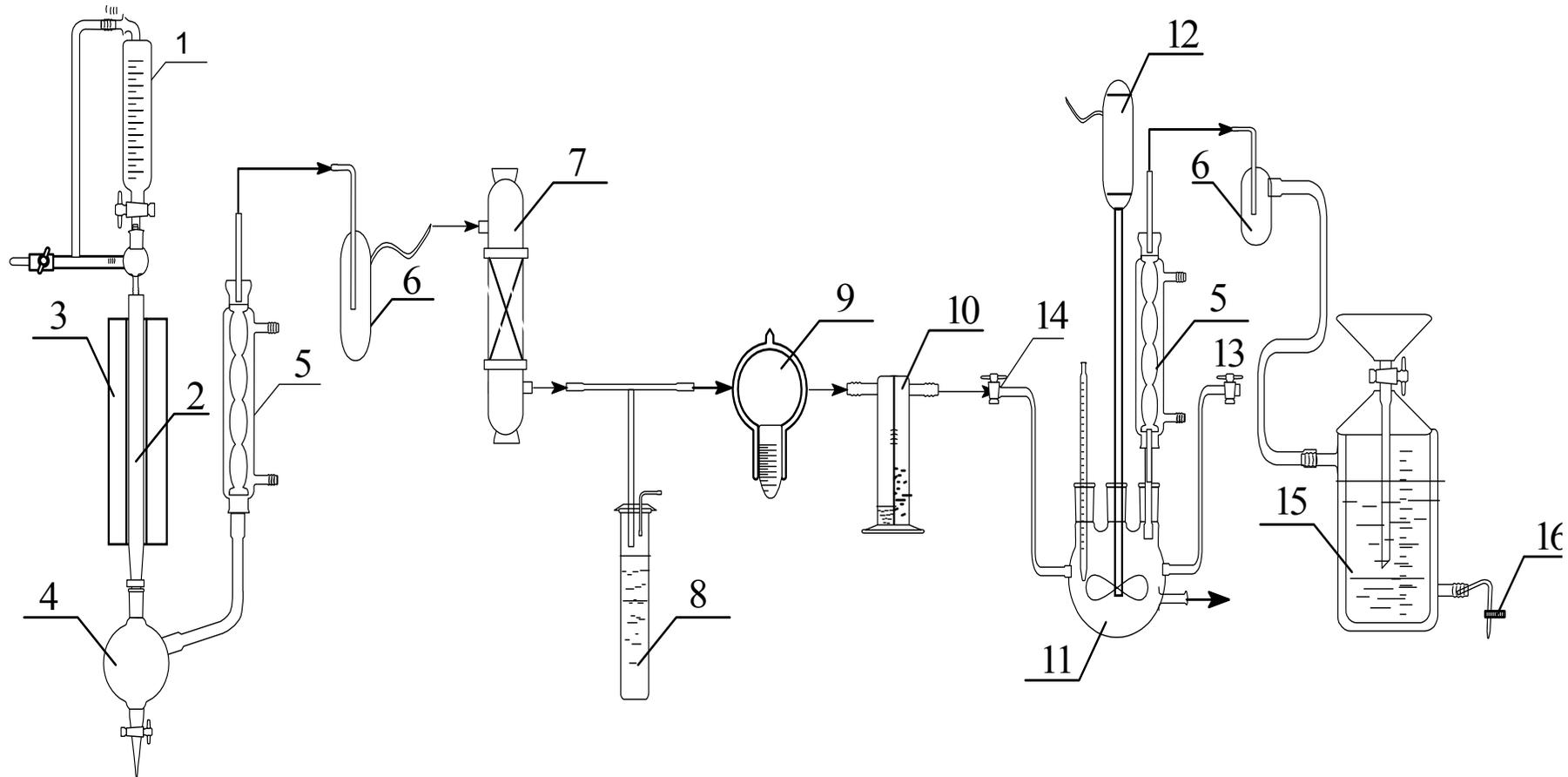


Рис.4.1. Схема лабораторной установки для алкилирования бензола пропиленом.

1-пусковая бюретка, 2-каталимиическая трубка, 3-нагревательная печь,
 4-приемник, 5-обратный холодильник, 6-счетчики пузырьков, 7-осушитель,
 8-моностат, 9-реометр, 10-склянка Тищенко, 11-реактор, 12-электромотор,
 13-отводная трубка с краном, 14-трехходовый кран, 15-газометр, 16-кран

Пробы по 25-30 мл отбирают через 30 мин. (проба №1) и 45 мин (проба №2) после начала опыта, а реакционная смесь после окончания реакции, т.е. через 60 мин является пробой №3. После этого, прекращают подачу спирта и, повернув трехходовой кран, пропилен выводят в атмосферу. Выключают печь и термостат. Каждую пробу промывают равными объемами 5%-ной соляной кислоты (по 20-30 мл), затем водой для удаления $AlCl_3$ до нейтральной реакции, сушат над хлористым кальцием, взвешивают и разгоняют.

Форма записи

Время от начала опыта, мин	Объем спирта в бюретке, мл	Объем воды в приемнике, мл	Показания реометра, мл/мин	Объем газа в газометре, л
0				
30 (отобрана проба №1)				
45 (отобрана проба №2)				
60 (отобрана проба №3)				
Окончание опыта				

При ректификации выделяют следующие фракции: до $78^\circ C$ – азеотропная смесь бензола с водой (при хорошей сушке эта фракция практически отсутствует); $78-85^\circ C$ – бензол; $85-155^\circ C$ – изопропилбензол; выше $155^\circ C$ – остаток (принимают за полиалкилбензолы).

Определяют массу и показатели преломления бензольной и кумольной фракций и проверяют совпадение показателей преломления бензольной фракции и бензола, кумольной фракции и кумола.

Пример обработки экспериментальных результатов

1. Условия проведения опыта:

Загрузка бензола, г.....	66
Скорость подачи пропилена, л/ч.....	22,4
Всего подано в реактор пропилена.....	24
Количество катализатора ($AlCl_3$), г на 1 г бензола.....	0,1
Температура, $^\circ C$:	
окружающего воздуха.....	17
в реакторе	40
Давление, мм рт.ст.....	0,0998
Продолжительность опыта, мин.....	60
Получено непрореагировавшего пропилена, л.....	1,4

2. Количество прореагировавшего пропилена определяют по формуле:

$$G_n = n \cdot M,$$

где n – число молей прореагировавшего пропилена;

M – молекулярная масса пропилена, равная 42.

n – определяется из соотношения:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T},$$

где P – давление, МПа;

T – температура, К;

V – объем прореагировавшего пропилена, л.

$R = 8,315 \text{ МПа} \cdot \text{м}^3 / \text{кмоль} \cdot \text{К}$.

$$G_n = 42 \cdot \frac{0,0998 \cdot 22,6}{8,315 \cdot 290} = 39,3 \text{ г.}$$

3. Составляем материальный баланс опыта (табл. 4.1)

Таблица 4.1

Материальный баланс алкилирования бензола пропиленом

Взято			Получено		
Продукты	г	%	Продукты	г	%
Бензол	66,0	73	Катализат (суммарный вес 3-х проб)	97,00	92,15
Пропилен	39,3	27	Потери	8,30	7,85
Всего	105,3	100	Всего	105,3	100

4. В ходе опыта отобраны три пробы продуктов реакции, которые после разгонки на фракции и определения показателей преломления дали результаты, приведенные в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Результаты разгонки продуктов реакции

Время от начала опыта, мин	Проба, г	Бензольная фракция (до 85°C)		Кумольная фракция (85-155°C)		Полиалкилбензольная фракция (выше 155°C)		Потери при разгонке, г
		Количество, г	n_D^{20}	Количество, г	n_D^{20}	Количество, г	n_D^{20}	
25	27,07	12,41	1,4998	11,12	1,4914	2,17	1,4871	1,37
45	24,22	11,16	1,4999	5,52	1,4911	13,72	1,4870	0,82
60	45,71	2,89	1,4997	7,06	1,4910	34,55	1,4870	1,21

5. Определяя мольный состав каждой из проб и мольное содержание каждого компонента, допускаем, что продукт, кипящий выше 155°C, является полиалкилбензолом (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Состав реакционной смеси по ходу реакции

Фракция	Количество фракций, г	Молекулярная масса	Количество фракций, моль	Молекулярная доля фракции
Проба 1				
Бензольная	12,41	78	0,1591	0,60
Кумольная	11,12	120	0,0927	0,35
Полиалкил-бензольная	2,17	162	0,0134	0,05
Всего	25,70		0,209	1,0
Проба 2				
Бензольная	4,16	78	0,0533	0,29
Кумольная	5,52	120	0,0460	0,25
Полиалкил-бензольная	13,72	162	0,0847	0,46
Всего	23,40		0,184	1,0
Проба 3				
Бензольная	2,89	78	0,0371	0,12
Кумольная	7,06	120	0,0589	0,19
Полиалкил-бензольная	34,55	162	0,2130	0,69
Всего	44,55		0,3090	1,0

6. По данным расчетов строим график «мольный состав-время реакции» (рис. 4.2.).

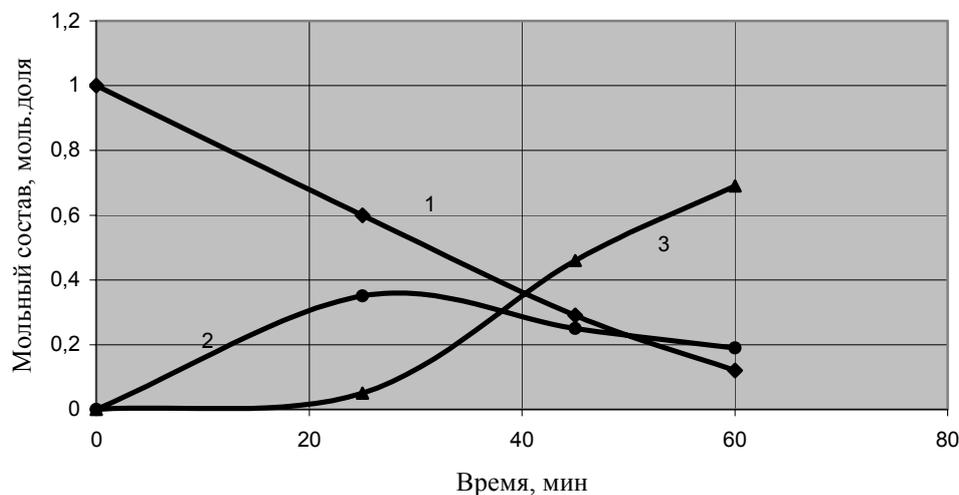


Рис.4.2. Изменение состава продуктов реакции алкилирования бензола пропиленом от продолжительности реакции: 1-бензольная фракция; 2-кумольная фракция; 3-полиалкилбензольная фракция

Из этого графика видно, что образование кумола достигает максимума при продолжительности опыта 25 мин. При этом в смеси содержится 0,6 моль бензола, 0,35 моль кумола и 0,05 моль

полиалкилбензолов. Для получения такой смеси должно прореагировать 0,4 моль бензола.

Следовательно, выход кумола при этом составляет $\frac{0,35}{0,4} = 0,875$ моль

на 1 моль прореагировавшего бензола.

Пропилен при этих условиях почти полностью затрачивается на образование моноалкилбензола.

7. Находим величины констант скорости первой и второй стадий реакции. Константа k_1 связана со временем полупревращения вещества А соотношением (8).

Из графика (рис.4.2) находим время полупревращения бензола $\tau_{1/2} = 32$ мин, время максимального выхода кумола $\tau_{\max} = 25$. Следовательно:

$$k_1 = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{0,693}{32} = 0,022 \text{ мин}^{-1};$$

$$\ln k_1 = -3,8$$

По уравнению (12) находим время максимального выхода промежуточного продукта:

$$\tau_{\max} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2} = \frac{-3,8 - \ln k_2}{0,022 - k_2} = \frac{\ln k_2 + 3,8}{k_2 - 0,22}. \quad (13)$$

Для определения k_2 удобно, задавшись несколькими значениями k_2 , близкими к k_1 , рассчитать τ_{\max} по уравнению (13). По полученным таким образом результатам можно построить график $k_2 - \tau_{\max}$ и из него, положив $\tau_{\max} = 25$, найти k_2 .

Расчеты сводим в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Расчетные данные для определения k_2

k_2	$\ln k_2$	$\ln k_2 + 3,8$	$k_2 - 0,022$	τ_{\max}
0,025	-3,68	0,12	0,003	40
0,04	-3,22	0,58	0,018	32,2
0,05	-3,0	0,8	0,028	28,6
0,07	-2,65	1,15	0,048	24

Построив график $k_2 - \tau_{\max}$, найдем $k_2 = 0,065 \text{ мин}^{-1}$ (рис.4.3).

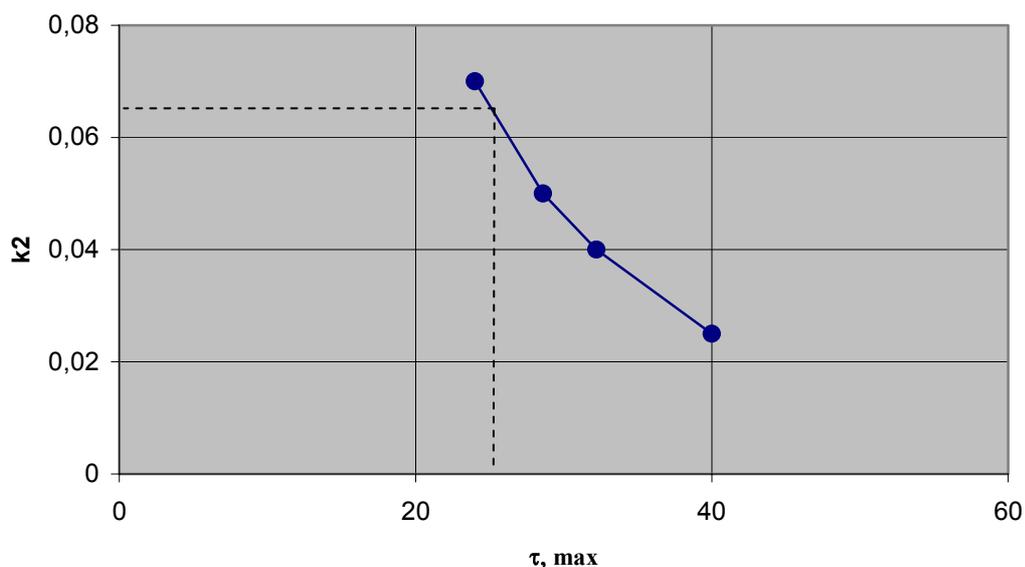


Рис.4.3 График зависимости k_2 от τ_{\max}

Глава 5. Процессы дегидрирования, гидрирования

Под дегидрированием понимают химические процессы, связанные с отщеплением атомов водорода от органического соединения. Гидрирование (или гидрогенизация) заключается в превращениях органических соединений под действием водорода.

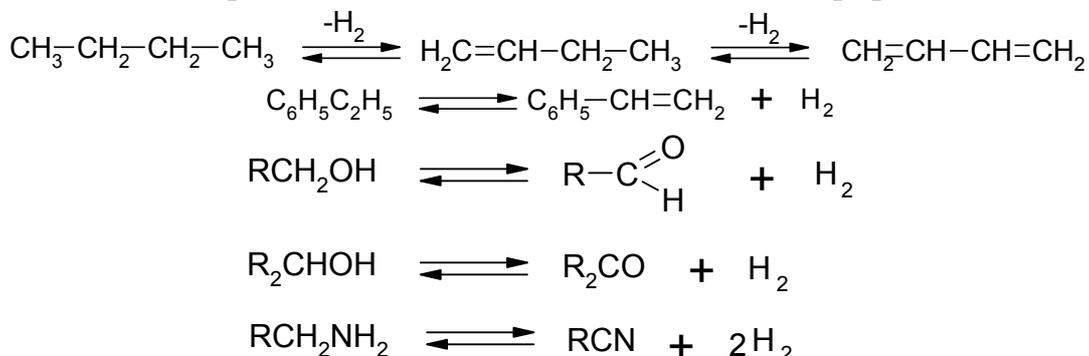
Процессы дегидрирования и гидрирования имеют очень важное значение в промышленности ООС. Дегидрированием получают ненасыщенные соединения для производства пластмасс и синтетических каучуков (бутадиен-1,3, стиролы, изопрен, дивинилбензол), некоторые кетоны и альдегиды (формальдегид, ацетон, метилэтилкетон). Реакциями гидрирования синтезируют циклогексан и его производные, многие амины (анилин, гексаметилендиамин) спирты (н-пропиловый, н-бутиловый и высшие), а также используют для гидрогенизации жиров и получения искусственного топлива.

Цель работы:

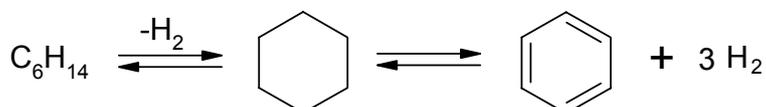
1. Изучить теоретические основы процессов гидрирования и дегидрирования.
2. Изучить методы получения стиролов
3. Получить α -метилстирол дегидрированием изопропилбензола. Рассмотреть факторы, влияющие на выход продукта.

5.1. Классификация реакций дегидрирования

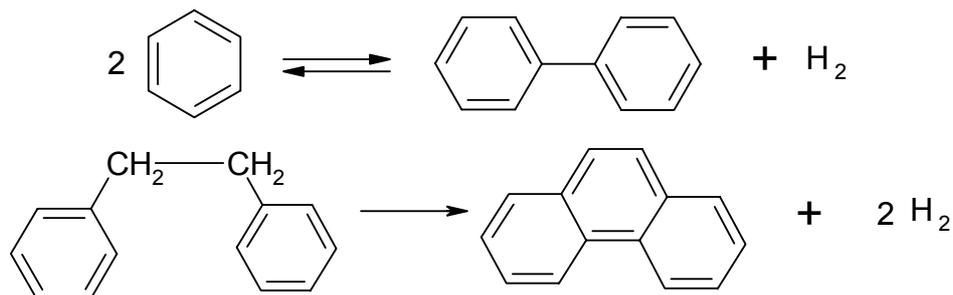
Классификация реакций дегидрирования наиболее типичных реакции можно классифицировать по виду связей между атомами, от которых отщепляется водород (C-C, C=C, C-O, C-N - дегидрирование).



Кроме этого, важное значение имеют процессы дегидроциклизации:

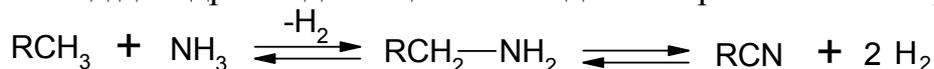


и дегидроконденсации



Протеканием дегидроконденсации объясняется образование кокса при пиролизе нефтепродуктов и газа.

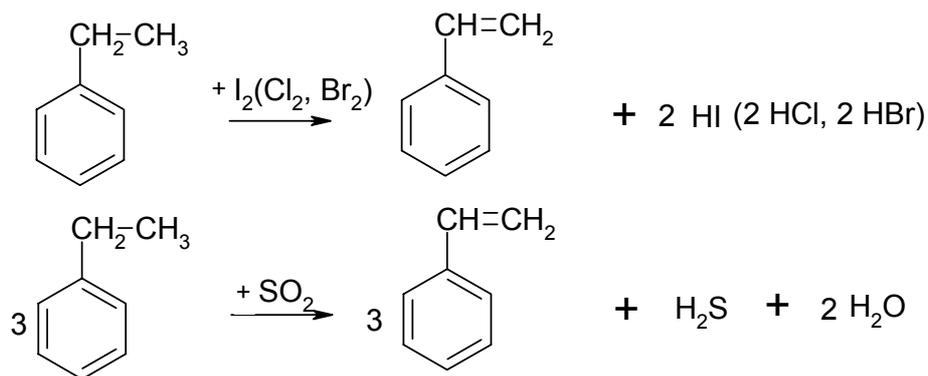
Иной вид дегидроконденсации наблюдается при синтезе нитрилов:



Все большее распространение приобретают процессы окислительного дегидрирования, когда отщепление водорода осуществляется в присутствии молекулярного кислорода и конечные вещества образуются вследствие развития процессов как окисления, так и дегидрирования:

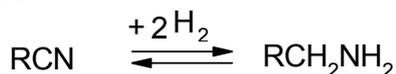
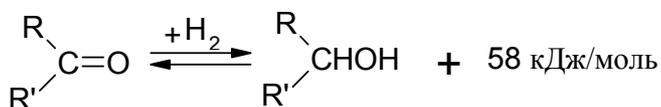
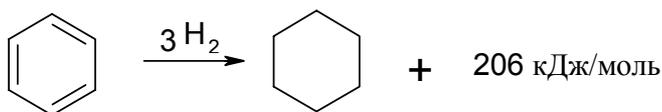
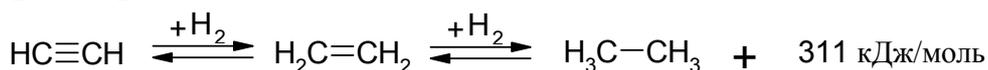
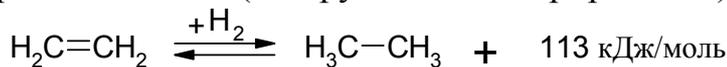


Реакция окислительного дегидрирования можно проводить в присутствии кислорода, галогенов, соединений серы.

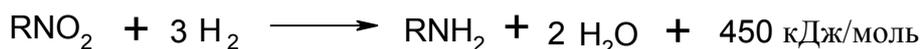
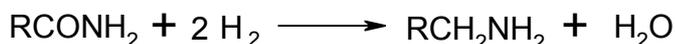
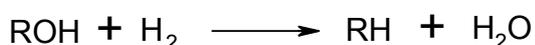
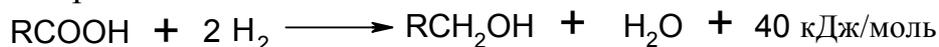


Классификация реакций гидрирования. Их можно разделить на 3 группы:

1. Присоединение водорода по разрыву кратных связей.
2. Действие водорода, сопровождающиеся отщеплением воды или других веществ, не содержащих углерод.
3. Реакции с водородом, сопровождающиеся расщеплением углерод – углеродных связей (деструктивное гидрирование).

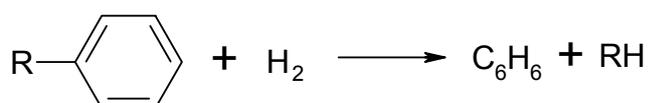
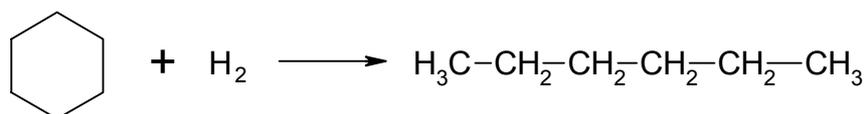
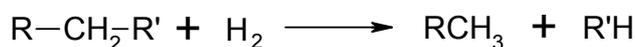
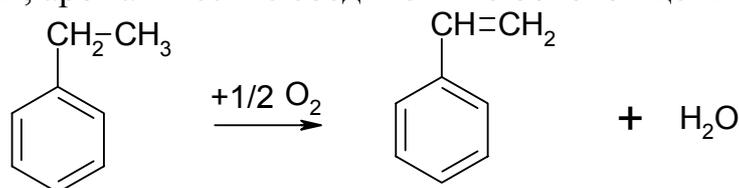


При протекании второй группы реакций могут отщепляться H_2O , HCl , H_2S и др.

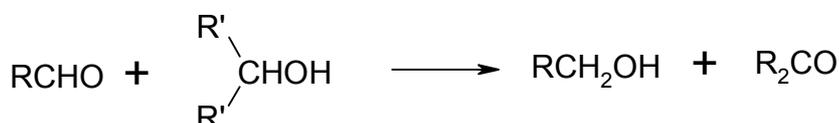
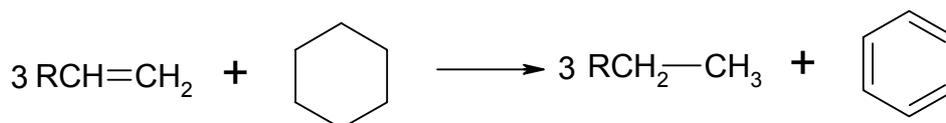


В отличие от первой группы реакций эти процессы необратимы, поскольку H_2O , HCl , H_2S являются слабыми окислителями.

К третьей группе реакций способны углеводороды с открытой цепью, нафтены, ароматические соединения с боковой цепью:



Особым типом реакций гидрирования и дегидрирования является перераспределение водорода между двумя молекулами, когда одна из них отщепляет водород, а другая присоединяет его. Эти реакции имеют важное значение в переработке нефтепродуктов (риформинг и др.).



5.2. Теоретические основы процессов гидрирования и дегидрирования

Термодинамика. Из приведенных выше реакций видно, что все реакции гидрирования являются экзотермическими, и дегидрирование, следовательно, всегда протекает с поглощением тепла.

При расчете на одну молекулу присоединяющегося водорода тепловой эффект оказывается наиболее высоким для соединений с тройной связью. Для ароматических систем он меньше, чем для олефинов, что обусловлено нарушением устойчивой системы ароматических связей. При гидрировании карбонильных групп тепловой эффект ниже, чем для двойной связи.

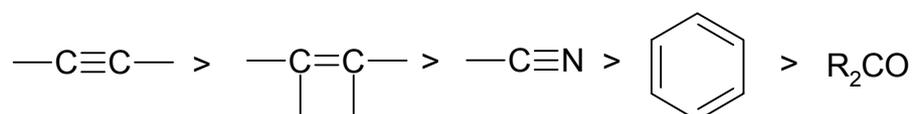
Процессы окислительного дегидрирования имеют тепловой эффект, зависящий от доли реакции окисления и особенно дегидрирования. Поскольку окисления всегда протекают с выделением тепла, введением тех или иных количеств кислорода можно широко варьировать тепловой

эффект суммарного превращения. Это является одним из преимуществ окислительного дегидрирования, устраняется эндотермичность процесса и необходимость в постоянном подогреве реакционной системы.

Равновесие реакций гидрирования и дегидрирования. Важной чертой большинства реакций гидрирования и дегидрирования является их обратимость. Вследствие экзотермичности гидрирования равновесие будет смещаться в его сторону при пониженных температурах, а для эндотермических реакций дегидрирования, наоборот, благоприятна высокая температура.

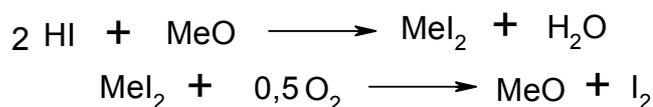
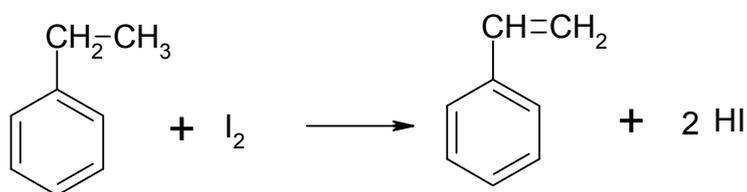
С повышением молекулярной массы парафина равновесие становится более благоприятным для дегидрирования. Наличие фенильных заместителей и разветвление углеродной цепи способствует отщеплению водорода. Наиболее легко происходит дегидрирование шестичленных нафтенов, что объясняется образованием устойчивой ароматической системы. Наоборот, отщепление водорода с получением углеводородов с сопряженными двойными и особенно тройными связями термически наименее выгодно. Для спиртов и аминов термодинамические отношения при дегидрировании более благоприятны, чем для любых классов углеводородов, за исключением шестичленных нафтенов. Равновесие больше смещается вправо у вторичных спиртов и у первичных аминов, и меньше у первичных спиртов.

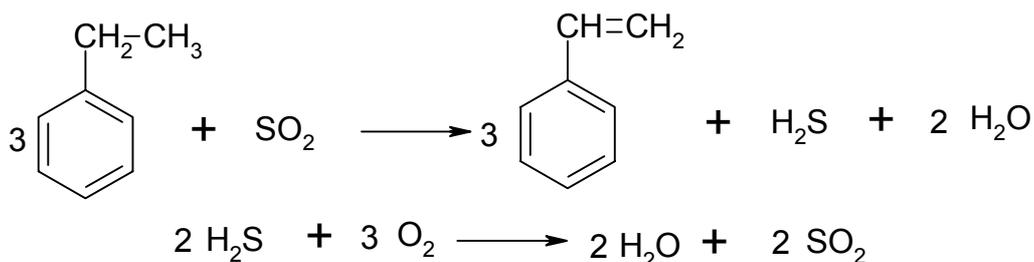
Для обратной реакции гидрирования термодинамические отношения являются противоположными, т.е. учитывая только термодинамические факторы можно записать следующий ряд активности:



При дегидрировании ряд будет обратным.

В процессах окислительного дегидрирования равновесие практически смещено вправо, особенно в случаях, когда выделяющиеся H_2O , HCl , H_2S , HBr связываются или регенируются





Влияние термодинамических факторов на выбор условий процессов.

Процессы дегидрирования, как ясно из сказанного выше, нужно проводить при относительно высокой температуре (200-650°C). Она зависит от типа исходного вещества и во многом определяется термодинамическими особенностями реакции. Так, например, дегидрирование спиртов и аминов, которые более склонны к этой реакции, проводят при 200-400°C, в то время как при получении олефинов, диенов и арилолефинов требуется температура 500-650°C. Это предполагает проведение всех процессов дегидрирования в газовой фазе. При дегидрировании ввиду отщепления водорода всегда происходит увеличение объема газов и, следовательно, для повышения степени конверсии, необходим вакуум. При отщеплении более одной молекулы водорода зависимость степени конверсии от давления выражается еще резче. Вместо использования вакуума, удобнее использовать разбавление паром или газом, инертным в условиях реакции, что ведет к снижению парциальных давлений реагентов и к росту равновесной конверсии. Снижение парциального давления реагентов играет и другую роль, позволяя снизить температуру реакции и уменьшить образование побочных продуктов.

Процессы гидрирования из термодинамических соображений следует проводить при возможно более низкой температуре, позволяющей достигнуть приемлимой скорости реакции (100-400°C). Часто используют повышенное давление.

Катализ, механизм и кинетика. Использование катализаторов позволяет достигнуть высокой скорости процессов при сравнительно низких температурах, когда еще не получают значительного развития побочные реакции. Ввиду обратимости реакций дегидрирования – гидрирования и способности любых катализаторов одинаково ускорять как прямой, так и обратный процесс, обе эти реакции должны катализироваться одними и теми же катализаторами, которые можно разделить на следующие группы:

Металлические (VIII и I группы) – Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag.

Оксидные (MgO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, ZnO, MoO₃ и др.).

Сульфиды кобальта, никеля, молибдена, вольфрама.

Сложные катализаторы состоящие из

а) двух металлов (Ni+Cu)

б) двух оксидов ($ZnO \cdot Cr_2O_3$; $CuO \cdot Cr_2O_3$)

в) двух сульфидов ($NiS \cdot WS_3$; $CoS \cdot MoS_3$)

Катализаторы дезактивируются контактными ядами, к которым принадлежат, сернистые соединения и некоторые металлы. Особенно чувствительны к ним металлические катализаторы, вследствие чего приходится проводить специальную очистку исходных веществ. Из перечисленных выше катализаторов такой устойчивостью к ядам обладают оксиды молибдена и вольфрама, а также сульфиды металлов.

Катализаторы на практике применяются в следующих видах:

1. В мелко диспергированном виде (коллоидная платина, никель и т.д.), которое достигается путем термического разложения или восстановления солей металлов непосредственно в реакционной массе.

2. Измельченные до определенного размера или таблетированные.

3. На носителях их получают восстановлением водородом оксидов, осажденных на поверхности носителя (активированный уголь, оксид алюминия, пемза, кизельгур).

Активность катализаторов зависит от состава, способа приготовления.

От активности контактов зависит их выбор условий для конкретных процессов. Для дегидрирования, всегда осуществляемого при высокой температуре, во избежание нежелательных побочных реакций используют менее активные катализаторы – медь, серебро, оксиды цинка, хрома, железа и др.

Для гидрирования при низкой температуре (100-200°C) используют никель, при более высоких температурах он вызывает нежелательные побочные реакции.

Выбор наиболее подходящего катализатора для каждой реакции является сложной задачей, решаемой в основном экспериментальным путем.

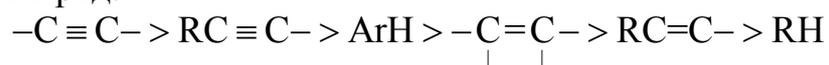
Дезактивация катализатора в процессе работы может быть обусловлена не только примесями в сырье, но и развитием побочных реакций, вызывающих отложение на его поверхности смолистых веществ и кокса. Это особенно характерно для дегидрирования. Поэтому после периода работы (от десятков минут до месяцев), требуется регенерация контакта, осуществляемая обычно выжиганием коксовых отложений в самом контактном аппарате или в специальном регенераторе.

Ввиду большой экзотермичности окисления регенерацию проводят при строго контролируемой температуре, чтобы избежать оплавления поверхности и дезактивации катализатора. Иногда регенерацию проводят перегретым водяным паром, окисляющим углистые отложения до CO и

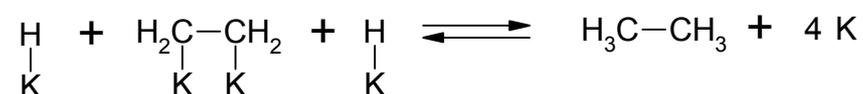
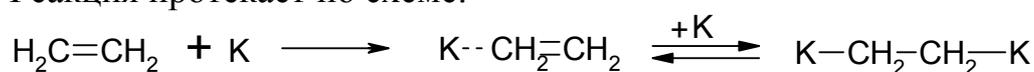
H₂O, или водородом, под действием которого происходит гидрогенолиз смол с выделением летучих веществ. Последний метод часто используют в процессах гидрирования. В настоящее время уже существуют саморегенерирующиеся катализаторы.

Важную роль в этих процессах играет хемосорбция реагентов на активных центрах (К), при которой за счет электронных переходов с участием катализатора ослабляются или полностью разрываются химические связи в адсорбированной молекуле.

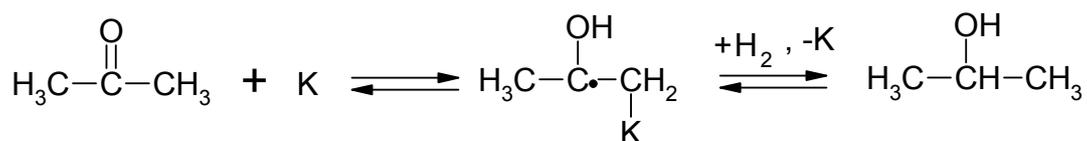
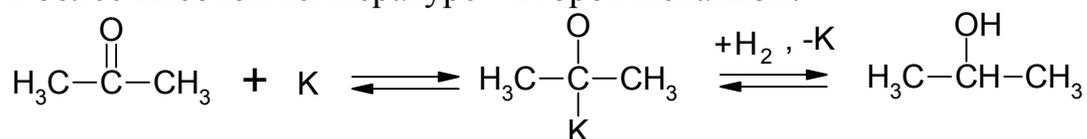
По хемосорбционной способности органические вещества можно расположить в ряд:



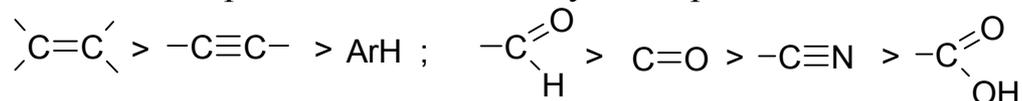
Реакция протекает по схеме:



Реакция гидрирования карбонильных соединений и дегидрирования спиртов имеют некоторые особенности. Для них возможен карбонильный механизм с хемосорбцией по С=О связи, а также енольный механизм, когда реакция протекает по С-С связи и включает стадию енолизации карбоксильного соединения. При низкой температуре преобладает первый, а при более высокой температуре – второй механизм:



По способности к гидрированию с точки зрения кинетики различные классы соединений располагаются в следующие ряды:



Селективность. Селективность этих реакций важна в двух отношениях – для предотвращения более глубоких превращений, ведущих к снижению выхода целевого продукта, и для направленного взаимодействия по определенной функциональной группе исходного вещества. Следовательно, селективность зависит от развития последовательных и параллельных реакций:

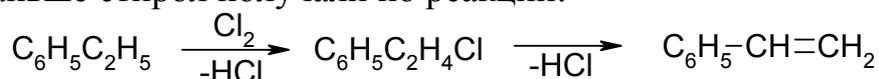
углеродным связям и, следовательно, гидрирование протекает по этим связям.

Оксидные же катализаторы, имеющие полярную кристаллическую решетку, обладают специфической сорбционной способностью к полярным группам органических веществ. Поэтому полифункциональные соединения адсорбируются на этих катализаторах полярной группой, которая и гидрируется.

На селективность процесса большое значение оказывает и температура. Чем она ниже, тем селективнее удастся провести процесс.

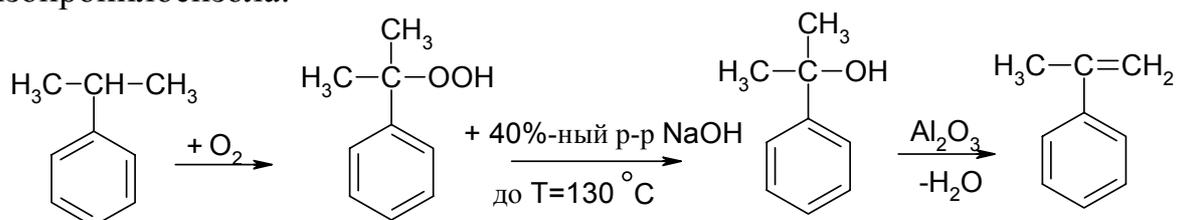
5.3. Методы получения стиролов

1. Раньше стирол получали по реакции:

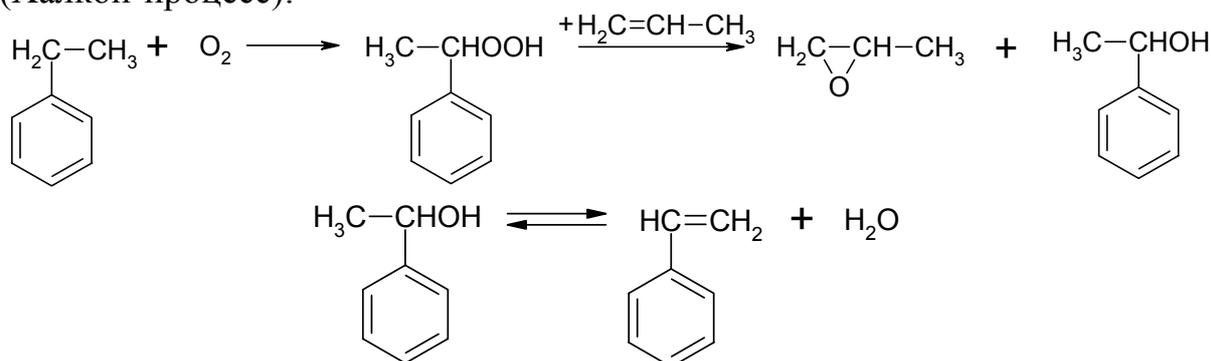


Ввиду использования дорогостоящего хлора процесс в настоящее время не используется.

2. Получение α -метилстирола через гидропероксид изопропилбензола:

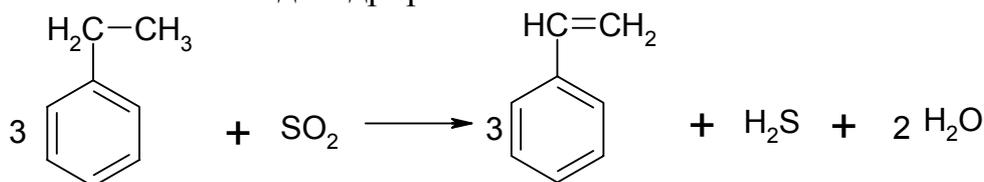


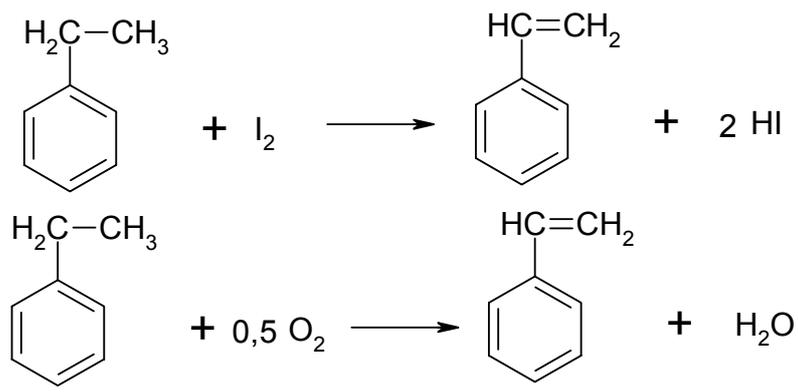
3. Совместное получение стиролов и оксидов пропилена (Халкон-процесс):



Окисление пропилена протекает при 100-125°C и $P = 4$ МПа. Окислителем служит раствор гидропероксида этилбензола в этилбензоле.

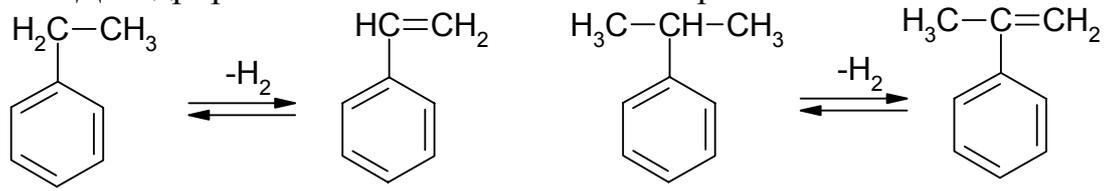
4. Окислительное дегидрирование:





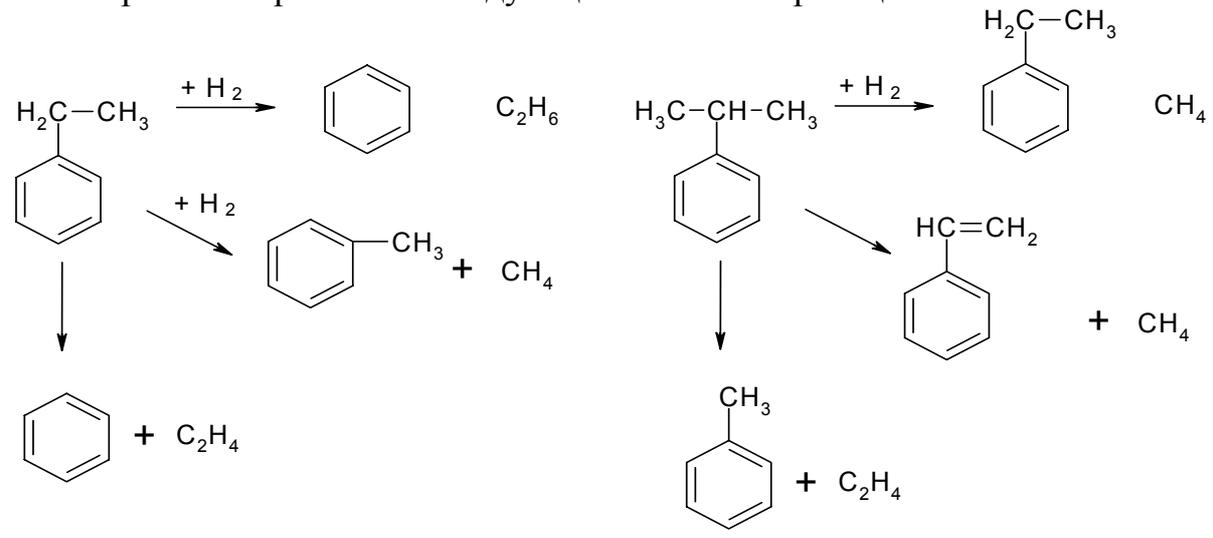
Этот метод является перспективным и в настоящее время осваивается промышленностью.

5. Дегидрирование этилбензола или изопропилбензола:



Этот метод является в настоящее время основным способом получения стирола.

При этом протекают следующие побочные реакции:



За счет реакции дегидроконденсации получают полициклические соединения, например, замещенные стильбены, фенантрены, а также кокс, который отлагается на поверхности катализатора и постепенно его дезактивирует.

В качестве катализаторов раньше использовали стирол-контакты на основе ZnO, но теперь используют только железоксидные катализаторы, содержащие 55-80% Fe₂O₃, 2-28 % Cr₂O₃, 15-35 % K₂CO₃ и некоторые оксидные добавки.

Необходимо отметить, что эти катализаторы являются саморегенерирующимися.

Большое количество стирола идет на производство пластмасс, обладающих хорошими электроизоляционными свойствами и большой химической стойкостью, кроме этого стирол идет на производство бутадиен-стирольных каучуков. Из стирола готовят ударопрочный полистирол. Его получают сополимеризацией стирола с бутадиен-нитрильным или бутадиен-стирольным каучуком. Часть стирола идет на получение пенопластов. Пенополистирол изготавливают вводя при полимеризации стирола легко разлагающиеся (порофоры) или кипящие вещества, например динитрил азодиизомасляной кислоты или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. При нагревании порофоры разлагаются с образованием газа, вспенивающего полимер.

α -Метилстирол используют для производства синтетических каучуков (сополимеризацией с бутадиеном), но в производстве пластических масс его используют в ограниченном количестве.

Дивинилбензол используют для получения ионообменных смол.

5.3.1. Проведение опыта

Получение α -метилстирола дегидрированием изопропилбензола (кумола). Дегидрирование кумола проводят на лабораторной установке (рис.5.1.).

Кроме этого необходимо:

Реактивы:

Изопропилбензол (кумол, ИПБ).

Раствор бромистого натрия и брома в метаноле.

10 %-ный водный раствор иодистого калия.

0,1 н раствор гипосульфита.

Раствор крахмала.

Аппаратура и посуда:

Пипетка на 20 мл – 2 шт.

Колбочки, конические, плоскодонные с притертой пробкой – 3 шт.

Перед началом работы проверяют установку на герметичность. Для этого открывают кран 8. Если вытекает немного воды (0,5-1 л), после чего истечение воды прекращается, то система герметична и на ней можно работать. В противном случае разыскивают место утечки и устраняют ее, затем бюретку 1 заполняют ИПБ в количестве 50 мл (100 мл) по заданию преподавателя.

После этого включают электрообогрев печи 3 и доводят температуру в реакторе до 550-600°C и устанавливают расход ИПБ в реакторе порядка 1 мл/мин.

Кран 8 должен быть открыт, а количество вытекающей воды замеряют, что соответствует объему выделяющегося газа при реакции.

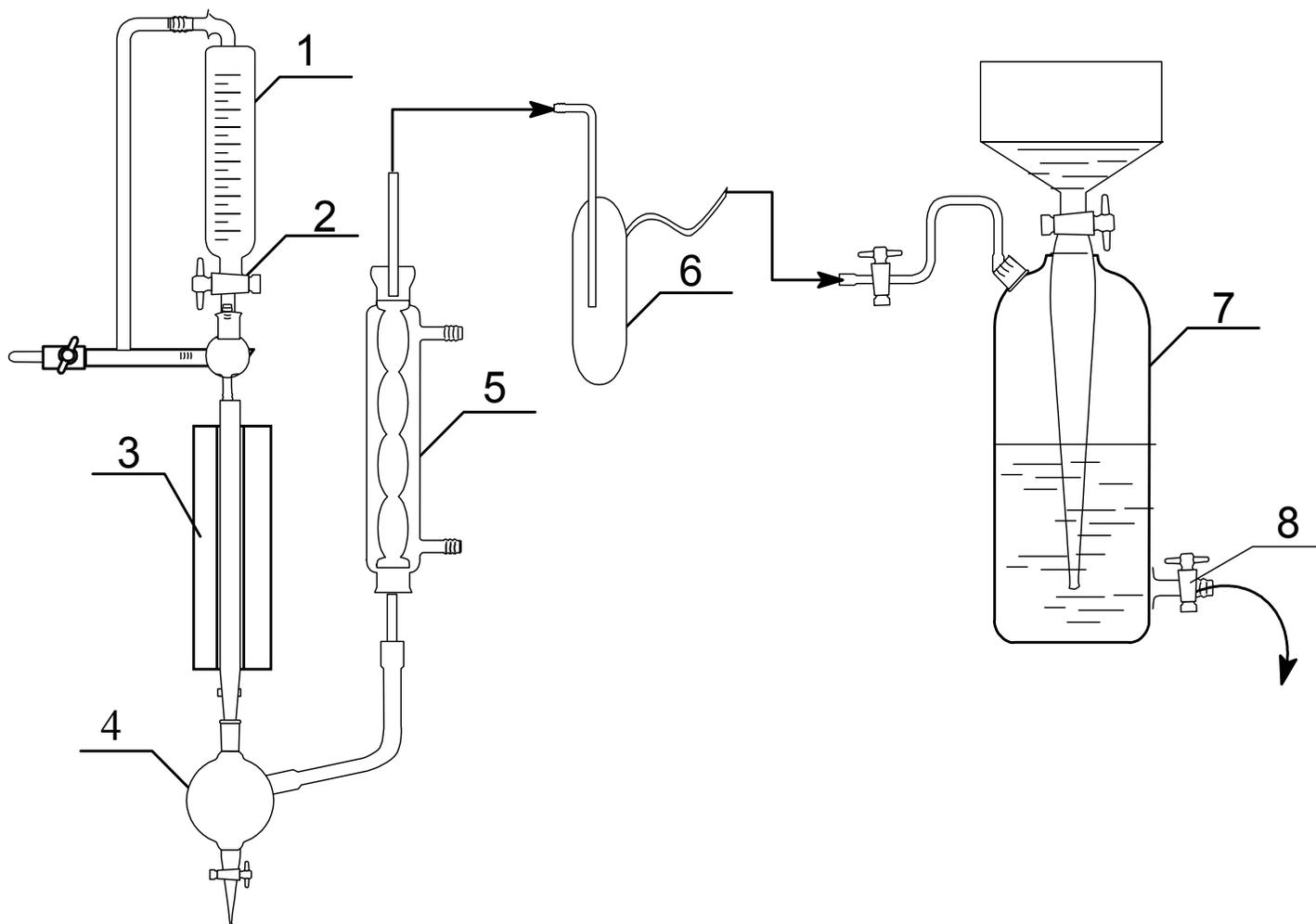


Рис.5.1. Схема установки дегидрирования алкилбензолов:
 1-пусковая бюретка, 2-трехходовой кран, 3-реактор с нагревательной печью, 4-приемник, 5-обратный холодильник, 6-газовый счетчик, 7-газомер, 8-кран

По окончании опыта отключают обогрев печи. Заполняют газометр, сдвигая газы через специальный шланг в тягу.

Полученный катализат из приемника 4 сливают в предварительно взвешенную колбочку с притертой пробкой и снова взвешивают. Разность весов дает количество полученного катализата (в.ч.).

Для полученного катализата определяют бромное число (титруют две пробы), измеряют объем газа, полученного в процессе дегидрирования, после чего исследуют на хроматографе и определяют содержание всех его компонентов.

Для определения бромного числа берут в колбочку с притертой пробкой 20 мл приготовленного раствора бромистого натрия и брома в метаноле и вносят 0,1-0,2 г катализата и ставят колбочку на 15 мин в темное место, после чего добавляют 20 мл 10 %-ного водного раствора KI. Выделившийся иод оттитровывают 0,1н раствором гипосульфита Na в присутствии крахмала, приготовленного заранее. Параллельно ставят холостой опыт.

Бромное число (Б) рассчитывают по формуле

$$B = \frac{0,008 \cdot (a - v) \cdot 100}{m} \cdot K,$$

где a – объем 0,1н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование в холостом опыте (мл);

v – то же при титровании навески;

K – поправка на 0,1н раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

m – навеска анализируемого вещества, г.

После чего определяют состав катализата.

Состав катализата приближенно можно определить, если принять, что при дегидрировании не образуются побочные продукты, для этого вычисляют (в %):

а) содержание α -метилстирола в катализате

$$x = \frac{M \cdot B}{160},$$

где M - молекулярная масса α -метилстирола, равная 118;

B - бромное число α -метилстирола.

б) Содержание непрореагировавшего изопропилбензола:

$$y = 100 - x.$$

Далее оценить эффективность реакции дегидрирования ИПБ можно, определив:

а) конверсию изопропилбензола по формуле:

$$X_2 = \frac{Q_{\text{исх}} - \alpha \cdot Q_{\text{к}}}{Q_{\text{исх}}},$$

где $Q_{\text{исх}}$ – количество исходного изопропилбензола, г;

Q_k – количество катализата, г;

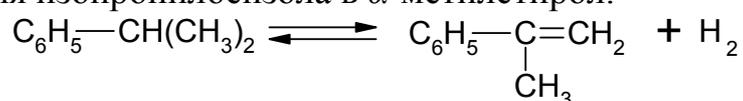
α – содержание ИПБ в катализате $\alpha = \frac{y}{100}$;

б) выход α -метилстирола

$$X_3 = \frac{x \cdot Q_k}{Q_{исх}} - \text{на пропущенный изопропилбензол}$$

или $X_4 = \frac{x \cdot Q_k}{Q_{исх} - Q_k}$ - на прореагировавший изопропилбензол,

в) выход α -метилстирола от термодинамически возможного выхода. Для определения выхода α -метилстирола от термодинамически возможного необходимо знать константу равновесия реакции дегидрирования изопропилбензола в α -метилстирол.



Константа равновесия K_p , выраженная через парциальные давления компонентов равновесной системы, имеет вид:

$$K_p = \frac{Px'_{\text{C}_9\text{H}_{10}} \cdot Px'_{\text{H}_2}}{Px'_{\text{C}_9\text{H}_{12}}},$$

где P - общее давление в системе;

x' - мольная доля компонента.

Если в системе к моменту равновесия образовалось x_i молей компонента H_2 (и соответственно C_9H_{10}), то число молей непрореагировавшего кумола равно $(1 - x_i)$. Связь между мольными долями и числом молей компонента выражается соотношением:

$$x'_{\text{C}_9\text{H}_{12}} = \frac{1 - x_i}{1 + x_i};$$

$$x'_{\text{C}_9\text{H}_{10}} = \frac{x_i}{1 + x_i};$$

$$x'_{\text{H}_2} = \frac{x_i}{1 + x_i}.$$

Выражение константы равновесия принимает вид

$$K_p = \frac{Px_i \cdot Px_i \cdot (1 + x_i)}{(1 + x_i) \cdot (1 + x_i) \cdot P \cdot (1 - x_i)} = \frac{P \cdot x_i^2}{1 - x_i^2}.$$

Так как общее давление в системе равно 1 ат, то $P = 1$ ат и

$$K_p = \frac{x_i^2}{1 - x_i^2},$$

где K_p - константа равновесия при температуре реакции (из табл. 5.1), откуда находим x_i .

Выражение это является исходным уравнением для расчета числа молей α -метилстирола в равновесной системе. Произведение молекулярной массы α -метилстирола на долю его содержания в смеси дает количество α -метилстирола в граммах, которое получится при пропускании 1 моля изопропилбензола. Эти величины дают возможность рассчитать выход α -метилстирола в процентах от термодинамического:

$$X_5 = \frac{x \cdot Q_k}{x_i \cdot 118 \cdot N},$$

где N - количество молей ИПБ, взятых в эксперимент.

Зависимость констант равновесия реакции дегидрирования изопропилбензола от температуры приведена в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Зависимость констант равновесия от температур

Температура, °С	K_p	Температура, °С	K_p
480	0,18	580	1,549
500	0,3	600	2,239
520	0,46	620	3,2
540	0,7	640	4,366
560	1,06		

Для подсчета количества получившегося газа (в.ч.) объем полученного газа (в см^3) приводится к нормальным условиям по формуле:

$$V_0 = \frac{P \cdot V \cdot 273}{P_0 \cdot (273 + t)},$$

где P , V , t – соответственно, давление, объем и температура, измеренные при условиях проведения опыта.

В заключение составляется материальный баланс реакций дегидрирования изопропилбензола.

Приход				Расход			
Продукты	мл	г	%	Продукты	мл	г	%
Изопропилбензол	140	120	100	Катализат	117	96	80,0
				Газ	30 (л)	17,2	14,3
				Потери+кокс	-	6,8	5,7
Всего:	140	120	100	Всего			

Количество газа (в.ч.) находят по формуле

$$G = \frac{P_0 \cdot V_0 \cdot [M_i]^{cp}}{R \cdot T},$$

средняя молекулярная масса газа подсчитывается по формуле

$$[M_i]^{cp} = \sum M_i \cdot i,$$

где M_i - молекулярная масса отдельных компонентов газа,

i – содержание отдельных компонентов газа в весовых долях.

При выполнении работы с точки зрения техники безопасности следует обратить внимание на следующее.

1. Реакционные газы из газометра стравливать только через специальный шланг в тягу.

2. Обратить внимание на тип используемой термопары и градуировку показывающего прибора.

3. На правильность подсоединения ЛАТРа.

4. Не допускать подтекания бюретки с изопропилбензолом, т.е. попадания капель изопропилбензола на печь обычно вызывает пожар.

5. Продумать свои действия на случай возникновения пожара.

Таблица 5.2

Физико-химические свойства используемых веществ

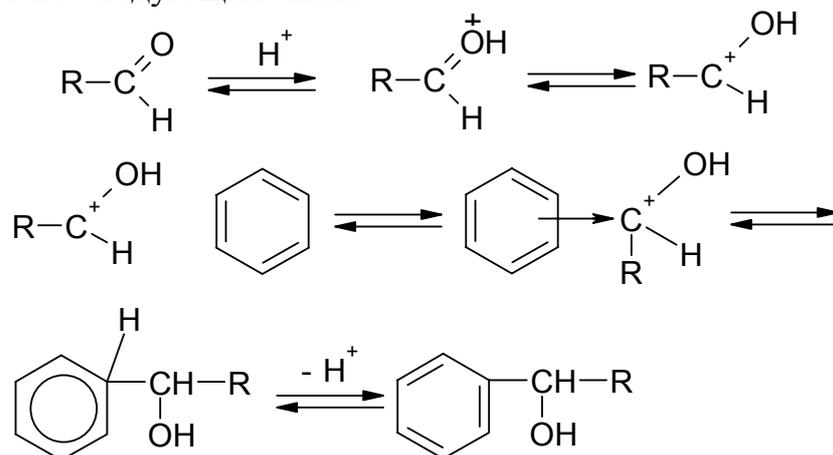
№ п/п	Вещество	Молекулярная масса	ρ_4^{20}	Температура		Растворимость			
				плавления	кипения	в воде г/100	этанол	эфир	n_D^{20}
1	Бензол	78,12	0,8790	5,5	80,09	0,082 ²²			1,429
2	Толуол	92,14	0,8716	-95	110	0,057			1,5011
3	Этилбензол	106,17	0,8669	-93,9	136,15	0,014 ¹⁵			1,4959
4	Кумол	120,19	0,8618	-96,02	152	н.р.	р	р	1,4912
5	Стирол	104,15	0,9060	-30,62	145,2	т.р.			1,5469
6	α -метилстирол	118,18	0,9006	-23,14	161	н.р.	р	р	1,5350

Глава 6. Процессы конденсации по карбонильной группе

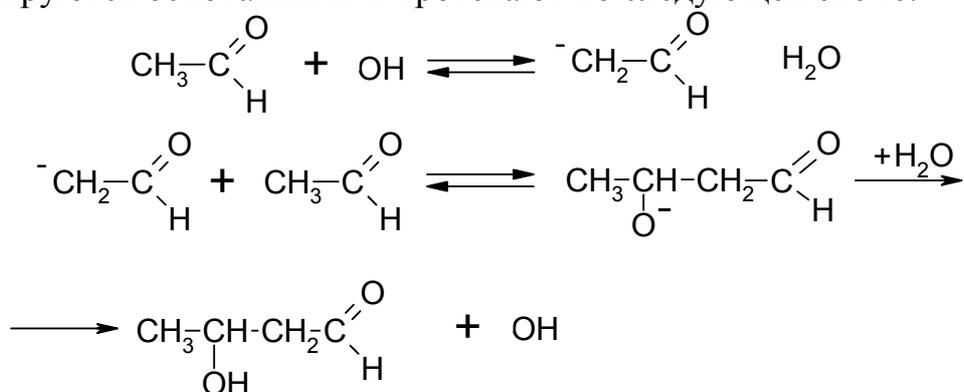
6.1. Процессы конденсации по карбонильной группе

Процессы присоединения и конденсации по карбонильной группе занимают очень важное место в промышленности органического синтеза. Благодаря доступности многих альдегидов и кетонов и их высокой реакционной способности с помощью этих процессов в промышленности получают мономеры и исходные вещества для получения полимерных материалов (дифенилолпропан, пентаэритрит и другие многоатомные спирты, изопрен, капролактамы), промежуточные органического синтеза (высшие спирты, альдегиды, кетоны), растворители (оксоланы, изобутилметилкетон) и многие другие ценные продукты.

Взаимодействия альдегидов и кетонов с различными веществами можно условно свести к двум основным типам. К первому типу относятся реакции с веществами, обладающими неподеленными парами на гетероатоме (органические азотсодержащие основания, спирты) и π -электронными системами (олефины, ароматические соединения). Эти реакции обычно катализируются протонными кислотами (серной, соляной) и протекают по следующей схеме:



Ко второму типу относятся реакции альдегидов и кетонов со слабыми кислотами (HCN) и псевдокислотами (карбонильными, нитросоединениями и другими веществами с подвижным атомом водорода), т.е. реакции типа альдольной конденсации. Эти реакции катализируются основаниями и протекают по следующей схеме:



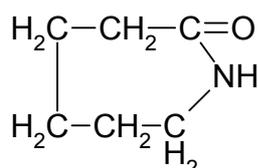
Реакционная способность карбонильных соединений во всех рассмотренных превращениях зависит от величины частичного положительного заряда на углеродном атоме карбонильной группы. Поскольку алкильные группы оказывают положительный индукционный эффект, они в некоторой степени нейтрализуют этот заряд. Следовательно, у альдегидов удлинение и разветвление алкильной группы ведет к снижению реакционной способности. По этой причине кетоны обладают значительно меньшей реакционной способностью вследствие индукционного влияния двух алкильных групп.

6.2. Получение капролактама

Цель работы:

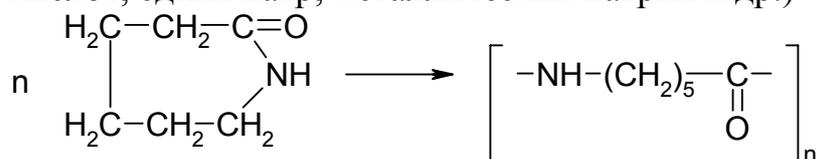
1. Изучить методы производства капролактама.
2. Получить капролактама из циклогексанола.
3. Оценить факторы, влияющие на выход и чистоту капролактама.

Капролактама - Лактама ϵ - Аминокaproновой кислоты



представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, маслянистое на ощупь (Т.пл. 68 - 69°C; т. кип. 262,5°C при 60 мм рт.ст. и 120°C при 10 мм рт.ст.). Легко растворяется в воде и органических растворителях (бензоле, ацетоне, петролейном эфире и др.)

Практически весь выработанный капролактама идёт на получение полиамида-6, который получается полимеризацией капролактама. Полимеризация капролактама проводится при нагревании в присутствии щелочных катализаторов (безводный карбонат натрия, натриевые соли карбоновых кислот, едкий натр, металлический натрий и др.)



Полиамид-6 применяется для получения капроновых волокон, из которых изготавливают товары народного потребления - ткани, чулочно-носочные и трикотажные изделия.

Капроновое волокно нашло также применение при производстве веревок, тросов, буксировочных канатов, приводных ремней, корда для автомобильных и авиационных шин.

Полиамид-6 также применяется для производства плёнок, покрытий, втулок, подшипников, аккумуляторных баков, сепараторов, труб и т.п.

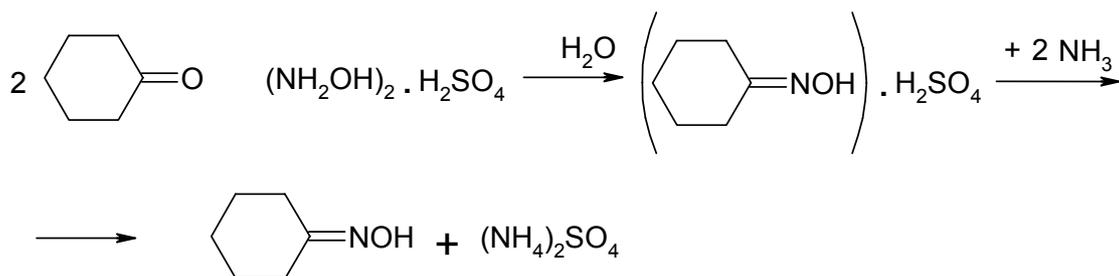
Для получения капролактама предложено несколько промышленных способов. Для получения капролактама могут быть использованы такие углеводороды, как бензол, циклогексан, толуол, ацетилен.

1. Получение капролактама через циклогексанон.

Циклогексанон получают либо на основе фенола, либо окислением циклогексана.

Первой стадией синтеза капролактама, исходя из циклогексанона, является превращение циклогексанона в циклогексаноноксим. Это

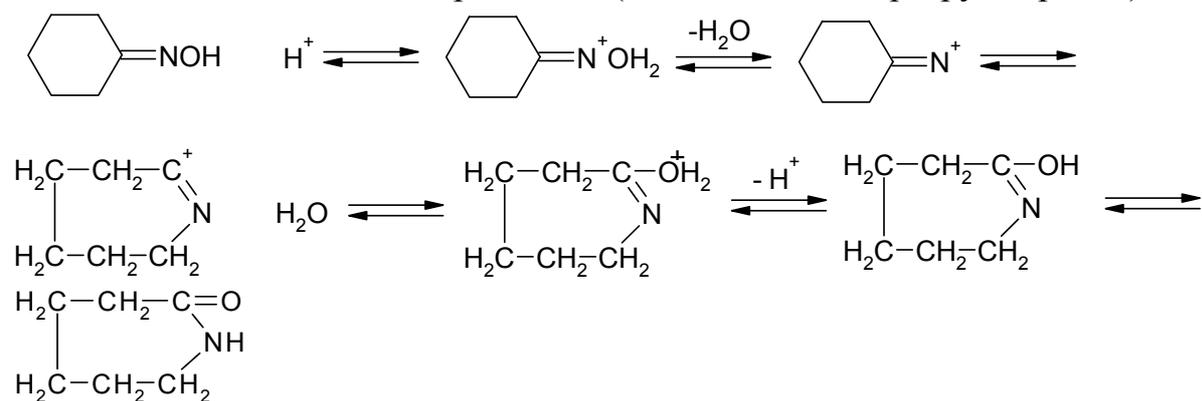
превращение осуществляется действием водного раствора сернокислой соли гидроксилamina:



Сама реакция оксимирования обратима и без нейтрализации кислоты остаётся около 20% непревращённого кетона. Поэтому после смешения компонентов в реакционную массу вводят аммиак и регулируют pH на уровне 6,2-6,8. Этим достигается непрерывное выделение из соли свободного гидроксилamina, расходуемого на оксимирование, нейтрализация сульфата оксима с выделением его в виде второй жидкой фазы и, следовательно, достаточная степень превращения реагентов.

Скорость оксимирования очень велика и в основном лимитируется слабой растворимостью циклогексанона в водной среде и отводом выделяющегося тепла. Чтобы циклогексаноксим (Т.пл. 78°C) не кристаллизовался при синтезе, температуру поддерживают на уровне 80-85°C; повышение её сверх этой величины нежелательно, так как вызывает побочные процессы осмоления. Гидроксилaminsульфат берут в небольшом избытке (5-7%), что способствует полноте реакции. Выход оксима при указанных условиях превышает 95%.

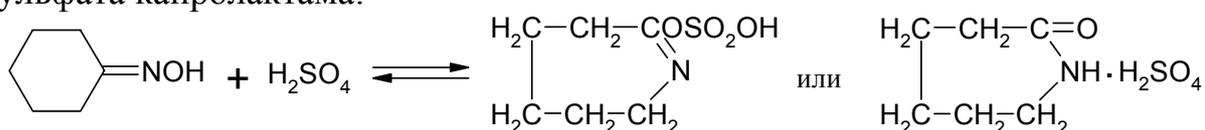
На второй стадии под действием олеума происходит изомеризация циклогексаноксима в капролактам (бекмановская перегруппировка):



При этом происходит расширение цикла с внедрением NH- группы между двумя атомами углерода.

Скорость реакции растёт с повышением кислотности среды и температуры. Так, с моногидратом при 60°C перегруппировка завершается за 90 часов, а при 115-120°C всего за 0,25-0,5 часа. При катализе серной кислотой её разбавление ведёт не только к замедлению реакции, но и

побочному гидролизу капролактама в аминокaproновую кислоту. По этим причинам в промышленности применяют олеум, концентрация которого зависит от содержания влаги в исходном оксиме, достигающей обычно 4-6%. В целях экономии олеума рекомендуется осушать циклогексаноноксим, продувая его горячим воздухом или используя растворители. Количество катализатора зависит также от того, как продукт реакции связывает серную кислоту в виде сульфозэфиров енольной формы капролактама или в виде сульфата капролактама:



По этой причине требуется более чем стехиометрическое количество катализатора, а именно 1,1-1,3 вес. ч. 20%-ного олеума на 1 вес. ч. циклогексаноноксима.

Массу, полученную после перегруппировки, нейтрализуют аммиачной водой или газообразным аммиаком.

Суммарный выход капролактама из циклогексанона составляет примерно 85%.

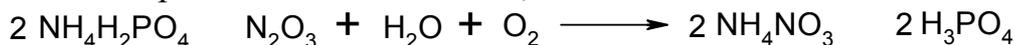
При использовании органических растворителей на стадии перегруппировки выход капролактама возрастает до 95-96%.

Изложенный классический метод получения капролактама имеет два главных недостатка: дорогостоящий способ синтеза гидроксилamina и расходование большого количества H_2SO_4 и NH_3 с получением 4-5 т отходов сульфата аммония на 1 т капролактама.

В настоящее время разработаны и эксплуатируются усовершенствованные методы. По одному из них, получившему название гидроксилamино-фосфатоксимного метода, оксимирование проводят фосфатом гидроксилamina, который получают гидрированием нитрата аммония в жидкой фазе (фосфатный буфер) при катализе палладием на носителе:



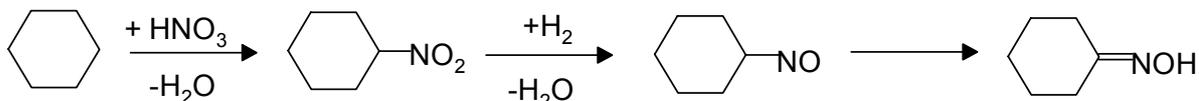
При помощи полученного раствора проводят оксимирование циклогексанона и затем бекмановскую перегруппировку оксима в присутствии олеума. Фосфатный раствор, отделившийся на стадии оксимирования, регенерируют путём пропускания оксидов азота, образующихся при окислении аммиака,



и вновь направляют на гидрирование для получения фосфата гидроксилamina. Гидроксилamin в этом процессе получают из дешёвых оксидов азота и водорода, а расход серной кислоты и аммиака и количество

отходов сульфатов аммония уменьшаются на 60% по сравнению с ранее описанным способом.

2. Получение капролактама из циклогексана через нитроциклогексан.



Нитрование циклогексана проводят в жидкой и паровой фазе. Нитрование в жидкой фазе осуществляется при повышенном давлении, температуре около 200°C и времени контакта 7-8 часов. Для нитрования применяют 35%-ную азотную кислоту. Мольное соотношение циклогексана и азотной кислоты колеблется в различных процессах от 2:1 до 8:1.

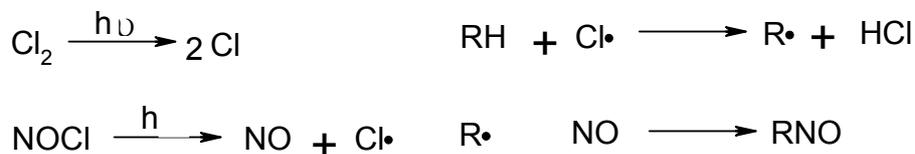
При парофазном нитровании температуру поддерживают 380 - 400°C; время контакта 1-2 с.

Нитроциклогексан восстанавливают в циклогексаноксимом водородом в присутствии катализаторов, в качестве которых предложены платина, палладий, хром, цинк, медь; восстановление проводят при 140 - 160°C под давлением 10-12 МПа. Выход циклогексаноксима составляет 60% и может быть повышен до 85 - 90%, если проводить процесс в присутствии жидкого аммиака и металлической меди как катализатора при 80-130°C и 15-20 МПа.

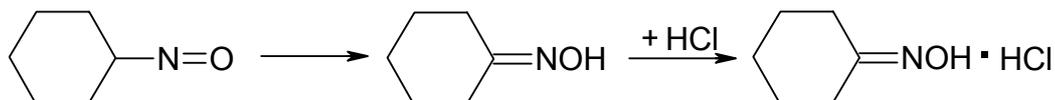
Восстановление нитроциклогексана в циклогексаноксимом можно проводить сульфидами, сульфитами или сероводородом в кислой среде. Полученный циклогексаноксим подвергают бекмановской перегруппировке в капролактамы, как было указано выше.

3. Получение капролактама из циклогексана через нитрозоциклогексан.

Нитрозоциклогексан получается в результате фотохимического нитрозирования циклогексана при 0-30°C смесью оксида азота с хлором или хлористым нитрозилем NOCl. При облучении реакционной массы протекает радикально-цепной процесс, причём зарождение цепи происходит путём гомолитического расщепления молекулы хлора или хлористого нитрозила:



Образовавшийся нитрозоциклогексан немедленно перегруппировывается в циклогексаноксим, который даёт с хлористым водородом солянокислый циклогексаноксим:



Солянокислый циклогексаноксим отделяется прямо в реакторе в виде маслообразного слоя. При действии на него олеума происходит

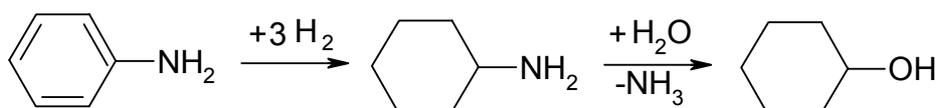
бекмановская перегруппировка в капролактаме. Причём выделяющийся хлористый водород может быть снова использован для производства нитрозилхлорида и солянокислого циклогексаноноксима. Побочными продуктами при этой реакции являются хлорнитроциклогексан и хлорциклогексан, образующиеся за счёт фотохимического хлорирования.

Для подавления этих реакций благоприятны низкая температура, избыток хлористого водорода и отвод солянокислого циклогексаноноксима по мере его образования, а при нитрозировании смесью NO и Cl₂ важен избыток оксида азота по отношению к хлору (2,5:1). Выход циклогексаноноксима составляет 90-95%. Благодаря высокому выходу целевого продукта, снижению числа производственных стадий и расхода серной кислоты этот метод, впервые разработанный в Японии, имеет большое практическое значение и реализован в промышленности некоторых стран.

4. Получение капролактама из бензола через анилин.

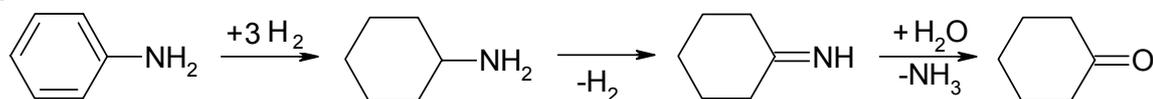
Существует три метода синтеза промежуточных продуктов для производства капролактама через анилин, получаемый восстановлением нитробензола.

Первый способ - получение циклогексанола:



Каталическое гидрирование анилина в циклогексиламин с одновременным гидролизом последнего в циклогексанол в присутствии паров воды осуществляется при 200-250°C. Катализатором служит никель, осаждённый на пемзе. Мольное соотношение анилина, водорода и воды составляет 10:75:15.

В связи с затруднениями, встретившимися при очистке циклогексанола, был предложен **второй способ** переработки анилина до циклогексанона. Заключается он в том, что полученный циклогексиламин дегидрируется в циклогексилиденимин, который гидролизуется водой с образованием циклогексанона:



Выделяющийся при дегидрировании циклогексиламина водород гидрирует часть циклогексанона, в результате чего в продуктах реакции имеется небольшое количество циклогексанола.

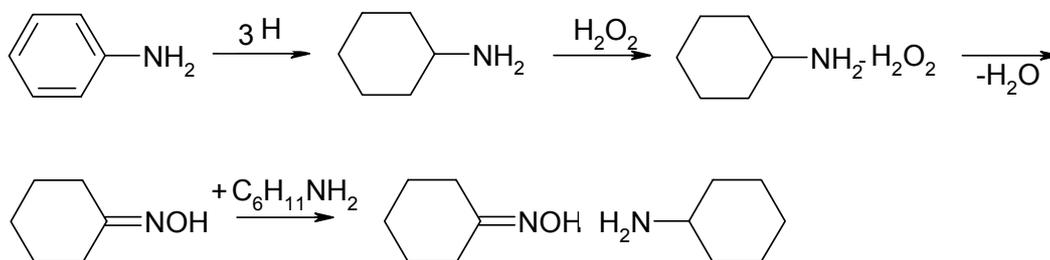
В процессе дегидрирования амина и гидролиза образующегося циклогексилиденимина применяют никелевый и медный катализатор. В первом случае отношение имина к воде составляет 1:4 и процесс проводят

при 160°C; во втором это отношение составляет 1:2 или 1:3, а температура 250°C.

Циклогексанон выделяют разгонкой или экстракцией.

При работе с медным катализатором, промотированным цинком и хромом, при отношении имина к воде 1:12 и 160°C выход циклогексанона оказался равен 80%, выход циклогексанола 15%.

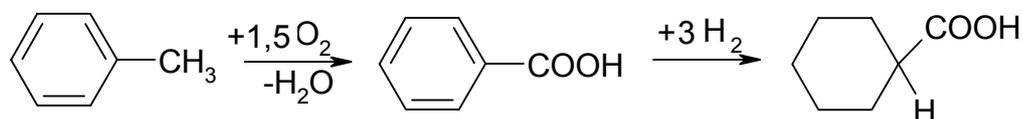
При **третьем способе** переработки анилина циклогексиламин окисляют пероксидом водорода в циклогексаноноксим. Циклогексиламин в данном случае получают гидрированием анилина в паровой фазе на кобальтовом катализаторе с 94% - ным выходом. Циклогексиламин реагирует с пероксидом водорода с образованием кристаллического аддукта, который превращается в циклогексаноноксим-циклогексиламин, превращающийся при перегонке в чистый циклогексаноноксим. Суммарное уравнение процесса:



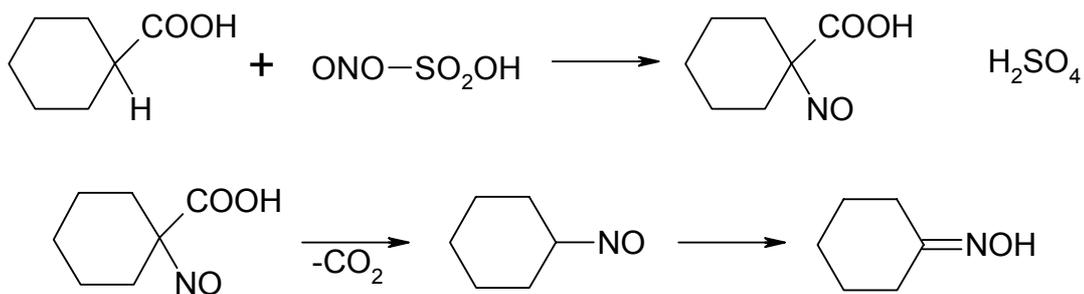
Катализаторами реакции циклогексиламина с пероксидом водорода служат соли урановой, молибденовой или вольфрамовой кислоты. Для синтеза используют 50% - ный пероксид водорода. Соотношение амина и пероксида водорода колеблется от 1:0,8 до 1 : 1,2. Температура реакции 15-17°C, выход циклогексаноноксима составляет 94 - 97%.

4. Получение капролактама из толуола через гексагидробензойную кислоту.

В данном способе исходным углеводородом является не бензол, а менее дефицитный толуол. Тoluол окисляют в бензойную кислоту, которая при гидрировании количественно превращается в гексагидробензойную (циклогексанкарбоновую) кислоту (т. пл. 31°C; т. кип. 232,5°C).



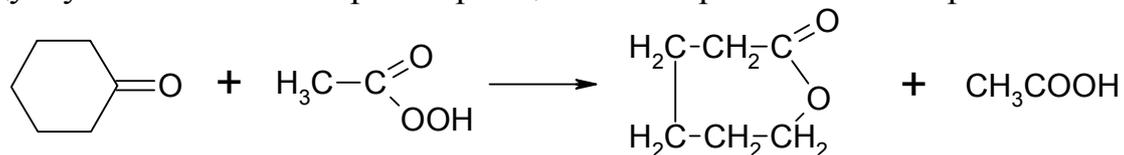
Затем циклогексанкарбоновую кислоту обрабатывают нитрозилсерной кислотой и олеумом при 100 - 140°C и сразу получают капролактама. Протекающие при этом реакции сводятся к тому, что сначала происходит нитрозирование циклогексанкарбоновой кислоты по третичному углеродному атому, а затем карбоксильная группа при четвертичном атоме углерода легко отщепляется и нитрозоциклогексан изомеризуется в оксим:



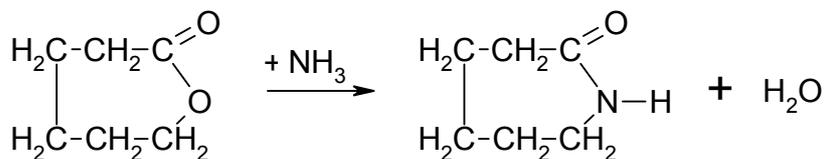
При действии олеума циклогексаноноксим перегруппировывается в капролактам, который получают с выходом 85-90%.

5. Получение капролактама из циклогексанола через капролактон.

Разработан новый метод получения капролактама, в котором последний получают минуя стадию получения оксима. Процесс состоит из двух стадий. В **первой стадии** циклогексанон взаимодействует с надуксусной кислотой в растворе ацетона с образованием капролактона



При обработке капролактона аммиаком (**вторая стадия** процесса) получается капролактам:



Преимуществом этого способа является небольшое количество стадий, отсутствие побочного продукта - сульфата аммония - и высокий выход капролактама, достигающий 90%.

Из всех рассмотренных способов наиболее освоенным в промышленности является производство капролактама через циклогексанон, получаемый из фенола. Однако этот способ имеет ряд недостатков, главным из которых являются многостадийность, значительный расход неорганических реагентов и сравнительно высокая стоимость фенола. Синтез капролактама через анилин также освоен в промышленных масштабах. Недостатками этого метода являются большой расход азотсодержащих компонентов и затраты дорогостоящего пероксида водорода. При освоении производства капролактама через нитроциклогексан встретились большие трудности на стадии очистки получаемого капролактама.

Наиболее широко распространённым является производство капролактама через циклогексанон, получаемый окислением циклогексана воздухом. Это наглядно видно из следующего экономического

сопоставления себестоимости капролактама, полученного разными методами (в %):

На основе кумольного фенола.....	100;
Через анилин.....	135;
Окисление циклогексана.....	85.

Остальные методы производства капролактама требуют дальнейшего технико-экономического анализа.

6.3. Проведение опыта

Стадия 1. Получение циклогексаноноксима

Реактивы:

Циклогексанон (Мол. масса 98,15, $\rho_4^{20}=0,9478$	24,5г (0,25 моль)
Сернистый гидроксилламин (Мол. масса 161,14).....	42,5г (0,27 моля)
Углекислый натрий, безводный.....	47,5 г
Дистиллированная вода.....	125 мл
Универсальная индикаторная бумага	

Аппаратура:

Колба круглодонная трёхгорлая ёмк. 250 мл.
Воронка капельная ёмк. 100 мл.
Мешалка механическая.
Термометр до 100°C.
Воронка Бюхнера.
Склянка Бунзена.
Водяная баня.

В круглодонной трёхгорлой колбе, снабжённой мешалкой, капельной воронкой и термометром и помещённой в водяную баню, растворяют 42,5 г (0,27 моля) сернистого гидроксилламина в 125 мл дистиллированной воды. При быстром перемешивании прикапывают в течение 60 мин 24,5 г (0,25 моля) свежеперегнанного циклогексанона. Температуру смеси во время прикапывания поддерживают равной 40°C. Затем смесь осторожно нейтрализуют 20%-ным раствором углекислого натрия до pH=4 по универсальному индикатору.

Циклогексаноноксим выпадает в виде объёмистого осадка, который отсасывают на воронке Бюхнера. Полученный оксим сушат в вакуум – сушильном шкафу при 40°C или на воздухе. Определяют массу и температуру плавления полученного циклогексаноноксима и составляют материальный баланс опыта.

Стадия 2. Получение капролактама

Реактивы:

Циклогексаноноксим (Мол. масса 113).....	28,25г (0,25 моля)
Серная кислота (98-%-ная) (Мол. масса 98,07; $\rho_4^{20}=1,835$).....	96,5г (0,9 моля)
Водный раствор аммиака, концентрированный Хлороформ.....	160 мл
Универсальная индикаторная бумага	
Лёд.....	125 г

Аппаратура:

Колба круглодонная ёмк. 0,250 мл.
Воронка капельная ёмк. 100 мл.
Воронка делительная ёмк. 500 мл.
Мешалка механическая.
Термометр до 150°C.
Воронка Бюхнера.
Склянка Бунзена.
Химический стакан ёмк. 500 мл.
Химический стакан ёмк. 100 мл.
Масляная баня.
Ледяная баня.

Готовят раствор циклогексаноноксима в серной кислоте. Для этого в химический стакан, ёмкостью 100 мл, наливают 28 мл (0,5 моля) концентрированной серной кислоты, стакан помещают в ледяную баню и при непрерывном перемешивании небольшими порциями очень осторожно прибавляют 28,25 г (0,25 моль) циклогексаноноксима. **ОСТОРОЖНО!** (Возможен выброс в результате перегрева). В результате получают раствор циклогексаноноксима в серной кислоте, его заливают в капельную воронку.

В трёхгорлую колбу, снабжённую термометром, механической мешалкой и капельной воронкой, приливают 21,1 мл (0,4 моль) концентрированной серной кислоты. Содержимое колбы нагревают до 120°C на масляной бане и при этой температуре при интенсивном перемешивании прикапывают раствор циклогексаноноксима в серной кислоте в течение 60 мин. Если температура в колбе упадёт ниже 115°C, то добавление раствора циклогексаноноксима прекращают до тех пор, пока температура в колбе с помощью специального подогрева не достигнет снова 120°C (при более низкой температуре капролактама образуется медленно, поэтому в колбе накапливаются большие количества исходных веществ, которые при

нагревании могут быстро прореагировать, при этом произойдёт быстрый подъём температуры выше 130°C, а это приведёт к сильному осмолению). После прибавления всего раствора циклогексаноноксима нагревание при 120-130°C при непрерывном перемешивании продолжают ещё 20 мин, затем охлаждают. Холодную реакционную смесь выливают на 125 г измельченного льда. стакан с этой смесью помещают в баню, заполненную мелкоизмельчённым льдом с поваренной солью (охлаждающая смесь), нейтрализуют концентрированным водным раствором аммиака до pH=7. Температура во время нейтрализации не должна превышать 20°C. В результате получают водный раствор капролактама, из которого его экстрагируют энергичным встряхиванием с хлороформом (4 раза по 40 мл хлороформа) в делительной воронке. Экстракт сушат хлористым кальцием, затем отгоняют хлороформ (лучше под небольшим вакуумом), а капролактама отгоняют при 140°C (12 мм рт.ст.) или выливают в предварительно взвешенную на технических весах форфоровую чашку для охлаждения до комнатной температуры и кристаллизации. Определяют его массу и температуру плавления и составляют материальный баланс опыта. Результаты опыта и вычислений записывают в следующем порядке:

Подано на реакцию циклогексаноноксима, г

Получено капролактама, г

Выход капролактама по циклогексаноноксиму, % (моль)

Потери циклогексаноноксима:

г

% (масс.)

Характеристика полученного продукта:

Температура плавления, °C

экспериментальная

литературные данные

Обсуждают результаты опыта и формулируют свои выводы о выполненной работе.

Глава 7. Нитрование

Нитрованием называется процесс введения нитрогруппы (-NO₂) в молекулу органического соединения с образованием связи C-N, продуктами реакции являются нитросоединения RCH₂NO₂. Первое нитросоединение – нитробензол был получен Митиерлихом в 1834 г. Соединения, у которых нитрогруппа связана с атомом кислорода (R-O-NO₂ – эфиры азотной кислоты), не относятся к нитросоединениям. Нитросоединения могут быть получены как прямым введением

нитрогруппы путем взаимодействия соответствующих агентов, так и косвенным способом.

Косвенные, или не прямые, методы заключаются в последовательном введении заместителей, которые либо замещаются на нитрогруппу (галоиды, сульфогруппы), либо превращаются в нитрогруппу при воздействии соответствующих агентов (окисление аминогруппы в нитрогруппу). К методам не прямого нитрования можно отнести также реакции конденсации, приводящие к нитросоединениям, как например, реакция этилнитрата с бензилцианидом, в результате которой получается фенилнитрометан.

Прямое введение нитрогрупп в молекулу является одним из главных способов получения нитросоединений.

Цель работы:

1. Изучить теоретические основы процесса нитрования.
2. Провести синтез нитросоединения.
3. Идентифицировать полученное соединение.

Применение нитросоединений. В промышленности главное значение имеют следующие процессы:

1. Нитрование в ароматическое ядро;
2. Нитрование насыщенных углеводородов.

Нитросоединения ароматического ряда служат полупродуктами в анилинокрасочной и фармацевтической промышленности, применяются в парфюмерной промышленности. Многие полинитросоединения ароматического ряда широко используются как взрывчатые вещества (тринитротолуол, тетрил). Что касается нитросоединений жирного ряда, то удобный парофазный способ их синтеза был разработан лишь в последние десятилетия. Нитропарафины применяются как растворители синтетических смол, смазочных масел, красителей, нитроцеллюлозы.

Большая реакционная способность нитропарафинов позволяет использовать их в качестве промежуточных продуктов в многочисленных синтезах: так, например, кислотный гидролиз нитропарафинов приводит к получению карбоновых кислот и гидроксиламина; частичное восстановление дает возможность получать из них оксимы (получение капролактама из нитроциклогексана; конденсация с альдегидами приводит к нитроспиртам и нитроолефинам).

7.1. Теоретические основы процессов нитрования

Нитрующие агенты. Наиболее важными нитрующими агентами являются азотная кислота и ее смеси с серной кислотой или олеумом (так называемые нитрующие смеси) с уксусным или фосфорным ангидридом. Широко применяются также нитраты металлов в серной кислоте, оксиды азота и уксусных кислот, смешанные ангидриды азотной кислоты и

органических кислот (ацетилнитрат и бензоилнитрат), а также эфиры азотной кислоты. Выбор нитрующего агента определяется как характером нитрующего соединения, так и числом нитрогрупп, которое необходимо ввести в органическое вещество.

Азотная кислота. Применяется от 6,5 %-ной ($d = 1,036$), т.е. разбавленной, до 100 %-ной ($d = 1,53$), т.е. безводной азотной кислоты.

Разбавленная азотная кислота используется для нитрования парафиновых и циклопарафиновых углеводородов по Коновалову, а также для нитрования фенолов.

Концентрированная азотная кислота применяется для парофазного нитрования, для нитрования ароматических соединений.

Нитрующая смесь. Состоит из концентрированных азотной и серной кислот, имеет наибольшее значение из всех нитрующих агентов. Чаще всего применяют концентрированную или дымящую азотную кислоту, а в промышленности часто используют меланж – концентрированную азотную кислоту, содержащую 7 – 9 % серной кислоты и 4 % воды.

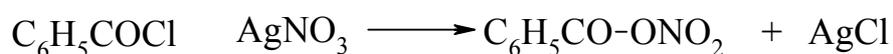
Нитрующая смесь применяется для нитрования большинства ароматических соединений.

Нитраты металлов и серная кислота также используются в качестве нитрующих агентов. Реакцию проводят с большим избытком кислоты. Этот нитрующий агент обычно используется в тех случаях, когда для введения нитрогруппы в ароматическое и гетероциклическое ядро требуется особенно жесткие условия.

Оксиды азота. Из оксидов азота применяются главным образом диоксид азота NO_2 , его димер – четырехоксид азота N_2O_4 и азотный ангидрид N_2O_5 . Они нашли широкое применение при парафазном нитровании парафиновых углеводородов и получения нитросоединений из олефинов.

Смеси азотной кислоты с уксусной кислотой или с уксусным ангидридом являются относительно мягкими нитрующими агентами, которые применяются для нитрования реакционноспособных ароматических или гетероциклических соединений. Уксусная кислота и уксусный ангидрид служат в качестве растворителей, а также связывают выделяющуюся в реакции воду.

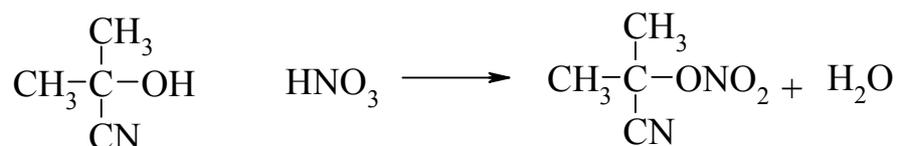
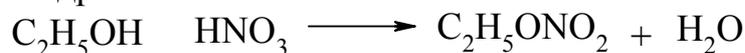
Ацетилнитрат и бензоилнитрат. Их получают по реакции:



Оба смешанных ангидрида очень чувствительны к влаге. Их преимущество заключается в энергичном нитрующем действии,

отсутствии побочных реакций окисления, возможности проведения реакции в неводных средах (четырёххлористый углерод, уксусный ангидрид).

Эфиры азотной кислоты используются для введения нитрогруппы в мягких условиях. Чаще всего используют этилнитрат и нитрат ацетонциангидрина.



Строение азотной кислоты и ее смесей с другими кислотами. По современным представлениям реакция нитрования ароматических соединений (электрофильное нитрование) в большинстве случаев определяется предшествующим ей процессом образования нитирующего агента. В зависимости от состояния азотной кислоты она может дать три различных электрофильных нитрующих агентов:

1) нитроний катион NO_2^+ , который находится в виде сольватированного иона в протонных растворителях;

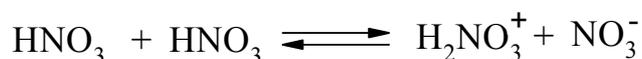
2) соли нитрония ($\text{NO}_2^+ \cdot \text{BF}_4^-$; $\text{NO}_2^+ \cdot \text{ClO}_4^-$ и др.), которые действуют как сольватированная ионная пара в диполярных апротонных растворителях;

3) протонированную форму ацетилнитрата $\text{CH}_3\text{COONO}_2\text{H}^+$, образующегося в смесях азотной кислоты с уксусным ангидридом.

Наибольшей активностью обладает нитроний-катион, наименьшей – протонированный ацетилнитрат.

Нитрование может также протекать и посредством нейтральных молекул N_2O_5 и $\text{CH}_3\text{COONO}_2$, а в присутствии большого количества воды, где образование указанных форм исключено, нитрование идет через нитрозирование посредством катиона NO^+ . В ряде случаев нитрующий агент не установлен.

Нитрование смесью азотной кислоты с серной кислотой и олеумом. В концентрированной азотной кислоте взаимодействуют две молекулы азотной кислоты, одна из которых выполняет роль кислоты, а другая – основания:



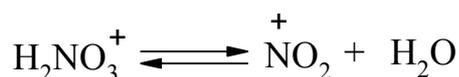
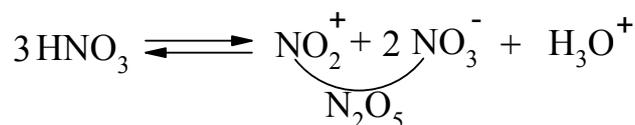
В водных растворах азотная кислота выполняет роль кислоты:



В присутствии более сильной кислоты азотная кислота функционирует как основание:

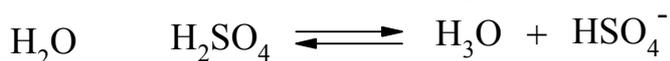


В настоящее время считается, что ионизация молекул азотной кислоты различной концентрации происходит по следующим уравнениям, которые приводят к образованию катионов нитрония NO_2^+ и нитроцидия H_2NO_3^+ :



Безводная азотная кислота содержит при -40°C около 3–4 % продуктов диссоциации. В разбавленных растворах кислота диссоциирована полностью (реакция 6).

В серно-азотной кислотной смеси происходит взаимодействие серной кислоты с водой (если она присутствует) и азотной кислоты:



Спектральные исследования водных растворов H_2SO_4 с добавками HNO_3 показали, что при концентрации H_2SO_4 до 15 % образуются только ионы NO_3^- , в интервале концентраций H_2SO_4 15 – 70 % присутствуют ионы NO_3^- и молекулы HNO_3 , а при более высокой концентрации H_2SO_4 преобладает молекулярная HNO_3 и при концентрации H_2SO_4 89 % и выше в растворе находятся только ионы NO_2^+ . Существование катионов нитрония было доказано:

1. Криоскопическими исследованиями;
2. Методом комбинационного рассеяния;

3. Выделением его солей:

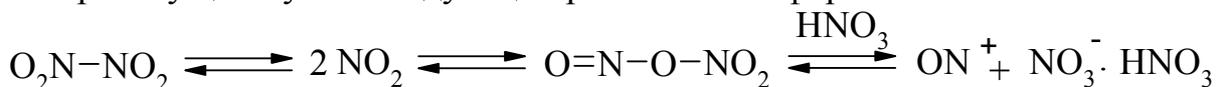


4. Рентгеноструктурным анализом первых двух солей.

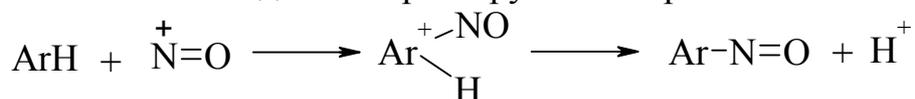
Нитрование разбавленной азотной кислотой. В разбавленной азотной кислоте NO_2^+ не обнаруживается, но такая кислота продолжает обладать нитрующей способностью по многим высокореакционноспособным органическим веществам. Молекулы азотной кислоты в этом случае служат источником диоксида азота:



который существует в следующих равновесных формах:



Ароматические соединения реагируют с нитрозил-катионом:



Превращение нитрозосоединений в нитросоединения также происходит только в присутствии оксидов азота. Реакция идет в две стадии: вначале образуется нитрозосоединение, которое затем быстро окисляется азотной кислотой в нитросоединение. При этом HNO_3 переходит в HNO_2 , необходимую для первой медленно протекающей стадии:



Нитрозил-катион обладает значительно меньшей электрофильностью, чем нитроний-катион. Поэтому к нитрованию с высокой скоростью в таких условиях способны лишь высокоэлектронодонорные соединения (нафталин, антрацен, амины и фенолы).

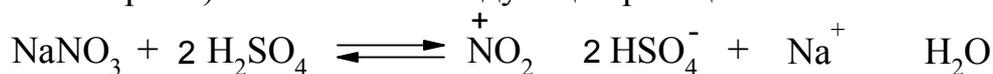
Нитрование азотной кислотой в присутствии уксусного ангидрида. Исследование смесей HNO_3 с $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ показало наличие следующих равновесий:



N_2O_5 в присутствии небольших количеств уксусного ангидрида находится в виде $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_3^+$. Дальнейшее добавление уксусного ангидрида превращает N_2O_5 в ацетилнитрат. Поэтому в таких смесях нитрующим агентом могут быть: ацетилнитрат $\text{CH}_3\text{COONO}_2$, протонированный ацетилнитрат $\text{CH}_3\text{COONO}_2\text{H}^+$, ковалентная молекула N_2O_5 и нитроний-

катион NO_2^+ . Первые два агента преобладают при малом и умеренном содержании азотной кислоты, вторые два – при высоком.

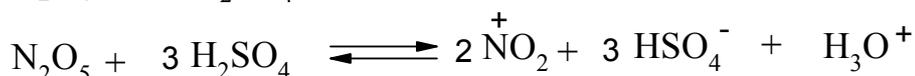
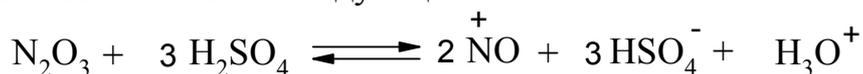
Нитрование солями азотной кислоты и солями нитрония. Нитрующее действие солей азотной кислоты в смеси с другими кислотами (чаще всего серной) объясняется следующей реакцией:



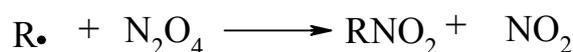
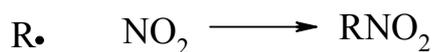
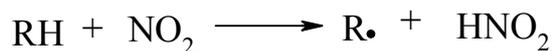
Преимуществом способа является возможность применения абсолютно безводного нитрующего средства, не содержащего оксидов азота. Такие нитрующие смеси не вызывают окислительных процессов. Влияние катионов на нитрующую активность солей повышается в следующем ряду:



Нитрование оксидами азота. В настоящее время с помощью методов комбинационного рассеивания установлено, что в растворах оксидов азота имеются следующие ионы:



Радикалоподобный характер мономерной формы диоксида азота дал возможность предположить возникновение свободных радикалов из нитруемого соединения:



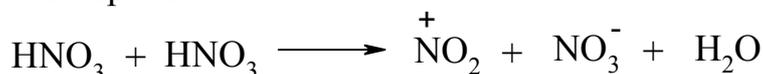
Нитрование «мягкими» нитрующими агентами. Прямое нитрование легко окисляющихся ароматических соединений может быть осуществлено мягкими нитрующими агентами: органическими нитратами или алифатическими нитросоединениями в слабокислой, нейтральной или даже щелочной среде.

Органические нитраты обладают слабым нитрующим действием, но не вызывают окисление. Поэтому их можно применять для нитрования таких легкоокисляемых веществ, как амины.

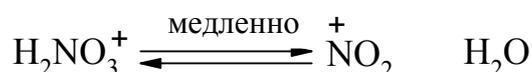
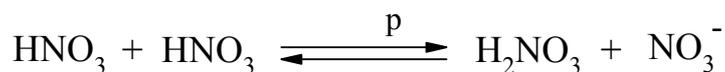
Нитрующее действие этилнитрата в растворе приписывается катиону нитрония:



Механизм и кинетика нитрования ароматических соединений.
Нитроний ион образуется из азотной кислоты в результате одностайлийного бимолекулярного переноса:

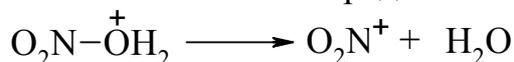


Было доказано, что на самом деле это расщепление протекает в две стадии:

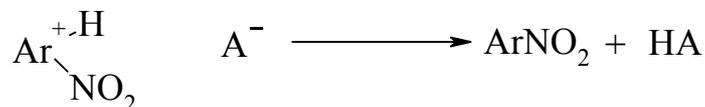
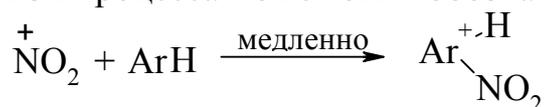


Первая стадия представляет собой особый случай более общего механизма. Роль каждой из двух молекул азотной кислоты различна: первая поставляет протон для второй, которая служит действительным источником нитроний-иона. Таким образом, первую молекулу можно заменить молекулой другой достаточно сильной кислоты. При этом механизм по существу остается тем же.

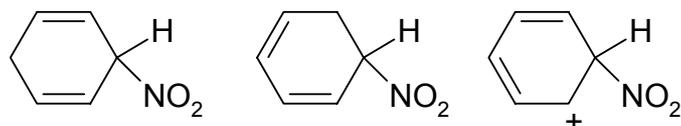
Вторую стадию можно схематично представить следующим образом:



В принятой в настоящее время теории далее допускается две стадии, а именно медленное связывание нитроний-иона с последующим быстрым отщеплением протона. Скорость реакции определяется бимолекулярной стадией, и механизм процесса может быть обозначен Se2:



В качестве промежуточного комплекса образуется ион циклогександиенилия, в котором ионный заряд распределен между орто- и пара-положениями ядра. Другими словами, ион является мезомерным со следующими главными валентными структурами:



Нитрование в гомогенных условиях. Высокая растворяющая способность азотной кислоты по отношению к большинству органических соединений позволяет проводить нитрование в гомогенных условиях. При большом избытке азотной кислоты реакция имеет нулевой порядок.

При нитровании в инертном растворителе (уксусной кислоте или нитрометане) порядок реакции определяется природой нитруемого соединения. Для ароматических соединений, более реакционноспособных чем бензол, а при некоторых условиях и для самого бензола порядок реакции нулевой. Для достаточно неактивных ароматических соединений порядок реакции первый.

Скорость гомогенного нитрования зависит от температуры и состава нитрующей смеси.

Нитрование в гетерогенных условиях. Процесс нитрования на производстве, как правило, проводят в гетерогенных условиях, т.е. при наличии двух слоев – органического и минерального (водно-кислотного). Поэтому скорость, в дополнение к вышеуказанным факторам, зависит также от состава органической или минеральной фаз, относительно их объема и площади поверхности их раздела.

В этих условиях реакция начинается и частично протекает на поверхности раздела фаз. Реагирующие вещества должны подойти к поверхности раздела, а продукты отойти от нее. Следовательно, скорость диффузии, а также возможности ее увеличения имеет большое значение для хода реакции в гетерогенной среде. Таким образом, скорость нитрования зависит от скорости переноса реагирующих веществ из различных фаз в зону реакции, скорости химической реакции и быстроты удаления продуктов реакции из реакционной зоны. Причем скорость такого сложного процесса определяется скоростью наиболее медленно протекающей стадии. Для медленных реакций процесс не успевает пройти на поверхности раздела фаз, и зона реакции распространяется на весь объем той фазы, в которую переходят реагирующие компоненты. Труднонитруемые вещества реагируют главным образом в минеральном слое. В органическом слое скорость реакции мала, что объясняется тем, что в этот слой переходит главным образом азотная кислота, которая в отсутствие серной обладает пониженной нитрующей способностью. Для таких реакций площадь поверхности раздела оказывает менее существенное влияние на степень превращения, чем объем фазы, в которой протекает реакция. Перемешивание лишь способствует насыщению фазы реагентами.

Легко нитруемые вещества взаимодействуют на поверхности раздела. На скорость их взаимодействия влияние оказывает площадь поверхности, определяемая интенсивностью перемешивания. Реакция идет в диффузной области. Повышением интенсивности перемешивания

процесс можно перевести из диффузионной области в кинетическую, и тогда общая скорость процесса будет равна скорости реакции нитрования.

Влияние заместителей и температуры на ориентацию вступающей нитрогруппы. Реакция между ароматическим ядром и электрофильным агентом (к этому типу относится нитрование ароматических соединений) протекает тем легче, чем выше электронная плотность ароматической системы и чем сильнее электрофильные свойства агента. Электронная плотность ядра повышается при наличии заместителей, проявляющих ионокислительные эффекты – индукционный (+I-эффект), сопряжения (+C-эффект), а также эффект гиперконъюгации (AlK, OH, NH₂, NRH, NR₂) и понижается при наличии заместителей, проявляющих отрицательные эффекты-индукционный (-I-эффект) и сопряжения (-C-эффект) (-COR, -COOH, -COOR, -CN, -SO₃H, -NO₂). Галогены, проявляя -I-эффект больший, чем +C-эффект, снижают электронную плотность ядра.

Для определения места вступления нового заместителя используют эмпирически найденные правила Галлемана.

Электронодонорные заместители, увеличивающие электронную плотность ароматического ядра, и галогены, т.е. заместители 1 рода, направляют вступающую группу преимущественно в орто- и пара-положение. Электроноакцепторные заместители, уменьшающие электронную плотность ароматического ядра (кроме галогенов) – заместители 2-го ряда, направляют вступающую группу преимущественно в мета-положение.

Побочные реакции. В большинстве случаев выход продуктов составляет 90-98% от теоретического, но в ряде случаев он бывает значительно ниже за счет протекания побочных реакций. Основной побочной реакцией является реакция окисления.

Температурный коэффициент скорости реакции окисления примерно такой же, как и скорости реакции нитрования. Оксиды азота обычно ускоряют реакцию окисления, особенно на начальной стадии нитрования.

Для каждого соединения и нитрирующего агента существует оптимальная температура, выше которой окислительные процессы начинают протекать с большей скоростью, чем реакция нитрования, что может явиться причиной вспышки или взрыва.

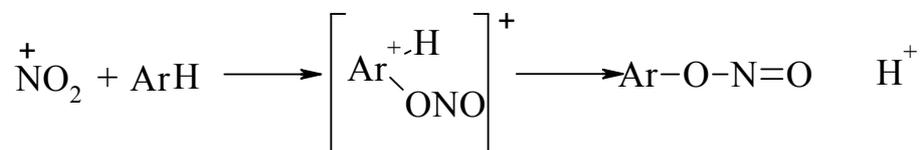
Углеводороды, имеющие в молекуле электроотрицательные заместители (SO₃H, NO₂, Cl), более устойчивы в отношении окисления и их можно нитровать при более высокой температуре. Наличие в углеводороде электроположительных заместителей (OH, CH₃, NH₂, C₂H₅) является причиной большей реакционной способности этих соединений, и следовательно, и более легкой их окисляемости. Поэтому иногда даже

приходится предварительно вводить в молекулу электроотрицательный заместитель, например SO_3H .

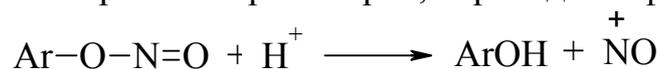
Реакция окисления чаще всего приводит к образованию продуктов деструкции бензольного ядра, сравнительно легко растворяющихся в отработанной кислоте – воде или газообразных продуктов полной деструкции.

Механизмы образования продуктов, содержащих группу OH , не вполне выяснен; считают, что вначале ароматическое соединение окисляется, а затем полученное оксосоединение подвергается нитрованию.

Так как в нитроний-катионе $\overset{+}{\text{N}}\text{O}_2$ электроны значительно смещены к атому азота, то атомы кислорода должны обладать сильно выраженным электрофильным характером. Поэтому атака на ароматическое ядро может осуществляться как атомом азота, так и атомом кислорода:



Образующийся при этом арилнитрит, переходит в фенол:



который нитруется до полинитрофенола.

Окислительные процессы часто бывают настолько значительными, что расход азотной кислоты на них достигает 180-200% от теоретически необходимого для нитрования.

7.2. Проведение опыта

Вариант 1. Получение концентрированной азотной кислоты

Продажная азотная кислота ($\rho_4^{20}=1,4$) содержит 65% HNO_3 , выпускается также дымящая азотная кислота ($d = 1,5$), содержащая 94% HNO_3 и некоторое количество растворенного диоксида азота.

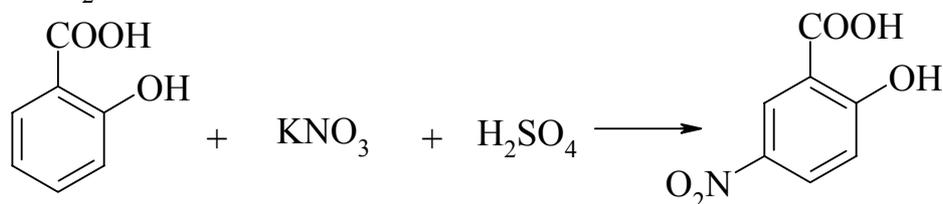
Почти безводную азотную кислоту получают перегонкой в вакууме дымящей азотной кислоты с двойным количеством серной кислоты. Безводная кислота бесцветна: $t_{\text{к}} = 86 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho_4^{20}=1,53$.

Присутствие в азотной кислоте следов азотистой кислоты в большинстве случаев не препятствует реакции нитрования (кроме нитрования аминов). Для удаления оксидов азота к 100 мл дымящей азотной кислоты (90-94%) добавляют 0,5 г мочевины и в течение 20 мин пропускают воздух, при этом жидкость обесцвечивается. Для получения азотной кислоты можно использовать перегонку смеси нитрата калия или натрия с четырехкратным избытком серной кислоты.

Вариант 2. Нитрование салициловой кислоты

Реактивы:

1. Салициловая кислота.
2. Нитрат калия.
3. Серная кислота.
4. H_2O .



В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, помещают 20 г салициловой кислоты, 100 г нитрата калия и 100 г воды. Из капельной воронки в течение 1,5 часов по каплям добавляют 25 мл серной кислоты. Температура реакции не должна превышать 50°C . После окончания реакции отфильтровывают осадок желтоватого цвета. Маточник разбавляют водой и образовавшийся осадок также отфильтровывают. Объединяют оба осадка и проводят перекристаллизацию из воды, а затем из смеси воды и этанола (1:1).

После высушивания определяют температуру плавления (температура плавления 5-нитросалициловой кислоты равна 235°C).

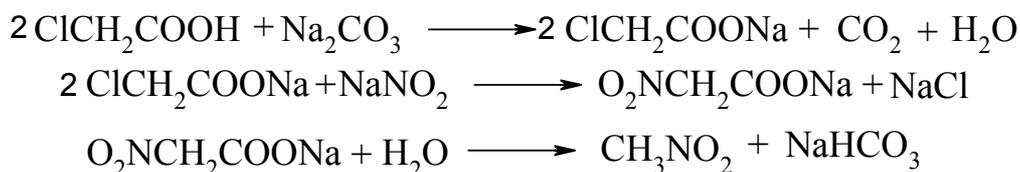
Качественная реакция с ионом железа – раствор красного цвета. Салициловая кислота в этих условиях дает красно-вишневую окраску.

Анализ на чистоту проводят с помощью тонкослойной хроматографии. Образцы растворяют в этаноле, а в качестве элюента используют смесь 15 мл толуола, 5 мл ацетона и 5 мл этанола.

Вариант 3. Нитрование салициловой кислоты

В колбе, емкостью 100 мл, смешивают салициловую кислоту (6,9 г) и азотную кислоту (11 мл, $\rho_4^{20}=1,4$). Через некоторое время наблюдается бурный процесс: масса вспучивается, обильно выделяются оксиды азота. Через 3-5 мин процесс прекращается. Обычно получается твердый осадок темно-желтого цвета, который промывается водой, а затем перекристаллизуется из воды и водноэтанольной смеси ($t_{\text{пл}} = 235^\circ\text{C}$).

Вариант 4. Получение нитрометана



Реактивы:

Монохлоруксусная кислота	50 г
Сода безводная	30 г
Азотистокислый натрий	36,5 г

В двухгорлую круглодонную колбу емкостью 500 мл, снабженную термометром, помещают 50 г монохлоруксусной кислоты, растворяют ее в 100 мл воды и постепенно прибавляют 30 г безводной соды до слабощелочной реакции (фенолфталеин). Затем приливают раствор 36,5 г нитрата натрия в 100 мл воды, подсоединяют нисходящий холодильник и осторожно нагревают колбу. При $t = 80^{\circ}\text{C}$ начинают выделяться первые пузырьки CO_2 и тогда прекращают нагревание. Но если реакция не разовьется, то осторожно нагревают смесь до 85°C . При этой температуре разложение натриевой соли нитроуксусной кислоты происходит так быстро, что продолжает идти без дальнейшего нагрева, а образующийся нитрометан отгоняется с водой. По мере отгонки температура смеси постепенно повышается до 100°C , после чего возобновляется нагревание на 10 мин, пока термометр не покажет 110°C . Полученный дистиллят переносят в делительную воронку и отделяют нитрометан. Верхний слой насыщают поваренной солью и перегоняют, получая дополнительное количество нитрометана.

Нитрометан высушивают хлористым кальцием и перегоняют, собирая его при $98\text{-}101^{\circ}\text{C}$.

Качественная реакция: нагревают 0,5 мл нитрометана с 1 мл нормального раствора КОН – смесь окрашивается в желтый цвет, а затем прибавляют несколько капель раствора FeCl_3 и после охлаждения прибавляют осторожно разбавленную соляную кислоту. Смесь окрашивается в кроваво-красный цвет.

Литература

1. Берлин А.Я. Техника лабораторных работ. 3-е изд. - М.: Химия. 1973. – 368 с.
3. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. 10-е изд. - М.: Химия. 1973. – 717 с.
2. Белов П.С., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Практикум по нефтехимическому синтезу. 2-е изд. - М.: Химия. 1987. – 240 с.
4. Лабораторный практикум по технологии основного органического синтеза / Рейхсфельд В.О., Рубан В.Л., Саратов И.Е., Королько В.В. - М.: Химия. 1966. – 320 с.
5. Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов. Пер.с польск. / Кухарский М., Линдеман Я., Мальчевский Я., Рабек Т. - М.: Химия. 1965.- 396 с.
6. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 4-е изд. - М.: Химия. 1988. – 529 с.
7. Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по технологии основного и нефтехимического синтеза. - М.: Химия. 1982. – 240 с.

Приложение

Приложение 1

Составление отчета по лабораторной работе

Хорошо и правильно написать отчет не менее важно, чем хорошо выполнить экспериментальную работу. Поэтому важной частью лабораторного практикума является привитие студентам навыков составления отчетов по лабораторным работам.

Отчет по каждой выполненной работе нужно писать, руководствуясь требованиями СТП ТПУ 2.5.01-99 по следующему плану:

1. Введение
2. Цель работы
3. Описание экспериментальной установки и методика проведения опытов и анализов
4. Экспериментальная часть
5. Обсуждение результатов и выводов
6. Список использованной литературы

Во введении должно быть сказано, какое значение имеет данное исследование и почему оно поставлено (для работ, выполненных по практикуму, краткая формулировка цели работы).

В случае работ, выполняемых по практикуму, дается краткое обоснование физико-химических основ процесса и промышленных методов производства.

При описании экспериментальной установки должны быть обязательно приведены аккуратно вычерченные схемы. Элементы схемы должны быть обозначены цифрами, а под схемой, под теми же обозначениями, должны быть даны названия элементов установки.

В этом же разделе отчета указывается, какими методами проводились анализы, а при применении мало известных или оригинальных методов анализа дается подробное их описание.

Здесь же приводится характеристика исходных и вспомогательных веществ, применяемых в данной работе, и методика их очистки, если она производилась.

В экспериментальной части должен быть представлен фактический цифровой материал с необходимыми разъяснениями. При проведении серии параллельных опытов этот материал лучше представить в виде таблиц и графиков. Здесь же следует привести кинетические данные и контрольные таблицы.

Если опыты проводили с отклонениями от описания их в методике, то в этой части отчета описываются эти отклонения и отличительные особенности каждого опыта.

Сначала приводятся расчеты необходимых количеств исходных веществ, затем приводятся опытные данные: количества и выходы конечных продуктов, количества фракций, полученных при разделении продуктов реакции, объемы газообразных продуктов (с обязательным указанием температуры, атмосферного давления).

По анализам должны быть представлены конечные результаты и все другие количественные характеристики: количество вещества, взятого для анализа, показания газовой бюретки, количество и титр титрованного раствора, вес образовавшегося осадка и т.д. При этом должны быть приведены данные по всем параллельным опытам.

Выходы конечных продуктов нужно приводить не только для очищенных продуктов, но и для неочищенных.

По каждому опыту должен быть обязательно составлен материальный баланс, по которому можно судить о тщательности проделанной работы. При обсуждении результатов следует провести анализ полученного экспериментального материала, дать теоретическое обсуждение результатов и т.д.

В выводах нужно показать не только то, что сделано в результате работы (в виде тезисов), но и указать те новые вопросы, которые неизбежно возникают в результате каждого исследования.

Список литературы, использованный при выполнении работы, приводится в конце отчета, после выводов и оформляется по ГОСТу.

Отчет может быть представлен как в рукописном, так и в машинописном варианте бумаги формата А4.

Титульный лист оформляется согласно приложению 2.

Приложение 2

Титульный лист отчета

Министерство образования Российской Федерации

Томский политехнический университет

Факультет: Химико-технологический

Специальность: Химическая технология органических веществ

Направление: Кафедра технологии основного органического синтеза

СЕРНОКИСЛОТНАЯ ГИДРАТАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

Отчет по лабораторной работе

по курсу «Химия и технология органических веществ»

Исполнитель:
Студент гр.5680

(дата)

Т.Ф.Иванова

Руководитель
Доц., к.х.н.

(дата)

М.М.Сухорослова

Томск 2002

Оглавление

Предисловие.....	3
Глава 1. Процессы окисления	4
1.1. Окисление высших парафинов.....	4
1.1.1. Получение алифатических жирных кислот и спиртов окислением высших парафинов	6
1.1.1.1. Проведение опыта.....	12
1.2. Окисление нафтеновых углеводородов и их производных.....	20
1.2.1.Получение адипиновой кислоты окислением циклогексанола	21
1.2.1.1. Проведение опыта.....	26
Глава 2. Галогенирование.....	28
2.1. Хлорирование парафинов	32
2.2. Галогенирование ненасыщенных соединений.....	33
2.3. Реакция хлоргидринирования	35
2.4. Гидрогалогенирование непредельных соединений	36
2.5. Хлорирование ароматических углеводородов.....	36
2.6. Реакция расщепления хлорпроизводных	38
2.7. Окислительное хлорирование	39
2.7.1. Технология хлористого винила	40
2.7.2. Лабораторные способы получения хлористого винила.....	41
2.7.3. Хлорирование салицилового альдегида	42
2.7.4. Техника безопасности при работе с хлорирующими агентами	43
Глава 3. Процессы гидратации, дегидратации и этерификации	43
3.1. Процессы сернокислотной гидратацией олефинов.....	44
3.1.1. Выбор условий производства спиртов сернокислотной гидратацией олефинов	44
3.1.2. Проведение опыта	48
3.2. Получение сложных эфиров	55
3.2.1. Физико-химические основы процессов этерификации	63
3.2.2. Технология процессов этерификации.....	68
3.2.3. Проведение опыта.....	69
Глава 4. Процессы алкилирования	73
4.1. Алкилирование ароматических углеводородов в ядро.....	74
4.2. Проведение опыта.....	81
Глава 5. Процессы дегидрирования, гидрирования.....	88
5.1. Классификация реакций дегидрирования	89
5.2. Теоретические основы процессов гидрирования и дегидрирования	91
5.3. Методы получения стиролов	97
5.3.1. Проведение опыта.....	99

Глава 6. Процессы конденсации по карбонильной группе.....	104
6.1. Процессы конденсации по карбонильной группе.....	104
6.2. Получение капролактама.....	106
6.3. Проведение опыта.....	113
Глава 7. Нитрование.....	115
7.1. Теоретические основы процессов нитрования.....	116
7.2. Проведение опыта.....	125
Литература.....	128
Приложение.....	129
Оглавление.....	132

**Мария Михайловна Сухорослова
Виктор Тимофеевич Новиков
Владимир Григорьевич Бондалетов**

***Лабораторный практикум
по химии и технологии
органических веществ***

Научный редактор **проф., д-р х.н. В.М.Сутягин**

Редакторы **Н.Я.Горбунова**

Р.Д.Игнатова

Подписано к печати 11.12.2002.
Формат 60 x 84/16. Бумага ксероксная.
Плоская печать. Усл.печ.л. 7,67. Уч.изд.л. 6,95.
Тираж 150 экз. Заказ № . Цена С. 43
ИПФ ТПУ. Лицензия ЛТ № 1 от 18.07.94.
Типография ТПУ. 634034, Томск, пр.Ленина, 30.