

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна

Кафедра химических технологий имени проф. А. А. Хархарова

Химическая технология органических и неорганических веществ
Часть 1

Методические указания к самостоятельному изучению дисциплины
и выполнению контрольной работы для студентов заочной формы обучения по направ-
лению 18.03.01 «Химическая технология», степень «Бакалавр»

Составители: Е. С. Сашина, О. И. Яковлева

Санкт-Петербург
2023

УДК
ББК

УТВЕРЖДЕНО
на заседании кафедры
химических технологий
.....2023 г.

Рецензент:

Методические указания к выполнению контрольной работы по дисциплине «Химическая технология органических и неорганических веществ» разработаны по материалам кафедры химической технологии и дизайна текстиля в соответствии с требованиями ФГОС.

В методических указаниях изложены лабораторные работы по курсу, вопросы и тесты для самопроверки и варианты контрольных работ. Методические указания предназначены для студентов-бакалавров заочной форм обучения по направлению 18.03.01 «Химическая технология».

Введение

Часть 1 курса «Химическая технология органических и неорганических веществ» имеет своей целью освоение студентами основных процессов технологии промышленного получения органических веществ. Студенты изучают курс на основе материалов лекций и учебных пособий, углубленное изучение осуществляется самостоятельно на основе предложенной литературы. В методических указаниях приведены варианты контрольных работ и примеры решения задач, даны вопросы по курсу и тесты для самопроверки.

Часть 1 «Химической технологии органических и неорганических веществ» состоит из пяти разделов:

Раздел 1. Общие вопросы химической технологии органических веществ

Раздел 2. Процессы пиролиза

Раздел 3. Основные процессы органического синтеза: гидролиз, алкилирование

Раздел 4. Основные процессы органического синтеза: сульфирование, нитрование

Раздел 5. Основные процессы органического синтеза: окисление, галогенирование

Контрольная работа включает несколько задания разного типа по каждому из разделов. Так, в разделах 1 и 2 даются тесты контроля знаний, на каждый из вопросов студент должен дать развернутый правильный ответ. Разделы 3, 4 и 5 имеют набор из нескольких заданий, представленных в 15 вариантах. Номер варианта соответствует номеру студента в списке группы (на сайте университета). Даны примеры решения задач и оформления. При оформлении работы студенты должны соблюдать следующие требования:

1. При выборе правильного ответа на вопросы теста (разделы 1 и 2) привести обоснование ответа.
2. При решении задач привести номер и полный текст задачи, без сокращений и изменений.
3. Решение обязательно должно содержать структурные формулы (брутто-формулы не использовать!) и химические уравнения. Необходимо указывать условия, при которых осуществляется та или иная реакция.
4. Для всех исходных и конечных органических соединений в химических реакциях, которые были использованы для решения задач, указать либо тривиальные, либо систематические названия.

Рекомендованная литература приведена в конце методических указаний.

Задания контрольной работы

Раздел 1. Общие вопросы химической технологии органических веществ

Выберите правильный ответ на все предложенные вопросы, приведите развернутое обоснование.

1. К продукции тонкого органического синтеза относят:

- а) ацетальдегид,
- б) уксусную кислоту,
- в) красители,
- г) хлористый винил

2. Какой полимер из перечисленных синтезируют способом поликонденсации:

- а) поливинилхлорид,
- б) полиэтилентерефталевую кислоту,
- в) поли-бутадиен,
- г) поливинилацетат

3. Какое вещество не является вспомогательным при переработке полимеров:

- а) пластификатор,
- б) мономер,
- в) стабилизатор,
- г) инициатор полимеризации

4. Какой полимер из перечисленных синтезируют способом поликонденсации:

- а) поливинилхлорид,
- б) полиэтилентерефталевую кислоту,
- в) поли-бутадиен,
- г) поливинилацетат

5. Какой процесс переработки нефти относится к физико-химическому:

- а) термическое расщепление,
- б) каталитическое расщепление
- в) атмосферная перегонка
- г) пиролиз

6. Иодное число нефти это:

- а) количество иода в нефти в г на 100 мл,
- б) число двойных связей в составе нефтепродукта, ед на 100 мл,
- в) количество иода в г, затраченного на реакцию со 100 мл нефти
- г) содержание в нефти алкенов в %.

7. Флегмовое число при перегонке нефти характеризует:

- а) максимальное количество дистиллята в %,
- б) отношение количества возвращаемой в колонну флегмы и количества отводимого дистиллята называется флегмовым числом
- в) отношение количества отводимого дистиллята и количества возвращаемой в колонну флегмы,
- г) количественная характеристика флегмы при данных условиях перегонки.

8. Что из перечисленного не входит в состав сырой нефти:

- а) циклические углеводороды,
- б) соединения ряда бензола,
- в) аминокислоты,
- г) алкены.

9. Что из перечисленного входит в состав природного газа:

- а) гелий
- б) октан
- в) фосфор,
- г) механические примеси.

Раздел 2. Процессы пиролиза

Выберите правильный ответ на все предложенные вопросы, приведите развернутое обоснование.

1. Что в промышленности получают методом карбамидной депарафинизации керосиновых фракций нефти:

- а) циклические углеводороды,
- б) алканы $C_{10} - C_{20}$,
- в) алканы $C_3 - C_5$,
- г) алкены.

2. Что является абсорбентом при низкотемпературном абсорбционно-ректификационном разделении попутных газов:

- а) вода,
- б) известковое молоко,
- в) тяжелые фракции бензина,
- г) алюмосиликат.

3. Для чего применяют карбамидный метод в переработке нефти:

- а) для выделения смеси н- и изоалканов,
- б) для выделения н-алканов,
- в) для очистки нефти от примесей,
- г) для отделения циклоалканов.

4. Какой способ не применяют в промышленности для получения алкенов:

- а) дегидрирование алканов (каталитическое);
- б) пиролиз алканов,
- в) разделением фракций алканов и алкенов,
- г) каталитическим крекингом алканов.

5. При пиролизе алканов отсутствует стадия:

- а) образования радикалов,
- б) расщепления алканов,
- в) образования ароматических углеводородов,
- г) выделения кислорода.

6. Выберите, разрыв какой связи при пиролизе происходит с наибольшей вероятностью:

- а) между вторичным и третичным атомами углерода,
- б) между двумя первичными атомами,
- в) между первичным и третичным атомами,
- г) между двумя третичными атомами

7. Процесс термического пиролиза имеет механизм:

- а) ионный,
- б) радикальный,
- в) электрофильный,
- г) нуклеофильный.

8. В химической технологии компримирование применяется для:

- а) понижения давления газа,
- б) уменьшения плотности газа,
- в) повышения давления газа,
- г) смешения продуктов синтеза.

9. Закалочное масло в процессе пиролиза это:

- а) смесь высших жирных кислот,
- б) хладагент,
- в) эмульсия масла в воде,
- г) смазочное масло.

10. Основными продуктами пиролиза нефтепродуктов являются:

- а) этилен и этан,
- б) пропилен и пропан,
- в) дивинил,
- г) ацетилен и метан.

11. Выберите из перечисленных технологию, по которой в промышленности нельзя получить ароматические углеводороды:

- а) коксование каменного угля,
- б) пиролиз углеводородов,
- в) восстановление бензойной кислоты,
- г) каталитический риформинг.

12. Какие фракции нефти используют для получения бензола:

- а) с пределами выкипания 85 – 110 °С,
- б) 60 – 85,
- в) 110 – 135 °С,
- г) 160-180 °С.

13. Выберите условия для риформинга нефти при катализе Pt/Al₂O₃:

- а) давление 2 – 5 МПа; температура 500 – 510 °С;
- б) давление 0,5 МПа; температура 500 – 800 °С,
- в) давление 2 – 3 МПа; температура 800 – 1000 °С,
- г) давление 10 – 15 МПа; температура 1000 – 1500 °С.

14. Каковы технологические особенности печи для риформинга:

- а) низкотемпературная,
- б) многокамерная,
- в) многосекционная,
- г) включает в себя несколько реакторов.

15. Для разделения ароматических продуктов риформинга в промышленности используют:

- а) перегонку;
- б) азеотропную перегонку,
- в) экстракцию,
- г) высокотемпературную ректификацию.

16. Основной промышленный метод получения ацетилена:

- а) коксование каменного угля,
- б) пиролиз метана,
- в) карбидный метод,
- г) дегидрирование этилена.

17. Какое оборудование отсутствует в технологической цепочке получения ацетилена пиролизом метана:

- а) сажеотстойник;
- б) скруббер,
- в) электрофильтр,
- г) дегазатор.

18. Для получения в промышленности диоксида углерода и синтез-газа не используется:

- а) неполное окисление метана,
- б) сжигание метана,
- в) окисление и гидратация каменноугольного кокса,
- г) конверсия метана водяным паром.

19. Реакция конверсии метана водяным паром идет:

- а) с выделением тепла;
- б) с поглощением тепла,
- в) без теплового эффекта,
- г) при сильном охлаждении.

20. Для очистки синтез-газа от CO₂ используют:

- а) этаноламин,
- б) алюмосиликаты,
- в) катионные сорбенты,
- г) не очищают, т.к. CO₂ основной компонент синтез-газа.

21. Для смещения равновесия экзотермической реакции следует:

- а) нагреть реакционную массу;
- б) охладить,
- в) изменение температуры не влияет на степень конверсии,
- г) равновесие экзотермической реакции величина неизменная

Раздел 3. Основные процессы органического синтеза: гидролиз, алкилирование

Задание 1. Приведите схемы реакций (с указанием условий) получения из бензола следующих соединений:

- 1) Пропилбензол
- 2) Тoluол
- 3) Этилбензол
- 4) *o*-Ксилол
- 5) *n*-Ксилол
- 6) *o*-Этилтолуол
- 7) *n*-Этилтолуол
- 8) 1,2-Диметилбензол
- 9) Кумол
- 10) *трет*-Бутилбензол
- 11) *n*-Изопропилтолуол
- 12) *o*-Трет.бутилтолуол
- 13) Мезитилен (1,3,5 - триметилбензол)
- 14) 1,4-Диметилбензол
- 15) Изопропилбензол

Задание 2.

Напишите схемы реакций алкилирования пропиленом в присутствии ортофосфорной кислоты с указанием образования электрофильных частиц, промежуточные π - и σ - комплексы, направление действия индукционного и мезомерного эффекта (если они имеют место) в молекулах исходных веществ:

- 1) Тoluола
- 2) Этилбензола
- 3) Нитробензола
- 4) Анилина
- 5) Бензойной кислоты
- 6) Изопропилбензола
- 7) Этилбензола
- 8) 1,3-Динитробензола
- 9) Аминобензола
- 10) Салициловой кислоты
- 11) Пропилбензола
- 12) 1,3 -Диметилбензола
- 13) Кумола
- 14) Трет.бутил-бензола
- 15) Бензойной кислоты

Задание 3.

Получите указанный эфир с наибольшим выходом по реакции Вильямсона:

- 1) 1-этоксипропан
- 2) 2-метоксипропан
- 3) этилизопропиловый эфир
- 4) 1-этоксипентан
- 5) 2-метоксибутан
- 6) этилтретбутиловый эфир
- 7) метилбутиловый эфир
- 8) 3-этоксигексан
- 9) 2-метоксипентан
- 10) метил-втор-бутиловый эфир
- 11) этилизопропиловый эфир
- 12) 1-этоксипентан
- 13) 2-метоксибутан
- 14) этилтретбутиловый эфир
- 15) 2-метокси пентан

Задание 4.

Напишите реакцию дегидратации в присутствии H_3PO_4 с указанием промежуточных стадий реакций для:

- 1) бутанола-2
- 2) 3-метилпентанола
- 3) 2-метилбутанола-2
- 4) 2,2-диметилпропанола
- 5) 3-метилпентанола-2
- 6) 2-метилбутанола-1
- 7) 4-метилпентанола-2
- 8) пропанола-1
- 9) пентанола-2
- 10) 3-метилбутанола
- 11) бутанола-2
- 12) 2-метилбутанола-2
- 13) 2-метилпентанола-2
- 14) 3,3-диметилбутанола
- 15) 2,3-диметилбутанола

Задание 5.

Напишите все стадии реакции гидролиза галогенпроизводного в водном растворе, укажите условия. Как будет меняться направление реакции с увеличением основности реагента?

- 1) 2-Хлор-3,3-диметилбутана
- 2) Хлористого аллила
- 3) Бромистого пропила
- 4) 1-Хлор-1-фенилпропана
- 5) 2-Иод-1-фенилпропана
- 5) 2-метил-2-хлорпентана
- 6) Хлористого бутила
- 7) Хлористого втор-бутила
- 8) Бромистого бензила
- 9) 2-Иодпентана
- 10) 2-Бром-2-метилбутана
- 11) Хлористого пропила
- 12) Бромистого изобутила

- 13) 3-бром-3-метилпентан
- 14) 1-Хлор-3,3-диметилбутана
- 15) 2-Йод-1-фенилпропана

Задание 6.

Расположите предложенные галогенпроизводные в порядке увеличения их реакционной способности в реакциях щелочного гидролиза.

- 1) 2-Хлор-2-метилбутан, 1-хлорпентан, 1-йодпентан, 2-йод-2-метилпентан;
- 2) 2-Йодбутан, 1-йодбутен-2, йодистый винил, 1-йодпропан;
- 3) 2-Метил-3-хлорбутан, 1-хлорбутан, 2-метил-2-хлорбутан, 1-хлорбутен-1;
- 4) Хлористый пропилен, хлористый аллил, хлорбензол, хлористый втор-бутил;
- 5) 2-Бромбутан, йодистый втор-бутил, 2-фторбутан, хлористый втор-бутил
- 6) Бромистый трет-бутил, 2-бром-2,3-диметилбутан, 2-бром-2-метилбутан;
- 7) 2-йодбутан, 2-фторбутан, 2-бромбутан
- 8) Хлористый пропилен, хлористый изопропил, 2-метил-3-хлорбутан;
- 9) 2-Бром-4-метилпентан, 2-бром-3-метилпентан, 3-бром-2,2-диметилбутан;
- 10) Хлористый неопентил, хлористый изопентил, хлористый изопропил
- 11) Хлористый пропилен, хлористый аллил, хлорбензол, хлористый втор-бутил;
- 12) 2-Хлор-2-метилбутан, 1-хлорпентан, 1-йодпентан, 2-йод-2-метилпентан;
- 13) 2-Йодбутан, 1-йодбутен-2, йодистый винил, 1-йодпропан;
- 14) 2-Метил-3-хлорбутан, 1-хлорбутан, 2-метил-2-хлорбутан, 1-хлорбутен-1
- 15) 2-йодбутан, 2-фторбутан, 2-бромбутан

Раздел 4. Основные процессы органического синтеза: сульфирование, нитрование

Составить уравнение реакции, привести полное решение задачи.

1. Установка для нитрования пропана выпускает 300 кг/ч нитропропана (основной продукт). В качестве побочных продуктов получают 18 % нитрометилена и 7 % нитроэтана (от общего состава конечного продукта). Подача в реактор азотной кислоты (65 %-ной) 640 кг/ч. Определить степень использования азотной кислоты и селективность процесса по основному продукту.

2. Установка для нитрования пропана имеет производительность 450 кг нитропропана в час. Исходные продукты пропан и азотная кислота (мольное соотношение 4:1, выход нитропропана 50 % в расчете на азотную кислоту). Сколько расходуется в час 70 %-ной азотной кислоты?

3. В реактор для нитрования пропана подают 700 кг/ч азотной кислоты (70 %-ной), мольное соотношение пропана и кислоты 6:1. Выход нитропропана в расчете на азотную кислоту составляет 50 %. Требуется определить производительность реактора по нитропропану в час, в смену (8 час), сутки (2 смены), в год (245 рабочих дней).

4. При нитровании пропана расходуется 700 кг/ч 70 %-ной азотной кислоты, мольное соотношение пропана к кислоте 5:1, выход нитропропана 50 % в расчете на исходную кислоту. Определить производительность реактора по нитропропану.

5. Установка для нитрования пропана выпускает 300 кг/ч нитропропана (основной продукт). В качестве побочных продуктов получают 18 % нитрометилена и 7 % нитроэтана (от общего состава конечного продукта). Подача в реактор азотной кислоты (65 %-ной) 640 кг/ч. Определить степень использования азотной кислоты и селективность процесса по основному продукту.

6. В трубчатый реактор газофазного нитрования пропана подают в час 1700 кг азотной кислоты, массовая доля HNO_3 в которой равна 65 %, и пропан в мольном соотношении к кислоте 5:1. Процесс длится 1,5 с при 450 °С и 0,7 МПа. Определить объем реактора. Коэффициент увеличения объема газов 1,7.

7. Производительность установки нитрования бензола равна 5000 кг нитробензола в час. Выход нитробензола 97 % в расчете на исходный бензол; нитрующую смесь подают из расчета 4,5 кг смеси на 1 кг бензола; время пребывания смеси в реакторе 12 мин. Определить вместимость реактора, если коэффициент его заполнения равен 0,8. Плотность бензола 880 кг/м³, плотность нитрующей смеси 1600 кг/м³.

8. Газофазное нитрование пропана осуществляют парами азотной кислоты (мольное соотношение парафина и кислоты 10 : 1) при 350...500 °С и 0,1...1,5 МПа. Выход нитропарафинов составляет 70 % в расчете на азотную кислоту. Определить производительность установки по нитропропану и количество парафина необходимого для проведения процесса, если в аппарат подают 1500 кг азотной кислоты, массовая доля HNO₃ в которой равна 75 %.

9. Производительность установки нитрования пропана составляет 800 кг нитропропана в час. Мольное соотношение пропана и азотной кислоты равно 5:1, выход нитропропана 52 % в расчете на исходную кислоту. Определить массовый расход разбавленной азотной кислоты, массовая доля HNO₃ в которой равна 70 %, и объемный расход пропана.

10. Сульфирование нафталина ведут при 150...160 °С 800 кг серной кислоты ($d = 1,831$). В цехе имеется серная кислота с $d = 1,814$. Сколько потребуется кислоты $d = 1,814$ для сульфирования 670 кг нафталина? Какое количество серной кислоты в пересчете на 100 % перерасходовано по сравнению с сульфированием серной кислотой с $d = 1,831$?

11. Сульфирование нафталина в 2-сульфокислоту ведут 96 %-ной серной кислотой, которую берут с 10 %-ным избытком против теоретического количества, при 160 °С в течение 3 часов. В сульфомассе содержится около 4 % 1-нафталинсульфокислоты и около 9 % не вступившего в реакцию нафталина. Рассчитать материальный баланс сульфуратора в производстве 2-сульфокислоты (1 т).

12. Рассчитать расход сырья при сульфатировании алкилбензола. Производительность установки сульфирования – 2779 кг/ч 100 %-ного алкилбензолсульфоната натрия (АБСН). Молекулярные массы: алкилбензолсульфоната натрия – 342, алкилбензола (АБ) – 240, алкилбензолсульфокислоты (АБСК) – 320. Содержание несulfированных соединений в АБ – 2 % (масс); глубина сульфирования – 98 %; содержание в газовой смеси триоксида серы – 4,4 % (об.); диоксида серы – 0,1 % (об.); концентрация товарного гидроксида натрия – 42 % (масс). 17 кг/т триоксида серы растворяется в АБСК, 2,9 кг/т триоксида серы уходит с отходящими газами.

13. Найти расход сырья при сульфатировании первичных синтетических жирных спиртов (СЖС). Производительность установки по получению алкилсульфатов – 500 кг/ч 100 %-ного основного вещества; молекулярная масса алкилсульфата натрия – 317, первичных жирных спиртов – 215, алкилсульфоэфира – 295; содержание несulfированных соединений по отношению к основному веществу – 5 % (масс); глубина сульфатирования – 98 %; содержание триоксида серы в газовой смеси – 4,4 % (об.); содержание диоксида серы в газовой смеси – 0,1 % (об.); концентрация товарного гидроксида натрия – 42 % (масс.).

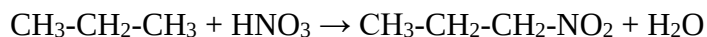
14. Состав моющего порошка [в % (масс.)]: алкилбензолсульфоната натрия – 20,0; неионогенных ПАВ – 2,0; натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) – 0,9; триполифосфата натрия – 40,0; сульфата натрия – 25,7; жидкого стекла – 1,0; отбеливателя оптического – 0,2; отдушки парфюмерной – 0,2; воды – 10,0. Состав исходного сырья [в % (масс.)]: алкилбензолсульфоната – 45,0; несulfированных соединений – 1,0; сульфата, сульфита и хлорида натрия – 10,0; воды – 44. Состав исходной КМЦ [в % (масс.)]: основного вещества в сухом продукте – 42,0; воды – 13,5. Свойства исходных веществ: массовая доля сухих веществ в жидком стекле – 0,394; влажность сульфата натрия – 0,3 % (масс). Потери сырья в производстве принимаем равными 2 % (масс). Определить расход сырья при приготовлении 1 т композиции универсального СМС.

15. Рассчитать расход щелочи на нейтрализацию алкилбензолсульфокислоты (АБСК) и омыление первичных синтетических жирных кислот (СЖК). Производительность установки по порошку СМС типа "Лотос" – 17 т/ч. В составе порошка в качестве ПАВ содержится только АБСН в количестве 12 % (масс.) 100 %-ного вещества. На установке нейтрализации необходимо получать 100 %-ный АБСН или 40 %-ного раствора АБСН. Молекулярные массы: АБСК – 320, АБСН – 342, СЖК – 274, мыла СЖК – 296.

Примеры решения задач.

Пример 1. Производительность установки нитрования пропана составляет 600 кг нитропропана в час. Мольное соотношение пропана и азотной кислоты равно 5:1, выход нитропропана 48 % в расчете на исходную кислоту. Определить массовый расход разбавленной азотной кислоты, массовая доля HNO_3 в которой равна 70 %, и объемный расход пропана.

Решение:



пропан азотная кислота нитропропан вода

Условия: 450 °С, 0,7 МПа.

Расход азотной кислоты:

$$m_{\text{HNO}_3} = \frac{600 \cdot 63}{89 \cdot 0,48} = 884,8 \text{ кг/ч.}$$

Расход разбавленной азотной кислоты:

$$m_{\text{р-р HNO}_3} = \frac{884,8}{0,70} = 1264,0 \text{ кг/ч.}$$

Объемный расход пропана:

$$V_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3} = \frac{884,8 \cdot 5 \cdot 22,4}{63} = 1573,0 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

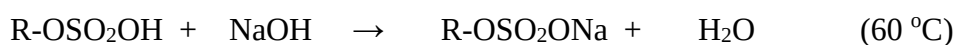
Пример 2. Найти расход сырья при сульфатировании первичных синтетических жирных спиртов (СЖС). Производительность установки по получению алкилсульфатов – 2649 кг/ч 100 %-ного основного вещества; молекулярная масса алкилсульфата натрия – 317, первичных жирных спиртов – 215, алкилсульфозэфира – 295; содержание несulfированных соединений по отношению к основному веществу – 5 % (масс); глубина сульфатирования – 95 %; содержание триоксида серы в газовой смеси – 4,4 % (об.); содержание диоксида серы в газовой смеси – 0,1 % (об.); концентрация товарного гидроксида натрия – 42 % (масс.). 1,8 кг/т триоксида серы растворяется в моноалкилсульфозэфире, 3,02 кг/т триоксида серы уходит с отработанными газами на очистку.

Решение:

Технологический процесс основан на реакции



СЖС Оксид серы (VI) Алкилсульфозэфир



Гидроксид натрия Алкилсульфат натрия Вода

Масса алкилсульфозэфира:

$$m_{\text{АБСК}} = \frac{2649,0 \cdot 295}{317} = 2465,2 \text{ кг.}$$

Масса прореагировавшего триоксида серы:

$$m_{\text{SO}_3 (\text{р})} = \frac{2465,2 \cdot 80}{295} = 668,5 \text{ кг.}$$

Масса триоксида серы:

$$m_{\text{SO}_3} = 668,5 + 1,8 \cdot 2,4652 + 3,02 \cdot 2,4652 = 680,4 \text{ кг.}$$

Объем газовой смеси:

$$V_{\text{см}} = \frac{m_{\text{SO}_3}}{M_{\text{SO}_3} \cdot 0,044} \cdot V_m = \frac{680,4}{80 \cdot 0,044} \cdot 22,4 = 4329,8 \text{ м}^3.$$

Масса товарного гидроксида натрия:

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{2465,2 \cdot 40}{295 \cdot 0,42} = 795,9 \text{ кг.}$$

Масса технического СЖС:

$$m_{\text{СЖС}} = \frac{2465,2 \cdot 215}{295 \cdot 0,95 \cdot 0,95} = 1990,8 \text{ кг.}$$

Раздел 5. Основные процессы органического синтеза: окисление, галогенирование

Рассчитать материальный баланс хлоратора в производстве хлорбензола (1 т), если состав жидких продуктов (в массовых долях) следующий: бензола – А, хлорбензола – Б, дихлорбензола – В, трихлорбензола – Г. Массовая доля бензола в техническом бензоле – 0,97, массовая доля хлора в техническом хлоре – 0,99. Величины А, Б, В, Г приведены в таблице для разных вариантов.

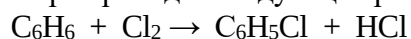
А	Б	В	Г
0,80	0,19	0,006	0,004
0,81	0,18	0,005	0,005
0,82	0,17	0,004	0,006
0,83	0,16	0,003	0,007
0,78	0,21	0,007	0,003
0,77	0,22	0,008	0,002
0,76	0,23	0,009	0,001
0,80	0,19	0,005	0,005
0,81	0,18	0,007	0,003
0,82	0,17	0,008	0,002
0,83	0,16	0,009	0,001
0,78	0,21	0,006	0,004
0,77	0,22	0,005	0,005
0,76	0,23	0,004	0,006
		0,003	0,007

Пример решения задачи на расчет материального баланса.

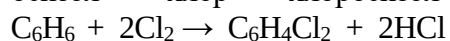
Рассчитать материальный баланс хлоратора в производстве хлорбензола (1,5 т), если состав жидких продуктов (в массовых долях) следующий: бензола – 0,79, хлорбензола – 0,20, дихлорбензола – 0,007, трихлорбензола – 0,003. Массовая доля C_6H_6 в техническом бензоле – 0,972, массовая доля Cl_2 в техническом хлоре – 0,984.

Решение:

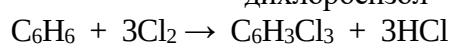
В хлораторе проходят следующие реакции в присутствии FeCl_3 при температуре 80 °С



бензол хлор хлорбензол хлороводород



дихлорбензол



трихлорбензол

Масса жидких продуктов:

$$m_{\text{ж.п.}} = \frac{m_{\text{ХБ}}}{0,20} = \frac{1500}{0,2} = 7500 \text{ кг/ч.}$$

Масса бензола в составе жидких продуктов:

$$m_{б(ж.п.)} = m_{ж.п.} \cdot 0,79 = 7500 \cdot 0,79 = 5925 \text{ кг/ч.}$$

Остальные массы конечных веществ в жидких продуктах находим аналогично.

Масса бензола, пошедшего на реакции:

$$m_{б(р)} = \frac{1500 \cdot 78}{112,5} + \frac{52,5 \cdot 78}{147} + \frac{22,5 \cdot 78}{181,5} = 1077,5 \text{ кг/ч.}$$

Масса бензола в составе технического бензола:

$$m_{б} = m_{б(р)} + m_{б(ж.п.)} = 1077,5 + 5925 = 7002,5 \text{ кг/ч.}$$

Масса технического бензола:

$$m_{т.б.} = \frac{m_{б}}{0,972} = \frac{7002,5}{0,972} = 7204,2 \text{ кг/ч.}$$

Масса примесей в техническом бензоле:

$$m_{п.т.б.} = m_{т.б.} \cdot 0,028 = 7204,2 \cdot 0,028 = 201,7 \text{ кг/ч.}$$

Масса хлора, пошедшего на реакции:

$$m_{х(р)} = \frac{1500 \cdot 71}{112,5} + \frac{52,5 \cdot 71 \cdot 2}{147} + \frac{22,5 \cdot 71 \cdot 3}{181,5} = 1023,8 \text{ кг/ч.}$$

Масса технического хлора:

$$m_{т.х.} = \frac{m_{х(р)}}{0,984} = \frac{1023,8}{0,984} = 1040,4 \text{ кг/ч.}$$

Масса примесей в техническом хлоре:

$$m_{п.т.х.} = m_{т.х.} \cdot 0,016 = 1040,4 \cdot 0,016 = 16,6 \text{ кг/ч.}$$

Масса примесей:

$$m_{п.} = m_{п.т.х.} + m_{п.т.б.} = 16,6 + 201,7 = 218,3 \text{ кг/ч.}$$

Масса хлористого водорода:

$$m_{хв} = \frac{1500 \cdot 36,5}{112,5} + \frac{52,5 \cdot 36,5 \cdot 2}{147} + \frac{22,5 \cdot 36,5 \cdot 3}{181,5} = 526,3 \text{ кг/ч.}$$

Таблица - Материальный баланс хлоратора

Приход		Расход	
Исходные вещества	Масса, кг/ч	Конечные вещества	Масса, кг/ч
1) Технический бензол в том числе:	7204,2	1) Жидкие продукты в том числе:	7500
Бензол	7002,5	Бензол	5925,0
Примеси	201,7	Хлорбензол	1500,0
2) Технический хлор в т.ч.	1040,4	Дихлорбензол	52,5
Хлор	1023,8	Трихлорбензол	22,5
Примеси	16,6	2) Хлористый водород	526,3
		3) Примеси	218,3
Итого	8244,6	Итого	8244,6

Вопросы по курсу Химическая технология органических и неорганических веществ.
Часть 1.

- 1 Источники сырья для производства органических веществ. Состав нефти и природного газа.
- 2 Основные свойства нефтепродуктов, требования к исходному сырью
- 3 Важнейшие продукты основного органического синтеза. Мономеры. Пластификаторы. Синтетические моющие средства. Синтетические топлива и смазочные масла. Растворители. Пестициды.
- 4 Перспективные направления развития технологий органического и нефтехимического синтеза.
- 5 Мероприятия по охране труда и окружающей среды в химической технологии органических веществ. Принципы «Зеленой химии».
- 6 Основные группы сырья для промышленности органического синтеза. Общая характеристика способов получения каждой группы. Требования к исходному сырью каждой группы
- 7 Промышленные способы получения парафинов (C_nH_{2n+2}).
- 8 Промышленные способы получения олефинов (C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8).
- 9 Производство этилена и пропилена пиролизом углеводородов
- 10 Промышленные способы получения ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы, нафталин).
- 11 Промышленные способы получения ацетилена
- 12 Промышленные способы получения оксида углерода и синтез-газа (смесь CO и H_2)
- 13 Процессы гидролиза, гидратации, дегидратации, этерификации и амидирования. Кислотно-основный катализ. Влияние катализатора на кинетические параметры реакций.
- 14 Реакции гидратации. Синтез спиртов из олефинов. Сернокислотная и прямая гидратация олефинов. Характеристика производства этанола, требования к исходному сырью.
- 15 Дегидратация мономолекулярная, бимолекулярная.
- 16 Гидролиз хлорорганических соединений. Получение окисей алкенов (эпоксидов) реакцией элиминирования.
- 17 Производство спиртов и фенолов в процессе щелочного гидролиза (технология процесса).
- 18 Этерификация (получение сложных эфиров).
- 19 Ацилирование спиртов и фенолов с использованием различных ацилирующих агентов. Гидролиз сложных эфиров и реакции ацильного переноса.
- 20 Реакции фосфорилирования. Реакции амидирования. Характеристика процессов дегидратации амидов и гидратации нитрилов. Гидролиз амидов.
- 21 Классификация процессов алкилирования. Алкилирующие агенты и катализаторы.
- 22 Алкилирование изобутана бутиленами.
- 23 Технология алкилирования ароматических соединений. Технологическая схема производства этил- и изопропилбензола.

- 24 Характеристика процессов сульфирования на примерах сульфирования ароматических соединений. Примеры использования ароматических сульфокислот.
- 25 Нитрование ароматических соединений. Нитрование парафинов. Технология процесса нитрования. Технологическая схема нитрования пропана.
- 26 Синтез нитроэфиров. Применение нитроэфиров целлюлозы.
- 27 Процессы окисления, окислительные реагенты. Радикально-цепное окисление. Ку-мольный способ получения фенола и ацетона.
- 28 Восстановление (гидрирование). Гидрирование по $C=C$ и $C\equiv C$ связям. Катализ, условия реакций.
- 29 Процессы галогенирования. Механизм и процесс радикально-цепного хлорирования. Хлорирование предельных углеводородов. Хлорирование непредельных углеводородов (олефинов).
- 30 Технология жидкофазного хлорирования.
- 31 Технология газофазного хлорирования.
- 32 Особенности ионно-каталитического галогенирования. Характеристика гидрогалогенирования по $C=C$ связи. Промышленно важные соединения, получаемые галогенированием.
- 33 Технология производства винилхлорида из ацетилена.
- 34 Технология синтеза винилхлорида из этилена.
- 35 Синтезы на основе α -оксидов, технология, характеристика получаемых продуктов. Характеристика неионогенных поверхностно-активных веществ.
- 36 Технологическая схема производства гликолей
- 37 Сульфатирование спиртов и олефинов. Технологические процессы производства ПАВ типа алкилсульфатов по реакции сульфатирования.
- Технологическая схема производства СМС на основе алкилсульфатов.

Задания для самопроверки по курсу «Химическая технология органических и неорганических веществ. Часть 1.

Задания с множественным выбором ответов

№ во- проса	Формулировка вопроса	Варианты ответов	Отметка о правиль- ном ответе
1	К продукции тонкого органиче- ского синтеза относят:	а) ацетальдегид	
		б) уксусную кислоту	
		в) красители	правильный
2	Что из перечисленного не входит в состав природного газа:	а) метан	
		б) октан	правильный
		в) гелий	
3	При пиролизе алканов отсутствует стадия:	а) образования радикалов	
		б) образования ароматиче- ских углеводородов	
		в) выделения кислорода	правильный
4	Закалочное масло в химической технологии служит для:	а) смазки деталей оборудо- вания	
		б) предохранения от ржав- чины	
		в) охлаждения продуктов синтеза	правильный
5	Основной промышленный метод получения ацетилена это:	а) пиролиз метана	правильный
		б) дегидрирование этилена	
		в) механическое выделение из каменного угля	
6	Для очистки синтез-газа от CO ₂ ис- пользуют:	а) этаноламин	правильный
		б) алюмосиликаты	
		в) не очищают, т.к. CO ₂ ос- новной компонент синтез- газа	
7	Для нитрования бензола исполь- зуют:	а) смесь азотной кислоты и уксусного ангидрида	
		б) азотную кислоту высокой концентрации	
		в) смесь серной и азотной кислот	правильный
8	Процессы окисления в крупнотон- нажных процессах промышленно- сти ведут с применением в каче- стве окислителя:	а) перманганата калия	
		б) кислорода воздуха	правильный
		в) озона	
9	Реакции алкилирования пропиленом требуют катализа:	а) хлоридом алюминия	
		б) ортофосфорной кислоты	правильный
		в) протекают без катализа- тора	
10	По реакции гидролиза в промыш- ленности получают:	а) мыла и моющие средства	правильный
		б) галогенпроизводные	
		в) сложные эфиры	

Задания на установление соответствия

№ во-проса	Формулировка вопроса	Варианты ответов	Правильный ответ
1	Соотнесите тепловой эффект и технологический прием для смещения равновесия реакции	а) экзотермический эффект	Повысить давление в реакторе
		б) эндотермический эффект	Охладить реакционную массу
		в) увеличение объема газообразных продуктов	Нагреть реакционную массу
2	Выберите метод/устройство для осуществления технологического приема	а) очистка от побочного продукта - углевода	компримирование
		б) повышение давления подаваемого газа	электрофильтр
		в) отделение легкокипящего продукта	ректификация
3	По какому механизму проходит процесс	а) термический пиролиз углеводородов	Нуклеофильный
		б) алкилирование производных бензола	Электрофильный
		в) щелочной гидролиз галогенпроизводных	радикальный

Задания открытого типа

№	Формулировка вопроса	Правильный ответ
1	При каких условиях осуществляется пиролиз углеводородного сырья	В промышленных условиях пиролиз углеводородов осуществляют при температурах от 800—900 °С и при давлениях, близких к атмосферному
2	Какое углеводородное сырье используют для пиролиза?	Этан, сжиженные газы (пропан, бутан), прямой бензин.
3	Какие продукты получают в промышленных масштабах методом пиролиза углеводородного сырья?	Процесс термического пиролиза углеводородного сырья (нефти и её фракций) — основной способ получения низкомолекулярных ненасыщенных углеводородов — олефинов (алкенов) — этилена и пропилена. Наряду с производством этилена и пропилена, получают дивинил, а также ароматические продукты ряда бензола.
4	Перечислите вещества, входящие в состав природного газа	Большую часть составляет метан (CH ₄), присутствуют также этан (C ₂ H ₆), пропан (C ₃ H ₈), бутан (C ₄ H ₁₀) и некоторые углеводородные примеси (азот, гелий).
5	Назовите вещества, входящие в состав природной нефти	Основную часть нефти составляют углеводороды: парафины, нафтены и ароматические углеводороды. Кроме этого в нефти присутствует сера и более редкие примеси, в том числе негорючие, формирующие так называемую зольную составляющую.

6	Объясните термин «закалочное масло». Для чего оно применяется в химической технологии?	«Закалочное масло» - жидкость с высокой охлаждающей способностью, используемая для охлаждения продуктов синтеза.
7	Каков механизм термического пиролиза углеводородов	Пиролиз углеводородов (в отсутствие катализаторов) проходит при высокой температуре и носит радикальный характер.
8	Почему этаноламины являются эффективным средством для улавливания углекислого газа и очистки от него?	Этаноламины являются органическими основаниями и взаимодействуют с углекислым газом, который имеет кислый характер с образованием солей. Абсорбционная очистка газа аминами основана на том, что при взаимодействии с кислыми компонентами газа амины образуют химические соединения, легко распадающиеся на исходные компоненты при повышении температуры и снижении давления.
9	Почему для нитрования бензола используют не азотную кислоту, а смесь азотной и серной кислот (нитрующую смесь)?	Серная кислота необходима для образования активного электрофильного реагента - катиона нитрония. Серная кислота также удерживает выделяющуюся при реакции воду.
10	Перечислите окислители, используемые в реакциях окисления в лабораторных и промышленных условиях	Кислород воздуха, озон, перекись водорода, перманганат калия, бихромат натрия и др.
11	Каков механизм реакций алкилирования пропиленом в процессах получения высокооктанового топлива?	Механизм электрофильный и требует катализа (например, ортофосфорной кислотой)
12	Назовите процессы, используемые для получения синтетических моющих средств	Сульфирование и сульфатирование алканов и ароматических веществ, а также гидролиз жиров и масел.
13	При каких условиях возможно полное разделение двух жидкостей методом перегонки? Какова должна быть разница температур кипения веществ?	Разделение возможно для веществ с разницей в температуре кипения не менее 40 оС
14	Для чего в химической технологии используют прием экстрагирования (экстракции)?	Процесс разделения веществ основан на различии в растворимости, используют для отделения вещества, растворимых в том или ином растворителе, когда второе вещество в нем не растворимо
19	Какие приемы используют для смещения равновесия процессов химической технологии?	Положение химического равновесия зависит от следующих параметров реакции: температуры, давления и концентрации. Влияние, которое оказывают эти факторы на химическую реакцию, подчиняется закономерности, которая была высказана в общем виде Ле Шателье: если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий равновесия (температура, давление, концентрация), то в системе усиливаются процессы, направленные в сторону противодействия изменениям.

21	Для получения какого продукта используется конверсия метана с водяным паром?	Паровая конверсия — получение чистого водорода из лёгких углеводородов (например, метана, пропан-бутановой фракции) путём парового риформинга (каталитической конверсии углеводородов в присутствии водяного пара). Реформирование газового пара является самым популярным и самым дешёвым способом производства водорода.
25	Охарактеризуйте процесс гидролиза сложных эфиров	Процесс гидролиза сложных эфиров - это воздействие воды с распадом эфира на исходную кислоту и спирт. Реакция обратима, катализируется кислотами и основаниями.
26	Какие продукты образуются при моно- и бимолекулярной дегидратации спиртов?	При мономолекулярной дегидратации из спирта образуется алкен и вода, при бимолекулярной – из двух молекул спирта образуются простой эфир и вода.
27	Назовите 5 основных групп сырья для органического синтеза	Предельные углеводороды; олефины (этилен и др.); ацетилен. ароматические углеводороды; синтез-газ.
28	Какие реагенты используют для процессов алкилирования в промышленных процессах?	Для алкилирования (введения алкильного радикала в органическое соединение) могут быть использованы галогенпроизводные, олефины, спирты.
29	Какие реагенты используют для процессов ацилирования в промышленных процессах?	Для ацилирования (введения ацильного радикала в органическое соединение) могут быть использованы карбоновые кислоты, их галогенангидриды и ангидриды.
30	Что такое «Зеленая химия»?	«Зеленая химия» – это создание процессов и технологических систем, которые не оказывают вредного воздействия на окружающую среду и человека.

Лабораторная работа 1. Основные свойства нефти.

Опыт 1. Определение плотности нефти и нефтепродуктов (ρ_4^{20})

Плотность измеряется массой тела в единице объема и выражается в г/см³. При измерении плотности нефти и нефтепродуктов обычно определяют относительную плотность, равную отношению массы образца при температуре 20°C к массе того же объема воды при температуре 4°C. Так как масса 1 см³ при 4°C равна 1 г, то плотность, выраженная в г/см³, численно равна относительной плотности (ρ_4^{20}).

Ход работы

Ареометр представляет собой стеклянный цилиндрический сосуд, снабженный снизу балластом в виде мелких металлических шариков (рисунок 1). По показаниям ареометра непосредственно определяют относительную плотность (ρ_4^{20}).



Рисунок 1 – Ареометр для измерения плотности жидкостей

Нефтепродукт заливают в стеклянный стакан или широкий цилиндр и осторожно погружают в него ареометр. Производят отсчет показаний ареометра по верхнему краю мениска. Замеряют температуру испытуемого продукта; в случае если она отличается от 20 °C, то относительную плотность ρ_4^{20} рассчитывают с применением формулы:

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - \alpha(t - 20),$$

где: α – средняя температурная поправка плотности (определяется по таблице 1).

Таблица 1- Средние температурные поправки плотности нефтепродуктов

Плотность при 20oC	Температурная поправка на 1oC	Плотность при 20oC	Температурная поправка на 1oC
0,650-0,659	0,000962	0,8300-0,8399	0,000725
0,660-0,669	0,000949	0,8400-0,8499	0,000712
0,670-0,679	0,000936	0,8500-0,8599	0,000699

0,680-0,689	0,000925	0,8600-0,8699	0,000686
0,6900-0,6999	0,000910	0,8700-0,8799	0,000673
0,7000-0,7099	0,000897	0,8800-0,8899	0,000660
0,7100-0,7199	0,000884	0,8900-0,8999	0,000647
0,7200-0,7299	0,000870	0,9000-0,9099	0,000633
0,7300-0,7399	0,000857	0,9100-0,9199	0,000620
0,7400-0,7499	0,000844	0,9200-0,9299	0,000607
0,7500-0,7599	0,000831	0,9300-0,9399	0,000594
0,7600-0,7699	0,000818	0,9400-0,9499	0,000581
0,7700-0,7799	0,000805	0,9500-0,9599	0,000567
0,7800-0,7899	0,000792	0,9600-0,9699	0,000554
0,7900-0,7999	0,000778	0,9700-0,9799	0,000541
0,8000-0,8099	0,000765	0,9800-0,9899	0,000528
0,8100-0,8199	0,000752	0,9900-1,000	0,000515
0,8200-0,8299	0,000738		

Записывают результат измерений _____

Опыт 2. Определение кинематической вязкости нефтепродукта

Сущность метода определения кинематической вязкости заключается в измерении времени истечения определённого объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести. Капиллярный вискозиметр (рисунок) подбирается такого диаметра, чтобы время истечения жидкости составляло от 200 с.

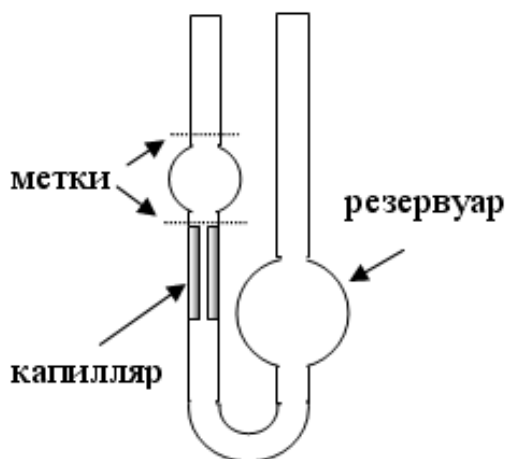


Рисунок 2 – Вискозиметр капиллярный

Вискозиметр заполняют нефтепродуктом до метки M_2 и устанавливают в термостат. Через 15-20 минут в колено резиновой грушей засасывают нефтепродукт. По секундомеру определяют время перемещения мениска нефтепродукта от метки M_1 до M_2 . Выполняют не менее трех измерений, вычисляют среднее арифметическое времени истечения; кинематическую вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$, вычисляют как среднее арифметическое по формуле:

$$\nu = C\tau$$

где: С - постоянная вискозиметра, мм²/с.

Лабораторная работа 2. Определение кислотного числа нефтепродукта

Кислотное число служит показателем содержания в нефтепродуктах соединений кислотного характера (нафтеновых кислот, жирных и ароматических кислоты). Кислотное число определяется как количество мг КОН, необходимое для нейтрализации 1 г анализируемого нефтепродукта.

Опыт 1. Метод титрования

Точную навеску исследуемого нефтепродукта (0,3-0,5 г) растворяют в 25 мл спирто-бензольной смеси в конической колбе Эрленмейера и титруют из бюретки 0,1 н раствором КОН в присутствии фенолфталеина до появления малинового окрашивания. Отмечают количество мл КОН, пошедшее на титрование.

Кислотное число рассчитывают по формуле:

$$\text{К. ч.} = \frac{5,6 * V * K}{A}$$

где 5,6 – количество мг КОН в 1мл 0,1н раствора КОН;

A – вес навески исследуемого образца, г;

V – количество мл 0,1н раствора КОН, пошедших на титрование (нейтрализацию) взятой навески вещества;

K – поправка к титру раствора КОН.

Зная кислотное число, можно определить среднюю молекулярную массу карбоновой кислоты, содержащейся в нефтепродукте. Поскольку на нейтрализацию каждой молекулы кислоты должна быть затрачена одна молекула КОН, кислотное число может быть выражено формулой:

$$\text{К. ч.} = \frac{5,6 * 1000}{\text{мол. масса}}$$

Молекулярная масса карбоновой кислоты в нефтепродукте вычисляется как:

$$\text{Мол. масса} = \frac{5,6 * 1000}{\text{К.ч.}}$$

Результаты записывают в виде таблицы:

Навеска нефтепродукта: Навеска 1: Навеска 2: Определение объема 0,1н раствора КОН, пошедшего на титрование каждой навески. опыт 1: опыт 2: Расчет кислотного числа и средней молекулярной массы исследуемого продукта:	
--	--

Опыт 2. Потенциометрический метод

Навеску образца нефтепродукта титруют 0,1 N раствором КОН, но без индикатора. Определение необходимого для нейтрализации объема КОН проводится по изменению величины рН среды титруемого раствора. Для определения строится кривая титрования, которая представляет собой график зависимости величины рН от объема добавленного титранта (КОН). На оси абсцисс откладывают объем (в мл) КОН, а на оси ординат – значение рН среды. На кривой титрования наблюдается зона резкого изменения величины рН, называемая скачком титрования. В середине скачка титрования находится так называемая точка эквивалентности. Ее проекция на ось абсцисс соответствует объему раствора КОН, необходимого для нейтрализации навески.

Ионометр предварительно прогревают в течение не менее 20 мин¹.

Взвешивают стаканчик с 25-30 мл спирто-бензольной смеси, добавляют 4-5 капель нефтепродукта и снова взвешивают.



Рисунок - Установка по определению рН среды: 1 – ионометр И-135; 2 – электроды, 3 – стакан, 4 – магнитная мешалка.

Стакан с раствором нефтепродукта поставить на мешалку, опустить в него магнитную мешалку и электроды на глубину 2-3 см. Установить бюретку с раствором КОН в отверстие крышки стакана. При включенной мешалке из бюретки в стакан добавлять по 0,2 мл раствора КОН, каждый раз измеряя рН среды.

Данные записывают в таблицу:

Объем КОН, мл	рН	Объем КОН, мл	рН

Сначала происходит незначительное постепенное увеличение рН, затем резкое увеличение, и потом снова незначительное. После этого титрование заканчивают.

¹ При работе с ионометром строго соблюдать инструкцию.

Строят зависимость рН среды от объема КОН, на ней находя точку эквивалентности и соответствующий ей объем раствора КОН, пошедший на нейтрализацию навески.

Рассчитывают кислотное число по формуле:

$$K.ч. = 5,6 \cdot B \cdot K / m,$$

где 5,6 – количество мг КОН в 1 мл 0,1 N раствора,

m – масса взятой навески (г),

B – количество мл 0,1 N раствора КОН пошедшие на титрование,

K – поправка к титру раствора КОН.

Кислотное число _____

Лабораторная работа 3. Определение олефинов в нефтепродукте методом йодных чисел

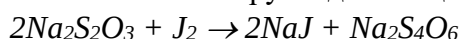
Методы йодных и бромных чисел основаны на реакции присоединения галогенов по двойной связи олефинов. Йодным (бромным) числом называется количество граммов йода (брома), присоединяющегося при определенных условиях к 100 г исследуемого нефтепродукта. Для определения бромного числа по методу Кауфмана необходим метиловый спирт (яд), поэтому в лаборатории используется метод определения йодного числа (метод Маргошеса). Присоединение галогенов по двойной связи происходит при комнатной температуре. Чтобы избежать побочной реакции замещения водорода в молекуле олефина на галоген ее проводят при низких температурах и в отсутствие света.

Посуда и реактивы: Бюретки для титрования (25мл) – 2шт.; конические колбы с притертыми пробками (на 500мл) – 3 шт.; шприц на 0,5-2мл; раствор йода 0,2н в 95%-ном этиловом спирте; этиловый спирт 95%-ный; раствор тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$) 0,1н; раствор крахмала 0,5%-ный, водный свежеприготовленный.

Ход работы

В коническую колбу с притертой пробкой емкостью 500 мл наливают 15 мл этилового спирта. В шприц затягивают навеску исследуемого нефтепродукта, осторожно взвешивают (предварительно взвесив пустой шприц). Навеска нефтепродукта 0,2-0,3 г.

Шприцем вносят непосредственно в спирт нефтепродукт, приливают 15 мл 0,2 н раствора йода² и 170 мл дистиллированной воды. Закрыв колбу притертой пробкой, смесь взбалтывают для образования тонкой эмульсии и выдерживают в темном месте в течение 5 мин. Затем оттитровывают непрореагировавший йод тиосульфатом натрия до слабо-желтого окрашивания, добавляют ~1 мл раствора крахмала и вновь титруют до обесцвечивания.



Холостой опыт проводится без навески анализируемого вещества, с теми же количествами реактивов. Йодное число рассчитывают по формуле:

$$И.Ч. = \frac{100(V_1 - V_2) \cdot 0,012692 \cdot K}{g},$$

где V_1 – количество раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование йода в холостом опыте, мл;

V_2 – количество раствора тиосульфата, израсходованного на титрование йода в пробе с навеской исследуемого вещества, мл;

g – навеска вещества, г;

0,012692 – количество йода, эквивалентное 1мл 0,1н раствора тиосульфата;

K – поправка к титру тиосульфата натрия.

² При попадании на кожу йод и бром вызывают химический ожог. В случае попадания йода или брома на кожу следует протереть ваткой смоченной этиловым спиртом.

Содержание непредельных углеводородов в нефтепродукте, которое рассчитывается по следующей формуле:

$$P = \frac{И.Ч. \cdot M}{254},$$

где P – содержание олефинов, % вес.;

$И.Ч.$ – йодное число;

M – молекулярная масса исследуемой фракции;

254 – молекулярная масса йода.

Результаты заносят в таблицу:

Навески бензина: вес пустого шприца – вес шприца с нефтепродуктом – вес навески – Титрование: объем 0,1н раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование – объем 0,1н раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование в холостом опыте – Расчет йодного числа Расчет процентного содержания олефинов в образце.	
--	--

Лабораторная работа 4. Определение дисперсности и кинетической устойчивости нефтепродуктов

Опыт 1. Определение дисперсности нефтепродуктов

В основе определения дисперсности турбиметрическим методом лежит явление светорассеяния частицами дисперсной фазы. В общем виде зависимость оптической плотности имеет вид:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \text{const} \cdot \lambda^{-n}$$

где D – оптическая плотность,

I_0 – интенсивность падающего света,

I – интенсивность прошедшего света,

n – волновой экспонент, зависящий от радиуса частиц дисперсной фазы,

λ – длина волны.

Турбиметрический метод позволяет получить эффективное среднее значение радиуса монодисперсной системы, рассеивающий свет так же, как и исследуемая полидисперсная система.

Ход работы

Готовят раствор 1 капли нефтепродукта в 10 мл растворителя (гексан : толуол = 4 : 1). Определяют оптическую плотность раствора на фотометре КФК (кюветы после измерения промывать спирто-эфирной смесью), в дальней кювете сравнения растворитель. Рабочая длина кювет 5 мм, светофильтры с длиной волны 540 нм и 590 нм.

С помощью рефрактометра определяют показатель преломления n_D^{20} для раствора. Если при определении показателя преломления температура не была равна 20°C, то необходимо внести температурную поправку (см. лабораторную 1). Для большинства органических жидкостей при повышении температуры на 1°C показатель преломления в среднем понижается на

величину 0,00045.

На основе полученных данных определяют величину волнового экспонента n по формуле:

$$n = \lg \frac{(D_1 / D_2)}{(\lambda_2 / \lambda_1)}$$

где D_1, D_2 – значения оптической плотности исследуемого раствора при значениях длин волн λ_1 и λ_2 .

Затем для значения n рассчитывают характеристический параметр Z по следующим формулам:

если $n < 2,53$, то $Z = 24,536 - 7,143 \cdot n$;

если $2,53 < n < 3,57$, то $Z = 15,013 - 3,365 \cdot n$;

если $3,57 < n < 4$, то $Z = 17,731 - 4,132 \cdot n$.

Параметр Z используют для расчета размеров частиц r по формуле:

$$r = \frac{z \cdot \lambda}{8\pi n_D^{20}}$$

где $\lambda = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$,

n – показатель преломления раствора.

Опыт 2. Определение кинетической устойчивости нефтепродукта

Избыточная поверхностная энергия дисперсной фазы приводит к постепенному слипанию и укрупнению частиц.

Ход работы

Образец исследуемого нефтепродукта (0,2 г) помещают в предварительно взвешенную на технических весах коническую колбу на 50 мл.

В коническую колбу постепенно приливают 20 мл растворителя (толуол и гексан 1:4), каждый раз перемешивая до гомогенного раствора. Приготовленный раствор помещают в 2 градуированные пробирки. Центрифугирование проводят на лабораторной центрифуге при частоте вращения ротора 4000 об/мин в течение 12-15 мин.

После расслоения при помощи пипетки отбирают верхний слой центрифугата (1 мл) и нижний с осадком (1 мл). В пробирки с отобранными слоями добавляют по 5 мл толуола.

Определяют оптическую плотность полученных растворов на фотометре КФК-3.

Кюветы с рабочей длиной 5 мм, $\lambda = 540$ нм.

Фактор кинетической устойчивости рассчитывают по формуле:

$$\Phi_y = \frac{D_1}{D_2}, \text{ где}$$

D_1 - оптическая плотность верхнего слоя,

D_2 - оптическая плотность нижнего слоя.

Лабораторная работа 5. Фракционная перегонка нефти

При фракционной перегонке нефти ее разделяют на фракции с разными диапазонами выкипания:

1. Бензиновая фракция (от начала кипения до 160°C) - смесь легких (C_5 - C_9) парафиновых, ароматических и нафтеновых углеводородов.
2. Керосиновая фракция (160-230°C) - содержит углеводороды C_{10} - C_{15} .
3. Газойлевая фракция (230-350°C) содержит углеводороды C_{16} - C_{20} .
4. Мазут - нефтяной остаток, кипящий выше 350°C.

Ход работы. Установка для перегонки приведена на рисунке 1.

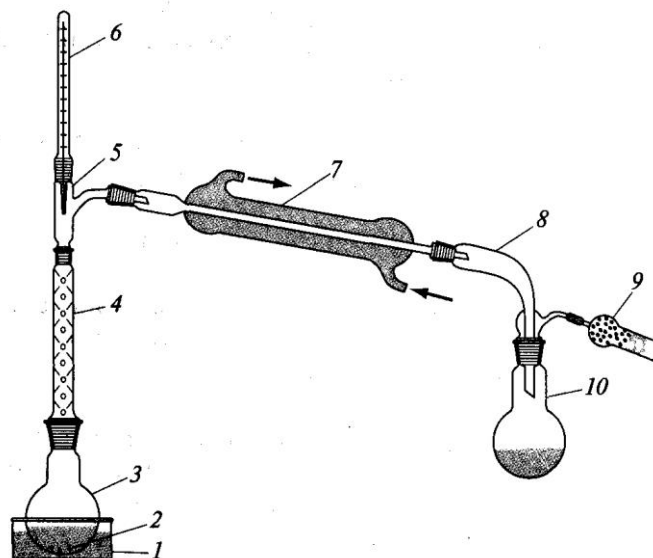


Рисунок 1 – Установка для фракционной перегонки нефти: 1 – баня, 2 – песок или глицерин, 3 – круглодонная колба, 4 – дефлегматор, 5 – насадка Вюрца, 6 – термометр, 7 – холодильник, 8 – алонж, 9 – хлоркальциевая трубка, 10 – приемная колба

В круглодонную колбу объемом 100 мл наливают 50 мл нефтепродукта³. Колбу через насадку Вюрца соединяют с термометром и холодильником, к концу которого присоединяют алонж. Отвод алонжа закрывают хлоркальциевой трубкой. Массу взятой нефти вычисляют по формуле:

$$m = V \rho,$$

где: V - объем нефти, ρ - плотность нефти (см. лабораторную работу 1, опыт 1)

Колбу Вюрца осторожно нагревают на песчаной или масляной (глицериновой) бане. Отмечают начало кипения (н.к.) первой фракции. Собирают отдельные фракции в приемные колбы, предварительно взвешенные. Определяют объем и массу каждой фракции, данные заносят в таблицу. При достижении температуры 135°C прекращают подачу воды в холодильник, чтобы избежать трещин в стекле из-за перепада температур⁴.

Если собрать высококипящие фракции не удастся при обычной перегонке, установку присоединяют к вакуумному насосу, вместо хлоркальциевой трубки (рисунок 2.). На насадку Кляйзена надевают кусочек резинового шланга, вставляют в него проволоку и зажимают (эта процедура необходима для образования минимального контакта с атмосферой во избежание пробулькивания в колбе).

³ Не разливать нефтепродукты на рабочие поверхности. Использовать защитные перчатки для рук. При разгонке нефти следует учитывать, что большинство ее компонентов являются легковоспламеняющимися жидкостями. Ни в коем случае не осуществлять работу вблизи открытых источников пламени.

⁴ При слабой интенсивности работы нагревательных плиток для предотвращения теплопотерь рекомендуется укутывать колбу асбестовым одеялом или фольгой.

Приемники с отобранными дистиллятами взвешивают и по разности определяют массу каждой фракции. Затем при помощи мерных цилиндров определяют объем каждой фракции и вычисляют их плотность.

Аналогичные фракции всех параллельных опытов, проводимых группами студентов, сливают в одну колбу, и плотность всех фракций определяется с помощью ареометров (экспериментальная плотность). Полученные данные сравниваются с вычисленными.

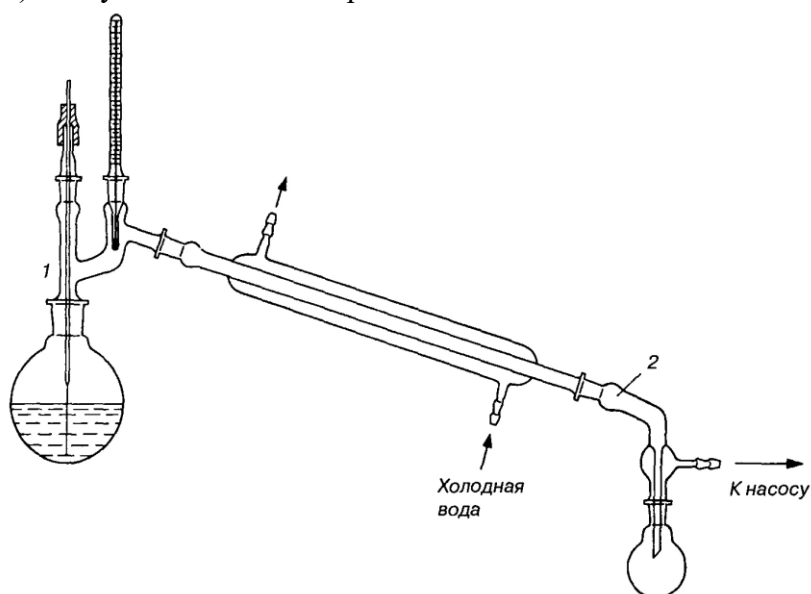


Рисунок 2 – Установка для вакуумной перегонки: 1 – насадка Кляйзена с зажимом, алонж

В таблице составляется материальный баланс перегонки.

Таблица - Материальный баланс фракционной перегонки нефти

Название продукта (фракции)	Пределы выкипания, °С	Объем, см ³ , мл	Масса, г	Плотность г/см ³		Выход в %	
						объемн.	вес.
Взято: Нефть		50				100	100
Получено:							
1. Бензиновые фракции	62-160, в том числе:						
не содержащая аренов	н.к.—60						
бензольная	60—95						
толуольная	95—122						
содержит ксилол и этилбензол	122—160						
2. Керосин	160-230						
3. Газойль	230-350						
Остаток (мазут)	выше 350						
Всего получено						100	100

Построить кривую фракционной разгонки в координатах температура выкипания (°С) = f (отгон фракции, % об.). На оси ординат откладывают значение температуры, по оси абсцисс - %

мас. отгона фракций от нефти (суммарный процент отгона). Кривую ИТК (истинных температур кипения) проводят по экспериментальным точкам.

Лабораторная работа 6. Определение группового состава бензиновой фракции

Целью работы является изучение состава углеводородов в бензиновых фракциях перегонки нефтепродукта, содержащих алканы, циклоалканы и ароматические углеводороды. Содержание ароматических и циклических углеводородов бензиновой фракции определяется методом анилиновых точек (ГОСТ 12329-77). Метод основан на неодинаковой растворимости углеводородов различных классов в анилине. При смешении бензиновой фракции с анилином при комнатной температуре образуются два слоя, поскольку нефтепродукт имеет ограниченную растворимость в анилине. Полное растворение данной фракции нефтепродукта в анилине произойдет после достижения определенной температуры при нагреве (анилиновая точка), которая зависит от химического состава фракции и ее растворимости в анилине. Анилиновые точки увеличиваются в ряду:

Арены < Циклоалканы < Алканы

При анализе группового химического состава бензиновой фракции нефтепродукт сначала разгоняют на узкие стандартные фракции, пределы выкипания которых соответствуют температурам кипения аренов, содержащимся в этих фракциях (см. предыдущую работу). Берут одинаковые объемы исследуемых фракций и анилина и определяют температуру их полного смешения. Установка для определения температур растворения бензиновых фракций в анилине приведена на рисунке.

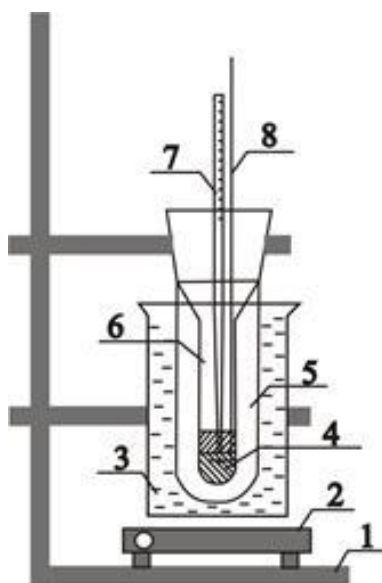


Рисунок – Установка для определения температур растворения бензиновых фракций в анилине: 1 – штатив, 2 – электроплитка, 3 – стакан с водой, 4 – смесь анилина с испытуемым нефтепродуктом, 5 – внешняя пробирка диаметром 40мм, 6 – внутренняя пробирка диаметром 25мм и высотой 150мм, 7 – термометр, 8 – проволочная мешалка

Ход работы.

Во внутреннюю пробирку 6 налить 2 мл анилина и 2 мл нефтепродукта⁵, вставить

⁵ Пары бензиновых фракций легко воспламеняются, отбор пробы в мерный цилиндр, переливание пробы в пробирку следует проводить вдали от открытого источника огня.

Пары анилина и бензина ядовиты, поэтому необходимо соблюдать осторожность при работе с этими жидкостями.

После окончания работы анилино-бензиновую смесь следует слить в специальную канистру для слива

проволочную мешалку 8 и термометр 7 (ртутный шарик должен находиться на границе раздела анилина и испытуемого нефтепродукта и не касаться дна и стенок пробирки). Пробирку погрузить в стакан с дистиллированной водой 3 и укрепить в штативе 1, включить электроплитку и нагревать воду в стакане до полного растворения нефтепродукта в анилине, периодически перемешивая смесь мешалкой (до получения однородного раствора). После растворения электроплитку отставить в сторону, наблюдая за охлаждающейся смесью и за показаниями термометра (не прекращая перемешивание). За анилиновую точку принимают температуру, при которой начинается расслоение (помутнение) раствора. Повторяют цикл нагревание-охлаждение несколько раз до получения результатов, отличающихся не более чем на 0,2оС. Измерения проводят для каждой фракции, а также для циклогексана (в качестве сравнения).

Измерения проводят с каждой фракцией. Результаты заносят в таблицу:

Фракция нефтепродукта	Температура помутнения $t_{\text{пом}}$, °С	Температура растворения $t_{\text{раств}}$, °С	Концентрация ароматических углеводородов, мас. %	Концентрация циклоалканов, мас. %	Концентрация алканов, мас. %
н.к.—60					
60—95					
95—122					
122—160					
гексан					

Концентрацию ароматических углеводородов, %, рассчитывают по формуле:

$$A = K \cdot (T_2 - T_1)$$

где K - расчетный коэффициент; T_1 - анилиновая точка исходного продукта; T_2 - анилиновая точка деароматизированного продукта (гексан).

Значение коэффициента K берется из таблицы:

Фракция	60-95	95-122	122-160	160 и выше
Значение K	1,18	1,20	1,22	1,30

Концентрации циклоалканов в каждой из фракций находят в зависимости от анилиновой точки из таблицы ниже:

Таблица – Концентрация циклоалканов, %, в зависимости от анилиновой точки

Анилиновая точка, °С	Фракция, °С			
	60-95	95-122	122-160	160 и выше
78	-	-	-	0
77	-	-	-	5
76	-	-	-	10
75	-	-	-	15
74	-	-	-	20
73	-	-	0	25
72	-	-	4	30
71	0	0	9	35

органических продуктов.

70	3	4	13	40
69	6	8	18	45
68	9	12	22	50
67	12	16	26	55
66	15	19	31	60
65	18	23	35	65
64	21	27	40	70
63	24	31	44	75
62	27	34	48	80
61	30	38	52	85
60	33	42	56	90
59	36	45	60	95
58	39	49	65	100
57	42	53	69	-
56	45	56	73	-
55	47	60	77	-
54	50	63	81	-
53	52	67	85	-
52	55	70	88	-
51	58	74	92	-
50	61	77	96	-
49	64	81	100	-
48	67	84	-	-
47	70	87	-	-
46	73	90	-	-
45	75	93	-	-
44	77	97	-	-
43	80	100	-	-
42	82	-	-	-
41	85	-	-	-
40	87	-	-	-
39	90	-	-	-
38	92	-	-	-
37	95	-	-	-

Массовую долю алканов, %, определяют по формуле:

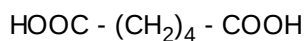
$$П = 100 - (А + Н),$$

где *А* - массовая доля аренов, %; *Н* - массовая доля циклоалканов, %.

Лабораторная работа 7. Получение адипиновой кислоты окислением циклогексанола

Свойства адипиновой кислоты.

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: $K_1^{25} = 3,76 \cdot 10^{-5}$, $K_2^{25} = 2,4 \cdot 10^{-6}$. Структурная формула



Молекулярная масса 146,14

Плотность $d_4^{25} = 1,360$

Температура плавления 152-153 °C

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

Реактивы для синтеза:

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

Посуда оборудование:

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.

Ход работы

В круглодонную трёхгорлую колбу, снабжённую механической мешалкой⁶, обратным холодильником⁷, термометром и капельной воронкой, вливают 39,7мл 51,7%-ной азотной кислоты, добавляют 0,02 г ванадата аммония⁸. Колбу помещают в водяную баню и нагревают до 55°C и при энергичном перемешивании приливают из капельной воронки несколько капель циклогексанола⁹. **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 (без катализатора 85-90 оС) путём охлаждения в бане со льдом и приливают с соответствующей скоростью остальное количество циклогексанола (обычно в течение 1-1,5 часа). 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 циклогексанола¹⁰. 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

⁶ 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.

⁷ Поскольку во время реакции выделяются ядовитые оксиды азота, реакцию необходимо проводить в вытяжном шкафу.

⁸ Реакцию можно проводить без катализатора, в этом случае температура реакции должна быть 85–90°C.

⁹ ДОБАВЛЕНИЕ СРАЗУ БОЛЬШОГО КОЛИЧЕСТВА ЦИКЛОГЕКСАНОЛА МОЖЕТ ПРИВЕСТИ К ВЗРЫВУ.

¹⁰ В случае необходимости содержимое колбы слегка подогревают, так как понижение температуры вызывает кристаллизацию адипиновой кислоты.

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 ($\rho=1,42$)¹¹. Полученные кристаллы сушат при 80°C.

Результаты заносят в таблицу:

Масса исходного циклогексанола, г	
Масса полученной адипиновой кислоты, г	
Температура плавления адипиновой кислоты, оС:	
Литературная	
Экспериментальная	

Лабораторная работа 8. Получение сложных эфиров

Для получения сложных эфиров используются спирты (табл. 1) и карбоновые кислоты или их производные (табл. 2).

Таблица 1. Спирты для синтеза сложных эфиров

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 2. 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

¹¹ Адипиновую кислоту можно также перекристаллизовать из 2,5-кратного весового количества воды или 50%-го этилового спирта.

о - Фталевая кислота	166,14	1,593	разл.	разл. > 191	-
Адипиновая кислота	146,15	1,366	151-153	337,5	-
Себадиновая 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.)	-
Пропионовая кислота	74,08	0,9983 ¹⁵	-22	141,1	1,3874
Масляная кислота	88,10	0,9577	-5,5	164,0	1,3980

Реактивы:

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

Посуда и оборудование:

Колба круглодонная - емк.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

Ход работы

Собирают установку для получения сложных эфиров (рисунок 1). 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 (кислота и спирт заданы преподавателем), 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 слой¹².

¹² Больше всего воды выделяется в течение первых 1,5-2 ч реакции

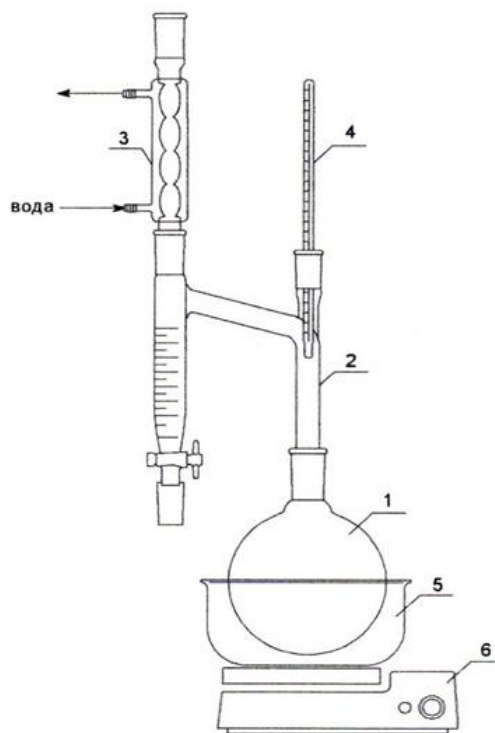


Рисунок 1 – Установка для получения сложного эфира: 1 – круглодонная колба, 2 – делительная насадка, 3 – обратный холодильник, 4 – термометр, 5 – масляная баня, 6 – электроплитка

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 воды¹³, 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.

Лабораторная работа 9. Процессы конденсации по карбонильной группе. Получение циклогексаноноксима

Реактивы:

Циклогексанон

(Мол. масса 98,15, $204\rho=0,9478$ 24,5г (0,25 моль)

Сернокислый гидроксилламин

¹³ Если водный слой недостаточно хорошо отделяется от эфирного, следует добавить 10 г поваренной соли и тщательно перемешать

(Мол. масса 161,14)..... 42,5г (0,27 моля)
 Углекислый натрий, безводный..... 47,5 г
 Дистиллированная вода..... 125 мл
 Универсальная индикаторная бумага.

Посуда и оборудование:

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

Ход работы

В круглодонной трёхгорлой клбе, снабжённой мешакой, капельный воронкой и термометром и помещённой в водяную баню, растворяют 42,5 г (0,27 моля) серногокислого гидроксилamina 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 составляют материальный баланс опыта.

Лабораторная работа 10. Процессы конденсации по карбонильной группе. Получение капролактама

Реактивы:

Циклогексаноноксим

(Мол. масса 113)..... 28,25 г (0,25 моля)

Серная кислота (98 %-ная)

(Мол. масса 98,07; $\rho_4^{20}=1,835$)..... 96,5 г (0,9 моля)

Водный раствор аммиака, концентрированный

Хлороформ..... 160 мл

Универсальная индикаторная бумага

Лёд..... 125 г

Посуда и оборудование

Колба круглодонная ёмк. 0,250 мл.

Воронка капельная мк. 100 мл.

Воронка делительная ёмк. 500 мл.

Мешалка механическая.

Термометр до 150°C.

Воронка Бюхнера.

Слянка Бунзена.

Химический стакан ёмк. 500 мл.

Химический стакан ёмк. 100 мл.

Масляная баня.

Ледяная баня.

Ход работы

Готовят раствор циклогексаноноксима, полученного в предыдущей работе, 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 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 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 приведет 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 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) 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 фарфоровую чашку для охлаждения до комнатной температуры и кристаллизации. Определяют его массу и температуру плавления и составляют материальный баланс опыта.

Результаты заносят в таблицу:

Масса исходного циклогексаноноксима, г.	
Масса полученного капролактама, г.	
Выход капролактама по циклогексаноноксиму, % (моль)	
Потери циклогексаноноксима: г % (масс.)	
Температура плавления, °C Литературная Экспериментальная	

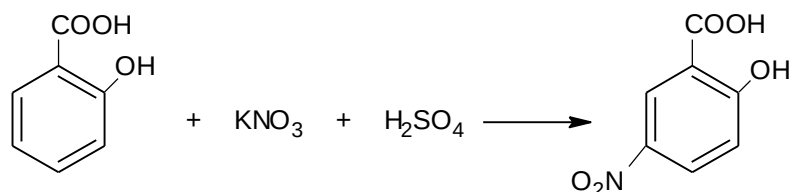
Лабораторная работа 11. Нитрование салициловой кислоты

Опыт 1. Нитрование салициловой кислоты нитратом калия

Реактивы:

1. Салициловая кислота.

2. Нитрат калия.
3. Серная кислота.
4. H₂O.



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 °С. 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°С).

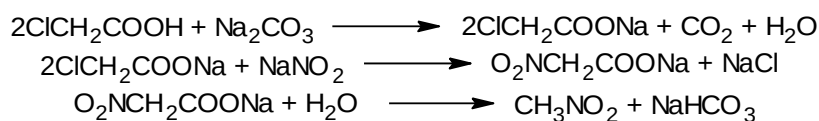
Качественная реакция с ионом железа – раствор красного цвета. Салициловая кислота в этих условиях дает красно-вишневую окраску.

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.

Опыт 2. Нитрование салициловой кислоты азотной кислотой

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 водноэтантанольной смеси ($t_{\text{пл}} = 235^\circ\text{C}$).

Лабораторная работа 12. 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 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 CO₂ и тогда прекращают нагревание. Но если реакция не разовьется, то осторожно нагревают смесь до 85 °С. 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°С, после чего возобновляется нагревание на 10 мин, пока термометр не покажет 110°С. 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 98-101 °С.

Качественная реакция: нагревают 0,5 мл нитрометана с 1 мл нормального раствора КОН – смесь окрашивается в желтый цвет, а затем прибавляют несколько капель раствора FeCl₃ и после охлаждения прибавляют осторожно разбавленную соляную кислоту. Смесь окрашивается в кроваво-красный цвет.

Лабораторная работа 13. Галогенирование. Синтез винилхлорида

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°С 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°С. Выход винилхлорида около 90%.

Библиографический список

1. Белянин Б.В., Эрих В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа Л.: Химия. – 1970, 1979.
2. Гуревич И.Л. Технология переработки нефти и газа. Ч.1. М.: Химия, 1972. С. 101-144, 360с.
3. Товарные нефтепродукты. Свойства и применение: Справочник / Под ред. В.М. Школьников. М.: Химия, 1978. 472с.
4. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа, 2002.
5. Топлива и смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / Под ред. В.М. Школьников. М.: Техинформ, 1999. 595с.
6. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей: в 3 т. / под ред. Н. В. Лазарева. – Л.: Химия, 1976.
7. Справочник химика Т. VI. Сырье и продукты промышленности органических веществ / под ред. Б. П. Никольского. - изд. 2-е, пер. и доп.– Л.: Химия, 1967.
8. Карапетьянц, М. Х. Введение в теорию химических процессов / М. Х. Карапетьянц. – М.: Высшая школа, 1975.
9. Ахметова, Р. Т., Ахметов, Т. Г., Юсупова, А. А., Бараева, Л. Р., Хацринов, А. И. Химическая технология серной кислоты. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет. 2019 <http://www.iprbookshop.ru/100692.html>
10. Собачкина, Т. Н., Петров, Е. С., Баранова, Ю. Б., Андреева, Г. В., Кудрина, Н. В., Мухаметзянова, А. А., Гильманова, Р. З. Химическая технология органических веществ. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет. 2018 <http://www.iprbookshop.ru/95061.html>
11. Солодова, Н. Л., Емельянычева, Е. А. Химическая технология переработки нефтяных остатков и природных битумов. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет. 2018 <http://www.iprbookshop.ru/95062.html>
12. Ахмедьянова, Р. А., Лиакумович, А. Г. Химическая технология переработки газового сырья. Производство мономеров из газового сырья. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет. 2015 <http://www.iprbookshop.ru/63544.html>
13. Киселев А. М., Дашенко Н. В., Есиков К. А. Химическая технология органических и неорганических веществ. Химия нефти и газа. СПб.: СПбГУПТД. 2017 http://publish.sutd.ru/tp_ext_inf_publish.php?id=2017639
14. Киселев А. М., Дашенко Н. В. Химическая технология органических и неорганических веществ СПб.: СПбГУПТД. 2018. http://publish.sutd.ru/tp_ext_inf_publish.php?id=2018139
15. Киселев А. М. Химическая технология органических и неорганических веществ. Часть 1. Химическая технология органических веществ. Курс лекций СПб.: СПбГУПТД. 2017 http://publish.sutd.ru/tp_ext_inf_publish.php?id=2017173
16. Рябов, В. Д. Химия нефти и газа/ В. Д. Рябов. – М.: ИД «Форум», 2009.
17. Виржичинская, С. В. Химия и технология нефти и газа/ С. В. Виржичинская, Н. Г. Дигуров, С. А. Сюшин. - М.: ИД «Форум», 2009.
18. Леффлер Уильям Л. Переработка нефти.- 2-е изд., перераб.: пер. с англ. – М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2004.
19. Имашев, У. Б. Промышленная органическая химия на предприятиях Республики Башкортостан: учеб. Пособие. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000.
20. Галимов, Ж. Ф. Химия природных энергоносителей: учеб. пособие. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2007.
21. Бесков, В.С. Общая химическая технология / В.С. Бесков. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2006.– 452 с.
22. Гутник, С.П. Примеры и задачи по технологии органического синтеза / С.П. Гутник, Г.Л. Кадоркина, В.Е. Сосонко. – М. : Химия, 1984. – 192 с.

23. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев. – М. : Химия, 1981. – 608 с.
24. Лисицын, В.Н. Химия и технология промежуточных продуктов / В.Н. Лисицын. – М. : Химия, 1987. – 368 с.
25. Соколов, В.С. Практические работы по химической технологии / В.С. Соколов. – М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2004. – 271 с.

Содержание

Введение	
Варианты контрольных работ.....	
Вопросы по курсу Химическая технология органических и неорганических веществ.	
Часть 1.....	
Задания для самопроверки по курсу Химическая технология органических и неорганических веществ. Часть 1.	
Лабораторная работа № 1. ..	
Лабораторная работа № 2. ..	
Лабораторная работа № 3. ..	
Лабораторная работа № 4.	
Лабораторная работа № 5. ...	
Лабораторная работа № 6.	
Лабораторная работа № 7.	
Лабораторная работа № 8.	
Лабораторная работа № 9.	
Лабораторная работа № 10.	
Лабораторная работа № 11.	
Лабораторная работа № 12.....	
Лабораторная работа № 13. .	
Лабораторная работа № 14. ...	
Библиографический список.....	