

Міністерство освіти і науки України
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ОДЕСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

Інститут хімічних технологій та фармацевтики

Кафедра хімічних технологій

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до лабораторних занять з курсу
"Хімія і технологія основного органічного і нафтохімічного синтезу"
для здобувачів вищої освіти за спеціальністю
161 – Хімічні технології та інженерія

Затверджено на засіданні кафедри ХТ
Протокол №1 від 29.08.2022 р.

Одеса: Одеська політехніка, 2022

Методичні вказівки до лабораторних занять з курсу "Хімія і технологія основного органічного і нафтохімічного синтезу" для здобувачів вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія / Уклад.: С.В. Сайтарли; Національний університет "Одеська політехніка". – Одеса, 2022. – 14 с.

Укладачі: Сайтарли С.В., к.т.н.

С.В. Сайтарли. Методичні вказівки до лабораторних занять з курсу "Хімія і технологія основного органічного і нафтохімічного синтезу". В методичних вказівках наведено короткі теоретичні відомості процесів синтезу органічних сполук, хід виконання лабораторних робіт та контрольні питання за темою роботи. Методичні вказівки призначено для здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

ЗМІСТ

Лабораторне заняття 1. Інструктаж з техніки безпеки. Фактори, що впливають на розвиток промисловості основного органічного і нафтохімічного синтезу	3
Лабораторне заняття 2. Дослідження процесу нітрування ароматичних сполук	5
Лабораторне заняття 3. Аналіз продукту реакції нітрування ароматичних сполук	6
Лабораторне заняття 4. Дослідження процесу рідиннофазного окиснення	7
Лабораторне заняття 5. Аналіз продукту реакції рідиннофазного окиснення	10
Лабораторне заняття 6. Дослідження процесу конденсації	11
Лабораторне заняття 7. Виділення і очищення продукту процесу конденсації	13
Література	14

Лабораторне заняття 1. Інструктаж з техніки безпеки. Фактори, що впливають на розвиток промисловості основного органічного і нафтохімічного синтезу

Інструктаж з техніки безпеки в лабораторії.

Здобувач має право приступити до роботи тільки з дозволу викладача. Категорично забороняється здобувачам працювати в лабораторії у відсутності лаборанта.

Перед проведенням кожної операції потрібно старанно оглянути апаратуру, посуд і переконатися, чи правильно зібрано прилад, перевірити відповідність узятих хімічних речовин із речовинами, зазначеними в методиці. Лишати без нагляду працюючі прилади категорично забороняється.

Всі операції, пов'язані з випарюванням і кип'ятінням рідин, що містять аміак, бром, хлор, хлористий водень, нітратну або соляну кислоту, необхідно проводити у витяжній шафі. При роботі з концентрованими сірчаною та нітратною кислотами необхідно враховувати, що вони окисляють органічні речовини і можуть викликати їхнє займання.

При займанні речовин у посудині її варто накрити склом, дощечкою або мокрим рушником, після чого вогонь звичайно гасне. Не можна полум'я задувати. Якщо рідина, що горить, розлилася, її гасять піском.

При нещасних випадках здобувач повинен уміти надати *першу допомогу* постраждалому.

1. При порізах слід видалити з рани уламки скла, промити поріз великою кількістю води або протерти тампоном, змоченим у спирті, змазати 5%-им розчином йоду і забинтувати. Невеличкі порізи після витягу скла можна заклеїти антисептичним пластирем.
2. При термічному опіку на пошкоджене місце слід покласти примочку з нерозведеного етилового спирту, 2%-го розчину соди або перманганату калію. Змащувати обпалене місце жиром і промивати не рекомендується. Якщо опік великий, необхідно змазати обпалене місце 3%-им холодним розчином марганцевокислого калію і накласти змочену в ньому пов'язку.
3. У випадку опіку шкіри кислотою слід швидко змити кислоту струменем води з крана, промити шкіру 2%-им розчином двовуглекислого натрію, після чого змазати місце, обпалене кислотою, водяним розчином гліцерину.
4. При опіку очей кислотою їх треба промити як можна більшою кількістю води (струм води не повинен сильно вдаряти в очне яблуко), обробити тампоном, змоченим у розчині двовуглекислого натрію, і знову промити водою. Постраждалого негайно доставити до лікаря. Якщо кислота потрапила на одяг, необхідно нейтралізувати облиту ділянку тканини розчином соди, а потім промити водою.
5. При опіках шкіри лугом треба змити її великою кількістю води, потім 5%-вим розчином оцтової або борної кислоти і знову водою. У випадку опіку очей лугом їх необхідно промити великою кількістю води, потім обробити тампоном, змоченим у розчині борної кислоти, і знову промити водою. Після цього потерпілого необхідно направити до лікаря. При попаданні лугу на одяг його нейтралізують 5%-им розчином оцтової кислоти, пошкоджений одяг промивають водою.
6. При попаданні броду на шкіру слід негайно змити його великою кількістю спирту і змазати обпечене місце розчином гліцерину.
7. При пошкодженні дихальних шляхів галогенами, галогеноводневими кислотами та окислами азоту треба негайно дати постраждалому понюхати 5%-ий аміачний розчин і винести на повітря.

Перед виконанням експериментальної частини роботи, здобувач має:

- 1) ознайомитися з методикою і технікою безпеки при виконанні даної роботи.
- 2) зібрати прилад.
- 3) розрахувати і взяти необхідну кількість реактивів.

Тільки після виконання підготовчих робіт дозволяється розпочинати синтез відповідно до методики. Після завершення процесу цільовий продукт обов'язково зважується, розраховується його вихід у відсотках від теоретично можливого.

У звіті з лабораторної роботи вказуються:

- ✓ назва синтезованого продукту;
- ✓ реакції основного і побічних процесів;
- ✓ масові і молярні співвідношення речовин, що реагують;
- ✓ приведені в літературі фізико-хімічні константи (температура кипіння, температура плавлення, густина, розчинність та ін.) для вихідних реагентів і очікуваних продуктів;
- ✓ схема установки, назва посуду та обладнання;
- ✓ головні етапи синтезу з вказівкою умов проведення реакції (температура, тривалість, тощо);
- ✓ методи виділення та очищення синтезованих речовин;
- ✓ вихід продуктів у грамах і у відсотках від теоретично можливого.

У звіті повинно бути описано, чи відбувалися в ході реакції:

поява або зникнення забарвлення, осаду, виділення газу, самочинне підвищення температури і як контролювався хід реакції, визначався її кінець, який вихід неочищеного препарату. Якщо очищення речовини проводиться перегонкою, то в звіті вказують, яку кількість речовини було взято для перегонки, кількість і вагу виділених фракцій, температуру їх кипіння. При описі кристалізації вказують кількість взятої речовини і розчинника, температуру плавлення речовини до і після кристалізації, кількість речовини, отриманої після кристалізації.

Знайдені для синтезованої речовини константи порівнюють із довідковими даними.

Фактори, що впливають на розвиток промисловості основного органічного і нафтохімічного синтезу:

1. Економія сировини – витрати на сировину становлять 50-70% від собівартості:
 - Створення нових процесів;
 - Підвищення селективності процесів;
 - Зниження втрат сировини і продуктів.
2. Економія енергії – витрати на енергію складають 20-30% від собівартості.
3. Економія капітальних вкладень:
 - Рост одиничної потужності.
 - Інтенсифікація процесів.
 - Розробка процесів з меншою кількістю проміжних стадій.
4. Охорона навколишнього середовища:
 - Обмеження або заборона випуску продукції, яка в умовах свого застосування шкідливо впливає на природу або на людину (токсичні пестициди, біонерозкладні ПАР).
 - Спалювання рідких та твердих відходів в печах.
 - Безвідходні технології.
 - Система замкнутого водообігу.
5. Якість сировини та продукції. Кількість сторонніх домішок, шкідливих (HCl, SO₂, H₂S) та інертних (етан в етилені). Інертні домішки шкідливі у циркуляційних системах.

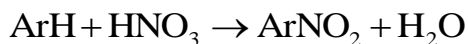
Контрольні питання:

1. Перерахуйте заходи безпеки є необхідними під час роботи в лабораторії органічного і нафтохімічного синтезу.
2. Перерахуйте фактори, що впливають на розвиток промисловості основного органічного і нафтохімічного синтезу.
3. Опишіть який саме вплив чинить кожний з факторів на розвиток даного напрямку хімічної промисловості.

Лабораторне заняття 2. Дослідження процесу нітрування ароматичних сполук

Ароматичні нітросполуки представляють значий інтерес у промисловій технології проміжних продуктів, тому що вони використовуються у виробництві барвників, отрутохімікатів, вибухових речовин, лікарських речовин та ін.

Реакція нітрування необоротна і сумарно записується як:



Реакційна вода розбавляє нітратну кислоту, уповільнюючи процес і підвищуючи її оксидативну активність. Тому нітрування найчастіше в промисловості проводять сумішню сірчаної та нітратної кислот. Остання є каталізатором, дегідратуючим засобом і зменшує оксидативну дію. Головним агентом є іон нітронія.

Реакційна спроможність бензолу відносно невелика, а в його гомологів вона істотно вище – толуол нітрується приблизно в 25 разів швидше. З іншого боку, хлорбензол нітрується в тих же умовах приблизно в 8 разів повільніше, ніж бензол. Умови нітрування підбирають відповідно активності вихідної сировини.

Замісники в бензольному ядрі визначають переважне місце входження нітрогрупи.

Реакція дуже екзотермічна (приблизно 150 кДж/моль на одну нітрогрупу). Тепловий ефект процесу додатково зростає через розведення суміші реакційною водою. Тому контроль температури надзвичайно важливий.

Складання нітруючої суміші

Кількість нітруючої суміші, необхідної для проведення нітрування, визначається кількістю толуолу, що нітрується. Зручно прийняти 0,15 моль. Для одержання мононітропохідних нітратну кислоту беруть в мольному співвідношенні 1:1 (у розрахунку на 100%-ву HNO_3). Кількість сірчаної кислоти підбирають таким чином, щоб одержати нітруючу суміш із фактором нітруючої активності (Ф.Н.А.) у межах 68...71 (за завданням викладача).

Звичайно використовують міцну нітратну кислоту (56-70 % мас.) і концентровану сірчану кислоту (92-98 % мас.).

Перевіряючи масові долі наявних вихідних кислот, розраховують їхні необхідні об'єми [мл].

Змішують кислоти під тягою, доливаючи до міцної нітратної кислоти невеличкими порціями при перемішуванні концентровану сірчану кислоту.

$$\text{Ф.Н.А.} = \omega_{\text{H}_2\text{SO}_4} \frac{140}{140 - \omega_{\text{HNO}_3}} \quad (1)$$

де ω - масова доля кислоти в нітруючій суміші, %.

Проведення експерименту

Даний синтез проводять у витяжній шафі!

У тригорлу колбу місткістю 100 мл, яка обладнана мішалкою, краплинною лійкою і термометром, поміщають 0,13 моль толуолу. При працюючій мішалці повільно, протягом 0,5-1 години, додають приготовлену нітруючу суміш, підтримуючи задану температуру 25...45°C за допомогою водяної бані.

Після додавання всієї суміші, перемішування продовжують ще 1 годину за тієї ж температури.

Охолоджену суміш переносять у ділільну лійку. Нижній шар (відпрацьовану суміш кислот) виливають у хімічну каналізацію, обов'язково розбавляючи великою кількістю холодної води. Верхній шар відокремлюють і промивають спочатку холодною водою, потім 10%-ним розчином

NaOH і знову водою до нейтральної реакції. Нижній маслянистий шар сушать гранульованим CaCl₂ доки рідина не стане прозорою. Можна використовувати прожарені Na₂SO₄, MgSO₄.

Контрольні питання:

1. Дайте характеристику процесу нітрування і продуктам реакції. Які Ви знаєте нітруючі агенти.
2. Опишіть за яких умов відбувається нітрування ароматичних сполук.
3. Що означає термін «фактор нітруючої активності»?
4. Як розрахувати ФНА нітруючої суміші?
5. Опишіть механізм газофазного нітрування парафінових вуглеводнів.
6. Опишіть механізм рідиннофазного нітрування парафінових вуглеводнів.
7. Опишіть механізм нітрування олефінів.
8. Опишіть механізм нітрування бензолу.
9. Охарактеризуйте умови і устаткування промислових процесів нітрування ароматичних сполук.

Лабораторне заняття 3. Аналіз продукту реакції нітрування ароматичних сполук

Аналіз визначення вмісту нітротолуолу в отриманому технічному продукті заснований на відновленні нітропохідного до аміну і наступному його діазотуванні.

Наважку суміші (приблизно 1 г) зважують із точністю до 0,01 г у конічній колбі місткістю 250 мл. Наважку розчиняють у суміші 40 мл 80%-ної оцтової кислоти і 20 мл концентрованої соляної кислоти. Додавши 5 г цинкового порошку, колбу з'єднують зі зворотним водяним холодильником і суміш нагрівають протягом 15 хв. та кип'ятять ще 15 хв. Розчин охолоджують і фільтрують на лійці Бюхнера. Фільтрат і промивні води зливають у мірну колбу місткістю 250 мл, доводять до мітки дистильованою водою і перемішують.

Відбирають 80 мл розчину для його титрування 0,1 н розчином NaNO₂. Кінець реакції діазотування визначають за йодкрохмальним папером. Краплю суміші наносять на папір скляною паличкою через 3 хвилини після додавання останньої порції NaNO₂ і енергійного перемішування. Перше титрування дає приблизний результат. Друге виконується набагато швидше і точніше. Паралельно ставлять контрольний експеримент для визначення чутливості йодкрохмального паперу. Для цього в стакан наливають усі реактиви в такій же кількості, як зазначено в методиці, за винятком аналізованого продукту, і титрують тим же розчином до появи характерного посиніння йодкрохмального паперу.

Масову долю нітротолуолу (%) у суміші обчислюють за рівнянням:

$$\omega = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0137 \cdot 250 \cdot 80}{m \cdot 100} \quad (2)$$

де V₁ – об'єм 0,1 н розчину NaNO₂, що витрачено на титрування, мл;

V₂ – об'єм розчину, витрачений у контрольному експерименті;

0,0137 – кількість нітротолуолу, що відповідає 1 мл 0,1 н розчину NaNO₂, г;

m – маса наважки суміші, г.

Результати роботи заносять до таблиць 3.1, 3.2, 3.3.

Таблиця 3.1

Нітруюча суміш

Компоненти	Маса, г	Масова доля, %
HNO ₃		
H ₂ SO ₄		
H ₂ O		
Всього		

Таблиця 3.2

Початкова суміш

Реактив	Маса, г	Густина, г/см ³	Об'єм, мл
Толуол			
HNO ₃			
H ₂ SO ₄			
Всього			

Таблиця 3.3

Аналіз суміші

Параметри	Визначення		
	1	2	3
Маса колби, г			
Маса наважки, г			
Витрата 0,1н розчину NaNO ₂ , мл			
Масова доля мононітропохідного, %			

Звичайний склад одержаної суміші ізомерів, %: орто – 58; пара – 38; мета – 4. У промисловості їх розділяють суміщенням методів ректифікації під вакуумом і вимороження.

На основі результатів роботи визначають мольний вихід мононітропохідних по вихідній сировині. Зіставленням результатів робіт, що виконано при різних умовах можна оцінити вплив основних факторів:

- температури нітрування;
- Ф.Н.А.;
- часу процесу.

За даною методикою можна провести нітрування інших алкілзаміщених бензолу, приймаючи до уваги їхню реакційну спроможність. Наприклад, о-ксилол нітрується легше, тому можна використовувати більш м'які умови. Методика аналізу не змінюється.

Контрольні питання:

1. На чому засновано визначення вмісту нітротолуолу в отриманому технічному продукті? Наведіть рівняння реакції.
2. Які умови проведення процесу діазотування?
3. Як впливає температура на процес нітрування, кількість та якість отриманого продукту?
4. Як впливає ФНА на процес нітрування, кількість та якість отриманого продукту?
5. Як впливає тривалість процесу на кількість та якість отриманого продукту?

Лабораторне заняття 4. Дослідження процесу рідиннофазного окиснення

В результаті окиснення утворюються двоховновні кислоти: адипінова і, у кількостях що зменшуються, глутарова, янтарна, щавлева. З цих кислот перша особливо широко використовується для виробництва поліамідних і поліуретанових полімерів, пластифікаторів.

Двоховновні насичені карбонові кислоти являють собою безбарвні кристали, що мають характерну розчинність у воді і температуру плавлення (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Фізичні властивості деяких двоосновних насичених карбонових кислот

Властивість	Кислота			
	щавлева	янтарна	глутарова	адипінова
$t_{пл}, ^\circ C$	189,5	185,0	97,5	153,0
Масова розчинність (20°C), %	8,6	6,0	52	1,4

При нагріванні двоосновні насичені карбонові кислоти декарбоксилуються з утворенням циклічних ангідридів. Нагрівання їх в нітратній кислоті веде до ступінчатого деструктивного розкладання з утворенням нижчих гомологів ряду.

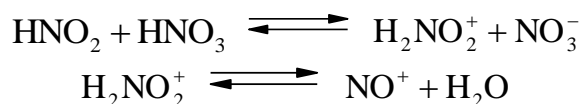
Масова доля адипінової кислоти в насиченому водному розчині (ω , %) значно залежить від температури (табл. 4.2).

Таблиця 4.2

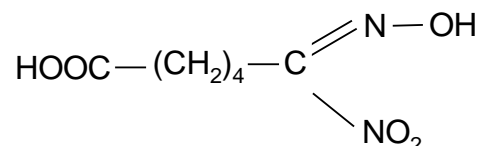
Залежність масової долі адипінової кислоти в насиченому водному розчині від температури

$t, ^\circ C$	22,5	37,5	45,0	50,0	57,5	63,5	67,0	75,0
ω , %	2	4	6	8	12	16	20	24

Встановлено, що при окисненні циклогексанолу спочатку утворюється циклогексанон та еквімолекулярна кількість нітритної кислоти, що дисоціює у кислому середовищі:



Обидва іони H_2NO_2^+ і NO^+ є нітрозуючими агентами. В результаті послідовних реакцій нітрозування й окиснення утворюється основний проміжний продукт – 6,6-нітрогідросіміногексанова кислота:

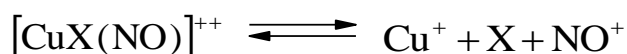


При подальшому гідролізі цієї кислоти утворюється основний продукт – адипінова та азоксилітна кислоти. Остання в середовищі нітратної кислоти розкладається:



В газі, що відходить, крім того, є N_2O та інші окисли нітрогену. Загальна витрата HNO_3 перевищує розраховану за основним рівнянням і складає близько 2.5 моль на моль окисненого циклогексанолу, причому вона залежить від умов процесу (тиску, температури, наявності каталізатора та ін.).

Ванадієвий каталізатор (метаванадат амонію - NH_4VO_3) збільшує селективність основної реакції за рахунок зниження виходу побічних щавлевої та янтарної кислот. Він же сприяє зменшенню витрати HNO_3 , скорочуючи кількість окислів нітрогену, що відходять. Надлишок розчиненого окису нітрогену зв'язується міддю в комплексні іони, це сприяє пригніченню побічних реакцій і збільшує вихід адипінової кислоти:



де X - органічний або іонний ліганд.

Густина і температура кипіння нітратної кислоти залежить від її концентрації (табл.4.3).

Таблиця 4.3

Залежність властивостей нітратної кислоти від її концентрації

Масова доля, %	24.2	33.0	49.8	61.2	65.2	70.1
Густина, кг/м ³ , при 20°C	1143	1203	1309	1372	1392	1414
T _{кип} , °C, P=0,1 МПа	106.5	112.0	118.5	121.5	121.8	121.5

Проведення експерименту

Робота належить до робіт підвищеної небезпеки! Роботу необхідно проводити у витяжній шафі при включеній тязі, акуратно, не поспішаючи!

Реакція окиснення ведеться в термостійкій круглодонній колбі місткістю 250 мл, яка з'єднана зі зворотним водяним холодильником через дворогий форштос. До останнього приєднують краплинну лійку на 50 мл. Оскільки реакційне середовище надзвичайно агресивне, то всі з'єднання виконують тільки на шліфах.

Дуже важливе перемішування (кипіння) у реакторі. При підвищених температурах кислота спроможна швидко розкладатися зі збільшенням об'єму, а в суміші з органічними речовинами вибухає. Скло витяжної шафи повинно бути приспущено, а перед установкою потрібен захисний екран із прозорого пластику.

У реактор поміщають декілька кипілок, розраховану кількість нітратної кислоти заданої концентрації, каталізатор. В краплинну лійку (при закритому крані) наливають 10 г циклогексанолу ($\rho = 962 \text{ кг/м}^3$ при 20 °C). Пустивши воду в холодильник, нагрівають реактор електроплиткою (вона не повинна торкатися колби!) до слабого кипіння кислоти. Обережно подають 6-8 крапель циклогексанолу і закривають кран. Через хвилину - дві (після заспокоєння маси) зі швидкістю 8-10 крапель у хвилину добавляють залишок спирту при слабкому кипінні маси. Закривши кран лійки, кип'ятять розчин до припинення виділення окисів нітрогену. Для кристалізації переливають гарячу суміш в стакан, де охолоджують в холодній бані. Фільтрат відсмоктують на лійці під вакуумом. Кристали на фільтрі промивають 5 мл крижаної води. Визначивши масу сирих кристалів (кислоти-сирцю), при необхідності проводять їх перекристалізацію з рівної по масі кількості дистильованої води. Сушать кристали на повітрі або за температури $< 100^\circ\text{C}$.

Можливі умови проведення процесу окиснення приведено в табл. 4.4.

Таблиця 4.4

Параметр	Од. вимір.	Межі значень
Масова доля вихідної нітратної кислоти	%	30 ... 65
Мольне співвідношення $\text{HNO}_3 : \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	-	3 ... 6
Масова доля каталізатора в циклогексанолі	%	0.07 ... 0.5
Час окиснення	год.	0.75 ... 1.5

Концентрацію вихідної кислоти визначають ареометричним або пікнометричним методом. Кількість кислоти необхідної концентрації розраховують за заданим мольним співвідношенням *кислота : циклогексанол*. Умови проведення процесу окиснення записують в табл. 4.5.

Умови проведення процесу окиснення

Показник	Одиниці вимірювання	Значення
Маса $C_6H_{11}OH$	г	10
Мольне співвідношення $HNO_3 : C_6H_{11}OH$	-	
Густина вихідної кислоти	кг/м ³	
Масова доля завантаженої кислоти	%	
Маса завантаженої кислоти	г	
Маса каталізатора	г	
Час окиснення	ГОД.	

Контрольні питання:

1. Охарактеризуйте процеси окиснення в технології органічних речовин.
2. Охарактеризуйте окиснюючі агенти.
3. Які каталізатори використовують в процесах окиснення?
4. Охарактеризуйте як впливають параметри процесу окиснення на вихід та якість продуктів.
5. Охарактеризуйте умови і устаткування промислових процесів окиснення.

Лабораторне заняття 5. Аналіз продукту реакції рідиннофазного окиснення

Для кислоти-сирцю і перекристалізованого продукту процесу рідиннофазного окиснення визначають кислотне число та температуру плавлення.

Кислотне число (КЧ) визначають, розчиняючи в 50 мл дистильованої води наважку адипінової кислоти (близько 0,07 г), взяту з точністю 0,0002 г, і титрують водним розчином лугу в присутності фенолфталеїну. КЧ дорівнює числу міліграмів КОН, які витрачають на нейтралізацію кислот, що містяться в 1 г речовини.

$$KЧ = \frac{(V_1 - V_0) \cdot 5,6}{m} \quad (1)$$

де V_1 , V_0 – об'єми розчинів 0,1 н лугу, що витрачають на титрування проби, та у сліпому експерименті відповідно, мл;

5,6 – число міліграмів КОН у 1 мл 0.1 н розчину;

m – маса наважки, г.

Щавлеву кислоту визначають перманганатометрично в кислому середовищі. Наважку 2 г адипінової кислоти поміщають у колбу місткістю 50 мл, додають 10 мл води і 2 мл 30 %-вої сірчаної кислоти. Нагрівають суміш до кипіння і титрують 0,05н розчином перманганату калію до слабо рожевого забарвлення. Масову долю щавлевої кислоти розраховують за формулою:

$$\omega = \frac{V \cdot 0,00225 \cdot 100}{m} \quad (2)$$

де V – витрачений об'єм розчину перманганату, мл;

0,00225 – маса щавлевої кислоти, що відповідає 1 мл 0.05н розчину $KMnO_4$;

m – маса наважки, г.

Отримані результати заносять до табл. 5.1.

Спочатку утворюється сіль оксиму. Для його виділення потрібно зв'язати сильну кислоту. При її нейтралізації відбувається також виділення теплоти.

Через високу швидкість хімічної реакції і гетерофазність процесу на нього сильно впливають дифузійні фактори, що потребує інтенсивного перемішування суміші. Завжди використовують підвищену температуру і надлишок гідроксиламіну. У промисловості використовують протivotочний принцип двохступінчатої взаємодії.

У тригорлий реактор поміщують 0,6 моль солянокислого гідроксиламіну (або сірчаноокислого), розчиненого в 100 мл води, потім додають 0,5 моль циклогексанону. Суміш нагрівають на водяній бані до 80 °С. Досягнувши заданої температури підігрів виключають і з краплинної лійки повільно додають 15%-ний розчин амоніаку. Температура при цьому збільшується до 90-95 °С за рахунок тепла реакції. Швидкість подачі амоніаку регулює швидкість реакції. Його подачу припиняють, коли реакція середовища стає слабко лужною. Перемішування здійснюють протягом ще 1 години.

Перед стадією нейтралізації необхідно розрахувати об'єм використаного луку, щоб почати визначення середовища в районі точки еквівалентності. При охолодженні нейтралізованої маси верхній шар кристалізується. Кристали можуть утворитися й у нижньому шарі.

Відділену на лійці Бюхнера тверду фазу треба обов'язково промити холодною водою. Циклогексаноноксим являє собою тверду речовину білого кольору, що утворюється з виходом близьким до теоретичного. Характеризує його чистоту температура плавлення, перед визначенням якої отриманий продукт необхідно просушити в ексікаторі ($t_{пл}=88,6\text{ °C}$).

Необхідно розрахувати мольний вихід продукту на кетон, %.

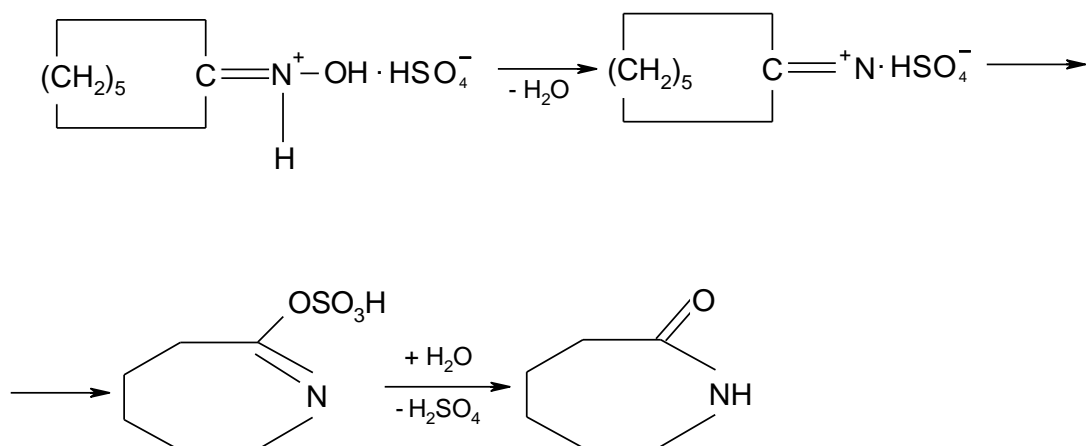
Для синтезу достатньо брати 0,15 моль циклогексанону.

2. Бекманівське перегрупування

Для процесу використовують весь оксим, отриманий на першій стадії. Він повинен бути сухим і мілко подрібненим.

Процес проводять в міцній сірчаній кислоті, що є одночасно реагентом, каталізатором і середовищем. Реакція сильно екзотермічна (235 кДж/моль), а її швидкість росте з підвищенням кислотності середовища і температури.

Масове відношення моногідрату до оксиму повинно дорівнювати 2...3. Використання розведеної (до 75%) сірчаної кислоти дозволяє проводити реакцію в більш м'яких умовах. Кількість кислоти при цьому відповідно зростає. Послідовність перетворень описують рівняннями:



Температура процесу повинна бути в межах 90...130 °С. Інтенсивне перемішування і відведення тепла (банею) істотно важливі, тому що можливі викиди реакційної маси, вибухи. Працювати необхідно в захисних окулярах!

Загальний час взаємодії при середній температурі 110 °С дорівнює 1 годині.

Після взаємодії суміш обережно охолоджують до 20 °С і розраховують кількість нейтралізатора (30%-ного розчину NaOH або концентрованої амоніакової води). Починають виділяти капролактамі з сильно кислої суміші за допомогою луку, який обережно додають з крапельної лійки. Ця проста стадія потребує особливої уваги: виділяється велика кількість теплоти, а температура реакційної суміші не повинна перевищувати 20 °С при інтенсивному перемішуванні. В іншому випадку якість продукту буде низькою. За необхідності використовують лід. Нейтралізацію проводять до слабко лужної реакції за лакмусовим папером.

Контрольні питання:

1. Дайте характеристику процесам конденсації.
2. Опишіть в чому особливість конденсації альдегідів і кетонів з ароматичними сполуками.
3. Опишіть в чому особливість конденсації альдегідів і кетонів з нітрогенвмісними основами.
4. Опишіть в чому особливість конденсації за реакціями типу альдольної конденсації.
5. Чим обумовлена реакційна здатність карбонільної групи?

Лабораторне заняття 7. Виділення і очищення продукту процесу конденсації

Після проведення процесу конденсації з нейтралізованої суміші виділяють на лійці Бюхнера кристали солі, які промивають 25 мл розчинника. З фільтрату розчинником екстрагують капролактамі 3 рази по 30 мл у ділительній лійці. Як розчинник можна використовувати трихлоретилен, тетрахлористий вуглець, толуол, хлороформ.

З органічного екстракту капролактамі можна виділити відгоном розчинника (спочатку за атмосферного тиску до 100 °С), а потім - під вакуумом. Залежність температури кипіння капролактаму від тиску наведені в табл. 7.1.

Таблиця 7.1

Залежність температури кипіння капролактаму від тиску

P, кПа	101.3	43.3	15.6	4.0	1.6	0.66
t, °С	262	230	200	160	140	122

Більш чистий продукт утворюється при реекстракції капролактаму з органічного розчинника водою. Використовують три витяжки по 35 мл води. Їх об'єднують і упарюють на киплячій водяній бані. Випарка значно пришвидшується під вакуумом. Отриманий твердий капролактамі зважують, визначають мольний вихід на використаний циклогексаноноксим і температуру плавлення. Циклогексаноноксим являє собою безбарвну кристалічну речовину жирну при торканні.

Контрольні питання:

1. Опишіть в чому сутність Бекманівського перегрупування.
2. На чому засновані процеси виділення капролактаму з нейтралізованої суміші?
3. Опишіть інші методи синтезу лактамів.

Література

1. Піх З.Г. Теорія хімічних процесів органічного синтезу : Підручник. – Львів: Вид-во НУ «Львівська політехніка», 2002. – 396 с.
2. Агрономов А.Е. Лабораторные работы в органическом практикуме / Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. – М.: Книга по Требованию, 2013. – 376 с
3. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического синтеза / Н. Н. Лебедев. – М.: Химия, 1988. – 582 с.
4. Адельсон, С. В. Технология нефтехимического синтеза / С. В. Адельсон, Т. П. Вишнякова, Л. М. Паушкин. – М.: Химия, 1985. – 607 с.
5. Лебедев, Н. Н. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев, М. Н. Манаков, В. Ф. Швец. – М.: Химия, 1984. – 375 с.