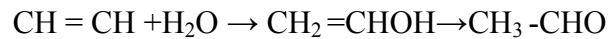


КУЧЕРОВ БОЙЫНША АЦЕТИЛЕНДІ ГИДРАТАЦИЯЛАУ

Ацетиленнің реакцияға түсу қабілеттігінің жоғарылығы, оның органикалық қосылыстардың барлық кластарына ауысуына мүмкіндік береді.

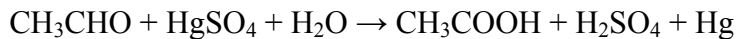
Ацетальдегид - өнеркәсіптік органикалық синтездің ең негізгі бір объектісі болып есептеледі. Ол – сірке қышқылы, сірке ангидриді, бутанол, этил спирті, синтетикалық каучук алуда бастапқы шикізат ретінде қолданылады.

Ацетальдегид алудың бір әдісі – ацетиленді гидратациялау. Бұл процестің негізінде катализатор ретінде қолданылатын күкірт ышқылы мен сынап тұздарының қатысында М.Г.Кучеров (1801ж.) ашқан ацетиленді ацетальдегидке гидратациялау реакциясы жатыр.



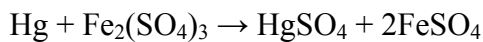
Кучеров әдісінің негізгі кемшілігі – гидратация процесінде қосымша реакцияның есебінен металдың сынаптың түзілуі, ол гидратация цехына ауыр еңбек жағдайын алып келеді. Осыған байланысты соңғы жылдары палладийдің еритін комплексті қосылыстарының қатысында этиленді тотықтыру негізінде ацетальдегид алу әдісі ұсынылды.

Ацетиленді гидратациялау процесі бірнеше қосымша реакциялармен қабаттаса жүреді. Олардың негізгісі – ацетальдегидтің сынап ионының металдық сынапқа дейін тотықсыздануымен сірке қышқылына дейін тотығуы.

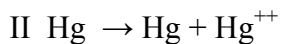
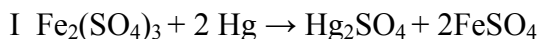


Металдық сынап бұл жерде катализатор болып есептелмейді.

Катализаторды қалпына келтіру (регенерация) біршама қиыншылықтар тудырады. Ол үшін регенерациялық ортаға үшваленттік темір сульфатын қосу арқылы металдық сынап тотықтырылды.



Бұл реакциялардың қосындысы екі сатымен жүреді:



Жұмыстың мақсаты – көзделген өнімнің жоғары шығымдылығын анықтайтын процестің оптимальды жағдайын белгілеу. Күкірт қышқылының және темір (III) сульфатының концентрациялары, сонымен бірге реакторға ацетиленнің көлемдік берілу жылдамдығы процестің түрлендіру параметрлері болып саналады.

Күкірт қышқылы – негізгі деңгейі - 8% ерітінді, түрлендіру шегі - 4%;

Темір (III) сульфаты – негізгі деңгейі - 12% ерітінді, түрлендіру шегі - 5%;

Көлемдік жылдамдық – негізгі деңгейі – 60 мл/мин, түрлендіру шегі - 30мл/мин;

Берілген жағдайға сәйкес тәжірбие сеткасы құрылады. Процестің негізгі көрсеткіштері ацетиленге жіберілген ацетальдегидтің шығымы және ацетиленнің реакцияға түскендегі ацетальдегидтің шығымы (%) болады, олардың негізінде есептеу және оптимальды жағдайды таңдау орындалады.

Ацетиленді гидратациялау процесіндегі қауіпсіздік техникасы

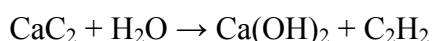
Ацетилен ауамен қосылғанда қопарылғыш қоспа түзеді. Ацетиленнің концентрациясы кең интервалда – 2- ден 80%- ға дейін ацетиленнің көлемдік процентін түзейді. Егерде ацетилен ауадан жақсы тазаланбаса, тәжірбиенің 95-98⁰С температурасында қопарылыс болуы мүмкін. Сонымен бірге ацетиленнің құрамында ауа қалып қойса, онда ол катализаторды ингибирлеуге алып келеді де, процестің бағытын өзгертеді. Сондықтан мынадай сақтық шараларын сақтау қажет:

- 1.Құрамында 2% кем ауа бар таза ацетилен алу;
- 2.Ацетиленнің реакция жүйесіндегі ауадан тазалығын бөлме температурасында жүргізу;

Жүйені ауадан тазалағаннан кейін ғана реакторды қосу керек.

Ацетиленді алу, тазалау және анализдеу

Ацетиленді гидратация реакциясы үшін (ауа тартқыштың (тяга) астында) кальций карбидін гидролиздеу арқылы алады.



Кальций карбидін конус тәрізді колбаға –1 салады (1А-сурет), оның тығынына тамшылатып құйғыш –2 сумен және газ шығаратын екі түтікше қойылған. Оның біреуі – тазалағыш жүйемен, екіншісі сақтандырғыш қақпақпен қосылған. Ацетиленді күкірттің және фосфордың ұшқыш қосылыстарынан өте таза түрінде тазалау қажет. Тазалағыш жүйе біртіндеп қосылған төрт шыны ыдыстан тұрады. Алғашқы екі шыны ыдысқа күкірт қышқылындағы қаныққан бихромат ерітіндісі, төртіншісіне - 20%-ды сілті ерітіндісі толтырылады.

Активтелген көмір колонкасы – тазалаудың соңғы сатысы. Ацетиленді жинамастан бұрын оны шыны ыдыс арқылы судың астына жібереді. 30 минуттан соң ацетиленнің тазалығын 10%-ды AgNO₃ ерітіндісіне батырылған қағазды күкірт және фосфор қосылыстарының бар-жоқтығына анализделінеді. Егерде бұл заттар жоқ болса, онда ацетиленді ауа құрамына тексереді. Ацетиленді ауа құрамына анализдеу ацетиленді ағын сумен жуу арқылы орындалады.

Таза ацетиленді ас тұзының ерітіндісімен толтырылған газометрге жинайды.

Контактылы қышқыл процестің түрлендіру шамаларына сәйкес дайындалады. Бұл үшін қышқылдың сулы ерітіндісінің керекті концентрациясы дайындалады, яғни онда үшвалентті темір сульфатының қажетті мөлшері ериді.

Аппаратура және тәжірбие жүргізу әдістері.

Ацетиленді гидратациялауды жүргізуге қозғалту (сілкіндіру) үшін қондырғыға бекітілген “үйрек” –(1) реакция ыдысы пайдаланылады (1Б-сурет). Тәжірбиені жүргізу

алдында ацетальдегидті жұту үшін тоңазытқыштарды –(2) (шар тәрізді) дистилденген сумен толтырады және сыртқы суыту үшін тоңазытқышты (терісін) сумен қосады. Тәжірбие жүргізу үшін “үйрекке” 15мл контактылы қышқыл және сынап оксидін (0,184) салады. Сонан соң “үйректі” 5 минуттай жүйедегі катализаторды бөлу үшін араластырады (қозғалтады). Сыртқы ортадан жекеленген және саңылаусыз (герметикалық) жүйені (бюреткалардың саңылаусыздығын тексеру) газометрдегі (3) 1,0-1,5л ацетиленмен суықта жуады. Тек содан кейін “үйрекке” жылу қосылады. Тәжірбиенің басынан аяғына дейін “үйректегі” температураны тұрақты 96°C -ды ұстап тұрады. Бұл үшін “үйректің” сыртқы қабаты арқылы бу шынысынан (4) бу үрленеді.

Тәжірбиенің басында газометрдегі және өлшегіш бюреткадағы газдың нөлдік көлемінің есебі жүргізіледі. Сонан соң газометрдің және бюретканың шүмектері арқылы градуирленген реометр бойынша ацетиленді жіберу жылдамдығы анықталынады (белгіленеді) және қозғалғыштың моторы токқа қосылады. “Үйректің” қарқынды (интенсивті) қозғалуынан ацетилен берілген жылдамдықпен жүйе арқылы жалпы жіберілген ацетиленнің көлемі газометр бойынша 4л болғанша жіберіледі (әрбір тәжірбиеде). Әрекеттеспеген ацетилен реакция өнімімен бірге “үйректен” дистилденген сумен толтырылған шарик (қабылдағышына) жинағышына түседі. Ацетальдегид суға сіңіріледі (жұтылады), ал ацетилен ары қарай реакцияға түспеген ацетиленнің көлемін анықтауға мүмкіндік беретін өлшегіш бюреткаға өтеді.

Тәжірбиені үздіксіз жүргізу үшін жүйе екі өлшегіш бюреткамен қосылады. Бірінші бюретка газбен толғанда, бюреткадағы газдың көлемі жазып алынады да, екінші бюретка жұмысқа қосылады. Бірінші бюретканы атмосферамен қосып, ацетиленді теңестіретін “алмұрттың” көмегімен атмосфераға шығарады, ал бюретканы қаныққан ас тұзының ерітіндісімен толтырып қайтадан келесі өлшеуге дайындайды. Екінші бюреткамен де дәл осындай операциялар қайталанатын. Тәжірбиенің барысында бюреткалар бірнеше рет ауыстырылып, әрбір ауыстырған сайын бюреткадағы жиналған ацетиленнің көлемі жазылып отырылады.

Әрбір тәжірбие мынадай кесте арқылы толтырылады:

№ Тәжірбие

t^0 – бөлме температурасы; P – қысым; V_a – газометрдегі алғашқы ацетиленнің көлемі; V_c – газометрдегі соңғы ацетиленнің көлемі; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – күкірт қышқылының концентрациясы % ; C_{FeSO_4} – темір сульфатының концентрациясы %; $V_{\text{көл}}$ – ацетиленді жіберудің көлемдік жылдамдығы; V – бюреткадағы газдың көлемі. Тәжірбиенің соңында бюреткада жиналған ацетиленнің жалпы көлемі қосылады. Бұл реакцияға түспей қалған ацетиленнің көлемі.

1Б-сурет. Кучеров бойынша ацетиленді гидратациялау схемасы

Тәжірбие нәтижесінде мыналар анықталады:

- 1) Жіберілген ацетиленнің көлемі – газометрдегі газ көлемінің өзгерісі бойынша;
- 2) Реакцияға түскен ацетиленнің көлемі – бюреткадағы жиналған ацетилен көлемімен жіберілген ацетилен көлемдерінің арасындағы айырма бойынша.

Осы және басқа көлемдер Клапейрон теңдеуі бойынша қалыпты жағдайға келтіріліп, жіберілген ацетилен мен реакцияға түскен ацетиленнің негізінде ацетальдегидтің теориялық шығымы есептелінеді.

Тәжірбиенің соңында қабылдағыштың ішіндегі өнім өлшегіш колбаға құйылып, қабылдағыштар дистилденген сумен колбаға жуылады да, колбаның ішіндегі көлем белгіге дейін сумен толтырылады. Ацетальдегидтің сулы ерітіндісі оның құрамына анализ (талдау) жүргізіледі.

Ацетальдегидтің сулы ерітіндісі Гуляева қызметкерлерімен ұсынған әдіс бойынша талдау (анализ) жүргізіледі. Ацетальдегидті анықтау оның тұз қышқылды гидроксилламинмен әрекеттесуге қабілеттілігі негізделеді. Түзілген қышқыл 0,1н сілті ерітіндісімен араласқан индикатор метилоранж + индигокарминнің (1 бөлік 0,1н метилоранж + 1 бөлік 0,25%индигокарминнің ерітіндісі) қатысында титрленеді. Гидроксилламиннің сулы ерітіндісі гидролизге түсіп, сондықтан анықтауға қажетті қышқылдық қасиет көрсетеді. Бұл үшін конус тәрізді колбаға 10мл дистилденген су және 5мл 1н гидроксилламин ерітіндісі құйылады. Қоспаны 5 минуттай тұрғызып, араласқан индикатордың қатысында 0,1н сілті ерітіндісімен титрлейді. Гидроксилламиннің қышқылдығы титрлеуге кеткен сілті (мл) мөлшерімен анықталады.

Ацетальдегидті талдау былай жүргізіледі : 1000мл (1л) өлшегіш колбадан пипеткамен 10мл ерітіндіні 100мл-лік конус тәрізді колбаға құйып, оның үстіне 5мл 1н гидроксилламин ерітіндісі қосылады. Ерітіндіні 5-8 минутке қалдырып, сонан соң оған 3-5 тамшы араласқан индикатор тамызады да, сілтімен жасыл түс болғанша титрленеді. (қышқыл ортада индикатор күлгін түс береді, ал сілтілік ортада - жасыл). Есептеуді мына формула бойынша жүргізеді:

$$Г=(А-В)*0,0044*100,$$

мұндағы – Г – 1л ерітіндідегі ацетальдегидтің граммен алынған мөлшері; А – титрлеуге кеткен 0,1н сілті ерітіндісінің мл-мен алынған мөлшері; В – 0,1н сілті ерітіндісінің мл-мен алынған гидроксилламиннің қышқылдығы; 0,0044 – граммен алынған ацетальдегидтің титрі 1мл 0,1н сілті ерітіндісіне эквиваленті.

Титрлеудің көрсетуі (берілгені) бойынша ацетальдегидтің %-тік шығымын реакцияға жіберілген және реакцияға түскен ацетиленнің есебінен жүргізіледі. Тәжірбиенің соңында мыналарды жазу керек: жіберілген ацетиленнің көлемі (қ.ж.), реакцияға түскен ацетиленнің (қ.ж.) көлемі, жіберілген және реакцияға түскен ацетилен бойынша, ацетальдегидтің %-тік шығымы.

Барлық тәжірбиелердің нәтижелерін кестеге жазады.

H ₂ SO ₄ концентрациясы	Fe ₂ (SO ₄) ₃ концентрациясы	көлемдік жылдамдық	ацетальдегидтің шығымы	
			жіберілген ацетилен бойынша	реакцияға түскен ацетилен бойынша

Кестедегі көрсеткіштер бойынша, процестің оптимальды жағдайының есебі жүргізіледі.

ӘДЕБИЕТТЕР

1. *С.И. Вольфович и др.*, Общая химическая технология, т.П, М., Госхимиздат, 1959. с.444
2. *Б.Н.Долгов*, Катализ в органической химии, Ленинград, Госхимиздат, 1959. с.516.