

САНКТ – ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ
ПРАКТИКУМА «МЕМБРАННЫЕ И
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ»**

Санкт-Петербург

2014

САНКТ – ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К
ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ
ПРАКТИКУМА «МЕМБРАННЫЕ И
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ»

Методическое пособие для студентов
Института Химии СПбГУ

Санкт-Петербург

2014

*Рекомендовано в качестве методического пособия Ученым советом Института
Химии Санкт-Петербургского Государственного Университета*

(протокол № 91.04-04-8 от 13 ноября 2014 года)

*для студентов, магистрантов и преподавателей Института Химии СПбГУ,
работающих в рамках направления "Химия" и "Химия, физика и механика
материалов"*

Рецензенты:

к.х.н., доц. Трофимов М.А.

к.х.н., доц. Лобачева О.Л.

Авторы:

к.т.н., доц. Кузнецов В.М.

к.х.н., ст. преп. Тойкка М.А.

д.х.н., проф. Тойкка А.М.

Пособие содержит программы коллоквиума, методические указания по выполнению включенных в практикум лабораторных работ, правила работы студентов в практикуме, а также список рекомендованной литературы. Методическое пособие предназначено для студентов, магистрантов и преподавателей Института Химии СПбГУ, работающих в рамках направления "Химия" и "Химия, физика и механика материалов"

Практикум "Мембранные и каталитические системы" выполняется магистрантами 1 курса направления "Физика, химия и механика материалов". Перед выполнением работ практикума студенты отвечают на вопросы коллоквиума. Они связаны с необходимыми знаниями химической кинетики, процессами мембранного разделения и катализа химических реакций. Вопросы основывается на курсах лекций "Мембранные и каталитические системы", "Мембранные нанокompозитные материалы", "Химическая кинетика и катализ". Цель коллоквиума - определение и повышение степени теоретической и экспериментальной подготовки студентов к занятиям в практикуме.

Предлагаемый список основной и дополнительной литературы достаточен для подготовки коллоквиумов, однако не является обязательным.

На вступительном занятии студенты обязательно проходят инструктаж по технике безопасности и усваивают правила работы в помещениях практикума.

Включенные в программу практикума работы представляют собой достаточно большие экспериментальные исследования. Продолжительность работ может превышать время, выделяемое расписанием занятий студентов, поэтому некоторые из них требуют выполнения в течение двух и более учебных дней.

Перед началом работ студенты знакомятся с содержанием лабораторных работ, одна из которых представлена в настоящем методическом пособии, а также руководствуются разъяснениями преподавателя. В задачу студента входят подготовка установок и посуды, приготовление растворов или образцов, калибровка приборов. Таким образом, студент получает возможность выполнить самостоятельно не только основные, но и вспомогательные операции эксперимента. При этом совершенствуются навыки традиционной работы в химической лаборатории, такие, как обращение с химическим стеклом, термостатами и вакуум-насосами, аналитическим оборудованием и измерительными приборами. К окончанию практикума студенты должны не только получить необходимые численные данные по результатам проведенных экспериментов и уметь их интерпретировать на основе полученных теоретических знаний, но и свободно владеть всей использованной в работах лабораторной техникой.

Ряд работ в силу их трудоемкости и продолжительности может быть выполнен группой из двух или большего количества студентов. Это касается приготовления серий растворов, контроля продолжительных опытов и проведения аналитических измерений.

В пособии изложена работа "Кинетика каталитической этерификации спирта карбоновой кислотой". Другие работы практикума будут представлены в отдельных методических пособиях.

Программа коллоквиума практикума " Мембранные и каталитические системы "

1. Определения и некоторые положения химической кинетики. Простые и сложные (обратимые, последовательные) химические реакции. Скорость химической реакции, закон действующих масс. Закон Вант - Гоффа – Аррениуса, дифференциальные и интегральные формы. Фотохимические реакции, закон эквивалентности Эйнштейна, квантовый выход.

2. **Каталитические реакции.** Гомогенные каталитические реакции. Промежуточные стадии гомогенного катализа. Изменение потенциальной энергии в ходе гомогенной реакции в отсутствие катализатора и с его участием. Кинетика гомогенных каталитических реакций. Кислотно-основной катализ на примере йодирования ацетона в водном растворе. Ферментативный катализ, константа Михаэлиса, уравнение Михаэлиса-Ментен. **Гетерогенные каталитические реакции**, их особенности. Роль активационного процесса в гетерогенном катализе, ход кривой потенциальной энергии.
3. **Процессы мембранного разделения веществ.** Взаимосвязь молекулярных свойств веществ и методов их разделения. Трансмембранный поток с позиций неравновесной термодинамики: законы Фика, Дарси и т.д. Движущие силы мембранных процессов. Явление осмоса. **Баромембранные процессы**, границы их применимости. **Микрофильтрация**: закон Дарси, соотношение Хагена - Пуазейля, уравнение Козени - Кармана, применения микрофильтрации. **Ультрафильтрация**, уравнения для потока, применение ультрафильтрации. **Обратный осмос**, коэффициент отражения, коэффициент проницаемости, задержание вещества как характеристика селективности процесса. Применения обратного осмоса. **Пьезодиализ. Мембранные процессы под действием градиента концентрации. Газоразделение.** Кнудсеновский поток в случае пористых мембран. Непористые мембраны: закон Фика, его интегрирование, коэффициент проницаемости, фактор разделения. Особенности газоразделения при использовании эластомеров и стеклообразных полимеров, применение процесса. **Первапорация**, применения и селективность. Проницаемость компонентов, сорбция жидкости, константа пластифицирования. Соотношения для трансмембранных потоков. Разработки Флори - Хаггинса. **Жидкие мембраны.** Сопряженный транспорт, явления синпорта и антипорта. Механизмы транспорта с переносчиком. Уравнение для транспорта с переносчиком, число Дамкелера. Применения жидких мембран. **Диализ:**

применяемые пленки, диализ Доннана. Уравнение для трансмембранного потока, концентрационная поляризация. Применения диализа. **Термомембранные процессы разделения. Мембранная дистилляция,** применяемые мембраны. Уравнение Лапласа. Использование процесса. **Термоосмос,** отличие от мембранной дистилляции. **Электромембранные процессы. Электродиализ:** трансмембранный поток, электрическое сопротивление мембранного блока, применение процесса.

4. **Совмещенные каталитические и мембранные процессы.** Применение мембранных процессов в случае обратимых химических реакций. Каталитическое образование сложного эфира, сопровождаемое первапорацией. Математическая модель процесса. Экспериментальные результаты.

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЭТЕРИФИКАЦИИ СПИРТА КАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Реакцией этерификации называется химическое взаимодействие карбоновых кислот и спиртов, приводящие к образованию сложных эфиров. Процессы этерификации обратимы, и эфиры в кислой среде легко гидролизуются. Константа равновесия зависит от строения и концентраций спирта и карбоновой кислоты. Например, при эквимолярном соотношении этанола и уксусной кислоты в исходной реакционной смеси равновесие устанавливается, когда $\sim 2/3$ спирта и кислоты прореагируют с образованием этилацетата и воды. С целью смещения равновесия в сторону образования продуктов обычно удаляют образующуюся в ходе реакции воду. Иногда температуры кипения воды и компонентов реакционной смеси близки. В таких случаях используется методика введения в реакционную смесь, кроме реагентов и катализатора, дополнительного компонента (четырёххлористого углерода, бензола, циклогексана и др.). Этот компонент образует с водой азеотропную смесь, кипящую при более низкой температуре, чем реагенты и вода. Таким образом, отгонка воды облегчается. Однако такому способу присущи значительные недостатки. Введение в реакционную смесь нового компонента потребует дополнительной очистки смеси продуктов. Кроме того, потребуются усилия для разделения удаленной перегонкой смеси вода - азеотропный агент для его регенерации. Следует отметить, что азеотропный агент часто вреден для здоровья. В последние годы внимание ученых и промышленников привлекает первапорационный способ удаления воды. Согласно этому способу, реакционная смесь приводится в соприкосновение с мембраной, селективно проводящей воду. В качестве мембран обычно используют гидрофильные непористые полимерные пленки.

Сложные эфиры карбоновых кислот имеют большое практическое значение в качестве растворителей, гидравлических жидкостей, смазочных масел, пластификаторов. Растворителями служат эфиры спиртов и кислот (уксусная

кислота и низшие спирты от метилового до бутилового) с невысокой молекулярной массой. В качестве пластификаторов используются такие сложные эфиры, как дибутилфталат, диоктилфталат, дибутилсебацинат. Особое место занимают сложные эфиры ненасыщенных кислот. Наличие двойной связи позволяет использовать их в качестве мономеров – исходных веществ для синтеза высокомолекулярных соединений. К таким веществам относятся, например, метиловый эфир акриловой кислоты (метилакрилат) и метиловый эфир метакриловой кислоты (метилметакрилат). Путем полимеризации из них получают соответственно полиметилакрилат и полиметилметакрилат. Последний на протяжении многих лет является основным продуктом для получения органического стекла – плексигласа.

Этерификацию можно проводить как в присутствии катализатора, так и без него, но в последнем случае процесс идет медленно и для обеспечения приемлемой скорости надо поддерживать достаточно высокую температуру (200–300 °С). Поэтому в большинстве случаев этерификацию ведут каталитически. Катализаторы обеспечивают достаточную скорость при температурах 70–150 °С. В их качестве обычно используют протонные неорганические кислоты и сульфокатиониты. Высокомолекулярные сульфокатиониты являются кислотными катализаторами и представляют большой интерес в процессах гидратации и дегидратации, этерификации, амидирования, алкилирования. Сульфокатиониты – гетерогенные катализаторы. Их преимуществом является то, что они не растворяются в ходе этерификации, а по окончании реакции их можно отделить фильтрованием.

Взаимодействие спиртов с карбоновыми кислотами в жидкой фазе характеризуется практически нулевым тепловым эффектом, и константы химического равновесия этих реакций, как следует из уравнения изохоры химической реакции (изохоры Вант-Гоффа)

$$\left(\frac{d \ln K}{dT} \right)_V = \frac{\Delta U^o}{RT^2}, \quad V = const,$$

мало зависят от температуры (здесь K – константа равновесия, ΔU^o – тепловой эффект реакции при постоянном объеме). Величина константы зависит от строения реагентов, в первую очередь спирта. Для первичных насыщенных спиртов с прямой цепью при их этерификации уксусной кислотой константа достигает 4 - 4,5, при стехиометрическом соотношении кислоты и спирта это соответствует 66 - 68% конверсии. Удлинение цепи радикала в молекуле (увеличение молекулярного веса) спирта приводит к уменьшению константы до 2 – 2,5. Влияние строения карбоновой кислоты на равновесие реакции менее значимо и противоположно влиянию строения спирта. В этом случае с удлинением и разветвлением углеродной цепи в молекуле кислоты величина константы равновесия увеличивается. Так, для тризамещённых уксусных кислот при взаимодействии с первичными насыщенными спиртами в жидкой фазе она достигает 8 - 10.

Реакция в условиях кислотного катализа проходит по механизму нуклеофильного замещения. На первой стадии происходит протонирование атома кислорода карбонильной группы карбоновой кислоты с образованием резонансно стабилизированного карбокатиона. После этого происходит нуклеофильная атака атома кислорода гидроксильной группы спирта на карбониевый центр с образованием алкилоксониевого иона. Эта стадия является лимитирующей. Затем в алкилоксониевом ионе происходит миграция протона на один из гидроксильных с образованием уходящей группы $—O^+H_2$. Завершающей стадией является отщепление промежуточного продукта присоединения воды и протона — катализатора с образованием сложного эфира. Механизм реакции подтвержден экспериментом с использованием изотопных меток: при использовании спирта, меченного изотопом O^{18} , метка оказывается в составе сложного эфира.

Исходя из вышеизложенного, механизм реакции этерификации



в присутствии кислотного катализатора можно представить следующей схемой:



где А – карбоновая кислота, H^+ - кислотный катализатор, S – спирт, E – эфир, W – вода. Все стадии реакции обратимы.

Пользуясь методом квазистационарных концентраций, можно показать, что скорость реакции образования эфира можно рассчитать по формуле

$$\omega = k [H^+] \left\{ [A][S] - \frac{1}{K} [E][W] \right\}. \quad (3)$$

Здесь k – константа скорости прямой реакции (1), K – константа равновесия реакции (1). Квадратные скобки обозначают концентрации веществ. В условиях, когда содержание продуктов реакции мало или константа равновесия велика, формула (3) упрощается

$$\omega = k [H^+] [A][S]. \quad (4)$$

Соотношение (4) пригодно для изучения кинетики прямой стадии реакции этерификации, когда реакционная смесь в начале процесса содержит мало продуктов. Эти же условия можно обеспечить удалением продуктов реакции путем, например, первапорации. В отсутствие минеральной кислоты роль слабого катализатора вследствие автопротолиза играет органическая кислота, увеличивая порядок прямой реакции, по разным данным, до $\beta = 1,5 - 2$

$$\omega = k[A]^\beta [S] \quad (5)$$

Порядок реакции β можно уточнить по методу начальных скоростей. Согласно этому методу готовят две реакционные смеси, отличающиеся концентрацией карбоновой кислоты (A_1 и A_2), и измеряют начальные скорости реакции ω_1 и ω_2 . Делением ω_1 на ω_2 и последующим логарифмированием находят порядок реакции по реагенту A , представленному двумя концентрациями:

$$\beta = \frac{\ln \frac{\omega_1}{\omega_2}}{\ln \frac{A_1}{A_2}} \quad (6)$$

Скорость химической реакции определяется как изменение количества молей вещества (реагента или продукта) в единицу времени в единице объема реакционной смеси. Если объем меняется мало, скорость вычисляется как изменение концентрации в единицу времени или как производная от концентрации по времени. С целью нахождения скорости строят график зависимости концентрации реагентов (продуктов) от времени. Скорость численно равна тангенсу угла наклона касательной к кривой этой зависимости. Упрощенно скорость реакции можно определить как

$$\omega = \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (7)$$

где ΔC – изменение концентрации вещества за малый промежуток времени Δt . Знание скорости реакции необходимо для определения порядка реакции по формуле (6), а также вычисления константы скорости по соотношениям (4) и (5).

Как известно, участие катализатора в реакции (1) приводит к такому изменению ее механизма, когда величина константы химического равновесия не меняется, однако образование промежуточных соединений требует меньшей энергии активации в сравнении со случаем некаталитического взаимодействия. Расчет энергии активации E_a по экспериментальным данным позволяет рассчитать, во сколько раз присутствие катализатора ускоряет реакцию. Порядок расчетов при этом следующий. Пользуясь интегральной формой уравнения Вант-Гоффа – Аррениуса

$$k = B \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (8)$$

записанного для двух температур T_1 и T_2 , можно определить энергию активации реакции этерификации как в отсутствие минеральной кислоты, так и в присутствии катализатора по формуле

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2}. \quad (9)$$

В формулах (8) и (9) B – предэкспоненциальный множитель, R – газовая постоянная, k_1 и k_2 – константы скорости прямой реакции, рассчитанные в случае ее проведения при температурах T_1 и T_2 соответственно. Нахождение разницы энергий активации некаталитического и каталитического процессов

$$\Delta E = E_{a.некат.} - E_{a.кат.} \quad (10)$$

позволяет с помощью уравнения (8) рассчитать, что присутствие катализатора ускоряет реакцию в

$$\frac{K_{кат.}}{K_{некат.}} = e^{\frac{\Delta E}{RT}} \text{ раз.} \quad (11)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью работы является:

1. Вычисление порядка реакции этерификации по карбоновой кислоте в отсутствие катализатора
2. Определение зависимости скорости этерификации от концентрации катализатора (минеральной кислоты)
3. Расчет ускорения реакции за счет действия катализатора.

Реакцию этерификации проводят в герметичных закрытых термостатируемых пробирках объемом 7 мл, помещаемых в термостаты, в которых поддерживаются разные температуры. Преподавателем задается:

- количество и наименование реактивов и катализатора (карбоновой кислоты, спирта и минеральной кислоты)
- температуры, при которых проводится реакция.

Кинетику реакции изучают путем газохроматографического анализа проб, отбираемых из реакционной смеси в заданные моменты времени. Для анализа применяется газовый хроматограф «Кристалл 5000.2» с насадочной колонкой Parapac R длиной 1 м и с внутренним диаметром 3 мм. Газ-носитель - гелий марки А со скоростью подачи 30 мл/мин. Рабочая температура термостатирования колонок составляет около 453 К, детектора по теплопроводности - 513 К, испарителя – 503 К.

Важно! Во избежание межмолекулярной дегидратации спиртов и образования простых эфиров при составлении растворов следует к органической кислоте приливать минеральную кислоту – катализатор (например, концентрированную серную), а затем добавлять спирт.

Для вычисления порядка реакции этерификации по карбоновой кислоте в отсутствие катализатора реакцию проводят дважды, во второй пробирке помещают удвоенное количество карбоновой кислоты. В начале каждого опыта через определенные промежутки времени в реакционной смеси определяется концентрация карбоновой кислоты и по формуле (7) рассчитывается начальная скорость реакции. Далее по формуле (6) рассчитывается порядок реакции по органической кислоте.

Для определения зависимости скорости этерификации от концентрации катализатора (минеральной кислоты) реакцию проводят, составляя несколько реакционных смесей с неизменными количествами спирта и органической кислоты, однако увеличивая в содержание минеральной кислоты. Каждый раз рассчитывается начальная скорость реакции и константа скорости, далее строится график зависимости начальной скорости от концентрации катализатора и проверяется соответствие этой зависимости формуле (4). Проверка осуществляется путем построения соответствующего графика.

Для расчета ускорения реакции за счет действия катализатора определяются начальные скорости реакции, проводимых при двух разных температурах, и затем рассчитываются константы скорости. С этой целью используются смеси одинакового состава, в одну из которых добавляется катализатор. Эти смеси

помещаются в термостаты, работающие при разных температурах. Полученные данные позволяют по формуле (9) рассчитать энергии активации реакции для случаев бескаталитического и каталитического способов проведения реакции. Разница этих величин (соотношение (10)) позволяет по формуле (11) рассчитать ускорение реакции.

Порядок проведения работы.

Для проведения работы используются два термостата

- № 1 – с пониженной температурой
- № 2 – с повышенной температурой.

В термостат № 2 помещаются две пробирки со смесями реагентов в отсутствие катализатора и различающиеся по содержанию органической кислоты с целью определения порядка реакции по этому реагенту.

В термостат № 1 помещают несколько пробирок со смесями реагентов неизменного состава, однако содержащих разное количество катализатора. Получаемые кинетические данные позволят определить зависимость скорости этерификации от концентрации катализатора (минеральной кислоты).

В термостаты № 1 и 2 помещают по 2 пробирки с одинаковыми составами по органическим реагентам, однако в каждую вторую пробирку добавляется катализатор. На основе данных по кинетике проводится расчет ускорения реакции под действием катализатора.

ОФОРМЛЕНИЕ ПРОТОКОЛА

1. Фамилия, инициалы студента, группа, курс.
2. Дата.
3. Схема лабораторной установки.
4. Теоретическая часть с приведением основных расчетных формул.
5. Экспериментальная часть с представлением данных по каждой цели работы:

- Вычисление порядка реакции этерификации по карбоновой кислоте в отсутствие катализатора
 - а) начальные составы заданных преподавателем смесей, которые различаются по содержанию органической кислоты
 - б) кинетические данные "концентрация органической кислоты – время" в начальный период реакции
 - в) расчет начальной скорости реакции по формуле (7)
 - г) расчет порядка реакции по формуле (6)
- Определение зависимости скорости этерификации от концентрации катализатора (минеральной кислоты)
 - а) начальные составы заданных преподавателем смесей, которые различаются по содержанию минеральной кислоты – катализатора
 - б) кинетические данные "концентрация спирта – время" в начальный период реакции для каждой концентрации минеральной кислоты
 - в) расчет начальной скорости реакции по формуле (7) и константы скорости по формуле (4)
 - г) построение графика зависимости начальной скорости от концентрации катализатора по формуле (4)
- Расчет ускорения реакции за счет действия катализатора
 - а) начальные составы заданных преподавателем смесей, в одну из которых добавлена минеральная кислота
 - б) кинетические данные "концентрация спирта – время" в начальный период реакции для каждой смеси при двух температурах
 - в) расчет начальной скорости реакции по формуле (7) и констант скоростей по формулам (4) и (5)
 - г) расчет энергии активации реакции для случаев бескаталитического и каталитического способов проведения реакции по формуле (9)

д) вычисление ускорения реакции по формулам (10) и (11)

ПРАВИЛА РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

В ПРАКТИКУМЕ «МЕМБРАННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ»

Правила работы студентов в практикуме определяются требованиями техники безопасности и содержанием инструкций, с которыми обучаемые ознакомлены в ходе вводного инструктажа по ТБ.

Лабораторные работы проводятся в предусмотренное расписание время, однако по договоренности с преподавателем для завершения экспериментальных работ может быть выделено дополнительное время. Все работы в отсутствие преподавателя или дежурного сотрудника кафедры категорически запрещены.

Все реактивы, посуда и вспомогательное оборудование выдаются преподавателем или дежурным сотрудником. Мелкое текущее обслуживание установок, требуемое при выполнении работ (необходимая замена резиновых шлангов, воды в термостатах и т.п.), осуществляются студентами. По окончании работы посуда должна быть вымыта, лабораторная установка должна быть полностью подготовлена студентами для последующих работ. Готовность установки определяется преподавателем или дежурным сотрудником. Студенты должны соблюдать в помещении практикума чистоту и порядок. Оформление протоколов (отчетов) по лабораторным работам могут проводиться как в практикуме, так и вне практикума.

При возникновении в практикуме нестандартных ситуаций следует в первую очередь известить сотрудников кафедры и действовать в соответствии с требованиями инструкций по технике безопасности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. Курсы лекций "Мембранные и каталитические системы", "Мембранные нанокompозитные материалы", "Химическая кинетика и катализ".
2. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Под ред. акад. Б.П.Никольского. - Л.: Химия, 1987
3. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984. 463 с.
4. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985. 592 с.
5. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. М.: Академия, 2003. 256 с.
6. Практическая химическая кинетика. Химическая кинетика в задачах с решениями: учебное пособие / под общей ред. М.Я. Мельникова. М.: Изд-во МГУ; СПб: Изд-во СПбГУ, 2006. 592 с.

Дополнительная литература

1. Экспериментальные методы химической кинетики / под ред. Н.М. Эммануэля, Г.Б. Сергеева. М.: Высшая школа, 1980. 375 с.
2. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. М.: Мир, 1966. 348 с.
3. Панов М.Ю., Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А. Кинетика и катализ гомогенных реакций. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2008. 478 с.