

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
SVEUČILIŠTA U SPLITU

ZAVOD ZA ORGANSKU TEHNOLOGIJU

**Vježbe iz odabranih procesa kemijske industrije
(organski dio)**

Student:_____

Matični broj:_____

E-mail:_____

Akad. god. 2017./2018.

Vježba 1. Nafta i proizvodi prerade nafte

Nafta je kapljevita do polučvrsta prirodna tvar, koja se nalazi u zemljinoj kori. sastoji se pretežno od smjese brojnih ugljikovodika, a uvijek sadrži i sumporove, dušikove i kisikove organske spojeve i u vrlo malim udjelima veći broj teških metala. Najčešće je smeđe-zelene do smeđe-crne boje i posebna mirisa. Pridobiva se bušenjem zemljine kore do njena ležišta do dubina od nekoliko tisuća metara. Naziv nafta perzijskog je podrijetla nastao od glagola nafata što znači znojiti se (znoj zemlje). Nafta je sastavljena od smjese brojnih ugljikovodika, a uvijek sadrži i sumporove, dušikove i kisikove organske spojeve i u vrlo malim udjelima veći broj metala. Sastav ovisi o podrijetlu nafte.



Naftni ugljikovodici

parafini (alkani) ~ 30%
cikloparafini (nafteni) ~ 50%
aromati ~ 15%

Naftni neugljikovodici

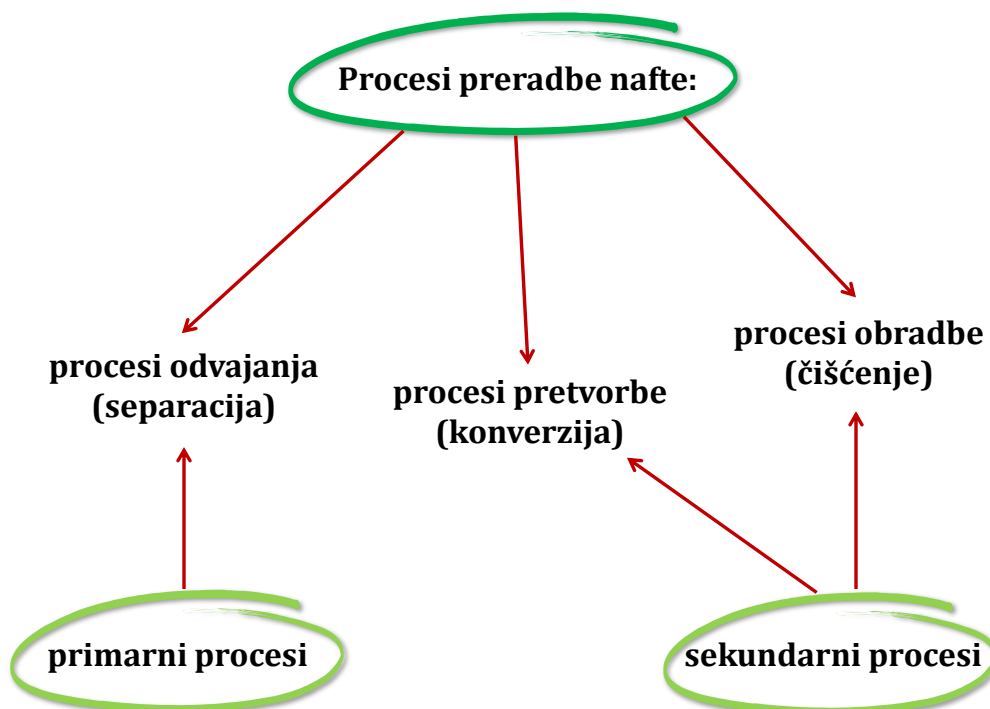
sumporovi, dušikovi, kisikovi i
metalni spojevi
smolasto-asfaltenske tvari

Prosječni elementarni sastav nafte:

ugljik	84 – 87 %
vodik	11 – 14 %
sumpor	0,1 – 3,0 % (najviše do 7 %)
dušik	0,1 – 0,6 % (najviše do 3 %)
kisik	0,1 – 1,5 % (najviše do 2 %)
metali	0,01 – 0,03 % (oko 40 elemenata: V, Ni, Cr, Fe, Al, Si, Ca,...)

Nafta ne sadržava nezasićene ugljikovodike **alkene** i **alkine** koji nastaju sekundarnim procesima prerade. Sirove nafte značajno se razlikuju prema svojstvima ovisno o podrijetlu i sastavu. Najvažnija **fizikalno-kemijska svojstva** nafte jesu: gustoća, destilacijske krivulje, viskoznost, molekulska masa, indeks refrakcije, plamište, stinište, bromni broj, kiselinski broj, anilinska točka, ostatni ugljik, sadržaj sumpora, dušika, metala, pepela i soli.

Nafta je sastavljena od smjese brojnih ugljikovodika i drugih spojeva s velikim razlikama u temperaturi vrelišta (20 - 700 °C). Stoga se nafta ne može izravno upotrebljavati kao gorivo ili kemijska sirovina. Uporabni naftni proizvodi dobivaju se njezinom preradbom u složenim tehnologijskim cjelinama nazvanim rafinerijama. Rafinerije se sastoje od većeg broja procesnih jedinica.



Procesi odvajanja - procesi pri kojima se naftne sastavnice odvajaju prema fizikalnim svojstvima bez strukturnih promjena molekula prisutnih ugljikovodika (atmosferska i vakuumaska destilacija). **Procesi pretvorbe** jesu konverzijski kemijski procesi kojima se mijenja veličina i/ili struktura naftnih ugljikovodičnih molekula s ciljem povećanja udjela ekonomičnijih proizvoda i njihove kvalitete (krekiranje, reformiranje, izomerizacija, alkilacija, oligomerizacija). **Procesi obradbe**, odnosno procesi čišćenja služe za poboljšanje svojstava većine naftnih međuproizvoda i proizvoda. Najčešće se provodi uklanjanje štetnih sumporovih, dušikovih i kisikovih spojeva, i poboljšanje oksidacijske stabilnosti (obradba vodikom, oksidacija destilacijskih ostataka, dearomatizacija, deparafinacija, deasfaltacija).

Najvažniji proizvodi atmosferske destilacije sirove nafte jesu motorni benzin i dizel gorivo. **Motorni benzin** služi kao pogonsko gorivo motora s unutarnjim izgaranjem u kojem se stlačena goriva smjesa (benzin i zrak) inicijalno pali električnom iskrom. Ti se motori nazivaju Otto-motori (njemački izumitelj Karl Otto, prvi motor godine 1878.). Motorni benzin smjesa je naftnih ugljikovodika (i u manjim udjelima dodataka, aditiva) pretežito niskomolekulnih ravnolančanih i granatih parafina i olefina, zatim alkiliranih ciklopentana, cikloheksana i alkiliranih benzena, molekulâ s 5-10 ugljikovih atoma. Gustoća i vrelišta benzina u širokom su rasponu, $r = 0,7-0,8 \text{ g cm}^{-3}$ i vrelišta, $t_v = 30-200^\circ\text{C}$. Motorni benzin nastaje miješanjem nekoliko vrsta benzina, prvenstveno dobivenih konverzijskim, sekundarnim procesima prerade nafte, posebice katalitičkim krekiranjem, reformiranjem i alkilacijom i u manjem obimu, izomerizacijom i polimerizacijom, te drugim procesima. Na taj način osigurava se motornim benzinima uvijek odgovarajuća i stalna kakvoća tj. primjenska svojstva, posebice oktanski broj (OB). **Oktanski broj** mjera je za kvalitetu benzina s obzirom na jednolikost izgaranja, odnosno antidetonatorska svojstva benzina. Određuje se tako da se uspoređuje sagorijevanje benzina u laboratorijskom motoru sa sagorijevanjem smjesa pripremljenih

iz brzogorivog *i*-oktana (OB = 100) i sporogorivog *n* – heptana (OB = 0). (Npr. oktanski broj 98 znači da benzin sagorjeva na isti način kao smjesa sačinjena iz 98 % *i* - oktana i 2 % *n* – heptana). U ovisnosti o uvjetima rada motora, posebice brzini vrtnje, razlikuje se tzv. *istraživački oktanski broj*, IOB (engl. *Research Octane Number*, RON) dobiven mjerenjem pri maloj brzini vrtnje motora (600 o/ min), a vrijednost dobivena pri velikoj brzini vrtnje motora (900 o/min), naziva se *motorni oktanski broj*, MOB (engl. *Motor Octane Number*, MON). U načelu je IOB > MOB, pa se u najvećem broju slučajeva pod nazivom oktanski broj navodi IOB.

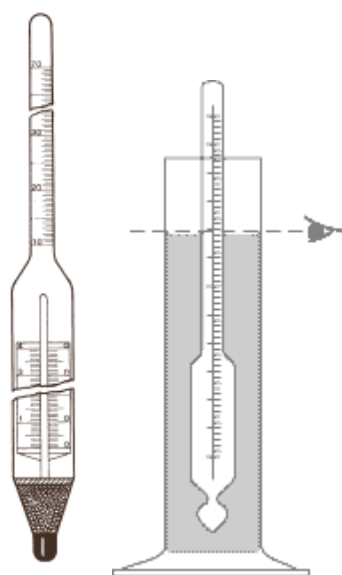
Dieselsko gorivo, smjesa je petrolejske frakcije i frakcije lakoga plinskog ulja vrelišta, $t_v = 160-340^\circ\text{C}$, a sadrži pretežito ugljikovodike $\text{C}_{12} - \text{C}_{25}$, iz skupine alkana (parafina), cikloalkana (cikloparafina, naftena) i aromatskih ugljikovodika. Upotrebljava se za pogon dieselskog motora s unutarnjim izgaranjem (prema njihovu izumitelju, njemačkom inženjeru Rudolfu Dieselu, godine 1897.), kada do paljenja dolazi samozapaljenjem stlačene smjese goriva i zraka. Važna su mu svojstva: gustoća, destilacijska krivulja, cetanski broj (cetanski indeks), stinište, filtrabilnost, plamište, korozivnost i sadržaj sumpora. Nekoliko je vrsta dieselskog goriva, a dijele se prema uporabi za pogon automobila, teških vozila (kamiona), traktora, brodskih i željezničkih motora, vojnih vozila i dr. Cetanski broj (CB) pokazatelj je kakvoće, odnosno sklonosti zapaljenja dieselskog goriva. Određuje se u normiranim motorima uspoređujući izgaranje s referentnom smjesom ugljikovodika, volumnih udjela lakozapaljivog *n*-heksadekana, cetana (CB = 100), pri kojem je i dobio naziv i teško zapaljivog α -metilnaftalena (CB = 0). Danas se sve više kao standard upotrebljava i stabilniji heptametil-nonan s CB = 15. Cetanski broj dieselskog goriva obično je u rasponu 40-60, s tim da goriva velikih vrijednosti CB pokazuju poželjno brzo paljenje, a malih CB, zakašnjelo paljenje i štetno lupajuće izgaranje. Cetanski broj se može približno odrediti i izračunom putem empirijskih izraza iz fizikalno-kemijskih svojstava goriva, jer ovisi o kemijskom sastavu, odnosno vrsti ugljikovodika.

Metode ispitivanja:

1. Određivanje relativne gustoće areometrom

Relativna gustoća (specifična težina) neke tvari kod određene temperature je broj kojim se opisuje omjer mase i volumena (1 cm^3) dotične tvari. U kemijskoj praksi pod relativnom gustoćom podrazumijevamo broj koji daje uvid u razliku mase volumena neke tvari i istog volumena vode pri 4°C . Brojevi koji izražavaju relativnu gustoću i gustoću su identični, a to je zbog toga što 1 cm^3 vode pri 4°C teži baš 1 g, samo što se gustoća izražava u gcm^{-3} , a relativna gustoća je bezdimenzijski broj.

Areometar je stakleno tijelo, koje na donjem kraju ima širi valjak a na dnu kuglicu sa živinom ili olovnom sačmom. Obično ima ugrađen termometar. Na gornjem suženom dijelu nalazi se skala na kojoj brojevi rastu odozgo prema dolje (slika 1) a podijeljena je na tri decimale.



Slika 1. Areometar

Preporuča se upotreba areometra ispitanog i baždarenog pri d_4^{20} (razlika mase volumena vode pri 20 °C i istog volumena vode pri 4 °C). Uz areometar potrebni su za određivanje relativne gustoće stakleni cilindar 2-3 puta većeg promjera od samog areometra i termometar, ukoliko njime nije snabdjeven areometar.

Postupak rada:

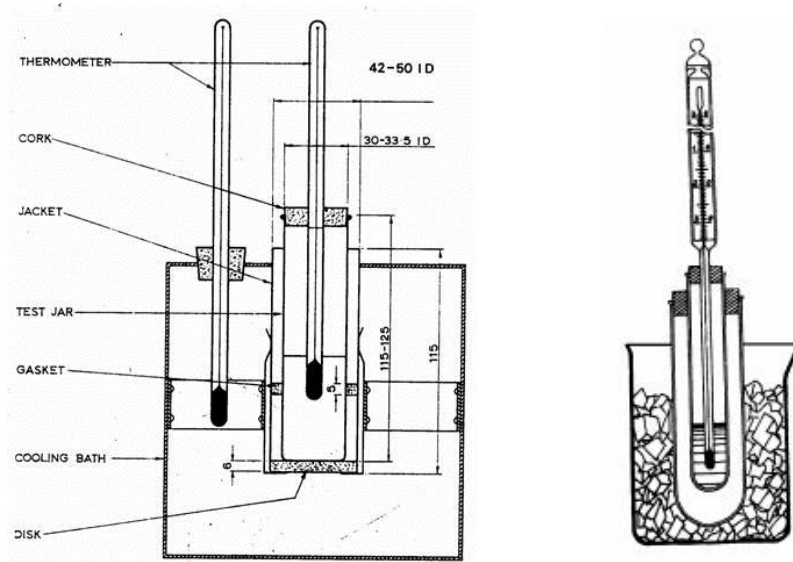
Kod određivanja relativne gustoće ovom metodom potrebno je imati relativno veliku količinu tekućine. Uzorak koji ispituje ulije se oprezno u stakleni cilindar tako da ne dođe do stvaranja mjehurića ili pjene. Tekućinu je potrebno hladiti ili grijati tako da za vrijeme mjerenja pokazuje stalnu temperaturu od 20 °C. Zatim se očišćeni i osušeni areometar polagano spusti u tekućinu. On mora lebdjeti u tekućini, tako da nigdje ne dodiruje stijenke cilindra. Eventualno stvaranje mjehurića zraka oko vrha areometra treba ukloniti filter-papirom. Nakon što se areometar umiri, očitava se relativna gustoća. Vrijeme stabiliziranja areometra ovisi o viskoznosti uzorka. Kod tekućina veće viskoznosti potrebno je duže vrijeme, dok se kod manje viskoznih uzoraka može očitati već nakon 1 minute. Kod prozirnih tekućina očitava se ono mjesto na skali koje je u visini donjeg ruba meniskusa. U slučaju ispitivanja neprozirnih odnosno tamnih tekućina, nije moguće očitavati na spomenuti način. Tada se na areometru očitava ona vrijednost do koje se popelo ulje. Istovremeno se očitava i temperatura tekućine.

Rezultati rada:

Uzorak	Relativna gustoća	Napomena

2. Određivanje stiništa

Stinište ili točka tečenja je najniža temperatura pri kojoj nafta, odnosno naftna frakcija još uvijek može teći ako je hlađenje provedeno u točno definiranim uvjetima. Aparatura za određivanje stiništa prema ASTM-u je strogo normirana (slika 2).



Slika 2. Aparatura za određivanje stiništa prema ASTM-u i jednostavna aparatura.

Aparatura se sastoji od okrugle epruvete s ravnim dnom, unutrašnjeg promjera 32 mm, duljine 120 mm, termometra sa skalom od - 50 do + 20 °C, čepa koji točno zatvara epruvetu a u njegovoj sredini nalazi se otvor za termometar, vanjskog plašta od metala ili stakla ravnog dna visine 115 mm, a promjera 46 mm, pločice od pluta ili filca debljine 6,5 mm, a promjera jednakog unutarnjem promjeru plašta, prstena debljine 5 mm koji mora čvrsto obuhvaćati epruvetu i lagano ulaziti u plašt rashladne smjese. Ispitak tekućine se stavlja do visine od 55 mm. Termometar se postavi u epruvetu tako, da gornji kraj širine kuglice bude ispod površine tekućine koja se ispituje. Za određene temperature obično se upotrebljavaju razne rashladne smjese i to:

do + 10 °C (rashladna smjesa vode i leda)

do - 12 °C (rashladna smjesa od komadića leda i kuhinjske soli u omjeru 2:1)

do - 26 °C (rashladna smjesa od kaše komadića leda i kalcijevog klorida)

Osim u strogo normiranoj aparaturi prema ASTM-u, stinište se može određivati i u jednostavno sastavljenoj aparaturi određenih dimenzija (slika 2.). Epruveta je duga 18 cm, a široka 1,6 cm, a ispitivana tekućina stavlja se do visine 4 - 4,5 cm. Razmak živinog rezervoara od dna epruvete 1,7 cm. Epruveta s ispitivanom tekućinom stavi se u veću epruvetu promjera 4 cm, koja se postavi u emajlirani željezni lonac napunjen rashladnom smjesom do iznad površine tekućine. Postupak je isti kao i za ASTM metodu.

Postupak rada:

Ispitivana tekućina se stavi u epruvetu do označene visine. Započne se s reguliranim hlađenjem rashladne smjese tako da brzina hlađenja bude oko 0,5 °C po minuti. Kada temperatura ispitivane tekućine dostigne vrijednost oko 10 °C iznad očekivanog stiništa, započinje ispitivanje, tj. staklena epruveta se oprezno izvadi iz plašta i nagne samo toliko

(oko 45 °), da se vidi, je li tekućina u epruveti još teče (ova ispitivanje treba izvršiti oprezno uz izbjegavanje pomicanja termometra). Ukoliko tekućina i dalje teče, nastaviti s hlađenjem. Vađenje i naganjanje uzorka se ponavlja za svaka 2 °C na niže i ne smije trajati više od tri sekunde. **Temperatura pri kojoj tekućina u horizontalnom položaju, u vremenu od 5 sekundi, više ne teče, zove se stinište. Temperatura za 2 °C viša, pri kojoj tekućina još teče, zove se točka kapanja (kapljište).** Temperatura očitavanja u cijeli stupanj predstavlja gotov rezultat, a izražava se u °C. Dozvoljena greška iznosi ± 2 °C.

Rezultati rada:

Uzorak	Stinište / °C	Napomena

3. Određivanje plamišta

Plamište ili točka paljenja je temperatura na koju se u točno definiranim uvjetima treba zagrijati uzorak nafte ili naftne frakcije kako bi se razvijene pare u smjesi sa zrakom prinošenjem propisanog plamena trenutno zapalile. Točnija definicija glasi: pod plamištem se podrazumijeva ona temperatura uz tlak od 760 mm Hg, kod koje se iznad ispitivanog uzorka, zagrijavanog u propisanom aparatu, skupi toliko njegovih para, da se one u smjesi sa zrakom prvi put, na trenutak, zapale kada dođu u dodir s plamenom ili iskrom. Razlikuje se plamište u otvorenom i zatvorenom lončiću. Poklopac na lončiću u ovom drugom slučaju sprječava izlazak pare, te stoga plamište u zatvorenom lončiću predstavlja uvijek nižu vrijednost. Ova je razlika veća, što se plamište nalazi na višoj temperaturi.

Postoji nekoliko tipova aparatura za određivanje plamišta, a i izbor aparature ovisi o visini plamišta tekućine koja se ispituje. Kod tekućina s plamištem ispod 50 °C određivanje se vrši u aparatu po Abel-Pensky-u, iznad 50 °C upotrebljava se aparat po Pensky-Martens-u ili Marcusson-u. Abel-Pensky i Pensky-Martens imaju posudicu sa poklopcem, dok je aparat po Marcusson-u otvoren.

Određivanje plamišta po Pensky-Martens-u:

Aparat po Pensky-Martens-u upotrebljava se kod tekućina sa plamištem iznad 50 °C. Aparat je strogo normiran i ima dva termometra. Bitne karakteristike aparata po Pensky-Martens-u prikazane su na slici 3.



Slika 3. Aparatura za određivanje plamišta po Pensky-Martens-u.

Brončana posuda za uzorak je uložena u zračnu kupelj od lijevanog željeza, koja se grije preko žičane mrežice ili bez nje. Grijanje se vrši Bunsen-ovim plamenikom. Brončana kupola smanjuje na minimum gubitak na toplini. Tri otvora na poklopcu posude za uzorak su pokrivena okretnim zaklopcem, koji se pokreće pomoću ručke. U ispitak tekućine je uloženo miješalo sa širokim lopaticama za miješanje tekućine, i s malim lopaticama iznad za miješanje pare i zraka. On prolazi kroz poklopac i pokreće se rotiranjem ručke. Temperatura tekućine se kontrolira pomoću termometra.

Postupak rada:

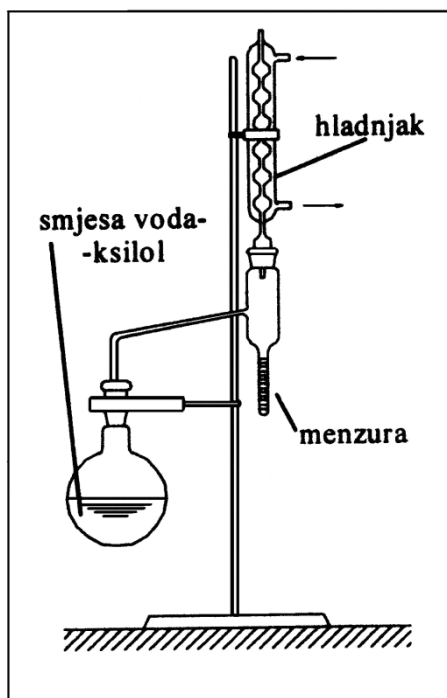
Svi dijelovi aparata moraju biti potpuno čisti i suhi. Posudica se napuni ispitivanom tekućinom do oznake i postavi u peć, a poviše nje stavi se poklopac s termometrom. Zatim se upali i regulira plamičak prema standardnoj kuglici na aparatu. Tada se zračna kupelj zagrije plamenikom, tako da temperatura uzorka raste oko 5 °C po minuti, te se stavi u pogon miješalo kod približno 60 okr./min. Najmanje 15 °C ispod očekivane točke plamišta (u slučaju kada je nepoznato, izvrši se prethodni grubi pokus, ispitujući svake pola minute) pokuša se spuštati plamičak u posudu i to do 100 °C kod svakog °C, a za temperaturno područje iznad 100 °C svako 2 °C. Kada se spušta plamičak, prekida se miješanje. Plamičak se mora spustiti u roku od 0,5 sekundi, držati na mjestu 1 sekundu i tada brzo vratiti u početni položaj. Plamište je temperatura pri kojoj se od plamička jasno upali smjesa para i zraka skupljene nad površinom posude. Da je plamište blizu, poznaje se po tome što plamičak postaje veći. Dva određivanja smiju se razlikovati najviše za 2 °C.

Rezultati rada:

Uzorak	Plamište / °C	Napomena

4. Određivanje vode u motornom benzinu pomoću hlapljivog otapala

Aparatura za određivanje sadržaja vode ovom metodom sastoji se od staklene tikvice s okruglim dnom od 500 mL, koja je začepljena čepom kroz koji prolazi cijev povezana s menzutom baždarenom na 1/10 mL (slika 7) na koju se nastavlja vodeno hladilo. Kao otapalo upotrebljava se vodom zasićeni ksilen ili bezvodni benzin s vrelištem od 90 do 150 °C.



Slika 4. Aparatura za određivanje vode po Dean-Starku.

Postupak rada:

U tikvicu se ulije 20 - 100 mL probe i to: ako uzorak sadrži manje od 10 % vode, izmjeri se 100 mL probe, ukoliko uzorak sadrži više od 10 % vode, u tikvicu se uzme samo toliko probe da količina vode koja će se izdvojiti u nastavku ne bude veća od 10 mL. Uzorak se pomiješa dobro sa 50 - 100 mL ksilena. Radi jednoličnije destilacije doda se u tikvicu nekoliko komadića kamenčića za vrenje. Pri opreznom zagrijavanju do vrenja ksilen počinje destilirati zajedno sa vodom, a pare koje destiliraju padaju iz povratnog hladila u graduiranu posudicu, gdje se kao donji sloj skupi voda i očitava. Grijanje se mora podesiti tako, da otapalo s dna hladila pada u nastavak brzinom od 3 - 5 kapi u sekundi. Destilacija se nastavlja dokle god je destilat bistar i dok nestanu svi tragovi destilirane vode s grla tikvice, odnosno povratnog hladila. Dva određivanja smiju se razlikovati najviše 0,1 mL.

Izračunavanje:

$$V_{pv} = \frac{V_v \times 100}{V_n}$$

V_{pv} - volumni postotak vode u uzorku / %

V_v - očitani volumen vode u graduiranoj posudici / mL

V_n - volumen ispitivanog uzorka / mL

Rezultati rada:

Uzorak	Volumen / mL	Volumni postotak vode, V_{pv} / %
Motorni benzin		
Otapalo		
Voda		

5. Određivanje kiselinskog broja

Pod kiselinskim brojem podrazumijeva se broj miligrama kalijevog hidroksida potreban za neutralizaciju 1 g ispitivanog uzorka, odnosno slobodnih masnih kiselina prisutnih u 1 g uzorka.

Postupak rada:

U Erlenmayerovu tikvicu od 250 mL izvaže se 10 g uzorka. Nakon toga se doda 50 mL prethodno neutraliziranog etilnog alkohola koji je neutraliziran 0,1 M alkoholnom KOH uz fenolftalein do prve pojave ružičastog obojenja. Uzorak se uz miješanje otopi u neutraliziranom etanolu i potom titrira 0,1 M alkoholnom KOH poznatog faktora uz indikator fenolftalein. Titrira se do istog obojenja kao kod prethodne neutralizacije. Potrebno je izvršiti dva paralelna određivanja. Kod tamno obojenih uzoraka kao indikator može se upotrijebiti timolftalein ili alkalno plavo 6B.

Izračunavanje:

$$\text{Kiselinski broj} = \frac{5,6104 \cdot a \cdot f}{O} \text{ mg KOH / 1g}$$

a = utrošak 0,1 M KOH / mL

O = odvaga uzorka / g

f = faktor 0,1 M KOH

5,6104 = broj miligrama KOH sadržanih u 1 mL 0,1 M alkoholne otopine

Rezultati rada:

Uzorak	Kiselinski broj /mg KOH / 1g	Napomena

6. Određivanje broja osapunjenja (saponifikacije)

Pod brojem osapunjenja podrazumijeva se broj miligrama kalijevog hidroksida koji je potreban za vezanje slobodne i kao ester ili anhidrid vezane kiseline u 1 g uzorka.

Postupak rada:

U Erlenmayerovu tikvicu od 250 mL odvaže se točno 2 g uzorka i doda 25 mL alkoholne otopine 0,5 M KOH. Saponifikacija se obavlja kuhanjem uz povratno hladilo oko ½ sata. Zagrijavanje se vrši oprezno na vodenoj kupelji tako da reakcijska smjesa polagano ključa. Nakon završetka saponifikacije smjesa postane potpuno bistra. Tada se otopini doda nekoliko kapi fenolftaleina i na vruće titrira višak lužine s 0,5 M kloridnom ili sumpornom kiselinom do nestanka crvenog obojenja. Uz iste uvjete napravi se slijepa proba da bi se ustanovio potrošak 0,5 M kloridne kiseline za 25 mL dodane alkoholne KOH. Potrebno je izvršiti dva paralelna određivanja. Kada je ispitivani uzorak tamno obojen, pa se ne vidi boja fenolftaleina, preporuča se upotrijebiti kao indikator timolftalein ili alkalno plavo 6B.

Izračunavanje:

$$\text{Broj osapunjenja} = \frac{28,052 \cdot (a - b) \cdot f}{O} \text{ mg KOH / 1g}$$

a = utrošak 0,5 M HCl za slijepu probu / mL

b = utrošak 0,5 M HCl za uzorak / mL

O = odvaga uzorka / g

f = faktor 0,5 M HCl

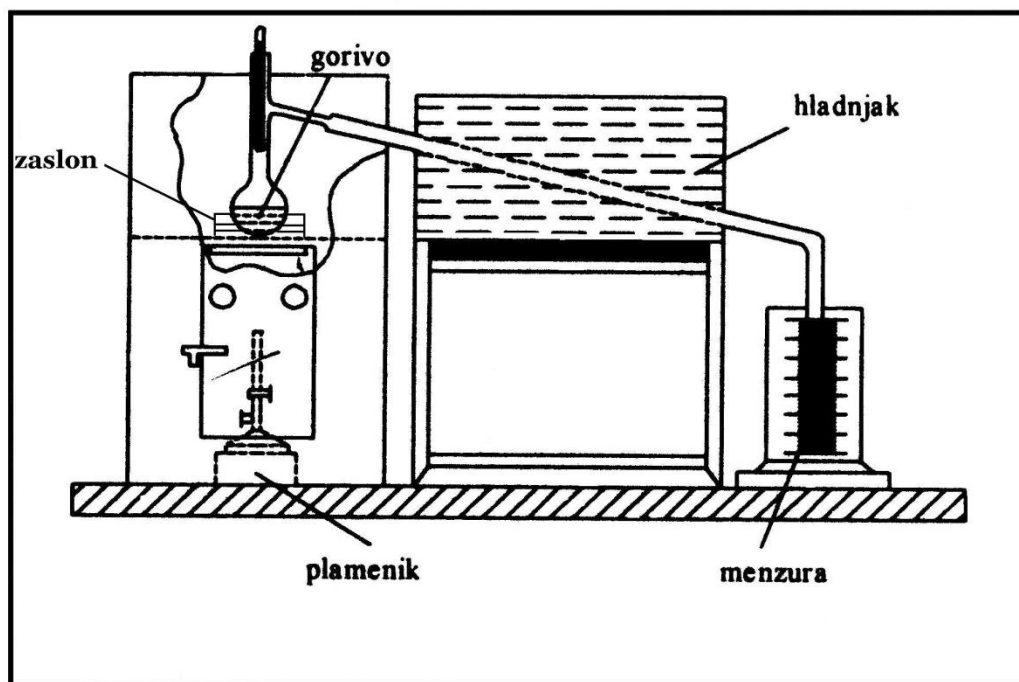
28,052 = broj miligrama KOH sadržanih u 1 mL 0,5 M alkoholne otopine kalijeve lužine

Rezultati rada:

Uzorak	Broj osapunjenja /mg KOH / 1g	Napomena

7. Destilacija proizvoda nafte (benzin, diesel) po ASTM-u

Aparatura za destilaciju po ASTM D 1078 (firme Giovanni Giacardo) sa sastavnim dijelovima prikazana je na slici 5.



Slika 5. Aparatura za destilaciju po ASTM-u.

Aparatura se sastoji od:

- prostor za zagrijavanje, koji sačinjavaju grijača ploča, zaslon (azbestna ploča s otvorom za tikvicu), regulator grijanja, regulator visine grijaće ploče, prerez za postranu cijev;
- prostor za hlađenje, koji sačinjavaju, kondenzna cijev, nastavak za punjenje posude, nastavak za pretok suviška rashladne vode, nastavak za hvatanje destilata, poklopac posude, posuda za prihvrat rashladne vode;
- tikvica za destilaciju, destilacijski termometar, menzura, pluteni čepovi, vodena kupelj, poklopac za menzuru.

Postupak rada:

Aparatura se sastavi prema slici 5. Odabere se odgovarajući ASTM-termometar i na njega učvrsti pluteni čep. Tikvica za destilaciju mora biti posve čista i suha. Na postranu cijev tikvice navuče se pluteni čep, tikvica se stavi na zaslon i sve skupa učvrsti u otvor kondenzne cijevi tako, da postrana cijev tikvice ulazi 1,5 cm u kondenznu cijev. Podizanjem ili spuštanjem grijača pomoću regulatora visine grijaće ploče namjesti se tikvica tako, da stoji okomito u prostoru za zagrijavanje. Sada se priredi uzorak

grijanjem ili hlađenjem na potrebnu temperaturu, a isto tako podesi se i temperatura vode u posudi za prihvrat rashladne vode, nakon čega se ista pokrije poklopcem.

100 mL ovako pripremljenog uzorka ulije se oprezno menzutom u tikvicu za destilaciju, menzura se, nakon što je tekućina istekla u tikvicu, drži nagnuta nad tikvicom u roku od 20 sekundi, a zatim se tikvica začepi čepom s termometrom i to tako, da početak sušenog dijela rezervoara žive bude u ravnini postrane cijevi. Ispražnjena menzura se, bez ispiranja, stavi ispod nastavka za hvatanje destilata. Za uzorke sa vrelištem ispod 70 °C postavi se menzura u vodenu kupelj, a otvor menzure pokrije se poklopcem za menzuru. Sada se kolut za regulaciju grijanja okrene na 0 i aparat ukopča na mrežni napon. Okretanjem regulatora grijanja, podesi se grijanje prema tablici 10 (položaj koluta oko 80) a zatim se daljnje zagrijavanje regulira tako, da brzina destilacije iznosi oko 2 kapi u sekundi (kolut se okrene unazad za oko 10-15).

U bilježnicu se bilježi temperatura pada prve kapi destilata u menzuru, zatim temperatura nakon što je prodestiliralo 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 i 95 mL, kao i volumen destilata i temperatura u momentu kada je dno tikvice postalo suho (tzv. suha točka), odnosno kada je tikvica ispunjena gustim parama.

Rezultati rada:

Uzorak: _____

Temperatura / °C	Volumen destilata / mL
	prva kap
	5
	10
	20
	30
	40
	50
	60
	70
	80
	90
	95
	<i>suha točka</i>

Nacrtati i priložiti destilacijsku krivulju uzorka, odnosno T / vol.%.

Vježba 2. Intermedijeri i industrijske kemikalije

Industrijske kemikalije su proizvodi industrijske organske sinteze, koji se vrlo rijetko koriste kao takvi, već se upotrebljavaju kao polazni materijal, tj. sirovina za druge sintetske proizvode. Na taj način oni predstavljaju međuproizvode (intermedijere) između polaznih sirovina (npr. ugljikovodika) i grupe finalnih proizvoda od kojih su najvažniji: plastične mase, sintetička vlakna, sintetički kaučuk, sintetički deterdženti, sintetička organska bojila. Osnovne polazne sirovine (bazne sirovine) iz kojih se industrijski dobivaju bazne kemikalije su malobrojne. To su: nafta i zemni plin, ugljen, poljoprivredni proizvodi, obnovljive sirovine.

Nafta i zemni plin služe prvenstveno kao energenti. Međutim, one danas također predstavljaju najjeftiniju i jednu od najvažnijih polaznih sirovina u organskoj sintezi za petrokemijsko dobivanje olefina (etilen, propilen, butilen), sinteznog plina i nekih aromatskih ugljikovodika. Ugljen se kao glavna bazna sirovina u organskoj sintezi koristio ranije. Suhom destilacijom ugljena nastaje kao sporedan proizvod katran, preradom koje se dobivaju aromatski ugljikovodici i fenoli. Ovi spojevi predstavljaju osnovu za dobivanje mnogih derivata aromatskih spojeva, naročito organskih bojila. Zagrijavanjem ugljena s kalcijevim oksidom dobije se kalcijev karbid, a dalje acetilen. Acetilen je do početka korištenja etilena predstavljao vrlo važnu sirovinu za veliki broj organskih industrijskih kemikalija. Plinifikacijom ugljena u prisustvu vodene pare dobije se sintezni plin (smjesa CO i H₂). Od ostalih sirovina u većim količinama jedino se upotrebljavaju celuloza i neki poljoprivredni otpaci (etanol, fufurol i sl.). Bazne sirovine iz ove skupine bile su potpuno istisnute naftom, zemnim plinom i ugljenom, ali opet dobivaju na značenju.

Industrijski postupak kojim se industrijske kemikalije dobiju iz baznih sirovina sastoji se od niza faza u kojima dolazi do kemijskih ili fizikalnih promjena sirovine i proizvoda i naziva se tehnološki proces. On može sadržavati kemijsku reakciju i fizikalnu operaciju ili pak samo fizikalnu operaciju. Glavne kemijske reakcije i fizikalne operacije su:

KEMIJSKE REAKCIJE:

1. Halogeniranje
2. Sulfoniranje
3. Nitriranje
4. Aminacija
5. Diazotacija i kopulacija
6. Esterifikacija
7. Hidriranje
8. Oksidacija
9. Alkiliranje
10. Hidroliza

FIZIKALNE OPERACIJE:

1. Protok fluida
2. Transport čvrstog materijala
3. Miješanje
4. Filtracija
5. Centrifugiranje
6. Usitnjavanje i prosijavanje
7. Isparavanje i kondenzacija
8. Destilacija
9. Sušenje
10. Otapanje i ekstrakcija

Kroz ovu vježbu student će se upoznati s praktičnom izvedbom u laboratorijskom mjerilu nekih od nabrojanih kemijskih procesa, koji su i industrijski značajni.

1. Esterifikacija

Procesom esterifikacije obuhvaćeni su svi procesi kojima se dobiju esteri organskih i anorganskih kiselina. To su sljedeće kemijske reakcije:

- ✱ esterifikacija u užem smislu, tj. reakcija između alkohola i kiseline:

$$R'COOH + R''OH \leftrightarrow R'COOR'' + H_2O$$
- ✱ reakcije između alkohola i derivata organske kiseline (anhidrid, amid i nitril):

$$RCONH_2 + R'OH \leftrightarrow RCOOR' + NH_3$$
- ✱ acidoliza, tj. reakcija između estera i organske kiseline:

$$CH_3COOC_2H_5 + C_{15}H_{31}COOH \rightarrow C_{15}H_{31}COOC_2H_5 + CH_3COOH$$
- ✱ alkoholiza, tj. reakcija između estera i alkohola:

$$CH_3COOC_2H_5 + CH_3OH \rightarrow CH_3COOCH_3 + C_2H_5OH$$
- ✱ reakcija između soli organskih kiselina i alkil halida:

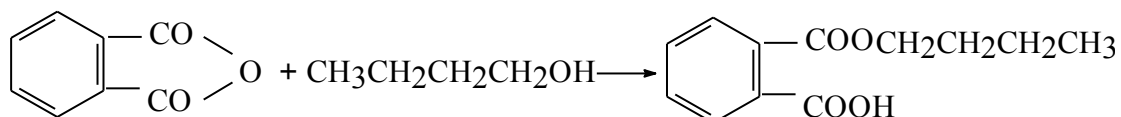
$$CH_3COONa + ClCH_2C_6H_5 \rightarrow CH_3COOCH_2C_6H_5 + NaCl$$
- ✱ adicija organske ili anorganske kiseline ili alkohola na nezasićene sustave:

$$CH \equiv CH + CH_3COOH \rightarrow CH_3COOCH=CH_2$$

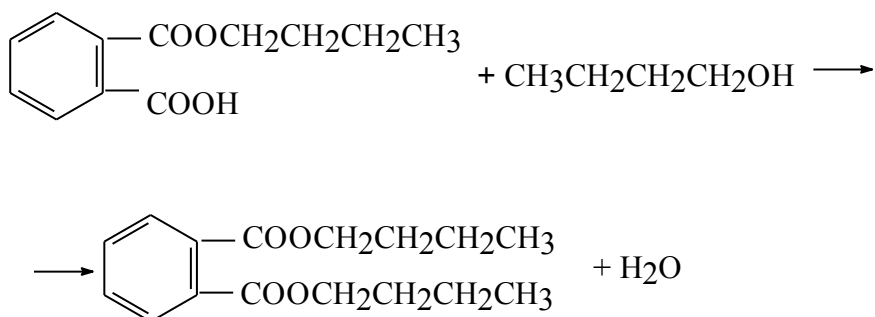
Sinteza dibutilftalata (esterifikacija između alkohola i anhidrida kiseline):

Dibutilftalat (DBP) je monomerno omekšavalno. Omekšavala su spojevi koji dodani nekim materijalima pospešuju elastičnost, prionjivost i otpornost prema vanjskim utjecajima, s dobrom sposobnošću želiranja (bubrenja veziva, tj. prevođenja veziva u gel stanje). Upotrebljava se prilikom prerade poli(vinil-klorida) u kombinaciji s drugim omekšavalima, zatim u industriji lakova i premaza na bazi kloriranog PVC-a, klorkaučuka, poli(vinil-acetata), nitro-celuloze, stirena, polistirena i dr.

Dibutilftalat se dobije katalitičkom esterifikacijom n-butilnog alkohola s anhidridom ftalne kiseline. Reakcija se odvija kroz dva stupnja. U prvom stupnju brzom reakcijom pri temperaturi otapanja anhidrida nastaje kiseli monoester:



Kondenzacijom monoestera s viškom n-butanola nastaje diester uz izdvajanje molekule vode:



Ova druga reakcija je spori stupanj reakcije, te se ubrzava upotrebom katalizatora. Faktori koji utječu na proces esterifikacije:

- a) **sirovina** - Jedan od faktora koji utječu na brzinu esterifikacije je priroda alkohola. Primarni alkoholi reagiraju vrlo lako, sekundarni alkoholi zahtijevaju više reakcijske temperature, dok se tercijarni alkoholi pretežno dehidratiziraju. Sirovine iz kojih se proizvodi omekšavalo mogu sadržavati samo minimalne količine nezasićenih spojeva, aldehida i ketona. Naime, kondenzacijski produkti ovih spojeva apsorbiraju svjetlost valnih duljina vidljivog područja, tj. uvjetuju obojenost proizvoda. Osim toga, djelovanjem kisika na nezasićene spojeve nastaju hidroperoksidi i peroksidi, te se stvara mogućnost međusobnog povezivanja u smolne supstance. Odavde se može zaključiti da nezasićeni spojevi kao sirovinaska onečišćenja mogu znatno smanjiti iskorištenje i kvalitetu produkta.
- b) **katalizator** - Katalizatori esterifikacije su kiseline i kiseli spojevi, tj. tvari čiji centralni atom ima nepotpunu elektronsku ljusku. Najčešće se upotrebljavaju sulfatna i kloridna kiselina, te benzensulfonska i toluensulfonska kiselina, ionski izmjenjivači, BF_3 , ZnCl_2 i dr. Optimalna koncentracija katalizatora je 1% u odnosu na ftalni anhidrid.
- c) **uklanjanje reakcijske vode** - Uklanjanjem jednog od produkata reakcije, u ovom slučaju vode, pomiče se ravnoteža u desno, tj. povećava se prinos produkta. Uklanjanje vode moguće je u prvom redu azeotropno, tj. pomoću pogodnog hlapljivog otapala, tzv. vodonosca, koji s vodom stvara azeotropnu smjesu konstantnog sastava i vrelišta. Nakon odvajanja vode otapalo se ponovo vraća u sustav. Najčešće otapalo je benzen, toluen, ksilen i drugi aromatski ugljikovodici. Druga mogućnost izdvajanja vode je anaerobno izdvajanje, primjenom inertnih plinova N_2 , CO_2 i Ar.
- d) **ostali faktori** - Na brzinu reakcije kao i na kvalitetu produkta također utječe i reakcijska temperatura. Povećanjem temperature skraćuje se vrijeme reakcije. Istovremeno se favoriziraju nepoželjne reakcije koje dovode do intenzivnije obojenosti produkata, ali nasuprot tome kraće vrijeme reakcije uvjetuje slabiju obojenost.

Zadatak: sintetizirati dibutilftalat pri sljedećim reakcijskim uvjetima:

Temperatura/°C	H ₂ SO ₄ / ml	C ₈ H ₄ O ₃ / g	C ₄ H ₁₀ O / ml	C ₆ H ₆ / ml
1. 107	0,30	41	65	30
2. 110	0,50		75	40
3. 115	0,75		85	50
4. 120	1,00		95	

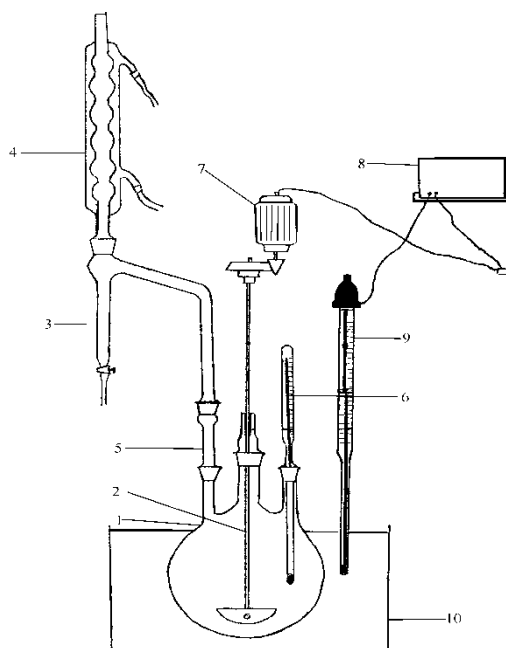
Postupak rada:

REAKTANTI:

1. anhidrid ftalne kiseline
2. n-butanol
3. benzen
4. sulfatna kiselina

PRIBOR:

1. trogrla tikvica od 1 litra
2. mješalica s teflonskim mješalom
3. separator od 10 ml s pipcem
4. povratno hladilo dužine 60 cm
5. reducir nastavak
6. termometar 0-360 °C
7. elektromotor
8. termo-relej
9. kontaktni termometar
10. termostatska kupelj



Slika 6. Aparatura za sintezu dibutil ftalata

U reakcijsku tikvicu opskrbljenu miješalicom, separatorom s hladilom, te termometrom za mjerenje temperature destilacije azeotropa (slika 6) stavi se prethodno u tarioniku usitnjen ftalni anhidrid, n-butanol i benzen uz miješanje. Nakon toga uključi se grijanje termostatske kupelji i podesi željena temperatura reakcije pomoću kontaktnog termometra. Pri temperaturi oko 90°C oprezno se dodaje koncentrirana sulfatna kiselina (kap po kap). Tijekom rada prati se otapanje ftalnog anhidrida, početak refluksa i pojava reakcijske vode u separatoru. Naime, azeotropna smjesa benzena i vode destilira pri 92,6 °C. Destilat se kondenzira u povratnom hladilu, te odlazi u separator gdje se odvaja od vode, dok se benzen vraća u reaktor. Početak reakcije računa se od momenta odvajanja prve kapi vode, a završetak esterifikacije po kiselinskom broju ili što je praktičnije, kontrolom izdvojene vode do stehiometrijske količine.

Kada je reakcije završena (izdvojilo se 5 ml vode) isključi se grijanje, a nešto kasnije i miješanje. Kada temperatura u reakcijskoj padne na 50-60 °C, sadržaj tikvice (*kiseli ester*) se prenese u tikvicu na daljnju obradu, da bi se odstranilo neprореagiranu kiselinu i katalizator. *Kiselom (sirovom)* esteru doda se 100 mL destilirane vode i mućka 10-15 minuta. Smjesa se ostavi stajati 35 minuta, tj. dok se slojevi potpuno ne odvoje, te se ispusti voda, a ester na isti način ispere sa 100 mL 2,5% NaOH. Mućkanje s lužinom treba biti oprezno da ne bi nastala emulzija i da bi se slojevi što lakše odvojili. Sloj lužine se ispusti, a ester opere još tri puta sa po 100 ml vode, tj. dok se ne postigne pH vodenog sloja 6,8-6,9.

Ovako dobiveni *neutralni ester* iz destilacijske tikvice prebaci se u lijevak za odvajanje, odvoji vodeni sloj, doda 2 g CaCl₂ (usitnjen u manje granule) i ostavi preko noći. Nakon što se odekantira suhi ester odredi se kiselinski broj, boja i izračuna iskorištenje. Kiselinski broj DBP mora biti ispod 0,1 mg KOH/g, gustoća kod 20 °C 1,045 - 1,049, temperatura vrenja 340 °C (205-210 mm Hg), indeks loma 1,488-1,493.

Praćenje tijeka reakcije:

Vrijeme / min	Temp. kupelji / °C	Temp. reakcijske smjese / °C	Temp. azeotropne smjese / °C	Volumen vode/ ml	Napomena

Rezultati rada:

Sirovine:	Količina:

Reakcijska temperatura: _____ °C

Analiza ftalnog anhidrida:

1. Sadržaj ftalnog anhidrida

Odvaže se oko 1,5 g dobro usitnjenog ftalnog anhidrida i sipa u 300 ml tople destilirane vode (bez CO₂) i još vruća otopina titrira sa 0,5 M NaOH uz fenolftalein kao indikator.

1 ml 0,5 M NaOH = 0,037028 g ftalnog anhidrida

$$\% \text{ ftalnog anhidrida} = \frac{m_{\text{ftalnog anhidrida}}}{m_{\text{odvage}}}$$

%ftalnog anhidrida=_____

2. Slobodna ftalna kiselina

Otopi se oko 5 g dobro usitnjenog ftalnog anhidrida u 50 ml acetona. Doda se 0,1 ml bromfenolplave kao indikatora i titrira s alkoholnom otopinom kalijevog biftalata do zelene boje.

1 ml 0,1 M kalijevog biftalata = 0,0166 g ftalne kiseline

$$\% \text{ ftalne kiseline} = \frac{m_{\text{ftalne kiseline}}}{m_{\text{odvage}}}$$

%ftalne kiseline =_____

Analiza estera:

Kiselinski broj - pod kiselinskim brojem (KB) podrazumijeva se broj miligrama kalijevog hidroksida potrebnog za neutralizaciju 1 g ispitivanog uzorka. U tikvicu od 250 mL izvaže se propisana odvaga uzorka:

- za *sirovi*, *kiseli* ester 1 g uzorka
- za *neutralni* ester 5 g uzorka

Uzorku se doda 50 ml prethodno neutraliziranog etilnog alkohola. (Neutralizacija se vrši 0,1 M alkoholnom KOH uz fenolftalein do prve pojave ružičastog obojenja.) Nakon što se miješanjem uzorak otopi u otapalu, otopina se titrira 0,1 M alkoholnom KOH poznatog faktora uz indikator fenolftalein. Titrira se do istog obojenja kao kod prethodne neutralizacije. Potrebno je izvršiti dva paralelna određivanja.

$$\text{Kiselinski broj} = \frac{5,6104 \cdot a \cdot f}{O} \text{ mg KOH / 1g}$$

a = utrošak u cm^3 0,1 M KOH

f = faktor 0,1 M KOH

O = odvaga uzorka u gramima

5,6104 = broj miligrama KOH sadržanih u 1 cm^3 0,1 M alkoholne otopine

Kiselinski broj (*sirovi* ester) = _____ mg KOH / 1 g

Kiselinski broj (*neutralni* ester) = _____ mg KOH / 1 g

Određivanje gustoće piknometrom:

- butanola
- *neutralnog* estera

Gustoća neke tvari pri određenoj temperaturi je broj koji kaže koliko grama ima 1 cm^3 dotične tvari. Za određivanje gustoće upotrebljava se stakleni piknometar određenog volumena s brušenim čepom. Izračunavanje:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} \rho_v$$

ρ - gustoća (g cm^{-3})

m_1 - masa praznog piknometra (g)

m_2 - masa piknometra + ispitivana tekućina (g)

m_3 - masa piknometra + voda (g)

ρ_v - gustoća vode kod temperature mjerenja (g cm^{-3})

Gustoća (_____) = _____ g cm^{-3}

2. Sulfoniranje

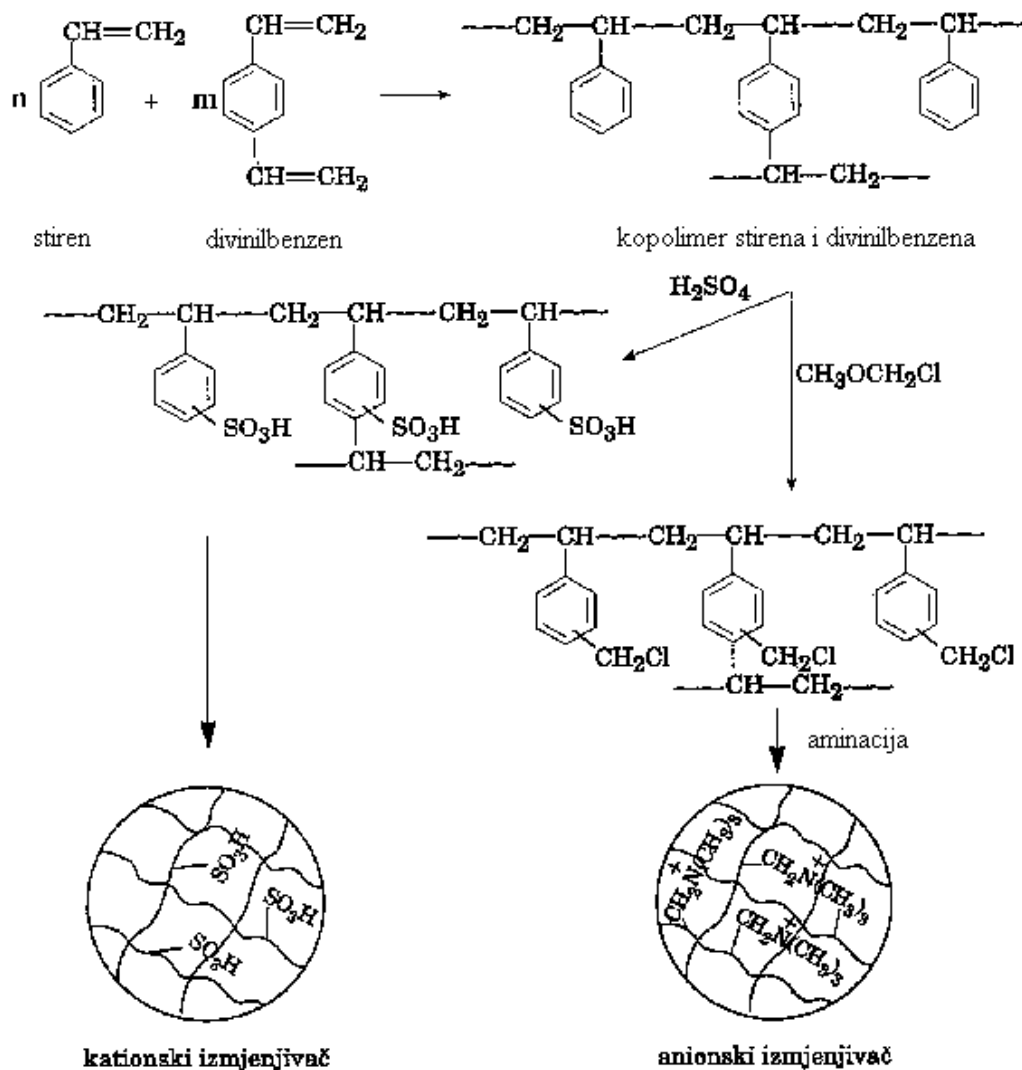
Ionski izmjenjivači su polimerni spojevi koji imaju svojstvo da vežu ione iz otopine i pri tome oslobađaju ekvivalentnu količinu istovrsno nabijenih iona. Izmenjivačke smole predstavljaju različite kopolimere umrežene u trodimenzionalnu strukturu na koju su pričvršćene ionske skupine. S obzirom na prirodu funkcionalne skupine ionski izmjenjivači se dijele na **kationske** i **anionske**. Najčešća funkcionalna skupina kationskih izmjenjivača je **sulfo-skupina**, a zatim karboksilna i fenolna, pa se izmjenjuju H^+ ioni ili kationi s ionskog izmjenjivača i kationi iz otopine. Najčešće funkcionalne skupine anionskih izmjenjivača su primarne, sekundarne i tercijarne amino-skupine ili kvarterne amonijeve soli, pa se izmjenjuju hidroksilne skupine ili anioni s ionskih izmjenjivača i anioni iz otopine. S obzirom na podrijetlo funkcionalnih skupina izmjenjivači se dijele na: jako i slabo kisele kationske izmjenjivače, te jako, srednje i slabo bazne anionske izmjenjivače.

Ionska izmjena je reverzibilna reakcija jer se ionski izmjenjivač može regenerirati, te bi teorijski imao neograničenu primjenu. No, zbog mehaničkih oštećenja i kemijskih promjena vijek trajanja im se skraćuje na nekoliko godina. Najvažnija svojstva ionskih izmjenjivača su: netopljivost u vodi ili u mediju u kojem se upotrebljavaju, struktura hidrofilnog gela koja omogućuje nesmetanu difuziju unutar čestica izmjenjivača, dovoljno velik kapacitet i sposobnost brze izmjene. Ionski izmjenjivači se koriste u nabubrenom obliku, jer u suhom obliku dolazi do pucanja, odnosno razaranja zrnate strukture. Najvažnija svojstva ionskih izmjenjivača su kapacitet i kinetika izmjene, bubrenje, selektivnost, fizikalna i kemijska stabilnost. Ionski izmjenjivači se najviše upotrebljavaju za demineralizaciju vode, za obradu otpadnih voda, kao katalizatori u brojnim petrokemijskim procesima, te u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji.

U ovoj vježbi provest će se sulfoniranje kopolimera stiren/divinilbenzena u cilju dobivanja kationskog izmjenjivača, te odrediti kapacitet izmjene iona istog.

Kopolimeri stirena i divinilbenzena

Reakcijom kopolimerizacije stirena i divinilbenzena nastaje umreženi kopolimer koji pretežito služi kao osnovica za dobivanje kationskih i anionskih izmjenjivača. Dobiva se polimerno zrnje veličine 0,5-1,25 mm, makroporozne strukture koje kasnije služi za dobivanje tzv. makroporoznih ionskih izmjenjivača. Proizvodnja ionskih izmjenjivača temelji se na ugradnji odgovarajućih funkcionalnih skupina na umreženi kopolimer stiren/divinilbenzen. Na slici 9. prikazani su kationski i anionski izmjenjivači na bazi kopolimera stiren/divinilbenzen.

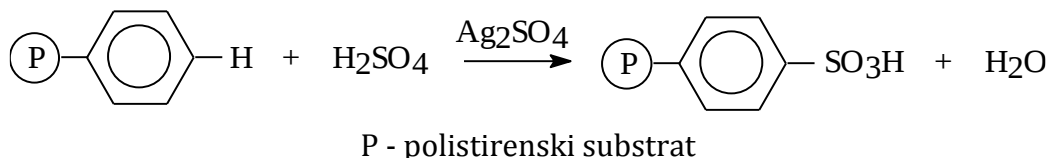


Slika 9. Kationski i anionski izmjenjivači na bazi kopolimera stiren/divinilbenzen.

Sulfoniranje je postupak kojim se jedna ili više skupina koje sadrže atom sumpora uvodi u molekulu organskog spoja. Pri tom se obično misli na sulfo-skupinu, $-\text{SO}_3\text{H}$. S obzirom na prirodu produkata sulfoniranja, tj. s obzirom na atom u organskoj molekuli s kojim se veže sumporni atom, sulfoniranje se klasificira kao sulfonacija, sulfatacija i sulfamacija. U tehničkom pogledu najvažnija je sulfonacija, pri kojoj nastaju sulfonske kiseline, sulfonati i sulfoni.

Sulfonacija je naziv za vezanje sulfo-skupine izravno na ugljikov atom organske molekule. Nastali produkti s općom formulom RSO_3H sadrže vezu ugljik-sumpor i nazivaju se sulfonskim kiselinama, a njihove soli sulfonati, RSO_3M (M predstavlja jednovalentni metal) smatraju se produktima sulfonacije.

Sulfoniranje kopolimera stirena/divinilbenzena u svrhu dobivanja ion-izmjenjivačke smole laboratorijski se provodi koncentriranom sulfatnom kiselinom, uz srebrov sulfat kao katalizator. Reakcija se odvija prema shemi prikazanoj na slici 10.



Slika 10. Reakcija sulfoniranja kopolimera stirena/divinilbenzena.

Postupak rada:

U reakcijsku tikvicu ulije se 30 mL koncentrirane sulfatne kiseline (oprez pri rukovanju s koncentriranom sulfatnom kiselinom). Doda se 0,04 g srebrvog sulfata uz oprezno miješanje dok se talog ne otopi. Smjesa se na vodenoj kupelji zagrije na 90 °C i doda 2,0 g kopolimera polistiren/divinilbenzena u malim obrocima i zagrijava pri zadanoj temperaturi 2 sata uz povremeno miješanje. Kada je reakcijski period gotov, smjesa se ohladi i pažljivo se doda 200 mL 6 moldm⁻³ ledene sulfatne kiseline. Nakon toga smjesa se profiltrira kroz Büchnerov lijevak i ispere pet puta s destiliranom vodom u obrocima po 10 mL. Nakon petog ispiranja ispita se pH filtrata pomoću pH-papira da se provjeri je li sulfatna kiselina u potpunosti isprana. Ukoliko sulfatna kiselina nije u potpunosti isprana nastaviti ispiranje dok test ne bude negativan na prisutnost sulfatne kiseline. Polimer se zatim ispere dva puta sa 10 mL bezvodnog metanola. Sulfonirana smola raširi se na satno staklo i suši u sušioniku do konstantne mase pri 105 °C (10-15 minuta). Zrnca smole potrebno je povremeno promiješati da se omogući lakše sušenje i onemogući pregrijavanje.

Određivanje kapaciteta izmjene ionskog izmjenjivača

Kapacitet izmjene ionskog izmjenjivača kvantitativno je mjerilo sposobnosti izmjene iona i označava količinu protuiona koju izmjenjivač može izmijeniti. Razlikuju se ukupni i iskoristivi kapacitet. Ukupni kapacitet odnosi se na ukupnu količinu protuiona izraženu u miligramekvivalentima koju jedinična količina izmjenjivača može izmijeniti. Iskoristivi kapacitet je ona količina iona koja se izmijeni za tijekom radnog perioda po jedinici količine izmjenjivača. Određivanje kapaciteta izmjene provodi se titracijom sa NaOH, pri čemu dolazi do izmjene Na⁺ iona iz otopine sa H⁺ ionom iz ionskog izmjenjivača, koji se onda neutralizira OH⁻ ionom. Uz pretpostavku da je smola dobro isprana od viška sulfatne kiseline, količina H⁺ iona ekvivalentna je broju sulfonskih grupa u uzorku smole.

Postupak rada:

U tikvicu od 125 mL stavi se 0,2 g uzorka (točnosti ± 0,001 g) i doda 20 mL destilirane vode i kap indikatora fenolftaleina. Titira se s 0,1 moldm⁻³ NaOH do prve pojave ružičaste boje (potrebno je snažno mućkati sadržaj tikvice oko 30-60 sekundi dok se ružičasta boja ne zadrži). Spora difuzija H⁺ iona iz unutrašnjosti zrna može zahtijevati dodatne količine lužine do stabilne točke neutralizacije. Kapacitet izmjene računa se prema izrazu:

$$k = \frac{a \cdot b \cdot c}{O}$$

[mmol NaOH/g uzorka]

gdje je:

k - kapacitet izmjene / [mmol NaOH/g uzorka]

a - utrošak 0,1 moldm⁻³ NaOH / mL

b - koncentracija NaOH

c - faktor 0,1 moldm⁻³ NaOH

O - odvaga uzorka / g

Rezultati rada:

Kopolimer: _____g

H₂SO₄: _____mL

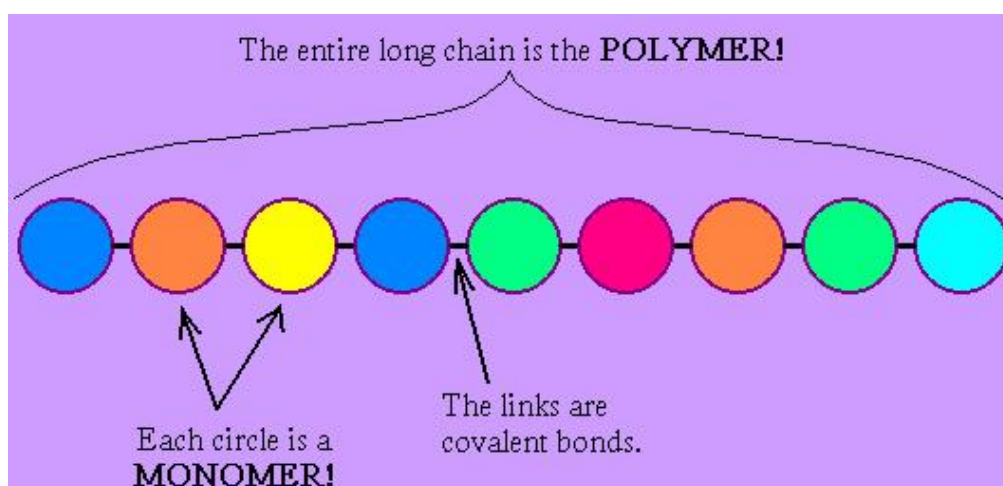
Ag₂SO₄: _____g

Reakcijska temperatura: _____°C

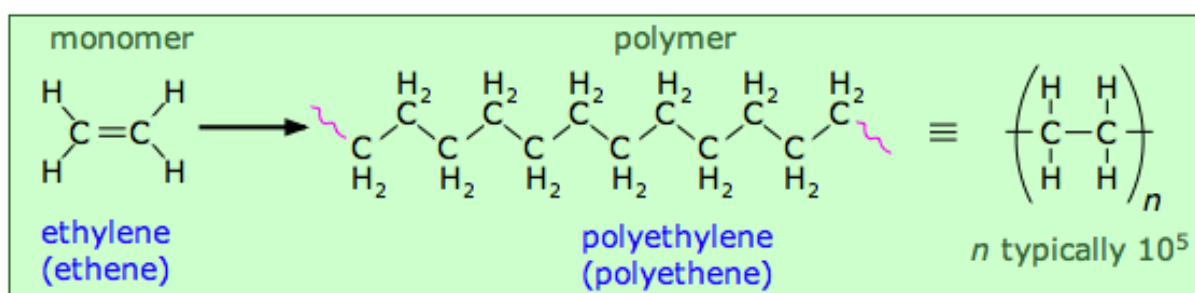
Kapacitet izmjene: $k =$ _____[mmol NaOH/g uzorka]

Vježba 3. Procesi polimerizacije

Makromolekule su kemijski spojevi vrlo velikih molekulskih masa ($10^3 - 10^6$) tako da su i njihove dimenzije također vrlo velike. Veći dio makromolekula sastavljen je od istovrsnih ponavljajućih jedinica (mera) pa se tada nazivaju polimerima. Naziv **polimer** grčkog je podrijetla nastao od dvije riječi: poli i meros (dio), a prvi ga je upotrijebio švedski kemičar J.J. Berzelius (1833.) nazvavši tako kemijske spojeve koji imaju jednak sastav a razlikuju se veličinom molekulne mase. Danas se pod pojmom polimeri podrazumijevaju sve sintetski priređene i modificirane prirodne makromolekule.



Polimeri se dobivaju sintetskim metodama procesima polimerizacije. **Polimerizacija** je kemijska reakcija u kojoj niskomolekulni spojevi (monomeri) međusobnim povezivanjem kovalentnim vezama preko funkcionalnih skupina tvore makromolekule odnosno molekule polimera. Reakcijom istovrsnih monomera nastaju homopolimeri, dok reakcijom dva ili više različitih monomera nastaju kopolimeri.



Polimerizacijske reakcije dijele se prema:

- ☐ **mehanizmu reakcije**
 - ☐ stupnjevita polimerizacija
 - ☐ lančana polimerizacija
- ☐ **mediju provođenja reakcije**
 - ☐ *homogena*
 - ✗ polimerizacija u masi
 - ✗ polimerizacija u otopini
 - ☐ *heterogena*
 - ✗ suspenzijska polimerizacija
 - ✗ emulzijska polimerizacija

Stupnjevite (postupne) reakcije polimerizacije zbivaju se u velikom broju međustupnjeva tijekom dugog vremena trajanja ukupnog procesa. Svaki je stupanj elementarna reakcija između funkcionalnih skupina. Da bi u reakciji između monomera nastao polimer, oni moraju biti barem difunkcionalni. U početnom stupnju reakcije koncentracija monomera se naglo smanjuje pri čemu nastaju dimeri. Nizom mogućih reakcija smjese monomera i dimera nastaju trimeri, tetrameri, pentameri,...



Zbog postupnih stupnjeva potrebno je relativno dugo vrijeme i visoka T za postizanje velikih molekulnih masa ($20\ 000 - 30\ 000\ \text{gmol}^{-1}$) koje su potrebne za praktičnu primjenu polimera. Najzastupljenije stupnjevite reakcije polimerizacije su **reakcije polikondenzacije** kod kojih osim polimera uvijek nastaju i **sporedni niskomolekulni proizvodi** (voda, alkohol, amonijak, klorovodična kiselina,...). Najpoznatiji polimeri koji se dobivaju reakcijama postupne polimerizacije su fenol-formaldehidne smole, poli(etilen-tereftalat) (PET), poliuretan, poliamid (Nylon).

Lančane reakcije polimerizacije (adicija) odvijaju se tipičnim mehanizmom lančanih reakcija u kojem su zastupljena sva tri elementarna stupnja:

- ☐ početak reakcije ili inicijacija
- ☐ rast lanca ili propagacija
- ☐ prekid rasta lančane reakcije ili terminacija

Lančane reakcije polimerizacije započinju reaktivnim česticama (R^*) koje nastaju od odgovarajućih spojeva odnosno inicijatora (I):

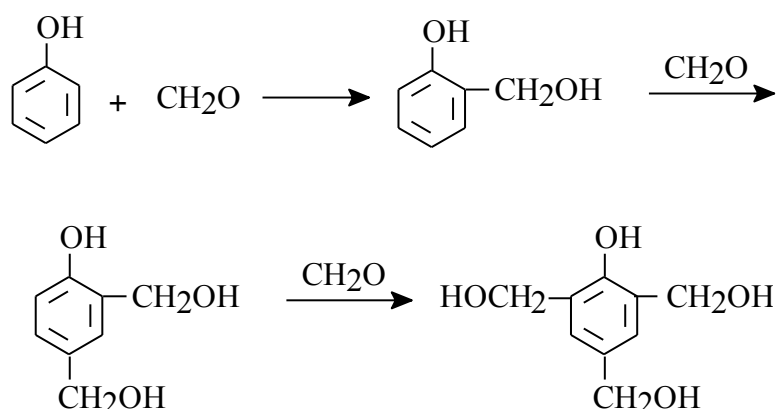


Reaktivna čestica adira se na monomernu molekulu i nastaje novi radikalni ili ionski centar (inicijacija). Bitno je naglasiti da monomer mora nužno biti nezasićeni spoj. Proces se ponavlja pri čemu se mnogo monomernih molekula adira, odnosno aktivni centar raste (propagacija). Rastući lanac završava rast kada se monomer potroši ili uništi reaktivni centar odgovarajućom reakcijom (terminacija).

Da bi otpočela polimerizacija monomer se mora aktivirati nekom reaktivnom vrstom, koja može biti slobodni radikal ili ion. Prema tome razlikuju se **radikalna** i **ionska** (kationska i anionska) lančana polimerizacija. Najpoznatiji polimeri koji se dobivaju lančanim polimerizacijskim reakcijama su polietilen (PE, PE-LD, PE-LLD, PE-HD), poli(vinil-klorid) (PVC), polipropilen (PP), polistiren (PS).

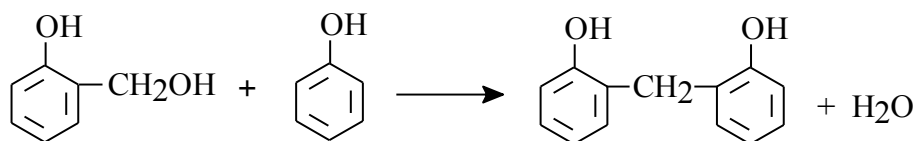
Fenolne smole

Fenolne smole se upotrebljavaju u industrijskom mjerilu dulje nego ijedan drugi sintetički polimer osim nitroceluloze. Fenoli reagiraju s aldehydima dajući kondenzacijske produkte, ako su slobodna tri položaja na benzenovom prstenu, orto i para u odnosu na hidroksilnu skupinu. Formaldehid je najreaktivniji aldehyd i gotovo se isključivo upotrebljava za komercijalnu proizvodnju. Reakcija je uvijek katalizirana ili kiselinama ili lužinama. Priroda nastalog produkta jako ovisi o tipu katalizatora i o molarnom omjeru reaktanata. Prvi stupanj reakcije je dobivanje adicijskih spojeva, nazvanih metilol derivati, a reakcija se odvija u orto ili para položaju.

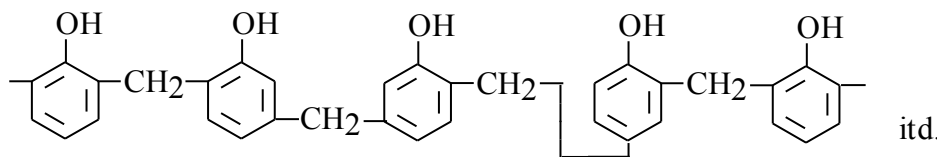


Najpovoljniji uvjeti za stvaranje ovih produkata, koji se mogu smatrati monomerima daljnje polimerizacije, su neutralni ili lužnati medij.

U prisustvu kiselih katalizatora i pri većem udjelu fenola metilol derivati kondenziraju s fenolom dajući prvo dihidroksidifenil metan:

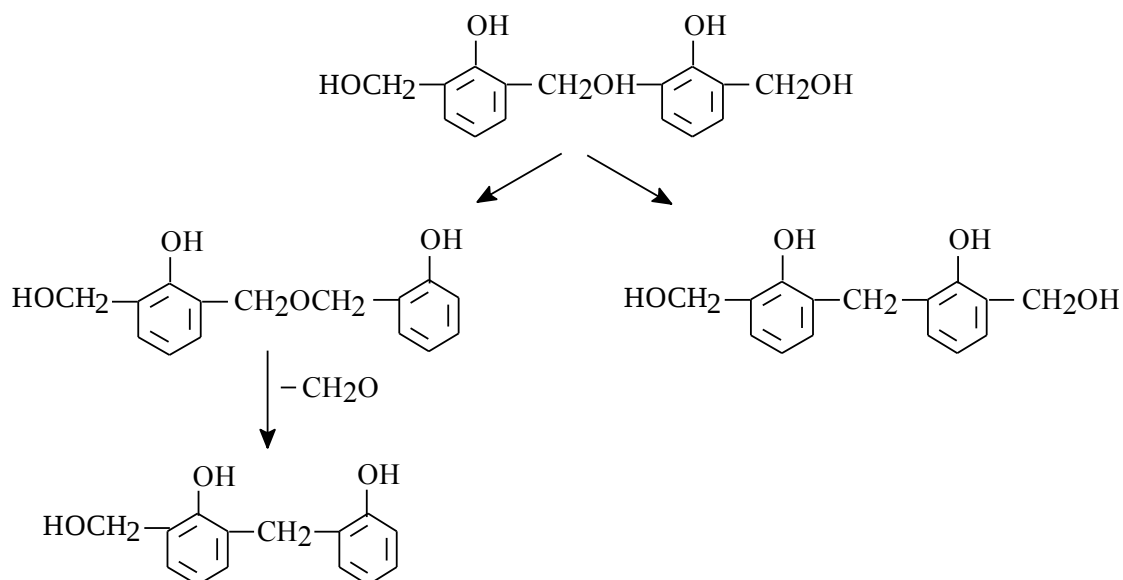


i zatim daljnjom kondenzacijom, stvaranjem metilenskih mostova, taljive i topive linearne polimere nazvane **novolak**, čija je struktura:

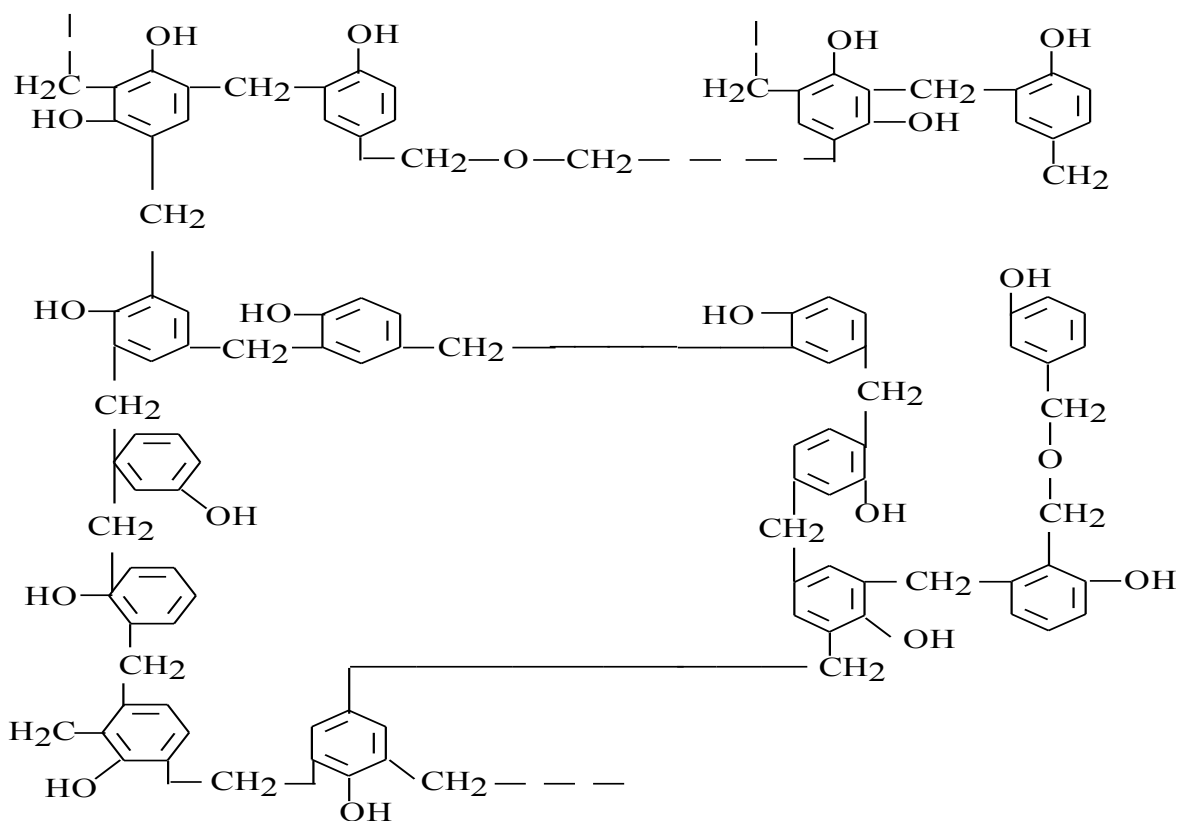


pri čemu se veze na orto i para položaju izmjenjuju bez pravilnosti. Molekulska masa može biti i do 1000, što odgovara približno deset fenolnih ostataka u lancu.

U prisustvu alkalnih katalizatora uz suvišak formaldehida metilolfenoli mogu kondenzirati preko metilenskih ili eterskih veza.



Produkti ovog tipa su topljivi i taljivi, sadrže primarne alkoholne grupe, a nazivaju se **rezoli**. Ako se ova reakcija vodi dalje, veliki broj fenolnih jezgri može kondenzirati uz stvaranje umrežene strukture:

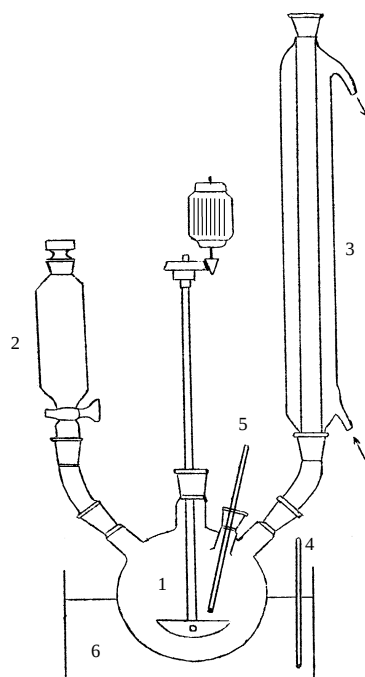


Umjesto fenola mogu se upotrijebiti i razni monosupstituirani i disupstituirani fenoli, dok umjesto formaldehida dolaze u obzir i drugi aldehidi, kao što su acetaldehid i furfural, pri čemu nastaju smole drukčijih mehaničkih i fizičkih svojstava. Fenol-formaldehidne smole se najvećim dijelom upotrebljavaju za izradu različitih predmeta prešanjem, zatim u industriji premaza, sintetičkih ljepljiva, općenito kao veziva, te kao ionski izmjenjivači.

Sinteza fenol-formaldehidnih smola:

PRIBOR:

1. Reaktor s miješalicom
2. Lijevak za dokapavanje
3. Povratno hladilo
4. Termometar
5. Cijev za uzimanje uzorka
6. Uljna kupka



Slika 11. Aparatura za sintezu novolaka/rezola.

Postoji više receptura pripreme novolaka/rezola koje se razlikuju po vrsti katalizatora, količini reaktanata i reakcijskoj temperaturi.

Receptura I: priprema novolaka (katalizator 1 M HCl)

Reaktanti:

Fenol.....94 g
Formalin tehnički 30%.....85 ml
HCl 1 M otopina.....5 ml

Postupak rada:

U tikvicu se stavi 94 g fenola (1 mol), zagrijava do 40-50 °C da se fenol rastali i doda 85 ml (0,85 mol) 30 %-tnog formalina. Uključi se miješalo i nakon miješanja sadržaja tikvice dodaje se 5 ml (0,005 mol) 1 M HCl (katalizator). Zatim se smjesa miješa i grije uz povratno hladilo. Nakon što je postignuta temperatura vrenja, smjesa se najprije zamuti, a zatim se malo razbistri. Od momenta zamućenja smjesu se dodatno grije da slabo vrije još kroz 30 minuta pri temperaturi oko 100-105 °C. Zatim se smjesa ostavi stajati preko noći nakon čega se odstrani gornji vodeni sloj, a ostatak vode odstrani se pod vakuumom (760-200 mm Hg). U zadnjem stupnju uklanjanja vode kada se u hladilu sporije skuplja kondenzat destilata, temperaturu treba povišiti do 120 °C i nastaviti destilaciju dok izvađeni uzorak smole ne postane krt pri sobnoj temperaturi. Kada je destilacija završena isključi se grijanje i ostavi da se malo ohladi. Zatim se smoli doda 90 ml smjese etanol-butanol u omjeru 9:1 i miješa dok se sva smola ne otopi. Otopina smole se prenese u čašu i odredi viskoznost po Fordu.

Receptura II: priprema rezola (katalizator 25%-tni NH₄OH)

Reaktanti:

Fenol tehnički 94 g
Formalin 36% 92 ml
Amonijak 25 %- tni 9,6 ml
Stearinska kiselina tehnička 0,6 g
Denaturirani alkohol 112 g
Tehnički toluen 12 ml

Postupak rada:

U tikvicu se stavi 94 tehničkog g fenola (1 mol), ulije 92 ml (1,1 mol) 36 % -tne vodene otopine formaldehida i poslije temeljitog miješanja mase doda se 9,6 ml (0,13 mol) 25 %-tnog amonijaka. Zatim se reakcijska smjesa zagrijava do vrenja (temperatura kupelji oko 100 °C) i to se održava u cijelom periodu kondenzacije (oko 40 minuta). Za početak kondenzacije se uzima trenutak početka vrenja. U procesu kondenzacije tekućina se zamućuje i razdvaja u dva sloja. Po završenoj kondenzaciji miješanje se prekine, isključi grijanje, te odmah kad se slojevi razdvoje (za oko 15-20 minuta) odstraniti gornji vodeni sloj pomoću sifona. Nakon što je voda odstranjena, u reakcijsku smjesu se doda 0,6 g (0,002 mol) stearinske kiseline i 90 ml smjese alkohola i toluena u volumnom omjeru 9:1. Ako se smola otapa suviše sporo, moguće je ubrzati proces zagrijavanjem tikvice na kupelji s povratnim hladilom. Za vrijeme otapanja smjesa se miješa. Otopina smole se prenese u čašu i odredi viskoznost po Fordu.

Receptura III: priprema rezola (katalizator 50%-tni NaOH)

Reaktanti:

Fenol tehnički 108 g
Formalin 36% 76 g (195 mL)
50%-tni NaOH 22 mL
30%-tni NH₄OH 7 mL

Postupak rada:

U tikvicu se stavi 120 g 90%-tne vodene otopine fenola (108 g fenola + 12 g vode) i 195 mL 36%-tnog formalina. U vremenu od 10 minuta dokapava se 16 g (11 mL) 50%-tnog NaOH. Smjesa se zagrije na 65 °C i pri toj temperaturi održava 65 minuta. Važno je održavati točnu vrijednost temperature (65 °C) jer je reakcija metilolacije na početku vrlo egzotermna. Nakon 65 minuta prekine se grijanje i smjesa ohladi na 30 °C. Doda se 11 mL 50%-tnog NaOH i 7 mL 30%-tnog NH₄OH uz miješanje. Dobivena smola se prenese u čašu i odredi viskoznost po Fordu.

Rezultati rada:

Receptura br: _____

Dobivena smola je _____ boje.

Reaktanti:	Količina:

Reakcijska temperatura: _____ °C

Viskoznost otopine po Fordu:

Fordovim viskozimetrom (slika 12) mjeri se vrijeme potrebno da standardna količina tekućine isteče kroz otvor kalibrirane posude pod vlastitim tlakom, a viskoznost se izražava u sekundama.



Slika 12. Fordov viskozimetar

U standardni Fordov viskozimetar ulije se otopina smole do vrha i preko otvora posude se povuče ravnim staklom. Prethodno se ustali temperatura smole na 20°C. Pri ulijevanju smole u viskozimetar začepi se otvor prstom. Štopericom se mjeri vrijeme u sekundama koje je potrebno za istjecanje tekućine iz viskozimetra. Rezultat u sekundama daje se kao viskoznost po Fordu.

Uzorak	Viskoznost po Fordu / s