

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(профиль)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Кинетические исследования получения фурфурилацетата на катионитах

Обучающийся

А.А. Багрова

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент, И.В. Цветкова

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2023

Аннотация

Данная выпускная квалификационная работа была посвящена изучению кинетики получения фурфурилацетата на основе фурфурилового спирта, константе скорости реакции и энергии активации на различных катализаторах и при разной температуре процесса.

Выпускная квалификационная работа изложена на 56 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной и расчетной частей, включает 9 рисунков, 15 таблиц, 21 источник используемой литературы из них 8 иностранных источников.

Объект исследования – фурфурилилацетат, который можно получить реакцией этерификации фурфурилового спирта уксусной кислотой.

Целью выпускной квалификационной работы является изучение кинетики реакции этерификации фурфурилового спирта уксусной кислотой.

Задачи работы: изучить реакцию этерификации уксусной кислоты фурфуриловым спиртом, провести эксперименты при разной температуре и на различных катализаторах, на основе экспериментальных данных рассчитать константы скорости, составить материальный и тепловой балансы исходя из опытов, проведенных в лаборатории, рассчитать основной аппарат технологической схемы, с производительностью 10 кг/час.

Экспериментальная часть работы включает методику проведения эксперимента, проведение ряда опытов взаимодействия фурфурилового спирта и уксусной кислоты при различной температуре и катализаторах, расчет константы скорости реакции. В ходе работы рассчитан материальный и тепловой балансы процесса, произведен конструктивный расчет основного аппарата - реактора идеального смешения.

Abstract

This final qualifying work was devoted to the study of the kinetics of obtaining furfuryl acetate based on furfuryl alcohol, the reaction rate constant and activation energy on various catalysts and at different process temperatures.

The final qualifying work is presented on 56 pages, consists of an introduction, a literary review, experimental and computational parts, includes 9 figures, 15 tables, 21 sources of the literature used, of which 8 are foreign sources.

The object of the study is furfuryl acetate, which can be obtained by esterification of furfuryl alcohol with acetic acid.

The purpose of the final qualifying work is to study the kinetics of the esterification reaction of furfuryl alcohol with acetic acid.

Tasks of the work: to study the reaction of esterification of acetic acid with furfuryl alcohol, to conduct experiments at different temperatures and on different catalysts, to calculate the rate constants based on experimental data, to make material and thermal balances based on experiments conducted in the laboratory, to calculate the main apparatus of the technological scheme, with a capacity of 10 kg / hour.

The experimental part of the work includes the methodology of the experiment, conducting a series of experiments on the interaction of furfuryl alcohol and acetic acid at different temperatures and catalysts, calculating the reaction rate constant. In the course of the work, the material and thermal balances of the process were calculated, a constructive calculation of the main apparatus – the reactor of ideal mixing was made.

Содержание

Введение.....	5
1 Теоретическая часть.....	6
1.1 Получение фурфуроилового спирта из растительных отходов.....	6
1.2 Известные эфиры фурфуроилового спирта, получение	10
1.3 Катализаторы для процесса этерификации фурфуроилового спирта	12
1.4 Патентный поиск	14
1.5 Методы анализа, используемые в работе.....	15
2 Экспериментальная часть.....	20
2.1 Разработка способа подготовки катализатора	20
2.2 Методика проведения процесса этерификации фурфуроилового спирта с уксусной кислотой.....	24
2.3 Хроматографический анализ эксперимента	28
2.4 Обработка экспериментальных данных	28
3 Расчетная часть.....	37
3.1 Кинетические расчёты.....	37
3.2 Материальный баланс	41
3.3 Энергетический баланс реактора.....	43
3.4 Технологический расчёт основного аппарата	46
Заключение	54
Список используемой литературы и используемых источников.....	55

Введение

Фурфуриловый спирт играет важную роль в отрасли. Он в основном получается из всех соединений фурана в лабораторных и промышленных условиях. Фурфуриловый спирт производится из растений путем образования пентозанов в различных пропорциях. Фурфуриловый спирт имеет обширную область применения, как химический реактив, а также, как промежуточный продукт органического синтеза.

Фурфурилацетат получают в результате этерификации производного от биомассы фурфурилового спирта, который имеет потенциальные применения в качестве добавки к биотопливу, отдушки и ароматизатора.

Цель работы: изучение кинетики реакции этерификации фурфурилового спирта уксусной кислотой в присутствии катионитов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

изучить реакцию этерификации фурфурилового спирта;

уксусной кислотой;

провести кинетические исследования при разной температуре и на различных катализаторах;

на основе экспериментальных данных рассчитать константы скорости и энергию активации реакции;

составить материальный и тепловой балансы процесса на основе экспериментальных данных;

рассчитать реактор с производительностью по продукту 10 кг/час.

1 Теоретическая часть

1.1 Получение фурфурилового спирта из растительных отходов

«Фурфуриловый спирт представляет собой подвижную бесцветную или бледно-желтую жидкость, однако при длительном воздействии дневного света и воздуха приобретает окраску от коричневого до темно-красного цвета. Он имеет характерный мягкий запах, напоминающий запах миндаля, и легко образует азеотроп с водой при атмосферном давлении (80 мас. % воды, температура кипения 98,5°C). Он проявляет хорошую растворимость во многих органических золях, таких как тетрагидрофуран, хлороформ, эфир, ацетон и диметилформамид, замерзает при минус 14,63°C при давлении 1 атм и кипит при 170°C» [4]-[6].

Биомасса является ценным ресурсом в поиске возобновляемых источников органического углерода на будущее и может быть использована для производства ряда химических строительных блоков. Последние продукты могут быть дополнительно преобразованы в соединения с добавленной стоимостью, которые подходят для дополнения или замены химических веществ нефтяного происхождения. Одним из таких строительных блоков является фурфуриловый спирт, который получают путем каталитического гидрирования фурфурола; последний получается в результате дегидратации ксилозы, 5-углеродного сахара, получаемого из растительной биомассы. Фурфуриловый спирт находит широкое применение в химической промышленности и, например, используется для производства синтетических волокон, мелкодисперсных химикатов и т.д. В синтезе тонкой органической химии фурфуриловый спирт является сырьем для производства тетрагидрофурфурилового спирта, который является промежуточным продуктом для синтеза 1,2- и 2,5-пентандиолов и их производных, а также средством для производства отдушки, витамина С и лизина. Фурфуриловый спирт также является источником 4-гидрокси-2-циклопентенона, который в

энантиочищенной форме использовался в качестве промежуточного продукта для синтеза натуральных продуктов и фармацевтических препаратов.

«Фурфуриловый спирт производится промышленным способом путем гидрирования фурфуурола, который сам по себе обычно получают из биомассы отходов, таких как кукурузные початки или жмых сахарного тростника. Таким образом, фурфуриловый спирт можно считать экологически чистым химическим веществом» [15]-[17].

«Промышленные и сельскохозяйственные отходы, (опилки, стебли кукурузы, стебли хлопчатника, солома риса и т. д.) не перерабатываются, а загрязняя экологию не используются эффективно. Когда из них можно переработать первичные продукты, применяемые в химическом производстве» [1], [18].

«Принимая это во внимание, переработка промышленных и сельскохозяйственных отходов, производятся продукты, которые используются в качестве промежуточных веществ для синтеза химической промышленности. Представители фурановых соединений встречаются во многих растительных группах лактоны-1 виде глюкозидах. Пентозаны и гексозаны - те из генетически связанных признаков, которые широко распространены в составе живого растительного мира. Они считаются пятичленными кислород содержащими гетероциклическими соединениями» [13].

«Эти вещества подвергаясь на межмолекулярную дегидратацию превращаются гексозу и пентозу которые легко переходит оксиметилфурфуриловый спирт и фурфуриловый спирт под действием катализаторов. В настоящее время фурфуриловый спирт которая считается пятичленным соединением выделяется в промышленности методом экстракции из отходов растений. Фурфуриловый спирт играет важную роль в промышленности, поскольку практически все фурановые соединения получают из фурфурилового спирта как в лабораторных, так и в промышленных условиях. Синтетические или другие методы не подходят для

производства фурфурилового спирта, так как стоимость фурфурилового спирта увеличивается в несколько раз» [13].

«Производные фурфурилового спирта получают из природных продуктов. В мире растений некоторые представители фурановых соединений встречаются в корнях, листьях, плодах и органах корней растений. Например, фуран-3-карбоновая кислота (*evonymus atropurpurem* - бересклет тёмно-пурпурный) была обнаружена в корнях и бобах (*phaseolus multiflorus* – фасоль огненно-красная), а также в растении (*elsholtzia stauntonii* - эльсгольция стаунтона). Полученное паровой дистилляцией из целого растения эфирное масло имеет цвет от светло-желтого до оранжевого цвета. Цвет масла связывается с поливом растения.) содержится, который представляет собой соединение 2- изовалериал-3-метилфуран» [13].

«Позже научные данные доказали, что в промышленности фурфурилового спирта можно использовать растения, содержащие ксилозу, арабинозу, сахарозу, пентозаны и другие брикеты, травы, лизины, мхи, веточки, вату, семена, кукурузный мох, солому, резеную солому, опилки, тростник. А также могут быть использованы другие растительные отходы стебли и трости. Хлопковая шелуха и стебли хлопчатника» [13].

«Хлопок в Среднем Азии выращивается основном в Республике Узбекистан. Хлопок считается одна годным растением и состоит на 19,4 % хлопка, 36,1% семена хлопчатника и 44,5% стебли хлопчатника. После сбора урожая хлопка волокно отделяется от семян хлопчатника. Семена хлопчатника перерабатывается в масло – жир комбинатах. Изменения в свойствах семян обусловлены незрелостью и типом семян. Количество пентозанов у зрелых семян на 5-7% выше, чем у семян не созревших. Количество пентозона в шелухе среднем составляет 24%. Содержание пентозанов в семенах составляет 35-36%. Содержание трудно гидролизованных полисахаридов варьирует от 27,7% до 34,3%, легкий гидролиз составляет 20,6-22,6%, пентозанов 18,4- 29,3, целлюлозы 36,9-44,2, лигнина 27, 0-32,0%, а содержание золы 5-9%,

следовательно, получения фурфурилового спирт оказанея неадекватным в стебле хлопка. Другие сырья в которых содержатся пентозоны» [13].

«Кукурузные отходы – эти отходы богаты пентозанов и в его составе содержат от 38 до 40% пентозанов. Удаление кукурузы из марды составляет 28%, что составляет 1-1,5 млн. тонн богатых пентозонами отходов в республике. Подсолнечник - количество полисахаридов составляет 38,1%, а пентозанов - 28,6%, в навесе 67- 77%, стебля содержит 25% пентозанов. В тростниках - количество пентозанов составляет 23-27%. Количество пентозанов в травах составляет 15-20%» [13].

«Образование фурфурилового спирта основано на гетролитической реакции, Урановая кислота карбоксилируется путем образования лиурионидов и карбоксилатов с образованием пентозона и фурфурилового спирта. При гидролизе пентозанов и глюкозидов образуется ионы гидроксидона, который участвуют образовании фурфурилового спирта» [13].

Количество фурфурилового спирта, извлекаемое из материалов пентозаны показано в таблице 1.

Таблица 1 – Количество фурфурилового спирта, извлекаемое из материалов пентозаны

Сырье	Компонентный состав, масс. %			Средний выход фурфурилового спирта, масс. %	
	Полисахариды	Пентозаны	Урановая кислота	Теоретическая величина	Практическая величина
Кукурузные отходы	70-72	35-37	7,42	25	11
Ячменная шелуха	68-70	32-35	-	25	11
Хлопковая шелуха	58-62	21-27	7,73	18	9
Подсолнечник	49-56	18-25	11,3	16	9
Рисовая солома	47-55	17-20	4,39	15	8
Опилки тополя	58-67	2-25	5,71	17	9

«Применение фурфурилового спирта включает смолы для связывания формовочного песка для изготовления стержней и форм для литья металлов,

коррозионностойкий раствор для установки кислотоупорного кирпича, ламинирующие смолы для коррозионностойкого оборудования, армированного стекловолокном, смолы для коррозионностойкого фуранового полимерного бетона, пропитки. Он также служит в качестве растворителя и реакционноспособного разбавителя в других смолах» [7]-[8].

1.2 Известные эфиры фурфурилового спирта, получение

Фурфурилизобутират. В экспериментальных условиях процесс включает в себя в основном реакции этерификации, в то время как раскрытие фуранового кольца наблюдалось лишь в ограниченной степени. 2-Бутанол одновременно действует как растворитель, донор водорода и сореагент в процессах этерификации, являясь предшественником эфирной части.

В случае фурфуролакарбонильная группа подвергается восстановлению с получением соответствующего спирта 2 в качестве первой стадии, затем в конечном итоге происходит реакция этерификации с 2-бутанолом с образованием 2-бутилфурфурилового эфира 3. Наконец, если происходит гидролитическое раскрытие фуранового кольца, также наблюдается образование сложного эфира левулината 4.

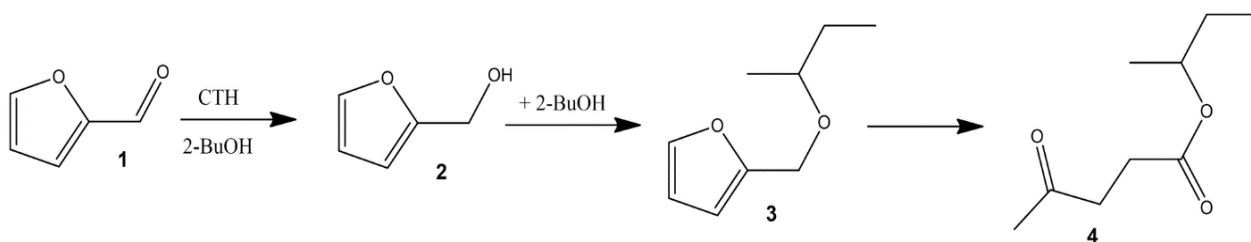


Рисунок 1 – Схема получение фурфурилизобутирата

Винилфурфуриловый эфир. Предложен метод синтеза винилфурфурилового эфира с выходом 80% реакций фурфурилового спирта с ацетиленом в диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии гидроксидов щелочных металлов (МОН, где М=Na, К). Реакцию проводят при повышенном давлении ацетилена (автоклав, начальное давление при комнатной

температуре 10-12 атм) в сравнительно мягких температурных условиях (75-85°C, 50 моль. % МОН, 1-2 ч).

«Фурфурилацетат. Фурфуриловый эфир уксусной кислоты обычно получают этерификацией фурфурилового спирта нагреванием с уксусным ангидридом или со смесью уксусного ангидрида и уксуснокислого натрия. Фурфурилацетат получается также кипячением смеси фурфурилового спирта с уксусной кислотой в бензольном растворе в присутствии плавленного хлористого кальция, пропусканием кетена через фурфуриловый спирт в присутствии мочевины, а также ацелированием фурфурилового спирта винилацетатом. Схема получения фурфурилацетата представлена на рисунке 2» [19]-[21].

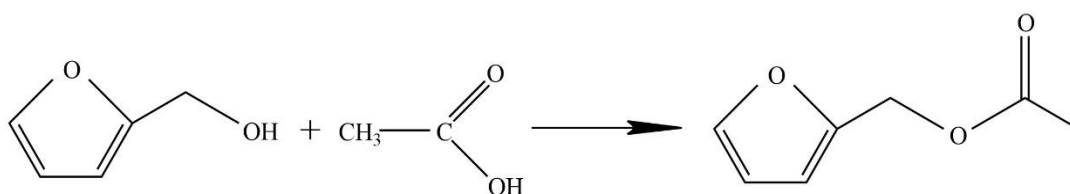


Рисунок 2 – Схема получение фурфурилацетата

«Фурфурилацетат. Предложен способ получения фурфурилацетата взаимодействием фурфурилового спирта и уксусного ангидрида. Смесь из 490,5 г технического фурфурилового спирта (концентрация 96,7%=4,835 моль) и 101,2 г (1,00 моль) триэтиламина добавляли к 561,2 г (5,50 моль) уксусного ангидрида в течение 15 минут. Во время добавления температура повысилась до 48,5°C. После добавления смесь перемешивали без нагревания в течение 5,5 часов, в результате чего температура снизилась до 25°C. Масса смеси составляла 1150 г, и она содержала 58,9% фурфурилацетата, т.е. выход составлял 100%. Продукт промывали 3 раза 250 мл воды. Фурфурилацетат весил 686,0 г, а его концентрация составляла 93,4%, т.е. выход составлял 94,6%» [11].

1.3 Катализаторы для процесса этерификации фурфурилового спирта

Реакция синтеза сложных эфиров может проходить как на гомогенном, так и на гетерогенном катализаторе.

Существенным недостатком гомогенных катализаторов, как уже было сказано, является необходимость промывки реакционной смеси после синтеза, что усложняет очистку продукта. Еще одним недостатком является коррозионная активность, в связи с чем возникает необходимость использования оборудования из дорогих материалов. Эти недостатки практически устраняются при использовании гетерогенных катализаторов. Гетерогенные катализаторы как кислого, так и основного характера, минеральные и гетерополикислоты и их соли на твердых носителях, ионообменные смолы. Недостатками оксидных катализаторов являются низкая активность и селективность по сравнению с минеральными кислотами.

«Наиболее эффективными для синтеза сложных эфиров являются сульфокатиониты. Сульфокатиониты представляют собой сополимеры стирола и дивинилбензола (рис. 1). Обычно сульфоиониты получают в виде зерен диаметром 0,3 - 1,5 мм. При необходимости готовят 18 крупных зерен, сульфокатионит формуют в матрицу с полипропиленом. Носителями каталитической активности сульфокатионитов являются группы SO_3H , способные к обмену протонов с растворенными катионами» [10].

На рисунке 3 представлено строение сульфокатионита.

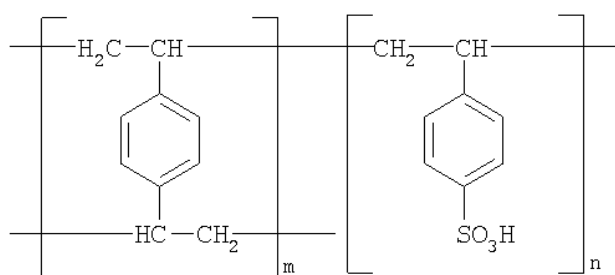


Рисунок 3 – Строение сульфокатионита

«Сульфированные ионообменные смолы делят на микропористые иониты ($S_{уд} \approx 1 \text{ м}^2 / \text{г}$. например, КУ-2) и макропористые иониты, которые характеризуются наличием переходных пор (развитая пористая поверхность) ($S_{уд} \approx 20-400 \text{ м}^2 / \text{г}$, например, КУ-23» [10].

Полимерные смолы имеют более высокую каталитическую активность по сравнению с микропористыми ионитами. Такие поры имеют размер 20-140 нм, а размеры пор могут быть самыми разными. Поверхностно-пористые материалы имеют повышенную механическую прочность, лучшие кинетические свойства и более высокую скорость набухания, что важно для катализатора. Важной особенностью ионных смол является то, что они могут изменять свою структуру путем изменения диаметра зерен и объема пор.

Цеолиты представляют собой микропористые трехмерные кристаллические твердые частицы силиката алюминия. Цеолиты имеют небольшие отверстия фиксированного размера, которые позволяют небольшим молекулам легко проходить через них. Но более крупные молекулы не могут проходить через них; вот почему их иногда называют молекулярными ситами. Цеолиты либо образуются естественным путем, либо могут быть синтезированы или произведены промышленным путем. В настоящее время существует 50 различных типов цеолитов. Плотность 1,9-2,8 г/см³, твердость 3-5. Цеолиты способны избирательно поглощать вещества, размеры молекул которых менее размера микропор. Кристаллическая структура цеолита сильно отличается по сравнению с другими кристаллическими твердыми веществами. Цеолит можно рассматривать как особое кристаллическое твердое вещество, имеющее характерную каркасную структуру с полостями, занятыми ионами и молекулами воды, которые обладают значительной свободой перемещения.

«Активность цеолита зависит от их соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. С ростом отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ количество кислотных центров уменьшается в виду снижения концентрации атомов алюминия в цеолитом каркасе» [3].

1.4 Патентный поиск

При разработке получения фурфурилацетата был произведен сбор и анализ эфиров фурфурилового спирта и способов их получения с целью нахождения наиболее эффективных и экономических способов получения эфиров фурфурилового спирта. Результаты патентного поиска внесены в таблицу 2.

Таблица 2 – Результаты патентного поиска

Предмет поиска (объект исследования)	Страна выдачи, номер патента	Заявитель (патентообладатель), дата приоритета, дата публикации	Описание. Сущность изобретения.
1	2	3	4
Способы получения эфиров фурфурилового спирта	Россия, RU2359965C1	Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, дата подачи заявки: 2008.02.26, дата публикации: 2009.06.27.	Способ получения винилфурфурилового и винилтетрагидрофурфурилового эфиров винилированием соответствующих спиртов ацетиленом в присутствии основания, отличающийся тем, что процесс проводят при атмосферном давлении ацетилена в среде ДМСО при температуре 70-100°C, в течение 3,5-6 ч, а в качестве основания используют гидроксид натрия.
Способы получения эфиров фурфурилового спирта	Россия, RU2443670C2	Федеральное государственное военное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Военная академия войск радиационной, химической и биологической защиты и инженерных войск имени Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко"	Изобретение относится к способу синтеза полифторсодержащих бициклических спиртов на основе 7-оксанорборненов в узловом положении, осуществляющийся в несколько этапов, одним из которых является синтез фурфурилацетата. Синтез 2-фурфурилацетата осуществляется путем ацилирования фурфурилового спирта уксусным ангидридом в присутствии безводного ацетата натрия.

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
Способы получения эфиров фурфурилового спирта	США, US4008256A	Илкка Ренвалл, Tapio Mattila	Изобретение относится к этерификации фурфурилового спирта и его производных посредством ангидридов алифатической кислоты с алифатическими третичными аминами в качестве катализаторов. Согласно изобретению соединения, полученные способом, могут как таковые использоваться в качестве биологически активных веществ против, например, плесени, грибков или бактерий, или в качестве промежуточных продуктов при производстве таких шламицидов. Эти соединения также можно использовать в качестве отдушек.

Рассмотрение патентной документации позволяет сделать вывод о том, что изучение реакции этерификации уксусной кислоты и фурфурилового спирта играет важную роль в современной химической технологии, так как фурфурилацетат является производным фурфурилового спирта, который в свою очередь является углеродным возобновляемым сырьём.

1.5 Методы анализа, используемые в работе

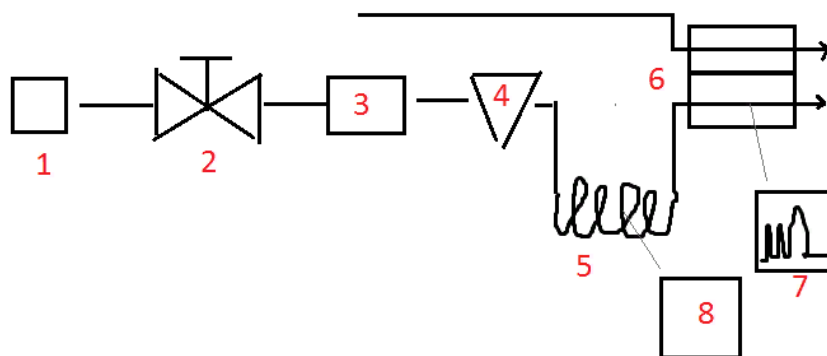
«Газовая хроматография – это метод аналитической химии, основанный на разделении химических веществ, при котором образец переносится движущимся потоком газа через трубку, заполненную мелкодисперсным твердым веществом, которое может быть покрыто пленкой из жидкости» [14].

Благодаря своей простоте, чувствительности и эффективности при разделении компонентов смесей, газовая хроматография является одним из важнейших инструментов в химии. Он широко используется для

количественного и качественного анализа смесей, для очистки соединений и для определения таких термодинамических констант, как теплоты растворения и испарения, давление пара и коэффициенты активности.

Газовая хроматография также используется для автоматического мониторинга промышленных процессов: потоки газа периодически анализируются, и для устранения нежелательных изменений выполняются ручные или автоматические реакции. Многие рутинные анализы в медицине и других областях выполняются быстро. Например, используя всего 0,1 кубического сантиметра (0,003 унции) крови, можно определить процентное содержание растворенного кислорода, азота, углекислого газа и монооксида углерода. Газовая хроматография также полезна при анализе загрязнителей воздуха, алкоголя в крови, эфирных масел и пищевых продуктов.

Принципиальная схема газового хроматографа представлена на рисунке 4.



1 - источник газоносителя, 2 - редукционный клапан, 3 - панель подготовки газа, 4 - устройство ввода жидких проб, 5 - хроматографическая колонка, 6 - детектор, 7 - регистратор, 8 - электронные вычислительные блоки для управления температурой и регистрацией

Рисунок 4 – Схема газового хроматографа

Метод анализа.

Проба, подлежащая реакции, впрыскивается в поток газа непосредственно перед тем, как она поступает в колонку, затем компоненты смеси проходят через колонку в потоке газа. Каждое соединение распределяется между фазами в разной степени и, следовательно, выходит из

колонки в разное время. Некоторые соединения растворяются в стационарных растворителях легче, чем другие; они проходят через колонку медленнее и поэтому всплывают последними. Обычно первыми выделяются наиболее летучие соединения. А детектор на выходной трубке отслеживает соединения, выходящие из колонки. Сигналы от детектора выводятся с помощью регистратора в виде хроматограммы. Хроматограмма показывает реакцию регистратора в зависимости от времени, прошедшего с момента введения образца в колонку. Каждый компонент смеси приводит к возникновению пика на хроматограмме. Время выдержки соединения на колонке при заданных условиях характерно для каждого соединения и называется его временем удерживания; на это может влиять множество факторов, таких как:

- длина и упаковка колонки;
- природа и скорость потока газа-носителя;
- температура колонки.

Время удерживания может быть использовано для идентификации различных соединений. Прибор откалиброван с использованием известных соединений, так что условия поддерживаются постоянными на протяжении всего анализа. Площадь под каждым пиком представляет количество каждого присутствующего соединения. Газожидкостная хроматография очень чувствительна и может использоваться для обнаружения небольших количеств веществ; она часто используется в судебных тестах.

Газ-носитель представляет собой баллон высокого давления, оснащенный соответствующими регуляторами давления и расходомерами. Газы-носители, используемые в ГХ, представляют собой инертные бескислородные газы, которые действуют как регулятор расхода газа-носителя для прохождения подвижной фазы через стационарную колонку. В качестве носителей в ГХ используются газы гелий, азот, аргон и водород, в зависимости от желаемой производительности и используемого детектора. Водород, как газ-носитель, обладает высокой эффективностью и обеспечивает наилучшее разделение. Однако гелий предпочтительнее водорода из-за его

горючих свойств, более высоких скоростей потока и его совместимости для работы с большим количеством детекторов. Например, гелий предпочтителен для детекторов теплопроводности из-за его высокой теплопроводности по сравнению с большинством органических паров.

Образец вводится в отверстие для инъекции с помощью микрошприца. Здесь образец испаряется, и полученный газ затем подается в колонку с помощью газа-носителя. Существует множество типов входных отверстий, включая разъемные, программируемое термическое испарение, охлаждение на колонке и т.д.

Сердцем газовой хроматографии является колонка, изготовленная из металлов, изогнутых в форме буквы U или свернутых в открытую спираль. Здесь смесь образцов разделяется и затем подается на детектор. В зависимости от требований используются колонки разного размера. Например, чаще всего используются открытые трубчатые колонки или капиллярные колонки, а также насадочные колонки.

В ГХ используются колонки двух типов, а именно насадочные колонки и капиллярные колонки.

Термокамеры помогают контролировать температуру для проведения точной работы. Контроль температуры осуществляется с помощью двух методов: изотермического программирования и температурного программирования.

При изотермическом программировании температура поддерживается постоянной на протяжении всего анализа, в то время как в другом варианте температуру можно увеличивать или регулировать в соответствии с требованиями.

Детекторы подают сигналы, позволяющие проводить количественное измерение компонентов смесей, регистрируя поступление отдельных компонентов смеси.

В ГХ используются такие различные детекторы, как масс-спектрометр, пламенно-ионизационный детектор, детектор захвата электронов, детектор

теплопроводности, детектор атомной эмиссии, детектор фотоионизации и детектор хемилюминесценции.

Регистратор предназначен для записи сигналов, поступающих от детекторов, и усиления их для получения электронного отклика в виде графика, известного как хроматограмма.

Вывод к разделу 1: в первом разделе проанализированы литературные источники, содержащие информацию по получению фурфурилового спирта из растительных отходов, способам получения фурфуриловых эфиров, катализаторам процесса этерификации.

«Фурфурилацетат находит применение в качестве добавок к топливу, отдушек, ароматизатора» [2].

Данная реакция является равновесной и экзотермической, катализаторами процесса являются ионообменные смолы.

2 Экспериментальная часть

2.1 Разработка способа подготовки катализатора

В работе использовались сульфокатиониты Amberlist 15, КУ-2-8, КУ-2-ФПП:

- катализатор промыть дистиллированной водой и замочить на 12 часов;
- перенести в колонку и промыть 1М HCl, затем дистиллированной водой до значения pH=7, оставить в вытяжном шкафу на 12 часов и далее перенести в сушильный шкаф на 24 часа при температуре 60-90⁰С (температура подбирается в зависимости от вида катализатора). После остужения катализатор перенести в герметичный бюкс и убрать в эксикатор над хлоридом кальция до потребления;
- критерием оценки каталитической активности полученного катионита является его статическая объёмная емкость (СОЕ), которую определяют следующим образом. В колбу с притёртой пробкой емкостью 200 мл берут навеску сухого катионита (1 г), взвешенную с точностью до 0,01 г, и добавляют 100 мл 0,1н раствора гидроксида натрия. Колбу закрывают и оставляют стоять не менее 10 ч. В течении этого времени содержимое колбы несколько раз осторожно встряхивают. Затем отбирают пипеткой 25 мл раствора и титруют 0,1н раствором соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого.

Рассчитывают СОЕ (мэкв/г) по формуле 1:

$$\text{СОЕ} = \frac{n(V_{\text{щ}} \cdot N \cdot k - V_{\text{к}} \cdot N_1 \cdot k_1)}{g} \quad (1)$$

где n – отношение общего объема анализируемого раствора к объёму, взятому на анализ;

$V_{\text{щ}}$ – объём раствора, взятого на анализ, мл; $V_{\text{к}}$ – объём 0.1н раствора соляной кислоты, пошедшей на титрование, мл;

N и N_1 – нормальность растворов NaOH и HCl соответственно;

g – масса катионита, взятая на анализ, г;

k и k_1 – поправочные коэффициента к нормальностям растворов NaOH и HCl соответственно.

Если катионит хорошо обработан, то его статическая объемная емкость должна быть в пределах 4,8-5,1 мэкв/г по гидроксиду натрия.

Расчёт СОЕ катионита Amberlyst.

Для определение статической объемной емкости было проведено 4 титриметрических анализа.

Расчётные данные:

- количество проведенных титриметрических анализов $n = 4$;
- нормальность раствора NaOH $N = 0,11413\text{н}$;
- нормальность раствора HCl $N_1 = 0,101\text{н}$;
- поправочный коэффициент к нормальности раствора NaOH $k = 1,1413$;
- поправочный коэффициент к нормальности раствора HCl $k_1 = 1,01$;
- масса катионита, взятая на анализ $g = 0,769$ г;
- объём раствора HCl, пошедшей на первое титрование $V_{\text{к1}} = 27$ мл;
- объём раствора HCl, пошедшей на второе титрование $V_{\text{к2}} = 26,7$ мл;
- объём раствора HCl, пошедшей на третье титрование $V_{\text{к3}} = 26,9$ мл;
- объём раствора HCl, пошедшей на четвертое титрование $V_{\text{к4}} = 26,9$ мл;
- объём раствора, взятого на анализ $V_{\text{щ}} = 25$ мл.

Рассчитаем среднее значения объема кислоты, пошедшее на титрования раствора щелочи по формуле 2:

$$V_{\text{КС}} = \frac{V_{\text{К1}} + V_{\text{К2}} + V_{\text{К3}} + V_{\text{К4}}}{4} \quad (2)$$
$$V_{\text{КС}} = \frac{27 + 26,7 + 26,9 + 26,9}{4} = 26,9 \text{ мл}$$

Рассчитаем значение СОЕ для катионита по формуле 1:

$$\text{СОЕ} = \frac{4(25 \cdot 0,11413 \cdot 1,1413 - 26,9 \cdot 0,101 \cdot 1,01)}{0,769} = 3,73 \text{ мэкв/г}$$

Аналогично рассчитаем СОЕ для катионитов КУ-2 и КУ-2-ФПП.

В таблице 3 приведены рассчитанные значения СОЕ катализаторов.

Таблица 3 – Рассчитанные данные по СОЕ катализаторов

Катионит	СОЕ,мэкв/г
Amberlyst	3,73
КУ-2	4,93
КУ-2-ФПП	5,02

По данным из таблицы 3 можно сделать вывод о том, что катализаторы КУ-2 и КУ-2-ФПП были хорошо подготовлены.

В таблице 4 представлены расчётные и теоретические данные по исследуемым катализаторам.

Таблица 4 – Расчётные и литературные данные по свойствам катализаторов

Катионит	pH	СОЕ, мэкв/г расч.	СОЕ, мэкв/г, теор. (не менее)	Диаметр пор, нм	Кат. активность, % ,расч.	Кат. активность, % ,теор.	Еа, Кдж/моль
Amberlyst	5,9	3,73	4,75	40-90	60,9	96	154,44
КУ-2	5,6	4,93	2,5	200	17,6	72	8,95
КУ-2-ФПП	4,8	5,02	2,5	-	85,4	55	45,38

Так же по данным таблицы можно отметить, что значение СОЕ довольно низкое. Для определения причины низкого значения статической объёмной ёмкости катализатора amberlyst необходимо провести сравнения значений СОЕ катализатора до и после подготовки.

Расчёт СОЕ катионита amberlyst (неподготовленного).

Для определения статической объёмной емкости было проведено 4 титриметрических анализа.

Расчетные данные:

- количество проведенных титриметрических анализов $n = 4$;
- нормальность раствора NaOH $N = 0,108н$;
- нормальность раствора HCl $N_1 = 0,101н$;
- поправочный коэффициент к нормальности раствора NaOH
 $k = 1,08$;
- поправочный коэффициент к нормальности раствора HCl
 $k_1 = 1,01$;
- масса катионита, взятая на анализ $g = 1$ г;
- объём раствора HCl, пошедшей на первое титрование
 $V_{к1} = 16,5$ мл;
- объём раствора HCl, пошедшей на второе титрование
 $V_{к2} = 16,4$ мл;
- объём раствора HCl, пошедшей на третье титрование
 $V_{к3} = 16,4$ мл;

– объём раствора HCl, пошедшей на четвертое титрование
 $V_{к4} = 16,3$ мл;

– объём раствора, взятого на анализ $V_{щ} = 25$ мл.

Рассчитаем среднее значения объема кислоты, пошедшее на титрования раствора щелочи:

$$V_{кс} = \frac{16,5 + 16,4 + 16,4 + 16,3}{4} = 16,4 \text{ мл}$$

Рассчитаем значение COE для катионита по формуле 1:

$$COE = \frac{4(25 \cdot 0,108 \cdot 1,08 - 16,4 \cdot 0,101 \cdot 1,01)}{1} = 4,98 \text{ мэкв/г}$$

Сравнивая значение COE катализатора amberlyst можно сделать вывод о том, что тщательная подготовка негативно сказалась на кинетических свойствах катализатора.

Катализатор Amberlyst был подвергнут длительной интенсивной обработке с целью доведения pH до нейтрального значения. В результате COE снизился на 29%.

По данным таблицы 4 можно сделать вывод о том, что подготовка катализатора оказывает большое влияние на кинетику реакции.

2.2 Методика проведения процесса этерификации фурфурилового спирта с уксусной кислотой

«Этерификация – это химическая реакция, которая происходит между кислотой и спиртом в результате которой получают сложные эфиры» [12].

Механизм реакции этерификации:

– на первом этапе протонирование карбонильного кислорода приводит к делокализованному карбокатиону, что делает карбонильный углерод гораздо лучшим электрофилом;

– на второй стадии карбонильный углерод чувствителен к нуклеофильной атаке этанолом. Одиночная пара кислорода образует связь с карбонильным углеродом, и π -связь разрывается. Эти электроны от π -связи поднимаются к кислороду и снимают положительный заряд, что дает образование иона оксония;

– на третьем этапе перенос протона от иона оксония к одной из OH-групп дает нам активированный комплекс. (В зависимости от литературы, можно найти информацию о том, что этот этап разделен на два, где спирт депротонирует ион оксония с получением тетраэдрического промежуточного продукта. И затем одна из гидроксильных групп забирает протон из протонированного спирта);

– последующее удаление воды, на четвертой стадии, приводит к протонированному сложному эфиру. Одиночная пара кислорода образует π -связь, которая будет вытеснять воду в качестве хорошей уходящей группы;

– на последнем этапе депротонирования происходит получение конечного продукта – эфира.

Схема получения фурфурилацетата представлена на рисунке 5.

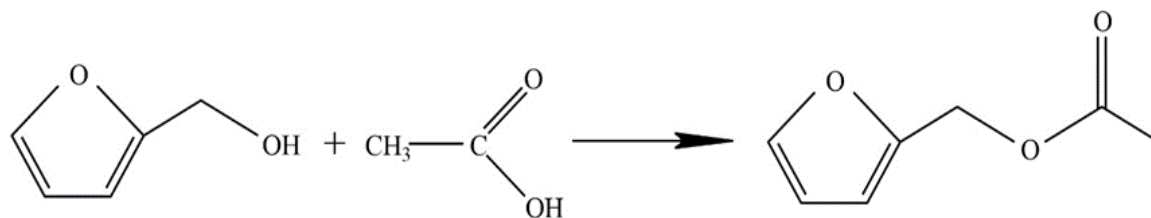


Рисунок 5 – Схема получения фурфурилацетата

Для проведения синтеза сложного эфира необходимо собрать установку (рис.6).



Рисунок 6 – Схема установки получения сложного эфира

В реактор помещают расчетные количества кислоты и спирта из расчета мольного соотношения спирт: кислота, равного 1:50. При необходимости катализатор смачивается некоторое время (не менее 12 часов) в реакционной смеси. Далее к рубашке реактора подключается термостат и добавляется внутренний стандарт (ундекан). Для равномерного перемешивания реактор устанавливают на электрическую мешалку, а к реакционной смеси в реактор (плоскодонную колбу) опускают магнитик. Реактор присоединяют к обратному холодильнику. Реакцию проводят в растворителе для увеличения объема реакционной смеси, в качестве растворителя используют бензол, толуол, о-ксилол, ДМСО и др. В рамках нашего опыта применялся бензол, ДМСО, о-ксилол и ацетонитрил. Реактор плотно присоединяют к обратному холодильнику. Подают воду в обратный холодильник, включают электронную мешалку и термостат. Температуру в термостате выбирают в диапазоне 60-90 °С. По достижению заданной, температуры реакции вводят фурфуриловый спирт через боковой шлиф и перемешивают для распределения фурфурилового спирта по всему объему. После этого сразу же отбирается

проба. Далее проба отбирается каждый час. Пробы отбирались регулируемой микропипеткой «JOANLAB».

Были поставлены серии экспериментов с целью изучения кинетических свойств фурфурилового спирта. Экспериментами являлись проведение реакции фурфурилового спирта с уксусной кислотой, с получением фурфурилацетата. Кинетические эксперименты проводились в реакторе, к которому подключен термостат, при разных заданных температурах. За определённое время отбирались 8 - 18 проб. Пробы отбирались пипеткой, а затем анализировались в хроматографе для слежения за ходом реакции по изменению концентрации. Из полученных данных проводились расчёты, результаты по каждому эксперименту представлены в виде таблиц.

Объем загрузки компонентов представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Объем загрузки

Вещество	Наименование	Масса,г	Объём,мл	Количество, моль
Кислота	Уксусная кислота	13	12,38	0,2165
Спирт	Фурфуриловый спирт	0,5	0,4425	0,0051
Стандарт	Ундекан/о-ксилол	0,5	0,6757/0,5689	0,0032/0,0047
Растворитель	Бензол/о-ксилол	-	135	-
Катализатор	Амберлист	1,1-1,2	-	-
	КУ-2-8			
	КУ-2-ФПП			

Влияние растворителей на процесс получение фурфурилацетата представлено в таблице 6.

Таблица 6 – Влияние растворителей

Растворитель	Температура, °С	Протекание побочной реакции – осмоления
ДМСО	70	+
Ацетонитрил	70	+
О-ксилол	70	-
Бензол	70	-

В ходе эксперимента было изучено влияние различных растворителей, по данным таблицы можно сделать вывод о том, что полярные растворители приводят к побочной реакции – осмолению. Дальнейшие эксперименты проводились в среде неполярных растворителей.

2.3 Хроматографический анализ эксперимента

Методом хроматографического анализа был определён количественный состав целевых продуктов реакции между фурфуроловым спиртом и уксусной кислотой. Анализ реакционной смеси проводился в следующем режиме хроматографа:

- прибор – Кристаллюкс-4000М;
- температура колонки термостата – 140 °С;
- температура детектора (ПВД) – 200 °С;
- температура испарителя – 200 °С;
- колонка – ПЭГ-6000.

2.4 Обработка экспериментальных данных

В процессе лабораторного синтеза ожидалось получение фурфурилацетата с участием в реакции гидроксильной и карбоновой группы и образованием эфира. Фурфуроловый спирт вступает в реакцию с уксусной кислотой в присутствии катализатора и при поддержании постоянной температуры 60-90°С. Синтез протекает при интенсивном перемешивании всей смеси. За ходом реакции следили с помощью газожидкостной хроматографии. Реакция полностью заканчивается после 7 часов. Продуктом реакции является фурфуроловый эфир уксусной кислоты.

Эксперимент 1 – загрузка от 18.11.2022:

- температура термостата – 70 °С;
- растворитель – бензол;

- катализатор – amberlyst.

Данные по загрузке компонентов реакционной смеси и физические характеристики веществ представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Данные загрузки

Компонент	Масса, г	Объем, мл	Плотность
Фурфуриловый спирт	0,3825	0,339	1,13
Уксусная кислота	13,8234	13,165	1,05
Ундекан	0,2072	0,28	0,74
Катализатор	1,020	-	-
Бензол	118,2255	-	-

Режим хроматографа:

- прибор – Кристаллюкс-4000М;
- температура колонки термостата – 140 °С;
- температура детектора (ПВД) – 200 °С;
- температура испарителя – 200 °С;
- колонка – ПЭГ-6000.

Результат хроматографического анализа приведен в таблице 8.

Таблица 8 – Площади пиков

Компонент	Точка 1	Точка 2	Точка 3	Точка 4	Точка 5	Точка 6	Точка 7	Точка 8
Ундекан	1,1596	0,9321	0,9096	0,9208	0,9189	0,9754	1,1801	0,9186
Уксусная кислота	87,7102	81,8334	74,3554	84,5860	84,9938	90,7229	96,2583	82,3068
Фурфурилацетат	-	-	-	0,0877	0,0804	0,1533	0,2374	0,2279
Фурфуриловый спирт	2,5329	2,0008	2,1285	1,9422	1,8704	1,8399	2,1443	1,5913
Отношение площадей фурфурилового спирта к ундекану (В)	2,18	2,15	2,34	2,11	2,04	1,89	1,82	1,73

По отношению пиков фурфурилового спирта к внутреннему стандарту видно, что количество фурфурилового спирта со временем снижается. Начиная с четвертой хроматограммы, появляется пик фурфурилацетата со временем удерживания 4,22-4,28.

Рассчитаем начальную концентрацию фурфуроилового спирта без учета разбавления бензолом по формуле 3:

$$C_0 = \frac{n_{\text{ФС}}}{V_{\text{р-ра}}} \quad (3)$$

Количество фурфуроилового спирта по формуле 4:

$$n_{\text{ФС}} = \frac{m_{\text{ФС}}}{MM_{\text{ФС}}} \quad (4)$$
$$n_{\text{ФС}} = \frac{0,3825\text{г}}{98,1\text{г/моль}} = 0,0039 \text{ моль}$$

Объем раствора по формуле 5:

$$V_{\text{р-ра}} = \sum V_i \quad (5)$$
$$V_{\text{р-ра}} = 0,339 \text{ мл} + 13,165 \text{ мл} + 0,28 \text{ мл} = 13,784 \text{ мл}$$

Тогда концентрация фурфуроилового спирта составит:

$$C_0 = \frac{3,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{13,784 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 0,283 \text{ моль/л}$$

Из данных хроматограмм рассчитаем концентрации фурфуроилового спирта по формуле 6:

$$C_i = \frac{B_i \cdot C_0}{B_0} \quad (6)$$

где B_i и B_0 – это отношение площадей анализируемого компонента к внутреннему стандарту в i -ое и нулевое время соответственно.

Найдем отношение площадей анализируемого компонента к внутреннему стандарту по формуле 7:

$$B_i = \frac{Q_i}{Q_{st}} \quad (7)$$
$$B_0 = \frac{2,5329}{1,1596} = 2,18$$
$$B_1 = \frac{2,0008}{0,9321} = 2,15$$
$$B_2 = \frac{2,1285}{0,9096} = 2,34$$
$$B_3 = \frac{1,9422}{0,9208} = 2,11$$
$$B_4 = \frac{1,8704}{0,9189} = 2,04$$
$$B_5 = \frac{1,8399}{0,9754} = 1,89$$
$$B_6 = \frac{2,1443}{1,1801} = 1,82$$
$$B_7 = \frac{1,5913}{0,9186} = 1,73$$

Тогда концентрация фурфурилового спирта составит:

$$C_1 = \frac{2,15 \cdot 0,283 \text{ моль/л}}{2,18} = 0,279 \text{ моль/л}$$
$$C_2 = \frac{2,34 \cdot 0,283 \text{ моль/л}}{2,18} = 0,303 \text{ моль/л}$$
$$C_3 = \frac{2,11 \cdot 0,283 \text{ моль/л}}{2,18} = 0,274 \text{ моль/л}$$
$$C_4 = \frac{2,04 \cdot 0,283 \text{ моль/л}}{2,18} = 0,265 \text{ моль/л}$$
$$C_5 = \frac{1,89 \cdot 0,283 \text{ моль/л}}{2,18} = 0,245 \text{ моль/л}$$

$$C_6 = \frac{1,82 \cdot 0,283 \text{ моль/л}}{2,18} = 0,236 \text{ моль/л}$$

$$C_7 = \frac{1,73 \cdot 0,283 \text{ моль/л}}{2,18} = 0,225 \text{ моль/л}$$

Рассчитаем степень конверсии по формуле 8:

$$X_i = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \quad (8)$$

$$X_1 = \frac{0,283 \text{ моль/л} - 0,279 \text{ моль/л}}{0,283 \text{ моль/л}} = 0,014$$

X_2 – отсутствует

$$X_3 = \frac{0,283 \text{ моль/л} - 0,274 \text{ моль/л}}{0,283 \text{ моль/л}} = 0,032$$

$$X_4 = \frac{0,283 \text{ моль/л} - 0,265 \text{ моль/л}}{0,283 \text{ моль/л}} = 0,064$$

$$X_5 = \frac{0,283 \text{ моль/л} - 0,245 \text{ моль/л}}{0,283 \text{ моль/л}} = 0,134$$

$$X_6 = \frac{0,283 \text{ моль/л} - 0,236 \text{ моль/л}}{0,283 \text{ моль/л}} = 0,166$$

$$X_7 = \frac{0,283 \text{ моль/л} - 0,225 \text{ моль/л}}{0,283 \text{ моль/л}} = 0,205$$

Так как реакция эквимольна и образование других продуктов не наблюдается, то количество прореагировавшего фурфурилового спирта равно количеству образовавшегося фурфурилацетата. Тогда количество фурфурилацетата рассчитаем по формуле 9:

$$n_{\text{ФА},i} = X_i \cdot n_{\text{ФС},0} \quad (9)$$

$$n_{\text{ФА},1} = 0,014 \cdot 0,0039 \text{ моль} = 0,00005 \text{ моль}$$

$n_{\text{ФА},2}$ – отсутствует

$$n_{\text{ФА},3} = 0,032 \cdot 0,0039 \text{ моль} = 0,00013 \text{ моль}$$

$$n_{\text{ФА},4} = 0,064 \cdot 0,0039 \text{ моль} = 0,00025 \text{ моль}$$

$$n_{\text{ФА},5} = 0,134 \cdot 0,0039 \text{ моль} = 0,00052 \text{ моль}$$

$$n_{\text{ФА},6} = 0,166 \cdot 0,0039 \text{ моль} = 0,00065 \text{ моль}$$

$$n_{\text{ФА},7} = 0,205 \cdot 0,0039 \text{ моль} = 0,00080 \text{ моль}$$

Так как образование фурфурилацетата очень невелико, то сделаем допущение, что реакционная масса не изменялась в объеме.

Тогда концентрация фурфурилацетата по формуле 10 составит:

$$C_i = \frac{n_{\text{ФА},i}}{V_{\text{р-ра}}} \quad (10)$$

$$C_1 = \frac{0,05 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{13,784 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 0,0036 \text{ моль/л}$$

C_2 – отсутствует

$$C_3 = \frac{0,13 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{13,784 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 0,0094 \text{ моль/л}$$

$$C_4 = \frac{0,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{13,784 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 0,0181 \text{ моль/л}$$

$$C_5 = \frac{0,52 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{13,784 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 0,0377 \text{ моль/л}$$

$$C_6 = \frac{0,65 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{13,784 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 0,0472 \text{ моль/л}$$

$$C_7 = \frac{0,80 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{13,784 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 0,0580 \text{ моль/л}$$

Аналогично рассчитаем концентрации фурфурилового спирта, фурфурилацетата, конверсию спирта.

Результаты вычислений концентраций фурфурилового спирта и условия опытов 1-7 представлены в таблице 9.

Таблица 9 – результаты вычислений по опытам 1-7

Номер опыта	Концентрация фурфурилового спирта, моль/л							Катализатор	Температура, °С	
	0	1	2	3	4	5	6			7
1	0,377	0,363	0,363	0,356	0,336	0,322	0,306	0,302	amberlyst	65
2	0,283	0,279	0,303	0,274	0,265	0,245	0,236	0,225	amberlyst	70
3	0,276	0,234	0,219	0,194	0,153	0,123	0,108	0,109	amberlyst	80
4	0,387	0,373	0,360	0,354	0,346	0,317	0,304	0,308	КУ-2	70
5	0,362	0,357	0,318	0,274	0,239	0,225	0,218	0,220	КУ-2	80
6	0,385	0,231	0,195	0,112	0,102	0,082	0,069	0,058	КУ-2-ФПП	70
7	0,364	0,217	0,172	0,155	0,119	0,070	0,057	0,053	КУ-2-ФПП	80

Результаты вычислений концентраций фурфурилацетата и конверсии по опытам 1-7 представлены в таблице 10.

Таблица 10 – результаты вычислений по опытам 1-7

Номер опыта	Концентрация фурфурилацетата, моль/л							Конверсия, %
	1	2	3	4	5	6	7	
1	0,014	0,014	0,021	0,041	0,055	0,071	0,075	19,9
2	0,0036	отсутствует	0,0094	0,0181	0,0377	0,0472	0,0580	20,5
3	0,0436	0,0582	0,0799	0,1236	0,1526	0,1672	0,1672	60,9
4	0,0139	0,0270	0,0330	0,0409	0,0700	0,0829	0,0789	8,29
5	0,0072	0,0079	0,0290	0,0391	0,0429	0,0552	0,0631	17,6
6	0,1539	0,1860	0,2758	0,2822	0,3015	0,3143	0,3271	84,9
7	0,1471	0,1922	0,2092	0,2452	0,2943	0,3073	0,3111	85,4

Вывод по разделу 2: опыты 1-3 проводились в присутствии катализатора амберлист, но при разной температуре. Увеличение температуры процесса привело к увеличению константы скорости реакции.

Опыты 4 и 5 проводились в присутствии КУ-2, но при разной температуре.

Увеличение температуры процесса не повлияло на константу скорости реакции (с увеличением температуры константа незначительно увеличилась, вероятно, из-за того, что температура активации катализатора лежит в пределах выше 80 градусов).

Опыты 6 и 7 проводились в присутствии КУ-2-фпп при температуре 70 и 80. Они имеют оптимальные показатели по конверсии и константе скорости.

На основе опытов выбираем условия проведения опыта 7 и ведем расчет материального, теплового балансов и расчет реактора на основе этого опыта.

3 Расчетная часть

3.1 Кинетические расчёты

Целью изучения кинетики реакции этерификации фурфурилового спирта уксусной кислотой являлась разработка кинетической модели, адекватно описывающей экспериментальные результаты.

В экспериментах реакцию проводили в избытке уксусной кислоты, при соотношении спирт: кислота 1: 50.

Для определения константы скорости реакции и энергии активации необходимо знать порядок реакции. Для определения порядка реакции воспользуемся методом избыточных концентраций и графическим методом. Построив графики зависимостей на основании опытных данных, лишь одна из них является прямой – зависимость $\ln C_0/C_i$ от времени.

В таблице 11 представлены расчётные данные по опыту 1.

Таблица 11 - 1 опыт, 70°C, амберлист

Время, ч	Концентрация ФС, моль/л	$\ln C_0/C_i$
1	0,283	
2	0,279	0,0142
3	0,274	0,0323
4	0,265	0,0657
5	0,245	0,1442
6	0,236	0,1816
7	0,225	0,2293

На рисунке 7 представлена логарифмическая зависимость отношения концентраций от времени.

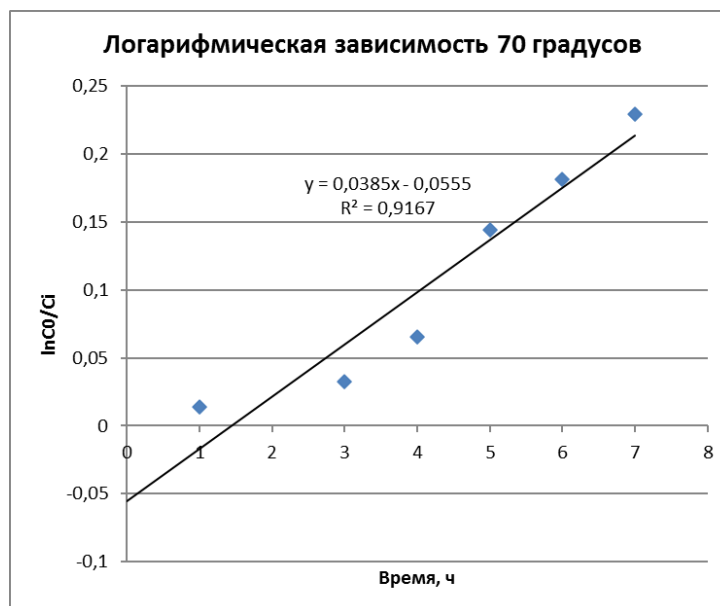


Рисунок 7 – Кинетическая кривая

Для реакции первого порядка характерна линейная зависимость логарифма концентрации от времени. Константа скорости реакции будет численно равна тангенсу угла наклона прямой к оси времени. Выберем две точки лежащие на прямой. Затем подставим координаты точек в формулу для вычисления углового коэффициента. Угловой коэффициент будет равен константе скорости химической реакции (формула 11):

$$k = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad (11)$$

Координаты первой точки: (5;0,1439).

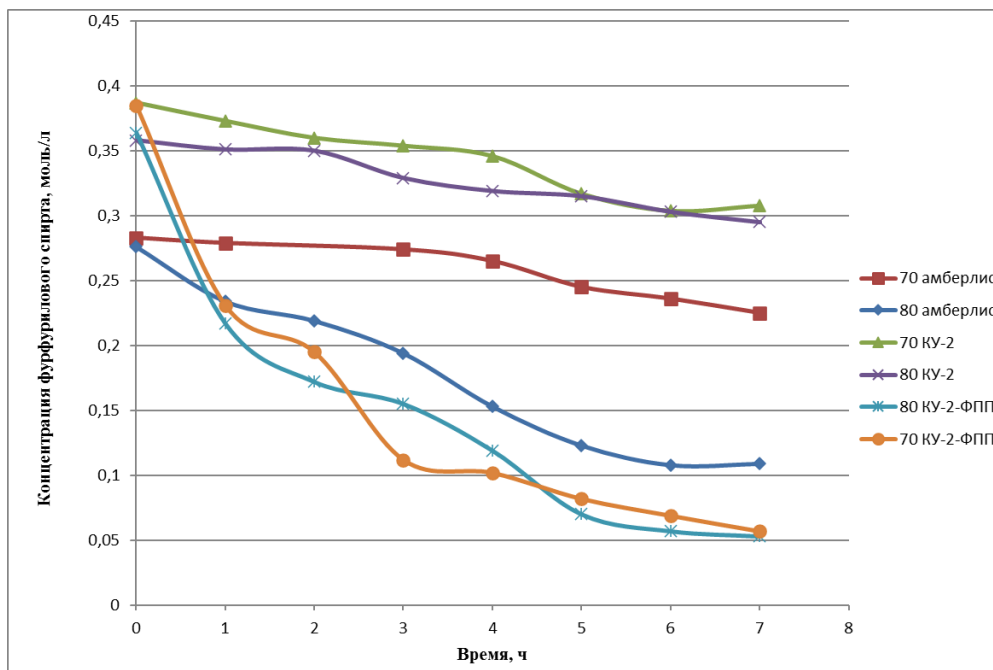
Координаты второй точки: (6;0,1813).

Константа скорости реакции при 70°C с катализатором амберлист:

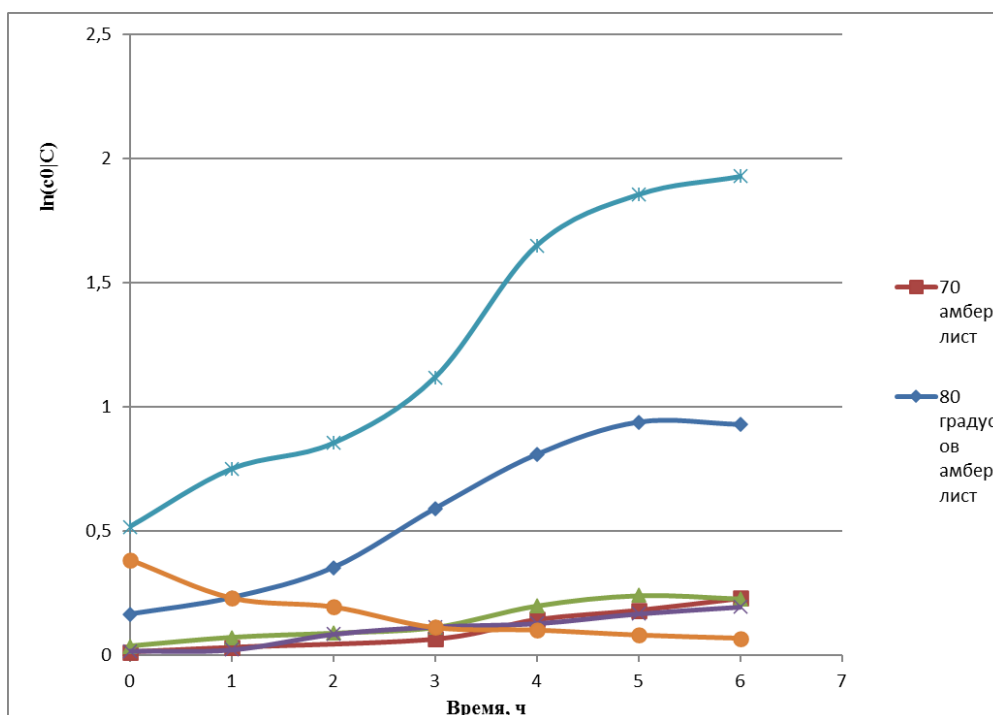
$$k = \frac{0,1813 - 0,1439}{7 - 6} = 0,0374 \text{ 1/ч}$$

Аналогично рассчитаем скорости реакции для процессов с другими параметрами и занесем результаты в таблицу 10.

На рисунке 8 представлены зависимость концентрации фурфурилового спирта от времени и логарифмическая зависимость отношения концентраций фурфурилового спирта от времени.



(а)



(б)

$T(^{\circ}C) = 70; 80$

(а) - кинетические кривые; (б) - анаморфозы к кинетическим кривым

Рисунок 8 – Кинетика реакции этерификации на различных катионитах

Таблица 10 – константы скорости реакции фурфуроилового спирта с уксусной кислотой на различных катионитах при разной температуре

Температура, °C	Константа скорости реакции, $k, \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$		
	Amberlyst	КУ-2-8	КУ-2-ФПП
70°C	0,0374	0,0355	0,1731
80°C	0,1787	0,0388	0,2717

Расчет энергии активации для процесса этерификации с Amberlyst по формуле 12:

$$E_a = \frac{R \cdot T_2 \cdot T_1 \cdot \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{T_2 - T_1} \quad (12)$$

$$E_a = \frac{8,314 \cdot 353 \cdot 343 \cdot \ln\left(\frac{0,1787}{0,0374}\right)}{353 - 343} = 157,44 \text{ Кдж/моль}$$

Расчет энергии активации для процесса этерификации с КУ-2:

$$E_a = \frac{8,314 \cdot 353 \cdot 343 \cdot \ln\left(\frac{0,0388}{0,0355}\right)}{353 - 343} = 8,95 \text{ Кдж/моль}$$

Расчет энергии активации для процесса этерификации с КУ-2-ФПП:

$$E_a = \frac{8,314 \cdot 353 \cdot 343 \cdot \ln\left(\frac{0,2717}{0,1731}\right)}{353 - 343} = 45,38 \text{ Кдж/моль}$$

Рассчитав, энергия активации реакции этерификации фурфуроилового спирта уксусной кислотой, можно сделать вывод о том, какое количество энергии потребуется для начала процесса. Данные значения энергии активации подтверждаются временем образования фурфурилацетата.

3.2 Материальный баланс

Целевая реакция:



Молярное соотношение фурфуриловый спирт: уксусная кислота составляет 1:50 соответственно.

Производительность по продукту, 10 кг/час.

Конверсия, 85,4 %.

На рисунке 9 представлена схема получения фурфурилацетата реакцией этерификации фурфурилового спирта уксусной кислотой.

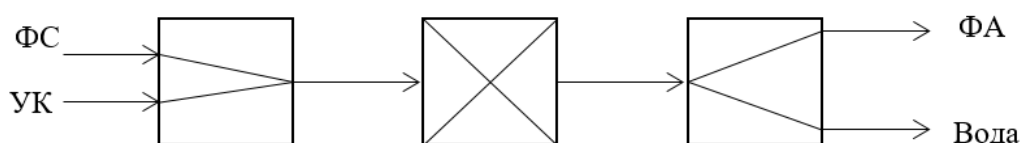


Рисунок 9 – Схема получения фурфурилацетата

Расчет материального баланса.

Определим молярные массы всех веществ:

- $M(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}) = 98$ г/моль;
- $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,05$ г/моль;
- $M(\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_5) = 140$ г/моль;
- $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02$ г/моль.

Рассчитаем количество фурфуриацетата:

$$n_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} = \frac{G_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}}{M_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}} = \frac{10}{140} = 0,0714 \text{ кмоль}$$

Фурфурилового спирта, превращенного в фурфуриацетат с конверсией 85,4 % находим в соответствии со стехиометрией реакции:

$$G_{C_5H_6O_2} = \frac{n_{CH_3COOC_2H_5} \cdot M_{C_5H_6O_2}}{0,854} = 8,19 \text{ кг/ч}$$

Масса уксусной кислоты мольному соотношению на входе в реактор:

$$G_{CH_3COOH} = M_{CH_3COOH} \cdot n_{CH_3COOC_2H_5} \cdot 50 = 251,13 \text{ кг/ч}$$

В соответствии со стехиометрией реакции рассчитаем количество образующейся воды по реакции:

$$n_{H_2O} = n_{CH_3COOC_2H_5} = 0,0714 \text{ кмоль}$$

$$G_{H_2O} = M_{H_2O} \cdot n_{H_2O} = 1,29 \text{ кг/час}$$

В таблице 13 приведён расчет материального баланса фурфуриацетата.

Таблица 13 – Материальный баланс

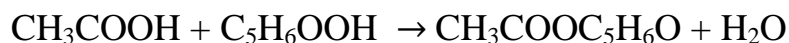
Приход			Расход		
Поток	кг/час	кмоль/час	Поток	кг/час	кмоль/час
Фурфуриловый спирт	8,19	0,0714	Фурфуриацетат	10	0,0714
			Уксусная кислота	246,84	4,1106
Уксусная кислота 99,8%	251,13	4,1820	Фурфуриловый спирт	1,19	0,01214
Вода 0,2%	0,5	0,0278	Вода	1,79	0,0993
Всего	259,82		Всего	259,82	

На производительность 10 кг/час при данных условиях требуется 8,19 кг/час фурфурилового спирта и 251,63 кг/час ледяной уксусной кислоты (99,8%).

3.3 Энергетический баланс реактора

Температура исходных компонентов на входе в реактор $20\text{ }^{\circ}\text{C} = 293\text{ K}$.

Температура продуктов на выходе из реактора $80\text{ }^{\circ}\text{C} = 353\text{ K}$.



Уравнение теплового баланса в общем виде 13:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 \quad (13)$$

где Q_1 – тепло, вносимое сырьем, кДж/ч;

Q_2 – тепло реакции, кДж/ч;

Q_3 – тепло, уносимое продуктами реакции, кДж/ч;

Q_4 – отвод тепла для поддержания в реакторе оптимальной температуры, кДж/ч.

Согласно расчетам, количество фурфурилацетата, образованного в результате реакции этерификации:

$$g_{\text{фурфурилацетат}} = 0,0714 \text{ кмоль/ч}$$

Тогда, количество теплоты - тепло реакции, поглощенное в результате образования данного количества фурфурилацетата, рассчитывается по формуле 14:

$$Q_2 = g \cdot q \cdot 1000 \quad (14)$$

где g – количество фурфурилацетата, моль/ч;

q - реакция протекает с выделением тепла – $0,4$ кДж/моль.

$$Q_2 = 0,0714 \cdot 0,4 \cdot 1000 = 28,56 \text{ кДж/ч}$$

Температура потока сырья составляет 80°C (353К). Найдем теплоемкости веществ, входящих в реактор:

$$C_{C_5H_6O_2} = 8,702 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$$

$$C_{C_3H_4O_2} = 2,031 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$$

$$C_{H_2O} = 4,184 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$$

Физическое тепло веществ, поступающих в реактор по формуле 15:

$$Q = c \cdot g \cdot T \quad (15)$$

где c - теплоемкость вещества при соответствующей температуре, Дж/кг·К;

g – количество вещества, кг/ч;

T - температура реагентов, К.

$$Q_{C_5H_6O_2} = 8,702 \cdot 8,19 \cdot 293 = 20881,93 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{C_3H_4O_2} = 2,031 \cdot 251,13 \cdot 293 = 149443,19 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{H_2O} = 4,184 \cdot 0,5 \cdot 293 = 612,96 \text{ кДж/ч}$$

Сумма теплот входящих в реактор с сырьем по формуле 16:

$$Q_1 = Q_{C_5H_6O_2} + Q_{C_3H_4O_2} + Q_{H_2O} \quad (16)$$

$$Q_1 = 20881,93 + 149443,19 + 612,96 = 170938,08 \text{ кДж/ч}$$

Аналогично рассчитываем теплоемкости веществ на выходе из реактора при температуре 80°C (353К).

Теплоемкости веществ, покидающих реактор:

$$C_{C_3H_4O_2C_5H_6O} = 12,587 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$$

$$C_{H_2O} = 4,196 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$$

$$C_{C_5H_6O_2} = 7,767 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$$

$$C_{C_3H_4O_2} = 2,23 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$$

Физическое тепло веществ, выходящих из реактора:

$$Q_{C_3H_4O_2} = 12,587 \cdot 10 \cdot 353 = 44432,11 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{C_5H_6O_2} = 7,767 \cdot 1,19 \cdot 353 = 3262,69 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{H_2O} = 4,196 \cdot 1,79 \cdot 353 = 2651,33 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{C_3H_4O_2} = 2,23 \cdot 246,84 \cdot 353 = 194309,98 \text{ кДж/ч}$$

Сумма теплоты веществ, покидающих реактор по формуле 17:

$$Q_4 = Q_{C_5H_6O_2} + Q_{C_3H_4O_2} + Q_{C_3H_4O_2} + Q_{H_2O} \quad (17)$$

$$Q_4 = 44432,11 + 3262,69 + 2651,33 + 194309,98 = 244656,11 \text{ кДж/ч}$$

Для поддержания в реакторе температуры 80°C (343К), тепло, которое нужно подводить в реактор по формуле 18 будет равно:

$$Q_3 = Q_4 - Q_1 - Q_2 \quad (18)$$

$$Q_3 = 244656,11 - 170938,08 - 28,56 = 73689,47 \text{ кДж}$$

Рассчитаем количество теплоносителя для подвода тепла в реактор. В нашем случае теплоносителем является вода.

Примем что начальная температура воды 20 °С, а на входе в рубашку реактора 80 °С Количество теплоносителя будет равно по формуле 19:

$$G_{\text{тепл}} = Q_4 / C(T_2 - T_1) \quad (19)$$

$$G_{\text{тепл}} = 73689,47 / 4,184 (80 - 20) = 293,54 \text{ кг}$$

В таблицах 14 и 15 приведены расчёты теплового и энергетического балансов.

Таблица 14 – Тепловой баланс

Приход		Расход	
Наименование показателя	Q, кДж/ч	Наименование показателя	Q, кДж/ч
Тепло, вносимое сырьем, Q_1	170938,08	Тепло продуктов реакции, Q_3	244656,11
Тепло реакции, Q_2	28,56	-	-
Тепло, вносимое теплоносителем	73689,47	-	-
Итого	244656,11	Итого	244656,11

Таблица 15 – Энергетический баланс

Приход		Расход	
Наименование показателя	Q, кВт	Наименование показателя	Q, кВт
Тепло, вносимое сырьем, Q_1	47,4828	Тепло продуктов реакции, Q_3	67,9600
Тепло реакции, Q_2	0,0079	-	-
Тепло, вносимое теплоносителем	20,4693	-	-
Итого	67,9600	Итого	67,9600

Таким образом был рассчитан тепловой и энергетический балансы процесса, процесс проводится с подводом тепла. Тепло, которое необходимо вносить равно 73689,47 кДж/час.

3.4 Технологический расчёт основного аппарата

3.4.1 Рассчитываем реактор идеального смешения

Объём реакционной зоны аппарата находят по формуле 20 [9]:

$$V_p = V_{\text{сут}} \cdot \frac{\tau}{24k_{\text{зап}}} \quad (20)$$

где $V_{\text{сут}}$ - суточный объём перерабатываемых веществ м³/сут;

$k_{\text{зап}}$ – степень заполнения аппарата;

V_p – объём реакционной зоны, м³;

τ – время пребывания реагентов в аппарате, с.

В реактор идеального смешения подаются фурфуроловый спирт, уксусная кислота и о-ксилол.

$$m_{\text{уксусной кислоты}} = 251,13 \text{ кг/ч} = 69,76 \text{ г/с}$$

$$m_{\text{ФС}} = 8,19 \text{ кг/ч} = 2,28 \text{ г/с}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5 \text{ кг/ч} = 0,14 \text{ г/с}$$

Рассчитываем объем смеси за сутки по формуле 21:

$$V_{\tau} = \frac{m_{\text{уксусной кислоты}}}{\rho_{\text{уксусной кислоты}}} + \frac{m_{\text{ФС}}}{\rho_{\text{ФС}}} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (21)$$

Подставляем в формулу 21 наши значения:

$$\begin{aligned} V_{\tau} &= 69,76 / 1,05 + 2,28 / 1,130 + 0,14 / 1 = 68,6 \text{ см}^3/\text{с} \\ &= 68,6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с} = 5,93 \text{ м}^3/\text{сут} \end{aligned}$$

Подставляем данные:

$$V_p = (5,93 \cdot 420) / (24 \cdot 0,6) = 62,27 \text{ м}^3$$

Площадь сечения аппарата рассчитывается по формуле 22 [9]:

$$S = V_{\tau} / w \quad (22)$$

где S – площадь сечения аппарата, м^2 ,

w – линейная скорость потока в аппарате, м/с .

Подставляем в формулу наши значения:

$$S = \frac{5,93}{1,5} = 3,95 \text{ м}^2$$

Диаметр аппарата цилиндрической формы рассчитывается по формуле 23 [9]:

$$D = 1,13\sqrt{S} \quad (23)$$

Подставляем в формулу значения:

$$D = 1,13\sqrt{3,95} = 2,25 \text{ м}$$

Высота реакционной зоны аппарата рассчитывается по формуле 24 [9]:

$$H = V_p / S \quad (24)$$

Подставляем данные в формулу:

$$H = 62,27 / 3,95 = 18,93 \text{ м}$$

Исходя из полученных данных был подобран аппарат со следующими характеристиками:

- внутренний объем $V_{\text{нам}} = 63 \text{ м}^3$;
- внутренний диаметр $D_{\text{в}} = 3000 \text{ мм}$;
- длина цилиндрической части $L = 9080 \text{ мм}$;
- площадь поверхности $F_{\text{б}} = 90,9 \text{ м}^2$.

Для реактора выбираем эллиптические днища и выбираем стандарты по ГОСТ 6533-82:

- толщина стенки $S_{\text{д}} = 18 \text{ мм}$;

- высота днища $H_d = 750$ мм;
- высота отбортовки $h_{ц} = 80$ мм.

В качестве материала для изготовления корпуса реактора выбираем сталь марки 08X18H10T. Материал для прокладок — фторопласт.

3.4.2 Расчет рубашки

В качестве теплоносителя при температуре 80 используем воду с давлением в рубашке 1Мпа.

Для корпусов с внутренним диаметром более 1800 мм диаметр рубашки принимают больше внутреннего диаметра на 200 мм.

Диаметр с рубашкой - $D_p = 3200$ мм.

Находим толщину стенки рубашки по формуле 25:

$$s = \frac{P \cdot D}{2k \cdot q - P}$$

где k – коэффициент прочности сварочного шва;

q – допускаемое напряжение;

P – давление в рубашке.

$$s = \frac{1 \cdot 3200}{2 \cdot 0,9 \cdot 152 - 1} = 11,7 \text{ мм}$$

Выбор устройств для присоединения трубопроводов:

- присоединение трубопроводов для подвода и отвода жидкостей и газов, а также контрольно-измерительных устройств к аппарату производят с помощью штуцеров. Стальные фланцевые штуцера стандартизированны и представляют собой патрубки, выполненные из труб с приварными фланцами;
- для подвода и отвода воды в рубашке выбираем штуцера с плоскими приварными фланцами, которые имеют гладкую уплотнительную поверхность, потому что давление менее 1,6 МПа и температура менее 578 К. Размеры штуцеров выбираем по диаметру условного прохода и условному

давлению.

Диаметр штуцера $D_y = 50$ мм.

Высота штуцера $H_T = 155$ мм.

Расчет перемешивающего устройства

Для реактора синтеза пиразолов необходима быстроходная трехлопастная мешалка, так как число оборотов достигает 100 об/мин.

Исходя из ГОСТ 20680-75 диаметр мешалки $d_M = 2240$ мм.

Ширина лопастей мешалки вычисляется по формуле 26:

$$b = 0,2 \cdot d_M$$

где b -ширина лопастей мешалки.

$$b = 0,2 \cdot 2240 = 448 \text{ мм}$$

Рассчитываем мощность мешалки по формуле 27:

$$N = K_N \cdot \rho \cdot n^3 d_M$$

где K_N - критерий мощности, величина которого выбирается по соответствующим таблицам и номограммам в зависимости от типа мешалки и числа Рейнольдса;

ρ - плотность жидкости, г/см³;

n - частота вращения мешалки, об/мин;

d_M - диаметр мешалки, м.

$$N = 0,0012 \cdot 1,1 \cdot 100^3 \cdot 0,448 = 5,914 \text{ кВт}$$

Выбор типа мотор-редуктора.

Необходимое число оборотов для проведения синтеза варьируется от 80 до 100 оборотов.

Требуемая мощность мешалки 5,914 кВт. Рассчитываем мощность на

валу мешалки по формуле 28:

$$P_M = P_{\text{тр}} \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot n_3 \cdot n_4$$

где, P_M - мощность на валу мешалки;

$P_{\text{тр}}$ -требуемая мощность;

n_1 - КПД подшипников;

n_2 -КПД механической передачи;

n_3 -КПД, учитывающий потери мощности в уплотнении;

n_4 - КПД, учитывающий потери в муфте.

Подставляем данные в формулу:

$$P_M = 3 \cdot 0,93 \cdot 0,98 \cdot 0,98 \cdot 1 = 2,679 \text{ кВт}$$

Для данных условий подходит мотор-редуктор МПО1-10 с 100 оборотами в минуту и мощностью в 6 кВт

Выбор типа муфты.

Находим угловую скорость вращения вала по формуле 29:

$$w = 3,14 \cdot n/30$$

где, w -угловая скорость вращения вала.

$$w = 3,14 \cdot 100/30 = 10,47 \text{ с}^{-1}$$

Находим вращающий момент на валу по формуле 30:

$$T = P \cdot 1000/w$$

где P -мощность на валу мешалки, кВт;

T

вращающий момент на валу н·м.

Подставляем в формулу значения:

$$T = 3 \cdot 1000 / 10,47 = 286,53 \text{ н} \cdot \text{м}$$

Находим величину расчетного момента по формуле 31:

$$T_p = k \cdot T$$

Г

д k - коэффициент режима работы, учитывающий условия эксплуатации.

T_p - величина расчетного момента;

$$T_p = 1,2 \cdot 286,53 = 343,84$$

Исходя из найденных величин определяем размеры муфты по ГОСТ26-

Выбираем муфту с крутящим моментом 300 Н*м и диаметром 80 мм:
муфта продольно-разъёмная 300-80 ГОСТ26-01-12227-75.

Расчет вала мешалки

Проведем расчет вала мешалки по формуле 32:

$$w = 3,14 \cdot n / 30$$

где, w – угловая скорость вала, сек⁻¹.

$$w = 3,14 \cdot 100 / 30 = 10,47 \text{ сек}^{-1}$$

Рассчитаем наименьший диаметр вала по формуле 33:

$$d \geq \sqrt[3]{\frac{T \cdot 1000}{0,2 \cdot t}}$$

где d – наименьший диаметр вала, мм;

t – 25-40 Мпа.

$$d \geq \sqrt[3]{\frac{286,53 \cdot 1000}{0,2 \cdot 30}}$$

$$d \geq 36,28 \text{ мм}$$

Таким образом, были вычислены материальный и тепловой балансы синтеза 10 кг/ч фурфурилацетата из фурфурилового спирта и уксусной кислоты на сульфокатионите КУ-2-ФПП. Также был подобран реактор идеального смешения периодического действия на заданную производительность.

Заключение

В данной выпускной квалифицированной работе рассмотрена реакция этерификации фурфурилового спирта уксусной кислотой на катионитах, были проведены синтезы с целью получения фурфурилацетата.

Так же были рассмотрены катализаторы этерификации фурфурилового спирта уксусной кислотой. В данной работе в качестве катализаторов применялись катиониты.

Экспериментально было проанализировано влияние различных растворителей, катализаторов и температуры процесса на константу скорости реакции этерификации. Установлено, что использование полярных приводит к побочной реакции – осмолению. Выбор температурного диапазона был обоснован протеканием побочной реакции при температуре выше 90оС, а при температуре ниже 60оС реакция не протекает.

Рассчитаны константа скорости на различных катализаторах и энергия активации. По значениям энергии активации и константе скорости реакции можно судить об активности катализаторов. Лучшей каталитической активностью обладает катализатор КУ-2-ФПП.

Установлено, что при повышении температуры константа скорости реакции увеличивается.

Показано, что максимальная константа скорости реакции достигается на катализаторе КУ-2-ФПП при температуре 80оС.

По результатам эксперимента были рассчитаны материальный и тепловой балансы процесса, подобран стандартный реактор идеального смешения периодического действия.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Бекбулатов И.А., Варламов Г.Д. Фурфуриловый спирт - исходное сырье для синтеза связующих. М: НИИТЭХИМ, 1986 с. 42.
2. Коляж Б., Козик Е., Ласковски В., Харпуля И., Дебски М. Применение фенол-формальдегидного новолака, модифицированного фурфуриловым спиртом для процесса горячих форм. - Полимеры, 1969, ч. 14, № 5, с. 243-246.
3. Коршак В.В. ред. Технология пластических масс. Изд. Высшая школа, М., 1986, с. 156.
4. Матьякубов Р.М. В книге: Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений. IV- Всесоюзный симпозиум. Тезисы докладов. Рига, «Зинатне» 1987, с. 224.
5. Матьякубов Р.М. Синтез и исследование свойств фенолоформальдегидно фурановых связующих. М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1992. с. 30.
6. Мирахмедов ММ. Исследование механизма отверждения и структуры олигомеров фуранового ряда. Изд. ФАН, Ташкент, 1981, 176 с.
7. Новые коррозионно-стойкие фурановые полимерзамазки. Маматов Ю.М., Камышева Л.В. Экспресс-информация. «Бумага и целлюлоза». М., 1979, вып. 2 (ВНИПИЭИлеспром), с. 1-12.
8. П.Мусаев Т.З., Мадалиев Ш.К., Матьякубов Р.М. и др. Фуранофенольные композиты: получение, свойства, применение. З. Фергана, ФерГУ 1998 г. с.
9. Островская Э.Н., Полякова Т.В. Расчеты и конструирование химических аппаратов с мешалками. Учебное пособие. 2021 г.-8 – 47 с.
10. Полянский, Н. Г. Новые успехи катализа ионитами / Н. Г. Полянский, В. К. Сапожников // Усп. хим. – 1977. – Вып. 3. – С. 466-476.
11. Пономарев А.А. Синтезы и реакции фурановых веществ. Саратов. Изд. Саратовского Государственного Университета. 1960, с. 243.

12. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия .Часть 3. Москва. Изд. Лаборатория знаний 2020 ,с.214-220.
13. Хамракулова М. Х., Кадиров Ю. Совершенствование процесса адсорбционной рафинации хлопкового масла сорбентами местного происхождения //International scientific review of the problems and prospects of modern science and education. – 2018. – с. 13-16.
14. Charlot, G., Les Methods de la Chemie Analytique.Analyse quantitative Minerale, Quatrieme Edition,Paris: Masson, 1961
15. Gordon, A.J. and Ford, R.A., The Chemist’s Com-panion. A Handbook of Practical Data, Techniquesand References, New York: Interscience, 1972.
- 16.Furfuryl Alcohol Resin of Furan Resin [Электронный ресурс]. URL: http://www.gdfulian.com/en/html/news_33.html (дата обращения: 16.04.2023)
17. Norris, F.A., Terry, D.E. Fatty acid esters of furfuryl alcohol. Oil Soap 21, 193–196 (1944). <https://doi.org/10.1007/BF02544169>
18. Reichstein, T., Grussner, A., and Zschokke, H., Helv. Chim. Acta, 1932, vol. 15, pp. 1066
19. Rodriguez-Arnaiz, R., Morales, P.R., Moctezuma, R.V. & Salas, R.M.B. (1989) Evidence for the absence of mutagenic activity of furfuryl alcohol in tests of germ cells in Drosophila melanogaster. Mutat. Res., 223, 309-311.
20. Sintezy geterotsiklicheskikh soedinenii (Syntheses ofHeterocyclic Compounds), Mndzhoyan, A.L., Ed.,Yerevan: Akad. Nauk Arm. SSR, 1958, issue 3.
21. Zdzienicka, M., Tudek, B., Zielenska, M. & Szymczyk, T. (1978) Mutagenic activity of furfural in Salmonella typhimurium TA100. Mutat. Res., 58, 205-209.