

溶剂的回收利用

(四) 反应母液的套用特点

- 氰化钠催化安息香缩合反应母液由反应混合物组成，含有未反应的原料、溶剂、催化剂等。将母液回收套用，可充分降低生产成本，并减少污染物的排放。
- 母液回收套用的次数是有限的。随着套用次数的增加，母液中的杂质含量会逐渐增加，会影响产物的质量。

(五) 反应母液套用操作

- 将母液（水洗前的滤液）转入装有搅拌子的100mL圆底烧瓶中，电磁搅拌，加入10%的甲醛，同时滴加20%的氢氧化钠溶液，控制pH 7.0-8.0。
- 安装回流冷凝管，搅拌均匀，回流反应40min。
- 后处理同A法，反应母液用蒸馏水洗涤。
- 比较套用母液反应和直接反应的收率和质量以及成本与套用的效果。

(六) 反应母液中乙醇的回收利用

- 对于杂质含量较大无法继续套用的反应母液，需要回收溶剂乙醇，
- 尽管乙醇比较廉价，但如果含有大量杂质的母液直接废弃，废液白度高，将给废液处理带来麻烦。
- 可将母液进行减压蒸馏，控制真空度、加热温度和冷凝温度，回收90%的含水乙醇，经加入无水乙醇得到95%乙醇，用于A法的反应。
- 在本实验中，使用旋转蒸发器

(七) 含氰废弃物的处理

- 氰化物属于剧毒物，对人体的毒性主要是与高铁细胞色素酶结合，生成高铁细胞色素酶而失去传递氧的活性，引起组织缺氧。
- 氰化物属于第二类污染物，含氰化物的任意排放会污染水源及农田，危及人畜和鱼类的生命安全，并严重破坏生态环境。
- 含氰化物废水的处理方法有沉淀法、氧化法、转化氰化物法、中和法、氯化法、活性炭吸附法、破坏性处理方法。

- 在化学实验过程中产生的含氰废水，通常总量不大、浓度较低，且出现次数很少。在实验室中无需安装处理含氰废水的专门设备。
- 过氧化氢氧化法是利用过氧化氢的氧化性将氰化物破坏成氰酸盐，氰酸盐经水解成碳酸盐和铵。该方法速度快，操作简单。
- 过氧化氢有一定的腐蚀性，但无毒性，与氰化物反应后不污染环境。过氧化氢氧化法较贵，处理成本较高，运输有危险。

(八) 2-羟基二苯乙酮粗品的重结晶

- 重结晶是纯化产物的重要方法，在工业上广泛使用。
- 2-羟基二苯乙酮的重结晶溶剂，2-羟基二苯乙酮在乙醇中的溶解度为12-14g/100mL，在沸腾的95%乙醇中的溶解度为15-18g/100mL。
- 根据所得2-羟基二苯乙酮粗品，按照1g:8mL的比例加入95%乙醇，加热溶解，冷却析出结晶，再经重结晶得到2-羟基二苯乙酮的纯品，收率约80%。

(九) 重结晶母液的套用

- 2-羟基二苯乙酮的粗品需经95%乙醇重结晶纯化，此过程中所产生的母液可经蒸馏回收后，再用于重结晶。如果母液中含有较多杂质，可将母液经活性炭处理后再用于重结晶，直到合格为止。
- 如果杂质含量较高，可将母液经活性炭处理后，再用于重结晶。如果母液中含有较多杂质，可将母液经活性炭处理后再用于重结晶，直到合格为止。
- 如果杂质含量较低，可将母液经活性炭处理后，再用于重结晶。如果母液中含有较多杂质，可将母液经活性炭处理后再用于重结晶，直到合格为止。
- 在本实验中，将上述重结晶母液经活性炭处理后，再用于重结晶。如果母液中含有较多杂质，可将母液经活性炭处理后再用于重结晶，直到合格为止。

(十) 薄层层析技术的应用

- 薄层层析 (TLC) 是监测反应进程、检测产物纯度以及母液组分的重要手段。
- 本实验中采用TLC方法，考察粗产物、重结晶产物、和杂质的情况。
- 所用TLC的固定相为硅胶，展开剂相可通过实验自行摸索。
- 使用254nm紫外灯进行检测，测定各组分Rf值，定性考察粗产物和重结晶母液组成。

实验数据的收集与处理（二）

可疑数据的取舍

- 在实验中获得一系列数据进行处理。对于个别偏离还是舍弃，需要作出正取舍。
- 在确定实验操作无误的前提下是否仍在偶然误差范围内。检验方法Grubbs检验法和Q检验法都是建立在随机误差服从正态分布的基础上。当出现离群数据时，应首先查明原因，切忌任意舍弃。

大...
不...

离群值
统计检
些方
规律
验

Grubbs检验法

- 步骤是：将测定值由小到大排列，即 $x_1 < \dots < x_n$ ，其中， x_1 和 x_n 为可疑值，需进行判断，算出 n 个测定值的平均值 \bar{x} 和标准偏差 s 。
- 需要判断 x_1 ，按照下式计算

$$G_{\text{计算}} = (\bar{x} - x_1) / s$$

- 需要判断 x_n ，按下式计算：

$$G_{\text{计算}} = (x_n - \bar{x}) / s$$

- 得出的 G 计算若大于表中的 $G_{\text{表}}$ （置信度选95%），则 x_n 剔除，反之则保留。
- 此法计算过程中，应用了标准差，故判断的准确性较高。

$G_{(p, n)}$ 值表

n	置信度 (P)		
	95%	97.5%	99%
3	1.15	1.28	1.50
4	1.46	1.60	1.90
5	1.67	1.75	2.08
6	1.82	1.88	2.16
7	1.94	1.98	2.22
8	2.03	2.06	2.27
9	2.11	2.13	2.31
10	2.18	2.19	2.34
11	2.23	2.23	2.36
12	2.29	2.26	2.38
13	2.33	2.28	2.40
14	2.37	2.30	2.41
15	2.41	2.32	2.42
20	2.56	2.38	2.44

Q值检验法

- 如果测定次数在10次以内，使用Q值检验法比较方便。步骤将测定值由小到大排列： $x_1 < x_2 < \dots < x_n$ ，其中， x_1 和 x_n 可疑。
- 当 x_1 可疑时，按照下式计算

$$Q_{\text{计算}} = (x_2 - x_1) / (x_n - x_1)$$

- 当 x_n 可疑时，按照下式计算

$$Q_{\text{计算}} = (x_n - x_{n-1}) / (x_n - x_1)$$

- 若 $Q_{\text{计算}} > Q_{0.90}$ 表（置信度选90%），则弃去可疑值，反之则保留。

Q 值表

测定次数 n	$Q_{0.90}$	$Q_{0.95}$
3	0.94	0.97
4	0.76	0.93
5	0.64	0.82
6	0.56	0.74
7	0.51	
8	0.47	
9	0.44	
10	0.41	

- Q 值检验法不必计算平均值，使用起来比较方便，判断Grubbs检验法。

故及

- 本实验中，每个同学分别称取2-羟基二苯乙酮纯品的重量，进行两次实验，舍去可疑值后，算出平均重量，并计算标准差 S ，以及产品的密度。
- 每个同学分别算出两次实验的平均收率，并计算两次实验的平均收率。各组再将两次实验的母液和重结晶母液回收套用的效果进行比较。

- 按照给定的原料等价格，实验的成本，和全组两次实验的平均产量（全组生产量）
- 根据全组两次实验的成本，妥英钠中间体2-羟基二苯乙酮的总产量，和重结晶母液回收套用的经济效益。

实验报告的内容与格式

- 实验题目
- 一. 目的与要求
- 二. 反应式
- 三. 物料与产物的理化性质 (分子量、性状、熔点、沸点、密度、分子重量、密度)
- 四. 原料的用量与配比 (名称、分子量、摩尔数、摩尔比)
- 五. 实验操作与现象 (操作、现象)
- 六. 实验结果 (产物名称、产率)

- 七. 数据处理:

- a) 组内产量数据排序
- b) 产量平均值、标准差计算
- c) 数据G检验、Q检验
- d) 小组平均收率计算
- e) 个人成本计算
- f) 小组平均成本计算
- g) 个人单耗计算
- h) 小组平均单耗计算
- i) 其它

- 讨论