

Рис. 2. Двумерное сечение поверхности отклика изменения выхода аллооцимена (%) в зависимости от условий термической изомеризации α -пинена: X1-температура, $^{\circ}\text{C}$; X2-расход α -пинена, $\text{см}^3/\text{ч}$

Для определения оптимальных условий термической изомеризации α -пинена с целью получения максимального выхода аллооцимена использовали программу OPTIMUM. В результате проведенных исследований были определены оптимальные условия термической изомеризации α -пинена: температура 385°C и расход α -пинена $6,9 \text{ см}^3/\text{ч}$. Время нахождения α -пинена в реакционной зоне – 23 секунды. Выход аллооцимена при этих условиях – 39,6%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтетические продукты из канифоли и скипидара // Сб. трудов ЦНИЛХИ. – Мн.: Наука и техника, 1964.
2. Арбузов Б.А. Об изомеризации α -пинена в алифатический терпен аллооцимен // Журн. общ. химии. – 1936. – Т.6. – С.206 – 207.
3. Никитин В.М. Изучение продуктов термической изомеризации α -пинена // Журн. прикл. хим. – 1946. – Т.19. – С.890 – 892.
4. Goldblatt L.A., Palkin S. Vapor phase thermal Isomerisation of α - and β -Pinene // J. Am. Ch. Soc. – 1941. – V.63. – P.3517 – 3522.

УДК 541.122.3

М.В. Кириллова, аспирант; Е.И. Грушова, доцент; А.В. Кучук, ассистент

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНА НА СВОЙСТВА ГЛИКОЛЕЙ

Influence of the N-methylpyrrolidone's additives on the properties of glycols has been investigated.

Многие процессы в химической технологии протекают с применением растворителей, которые могут выполнять роль как среды, так и реагента.

Если в качестве растворителя использовать смесь нескольких веществ, то и исследователь, и практик приобретают эффективное средство, позволяющее целенаправ-

ленно влиять на течение химических процессов. Но для этого надо знать, как зависят свойства раствора от состава.

Ю.Я. Фиалковым с сотрудниками было показано [1 – 4], что высокой чувствительностью к процессам, протекающим в жидкой фазе, обладают парциальные мольные, объемные и массовые свойства компонентов двойных жидких систем, то есть их можно использовать для изучения процессов, происходящих при смешении компонентов.

Поэтому цель данной работы состояла в изучении парциальных мольных объемов в системах гликоль – N-метилпирролидон (N-МП), представляющих интерес для процессов экстракции. В качестве гликолей использовали этиленгликоль (ЭГ) и диэтиленгликоль (ДЭГ).

Согласно классификациям Пиментелла и Мак-Клеллана, Белоусова и Марачевского [5], указанные объекты исследования представляют две группы систем. В системе ЭГ – N-МП один из компонентов – ЭГ – обладает только протонодонорными группами, а другой – N-МП – только протоноакцепторными группами. В этом случае Н-связи могут возникать только между разнородными молекулами. Растворы в этом случае всегда образуются экзотермически и, как правило, со сжатием.

В системе ДЭГ – N-МП диэтиленгликоль обладает одновременно протонодонорными и протоноакцепторными группами, а N-метилпирролидон содержит только протоноакцепторную группу, т.е. только группу одного из типов групп, присутствующих в гликоле. В таких системах разрыв Н-связей между однородными молекулами может частично или полностью компенсироваться образованием Н-связей между молекулами разного сорта. В этом случае растворы могут образовываться с различными тепловыми эффектами, и эти эффекты могут изменяться с составом раствора. Сложный характер носит и изменение объема.

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости изменения объема (V^E) при смешении этиленгликоля (рис. 1а) и диэтиленгликоля (рис. 1б) с N-метилпирролидоном при 20, 40, 60 °С.

Согласно графическим данным (рис. 1а), при смешении ЭГ с N-МП происходит сжатие системы, что соответствует поведению раствора приведенной выше классификации. Наблюдаемый эффект в большей степени проявляется при 20 °С и в области концентраций N-МП выше 0,2 м.д. С увеличением температуры величина V^E стремится к нулю, что свидетельствует о разрыве Н-связей между разнородными молекулами. В области малых концентраций N-МП величина V^E практически не зависит от температуры.

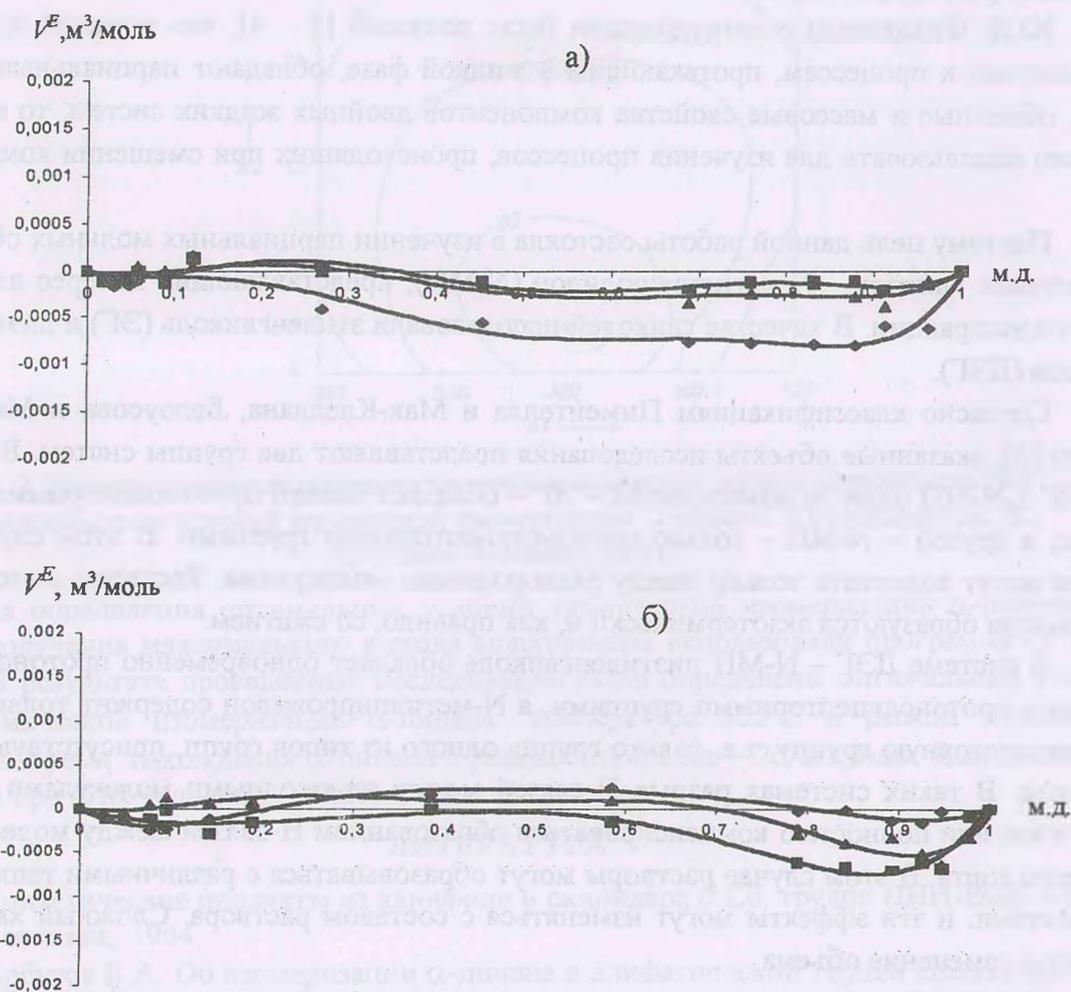


Рис. 1 Зависимость величины V^E от состава раствора при 20 (♦), 40 (■) и 60 (□)°С:
а) система ЭГ – N-МП; б) система ДЭГ – N-МП

Как видно из рис. 1б, для системы ДЭГ – N-МП описанный выше характер изменения величины V^E зависит от состава и температуры и наблюдается только в области малых концентраций ДЭГ. Для растворов, содержащих от 0 до 0,6 м.д. N-МП, величина V^E практически не зависит от состава и температуры. По-видимому, это обусловлено малой долей Н-связей между N-МП и ДЭГ по сравнению со связями такого же типа, но между однородными молекулами.

Сложный характер зависимости величины V^E от состава раствора и то, что смешение ДЭГ с N-МП сопровождается выделением тепла [6], свидетельствует о том, что система ДЭГ – N-МП тоже соответствует представленной выше классификации.

Полученные значения величин V^E были использованы для определения парциальных мольных объемов смешения (V^E) в бинарном растворе по методу касательных [7].

На рис. 2 представлены зависимости \bar{V}^E обоих компонентов раствора от состава последнего для систем ЭГ – N-МП (рис. 2а) и ДЭГ – N-МП (рис. 2б).

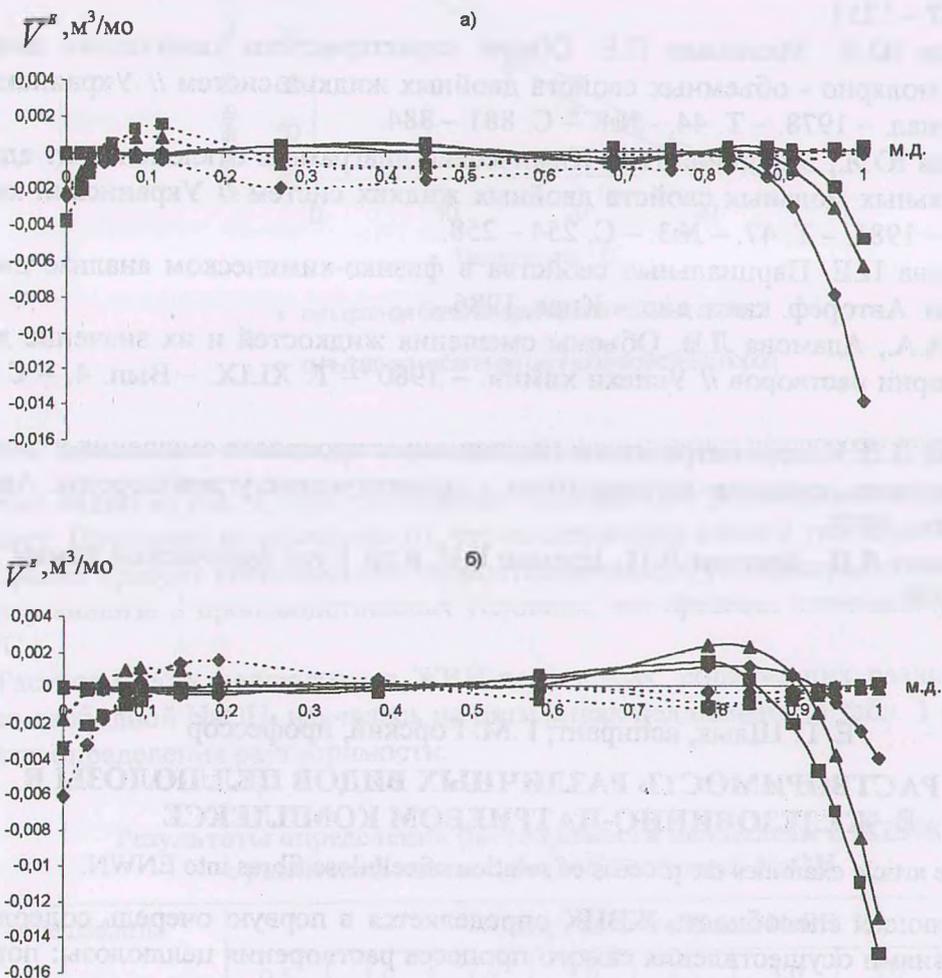


Рис. 2. Зависимость величины \bar{V}^E от состава раствора при 20 (◆), 40 (■) и 60(▲)°C:
 — парциальные мольные объемы смешения N-метилпирролидона в гликолях, ---- парциальные мольные объемы смешения гликоля в N-метилпирролидоне: а) система ЭГ – N-МП; б) система ДЭГ – N-МП

В области предельных концентраций N-МП в гликолях и гликолей в N-МП происходит сжатие системы, то есть в полной мере реализуются взаимодействия между разнородными молекулами. Наиболее интенсивно этот процесс протекает для системы ДЭГ - N-МП. В области малых концентраций N-МП наблюдается увеличение величин \bar{V}^E до положительных значений. Это свидетельствует о том, что при малых концентрациях второго компонента происходит локальное нарушение структуры растворителя за счет внедрения молекул другой формы и размера, что должно повлиять на его растворяющую способность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фиалков Ю.Я., Маликина П.Е. Химические диаграммы парциальных мольных объемов двойных жидких систем // Украинский химический журнал. – 1979. – Т. 43. – №12. – С. 1247 – 1251.
2. Фиалков Ю.Я., Маликина П.Е. Общие характеристики химических диаграмм парциально - молярно - объемных свойств двойных жидких систем // Украинский химический журнал. – 1978. – Т. 44. - №8. – С. 881 – 884.
3. Фиалков Ю.Я., Маликина П.Е. Химические диаграммы отклонения от аддитивности парциальных мольных свойств двойных жидких систем // Украинский химический журнал. – 1981. – Т. 47. – №3. – С. 254 – 258.
4. Маликина П.Е. Парциальные свойства в физико-химическом анализе двойных жидких систем. Автореф. канд. дис. – Киев, 1986.
5. Тагер А.А., Адамова Л.В. Объемы смешения жидкостей и их значение для современной теории растворов // Успехи химии. – 1980. – Т. XLIX. – Вып. 4. – С. 618 – 636.
6. Гурарий Л.Л. Калориметрическое исследование процессов смешения в бинарных и тройных системах полярные растворители – ароматические углеводороды. Автореф. канд. дис. – Мн., 1978.
7. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. и др. Курс физической химии. Т. 1. – М.: Химия, 1970.

УДК.676.2

Е. Г. Шлык, аспирант; Г.М. Горский, профессор

РАСТВОРИМОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В В ЖЕЛЕЗОВИННО-НАТРИЕВОМ КОМПЛЕКСЕ

The article examines the process of solution of cellulose fibres into ENWN.

Растворяющая способность ЖВНК определяется в первую очередь содержанием NaOH и условиями осуществления самого процесса растворения целлюлозы: порядком смешения реагентов, температурой и интенсивностью перемешивания, видом и степенью полимеризации исходной целлюлозы [1].

Основным фактором растворимости целлюлозы является температурно-временной режим приготовления растворов. На рис.1 приведена зависимость степени растворимости сульфатной беленой целлюлозы хвойных пород древесины со степенью помола 14⁰ШР и временем растворения 15 мин от температуры. Степень растворимости рассчитывалась по формуле

$$CP = [(m_0 - m) / m] \cdot 100,$$

где CP – степень растворимости, %; m_0 – масса исходного образца, г; m – масса нерастворившегося образца, г [2].