

9. Ахрем А.А., Хрипач В.А., Литвиновская Р.П. и др. 1,3-Диполярное циклоприсоединение нитрилоксидов к Δ^{22} -стероидам // ЖОрХ. – 1989. – Т. 25.–Вып. 9.– С.1901–1908.

10. Toma L., Quadrelli P., Perrini G., Gandolfi R., Di Valentin C., Corsaro A., Caramella P. Cycloadditions of nitrile oxides to α,β -unsaturated aldehydes. Frontier orbital interactions and secondary orbital interactions at work in determining regiochemistry // Tetrahedron.– 2000.–Vol. 56.–№ 25.–Р. 4299–4309.

11. Вейганд К. Методы эксперимента в органической химии: В 2 ч.–М.: Иностран. лит., 1952.–Ч. 2.–С. 288.

УДК 547.598.5.542.952.1

А.И. Ламоткин, доцент; В.Л. Флейшер, аспирант;
А.Н. Проневич, ст. преподаватель

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ α -ПИНЕНА

The article examines the process of thermal Isomerisation of α -Pinene.

Термическую изомеризацию терпеновых углеводородов начали изучать в 19 веке, но только в 20 в этой области были достигнуты значительные успехи.

В 30-е годы Арбузов Б.А. [1] показал, что бициклический терпеновый углеводород α -пинен при 350 – 400°C изомеризуется нацело в смесь, состоящую из аллооцимена, дипентена, α - и β -пироненов. В работе Арбузова Б.А. [2] указывается, что оптимальной температурой реакции являются 340 – 350°C.

Никитин В.М. также занимался вопросом изомеризации α -пинена в интервале температур 275 – 425°C [3]. Исходя из результатов его исследования можно заметить, что до 325°C изомеризация практически не наблюдается. Начиная с 350°C происходят резкое увеличение коэффициента преломления и уменьшение плотности, что связано в первую очередь с накоплением в конденсате аллооцимена. При 425°C наблюдаются снижение коэффициента преломления и увеличение, хотя и небольшое, плотности. Также было установлено, что при 400°C реакция изомеризации α -пинена заканчивается полностью. Аллооцимен, появляющийся в продуктах пиролиза, начиная с 325°C имеет тенденцию к увеличению до 400°C, а затем количество его в конденсате уменьшается вместе с увеличением количества пироненов.

Термическую изомеризацию α -пинена в потоке проводили Голдблат Л.А. и Палкин С.[4]. Температуру в реакционной трубке изменяли в пределах 338 – 375°C. Максимальное значение показателя преломления наблюдалось при температуре около 375°C и расходе α -пинена 260 г/ч. Изомеризат, полученный при вышеуказанной температуре, содержал 7 % непрореагировавшего α -пинена, 12 % α - и β -пироненов, около 42 % дипентена и 36 % аллооцимена.

Из литературных источников видно, что сведения об условиях термической изомеризации α -пинена, при которых выход аллооцимена максимальный, достаточно противоречивы. Поэтому целью данной работы является определение оптимальных условий изомеризации α -пинена для получения аллооцимена с максимальным выходом.

Для термической изомеризации использовали α -пинен, полученный из живичного скипидара. Выделение α -пинена из живичного скипидара осуществлялось на высокоэффективной лабораторной ректификационной колонне эффективностью 90 теоретических тарелок при флегмовом числе 50 и остаточном давлении 10 – 15 мм рт. ст. Контроль чистоты выделенного терпенового углеводорода осуществлялся при помощи газожидкостной хроматографии. Для опытов использовали хроматографически чистый α -пинен, который имел следующие физико-химические показатели: $T_{\text{кип}}=156,2^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0,8582$, $n_D^{20} = 1,4658$, $[\alpha]_D = +52,4$.

Анализ α -пинена и изомеризата осуществляли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ-72 с пламенно-ионизационным детектором. Колонка была заполнена хроматоном N-AW (0,16-0,20 мм), пропитанным Silicone XE-60 в количестве 5% от массы твердого носителя. Температура колонки 70°C , испарителя 180°C , расход газа носителя $30 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Количественное содержание компонентов в изомеризате рассчитывали методом внутренней нормализации по площадям пиков. Относительная ошибка определения составляла $\pm 5\%$.

Термическую изомеризацию α -пинена проводили на лабораторной установке, изображенной на рис. 1.

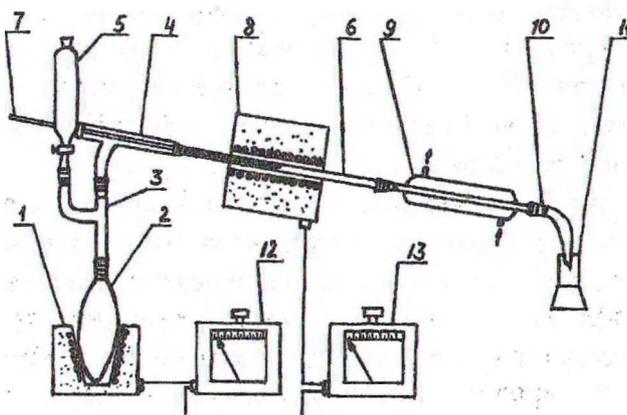


Рис. 1. Лабораторная установка для термической изомеризации α -пинена: 1–колбонагреватель; 2–колба; 3–форштотс двурогий с тремя шлифами; 4–насадка Вюрца; 5–капельная воронка; 6–реакционная трубка; 7–термометр; 8–трубчатая печь; 9–холодильник; 11–колба-приемник; 12, 13–регуляторы напряжения

Для определения оптимальных условий термической изомеризации α -пинена был составлен и реализован в лабораторных условиях план эксперимента, состоящий из 25 опытов. Факторами варьирования были температура X_1 и расход α -пинена X_2 . Температура изменялась от 340 до 420°C с интервалом варьирования 20°C . Расход изменялся от 6 до $30 \text{ см}^3/\text{ч}$ с интервалом $6 \pm 1 \text{ см}^3/\text{ч}$.

После реализации всех опытов был сделан качественный и количественный анализ всех полученных образцов изомеризата, определено содержание аллооцимена, измерен показатель преломления каждого образца. План эксперимента и его результаты представлены в таблице.

План эксперимента и его результаты

№ опыта	X1	X2	Температура, °С	Расход α-пинена, см ³ /ч	У-содержание аллоцимена, %	Показатель преломления n _D ²⁰
1	0	0	340	6	7,2	1,4827
2	1	0	360	6	20,4	1,4889
3	2	0	380	6	39,4	1,4995
4	3	0	400	6	17,8	1,4872
5	4	0	420	6	8,7	1,4834
6	0	1	340	12	8,3	1,4829
7	1	1	360	12	16,5	1,4868
8	2	1	380	12	39,5	1,5011
9	3	1	400	12	20,4	1,4888
10	4	1	420	12	6,2	1,4815
11	0	2	340	18	14,0	1,4855
12	1	2	360	18	15,7	1,4861
13	2	2	380	18	19,8	1,4880
14	3	2	400	18	25,6	1,4895
15	4	2	420	18	21,4	1,4891
16	0	3	340	24	9,6	1,4840
17	1	3	360	24	20,8	1,4889
18	2	3	380	24	23,9	1,4895
19	3	3	400	24	16,4	1,4864
20	4	3	420	24	2,7	1,4812
21	0	4	340	30	8,2	1,4823
22	1	4	360	30	22,4	1,4894
23	2	4	380	30	21,6	1,4892
24	3	4	400	30	12,8	1,4849
25	4	4	420	30	7,1	1,4821

Обработку полученных данных проводили на компьютере, используя программы MODEL, SECH, OPTIMUM. С помощью программы MODEL получено 5 видов полиномиальных уравнений. По критерию Фишера было выбрано адекватное уравнение регрессии, которое имеет следующий вид:

$$Y = -98,99 + 55,14 \cdot 10^{-2} \cdot X_1 - 162,12 \cdot X_2 + 1,21 \cdot 10^{-2} \cdot X_1 \cdot X_2 + 5,72 \cdot 10^{-3} \cdot X_1^2 + 27,92 \cdot X_2^2 - 1,14 \cdot 10^{-5} \cdot X_1^3 - 162,13 \cdot 10^{-2} \cdot X_2^3$$

Рассчитанное значение критерия Фишера ($F_{расч}$) оказалось меньше табличного ($F_{табл}$), т.к. $F_{расч} = 9,75$ и $F_{табл} = 11,08$. При этом дисперсия воспроизводимости равна 0,26; дисперсия адекватности – 25,14; среднеквадратичное отклонение – 5,25; доверительный интервал – 2,45.

При использовании программы SECH и найденного уравнения регрессии были построены двумерные сечения поверхности откликов (рис. 2), с помощью которых графически определены оптимальные условия.

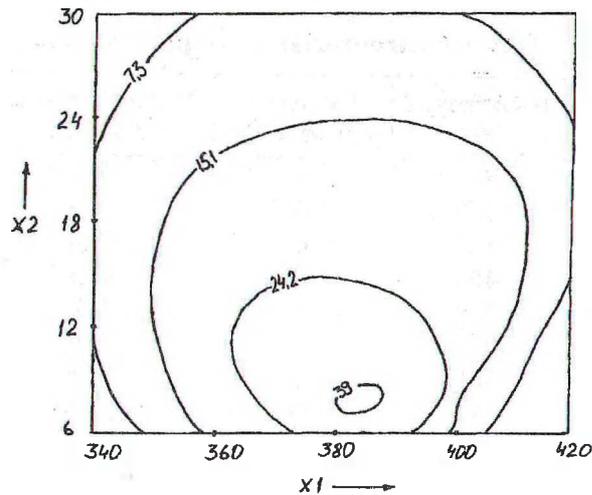


Рис. 2. Двумерное сечение поверхности отклика изменения выхода аллооцимена (%) в зависимости от условий термической изомеризации α -пинена: X1-температура, °C; X2-расход α -пинена, см³/ч

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 см³/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 следовательно, и практик приобретают эффективное средство, позволяющее целенаправ-