

TALLINNA POLUTEHNILISE
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 390

Сборник статей по

**ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ**

XXXIX

(Технология органических веществ VII)

Ер.6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 390

1975

УДК 547.466.3-318
547.442.3
547.943
547.562.1:541.127
541.123,6:547.56
678.048

Сборник статей
по
ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
XXXIX
(Технология органических веществ УП)

Таллин 1975

© ТПИ, Таллин, 1975

Таллинский политехнический институт. Труды ТПИ № 390. СБОРНИК
СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ XXXIX. (Техно-
логия органических веществ VII). Редактор Х. Силланд. Технический
редактор Л. Лоопер. Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 8 мая
1975 г. Подписано к печати 12 дек. 1975 г. Бумага 60x90/16. Печ. л. 7,25
+ 0,5 приложение. Уч.-изд. л. 51. Тираж 350. МВ-07879. Ротапринт ТПИ,
Таллин, ул. Коскла, 279. Зак. № 846. Цена 51 коп.



УДК 547.442.3

А.Я.Аарна, К.Р.Кийслер, А.Ф.Кёэзелъ

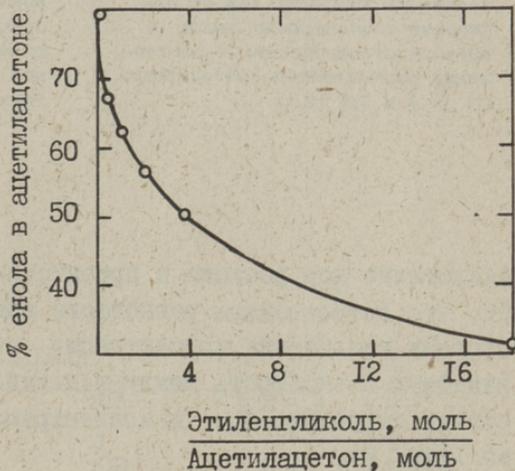
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА С
 АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ В ПРИСУТСТВИИ КАПРОЛАКТАМА

Таутомерные формы ацетилацетона могут с растворителями образовать водородные связи, в результате чего происходит смещение кетоенольного равновесия [1-3].

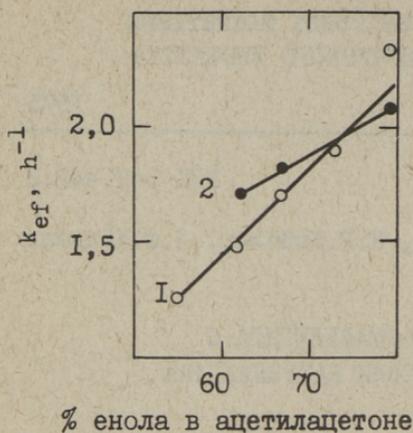
Этиленгликоль значительно уменьшает концентрацию енольной формы в ацетилацетоне (фиг. 1) и влияет на величину константы скорости в реакции с формальдегидом при уменьшении начальной равновесной концентрации енола (фиг.2).

Известно, что константа скорости уменьшается или увеличивается при введении в реакционную смесь комплексообразователей (капролактама, мочевины) [4]. Капролактама уменьшает енольную

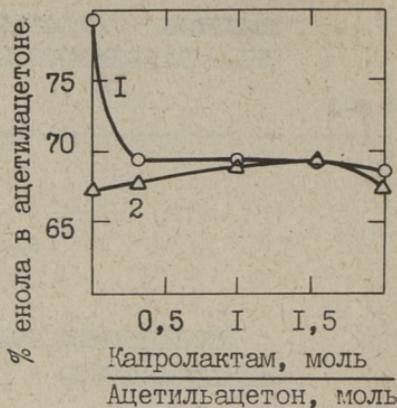
фракцию ацетилацетона меньше, чем этиленгликоль (фиг.3). В этом случае можно предположить, что увеличение концентрации кетоформы ацетилацетона вызвано её стабилизацией через Н-связи с NH-группой капролактама. В трехкомпонентной системе ацетилацетон - капролактама-этиленгликоль взаимодействие капролактама и этиленгликоля увеличивает долю енола (фиг.3).



Фиг. 1.
 Концентрация енола в ацетилацетоне в зависимости от молярного соотношения этиленгликоль-ацетилацетон.



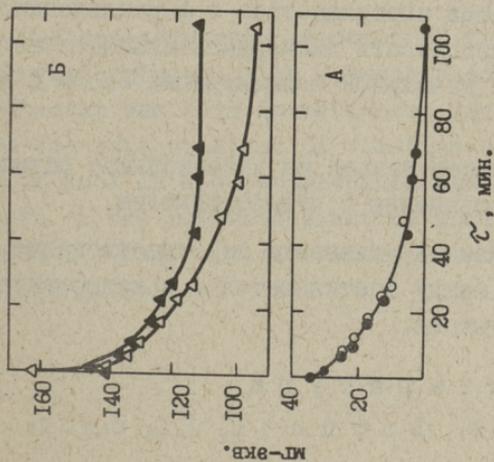
Фиг. 2.
Зависимость экспериментальной константы скорости k_{ef} от начальной концентрации енола в ацетилацетоне. Молярные соотношения формальдегид-ацетилацетон 1:1 (1.) и 1:2 (2.).



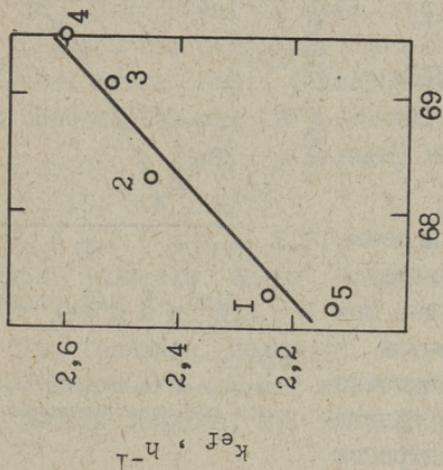
Фиг. 3.
Концентрация енола в ацетилацетоне в зависимости от молярного соотношения капролактан-ацетилацетон в присутствии капролактама (1.), капролактама и этиленгликоля (молярное соотношение ацетилацетон-этиленгликоль = 3) (2.).

Аналогично ход реакции в присутствии капролактама показывает, что кетоенольное равновесие ацетилацетона смещено в сторону увеличения концентрации енола (фиг. 4Б). Существует линейная зависимость между величиной экспериментальной константы скорости k_{ef} и концентрацией енола в ацетилацетоне (фиг. 5).

Диаграмма температур плавления смеси капролактама и практически полностью енолизированного димедона указывает на отсутствие молекулярного комплекса (фиг. 6). В то же время диаграмма температур плавления смеси капролактан-резорцин указывает на наличие четкого молекулярного комплекса между этими веществами [5]. Исходя из некоторой аналогии между строением молекул димедона и ацетилацетона и учитывая вышеизложенное, нет основания предполагать существование молекулярного комплекса между ацетилацетоном и капролактамом. Однако кинетические данные указывают на наличие молекулярного комплекса между ацетилацетоном и капролактамом в при-



Фиг. 4. Изменение концентрации формальдегида (А) и енола (Б) в реакции формальдегида с ацетилацетоном в присутствии капролактама (● - формальдегид; ▲ - енол) и без него (○ - формальдегид; △ - енол). Молярное отношение формальдегид-ацетилацетон-капролактam-этиленгликоль - 1:6:9,38:2.



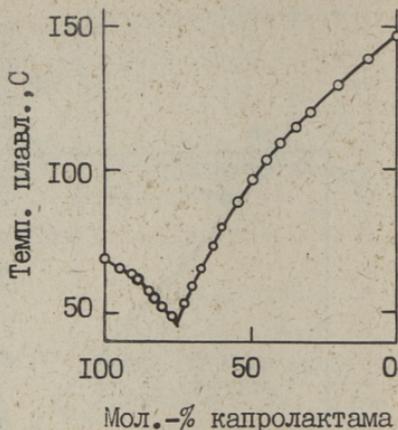
Фиг. 5. Зависимость экспериментальной константы скорости k_{eff} от содержания енола в ацетилацетоне. Молярное соотношение капролактam-ацетилацетон - 0(1.); 0,38 (2.); 1,0 (3.); 1,56 (4.); 2,0 (5.).

сутствии этиленгликоля, так как K_{ef} увеличивается с ростом концентрации енола в ацетилацетоне (фиг. 5).

Экспериментальная часть

Аппаратура, методика эксперимента и реактивы описаны нами ранее [6, 7].

Капролактамы вводили в реакционную колбу в виде раствора в ацетилацетоне. Ацетилацетон, содержащий различные количества енола, получали путем низкотемпературной ($-40 \dots -60^\circ\text{C}$) фракционной кристаллизации. Концентрацию енола определяли бромометрическим титрованием [8]. Димедон очищали рядом перекристаллизаций из дистиллированной воды, $T_{пл} = 146,5^\circ\text{C}$.



Фиг. 6.
Диаграмма температур плавления смеси капролактама-димедон.

Выводы

1. Этиленгликоль значительно уменьшает концентрацию енольной формы в ацетилацетоне и влияет на величину константы скорости в реакции ацетилацетона с формальдегидом. Существует линейная зависимость экспериментальной константы скорости K_{ef} от начальной концентрации енола в ацетилацетоне.

2. Капролактамы влияют меньше на кетоенольное равновесие ацетилацетона по сравнению с этиленгликолем.

3. Кинетические данные указывают на существование молекулярного комплекса между ацетилацетоном и капролактамом в присутствии этиленгликоля.

Литература

1. Rogers, M.T., Burdett, J.L. Can. J. Chem., 43, 1516 (1965).

2. Bellamy, L.J., Williams, R.L. Trans. Faraday Soc., 55, 14 (1959).
3. Murthy, A.S., Balasubramanian, A., Rao, C.N.R. Can. J. Chem., 40, 2267 (1962).
4. Кийслер К.Р., Вабая Ю.Ф., Сиймер К.Ю. Респ. научн. конф. Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе. Таллин, 1974, с. 25.
5. Аарна А., Кристьянсон П. Изв. АН ЭССР, т. 16, 300 (1967).
6. Кийслер К.Р., Рейспере А.А. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", серия А, № 311, 1971, с. 17.
7. Аарна А.Я., Кийслер К.Р., Кёзель А.Ф. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", № 332, 1973, с. 53.
8. Губен-Вейль. Методы органической химии. Т. II. Методы анализа, М., ГХИ, 1963.

A. Aarna, K. Kiisler, A. Köösel

The Reaction of Formaldehyde with 2,4-Pentanedione
in the Presence of Caprolactam

S u m m a r y

The non-catalytic reaction of formaldehyde (in solution of ethylene glycol) with 2,4-pentanedione in the presence of caprolactam has been investigated. The linear dependence between the rate constant of reaction and initial concentration of enol in 2,4-pentanedione has been established. The results of the reaction kinetics indicate the complexation between 2,4-pentanedione and caprolactam in the presence of ethylene glycol.

УДК 678.048

А.Я. Аарна, Т.Ф. Сьюльд,
К.Р.Кийслер, М.А.ВаресОКИСЛЕНИЕ СЛАНЦЕВЫХ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ
В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ

Характерным свойством продуктов термической переработки горючих сланцев является их высокое содержание двухатомных фенолов. Установлено, что сланцевые двухатомные фенолы являются производными резорцина. Особенность этих фенолов по сравнению с резорцином заключается в их высокой реакционной способности в реакциях электрофильного замещения [1]. Сланцевые водорастворимые фенолы нашли практическое применение для синтеза клеевых смол ДФК [2]. Последние получают поликонденсацией водорастворимых фенолов с формальдегидом в присутствии комплексообразователя. Высокая реакционная способность смеси алкилрезорцинов вызывает необходимость регулирования реакции алкилрезорцинов с формальдегидом. Это достигается введением соединений, образующих с фенолами при помощи водородной связи молекулярные соединения, например ацетон и капролактан [3]. В то же время отсутствуют данные реакции окисления алкилрезорцинов в присутствии комплексообразователей.

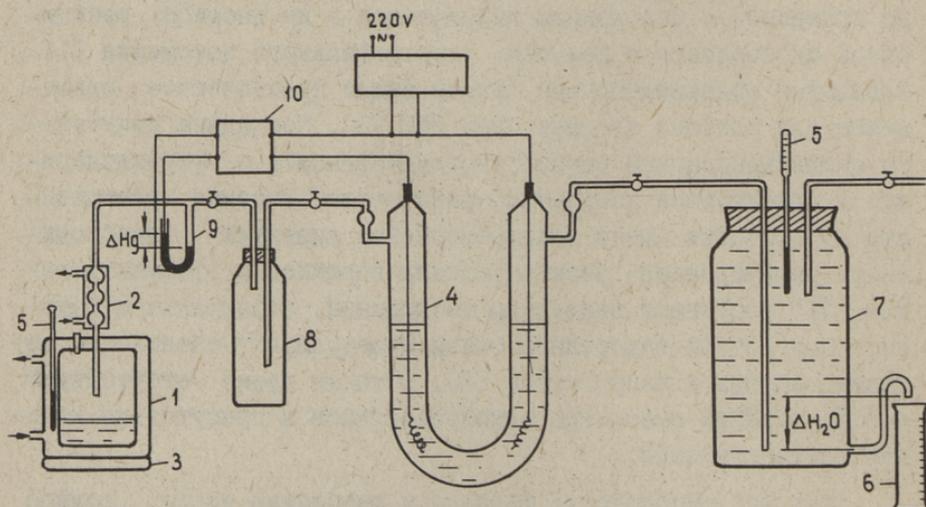
Так как способность фенолов к окислению имеет важное практическое значение при старении различных продуктов на базе алкилрезорцинов, целью настоящей работы являлось выяснение влияния комплексообразователей на окисление алкилрезорцинов.

Экспериментальная часть. Реакцию окисления алкилрезорцинов проводили при 60 °С в растворе воды в присутствии различных количеств едкого калия (Chemapol реактив) и комплексообразователей. В качестве смеси алкилрезорцинов ис-

пользовали фракцию дистиллированных водорастворимых фенолов, пределом кипения 170–225 °С при остаточном давлении 20 мм рт.ст., с содержанием гидроксильных групп 13,8 мэкв/г и со следующим по газохроматографическому анализу составом:

резорцин	3,0
5-метилрезорцин	46,8
2-и 4-метилрезорцин	3,8
5-этилрезорцин	9,2
2,5-диметилрезорцин	18,1
2,5-диметилрезорцин	10,8
4,5-диметилрезорцин	7,8
2-метил-5-этилрезорцин	2,6
2,4,5-триметилрезорцин	1,7
Одноосновные и неидентифицированные	0,9

В качестве комплексообразователя использовали перекристаллизованный из толуола капролактam и ацетон.



Фиг. 1. Схема аппаратуры для окисления фенолов.

1 - реакционный сосуд; 2 - обратный холодильник; 3 - магнитная мешалка; 4 - электролизер для получения кислорода; 5 - термометры; 6 - мензурка; 7 - сосуд для измерения количества водорода; 8 - промежуточный сосуд; 9 - манометр; 10 - реле.

Аппаратура работает при условии $\Delta_p \text{Hg} = \Delta_p \text{H}_2\text{O}$.

Опыты окисления фенолов проводили в термостатированном герметичном сосуде, снабженном термометром и обратным холодильником с непрерывным подводом кислорода при избыточном

давлении 5 мм рт. столба. Схема экспериментальной установки изображена на фиг. 1.

Перед каждым опытом система проверялась на герметичность, и воспроизводимость опытов была в пределе $\pm 2\%$. Отдельными опытами было доказано, что раствор щелочи и комплексообразователи кислорода не поглощают. Поэтому можно судить о кинетике суммарного процесса окисления алкилрезорцинов по кривым удельного расхода кислорода (в молях на 1 моль исходного фенола) во времени. Расход поглощенного кислорода измеряли по объему при гидролизе воды образовавшегося водорода.

Поскольку исследуемые концентрированные растворы, согласно литературным данным, содержат различные молекулярные ассоциаты и комплексы [4], целесообразно рассматривать скорость поглощения кислорода в зависимости от молярных соотношений компонентов смеси и описывать реакцию окисления методикой, используемой для описания кинетики реакции в концентрированных растворах [5]. Состав смеси выражается следующими соотношениями

$$\frac{[S_2]_0}{[S_1]_0} = q_0, \quad \frac{[A]_0}{[S_1]_0} = p_0, \quad \frac{[S_3]_0}{[S_1]_0} = q'_0, \quad \frac{[L]_0}{[S_1]_0} = m_0,$$

где $[x]_0$ — начальная концентрация компонента x ,

S_1 — алкилрезорцин,

S_2 — капролактан,

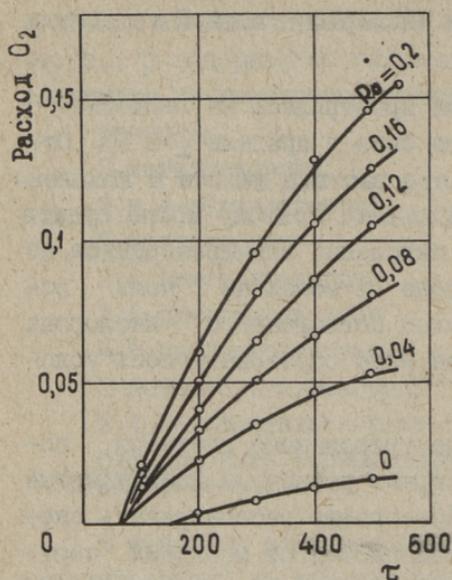
S_3 — ацетон,

L — вода,

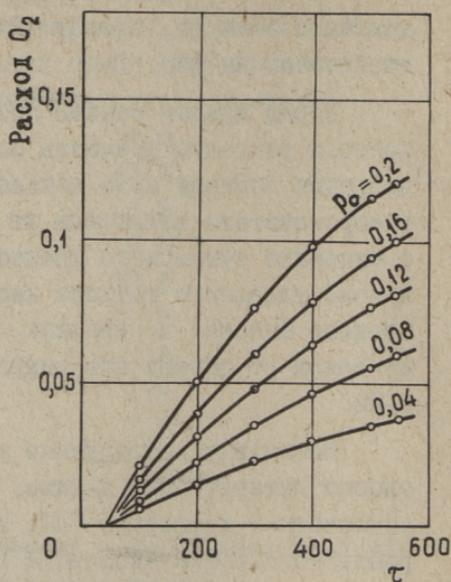
A — катализатор (KOH).

Обсуждение результатов. Характерные кинетические кривые окисления алкилрезорцинов изображены на фиг. 2, а в присутствии комплексообразователя на фиг. 3. Видно, что введение комплексообразователя не меняет общий характер кинетических кривых реакции окисления и явление индукционного периода наблюдается в обоих случаях.

Для сравнительной оценки реакционной способности алкилрезорцинов к окислению в присутствии комплексообразователей была выбрана относительная скорость поглощения кислорода $v_{\text{экс}}$, характеризующая относительную реакционную способность фенолов в промежутке времени $240 \div 360$ минут, в



Фиг. 2.
Кинетические кривые окисления алкилрезорцинов при различном количестве щелочи.



Фиг. 3.
Кинетические кривые окисления алкилрезорцинов в присутствии комплексообразователя (капролактама) и щелочи.

котором скорость поглощения кислорода остается постоянной. В изучаемом пределе молярных соотношений $p_0 = 0,04 \div 0,2$ и $q_0 = q'_0 = 0 \div 2$ скорость реакции выражается следующим образом:

$$v_{\text{экс}} = \frac{A\tau_2 - A\tau_1}{\tau_2 - \tau_1}.$$

Исходя из этого, на фиг. 4 изображена зависимость относительной скорости поглощения кислорода от соотношения p_0 при постоянном соотношении m_0 . Зависимость выражается прямыми, пересекающимися в точке K_a . Зависимость относительной скорости поглощения кислорода от соотношения q_0 при постоянном соотношении m_0 изображена на фиг. 5. Все прямые, характеризующие данную зависимость, пересекаются в точке K'_a .

Для выяснения влияния всех компонентов смеси на относительную скорость поглощения кислорода была использована зависимость

$$v_{\text{экс}} = \frac{v_{00}}{-K_a' \cdot K_a'} (K_a' - q_0)(p_0 - K_a) = v_k \cdot p \cdot q,$$

где $\frac{v_{00}}{-K_a' \cdot K_a'} = v_k$ - характерная скорость поглощения кислорода,

v_{00} - скорость поглощения кислорода в случае $q_0 = 0, p_0 = 0$.

При описании относительной скорости поглощения кислорода в системе, состоящей только из алкилрезорцинов и щелочи, $v_{\text{экс}}$ выражается следующей зависимостью

$$v_{\text{экс}} = \frac{v_{00}}{-K_a} (p_0 - K_a) = v_k'' p,$$

где v_k'' - скорость поглощения кислорода в случае $p_0 = 0$.

Константы в уравнениях были вычислены на ЭВМ при условии, что стандартные отклонения от экспериментальных точек или дисперсия являлись минимальными [6]

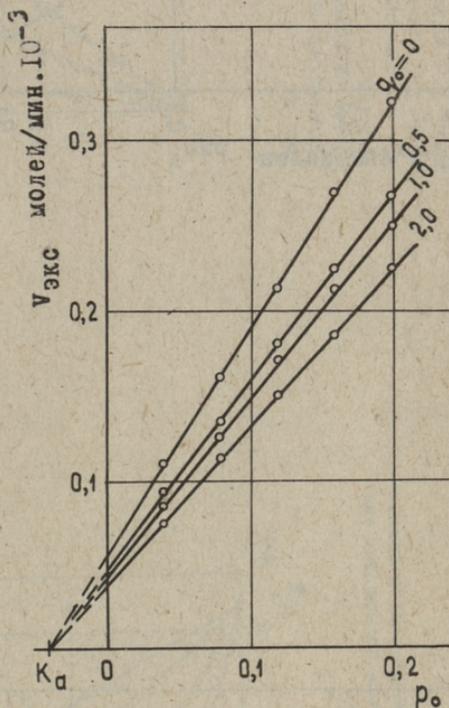
$$K_a = -0,04, \quad K_a' = 9,64,$$

$$v_k = 0,132.$$

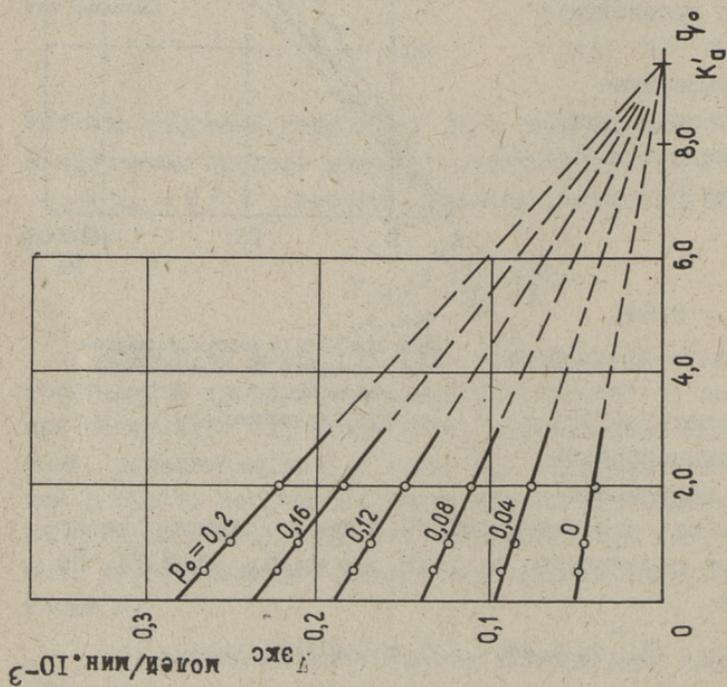
В случае использования в качестве комплексообразователя ацетона, сохраняется линейная зависимость относительной скорости поглощения кислорода от молярного соотношения p_0 (фиг. 6) и q_0 (фиг. 7). По расчетным данным

$$K_a = -0,04, \quad K_a'' = 4,44, \quad v_k' = 0,236$$

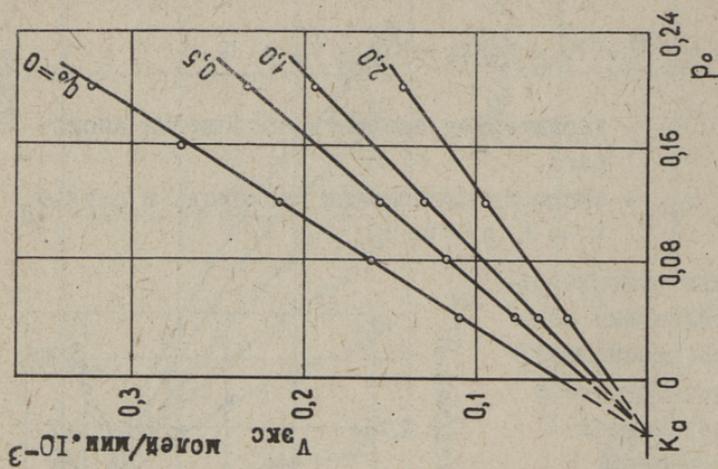
и соответственно в системе алкилрезорцин - щелочь



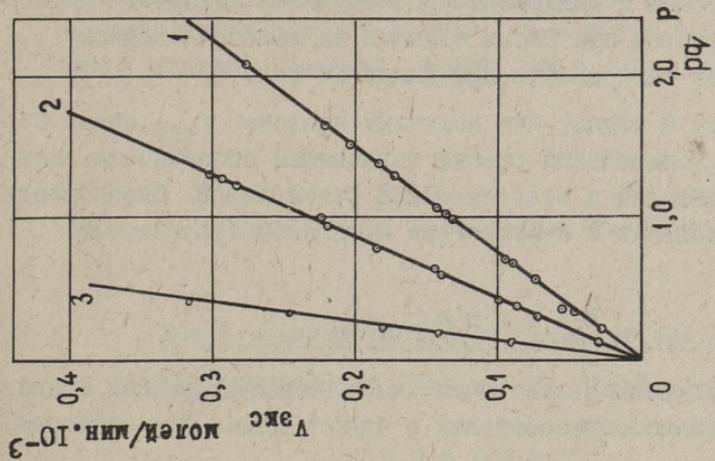
Фиг. 4. Зависимость скорости поглощения кислорода от соотношения щелочь-фенол (p_0) в присутствии капролактама.



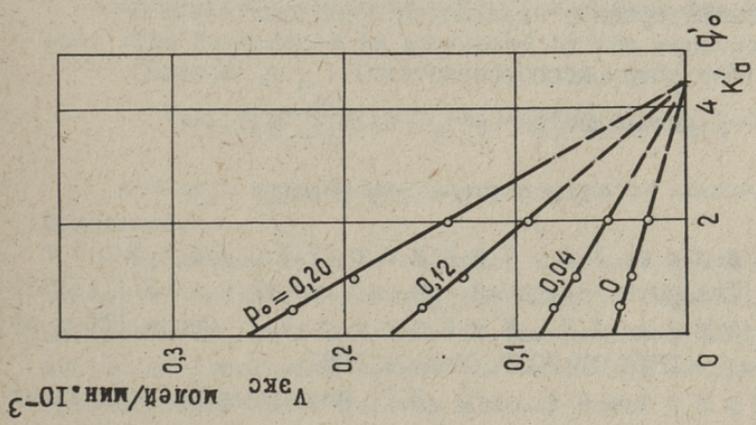
Фиг. 5.
Зависимость скорости поглощения капролактама-фенол (q_0) от соотношения капролактама-фенол (q_0).



Фиг. 6.
Зависимость скорости поглощения нитробензола от соотношения нитробензола-ацетона (p_0) в присутствии ацетона.



Фиг. 8.
 Зависимость скорости поглощения кислорода от приведенных молярных соотношений.
 1 - алкилрезорцин-капролактам-щелочь; 2 - алкилрезорцин-ацетон-щелочь; 3 - алкилрезорцин-щелочь.



Фиг. 7.
 Зависимость скорости поглощения кислорода от соотношения ацетон-фенол ($K'_d q'_0$).

$$K_a = -0,04, \quad v_k'' = 1,25.$$

Было найдено, что зависимость между относительной реакционной скоростью и молярными соотношениями исходных компонентов описывается при обоих случаях по вышеприведенному уравнению. Эта зависимость приведена на фиг. 8.

Из фигуры 8 видно, что величину наклона $v_{\text{экс}}$ можно применять при сравнительной оценке тормозящей способности комплексообразователей и относительной реакционной способности фенолов к окислению в присутствии комплексообразователя.

В ы в о д ы

1. Исследовалось окисление смеси алкилрезорцинов в присутствии комплексообразователей и едкого калия при температуре 60 °С.

2. Показано, что скорость поглощения кислорода имеет линейную зависимость от молекулярного соотношения фенол-комплексообразователь и щелочь-комплексообразователь.

3. Показано, что относительная реакционная способность фенолов к окислению в присутствии комплексообразователей характеризуется величиной v_k .

4. Тормозящее действие комплексообразователей на окисление алкилрезорцинов выражается следующим образом

$$v_k \text{ (без комплексообразователя)} : v_k \text{ (ацетон)} : \\ : v_k \text{ (капролактан)} = 1 : 0,24 : 0,11.$$

Л и т е р а т у р а

1. Л и л л е Ю.Э., П е й н а р У.Л., Т а л ь в и к А.И. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", серия А, № 311, 1971.

2. А а р н а А.Я., К и й с л е р К.Р. Смола ДФК и ее применение. - ГНТК СМ ЭССР, Таллин 1961.

3. К р и с т ь я н с о н П.Г. Молекулярные соединения капролактама с фенолами и синтез клеевых смол из сланцевых алкилфенолов. - Дисс. Таллин, 1969.

4. А а р н а А.Я., К р и с т ь я н с о н П.Г., О я Х.П. Известия АН Эст.ССР, т. 19, Химия. Геология. 1970, № 2.

5. К и й с л е р К.Р., Р е й с п е р е А.А. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", серия А, № 311, 1971.

6. С т а р к о п ъ Ю.А., К и й с л е р К.Р. "Тр.Таллинского политехн. ин-та", № 356, 1974.

A. Aarna, T. Süld, K. Kiisler,
M. Vares

The Oxygen-Oxidation Reaction of the Shale
Alkylresorcines in Presence of Complexing Agents

S u m m a r y

The kinetics of oxygen-oxidation reactions in a four component system containing alkylresorcines, caprolactam or acetone, potassium hydroxide and water at 60°C has been studied.

The linear dependence between the velocity of oxygen absorption by the alkylresorcines and initial molar ratios of components p_0 (potassium hydroxide: alkylresorcines) and q_0 (caprolactam; acetone): alkylresorcines has been obtained. This dependence is expressed by the equation:

$$V_{eks} = \frac{V_{00}}{-K_a \cdot K_a'} \cdot (p_0 - K_a)(K_a' - q_0) = V_k \cdot p \cdot q$$

A simple method for determination of constants has been described.

The method of mole relation has been given the possibility to define completely the kinetic regularities of the processe. It was found that in the presence of the above mentioned complexing agents the oxidation of the shale alkylresorcines was regularly slowing down.

УДК 541.123.4+541.123.6

Л.И.Мэлдер, Х.Я.Тамвелиус, Я.В.Аро

О СИНЕРГИЗМЕ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ ФЕНОЛОВ СМЕШАННЫМ
ЭКСТРАГЕНТОМ, ОДИН КОМПОНЕНТ КОТОРОГО СКЛОНЕН
К САМОАССОЦИИ

В качестве экстрагента для фенолов большой интерес представляют смеси самоассоциирующихся соединений (например, спиртов) с неполярными и протоноакцепторными растворителями. В ряде работ (например, [1-7]) найдено, что в таких системах наблюдается сильное положительное отклонение коэффициента распределения от аддитивности. Тем не менее, попытки объяснения такого явления, сделанные в этих работах, являются в некоторой степени условными, так как пренебрегают изменением молекулярного состояния экстрагента при изменении его состава.

Общие теоретические представления об экстракционных системах с ассоциированными реагентами приведены в [8]. Ниже рассматривается возможность описания равновесия при экстракции фенолов такими экстрагентами.

Общая модель. При экстракции фенолов самоассоциирующимися экстрагентами основным физико-химическим процессом является образование Н-связи между протоном фенольной ОН-группы и протоноакцепторным центром экстрагента. Равновесие этой реакции определяется количеством "свободных" протоноакцепторных групп, способных взаимодействовать с экстрагируемым веществом. С другой стороны, вследствие самоассоциации количество "свободных" (концевых) групп самоассоциированного компонента нелинейно зависит от мольного состава экстрагента.

Используя рассуждения, приведенные при выводе формул (3) в [9] и (10) в [10], для случая распределения вещества

А между водой и смесью неполярного С и полимеризирующегося В, взаимодействующего с А путем образования агрегатов АВ, АВ₂, ..., АВ_L, ..., аналогичным способом получим

$$\bar{P}_A = (x_{A(орг)} + x_{AB(орг)} + x_{AB_2(орг)} + \dots + x_{AB_L(орг)} + \dots) / x_{A(в)}$$

ИЛИ

$$\bar{P}_A = \bar{K}_A \left(1 + \gamma_{A(орг)} \sum_{L=1}^p K_{AB_L} x_{B_L(орг)} \frac{\gamma_{B_L(орг)}}{\gamma_{AB_L(орг)}} \right), \quad (I)$$

где \bar{P}_A - кажущийся (суммарный) коэффициент распределения вещества А между водой и смесью В и С;

\bar{K}_A - "физический" коэффициент распределения несвязанного мономера А;

$K_{AB}, K_{AB_2}, \dots, K_{AB_L}$ - константы образования соединений АВ, АВ₂, ..., АВ_L в органической фазе;

$x_{B_1}, x_{B_2}, \dots, x_{B_L}$ - мольная доля агрегатов В₁, В₂, ..., В_L (отнесенная к одному стехиометрическому молю экстрагента);

p - количество мономеров В в агрегате В_L с наибольшим L; индексы (орг) и (в) относятся соответственно к органической и водной фазе.

Опустив для простоты при $x_{(орг)}$ и $\gamma_{(орг)}$ индексы (орг) и выразив x_{B_L} через соответствующие константы самоассоциации $K_{11} = 1, K_{12} = a_{B_2}/a_{B_1}^2, \dots, K_{1L} = a_{B_L}/a_{B_1}^L$ (a - активность), уравнение (I) можем написать в виде

$$\bar{P}_A = \bar{K}_A \left(1 + \gamma_A \sum_{L=1}^p K_{AB_L} K_{1L} x_{B_1}^L \frac{\gamma_{B_1}^L}{\gamma_{AB_L}} \right). \quad (2)$$

Если же вторым компонентом экстрагента (вместо неполярного С) является протоноакцепторный растворитель D, образующий с распределяемым веществом соединение AD, то аналогичным способом легко получить

$$\bar{P}_A = \bar{K}_A \left(1 + \gamma_A K_{AD} \alpha_D \frac{\gamma_D}{\gamma_{AD}} + \gamma_A \sum_{L=1}^p K_{AB_L} K_{1L} x_{B_1}^L \frac{\gamma_{B_1}^L}{\gamma_{AB_L}} \right). \quad (3)$$

Зависимость x_{B_1} от общей концентрации самоассоциирующегося компонента в экстрагенте x_B ($x_B \equiv \sum_{L=1}^p L x_{B_L}$) оп-

ределяется схемой самоассоциации, а также характером изменения коэффициентов активности (γ) агрегатов B_L . Кроме того, γ_A и γ_{AB_L} обычно также зависят от состава органической фазы. Вследствие этого предсказать зависимость \bar{P}_A от x_B в общем виде невозможно также тогда, когда во всех ступенях известны константы равновесия K_{AB_L} и K_{iL} . Тем не менее, пренебрегая в первом приближении изменением коэффициентов активности, можем получить представление о характере зависимости \bar{P}_A от состава экстрагента. Ниже рассматриваются некоторые характерные случаи, предполагая, что во всем интервале концентраций соотношения $\gamma_A \gamma_D / \gamma_{AD}$, $\gamma_A \gamma_{B_1}^L / \gamma_{AB_L}$ и $\gamma_{B_1}^L / \gamma_{B_L}$ постоянны. Вследствие условности этих допущений, полученные выводы, естественно, носят скорее всего качественный характер.

Обозначив соответствующие концентрационные константы равновесия \bar{K} через K_{AD}^* , $K_{AB_L}^*$ и K_{iL}^* , уравнение (3) приобретает вид

$$\bar{P}_A = \bar{K}_A \left[1 + K_{AD}^* (1 - x_B) + \sum_{L=1}^P K_{AB_L}^* K_{iL}^* x_{B_1}^L \right]. \quad (4)$$

Нетрудно убедиться, что даже при постоянстве K_{AD}^* , $K_{AB_L}^*$ и K_{iL}^* строгая аддитивность \bar{P}_A составу сохраняется только в том случае, если во всем интервале концентраций $\bar{K}_A = \text{const}$,

$$\frac{dY}{dx_B} = \frac{d}{dx_B} \sum_{L=1}^P K_{AB_L}^* K_{iL}^* x_{B_1}^L = \text{const} \quad \text{и} \quad \frac{d^2Y}{dx_B^2} = 0.$$

Если же при любом значении x_B $\frac{d^2Y}{dx_B^2} < 0$, наблюдается положительное отклонение \bar{P}_A от аддитивности. Отрицательное отклонение \bar{P}_A характерно для систем, где $\frac{d^2Y}{dx_B^2} > 0$.

Ниже показано, что при всех наиболее вероятных схемах самоассоциации компонента B $\frac{d^2Y}{dx_B^2} < 0$. Это дает право пред-

* $K_{AD}^* = \frac{x_{AD}}{x_A x_D} = K_{AD} \frac{\gamma_A \gamma_D}{\gamma_{AD}}$ и т.д.

полагать, что в системах с самоассоциированным экстрагентом, как правило, следует ожидать положительного отклонения \bar{P}_A от аддитивности.

I. Образуется только один самоассоциат V_L

I.1. V_L не взаимодействует с распределяемым веществом ($K_{AB}^* > 0$; если $L > 1$, то $K_{AB_L}^* = 0$). В этом случае

$$Y = K_{AB}^* x_{B_1}. \quad (5)$$

С другой стороны,

$$x_B = x_{B_1} + L K_{iL}^* x_{B_1}^L,$$

или

$$x_B = x_{B_1} (1 + L K_{iL}^* x_{B_1}^{L-1}). \quad (6)$$

При дифференцировании данной неявной функции $F(x_B, x_{B_1}) = 0$ по x_B и x_{B_1} получим

$$F'_{x_B} = 1, \quad F'_{x_{B_1}} = -(1 + L^2 K_{iL}^* x_{B_1}^{L-1}), \quad F''_{x_B x_B} = 0,$$

$$F''_{x_B x_{B_1}} = 0, \quad F''_{x_{B_1} x_{B_1}} = -L^2 (L-1) K_{iL}^* x_{B_1}^{L-2},$$

откуда легко можно найти

$$\frac{d^2 Y}{dx_B^2} = K_{AB}^* \frac{d^2 x_{B_1}}{dx_B^2} = -K_{AB}^* \frac{L^2 (L-1) K_{iL}^* x_{B_1}^{L-2}}{(1 + L^2 K_{iL}^* x_{B_1}^{L-1})^3}, \quad (7)$$

из которого вытекает $\frac{d^2 Y}{dx_B^2} < 0$.

I.2. V_L взаимодействует с распределяемым веществом аналогично мономеру ($K_{AB}^* > 0$; $K_{AB}^* = K_{AB_L}^*$), тогда

$$Y = K_{AB}^* x_{B_1} + K_{AB_L}^* K_{iL}^* x_{B_1}^L = K_{AB}^* (x_{B_1} + x_{B_L}) \quad (8)$$

или

$$Y = K_{AB}^* N,$$

где $N \equiv \sum_{L=1}^P x_{B_L}$ - фактическая концентрация агрегатов самоассоциирующегося компонента, отнесенная к одному стехиометрическому молю экстрагента

С другой стороны, учитывая, что $x_B = \sum_{L=1}^P L x_{B_L}$, легко можно получить

$$K_{iL}^* = \frac{(L-1)^{L-1} (x_B - N)}{(LN - x_B)^L},$$

откуда после несложного преобразования находим функцию

$F(x_B, N)$, связывающую x_B и N в неявном виде

$$F(x_B, N) = K_{1L}^* (LN - x_B)^L - (L-1)^{L-1} x_B - (L-1)^{L-1} N = 0. \quad (9)$$

При дифференцировании $F(x_B, N)$ по x_B и N получим

$$F'_{x_B} = - [K_{1L}^* L (LN - x_B)^{L-1} + (L-1)^{L-1}],$$

$$F'_N = K_{1L}^* L^2 (LN - x_B)^{L-1} + (L-1)^{L-1},$$

$$F''_{x_B x_B} = K_{1L}^* L^2 (L-1) (LN - x_B)^{L-2},$$

$$F''_{NN} = K_{1L}^* L^3 (L-1) (LN - x_B)^{L-2},$$

$$F''_{x_B N} = -K_{1L}^* L^2 (L-1) (LN - x_B)^{L-2}$$

и

$$\frac{d^2 Y}{dx_B^2} = K_{AB}^* \frac{d^2 N}{dx_B^2} = -K_{AB}^* K_{1L}^* (L-1)^{2L} (LN - x_B)^{L-2} (F'_N)^{-3}. \quad (10)$$

Учитывая, что $LN - x_B > 0$, нетрудно убедиться, что $F'_N > 0$ и $\frac{d^2 Y}{dx_B^2} < 0$.

2. Печочечная самоассоциация при постоянстве константы равновесия для присоединения мономера (схема Мекке-Кемптера [II])

2.1. Самоассоциаты не взаимодействуют с распределяемым

веществом ($K_{AB}^* > 0$; если $L > 1$, то $K_{AB_L}^* = 0$). В этом случае единственным экстрагирующим агрегатом является мономер V_1 и

$$Y = K_{AB}^* x_{V_1}. \quad (11)$$

С другой стороны, если $K_{12}^* = K_{23}^* = \dots = K_{(L-1)L}^* = \dots$ и $p = \infty$, то

$$x_B = \sum_{L=1}^{\infty} L (K_{12}^*)^{L-1} x_{B_1}^L = \frac{x_{B_1}}{(1 - K_{12}^* x_{B_1})^2}, \quad (12)$$

откуда получим функцию

$$F(x_B, x_{B_1}) = x_B - (2K_{12}^* x_B + 1) x_{B_1} + (K_{12}^*)^2 x_B x_{B_1}^2 = 0. \quad (13)$$

При дифференцировании уравнения (12) легко получить

$$F'_{x_B} = (1 - K_{12}^* x_{B_1})^2, \quad F'_{x_{B_1}} = 2K_{12}^* (K_{12}^* x_{B_1} - 1) x_B - 1,$$

$$F''_{x_B x_B} = 0, \quad F''_{x_{B_1} x_{B_1}} = 2(K_{12}^*)^2 x_B, \quad F''_{x_B x_{B_1}} = 2K_{12}^* (K_{12}^* x_{B_1} - 1)$$

и

$$\frac{d^2 Y}{dx_B^2} = K_{AB}^* \frac{d^2 x_{B_1}}{dx_B^2} = -2K_{AB}^* K_{12}^* (1 - K_{12}^* x_{B_1}) \frac{3K_{12}^* (K_{12}^* x_{B_1} - 1) x_B - 2}{[2K_{12}^* (K_{12}^* x_{B_1} - 1) x_B - 1]^3}. \quad (I4)$$

Так как $K_{12}^* x_{B_1} - 1 < 0$, нетрудно убедиться, что $\frac{d^2 Y}{dx_B^2} < 0$.

2.2. Все самоассоциаты взаимодействуют с распределяемым веществом. Предполагая, что $K_{AB}^* = K_{AB_2}^* = \dots = K_{AB_L}^* = \dots > 0$, можем написать

$$Y = K_{AB}^* (x_{B_1} + x_{B_2} + \dots + x_{B_L} + \dots) = K_{AB}^* \sum_{L=1}^{\infty} x_{B_L} = K_{AB}^* N. \quad (I5)$$

Поскольку

$$N = \sum_{L=1}^{\infty} (K_{12}^*)^{L-1} x_{B_1}^L = \frac{x_{B_1}}{1 - K_{12}^* x_{B_1}}, \quad (I6)$$

то путем комбинирования уравнений (I2) и (I6) находим

$$K_{12}^* = \frac{x_B - N}{N^2},$$

откуда получим

$$F(x_B, N) = N(K_{12}^* N + 1) - x_B = 0. \quad (I7)$$

При дифференцировании этой неявной функции по x_B и N легко найти, что

$$\frac{d^2 N}{dx_B^2} = -\frac{2K_{12}^*}{(2K_{12}^* N + 1)^3} < 0 \quad (I8)$$

и

$$\frac{d^2 Y}{dx_B^2} = K_{AB}^* \frac{d^2 N}{dx_B^2} < 0.$$

3. Цепочечная самоассоциация при непостоянстве константы равновесия для реакции присоединения мономера (схема Лассетра [I2])

Предполагая, что все самоассоциаты взаимодействуют с распределяемым веществом и константы взаимодействия равны ($K_{AB}^* = K_{AB_2}^* = \dots = K_{AB_L}^* = \dots > 0$), аналогично случаю 2.2. находим

$$Y = K_{AB}^* (x_{B_1} + x_{B_2} + \dots + x_{B_L} + \dots) = K_{AB}^* \sum_{L=1}^{\infty} x_{B_L} = K_{AB}^* N. \quad (I9)$$

Используя для описания зависимости между x_B и N линейное уравнение с двумя эмпирическими константами (α и β) вида

$$x_B/N = 1 + \alpha x_B + \beta N, \quad (20)$$

предложенное в [12], получим путем несложного преобразования

$$x_B = \frac{N(1 + \beta N)}{1 - \alpha N}. \quad (21)$$

Из уравнения (21) находим

$$\frac{dx_B}{dN} = \frac{1 + \beta N}{1 - \alpha N} + N \frac{\alpha + \beta}{(1 - \alpha N)^2}$$

и

$$\frac{d^2 x_B}{dN^2} = \frac{2(\alpha + \beta)}{(1 - \alpha N)^3}. \quad (22)$$

Нетрудно убедиться, что $\frac{d^2 Y}{d x_B^2} = K_{AB}^* \frac{d^2 N}{d x_B^2} < 0$, если

$\frac{d^2 x_B}{dN^2} > 0$. Поскольку $\alpha + \beta \equiv K_{12}^* > 0$, то это действительно, если $1 - \alpha N > 0$.

При $\alpha \leq 0$ правильность последнего условия очевидна. Если же $\alpha > 0$, то возможны следующие два случая:

а) $\alpha > 0$, $\beta \geq 0$:

В этом случае из уравнения (21) легко найти

$$1 - \alpha N = N x_B^{-1} (1 + \beta N) > 0.$$

б) $\alpha > 0$, $\beta < 0$:

Решая уравнение (21) относительно N , получим

$$\alpha N = -\frac{\alpha}{\beta} \left[(1 + \alpha x_B) - \sqrt{(1 + \alpha x_B)^2 + \beta x_B} \right], \quad (23)$$

анализ которого показывает, что при любых значениях α и β справедливо неравенство $\alpha N < 1$, если только $\alpha/\beta > 0$ и

$\alpha + \beta > 0$. Действительно, если $\alpha \gg |\beta|$, то $\alpha N \approx \frac{\alpha x_B}{2(1 + \alpha x_B)} < \frac{1}{2}$.

Если же $\alpha \approx |\beta|$, то $-\alpha/\beta \approx 1$, но $(1 + \alpha x_B) - \sqrt{(1 + \alpha x_B)^2 + \beta x_B} < \frac{1}{2}$ и $\alpha N < \frac{1}{2}$.

Таким образом, при всех предполагаемых схемах самоассоциации полимеризующегося компонента **B** количество активных

Групп в смешанном экстрагенте нелинейно зависит от состава. Так как в любом случае соблюдается неравенство $\frac{d^2Y}{dx_B^2} < 0$, обычно следует ожидать положительного отклонения \bar{P}_A от аддитивности. Нетрудно убедиться, что если $K_{A,C} \gg K_{A,B}$ (или $K_{A,D} \gg K_{A,C}$), кривая \bar{P}_A может проходить через максимум, не связанный с каким-либо определенным стехиометрическим составом экстрагента. Если же $K_{A,C} \ll K_{A,B}$, разумеется, в принципе возможно также отрицательное отклонение \bar{P}_A от аддитивности, но такие случаи, по-видимому, очень редки и практически не имеют места.

Л и т е р а т у р а

1. К о р е н м а н Я.И. Распределение фенола между водой и некоторыми органическими растворителями. - Ж. прикл. химии, 1970, 43, № 5, с. 1100-1107.

2. К о р е н м а н Я.И. Экстракция п-этилфенола смешанными растворителями. - Ж. прикл. химии, 1971, 44, № 6, с. 1422-1424.

3. К о р е н м а н Я.И. Образование смешанных сольватов при экстракции фенола. - Труды по химии и хим. технол. (Горький), 1969, вып. 2, (23), с. 73-77.

4. К о р е н м а н Я.И. Образование молекулярных комплексов при экстракции п-этилфенола смешанными растворителями. - Труды по химии и хим. технол. (Горький), 1971, вып. I, с. 60-65.

5. Т у р с к и й Ю.И., Ф и л л и п о в И.В. Очистка промышленных сточных вод. Л. "Химия", 1967, 331 с.

6. М а р к Ю.Х., М э л д е р Л.И., Т а м в е л и у с Х.Я. Исследование экстрагирующей способности смешанных спиртосодержащих растворителей. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", серия А, 1970, № 285, с. III-122.

7. Т а м в е л и у с Х.Я., М э л д е р Л.И. Исследование экстрагирующей способности смешанных спиртосодержащих растворителей. Сообщение II и III. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", серия А, 1970, № 299, с. 93-113.

8. К о м а р о в Е.В., К о м а р о в В.Н.. Экстракционные системы с ассоциированными реагентами. - Успехи химии, 1974, 43, №4, с. 632-654.

9. М э л д е р Л., Т а м в е л и у с Х. Использование теории регулярных растворов для описания распределения фенолов и ароматических аминов между фазами воды и органического растворителя. - Изв. АН ЭССР. Химия. Геология, 1972, 21, №3, с. 204-212.

10. М э л д е р Л., Т а м в е л и у с Х. Некоторые закономерности распределения органических веществ между фазами воды и органических растворителей. - Ж. физ. химии, 1972, 46, № 7, с. 1884; депон. в ВИНТИ № 4390-72 от 25 мая 1972г.

11. К е м п т е р Н., М е с к е R. Spektroskopische Bestimmung von Assoziationsgleichgewichten. Z. phys. Chem., 1940, 46 B, Heft 4, 229-241.

12. L a s s e t r e E.N. Interpretation of freezing-point-lowering data in terms of polymerization. J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, N°7, 1383-1387.

L. Mölder, H. Tamvelius, J. Arro

About the Synergistic Effect by Extraction of Phenols with Mixed Solvents Containing Self-Associated Component

S u m m a r y

The authors have made an attempt to predict the synergistic extraction effect in systems with the mixed solvent containing self-associated component B. It was demonstrated that the synergistic extraction effect can be explained theoretically in following cases: 1) only one kind of polymer B_L (cyclic or linear) is formed; 2) continuous association occurs resulting in polymers of all orders (B_2, B_3, \dots, B_L , cyclic or linear) which are formed with equal ease (Mecke-Kempton scheme); 3) linear polymers are formed by continuous association but the association constants for joining a monomer to chain molecules of different size are not equal (Lassetre scheme).

УДК 541.123.6:547.56

Х.Я. Тамвелиус, Я.В. Арро,
А.Х. Вийкна, Л.И. Мэлдер

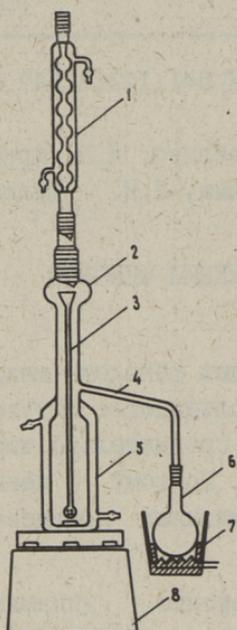
НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ ФЕНОЛОВ В ПРОТОЧНОМ ЭКСТРАКТОРЕ

Коэффициенты распределения двухатомных фенолов между органическими растворителями и водой в большинстве случаев определяются в статических условиях, при сравнительно низких концентрациях экстрагируемых веществ. Поэтому непосредственный перенос их к условиям промышленных процессов связан с большими ошибками.

Целью настоящей работы является выяснение динамики экстракции некоторых двухатомных фенолов резорцинового ряда в проточном экстракторе полунепрерывного действия. Для определения взаимного влияния экстрагируемых веществ при одновременном их присутствии использовались двойные и тройные смеси резорцина (Р) и его алкилпроизводных — 5-метилрезорцина (5-МР), 5-этилрезорцина (5-ЭР), 2,5-диметилрезорцина (2,5-ДМР) и 4,5-диметилрезорцина (4,5-ДМР).

Методика опытов. Опыты экстракции фенолов из их смесей проводились в экстракторе полунепрерывного действия, принцип работы которого выясняется из фигуры 1. В начале опыта в экстрактор заливалось определенное количество водного раствора фенолов (концентрация 60–110 г/л). Для лучшего диспергирования экстрагента экстрактор был снабжен магнитной мешалкой. Постоянная температура экстракции (+1 градус) поддерживалась путем прокачивания воды из ультратермостата через рубашку (5). Скорость циркуляции растворителя регулировалась автотрансформатором путем изменения напряжения, подаваемого на нагреватель колбы (7). Хотя данная конструкция экстрактора не позволяет измерять абсолютную скорость циркуляции растворителя, путем поддержива-

ния постоянного режима нагревания и перемешивания удалось достичь удовлетворительной воспроизводимости результатов.



Фиг. 1.
Схема экстрактора:
1 - холодильник,
2 - экстрактор,
3 - трубка,
4 - переливная трубка,
5 - водяная рубашка,
6 - колба,
7 - нагреватель,
8 - магнитная мешалка.

По ходу экстракции через определенные промежутки времени растворитель из экстрактов отгоняли, экстракты высушивали на водяной бане под вакуумом (остаточное давление 10 - 15 мм рт.ст.) и анализировали методом газожидкостной хроматографии по методике, описанной в [1].

Анализ проводился на хроматографе "Хром-3" с пламенно-ионизационным детектором. Применялись колонки 0,4x300 см, заполненные 15 % апиезона - М на хроматоне N-AW-HMDS (0,20-0,25 мм). Температура колонки 150 °С, испарителя 295 °С. Газ-носитель - азот, скорость 45 мл/мин.

Для проверки общего баланса экстрагируемых веществ их последнюю порцию извлекали диизопропиловым эфиром и анализировали аналогично другим экстрактам. После последней обработки водная фаза была практически свободна от фенолов. Расхождения в балансе фенолов были ниже 2-3 %.

Динамика экстракции. При пропускании диспергированного экстрагента через водный раствор фенолов, количество экстрагируемого соединения, переходящего из воды в экстракт, выражается

$$dV_{ор2} \cdot x_{ор2} = -V_b dx_b, \quad (I)$$

где $dV_{ор2}$ - объем растворителя, прошедшего через водную фазу за время dt ,

$x_{ор2}$ и x_b - концентрации фенола, соответственно, в капле экстрагента и в воде,

V_b - объем водной фазы.

Если предположить, что после прохода капли растворителя через водный раствор достигается полное равновесие, то связь между концентрациями фенола в обеих фазах определяется уравнением Нернста-Шилова

$$K = \frac{x_{0p2}^n}{x_b}, \quad (2)$$

где K - коэффициент распределения,
 n - показатель степени, характеризующий молекулярное состояние экстрагируемого вещества в органической фазе.

Учитывая, что $dV_{0p2} = V_0 d\tau$ (V_0 - объемная скорость растворителя), и обозначив

$$-\frac{V_0}{V_b} \cdot K \frac{1}{n} = a, \quad (3)$$

из уравнений (1) и (2) получим

$$a d\tau = x_b^{-\frac{1}{n}} dx_b. \quad (4)$$

При интегрировании уравнения (4), если $n \neq 1$, получается

$$\frac{x_b^m}{m} = a\tau + C, \quad (5)$$

где $m = 1 - \frac{1}{n}$, а $C = (x_b)_0$ - начальная концентрация экстрагируемого соединения.

Если $n = 1$, то

$$\ln x_b = a\tau + C'. \quad (6)$$

Следовательно, динамика экстракции в экстракторе проточного типа должна описываться уравнением, которое формально совпадает с кинетическим уравнением реакции первого порядка. Константа интегрирования C' в таком случае равна $\ln(x_b)_0$.

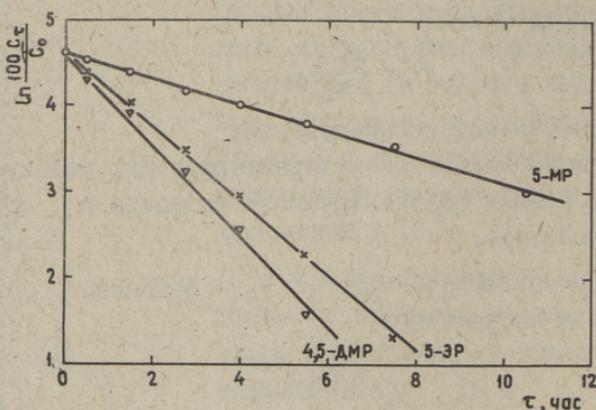
Результаты опытов. Обработка экспериментальных данных показала, что во всех случаях динамика экстракции отдельных фенолов из их смесей действительно хорошо поддается описанию уравнением типа (6), которое было использовано в виде

$$\ln\left(\frac{100 c_\tau}{c_0}\right) = b + a\tau, \quad (7)$$

где c_0 и c_τ - концентрации экстрагируемого соединения в водной фазе (моль/л), соответственно, в на-

чала опыта опыта и через время τ (час), а
 $b = \ln 100$.

Типичный вид зависимости $\ln \frac{100-c}{c}$ от τ изображен на фиг.2.



Фиг. 2 .

Зависимость количества неизвлеченной части алкилрезорцинов от времени экстракции бензолом при 60°C .

Некоторые коэффициенты уравнения (7) и их стандартные ошибки, полученные из экспериментальных данных, приводятся в таблице I. Ввиду неизбежных экспериментальных неточностей коэффициент b в уравнении (7), полученный методом наименьших квадратов, несколько отличается от $\ln 100$. Такие отклонения (в наших опытах обычно менее 0,03), однако, не влияют на общие закономерности экстракции. Поэтому можно считать доказанным, что отдельные компоненты смеси двухатомных фенолов при совместном их экстрагировании ведут себя независимо друг от друга и динамика извлечения любого компонента из воды хорошо описывается уравнением (7). Но так как уравнение (7) действительно лишь при условии $n=1$, то из (3) следует, что для любого (i -го) компонента смеси

$$a_i = -\frac{V_0}{V_b} K_i \quad (8)$$

Это значит, что при совместной экстракции двух соединений (i и j)

$$\frac{a_i}{a_j} = \frac{K_i}{K_j} \quad (9)$$

то есть, избирательность экстрагента по отношению к соединению i характеризуется соотношением a_i/a_j .

Характеристика динамики экстракции алкилрезорцинов в проточном экстракторе

Экстрагент	Температура, °C	Экстрагируемые фенолы	Число эксл. точек	Константы ур. (7)		Стандарт. ошибки		Коэфф. корреляции
				b	d	s _b	s _d	
Бензол	20	5-МР (76,8 %)	9	4,6261	-0,0371	0,0068	0,0006	0,9989
-----	-----	2,5-ДМР (23,2 %)	7	4,7223	-0,2540	0,0434	0,0070	0,9981
Бензол	40	5-МР (74,3 %)	9	4,6498	-0,0541	0,0168	0,0017	0,9962
-----	-----	2,5-ДМР (25,7 %)	6	4,6323	-0,2654	0,0241	0,0072	0,9985
Бензол	60	5-МР (77,0 %)	7	4,5345	-0,0739	0,0057	0,0014	0,9990
-----	-----	2,5-ДМР (23,0 %)	6	4,4785	-0,4735	0,0599	0,0215	0,9958
-----	-----	5-МР (67,3 %)	9	4,6036	-0,0100	0,0019	0,0001	0,9991
Бензол (48 об.%) + циклогексан	20	2,5-ДМР (32,7 %)	8	4,6402	-0,1081	0,0151	0,0016	0,9993
-----	-----	5-МР (77,0 %)	9	4,6210	-0,0479	0,0037	0,0005	0,9995
Диизопропиловый эфир (20 об.%) + гексан	60	2,5-ДМР (23,0 %)	7	4,6921	-0,2116	0,0284	0,0069	0,9973
-----	-----	Р (66,9 %)	9	4,6031	-0,0166	0,0038	0,0003	0,9987
Диизопропиловый эфир (20 об.%) + гексан	20	5-МР (33,1 %)	9	4,6077	-0,0305	0,0075	0,0006	0,9985
-----	-----	Р (66,7 %)	10	4,5845	-0,1460	0,0058	0,0016	0,9992
Диизопропиловый эфир (50 об.%) + гексан	20	5-МР (33,3 %)	10	4,6232	-0,3435	0,0162	0,0045	0,9994

Из данных таблицы I следует, что как абсолютные значения d , так и соотношение d_i/d_j для отдельных пар алкилрезорцинов прежде всего зависят от характера экстрагента. Как правило, при экстракции углеводородными растворителями с повышением температуры наблюдается значительное увеличение значений d , но соотношение d_i/d_j изменяется сравнительно мало.

Все использованные экстрагенты извлекают из воды преимущественно алкилрезорцины, имеющие в боковых цепях больше углеродных атомов ($d_p < d_{mp} < d_{dmp} \approx d_{эp}$). Очевидно, некоторое значение имеет также замещение в орто-положении относительно одной или двух OH-групп ($d_{2,5-dmp} > d_{4,5-dmp} \geq d_{5-эp}$).

Легко убедиться, что уравнение (9) позволяет по известному значению коэффициента распределения для одного соединения оценить коэффициенты распределения других соединений, исходя из результатов динамики их совместной экстракции. Это подтверждается также сопоставлением данных, полученных авторами в статических условиях и в реакторе проточного действия.

Выводы

1. В проточном экстракторе полунепрерывного действия при 20–60 °C изучена экстракция некоторых алкилрезорцинов из воды однокомпонентными и смешанными растворителями.

2. Найдено, что при экстракции смеси фенолов (начальная концентрация 0,40 – 0,95 моль/л) динамика извлечения отдельных фенолов описывается уравнением, формально совпадающим с кинетическим уравнением реакции первого порядка.

3. Показано, что из воды экстрагируются предпочтительно алкилрезорцины, имеющие в боковых цепях больше углеродных атомов, а также о-замещенные соединения.

х

х

х

Авторы благодарны А.Я. Рятсецу за предоставление 2,5- и 4,5-диметилрезорцинов и 5-этилрезорцина.

Л и т е р а т у р а

Г. Лилле Ю.Э., Кундель Х.А., Малько Л.Н. К анализу смесей алкилрезорцинов методом газовой хроматографии. Добыча и переработка горючих сланцев. - Труды НИИ сланцев. Вып. 18, Л., "Недра", 1969, с. 119-126.

H. Tamvelius, J. Arro, A. Viikna,
L. Mölder

Extraction of Phenols in Semicontinuous Liquid-Liquid Extractor

S u m m a r y

The extraction of resorcinol, 5-methylresorcinol, 5-ethylresorcinol, 2,5- and 4,5-dimethylresorcinols from their binary and ternary mixtures in water was investigated at 20-60°C. The extraction with single and mixed solvents was carried out in a semicontinuous extractor equipped with the magnetic stirrer. An equation (similar to the kinetic equation for first order reactions) was derived describing the dynamics of extraction of each component. It was found that the phenols with more carbon atoms in the side chains and the ortho substituted compounds were extracted preferably.

УДК 536.655:547.56

Я.В.Арро, Л.И.Мэддер, Х.Я.Тамвелиус

ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ ФЕНОЛОВ

В практике нередко требуется знать теплоты испарения ($\Delta H^{исп}$) различных соединений, в том числе и фенолов. Нограммы для определения $\Delta H^{исп}$ фенолов, приведенные в [1], однако, недостаточно дифференцированы по отдельным соединениям, вследствие чего полученные по ним теплоты испарения относительно неточны. Таким же недостатком обладают данные, опубликованные в [2,3]. Имеющиеся же в литературе отдельные экспериментальные значения $\Delta H^{исп}$ получены различными методами и, как правило, плохо согласуются между собой.

В настоящей работе сделана попытка расчета теплот испарения для ряда одно- и двухатомных фенолов из температурной зависимости давления насыщенных паров (p) по единой методике. Для этого экспериментальные данные о давлении насыщенных паров в области p от 10 до 760 мм рт.ст. [1,3-5] выражали в функциональной форме с помощью известной модификации уравнения Антуана [6]

$$\ln p = A - \frac{B}{T - C} \quad (I)$$

Коэффициенты A и B уравнения (I) рассчитывали на ЭВМ путем минимизации остаточной дисперсии $\ln p$, определив предварительно C^* из зависимости

$$C = -18 + 0,19 T_{кип}.$$

* В принципе на ЭВМ можно одновременно определить все коэффициенты уравнения (I). Но так как в области измеренных значений p зависимость $\ln p$ от $1/T$ имеет незначительную кривизну, то получаемые значения C очень чувствительны к случайным ошибкам определения p , и такой расчет лишен практической ценности.

При данной температуре T теплота испарения (ΔH_T^{ucn}) определялась путем дифференцирования уравнения (I) на ЭВМ во всем температурном интервале исходных данных:

$$\Delta H_T^{ucn} = -R \frac{d(\ln p)}{d(\frac{1}{T})} \quad (2)$$

Пересчет полученных данных к температуре кипения ($T_{куп}$) проводился с помощью корреляции Ватсона [7]

$$\Delta H_{T_{куп}}^{ucn} = -R \frac{d(\ln p)}{d(\frac{1}{T})} \left[\left(1 - \frac{T_{куп}}{T_{кр}}\right) / \left(1 - \frac{T}{T_{кр}}\right) \right]^{0,38} \quad (3)$$

В случае отсутствия в литературе надежных данных о критических температурах ($T_{кр}$), они рассчитывались методом Лидерсена [8].

Результаты расчета $\Delta H_{T_{куп}}^{ucn}$ показали, что полученные значения в некоторой степени зависят от температуры, при которой определена производная $\frac{d(\ln p)}{d(\frac{1}{T})}$. Как правило, в начальной и конечной частях температурного интервала наблюдалось повышение расчетных значений $\Delta H_{T_{куп}}^{ucn}$, в средней части — пологий минимум. По мнению авторов, это явление объясняется в первую очередь небольшим, но систематическим отклонением расчетной зависимости $\ln p = f(\frac{1}{T})$ от истинной. На производной это отклонение особенно заметно проявляется в начале и в конце температурного интервала. В средней же части расчетной кривой $\ln p$ ее производная должна наиболее точно соответствовать истинной, и полученные значения $\Delta H_{T_{куп}}^{ucn}$ являются наиболее достоверными.

Исходя из этого, в таблице I представлены значения $\Delta H_{T_{куп}}^{ucn}$, рассчитанные по $\frac{d(\ln p)}{d(\frac{1}{T})}$ в области указанного минимума, что соответствует температуре, приблизительно на 100 градусов ниже $T_{куп}$. Полученные теплоты испарения фенолов несколько превышают имеющиеся в литературе значения

$\Delta H_{T_{куп}}^{ucn}$ (табл. 2). Однако следует отметить, что опубликованные данные зачастую значительно расходятся (в пределах 10 — 15 %). Исходя из энтропии испарения (см. табл. I) видно, что рассчитанные в данной работе теплоты испарения отдельных фенолов находятся между собой в хорошем согласии.

Т а б л и ц а I

Критические температуры, коэффициенты уравнения Антуана, молярные теплоты и энтропии испарения фенолов

Фенолы	$T_{кр},$ К	Коэффициенты ур. (I)			$\Delta H_{T_{куп}}^{исп},$ ккал моль	$\Delta S_{T_{куп}}^{исп},$ э.е.
		A	B	C		
I	2	3	4	5	6	7
Фенол	694,3	17,75	4285	68,49	11,41	25,08
о-Крезол	697,6	17,30	4195	70,16	11,15	24,02
м-Крезол	705,8	17,26	4286	72,34	11,37	23,92
п-Крезол	704,6	17,69	4451	72,27	11,81	24,86
2-Этилфенол	703,0	17,24	4293	73,29	11,35	23,61
3-Этилфенол	716,5	18,01	4705	75,14	12,46	25,59
4-Этилфенол	716,5	17,90	4690	75,52	12,42	25,24
2,3-Ксиленол	722,9	17,25	4422	75,33	11,75	23,93
2,4-Ксиленол	707,6	17,35	4374	73,90	11,57	23,87
2,5-Ксиленол	723,1	17,70	4503	73,98	12,00	24,69
2,6-Ксиленол	701,0	17,02	4270	74,19	11,25	23,20
3,4-Ксиленол	729,9	18,21	4875	76,68	12,95	26,00
3,5-Ксиленол	715,6	17,83	4676	75,52	12,37	25,11
2-Пропилфенол	705,3	17,73	4655	75,73	12,24	24,81
3-Пропилфенол	716,7	18,26	4925	77,23	12,97	25,99
4-Пропилфенол	723,6	18,02	4846	78,10	12,78	25,27
2-Изопропилфенол	702,0	17,58	4524	74,66	11,91	24,46
3-Изопропилфенол	722,2	17,14	4464	77,23	11,79	23,52
4-Изопропилфенол	722,5	17,60	4463	77,27	12,32	24,57
2-Бутилфенол	713,0	16,80	4372	78,65	11,44	22,43
3-Бутилфенол	732,0	17,48	4778	81,03	12,54	24,02
4-Бутилфенол	731,0	17,96	4975	81,03	13,06	25,07

Продолжение табл. I

I	2	3	4	5	6	7
4-Изобутилфенол	721,4	17,72	4780	78,94	12,56	24,63
2-втор-Бутилфенол	709,0	16,72	4286	77,23	11,24	22,44
4-втор-Бутилфенол	734,5	17,13	4576	79,91	12,08	23,26
2-трет-Бутилфенол	706,7	17,12	4389	75,71	11,55	23,38
3-трет-Бутилфенол	734,5	17,62	4765	79,55	12,59	24,52
4-трет-Бутилфенол	732,5	17,43	4673	79,32	12,34	24,10
Тимол	698,3	17,07	4474	78,12	11,61	22,91
4-Амилфенол	728,0	17,36	4786	82,36	12,47	23,62
1-Нафтол	810,3	16,55	4665	87,94	12,50	22,42
2-Нафтол	788,7	16,61	4729	89,35	12,49	22,11
2-Фторфенол	634,0	17,28	3839	62,69	10,07	23,71
2-Хлорфенол	670,2	15,89	3527	67,14	9,32	20,34
3-Хлорфенол	729,0	16,28	3987	74,57	10,64	21,85
4-Хлорфенол	733,5	16,89	4291	75,37	11,45	23,30
2-Бромфенол	707,4	16,83	4034	70,94	10,75	23,00
2,4-Дихлорфенол	709,5	17,59	4480	73,81	11,87	24,58
2-Нитрофенол	700,8	16,94	4257	74,78	11,20	22,94
Гваякол	696,8	17,63	4468	72,86	11,79	24,67
Пирокатехин	765,0	17,18	4632	80,55	12,39	23,89
Резорцин	810,0	19,20	5826	86,44	15,67	28,51
Гидрохинон	824,0	18,35	5524	88,29	14,88	26,60
4-Метилпирокатехин	757,0	18,08	5098	81,69	13,54	25,79
4-Гексилрезорцин	806,0	17,58	5583	97,37	14,45	23,81

Т а б л и ц а 2

Сравнение расчетных значений $\Delta H_{T_{\text{кип}}}^{\text{исп}}$ (ккал/моль)
с литературными данными

Соединение	$\Delta H_{T_{\text{кип}}}^{\text{исп}}$ расчетный	$\Delta H_{T_{\text{кип}}}^{\text{исп}}$ по данным литературы *
Фенол	11,41	9,92 [3]; 10,33 , 10,89 [5]; 11,52 [12]; 10,76 [13]; 10,95 [15]; 10,92 [16]
о-Крезол	11,15	10,23 [3]; 10,73 [14]; 10,72 [15]; 10,801 [16]
м-Крезол	11,37	10,29 [3]; 10,87 [9]; 10,88 [10]; 10,88 [11]; 11,07 [14]; 11,32 [15]; 11,329 [16]
п-Крезол	11,81	10,30 [3]; 11,25 [13]; 11,13 [14]; 11,34 [15]; 11,365 [16]
2,3-Ксиленол	11,75	10,74 [3]; 11,33 [15]; 11,31 [16]
2,4-Ксиленол	11,57	9,60 [3]; 11,54 [14]; 11,268 [16]
3,4-Ксиленол	12,95	11,65 [3]; 10,90 [14]; 12,33 [15]; 11,871 [16]
3,5-Ксиленол	12,37	11,29 [3]; 10,85 [14]; 11,785 [16]
Тимол	11,61	11,52 [3]; 12,00, 11,49, 11,94, 12,72 [5]

* Экстраполяция $\Delta H_T^{\text{исп}}$ к температуре кипения проводилась корреляцией Ватсона [7].

Выводы

1. По литературным данным о давлении насыщенных паров рассчитаны константы уравнения Антуана для 45 фенолов.

2. На основе полученных данных для этих соединений по единой методике рассчитаны теплоты испарения, хорошо согласующиеся между собой.

Литература

I. P a r d e e W.A., W e i n r i c h W. Physical properties of alkylated phenols. Ind. Eng. Chem., 1944, 36, № 7, 595-603.

2. S t a g e H., M ü l l e r E., F a l d i x P. Die destillative Trennbarkeit der Phenole unter besonderer Berücksichtigung der Stein- und Braunkohlenphenole. Erdöl und Kohle, 1953, 6, №7, 375-380.

3. Д и р и х с А., К у б и ч к а Р. Фенолы и основания из углей. М., Гостоптехиздат, 1958, 468 с.

4. S t u l l D.R. Vapor pressure of pure substances. Organic compounds. Ind. Eng. Chem., 1947, 39, №4, 517-540.

5. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Berlin, Verlag von J. Springer.

6. T h o m s o n G.W. The Antoine equation for vapor-pressure data. Chem. Rev., 1946, 38, №1, 1-39.

7. G a m b i l l W.R. Determine heat of vaporization. Chem. Eng., 1957, 64, №12, 261-266.

8. G a m b i l l W.R. Predict critical temperature. Chem. Eng., 1959, 66, №12, 181-184.

9. Lange's Handbook of Chemistry. Revised tenth edition. New York, 1967.

10. П е р р и Дж. Справочник инженера-химика. Т. I. Л., "Химия", 1969, 639 с.

II. International Critical Tables. Vol. 5. New York, McGraw-Hill Book Company, 1929, 470 pp.

12. Ф и а л к о в Ю.Я., Ж и т о м и р с к и й А.Н.,
Т а р а с е н к о Ю.А. Физическая химия неводных растворов.
Л., "ХИМИЯ", 1973, 375 с.

13. Р и д Р., Ш е р в у д Т. Свойства газов и жидко-
стей. Л., "ХИМИЯ", 1971, 702 с.

14. G l a s e r F., R ü l a n d H. Untersuchungen
über Dampfdruckkurven und kritische Daten einiger technisch
wichtiger organischer Substanzen. Chemie - Ingenieur - Tech-
nik, 1957, 29, N° 12, 772-775.

15. B o n d i A. Physical Properties of Molecular
Crystals, Liquids and Glasses. New York, John Wiley and Sons
1968, 502 pp.

16. Х а р л а м п о в и ч Г.Д., Ч у р к и н Ю.В. Фе-
нолы. М., "ХИМИЯ", 1974, 376 с.

J. Arro, L. Mölder, H. Tamvelius

Heats of Vaporization of Phenols

S u m m a r y

The Antoine equation was derived for 45 phenols from the vapor pressure data by the method of the least squares. The heats of vaporization of these phenols were calculated and tabulated. The results were compared with available data.

УДК 542.943

М.Д.Миккал, Х.Т.Раудсепп,
М.Б.Гринчак, К.О.Тынсуаду

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сообщение ХУШ

Исследование каталитического окисления ненасыщенных
углеводородов над двуокисью ванадия

Исследования газофазного каталитического окисления предельных углеводородов (C_3 - C_6) кислородом воздуха на ванадиевых катализаторах показали, что основным продуктом неполного окисления является уксусная кислота [1-5]. В наших предыдущих работах исследовано окисление некоторых непредельных углеводородов (C_3 - C_5) над двуокисью ванадия [6-8]. Целью настоящей работы было исследование газофазного окисления непредельных углеводородов (C_6 и C_7), являющихся компонентами многих технических смесей углеводородов. Например, при изучении возможностей получения уксусной кислоты газофазным окислением газового бензина нами было исследовано окисление таких фракций газового бензина (60° - 170°), в которых содержание непредельных углеводородов доходило до 40 %.

Многими авторами подробно исследовано окисление циклогексана в жидкой фазе [9-12]. При этом основными продуктами неполного окисления являются кетоны и эпокисоединения. При некаталитическом окислении циклогексана при 500° образуется сложная смесь, содержащая 1,4-циклогексадиен, 3-этилциклогексен и ненасыщенные кетоны [13]. Однако в литературе отсутствуют данные о каталитическом окислении непредельных углеводородов (C_6 - C_7) на окиснованадиевых катализаторах.

Аппаратура и методика опытов. Модельными углеводородами были выбраны циклогексен, 1-гексен и 2-метил-2-гексен, которые были синтезированы исходя из соответствующих спиртов методом каталитической дегидратации на окиси алюминия. Для предотвращения изомеризации к исходному спирту добавляли 8 % пиперидина. Полученные алкены фракционировали, собирая следующие фракции: циклогексен 82–84 °С, 1-гексен 63–65 °С, который по данным газохроматографического анализа содержит около 85 % основного вещества и 2-метил-2-гексен 87–90°, содержащий 75 % основного вещества.

Схема установки и методика исследования описаны в нашей прежней работе [4]. Равномерная дозировка ненасыщенного углеводорода достигалась барботированием воздуха с постоянной скоростью через определенное количество углеводорода, которое находилось в термостате. Температура термостата была выбрана в соответствии с давлением насыщенного пара данного углеводорода так, чтобы при этом образовалась исходная газовая смесь с нужной концентрацией. В основном опыты проведены с исходной смесью, содержащей 10 % ненасыщенного углеводорода в воздухе. Точное количество ненасыщенного углеводорода определяли взвешиванием.

Общее количество кислот определялось титрованием. В выходящих газах определялось содержание CO_2 , CO и O_2 . Образовавшиеся при окислении ненасыщенного углеводорода кислоты анализировали следующим образом: перегонкой конденсата с водяным паром разделяли моно- и дикарбоновые кислоты. Конденсат подщелачивали, упаривали, подкисляли насыщенным раствором кислого сернокислого калия, экстрагировали эфиром и сушили сульфатом магния. Полученную вытяжку анализировали на газожидкостном хроматографе ЛХМ-8М. Компоненты разделялись на колонке длиной 3 м. В качестве стационарной фазы использовалась высоковакуумная смазка (10 %) с примесью H_3PO_4 (3 %) на поролите, температура колонки 120 °С. Содержание карбонильных соединений определяли из конденсата на вышеуказанной колонке при температуре 60 °С.

Все опыты проведены на катализаторе из сплавленной двуокиси ванадия ($d = 2-3$ мм). Катализатор формировали в течение 12 часов при температуре 240–250 °С и времени контакта 20 сек газом, содержащим 10 % ненасыщенного углеводорода.

Обсуждение результатов. Опыты проведены при температурах 180–280 ° при времени контакта 20, 10 и 5 сек. Результаты опытов изложены в таблицах I и 2.

При окислении циклогексена максимальный выход 0,3 молей уксусной кислоты на I моль окисленного циклогексена получили при температуре 210–220 °С, но в этих условиях степень окисления низкая, около 10 %. При температуре 240–260 ° практически расходуется весь кислород и степень окисления циклогексена 15–16 %. В оптимальных условиях, при температуре 240 °С и времени контакта 10 сек, степень окисления циклогексена 14,6 % и выход уксусной кислоты 0,036 моля на I моль исходного циклогексена.

Нужно отметить, что при окислении циклогексена над двуокисью ванадия количество образующихся кислот меньше, чем при окислении соответствующего насыщенного углеводорода – циклогексана. Например, степень окисления циклогексана при 240 °С тоже 14,5 %, но уксусной кислоты образуется 0,067 моля на I моль исходного циклогексана, то есть примерно в два раза больше, чем при окислении циклогексена [14].

Окисление I-гексена происходит также труднее, чем окисление соответствующего насыщенного углеводорода-гексана. При оптимальных условиях окисления, при 240 °С и времени контакта 10 сек, степень окисления 9,8 % и выход кислот 0,044 моля на I моль исходного I-гексена. Точно в таких же условиях при окислении гексана степень окисления составляет 19,6 % и выход уксусной кислоты 0,074 моля на I моль исходного гексана [5]. Из этого можно сделать вывод, что присутствие двойной связи в молекуле углеводорода способствует полному деструктивному окислению углеводорода.

Полученные при окислении 2-метил-2-гексена результаты совпадают с результатами, полученными при окислении I-гексена.

Установлено, что при окислении исследуемых ненасыщенных углеводородов продукты окисления не содержат двухосновных и ненасыщенных кислот. Основным продуктом неполного окисления является уксусная кислота. В небольших количествах (3–5 %) образовалась при окислении муравьиная кислота. Уксусная кислота в качестве единственного продукта неполного окисления циклогексена образуется, по-видимому, за счет

Т а б л и ц а I

Результаты каталитического окисления циклогексена над двуокисью ванадия

Время с начала работы катали- затора, часы	Темпера- тура, °С	Время контак- та, сек	Молярное соотноше- ние цикло- гексен:O ₂	Выход продуктов окисления в молях на моль исходного циклогексена		Степень окисле- ния, %	Выход кислот в молях на I моль окисленного циклогексена
				кислоты	CO ₂		
12	180	20	1:1,68	0,008	0,212	5,8	0,133
15	200	20	1:1,70	0,020	0,232	9,5	0,206
19	210	20	1:1,74	0,029	0,206	9,6	0,310
20	220	20	1:1,75	0,031	0,208	10,0	0,302
23	240	20	1:1,80	0,031	0,205	15,8	0,197
45	240	10	1:1,86	0,036	0,206	14,6	0,242
47	240	5	1:1,88	0,029	0,215	14,8	0,197
28	260	20	1:1,89	0,022	0,206	16,0	0,137
68	260	10	1:1,90	0,036	0,196	15,8	0,228
72	260	5	1:1,92	0,029	0,197	15,3	0,186
32	280	20	1:1,85	0,024	0,199	18,4	0,132
36	280	10	1:1,96	0,033	0,190	17,3	0,188
40	280	5	1:1,90	0,025	0,190	16,3	0,153
96	240	20	1:1,86	0,039	0,201	16,0	0,193

Результаты каталитического окисления 1-гексена и 2-метил-2-гексена над двуокисью ванадия

Углеводород	Время с начала работы катализатора, час	Температура, °С	Время контакта, сек	Молярное соотношение углеводорода - O ₂	Выход продуктов окисления в молях на моль исходного углеводорода		степень окисления, %	Выход кислоты	CO ₂	Выход кислорода	Выход кислоты	CO ₂	Выход кислорода	Выход кислоты на I моль окисленного углеводорода
					кислоты	CO ₂								
1-гексен	14	200	20	1:1,65	0,020	0,058	4,5	0,020	0,168	0,058	0,020	0,168	0,058	0,45
	17	220	20	1:1,65	0,032	0,132	7,7	0,032	0,264	0,132	0,032	0,264	0,132	0,41
	20	240	20	1:1,72	0,033	0,184	10,6	0,033	0,384	0,184	0,033	0,384	0,184	0,31
	32	240	10	1:1,68	0,043	0,160	9,8	0,043	0,342	0,160	0,043	0,342	0,160	0,44
	49	260	20	1:1,74	0,027	0,185	13,8	0,027	0,596	0,185	0,027	0,596	0,185	0,19
	36	260	10	1:1,68	0,030	0,190	12,5	0,030	0,500	0,190	0,030	0,500	0,190	0,24
2-метил-2-гексен	52	280	10	1:1,74	0,018	0,228	15,5	0,018	0,660	0,228	0,018	0,660	0,228	0,12
	78	240	10	1:1,88	0,040	0,170	9,6	0,040	0,322	0,170	0,040	0,322	0,170	0,42
	22	220	20	1:1,80	0,026	0,146	7,0	0,026	0,220	0,146	0,026	0,220	0,146	0,37
	24	240	20	1:1,82	0,030	0,195	10,8	0,030	0,385	0,195	0,030	0,385	0,195	0,28
	28	240	10	1:1,88	0,036	0,182	10,3	0,036	0,360	0,182	0,036	0,360	0,182	0,35
	40	260	20	1:2,00	0,040	0,226	15,6	0,040	0,626	0,226	0,040	0,626	0,226	0,26
45	260	10	1:2,10	0,042	0,230	14,6	0,042	0,560	0,230	0,042	0,560	0,230	0,29	
54	280	10	1:1,86	0,012	0,266	16,4	0,012	0,699	0,266	0,012	0,699	0,266	0,08	

окислительного декарбоксилирования двухосновных кислот [15]. В малых количествах оксидат содержит еще и карбонильные соединения.

Каталитические свойства катализатора из двуокиси ванадия практически не изменялись в течение 100 часов в случае окисления циклогексена и в течение 80 часов в случае окисления 1-гексена и 2-метил-2-гексена.

В ы в о д ы

1. Оптимальной температурой при окислении циклогексена, 1-гексена и 2-метил-2-гексена является 240–260 ° при времени контакта 10 сек. В оптимальных условиях степень окисления циклогексена 15–16 % и 1-гексена 10–12 %; выход кислот 0,036 моля на 1 моль исходного циклогексена и 0,040 моля на 1 моль исходного 1-гексена.

2. Главным продуктом неполного окисления ненасыщенных углеводородов (C_6 и C_7) в газовой фазе над двуокисью ванадия является уксусная кислота.

3. Содержание ненасыщенных углеводородов в смеси окисляемых углеводородов не понижает активности катализатора из двуокиси ванадия.

Л и т е р а т у р а

1. М и к к а л М.Д., Р а у д с е п п Х.Т. Способ получения карбоновых кислот. Авт.свид. № 166670, 30.12.1963.

2. Р а у д с е п п Х.Т. М и к к а л М.Д. Каталитическое окисление бутана.—"Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1965, серия А, № 228, с. 61–70.

3. М и к к а л М., Р а у д с е п п Х. Каталитическое окисление пропана.—"Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1966, серия А, № 236, с. 51–59.

4. Р а у д с е п п Х.Т., Э й н б о р н И.Р. Исследование каталитического окисления пентана на катализаторе VO_2 в газовой фазе.—"Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1969, серия А, № 270, с. 73–83.

5. Р а у д с е п п Х.Т., Э й н б о р н И.Р. Исследование каталитического окисления гексана на катализаторе VO_2

в газовой фазе. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1970, серия А, № 299, с. II-21.

6. Раудсепп Х.Т., Яагусоо М.В. Исследование каталитического окисления изобутилена кислородом воздуха в газовой фазе на катализаторе двуокиси ванадия. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 19-25.

7. Раудсепп Х.Т., Яагусоо М.В., Эстер Т.Э. Исследование каталитического окисления пропилена кислородом воздуха в газовой фазе на катализаторе двуокиси ванадия. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 27-33.

8. Раудсепп Х.Т. Эйнборн И.Р. Исследование окисления пентенов кислородом воздуха на двуокиси ванадия. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 35-40.

9. Alaguy J., Clement G., Balaseanu F. Competitive oxidation of hydrocarbons - reactivity of peroxy radicals. "Bull. Soc. Chim. France", 1959, 1325-9.

10. Brill, W.F. The origin of epoxides in the liquid phase oxidation of olefins with molecular oxygen. "J. Am. Chem. Soc.", 1963, 85, 141-146.

11. Shine H.J., Snyder R.H., The oxidation of cyclohexene in acetic and propionic anhydride solutions. "J. Am. Chem. Soc.", 1958, 80, 3064-3066.

12. Козлова З.Г., Цепалов В.Ф. Механизм окисления углеводородов катализируемого солями кобальта. - "Кин и кат.", 1964, 5, с. 868-876.

13. Julien J., Verdier C. Oxidation menagee en phase gazeuse, VIII cyclohexene. "Bull. Soc. chim. France", 1968, N°2, 591-594.

14. Миккал М.Д., Раудсепп Х.Т. Исследование каталитического окисления циклоалканов над двуокисью ванадия. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. II-17.

15. Липес В.В., Казанцева Л.К., Толстяева Н.А., Фурман М.С. Исследование состава кислот, образующихся при жидкофазном окислении циклогексана. - "Хим.пром.", 1964, № 9, с. 669-671.

M. Mikkal, H. Raudsepp,
M. Grinchak, K. Tynsuaadu

Investigation in Catalytic Oxidative Destruction
of Hydrocarbons and Oxygen Compounds XVIII

Investigation in Catalytic Oxidation of Unsaturated
Hydrocarbons on VO_2

S u m m a r y

The catalytic vapor-phase air oxidation of cyclohexene, 1-hexene and 2-methyl-2-hexene on VO_2 catalyst has been studied in the temperature range $180-280^\circ C$ and at various contact times. It has been found that the optimum range of temperature is $240-260^\circ C$, the optimum contact time 10 sec.

The main product of incomplete oxidation of studied unsaturated hydrocarbons is acetic acid.

УДК 542.943

И.Р. Эйнборн, Х.Т. Раудсепи

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сообщение XIX

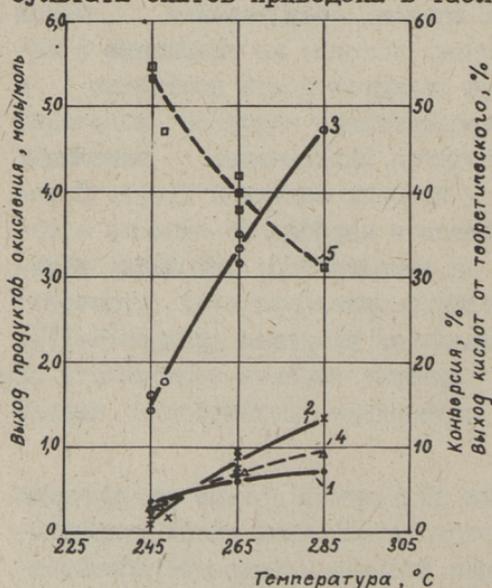
Исследование окисления смесей углеводородов
кислородом воздуха на двуокиси ванадия

Большой интерес для синтеза ценных кислородсодержащих соединений – карбоновых кислот, представляет метод окисления смесей углеводородов, которые по сравнению с индивидуальными углеводородами являются более доступным и дешевым сырьем. Одним из перспективных способов получения низших карбоновых кислот является жидкофазное окисление легких фракций прямогонных и газовых бензинов [1–5]. С хорошей селективностью окисляются в карбоновые кислоты в газовой фазе алканы и алкены на катализаторе двуокиси ванадия. Главным продуктом неполного окисления этих углеводородов на двуокиси ванадия является уксусная кислота [6–12]. В связи с тем представляло интерес изучить возможности синтеза уксусной кислоты окислением технических смесей углеводородов.

В настоящем сообщении приводятся данные по газофазному каталитическому окислению технической смеси углеводородов в виде головной фракции бензина Сланцеперерабатывающего комбината "Кохтла-Ярве" им. В.И. Ленина, полученной при производстве бензола пиролизом. Фракция выкипает в пределах 59–100 °С и состоит из 41 % алканов, 13 % алкенов и 46 % ароматических углеводородов.

Экспериментальная часть. Методика исследования и схема аппаратуры изложены ранее [7,9-II]. Опыты были проведены на катализаторе, содержащем 97 % VO_2 и 3 % V_2O_5 . После 8 часов работы достигалась полная активность катализатора. В дальнейшем при постоянных условиях работы активность катализатора практически не изменялась. Степень конверсии рассчитывали по углеродному балансу, принимая за основу, что в молекуле исходного вещества в среднем 7 атомов углерода. Средняя расчетная молекулярная масса исходного вещества - 90. Выход кислот от теоретического выхода рассчитывали, принимая за основу то, что из одной окисленной молекулы углеводорода образуются теоретически две молекулы карбоновых кислот. Средняя молекулярная масса образовавшихся карбоновых кислот - 63,5.

Влияние температуры на процесс окисления бензина было исследовано при времени контакта 10 и 20 с с исходной газовой смесью, содержащей 10 и 20 % бензина в воздухе. Результаты опытов приведены в табл. I.



Фиг. 1.
Зависимость выхода продуктов окисления фракции бензина СПК "Кохтла Ярве", конверсии и выхода кислот от теоретического от температуры окисления. Время контакта 10,5 - 10,9 с. Исходный газ - 20 % бензина и 80 % воздуха. 1 - выход кислот, 2 - выход CO, 3 - выход CO₂, 4 - конверсия, 5 - выход кислот от теоретического.

Результаты опытов показывают, что температура 245 °C для окисления бензина слишком низкая, хотя при этой температуре выход кислот от теоретического выхода был высокий. При окислении исходной газовой смеси, содержащей 10 % бензина в воздухе, при 265 °C и времени контакта 18,9 с степень конверсии была 17,6 % и выход кислот 1,27 экв. на 1 г ис-

Окисление головной фракции бензина СПК "Кохтла-Ярве" на двуокиси ванадия при разных температурах

Температура, °С	Время контакта, с	Скорость бензина, мл/ч	Скорость воздуха, л/ч	Выход продуктов окисления			Содержание O ₂ в выходящих газах, %	Конверсия, %	Выход кислот от теоретического, %	
				Кислоты в мэкв. на г исходного бензина	CO ₂ в молях на г исходного бензина	CO в молях на г исходного бензина				
245	10,7	7,26	5,30	0,38	7,0	1,61	0,11	11,5	3,3	53,4
265	10,8	7,26	5,22	0,64	11,8	3,33	0,98	2,6	7,4	39,9
285	10,5	7,26	5,28	0,69	12,0	4,75	1,35	0,3	9,8	31,7
245	18,9	3,62	3,10	0,57	5,3	2,88	0,33	6,8	5,8	44,8
265	19,9	3,71	2,91	0,58	5,5	3,64	1,04	2,2	7,7	34,1
285	19,8	3,60	2,93	0,57	5,2	4,52	1,45	1,0	9,3	27,5
245	20,6	1,81	3,13	0,95	4,4	5,38	0,79	10,6	10,6	40,3
265	18,9	1,80	3,44	1,27	5,8	8,70	2,14	3,8	17,6	32,7
285	20,2	1,76	3,24	1,21	5,4	10,20	2,85	1,2	20,3	27,0

Окисление головной фракции бензина СПК "Кохтля-Арве" на двуокиси канандия при разных соотношениях бензина и кислорода в исходной смеси

Тем- пе- ра- ту- ра, °С	Время кон- так- та, с	Молярное соотно- шение бензин: кисло- род	Ско- рость бен- зина, мл/ч	Ско- рость воз- духа, л/ч	Выход продуктов окисления				Содержа- ние O ₂ в выходящих газах, %	Конвер- сия, %	Выход кис- лот от теоретиче- ского, %
					Кислоты		CO ₂ в молях на г исход- ного бен- зина	CO в молях на г исход- ного бензи- на			
					в мзкв. на г исход- ного бензи- на	г на литр ката- лиза- тора в час					
245	18,9	1:0,90	3,62	3,10	0,57	5,3	2,88	0,33	6,8	5,8	44,8
245	20,7	1:1,79	1,83	3,12	0,92	4,3	5,19	0,88	9,2	10,4	39,7
245	20,6	1:1,82	1,81	3,13	0,95	4,4	5,39	0,79	10,6	10,6	40,3
245	30,8	1:0,81	2,40	1,88	0,70	4,3	3,31	0,64	5,2	7,1	44,3
245	30,1	1:1,74	1,29	2,14	1,30	4,3	5,79	1,02	6,6	12,4	47,0
245	29,3	1:1,95	1,20	2,29	1,26	3,8	5,75	1,15	7,5	12,5	45,5
265	10,9	1:0,75	7,28	5,15	0,63	11,6	3,48	0,92	2,4	7,4	37,8
265	10,9	1:1,63	3,77	5,86	0,75	7,2	5,61	1,65	7,9	11,5	29,6
265	11,3	1:1,69	3,53	5,66	0,78	7,0	5,75	1,74	8,2	11,9	29,6
265	19,8	1:0,86	3,60	2,94	0,53	4,9	3,53	0,83	3,4	7,1	33,7
265	20,5	1:1,84	1,80	3,15	1,25	5,7	9,25	1,95	2,9	18,0	31,4
265	18,9	2:2,01	1,80	3,44	1,27	5,8	8,70	2,14	3,8	17,6	32,7

ходного бензина. На фиг. 1 изображена зависимость выхода продуктов окисления, конверсии и выхода кислот от теоретического от температуры окисления при времени контакта 10,5 - 10,9 с. Максимальная производительность катализатора была достигнута при окислении исходной газовой смеси, содержащей 20 % бензина в воздухе при времени контакта 10,5 - 10,9 с и температуре 265-285 °С. С увеличением температуры окисления селективность процесса уменьшалась, так как доля газовых продуктов окисления увеличивалась.

Оптимальные условия для синтеза карбоновых кислот зависят кроме температуры также от продолжительности контакта. Результаты опытов показали, что для синтеза карбоновых кислот при окислении исходной газовой смеси, содержащей 20 % бензина в воздухе при температуре 265 °С, оптимальными были короткие времена контакта. Так, при времени контакта 10,8 с было получено 0,64 мэкв. кислот на 1 г пропущенного бензина и соответственно 11,8 г на 1 л катализатора в час. Выход кислот составлял ~ 40 % от теоретического. При более длинном времени контакта селективность процесса падала, вероятно, вследствие частичной деструкции образовавшихся кислот.

С увеличением продолжительности контакта при окислении газовой смеси, содержащей 10 % бензина в воздухе, при температурах 245 и 265 °С выход продуктов окисления, конверсия и селективность процесса возрастали. При этом при температуре 245 °С, даже при столь длительном времени контакта как 30 с, осталось неиспользованным много исходного кислорода. При температуре 265 °С оптимальное время контакта было 22-25 с, однако селективность при этом была относительно низкая, в среднем 30-33 %.

Влияние соотношения бензина и кислорода в исходной газовой смеси на процесс окисления бензина было исследовано при температуре 245 и 265 °С при разном времени контакта. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Результаты опытов показали, что закономерности газофазного окисления бензина в общем совпадают с закономерностями, выявленными при изучении окисления индивидуальных углеводородов на катализаторе V_2O_5 [7-12]. Более низкая селективность окисления бензина, вероятно, объясняется тем,

что исходное вещество содержало только 54 % алифатических углеводородов, которые в условиях проведенных опытов могли окисляться в карбоновые кислоты.

Исходя из результатов проведенных опытов можно сделать вывод, что содержание ароматических углеводородов даже в значительных количествах (более 40 %) в исходной смеси углеводородов при газофазном окислении на двуокиси ванадия не тормозит реакцию окисления.

Газохроматографическим анализом жидких продуктов окисления выяснили, что главным продуктом неполного окисления бензина была уксусная кислота. Кроме уксусной кислоты продукты неполного окисления содержали II-III % пропионовой кислоты, I-6 % масляной и изомасляной кислот и 3-6 % муравьиной кислоты. Содержание образовавшихся карбоновых соединений было небольшое.

При всех опытах в испрителе сырья было обнаружено появление маленьких количеств смоляных веществ, являющихся продуктами полимеризации и автоокисления алкадиенов, содержащихся в бензине.

В ы в о д ы

1. Показано, что при окислении технических смесей углеводородов, содержащих в достаточном количестве низшие предельные и непредельные углеводороды, в газовой фазе на двуокиси ванадия образуются с хорошей селективностью карбоновые кислоты.

2. Выяснено, что технические смеси углеводородов, содержащие более 40 % ароматических углеводородов, окисляются в газовой фазе на двуокиси ванадия в карбоновые кислоты без снижения селективности и производительности катализатора.

3. Выяснено, что закономерности газофазного окисления смеси углеводорода в общем совпадают с закономерностями, выявленными при изучении газофазного окисления индивидуальных низших предельных и непредельных углеводородов.

4. Главным продуктом неполного окисления смеси углеводородов, состоящей из 4I % алканов, I3 % алкенов и 46 %

ароматических углеводородов, в газовой фазе на двуокиси ванадия была уксусная кислота.

Л и т е р а т у р а

1. Авт. свид. СССР № I75496, 1965.

2. Мушенко Д.В., Гвоздовский Т.Х., Игнатьева Т.Ф., Таммик М.И. Жидкофазное окисление пентан-гексановой фракции прямогонного бензина. - "Химия и технология топлив и масел", 1965, 10, № 6, с.10-14.

3. Нубарян Т.К. Жидкофазное окисление узких фракций газового бензина. - "Нефтехимия", 1968, 8, № 1, с. 83-87.

4. Франц. пат. № 2042006, 1971.

5. Англ. пат. № I268I29, 1972.

6. Авт. свид. СССР № I66670, 1963.

7. Раудсепп Х.Т., Эйнборн И.Р. Исследование гетерогенного каталитического окисления пропана на катализаторе VO_2 . - "Тр.Таллинск.политехн. ин-та", 1970, серия А, № 299, с. 3-10.

8. Раудсепп Х.Т., Миккал М.Д. Каталитическое окисление пропана. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1966, серия А, № 236, с. 51-59.

9. Раудсепп Х.Т., Эйнборн И.Р. Исследование каталитического окисления пентана на катализаторе VO_2 в газовой фазе. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1969, серия А, № 270, с. 73-84.

10. Раудсепп Х.Т., Эйнборн И.Р. Исследование каталитического окисления гексана на катализаторе VO_2 в газовой фазе. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1970, серия А, № 299, с.11-22.

11. Раудсепп Х.Т. Эйнборн И.Р. Исследование газофазного каталитического окисления 2,2,4-триметилпентана на двуокиси ванадия. - "Тр. Таллинск. политехн.ин-та", 1970, серия А, № 299, с. 23-33.

12. Раудсепп Х.Т., Эйнборн И.Р. Исследование окисления пентенов кислородом воздуха на двуокиси ва-

I. Einborn, H. Raudsepp

Investigation in Catalytic Oxidative Destruction
of Hydrocarbons and Oxygen Compounds XIX

Investigation in Oxidation of Hydrocarbon-Mixtures with Air Oxygen on Vanadium-Dioxide

S u m m a r y

The gas-phase air oxidation of hydrocarbon-mixture, containing 41% alkanes, 13% alkenes and 46% aromatic hydrocarbons on VO_2 catalyst has been studied at 245, 265 and 285°C, at contact times 10, 5-30, 8 sec and at various hydrocarbon-oxygen ratios.

The incomplete oxidation of such mixture of hydrocarbons on VO_2 catalyst yields mainly acetic acid along with 11-13% propionic, 1-6% butyric and isobutyric and 3-6% formic acid.

УДК 542.943

И.Р. Эйборн, Х.Т. Раудсепи

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сообщение ХI

Исследование влияния водяного пара на активность
ванадиево-силикагелевого катализатора

По данным ряда работ введение водяного пара в реакционную среду влияет положительно на селективность процесса окисления. Более подробно изучено влияние водяного пара при окислении пропилена в акролеин на медном катализаторе [1-3]. Результаты показали, что в присутствии водяного пара скорость образования углекислого газа уменьшалась, а кривая изменения скорости образования акролеина в зависимости от количества водяного пара имела максимум. Благоприятное влияние воды наблюдалось также в реакции парофазного окисления соединений фуранового ряда в малеиновый ангидрид [4].

В последнее время предложены способы получения уксусной кислоты каталитическим окислением этилена, бутена и других низших олефинов в присутствии водяного пара [5-7].

Из наших предыдущих работ выяснилось, что ванадиево-силикагелевый катализатор, содержащий 30-35 % активного компонента - двуокиси ванадия, является селективным катализатором окисления пропана в уксусную кислоту [8]. В настоящей работе приведены данные изучения влияния водяного пара на процесс газофазного окисления пропана на ванадиево-силикагелевом катализаторе.

Экспериментальная часть. Опыты проводились на проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Объем катализатора — 20 см³. Исходную газовую смесь из пропана и воздуха барботировали нужной скоростью через термостатированную воду. Изменением температуры воды были получены разные концентрации водяного пара в исходной газовой смеси. Реактором служила трубка из термостойкого стекла, установленная в нагревательном алюминиевом блоке. Жидкие продукты окисления конденсировались в приемнике, охлаждаемом смесью из льда и поваренной соли. Отходящие газы проходили через промывалку с водой и собирались в газометрах. В жидких продуктах окисления содержание кислот определялось титрованием 0,1 н раствором КОН. Газообразные продукты реакции анализировались на газоанализаторе ВТИ.

При опытах применялся технический пропан, содержащий 5–6 % этана, бутана и изобутана. Опыты проводились с исходной газовой смесью, содержащей постоянное количество пропана в воздухе.

Катализатором служила двуокись ванадия, нанесенная на крупнопористый силикагель. Количество активного компонента на носителе было 36 %. Для достижения максимальной активности катализатор тренировали при условиях опытов в течение 8 часов.

Первая серия опытов была проведена при температуре 245 °С. Результаты опытов изложены в таблице I. Соотношение $C_3H_8 : O_2$ осталось постоянным, количество водяного пара увеличивали от 0 до 3,66 моля на 1 моль пропана. Результаты опытов показывают, что присутствие водяного пара мало влияет на конверсию пропана, но имеет положительное влияние на селективность процесса. Оптимальным при вышеприведенных условиях является соотношение $C_3H_8 : O_2 : H_2O = 1 : 0,85 : 1,31$. При этих условиях окисляется 20,1 % исходного пропана и выход кислот составляет 53,7 % от теоретического выхода. Если окислением пропана при вышеприведенных условиях без присутствия водяного пара при конденсации получается 27-процентный раствор уксусной кислоты, то прибавлением 1,3 моля водяного пара на 1 моль пропана конденсат разбавляется до 15 %.

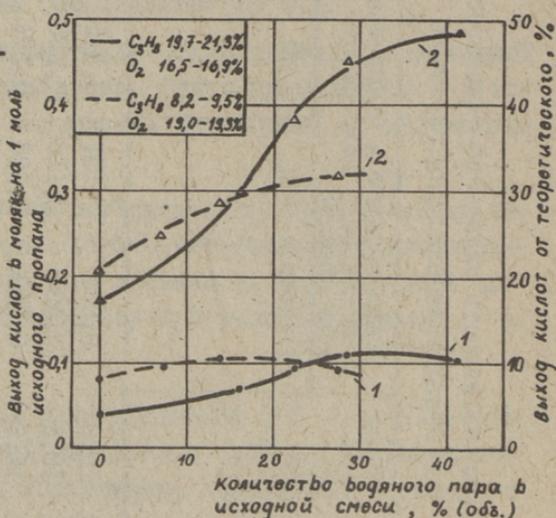
Влияние водяного пара на активность ванадиево-силикагелевого катализатора при газофазном окислении пропана

Тем- пе- ра- ту- ра, °C	Количе- ство водяно- го пара в ис- ходной смеси, % (объ- ем.)	Молярное со- отношение $C_3H_8:O_2:H_2O$	Время кон- так- та, сек	Выход продуктов окисления в молях на 1 моль исход- ного пропана		Содер- жание O_2 в выхо- дящих газах, %	Произ- води- тель- ность катали- затора в г(кис- лот) на л/ч	Кон- вер- сия, %	Выход кислот от теоретиче- ского, %
				CO_2 кислоты	CO				
245	-	1:0,84:0	19,9	0,084	0,131	3,5	8,1	20,5	40,8
245	5,5	1:0,89:0,31	18,5	0,094	0,115	3,4	8,8	20,0	46,9
245	14,3	1:0,84:0,84	16,6	0,109	0,128	3,4	10,8	21,4	51,7
245	20,6	1:0,86:1,31	15,8	0,108	0,115	3,9	10,3	20,1	53,7
245	29,5	1:0,92:2,26	14,2	0,102	0,103	7,9	9,0	18,9	54,0
245	41,6	1:0,87:3,66	11,6	0,107	0,105	3,8	10,1	20,3	52,8
265	-	1:0,80:0	19,8	0,039	0,181	1,0	3,9	22,4	17,2
265	16,1	1:0,82:0,94	17,2	0,070	0,168	2,9	6,7	23,1	30,2
265	28,3	1:0,84:1,98	14,4	0,112	0,134	0,4	10,7	24,6	45,4
265	40,9	1:0,79:3,29	11,6	0,103	0,111	1,6	10,6	21,1	48,5
265	-	1:2,11:0	20,4	0,079	0,271	7,0	3,4	38,0	20,8
265	13,6	1:2,35:1,93	17,6	0,105	0,270	8,1	4,1	36,9	28,5
265	27,4	1:2,00:3,98	15,3	0,093	0,153	8,8	4,1	29,0	32,2

Нужно отметить, что разбавление газовой смеси водяным паром связано в то же время с уменьшением времени контакта исходной парогазовой смеси с катализатором. Результаты опытов показали, что зависимости выхода продуктов окисления, степени конверсии и выхода кислот от теоретического от количества водяного пара в исходной смеси и от времени контакта имели подобный характер.

Следующая серия опытов была проведена при температуре 265 °С. Результаты опытов приведены в таблице I, зависимость выхода кислот в молях на I моль исходного пропана и выхода кислот от теоретического от количества водяного пара в исходной парогазовой смеси изображена на фиг. I. Результаты опытов показывают, что присутствие водяного пара сильно влияет на селективность окисления пропана. Если без добавления водяного пара к исходной газовой смеси при 265 °С и соотношении $C_3H_8 : O_2 = 1 : 0,80$ выход кислот составлял 17,2 % от теоретического, то при молярном соотношении

$C_3H_8 : O_2 : H_2O = 1 : 0,85 : 1,98$ выход кислот повышается до 45,4 % от теоретического. Дальнейшее увеличение количества водяного пара не имело существенного влияния на селективность процесса. В связи с сильным увеличением селективности производительность катализатора увеличивалась почти в 3 раза. В данном случае концентрация образующейся кислоты прибавлением во-



Фиг. 1. Зависимость выхода кислот в молях на 1 моль исходного пропана (1) и выхода кислот от теоретического выхода (2) от количества водяного пара в исходной парогазовой смеси при окислении пропана. Температура — 265 °С.

дяного пара мало понижается. Без водяного пара при вышеприведенных условиях образуется 13-процентный раствор уксусной кислоты. Водяной пар в количестве 1,97 молей на моль пропана разбавляет конденсат до 11 %.

При температуре 265 °С проведены опыты и с большим содержанием кислорода – молярное соотношение $C_3H_8 : O_2 = 1:2,0$ до 2,35. Результаты опытов показали, что при соотношении $C_3H_8 : O_2 : H_2O = 1:2,35:1,93$ степень конверсии пропана не меняется по сравнению с данными, полученными без добавления водяного пара. Введением водяного пара в исходную смесь выход кислот увеличивается от 21 до 29 % от теоретического. Дальнейшее увеличение количества водяного пара в исходной смеси понижает степень конверсии и несмотря на увеличение селективности производительность катализатора не увеличивается. Из результатов видно, что прибавление водяного пара не имеет существенно положительного влияния на выход кислот при большом количестве кислорода в окисляемой смеси.

Результаты опытов показывают, что разбавление исходной газовой смеси водяным паром при окислении пропана на VO_2 -силикагелевом катализаторе позволяет увеличивать активность и производительность катализатора, однако при этом конденсирующиеся растворы кислот более разбавленные.

После работы катализатора в течение 51 часа при окислении пропана в присутствии водяного пара содержание активного компонента – двуокиси ванадия – на носителе уменьшается. Проведенный анализ катализатора показал, что в среднем 43 % от VO_2 окислялся до V_2O_5 . Следует, что катализатор при таких условиях работы требует периодического регенерирования.

В ы в о д ы

1. Прибавление водяного пара к исходной газовой смеси при окислении пропана на ванадиево-силикагелевом катализаторе увеличивает селективность процесса.

2. Показано, что при температуре окисления 245 °С оптимальным молярным соотношением является $C_3H_8 : H_2O = 1:1,3$, при 265 °С соответственно 1:1,9.

Л и т е р а т у р а

1. Полковникова А.Г., Кружалов Б.Д., Шаталова А.Н., Цейтина Л.Л. Каталитическое окисление пропилена в акролеин в присутствии инертных разбавителей. - "Кинетика и катализ", 1962, 3, с.252-256.

2. Гарниш А.М., Шафранский Л.М., Скворцов Н.П., Звезда Э.А., Степановская В.Ф. Каталитическое окисление пропилена в акролеин в присутствии водяного пара. - "Кинетика и катализ", 1962, 3, с. 257-260.

3. Гороховатский Я.Б., Попова Е.Н. Исследование кинетики каталитического окисления пропилена в акролеин в присутствии водяного пара. - "Кинетика и катализ", 1964, I, с. 134-139.

4. Славинская В.А., Крейле Д.Р., Эгдите Д.Я., Старкова О.И. Влияние воды на скорость парофазного окисления фурановых и других гетероциклических соединений над ванадий-молибден-фосфорным катализатором. - Гетерогенный катализ в реакциях получения и превращения гетероциклических соединений, Рига 1971, с. 25-33.

5. Франц. патент № 2058817, 1971.

6. Япон. пат. № 41570, 1970.

7. Франц. пат. № 2066607, 1971.

8. Миккал М.Д., Раудсепп Х.Т. Исследование катализаторов из двуокиси ванадия на некоторых носителях в процессе окисления насыщенных углеводородов. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1973, № 332, с.137-143.

9. Эйнборн И.Р., Раудсепп Х.Т. Исследование срока службы ванадиево-силикагелевых катализаторов. - "Тр.Таллинск.политехн. ин-та", 1973, № 332, с.145-151,

Investigation in Catalytic Oxidative Destruction
of Hydrocarbons and Oxygen Compounds XX

Investigation in Influence of Water
Vapour on Activity of Vanadium Silica
Gel Catalyst

S u m m a r y

The influence of water vapour on activity of vanadium silica gel catalyst, containing 36% VO_2 on carrier, has been investigated in gas-phase oxidation of propane at 245 and 265°C. The amount of water vapour was increased from 0 to 3,98 moles for 1 mole propane.

It was found that the presence of water vapour in initial gas-mixture increased selectivity of oxidation. At 245°C the optimum molar ratio of C_3H_8 : H_2O was 1 : 1,3 and at 265°C accordingly 1 : 1,9.

УДК 547.562.1;541.127

Х.А. Силланд, А.Д. Процив

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ГИДРОКСИ-
МЕТИЛИРОВАНИЯ ОКСИБЕНЗОЛА

Сообщение II

Из многочисленных исследовательских работ и практики производства фенолформальдегидных смол известно, что на скорость реакции гидроксиметилирования (РГМ) фенолов в водной среде наряду с другими факторами значительно влияет характер катализатора. Первостепенную роль при этом играет, несомненно, степень диссоциации катализатора. Вполне естественно полагать, что также и в безводной среде скорость РГМ фенолов зависит от характера катализатора. В нашем первом сообщении по данной проблеме [1] были приведены результаты исследования кинетики РГМ оксибензола в безводной среде в присутствии гидроокиси натрия. На основе экспериментальных данных было установлено, что вышеуказанная реакция в безводной среде является реакцией первого порядка по отношению к формальдегиду. Были также определены эффективные константы скорости РГМ оксибензола при 60 ° и различных соотношениях реагирующих веществ и катализатора. Также было показано, что константы скорости, определенные на основе экспериментальных данных, достаточно хорошо совпадают с константами, рассчитанными на основе формулы, приведенной в работе Кийслера и Рейспере [2].

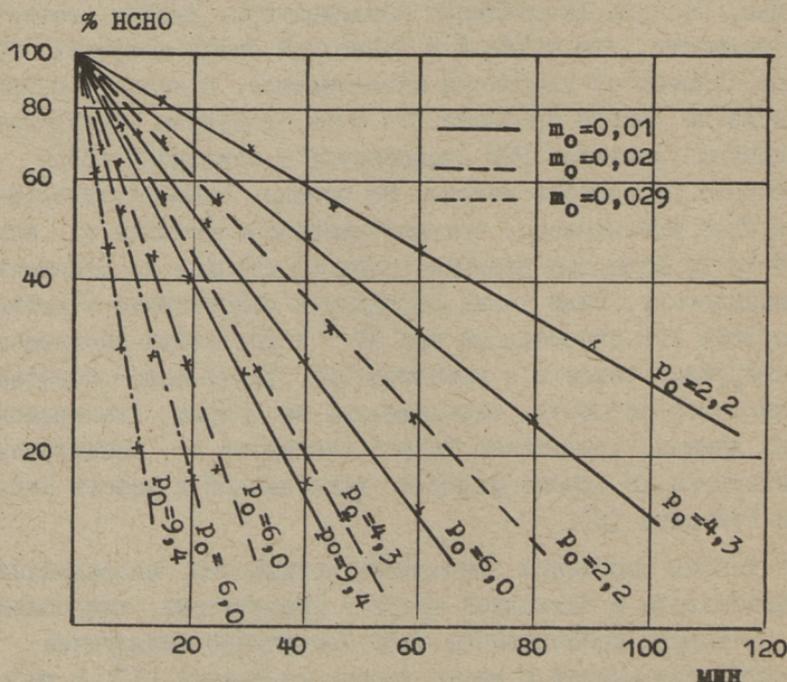
В данном сообщении приводятся результаты исследования РГМ оксибензола в безводной среде в присутствии гидроокиси натрия. Методика исследования была совершенно аналогична с методикой, изложенной в нашем первом сообщении [1]. В работе были использованы растворы формальдегида в оксибензоле с соотношением оксибензол:формальдегид от 2,2:1 до 9:1. Катализатор КОН был добавлен в твердом состоянии. Скорость РГМ

определялась по уменьшению содержания свободного формальдегида в реакционной смеси. Содержание свободного формальдегида определялось по общеизвестному гидроксиламинному методу.

Исходные концентрации оксибензола, формальдегида и гидроксиди калия обозначены соответственно $[S]_0$, $[A]_0$ и $[L]_0$, а исходные молярные соотношения

$$\frac{[S]_0}{[A]_0} = p_0, \quad \frac{[L]_0}{[S]_0} = m_0, \quad \frac{[L]_0}{[A]_0} = n_0.$$

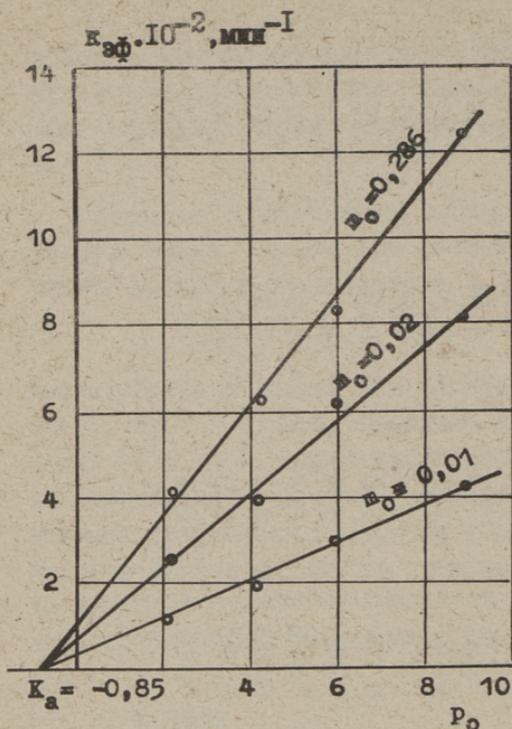
Исследование кинетики РГМ оксибензола проводилось при $m_0 = 0,01; 0,02$ и $0,0286$, соотношения p_0 варьировались в пределах от 2 до 9. Эффективные константы скорости реакции были определены по времени полупревращения. Последние были найдены графически по кривым уменьшения концентрации свободного формальдегида во времени. На фиг. 1 представлены в полулогарифмических координатах кривые зависимости содержания свободного формальдегида от продолжительности реакции.



Фиг. 1.
Зависимость содержания свободного формальдегида от продолжительности реакции.

Константы скорости реакции гидроксиметилирования оксибензола
при 60 ° в зависимости от соотношения реагирующих компонентов

№ п/л	Исходная концентрация		Молярное соотношение		Константы скорости		
	[A] ₀ МОЛЬ/КГ	[S] ₀ МОЛЬ/КГ	[L] ₀ МОЛЬ/КГ	m ₀	p ₀	k _{эф.} · 10 ⁻² , мин ⁻¹	расчетная
1	4,22	9,3	0,093	0,01	2,2	1,31	1,41
2	2,32	9,9	0,099	0,01	4,3	1,87	2,40
3	1,68	10,1	0,101	0,01	6,0	3,02	3,14
4	1,10	10,3	0,103	0,01	9,4	4,34	4,72
5	4,22	9,3	0,186	0,02	2,2	2,48	2,81
6	2,32	9,9	0,198	0,02	4,3	3,96	4,37
7	1,68	10,1	0,202	0,02	6,0	6,30	6,35
8	1,10	10,3	0,206	0,02	9,4	8,15	8,35
9	4,22	9,3	0,266	0,286	2,2	4,08	4,05
10	2,32	9,9	0,283	0,286	4,3	6,30	6,80
11	1,68	10,1	0,289	0,286	6,0	8,15	8,70
12	1,10	10,3	0,294	0,286	9,4	12,6	13,1



Фиг. 2.
Зависимость эффективной константы скорости $k_{эф}$ от исходного молярного соотношения оксибензола и формальдегида (p_0) в присутствии различных количеств катализатора КОН.

Из фигуры 1 видно, что РГМ оксибензола в безводной среде в присутствии гидроксида калия является реакцией первого порядка по отношению к формальдегиду.

В таблице 1 приведены эффективные константы скорости РГМ оксибензола в присутствии КОН при различных начальных концентрациях, полученные опытным и расчетным путями. Расчетные величины константы вычислены по формуле.

$$k_{эф} = K \cdot m_0 (p_0 - K_a) = K \cdot m_0 \cdot p = K \cdot n,$$

предложенной в [2], где K_a — эмпирически найденная константа (фиг. 2);

K — характерная для данной системы константа скорости, найденная по фиг. 3;

$m_0 \cdot p = n$ — приведенное молярное соотношение гидроксида калия и формальдегида.

Значения констант K_a и K следующие: $K_a = -0,85$, $K = 46,5 \cdot 10^{-2}$.

На основе опытных данных, представленных в таблице 1, составлен график (фиг. 2) зависимости констант скорости $k_{эф}$ от молярного соотношения оксибензола и формальдегида (p_0) в присутствии различных количеств катализатора (m_0).

Из фиг. 2 видно, что константы скорости каталитической РГМ оксибензола в присутствии КОН находятся в линейной за-

в зависимости от молярного соотношения компонентов исследованной системы. Таким образом, наблюдается качественная аналогия с РГМ в присутствии NaOH , как свидетельствуют результаты нашего первого сообщения. Сравнение соответствующих констант скорости РГМ в присутствии

NaOH и KOH показывает, что KOH является более эффективным катализатором для данных систем, чем NaOH .

Выводы

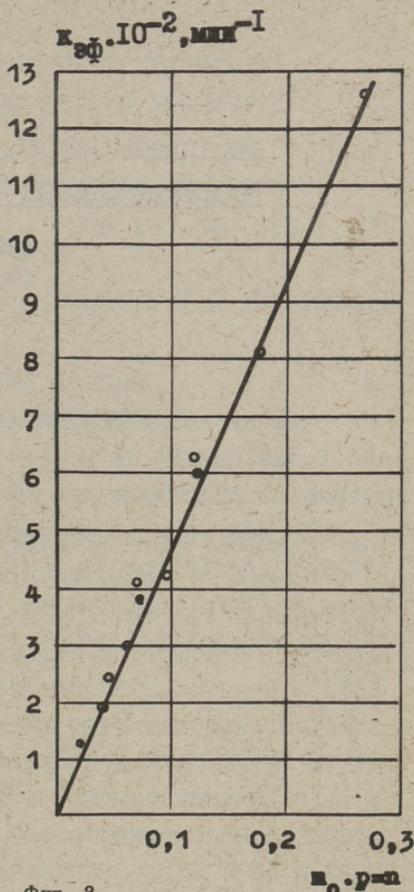
1. Показано, что РГМ оксибензола в безводной среде в присутствии KOH является реакцией первого порядка по отношению к формальдегиду.

2. Гидроокись калия является более эффективным катализатором в безводной среде для РГМ оксибензола, чем гидроокись натрия.

Литература

1. Кийслер К.Р., Силланд Х.А., Алас Э.Х. Исследование реакции гидроксиметилирования оксибензола. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1973, № 332, с.127.

2. Кийслер К.Р., Рейспере А.А. Некаталитическая реакция гидроксиметилирования. Сообщение I - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1971, серия А, № 311, с. 17.



Фиг. 3.
Зависимость эффективной константы скорости $k_{\text{эф}}$ от приведенного соотношения гидроокиси калия к формальдегиду.

H. Silland, A. Protsiv

An Investigation of the Kinetics of the
Hydroxymethylation Reaction of Hydroxy-
benzene
Part II

S u m m a r y

The hydroxymethylation reaction between hydroxybenzene and formaldehyde in water-free medium in the presence of potassium hydroxyde has been studied.

It has been established that the reaction in the investigated conditions is a first order reaction for formaldehyde. A linear dependence between experimental velocity constants and initial molar ratios of components has been obtained.

УДК 547.562.1;541.127

Х.А. Силланд, Т.С. Богданова

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ
 ГИДРОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ОКСИБЕНЗОЛА

Сообщение III

В наших первых сообщениях по исследованию кинетики реакции гидроксиметилирования (РГМ) оксибензола в безводной среде [1,2] были приведены данные, полученные при проведении реакций в присутствии гидроокиси натрия и калия. В данном сообщении приводятся данные аналогичных исследований в присутствии гидроокиси кальция. Методика исследования описана в [1]. В данной работе опыты проводились с безводными растворами формальдегида в оксибензоле с соотношением $p_0 = 1,12; 3,01; 6,06$ и $9,25$. Были проведены две серии опытов с соотношением гидроокиси кальция к оксибензолу $m_0 = 0,01$ и $m_0 = 0,02$. Изменение содержания свободного формальдегида в зависимости от продолжительности реакции представлено на фиг. 1. На основе времени полупревращения по формуле для реакций первого порядка были вычислены эффективные константы скорости реакции, которые приведены в таблице I. Там же представлены расчетные величины константы скорости, рассчитанные по формуле

$$k_{эф} = K \cdot m_0 \cdot (p_0 - K_d) = K \cdot m_0 \cdot p = K \cdot n,$$

где K_d — эмпирическая константа (фиг. 2);

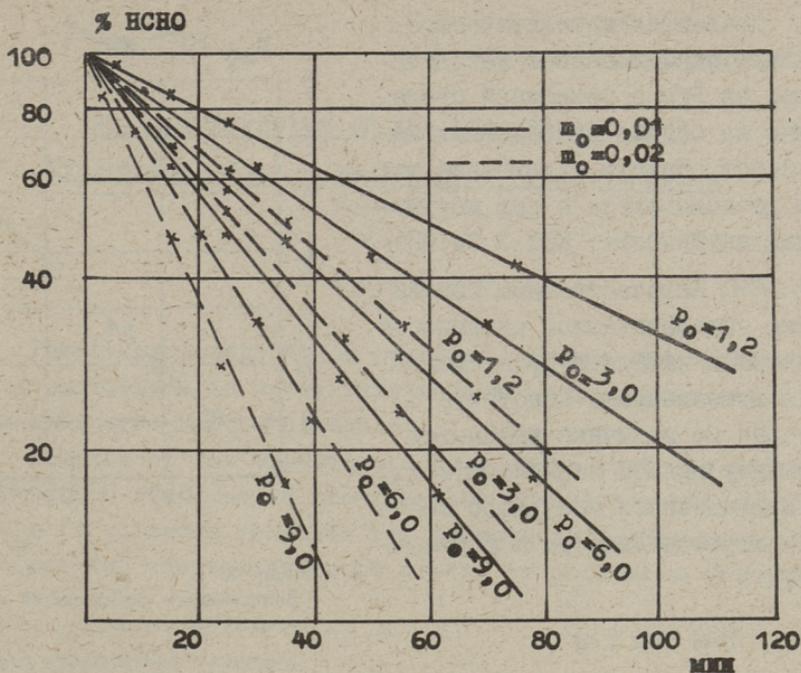
K — характерная для данной системы константа скорости, найденная по фиг. 3 как тангенс угла наклона прямой зависимости $k_{эф}$ от n .

Из приведенных фигур (1,2,3) видно, что реакция гидроксиметилирования оксибензола в присутствии гидроокиси кальция также является реакцией первого порядка по отношению к формальдегиду и подчиняется тем же закономерностям, что и в случаях присутствия гидроокисей натрия и калия.

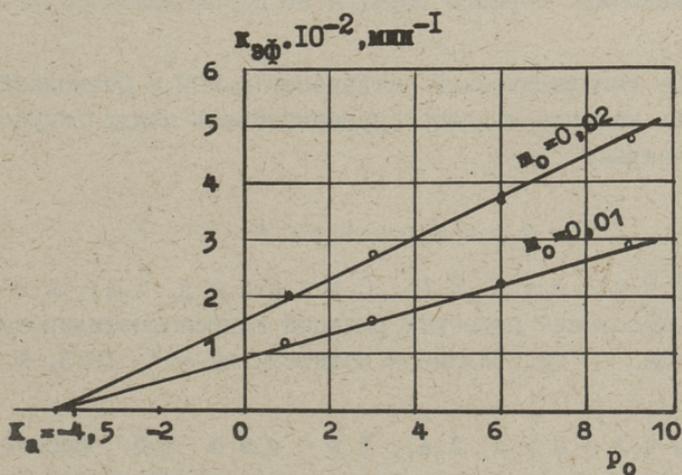
Таблица I

Константы скорости реакций гидроксиметилирования оксибензола при 60 ° в зависимости от соотношения реагирующих компонентов

№ п/п	Исходная концентрация			Молярное соотношение		Константы скорости	
	[A] ₀ МОЛЬ/КГ	[S] ₀ МОЛЬ/КГ	[L] ₀ МОЛЬ/КГ	p ₀	m ₀	кэф. 10 ⁻² , мин ⁻¹	
						опытная	расчетная
1	7,40	8,27	0,083	1,12	0,01	1,15	1,06
2	3,93	11,81	0,118	3,01	0,01	1,57	1,47
3	1,96	11,90	0,119	6,06	0,01	2,16	1,98
4	1,34	12,4	0,124	9,25	0,01	2,85	2,68
5	7,40	8,27	0,166	1,12	0,02	1,98	2,12
6	3,93	11,81	0,236	3,01	0,02	2,72	2,82
7	1,96	11,90	0,238	6,06	0,02	3,65	3,86
8	1,34	12,4	0,248	9,25	0,02	4,96	5,13



Фиг. 1.
Зависимость содержания свободного формальдегида от продолжительности реакции.



Фиг. 2.
Зависимость эффективной константы скорости $k_{эф}$ от исходного молярного соотношения оксибензола и формальдегида (p_0) в присутствии различных количеств катализатора $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Сравнивая каталитическое влияние исследованных катализаторов на РГМ в безводной среде, можно на основе проведенных нами работ сделать заключение, что они располагаются в ряд по убыванию активности: $\text{KOH} > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{NaOH}$. Количественным показателем каталитической активности изученных катализаторов может быть использована константа K , которая по величине равняется тангенсу прямой зависимости $k_{\text{эф}}$ от приведенного молярного соотношения катализатора и формальдегида.

Выводы

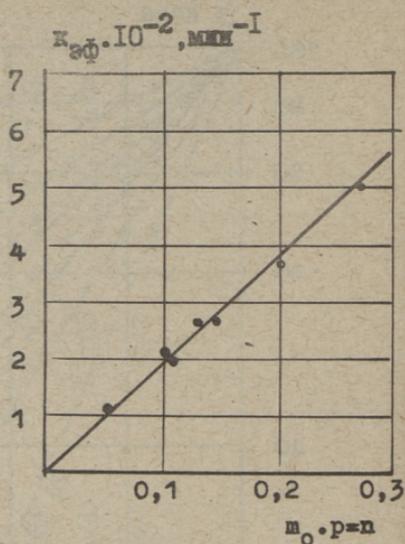
1. Показано, что РГМ оксибензола в безводной среде в присутствии гидроокиси кальция является реакцией первого порядка по отношению к формальдегиду.

2. По каталитической активности в РГМ в безводной среде гидроокись кальция является промежуточной между гидроокисями калия и натрия.

Литература

1. Кийслер К.Р., Силланд Х.А., Алас Э.Х. Исследование кинетики реакций гидроксиметилирования оксибензола. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1973, № 332, с. 127.

2. Силланд Х.А., Процив А.Д. Исследование кинетики реакций гидроксиметилирования оксибензола. Сообщение 2. См. наст. сб., с. 69.



Фиг. 3. Зависимость эффективной константы скорости $k_{\text{эф}}$ от приведенного соотношения гидроокиси кальция к формальдегиду.

H. Silland, T. Bogdanova

An Investigation of the Kinetics of the
Hydroxymethylation Reaction of Hydroxybenzene
Part III

S u m m a r y

The hydroxymethylation reaction between hydroxybenzene and formaldehyde in water-free medium in the presence of calcium hydroxyde has been studied.

Results of the experiments have shown that the hydroxymethylation reaction in the presence of calcium hydroxyde is also a first order reaction for folmaldehyde. The most active catalyst for the investigated system is potassium hydroxyde.

УДК 547.566.3-318

П.Г.Кристьянсон, К.Ю.Сиймер,
А.О. Суурпере

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение I

Исследование реакции амидометилирования пентиламина с N-гидроксиметил-2-пирролидоном

Открытая в 1917 году Маннихом реакция аминометилирования заключается во взаимодействии аминов и формальдегида с нуклеофильными соединениями. Наиболее изученной является реакция аминометилирования кетонов; полученные аминометилкетоны при разложении дают α, β -непредельные кетоны. В случае первичных аминов происходит полное электрофильное замещение активных водородных атомов.

С другой стороны, известна и реакция амидометилирования нуклеофильных соединений [1]. По сравнению с реакцией аминометилирования это замещение имеет ничтожно малый нуклеофильный потенциал. Более распространенной является реакция амидометилирования с N-гидроксиметиламидами. При гидролизе образующихся соединений получают соответствующие первичный амин и кислоту. Наиболее интересной является совместная реакция различных аминов и амидов с формальдегидом, так как эту реакцию можно рассматривать, с одной стороны, как реакцию аминометилирования амидов и, с другой стороны, как реакцию амидометилирования аминов. В патентной литературе [2] описан синтез целого ряда таких конденсатов. Предложено их применение в текстильной промышленности в качестве эмульгаторов, краскофиксаторов, аппретирующих и других вспомогательных материалов, но структура и условия образования продуктов, как правило, не расшифровываются.

Своеобразным вариантом амидометилирования является обмен амина в аминометиламидах с другим амином или амидом; в последнем случае получаются несимметричные метилендиамиды [3].

Большое количество соединений типа аминометиламидов получено при совместной реакции фталимида и аминов с формальдегидом [4]; первичные алифатические амины образуют при этом бис-(фталимидометил)-алкиламины.

Поскольку в литературе отсутствуют данные об амидометилировании аминов с лактамами, то изучение этой реакции представляет значительный интерес.

В настоящем сообщении рассматриваются результаты исследования реакции амидометилирования аминов на примере системы пентиламин - N-гидроксиметил-2-пирролидон.

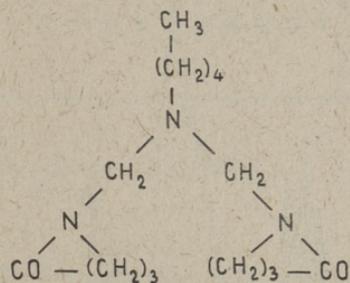
Экспериментальная часть. В качестве исходного вещества применяли пентиламин (Fluka AG, Buchs SG) со следующими показателями: молекулярный вес 86,9, содержание титруемых аминогрупп 11,50 мэкв/г, основного вещества по газохроматографическому анализу 99,0%. N-гидроксиметилпирролидон синтезирован нами по методике [5] со следующими показателями: молекулярный вес 117,0, содержание азота 12,34%, связанного формальдегида 8,42 мэкв/г, температура плавления 84,0 °C.

Пентиламин и N-гидроксиметилпирролидон в молярном соотношении 1:1 или 1:2 конденсировали в бензоле или толуоле при температуре кипения раствора до прекращения выделения реакционной воды. Разделение продуктов синтеза осуществлялось экстрагированием с получением эфирного, бензольного и водного экстракта.

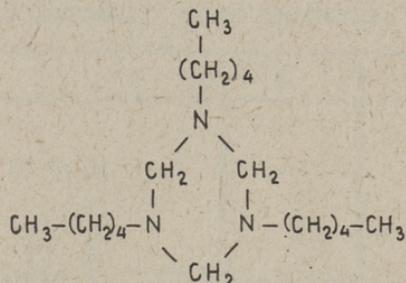
В качестве примера приведен опыт с молярным соотношением компонентов 1:2. После кипения в толуоле в течение 6 часов получено около 80% от теоретического количества реакционной воды. Из бензольного экстракта (выход 57,2%) и эфирного экстракта (выход 18,4%) были выделены продукты А и Б, характеристика которых приведена в таблице I. Водный экстракт (выход 16,7%) имеет средний молекулярный вес 137,5, содержание связанного формальдегида 6,40 мэкв/г, сле-

довательно, состоит в основном из непрореагировавшего N-гидроксиметилпирролидона.

Физико-химический анализ продуктов А и Б показывает, что они являются практически чистыми соединениями следующего строения:



пентиламино-бис-(N-метил-2-пирролидон) (I)



пергидро-N, N', N''-трипентил-1,3,5-триазин (II)

Теоретические показатели этих соединений также представлены в таблице I.

Т а б л и ц а I

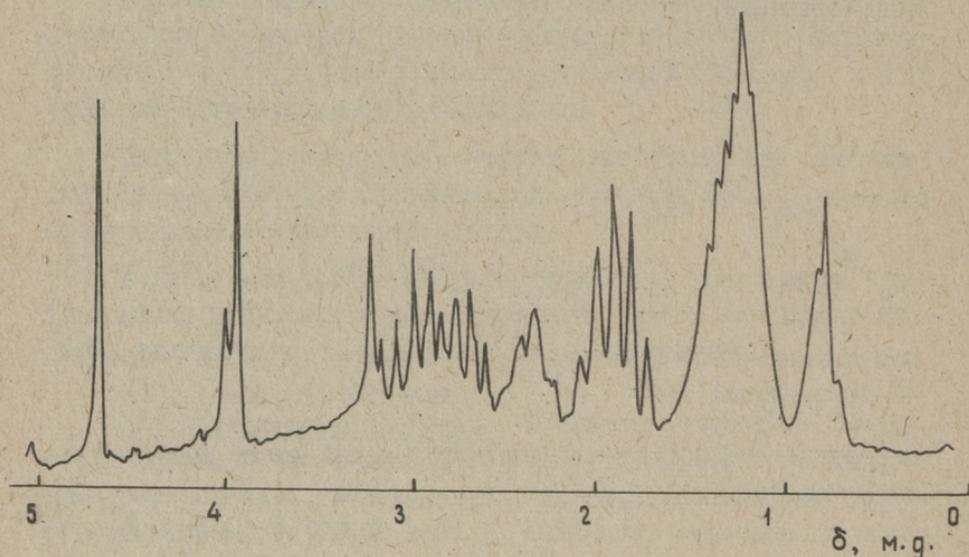
Характеристика продуктов реакции

Показатель	Продукт А	Соединение I	Продукт Б	Соединение II
Молекулярный вес	271,3	281,4	300,0	297,5
Элементарный состав				
С, %	65,29	64,04	70,40	72,68
Н, %	10,26	9,66	11,62	13,20
N, %	14,61	14,93	14,32	14,12
Титруемые аминогруппы, мэкв/г	3,76	3,55	9,95	10,08
Связанный формальдегид, мэкв/г	6,79	7,11	9,92	10,08

Соответствие продуктов А и Б вышеприведенным структурам подтверждается также ИК-спектрами и спектрами ПМР.

Метод протонного магнитного резонанса оказался подходящим для анализа реакционных смесей, содержащих связанный формальдегид в различных химических соединениях. Спектры ПМР снимались на спектрометре TESLA BS 487 C с рабочей

частотой 80 Мгц. Характерные химические сдвиги протонов метиленовых групп в различных соединениях определяли в растворе бензола от внутреннего стандарта гексаметилдисилоксана.

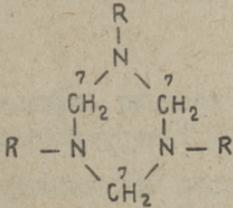


Фиг. 1. Спектр ПМР реакционной смеси пентиламин - N-гидроксиметил-2-пирролидон.

Из данных, приведенных в таблице 2, и из представленного в качестве примера спектра для типичной реакционной смеси (фиг. 1) следует, что метод ПМР позволяет четко различать исходные вещества и продукты реакции не только отдельно, но и при одновременном присутствии их в реакционных смесях. N-гидроксиметилпирролидон и образовавшиеся при реакции соединения I, II имеют химические сдвиги протонов связанного формальдегида при 4,65, 3,95 и 3,25 м.д., соответственно. Кроме того, рядом со сдвигом при 3,95 м.д. обнаружен и сдвиг при 4,01 м.д. Происхождение этого сдвига связано, видимо, с присутствием N-пентиламино-N-метил-2-пирролидона, который по сравнению с соединением I имеет большую электрофильность. Это соединение в чистом виде не было выделено. Другой характерной областью спектра является химический сдвиг протонов метиленовых групп у атома азота в молекула пирролидона, который имеет различную вели-

Таблица 2

Химические сдвиги протонов в метиленовых группах

Соединение	Химический сдвиг протонов, м.д.						
	1	2	3	4	5	6	7
$\text{CH}_3^1 - (\text{CH}_2)^2_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	0,76	1,10	2,40	-	-	-	-
$\text{CO} - \text{CH}_2^4 - \text{CH}_2^5 - \text{CH}_2^6 - \text{NH}$	-	-	-	1,83	1,25	2,68	-
$\text{CO} - \text{CH}_2^4 - \text{CH}_2^5 - \text{CH}_2^6 - \text{N}^7 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	-	-	-	1,89	1,16	2,92	4,65
$\text{CO} - \text{CH}_2^4 - \text{CH}_2^5 - \text{CH}_2^6 - \text{N}^7 - \text{CH}_2$ *	-	-	-	1,88	1,25	2,89	4,54
	0,78	1,23	2,33	-	-	-	3,25
$\text{CO} - \text{CH}_2^4 - \text{CH}_2^5 - \text{CH}_2^6 - \text{N}^7 - \text{CH}_2 - \text{N}^7 - \text{R}$	0,80	1,21	2,43	1,98	1,31	2,86	3,95

* N,N'-метиленди-2-пирролидон было синтезировано по методике [5] со следующими показателями анализа: молекулярный вес 180, содержание связанного формальдегида 5,43 мэкв/г, азота 15,62 %, температура плавления 69,0 °С. Соединение II было синтезировано по методике [6].

чину в зависимости от соединения (пирролидон, N-гидроксиметилпирролидон, соединение I).

Проведенные опыты показали, что в зависимости от температуры реакции (раствор бензола или толуола) основными продуктами реакции являются соединения I или II, причем более высокая температура способствует образованию соединения I.

Для выяснения реакционной способности соединения II был проведен следующий опыт. Реакционную смесь, состоящую из соединения II, N-гидроксиметилпирролидона и пирролидона в молярном соотношении 1:3:3 конденсировали в течение 5 часов при температуре 130 °С. В этом случае весь исходный пентиламин был связан в соединении II, а молярное соотношение компонентов соответствовало количественному образованию соединения I. Был получен конденсат с молекулярным весом 232, который по спектру ПМР содержит, в основном, соединение I с примесью пирролидона.

Результаты исследования дают основание предполагать, что основным продуктом реакции пентиламина с N-гидроксиметилпирролидоном является соединение I, при образовании которого соединение II является промежуточным.

В ы в о д ы

1. Приведены результаты исследования реакции amidометилирования пентиламина с N-гидроксиметил-2-пирролидоном.

2. В качестве основного продукта реакции идентифицирован и выделен в чистом виде пентиламино-бис-(N-метил-2-пирролидон).

3. Методом ПМР определены химические сдвиги протонов метиленовых групп исходных компонентов и продуктов реакции.

Л и т е р а т у р а

I. H e l l m a n n H. Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie II. 8. Amidomethylierungen. "Angew. Chem.", 1957, 69, 463-471.

2. Ger. 641 865 (1937), U.S. 2 284 118 (1942), U.S. 2 328 900(1943), U.S. 2 448 125 (1948), U.S. 2 923 698 (1960), U.S. 2 932 645 (1960) Fr.1 206 325(1960), Brit.954 814 (1964).

3. H e l l m a n n H., H a a s G. Kondensationen von N-dialkylaminomethylbenzamidien mit Aminen und Amidien. "Chem. Ber.", 1957, 90, 50-53.

4. H e i n e H.W., W i n s t e a d M.B., B l a i r R.P. Identification of amines. II. Phthalimidomethyl derivatives of primary and secondary amines. "J. Am. Chem. Soc.", 1956, 78, 672-674.

5. К р и с т ь я н с о н П.Г., К и й с л е р К.Р., С и й м е р К.Ю. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 53-60.

6. У о к е р Дж.Ф. Формальдегид. М., Госхимиздат, 1957, 317 с.

P. Christjanson, K. Siimer,
A. Suurpere

Amidomethylation Reaction I

Amidomethylation Reaction of Pentylamine
with N-hydroxymethyl-2-pyrrolidone

S u m m a r y

The results of investigation of the amidomethylation reaction of pentylamine with N-hydroxymethyl-2-pyrrolidone have been described. It has been found that the main product of the reaction is pentylamino-bis-(N-methyl-2-pyrrolidone).

The suitability of the PMR method in the study of this reaction has been proved. The chemical shifts of the protons of the methylene groups of the initial components and products of the reactions have been determined.

УДК 547.466.3-318

П.Г.Кристьянсон, А.О.Суурпере, К.Ю.Сиймер

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение II

Исследование реакции амидометилирования алифатических аминов с 2-пирролидоном и формальдегидом

Исследование механизма реакции амидометилирования аминов [1], которую можно рассматривать как вариант реакции Манниха, показывает, что первичным продуктом реакции является гидроксиметиламин, который образует активный промежуточный ион. Этот ион, по принципу электрофильного замещения, атакует нуклеофильный партнер. Для увеличения нуклеофильного потенциала амида авторы исследования считали целесообразным вначале провести реакцию гидроксиметилирования амида. Эта же цель достигается проведением реакции в присутствии кислотного катализатора. Если в щелочной среде имеется возможность стабильного связывания формальдегида в метиленамины [2], то в присутствии кислотного катализатора возникает опасность фиксации формальдегида в метилендиамиды [1], которые являются стабильными соединениями [3]. При комнатной температуре при $\text{pH} = 8,3$ аминометиламиды не были получены, но они образовались при $\text{pH} = 4,0$ [2]. Показано [2], что вторичные амиды не образуют аминометиламидов, также отмечена инертность гидроксиметиламидов в реакции с аминами.

В нашем предыдущем сообщении [4] при исследовании реакции пентиламина с N-гидроксиметил-2-пирролидоном показано, что в качестве основного продукта реакции образуется пентиламино-бис-(N-метил-2-пирролидон).

В настоящем сообщении представляются результаты исследования реакции амидометилирования алифатических аминов с 2-пирролидоном и формальдегидом, причем основное внимание уделяется выяснению условий и механизма реакции.

Результаты опытов. В качестве исходных веществ применяли 2-пирролидон (Schuchardt München), параформ (Laborchemie Apolda) и следующие амины: пентиламин, додециламин, дигексиламин. Пентиламин имел показатели, приведенные в нашем предыдущем сообщении [4]. Додециламин изготовляли нейтрализацией соответствующего гидрохлорида и экстрагированием диэтиловым эфиром. По данным газохроматографического анализа додециламин содержал 99,6 %, дигексиламин 97,6 % и 2-пирролидон 99,8 % основного вещества. Содержание азота в 2-пирролидоне 16,40 %.

Опыты по исследованию реакции были проведены следующим образом. Первичный амин, 2-пирролидон и формальдегид взяли в молярном соотношении 1:2:2, при реакции вторичного амина применяли эквимольные количества компонентов, и конденсировали с постепенным повышением температуры (по 10-15 град) в температурном интервале 70-200 °С. При каждой температуре реакцию смесь выдерживали 1-8 часов до приближения ее к равновесному состоянию. Состав реакционной смеси определяли методом ПМР. В высушенных в вакууме пробах определяли средний молекулярный вес.

Химические сдвиги протонов метиленовых групп для исходных веществ и продуктов реакции для системы пентиламин-2-пирролидон-формальдегид были приведены в предыдущем сообщении [4], а для соответствующих систем додециламина и дигексиламина представлены в таблице I.

Количественный состав реакционных смесей определялся методом электронного интегрирования спектров ПМР. Содержание компонентов было рассчитано из соотношения интеграла сигналов характерных метиленовых групп к интегралу суммарного сигнала метиленовых групп амина и пирролидона в области 1,18-1,31 м.д. Интенсивность этого сигнала соответствует общему, неизменяющемуся в ходе реакции количеству амина и пирролидона. Полученные на основе этих расчетов зависимости для систем пентиламин - 2-пирролидон - формальдегид и

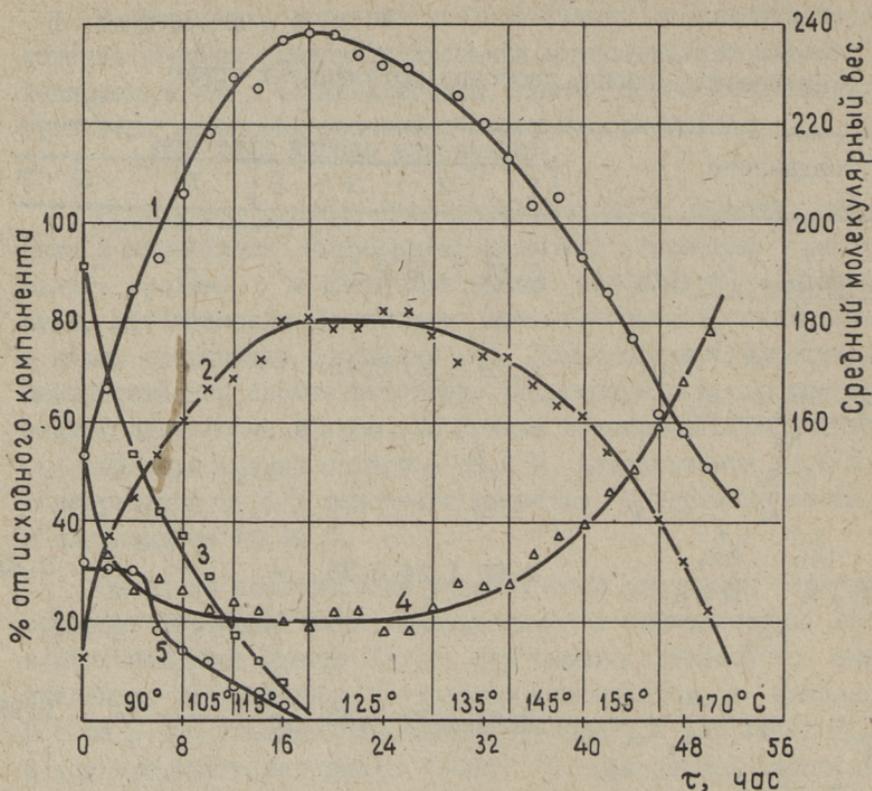
Таблица I

Химические сдвиги протонов метиленовых групп

Соединение	Химические сдвиги протонов						
	1	2	3	4	5	6	7
$\begin{array}{c} \overset{1}{\text{CH}_3} - \underbrace{(\overset{2}{\text{CH}_2})_{10}}_{\text{R}_1} - \overset{3}{\text{CH}_2} - \text{NH}_2 \end{array}$	0,80	1,18	2,40	-	-	-	-
$\begin{array}{c} \overset{1}{\text{CH}_3} - \underbrace{(\overset{2}{\text{CH}_2})_4}_{\text{R}_2} - \overset{3}{\text{CH}_2} \text{---} \text{NH} \\ \text{CH}_3 - \underbrace{(\text{CH}_2)_4}_{\text{R}_2} - \text{CH}_2 \end{array}$	0,79	1,20	2,42	-	-	-	-
$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{R}_1 - \text{N} \quad \text{N} - \text{R}_1 \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2 \end{array} \quad *$	0,80	1,24	2,33	-	-	-	3,25
$\begin{array}{c} \text{R}_2 \quad \backslash \quad \text{N} - \overset{7}{\text{CH}_2} - \text{N} \quad \text{R}_2 \\ \text{R}_2 \quad / \end{array} \quad *$	0,81	1,25	2,43	-	-	-	2,98
$\begin{array}{c} \underbrace{\text{CO} - \overset{4}{\text{CH}_2} - \overset{5}{\text{CH}_2} - \overset{6}{\text{CH}_2} - \overset{7}{\text{N}} - \text{CH}_2}_{\text{R}_1} \\ \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} - \text{CH}_2 \quad \text{N} - \text{R}_1 \end{array}$	0,79	1,19	2,41	2,01	1,19	2,91	3,95
$\begin{array}{c} \underbrace{\text{CO} - \overset{4}{\text{CH}_2} - \overset{5}{\text{CH}_2} - \overset{6}{\text{CH}_2} - \overset{7}{\text{N}} - \text{CH}_2}_{\text{R}_2} \quad \text{N} - \text{R}_2 \end{array}$	0,80	1,20	2,32	1,96	1,20	2,88	3,86

* Метиленамины из додециламина (пергидро- N, N', N''-тридодецил-1,3,5-триазин) и дигексиламина (N, N'-метилен-бис-(дигексиламин)) синтезированы нами по методике [5]. Физико-химический анализ продуктов подтвердил соответствие их структур вышеуказанным.

додециламин - 2-пирролидон - формальдегид изображены на фиг. I и 2. На фигурах количество метиленамина и аминометилпирролидона выражено в процентах от исходного количества амина в системе; количество N-гидрокси метилпирролидона и свободного пирролидона - от исходного количества пирролидона.



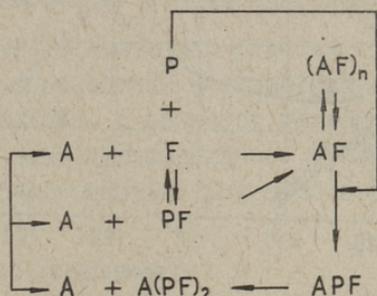
Фиг. 1. Изменение состава реакционной смеси пентиламин - 2-пирролидон - формальдегид в ходе реакции:
 1 - молекулярный вес, 2 - метиленамин, 3 - пентил-
 аминометилпирролидон, 4 - пирролидон, 5 - N-гид-
 роксиметилпирролидон.

В случае дитексиламина реакция amidометилирования протекала интенсивно еще до достижения гомогенизации системы (в течение I часа при 70 °C), что не позволило наблюдать за изменением состава смеси в начальной стадии реакций. При температуре 70 °C дитексиламин связан в метиленамин около 30 %, в то же время в аминометилпирролидон более чем на 60 %; содержание последнего повышалось до 75-80 % при температурах 80-90 °C. Результаты опыта приведены на фиг. 3.

Обсуждение результатов. Полученные данные доказывают, что ПМР является подходящим методом при исследовании реакционных смесей, в которых формальдегид связан одновременно в

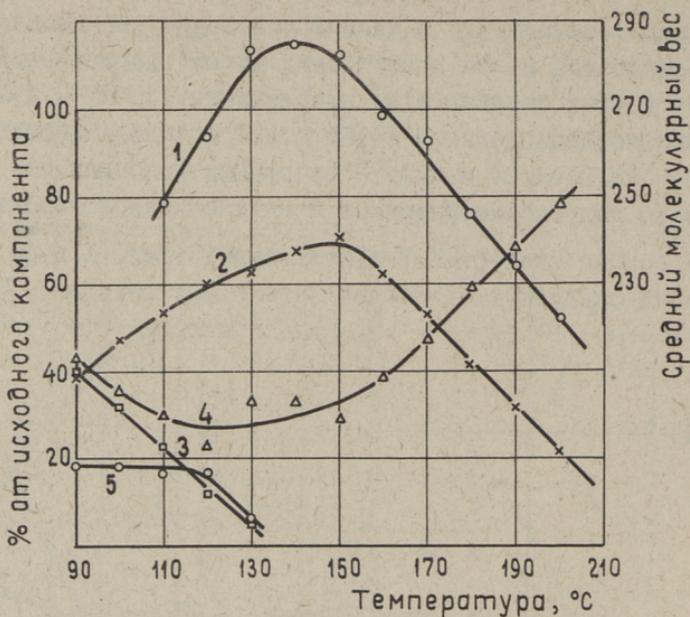
нескольких соединениях. В данных условиях (реакционная среда слабощелочная из-за присутствия амина) формальдегид существует в трех соединениях: метиленамин (2,98 - 3,25 м.д.), N-гидрокси метилпирролидон (4,65 м.д.) и алкиламино метилпирролидон (3,86-4,01 м.д.). В выбранных условиях не было обнаружено гидроксиметиламинов и метилендипирролидона.

На основе экспериментальных данных (фиг. 1 и 2) можно предложить следующую принципиальную схему реакции:

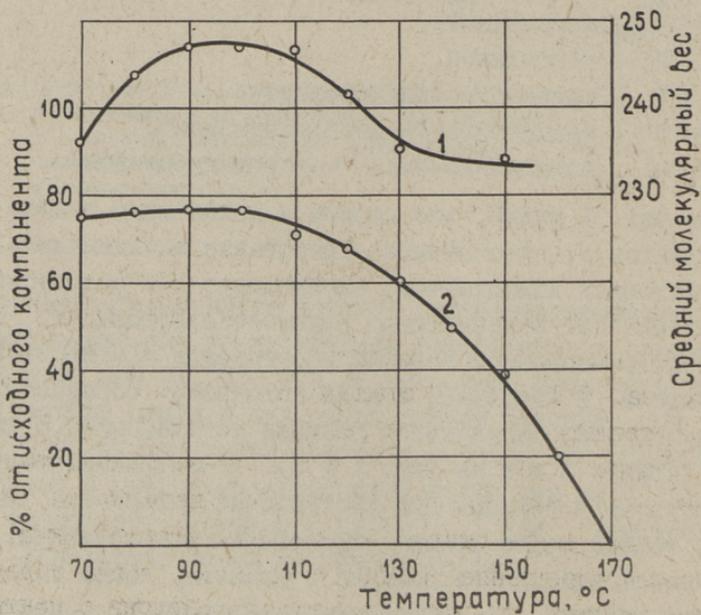


- где
- A - амин,
 - F - формальдегид,
 - AF - нестабильный гидроксиметиламин,
 - (AF)_n - метиленамин,
 - P - пирролидон,
 - PF - гидроксиметилпирролидон,
 - APF - алкиламино-N-метилпирролидон,
 - A(PF)₂ - алкиламино-бис-(N-метилпирролидон).

Из фиг. 1 видно, что первым и неизбежным этапом реакции является количественное образование метиленамина. Соотношение исходных компонентов, необходимое для количественного образования соответствующего аминометилпирролидона, определяет долю равновесной реакции образования N-гидроксиметилпирролидона. В начальной стадии источником образования аминометилпирролидона является реакция метиленамина с пирролидоном (кривые 3 и 4 на фиг. 1 и 2). N-гидроксиметилпирролидон вступает в реакцию при наступлении недостатка пирролидона, но только через стадию образования метиленамина. Этим и объясняется замедление реакции с момента, когда определяющей является реакция N-гидроксиметилпирролидона с пентиламином, освободившимся при образовании амино-бис-(метилпирролидона). На фиг. 2 эти закономерности видны менее наглядно.



Фиг. 2. Изменение состава реакционной смеси додециламин - 2-пирролидон - формальдегид в ходе реакции:
 1 - молекулярный вес, 2 - метиленамин, 3 - додециламинометилпирролидон, 4 - пирролидон, 5 - N-гидроксиметилпирролидон.



Фиг. 3. Изменение состава реакционной смеси дигексил-амин-2-пирролидон-формальдегид в ходе реакции:
 1 - молекулярный вес, 2 - дигексиламинометилпирролидон.

так как уже после гомогенизации в системе образовалось 40 % аминометилпирролидона. Механизм реакции в случае дигексил-амина упрощается ввиду образования монозамещенного аминометилпирролидона и, следовательно, реакция с участием N-гидроксиметилпирролидона имеет второстепенное значение.

Приведенные данные также показывают, что алкиламинометилпирролидоны являются термически относительно малостабильными соединениями, интенсивное разложение которых начинается, в зависимости от соединения, при 110-130 °C.

Учитывая, что исследуемая реакция обязательно протекает через стадию образования метиленамина, применение N-гидроксиметилпирролидона в качестве исходного компонента не влияет на увеличение нуклеофильного потенциала пирролидона [1], а может рассматриваться как способ замедления реакции.

В ы в о д ы

1. Приведены результаты исследования реакции амидометилирования пентиламина, додециламина и дигексиламина с 2-пирролидоном и формальдегидом.

2. Методом ПМР показано, что формальдегид связывается в алкиламинометилпирролидонах со следующими характерными химическими сдвигами протонов метиленовых групп при 3,95, 3,95, 3,86 м.д., которые соответствуют следующим соединениям: пентиламино-бис-(N-метил-2-пирролидон), додециламино-бис-(N-метил-2-пирролидон) и дигексиламино-N-метил-2-пирролидон.

3. Предложен механизм реакции амидометилирования в слабощелочной среде, согласно которому неизбежной стадией является реакция первоначально образовавшихся метиленаминов с пирролидоном.

4. Определены условия образования алкиламинометилпирролидонов и пределы их термической устойчивости.

Л и т е р а т у р а

I. H e l l m a n n H. Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie II. 8. Amidomethylierungen. "Angew. Chem.", 1957, 69, 463-471.

2. Fraenkel - Conrat H., Olcott H.S. The reaction of formaldehyde with proteins. V. Cross-linking between amino and primary amide or guanidyl groups. "J. Am. Chem. Soc.", 1948, 70, 2673-2684.

3. Hawthorth R. D., Peacock D. H., Mac-Gillivray R., Smith W. R. The action of formaldehyde on proteins. Part II. Some reactions of N-hydroxymethylamides. "J. Chem. Soc.", 1952, 2972-2980.

4. Кристьянсон П.Г., Сиймер К.Ю., Суурпере А.О. См. наст. со., с. 81.

5. Уокер Дж.Ф. Формальдегид. М., Госхимиздат, 1957, 317 с.

P. Christjanson, A. Suurpere,
K. Siimer

Amidomethylation Reaction II

Amidomethylation Reaction of Aliphatic Amines
with 2-pyrrolidone and Formaldehyde

S u m m a r y

The results of investigation of the amidomethylation reaction of pentylamine, dodecylamine and dihexylamine with 2-pyrrolidone and formaldehyde have been presented. The mechanism of the amidomethylation reaction in a slightly alkaline medium is suggested according to which an inevitable stage is the reaction of previously formed methylenamines with 2-pyrrolidone. The conditions of the formation and thermal stability of alkylaminomethylpyrrolidones have been determined.

УДК 668.395.7.063.72

С.Л.Высоцкий, Х.Р.Сепп, К.Р.Кийслер

САМОПРИКЛЕИВАЮЩИЕСЯ МАТЕРИАЛЫ

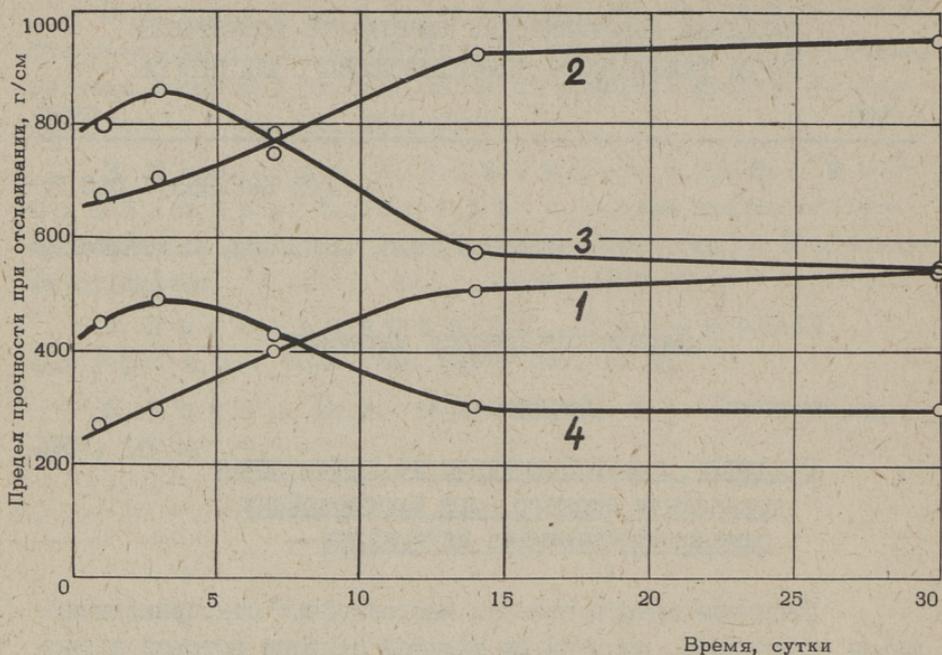
Сообщение I

О влиянии пластификаторов на прочностные показатели липкого слоя многослойных самоприклеивающихся материалов

Типичным представителем многослойных самоприклеивающихся материалов, несущих на тыльной стороне готовый к употреблению клей, является трехслойный материал – павинол с липким слоем [1,2]. Тесная взаимосвязь слоев неизбежно вызывает миграцию пластификаторов из декоративного слоя во внутренние, в результате чего изменяются первоначальные свойства липкого слоя [3]. Последний должен отвечать заранее заданным адгезионным показателям, не изменяющимся во времени [4]. Основная трудность в создании рецептуры клеевой композиции заключается в правильном предвидении оптимальных соотношений между исходными компонентами. Однако для такого прогнозирования отсутствуют литературные данные.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований о возможности создания рецептуры невымсыхающего клея самоприклеивающихся материалов с учетом исходных количеств пластификаторов в декоративном слое.

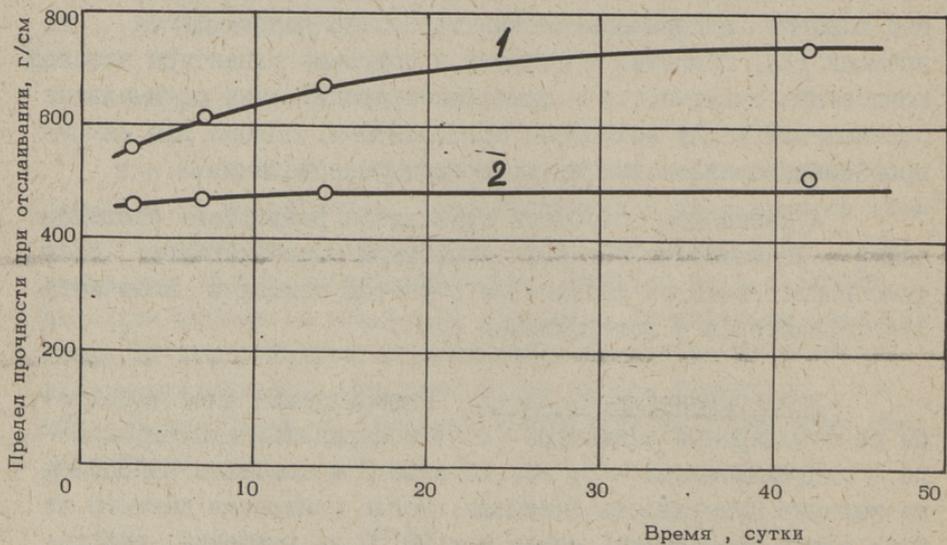
Экспериментальная часть. Невымсыхающий клей готовился по стандартной рецептуре [5] с содержанием пластификатора – дибутилфталата – 0, 10, 20 и 30 % и шпателем наносился на тыльную поверхность павинола. После нанесения каждого из трех слоев проводилась сушка при 80 °С до удаления растворителя. Липкий клеевой слой дублировался антиадгезионной бумагой.



Фиг. 1. Изменение адгезионных свойств липкого слоя павинола в зависимости от содержания пластификатора.

Количество пластификатора в клею, % на сухое вещество:

1 - 0 3 - 20
2 - 10 4 - 30



Фиг. 2. Изменение адгезионных свойств липкого слоя стеклоткани в зависимости от содержания пластификатора.

Количество пластификатора в клею, % на сухое вещество:

1 - 25
2 - 30

Для определения предела прочности клеевого шва при отслаивании образцы готовились следующим образом. Полоски павинола с липким слоем размерами 200x20 мм после удаления антиадгезионной разделительной бумаги приклеивались к предварительно очищенной растворителем пластинке из сплава АМГ 70x50x2 мм. Полоска прикатывалась 10 раз металлическим роликком весом 400 г.

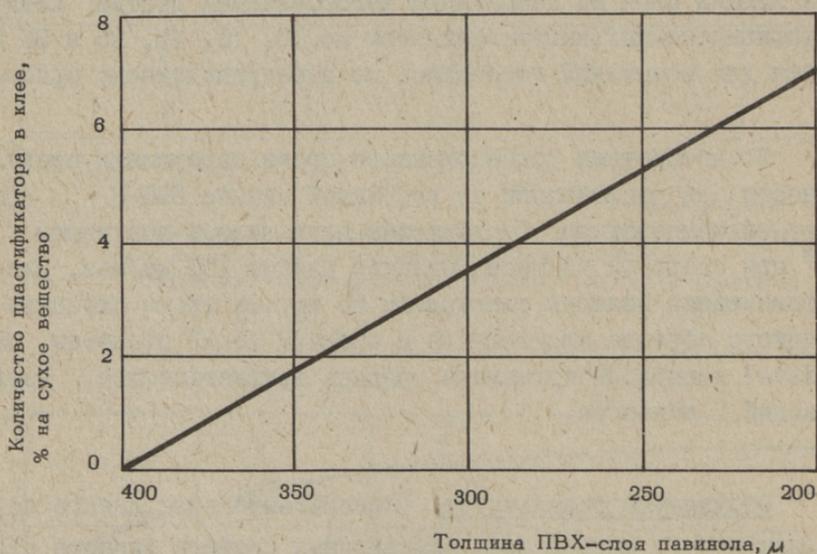
Влияние количества пластификатора на прочностные показатели липкого слоя павинола исследовалось путем моделирования на нейтральной основе. На стеклоткань марки "Э" толщиной 0,1 мм [6] с нулевым содержанием пластификатора наносился липкий слой из специально изготовленных партий клея, пластифицированных дибутилфталатом до 10, 15, 20, 25 и 30 %. Образцы для испытаний готовились по вышеприведенному способу.

По прошествии установленного срока определяли предел прочности при отслаивании на разрывной машине РММ-5 при комнатной температуре. Отслаивание проводилось под углом 180° при скорости движения нижнего зажима 100 мм/мин. Длина отслаивания полоски составляла 50 мм. За время отслаивания одного образца производили в среднем 15-20 отсчетов. За результат испытаний принимали среднее арифметическое всех показаний 5 образцов.

Обсуждение результатов. Экспериментальные данные подтвердили прямую зависимость адгезионных свойств липкого слоя от наличия в нем пластификатора. Динамику миграции последнего при его различном содержании в невысыхающем клее изображают кривые на фиг. 1. Из них видно, что при отсутствии пластификатора в клеевой рецептуре первоначальные прочностные показатели липкого слоя были низкими, но за счет фталатов декоративного поливинилхлоридного слоя возросли на 93 %. Аналогичное явление наблюдалось и при 10-процентном содержании пластификатора в невысыхающем клее, где высокая адгезионная прочность клеевого шва со временем увеличивалась еще на 40 %. Совершенно другой оказалась динамика миграции при содержании пластификатора в клеевой композиции 20 и 30 %. Клеевой шов за счет перепластификации терял 35-40 % первоначальной прочности. Вследствие прекращения миграции пла-

стификатора, как правило, стабилизация прочностных показателей наступала через 15-20 суток после изготовления образцов.

В ходе моделирования миграции на нейтральной основе выяснилось, что через 10 дней образцы с содержанием пластификатора 10 и 15 % теряли липкость полностью, а образцы с 20-процентным содержанием - частично. Оптимальным являлась 25-процентная пластификация липкого слоя (фиг. 2), в то время как предел прочности клеевого шва с содержанием пластификатора 30 % оказался на 34 % ниже предыдущего.



Фиг. 3. Зависимость количества вводимого в клей пластификатора от толщины поливинилхлоридного слоя павинола.

Результаты эксперимента позволяют сделать вывод, что состав клеевой композиции в первую очередь определяется уже имеющимся в павиноле пластификатором, содержание которого на единицу площади пропорционально толщине поливинилхлоридного покрытия. Значительное колебание последней в отдельных партиях и при различных марках павинола вызывает постоянную угрозу перепластификации липкого слоя, а как следствие этого, снижение его прочностных показателей. Опираясь на экс-

периментальные данные, был разработан графический метод определения количества пластификатора (фиг. 3), вводимого в клеевую композицию, с учетом толщины поливинилхлоридного покрытия павинола и его стандартной пластификации - 30 %.

В ы в о д ы

1. Исследовалось влияние миграции пластификаторов на адгезионные свойства липкого слоя павинола.

2. Выявлено, что равновесное распределение пластификатора по слоям наступает через 15-20 суток после нанесения на павинол липкого слоя.

3. Определено, что оптимальным количеством пластификатора в липком слое после установления равновесия является 25 %.

4. Предложен графический способ определения количественного содержания пластификатора, вводимого в рецептуру невысыхающего клея.

Л и т е р а т у р а

1. В ы с о ц к и й С.Л., С е п п Х.Р., К и й с л е р К.Р. Невысыхающий клей для многослойных пленочных материалов. - Материалы семинара "Новые клеи и технология склеивания" М., "Знание", 1973.

2. В ы с о ц к и й С.Л., К и й с л е р К.Р., С и й - р а к М.А., К а м е н е ц к и й И.Я., Т и х о н о в а - Б у г р о в а Т.Е., Д е л ь н и к Е.Э., Л у м е т Т.А., Э р м Х.М., К а с е м е т с У.Р. Павинол с липким слоем. - Материалы семинара "Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов". Часть 2. Л., "Знание", 1971.

3. О т а к е У м е о. О клейких лентах. - "Кагаку то когё, **Sci. and Ind.**", 1971, № II.

4. Павинол с липким слоем ТУ 205 ЭССР 181-73.

5. Решение о выдаче авторского свидетельства от 25 сентября 1974 г. по заявке 1963611/23-5 "Клеевая композиция" с приоритетом от 29.X.73 г.

6. Ткани из стеклянного волокна ГОСТ 8481-61.

Self-Adherent Materials I

About the Influence of Plasticizers on
the Adhesive Layer's Strength-indexes
in Multilayer Self-adherent Materials

The influence of migration of plasticizers on the adhesive characteristics of self-adhesive layer on synthetic leather has been investigated. The optimum amount of plasticizer in adhesive layer and the time of reaching the equilibrium state in layers after spreading the adhesive onto the back side of artificial leather have been found.

The graphic method for the determination of quantity of plasticizer to be added to the pressure-sensitive adhesive has been recommended.

С.Л.Высоцкий, Х.Р.Сепп, К.Р.Кийслер

САМОПРИКЛЕИВАЮЩИЕСЯ МАТЕРИАЛЫ

Сообщение II

Исследование долговечности липкого клеевого шва

Изготовление самоприклеивающихся материалов на стекло-тканевых и многослойных основах (I) типа павинола и использование их в условиях переменной температуры и влажности как в помещениях, так и в наружных условиях, предъявляет соответствующие требования липкому слою (2). До настоящего времени отсутствовали данные для качественной оценки клеевого соединения с точки зрения долговечности при циклических изменениях температуры и влажности среды.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования динамики прочностных показателей клеевого шва самоприклеивающихся материалов в условиях ускоренного старения.

Экспериментальная часть. Рецептура невясыхающего клея, методика изготовления образцов для испытаний и определения предела прочности при отслаивании приводятся в сообщении I (3).

Липкий клей испытывался при соединении авиационного павинола со сплавом АМГ и стеклоткани с бетоном. Такие пары материалов были выбраны из соображения их дальнейшего практического использования. Павинол с липким слоем в одном случае наклеивался на предварительно обезжиренную, в другом — на грунтованную поверхность сплава АМГ, стеклоткань с липким слоем — на грунтованные бетонные образцы. Грунтом являлась модифицированная фенолформальдегидной смолой каучуковая смесь в растворителе.

Модифицированный часовой график парного цикла
ускоренного старения

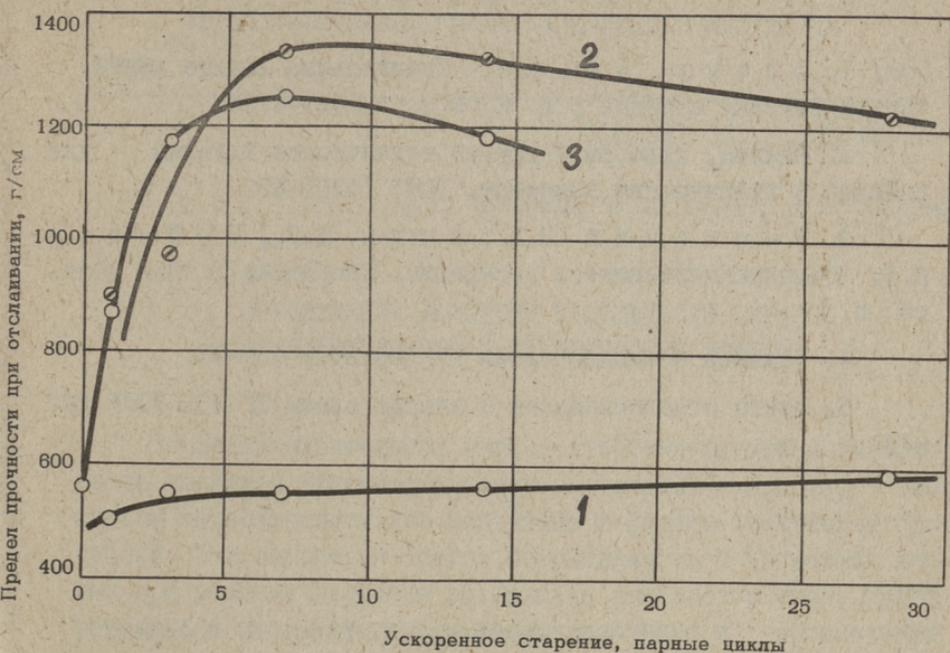
№ п/п	Среда, в которой происходит выдержка образцов	Продолжительность выдержки, часов	Температура, °С
1	Вода	6	+20
2	Воздух	18	-20
3	Воздух	6	+60
4	Вода	18	+20
5	Воздух	6	-20
6	Воздух	18	+60
Всего		72	

Предел прочности клеевого шва при отслаивании определялся в условиях ускоренного старения (табл. I) для образцов павинол-АМГ после 1, 3, 7, 14 и 28, для образцов стеклоткань-бетон - после 1, 3, 7 и 14 парных циклов.

Обсуждение результатов. Результаты испытаний приведены на фиг. I.

Для образцов павинол с липким слоем-АМГ характерно плавное возрастание адгезионной прочности (от 500 до 590 г/см), которая в два раза выше требуемой для самоприклеивающегося павинола (4) и в три раза для стеклоткани с липким слоем (5).

Кривые 2 и 3, построенные для грунтованных образцов, показывают динамику изменения прочностных показателей, резко возрастающих в течение первых семи циклов старения. Несмотря на меняющиеся температурные и влажностные нагрузки, происходило структурирование клеевого шва с увеличением когезионной и адгезионной прочностей, практически сохраняющих достигнутый предел до конца опыта. При этом абсолютные величины предела прочности по сравнению с требуемыми составляли для павинола 450 % и для стеклоткани 630 %.



Фиг. 1. Изменение адгезионной прочности самоприклеивающихся материалов в циклах ускоренного старения:
 1 - павинол с липким слоем на сплаве АМГ
 2 - павинол с липким слоем на грунтованном сплаве АМГ
 3 - стеклоткань с липким слоем на грунтованном бетоне.

Данные испытаний исследуемого липкого слоя указывают на его долговечность в условиях ускоренного старения и пригодность для изготовления атмосферостойких материалов.

В ы в о д ы

1. Проведено исследование долговечности клеевого шва самоприклеивающихся материалов на стеклотканевой и павиной основе в условиях ускоренного старения.

2. Выяснено, что переменный температурный и влажностный режим не препятствует структурированию клеевого шва и последующей стабилизации прочностных показателей.

3. Полученные данные указывают на возможность создания атмосферостойких самоприклеивающихся материалов с применением разработанного липкого слоя.

Л и т е р а т у р а

1. О с а м у Я м а д а. Специальные липкие ленты. - "Нихон сэттяку кекайси", т. 6, № 6, с. 469-476.
2. Машины, приборы и другие технические изделия для районов с тропическим климатом. ГОСТ 15151-69.
3. В ы с о ц к и й С.Л., С е п п Х.Р., К и й с л е р К.Р. Самоприклеивающиеся материалы. Сообщение I. См. наст. сб. с. 97.
4. Павинол с липким слоем ТУ 205 ЭССР 181-73.
5. Лента стеклотканевая с липким слоем ТУ 205 ЭССР 222-74.

S. Vysotski, H. Sepp, K. Kiisler

Self-adherent Materials II

The Investigation of Age of the Pressure-sensitive Adhesive Joint

S u m m a r y

The age of self-adhesive layer on the glass fabric and on the artificial leather carrier under the accelerated weathering conditions has been investigated. It has been found that the alternating temperature and moisture regime does not prevent the structuring of the adhesive joint and the following stabilization of strength-indexes.

The data obtained allow to produce weatherproof self-adherent materials on the base of the adhesive composition proposed by us.

Х.А. Кундель, Ю.Э. Лилле, Н.Ю. Кайдаш

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ И ИХ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ

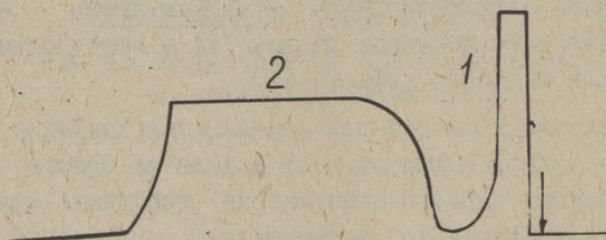
Давление насыщенного пара и его температурная зависимость являются фундаментальными свойствами вещества, во многом определяющими его поведение в физико-химических процессах. Так, ощущается острая необходимость в указанных данных при решении вопросов разделения алкилрезорцинов, приобретающих в последнее время важное значение в обеспечении страны резорциновым сырьем. Установление давления насыщенного пара алкилрезорцинов расчетным путем затруднено из-за отсутствия исходных данных [1] и неточности методов расчета для полярных веществ [2].

В настоящей работе для определения давления насыщенного пара алкилрезорцинов и их метиловых эфиров применялись газохроматографические методы, требующие минимального количества исследуемого соединения.

В литературе имеются многочисленные примеры применения метода газовой хроматографии для этих целей. Но в одних случаях они непригодны для полярных соединений [3, 4], в других – требуют абсолютной калибровки детектора и дополнительных устройств для получения равновесной концентрации анализируемого вещества [5,6]. От названных работ выгодно отличается разработанный Туркельтаубом и Лускиной метод [7], при котором равновесная концентрация устанавливается непосредственно в хроматографическом приборе на участке, где создается несколько пониженная температура. Кроме того, отпадают вопросы о чувствительности детектора.

Названный метод с незначительной модификацией и был применен нами. Аппаратура для определения состояла из ком-

бинации двух хроматографов: ЛХМ-7А и "Вырухром" А-1. В первом хроматографе происходило разделение растворителя от анализируемого вещества в хроматографической колонке (200 x x 0,4 см; 10 % апиезона L на хромосорбе W). Качество разделения контролировалось детектором по теплопроводности. По прохождению детектора пары соединений направлялись по соединительной трубке с электрическим обогревом во второй хроматограф, в котором колонка была заменена капилляром (15x0,1 см) для создания равновесия пар-жидкость. Ступень регистрировалась детектором по теплопроводности (фиг. 1). Для создания ступени (состояния равновесия) было необходимо, чтобы температура колонки превышала температуру капилляра примерно на 50°. Температуру остальных узлов хроматографа подбирали в расчете, чтобы наиболее охлажденным участком оказался капилляр. Исследуемые вещества, большинство которых синтезировано в Институте сланцев, подавались в испаритель хроматографа в виде 20-70-процентного раствора в метаноле в количестве 1-50 мг, жидкие метиловые эфиры - без разбавления.



Фиг. 1. Хроматограмма 65-процентного раствора 2-н-бутил-резорцина в метаноле при 180°:
1 - растворитель, 2 - ступень равновесия.

Парциальные давления измеряли при 13-15 температурах (при каждой температуре 3-4 параллельных определений) через интервалы 5°. Значения давления пара в мм рт.ст. (p) рассчитывались по формуле, вытекающей из законов идеальных газов:

$$p = \frac{6,24 \cdot 10^4 \cdot g \cdot T_p (P_a + \Delta p)}{u \cdot \tau \cdot M (P_a - p_w)}$$

где g - количество исследуемого вещества, г;
u - скорость газа-носителя, мл-мин;

Т а б л и ц а I

Пределы измерения давления насыщенного пара

№ сое- дин.	Заместитель в ядре бензола	Темпе- ратура пл., °C	Число опре- деле- ний	Пределы измере- ния	
				°C	мм рт. ст
I	1,2-(OH) ₂ -	104,7	41	101-166	4-66
2	1,3-(OH) ₂ -	110,4	26	119-190	2-40
3	2-CH ₃ -1,3-(OH) ₂ -	119,1	25	125-161	4-19
4	2-н-С ₄ H ₉ -1,3-(OH) ₂ -	87,0	36	140-196	3-42
5	2-н-С ₆ H ₁₃ -1,3-(OH) ₂ -	68,0	37	160-221	4-43
6	4-CH ₃ -1,3-(OH) ₂ -	102,4	37	118-186	1-32
7	4-н-С ₅ H ₁₁ -1,3-(OH) ₂ -	73,9	44	150-215	1-33
8	4-н-С ₆ H ₁₃ -1,3-(OH) ₂ -	65,8	40	161-221	1-27
9	5-CH ₃ -1,3-(OH) ₂ -	109,7	46	129-195	1-32
10	5-С ₂ H ₅ -1,3-(OH) ₂ -	99,0	44	135-206	1-40
11	5-н-С ₇ H ₁₅ -1,3-(OH) ₂ -	49,3	38	170-231	1-19
12	2,5-(CH ₃) ₂ -1,3-(OH) ₂ -	157,5	41	120-186	1-33
13	5-CH ₃ -2-С ₂ H ₅ -1,3-(OH) ₂ -	131,2	44	115-180	1-28
14	5-CH ₃ -2-н-С ₆ H ₁₃ -1,3-(OH) ₂	97,3	38	160-220	2-26
15	4,6-(CH ₃) ₂ -1,3-(OH) ₂	127,5	48	115-196	1-48
16	4,5-(CH ₃) ₂ -1,3-(OH) ₂ -	136,5	9	151-180	4-15
17	CH ₃ O-	-	35	61-111	24-190
18	1,3-(CH ₃ O) ₂ -	-	40	85-150	7-147
19	2-н-С ₉ H ₁₉ -1,3-(CH ₃ O) ₂ -	-	42	170-236	4-60
20	4-н-С ₁₀ H ₂₁ -1,3- -(CH ₃ O) ₂ -	-	33	170-220	2-16
21	5-CH ₃ -1,3-(CH ₃ O) ₂ -	-	37	101-161	8-98
22	5-н-С ₇ H ₁₅ -1,3-(CH ₃ O) ₂ -	-	45	146-215	2-44
23	5-н-С ₁₀ H ₂₁ -1,3-(CH ₃ O) ₂ -	-	39	186-246	3-35
24	5-CH ₃ -2-н-С ₆ H ₁₃ -1,3- -(CH ₃ O) ₂ -	-	42	137-202	3-50

Величины констант в уравнении Антуана для производных
оксибензола

Заместитель в ядре бензола	К о н с т а н т ы			s(lgp)
	a	b	c	
ОН-	7,9758	2087,6	228,05	0,0004
2-СН ₃ -I-ОН-	7,6230	1904,8	211,20	0,0068
2-С ₂ Н ₅ -I-ОН-	7,9626	2214,3	230,30	0,0216
2-С ₃ Н ₇ -I-ОН-	7,3702	1714,1	161,07	0,0059
2-н-С ₄ Н ₉ -I-ОН-	6,8901	1590,3	161,39	0,0048
2-С ₆ Н ₅ -I-ОН-	9,0543	3391,1	274,40	0,0046
3-СН ₃ -I-ОН-	6,7824	1370,9	149,37	0,0216
3-С ₂ Н ₅ -I-ОН-	7,6334	1951,1	194,22	0,0135
3-С ₃ Н ₇ -I-ОН-	8,0222	2219,9	203,88	0,0097
3-н-С ₄ Н ₉ -I-ОН-	7,8322	2310,0	213,48	0,0090
4-СН ₃ -I-ОН-	7,0240	1502,7	160,94	0,0034
4-С ₂ Н ₅ -I-ОН-	7,4715	1859,2	185,45	0,0125
4-С ₃ Н ₇ -I-ОН-	8,1355	2440,3	230,20	0,0056
4-н-С ₄ Н ₉ -I-ОН-	7,0821	1689,5	155,51	0,0186
4-н-С ₅ Н ₁₁ -I-ОН-	6,7511	1507,4	133,95	0,0133
4-С ₆ Н ₅ -I-ОН-	10,7144	5317,7	370,50	0,0147
2,4-(СН ₃) ₂ -I-ОН-	7,2297	1723,2	185,84	0,0198
2,5-(СН ₃) ₂ -I-ОН-	7,2297	1723,2	185,84	0,0198
2,6-(СН ₃) ₂ -I-ОН-	6,6035	1320,4	141,86	0,0056
3,4-(СН ₃) ₂ -I-ОН-	7,9413	2222,0	213,29	0,0063
3,5-(СН ₃) ₂ -I-ОН-	7,5598	1901,5	186,92	0,0362

- τ - длина средней линии ступени на хроматограмме, выра-
 женная в минутах;
 T_p - температура расходомера, $^{\circ}\text{K}$;
 M - молекулярный вес исследуемого вещества;
 $P_a, \Delta p, p_w$ - соответственно давление атмосферное, избы-
 точное в капилляре и водяных паров в рас-
 ходомере, мм рт.ст.

При более высоких значениях давления пара ($p > 30$) учи-
 тывалось увеличение объема газа-носителя, обусловленное па-
 рами исследуемого вещества:

$$p' = \frac{p}{1 + \frac{p}{P_a + \Delta p}}$$

Зависимость давления насыщенного пара от температуры
 выражалась известным уравнением Антуана:

$$\lg p = a - \frac{b}{c + t}$$

где a, b, c - константы,

t - температура равновесия, $^{\circ}\text{C}$.

Для упрощения вычислений часто придают константе c оп-
 ределенное значение. Так, найдено, что для углеводородов с
 нормальными температурами кипения выше 250°K можно принять
 с хорошим приближением $c = 230$ [8] и для фенолов $c = 210$ [9].
 Однако проведенная нами обработка литературных данных [10]
 о давлении насыщенного пара алкилпроизводных оксибензола по-
 казала, что величина константы c может значительно отли-
 чаться от вышеприведенных значений (табл. 2).

Результаты обработки экспериментальных данных по урав-
 нению Антуана приведены в табл. 3 и 4. Там же приводятся
 имеющиеся в литературе данные [10, 11] для пирокатехина, ре-
 зорцина, 4,6-диметилрезорцина и анизол. В случае резорцина
 и пирокатехина совпадение экспериментальных и литературных
 данных хорошее. Более значительные расхождения наблюдаются
 для анизол в пределах давления пара 1-5 мм. Это и понятно,
 ибо в данном случае измерения проводились нами в интервале
 давления 24-190 мм, и меньшие значения получены методом экс-
 траполяции. Хотя уравнение Антуана является достаточно на-
 дежным для интерполяции, экстраполяция, как видно, может при-
 вести к значительным ошибкам.

Величины констант в уравнении Антуана для алкил-
резорцинов и их метиловых эфиров

Соединение (по табл. I)	К о н с т а н т ы			s (lg p)
	a	b	c	
I ^x	7,7165	2182,1	205,71	0,0044
I	6,8548	1650,6	162,39	0,0176
2 ^x	7,2001	1761,0	131,37	0,0053
2	6,9791	1745,2	139,34	0,0313
3	6,4633	1521,6	132,87	0,0176
4	5,4061	950,72	56,00	0,0217
5	5,3298	998,64	49,40	0,0170
6	6,7665	1711,3	140,92	0,0243
7	6,5532	1578,9	96,79	0,0168
8	6,2803	1445,9	76,12	0,0204
9	6,9528	1798,5	135,90	0,0123
10	7,1243	1852,4	129,73	0,0226
II	5,6866	1240,6	48,77	0,0289
12	7,0060	1789,1	141,70	0,0269
13	6,9998	1751,1	136,14	0,0214
14	5,3591	1049,0	46,22	0,0172
15	7,2535	1958,3	155,76	0,0221
16	5,1765	1005,9	69,22	0,0161
17 ^x	7,4342	1768,4	232,50	0,0042
17	10,0095	3709,9	370,25	0,0258
18	5,3763	769,2	84,20	0,0232
19	5,5054	1058,4	47,15	0,0125
20	6,6250	1906,2	131,49	0,0150
21	6,0951	1156,8	121,84	0,0216
22	6,4511	1600,0	115,89	0,0199
23	6,7846	1960,7	127,35	0,0411
24	6,4841	1544,8	120,16	0,0163

^x Литературные данные.

Таблица 4

Температуры равновесия, соответствующие различным значениям давления насыщенного пара алкилрезорцинов и их метиловых эфиров, °С

Соединение	Давление насыщенного пара, мм рт.ст.								
	1	2	5	10	15	20	25	30	40
I ^x	-	-	105	119	-	134	-	-	151
I	78	90	106	120	128	135	140	144	152
2 ^x	III	-	139,5	152,5	-	168	-	-	183
2	III	122	138	152	161	168	173	178	185
3	102	114	131	146	155	162	168	172	180
4	120	130	146	160	169	176	181	186	194
5	138	149	166	181	191	198	205	210	218
6	112	124	141	156	165	172	178	183	190
7	144	156	173	188	197	204	210	214	222
8	154	166	183	198	207	214	220	225	233
9	123	134	152	166	175	182	188	192	200
10	130	142	159	173	182	188	194	198	206
11	169	182	200	216	226	234	241	246	255
12	114	125	142	156	165	172	177	182	189
13	114	125	142	156	165	171	176	181	188
14	150	161	179	194	204	212	219	224	233
15 ^x	49	-	77	91	-	105,5	-	-	122,5
15	114	126	143	157	166	173	179	183	191
16	125	137	155	172	182	190	197	203	212
17 ^x	5,4	15,4	30,1	42,3	50,1	55,8	60,5	64,4	70,7
17	0,4	12	28	42	50	56	61	65	71
18	59	67	80	92	99	105	109	113	120
19	145	156	173	188	197	205	211	216	224
20	156	170	190	207	218	227	233	239	248
21	68	78	93	105	113	119	124	129	136
22	132	144	162	178	187	195	201	206	214
23	162	175	195	212	222	230	237	242	251
24	118	130	147	162	171	178	184	188	196

Литературные данные.

На основе наших экспериментальных данных, а также сравнительного анализа температур кипения других алкилпроизводных резорцина, литературные данные о давлении насыщенного пара 4,6-диметилрезорцина, приведенные в монографии [I0] и справочнике [II], следует считать неправильными.

Необходимо отметить, что стандартная ошибка $s(l_{gp})$ характеризует точность описания экспериментальных данных уравнением Антуана. В случае пирокатехина отклонение корреляционных (уравнением Антуана) значений давления пара от литературных составляет в среднем 3,2 %, при воспроизводимости результата 2,3 %.

Л и т е р а т у р а

1. K ö r s e l R. Chem. Technik, 26, 206 (1974)
2. Болотин Н.К., Шеломенцев А.М. Теоретические основы химической технологии, 8, 684, 1974.
3. P u r r n e l l H. Gas Chromatography. New York, J. Willy a. Sons, 1962.
4. L i t t l e w o o d A.B. Gas Chromatography. Principles, Techniques and Applications. New York, Academic Press, 1962.
5. M a s k l e H., M a s c l e a n R.T.V. Trans Faraday Soc., 60, 817 (1964)
6. Бенедек П., Раткович Ф. В кн.: Газовая хроматография. Труды III Всесоюзной конференции по газовой хроматографии. Дзержинск, 1966, с.425.
7. Туркельтауб Г.Н., Лускина Б.М. Завод. лабор., 25 II93 (1969).
8. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Определение и корреляция. - М., Гос. научн.-техн. издат. нефтяной и горнотопл. лит., 1964.
9. Михкельсон В.Я. О выделении двухатомных фенолов из сланцевых фенолов. Автореф. канд. дисс., Таллин, 1964.
10. S t a g e H., M i l l e r E., F a l d i x P. Erdöl u. Kohle, 6, 375 (1953)
- II. Handbook of Chemistry and Physics II 37 ed., Chemical Rubber Publishing Co. Cleveland, Ohio, 1955-1956.

H. Kundel, U. Lille, N. Kaidas̃

Determination of the Saturated Vapour
Pressure for Alkyl Resorcinols and their Methyl
Ethers

S u m m a r y

By using gas chromatographic apparatus the saturated vapour pressures of 15 alkyl resorcinols and their 8 methyl ethers have been determined in the range of 1-40 mm Hg.

С о д е р ж а н и е

1. А.Я.Аарна, К.Р.Кийслер, А.Ф.Кёзель. Исследование реакции формальдегида с ацетилацетоном в присутствии капролактама.	3
2. А.Я.Аарна, Т.Ф.Сюльд, К.Р.Кийслер, М.А.Варес. Окисление сланцевых алкилрезорцинов в присутствии комплексообразователя.	9
3. Л.И.Мэлдер, Х.Я.Тамвелиус, Я.В.Арро. О синергизме при экстракции фенолов смешанным экстрагентом, один компонент которого склонен к самоассоциации.	19
4. Х.Я.Тамвелиус, Я.В.Арро, А.Х.Вийкна, Л.И.Мэлдер. Некоторые закономерности экстракции фенолов в проточном экстракторе.	29
5. Я.В.Арро, Л.И.Мэлдер, Х.Я.Тамвелиус. Теплоты испарения фенолов.	37
6. М.Д.Миккал, Х.Т.Раудсепп, Н.Б.Гринчак, К.О.Тынсуааду. Исследование каталитической окислительной деструкции углеводородов и кислородных соединений. Сообщение ХУШ.	45
7. И.Р.Эйнборн, Х.Т.Раудсепп. Исследование каталитической окислительной деструкции углеводородов и кислородных соединений. Сообщение XIX.	53
8. И.Р.Эйнборн, Х.Т.Раудсепп. Исследование каталитической окислительной деструкции углеводородов и кислородных соединений. Сообщение XX.	61
9. Х.А.Силланд, А.Д.Процив. Исследование кинетики реакции гидроксиметилирования оксибензола. Сообщение II.	69
10. Х.А.Силланд, Т.С.Богданова. Исследование кинетики реакции гидроксиметилирования оксибензола. Сообщение III.	75
II. П.Г.Кристьянсон, К.Ю.Сиймер, А.О.Суурпере. Реакция амидометилирования. Сообщение I.	81
12. П.Г.Кристьянсон, А.О. Суурпере, К.Ю.Сиймер. Реакция амидометилирования. Сообщение II.	89
13. С.Л.Высоцкий, Х.Р.Сепп, К.Р.Кийслер. Самоприклеивающиеся материалы. Сообщение I.	97
14. С.Л.Высоцкий, Х.Р.Сепп, К.Р.Кийслер. Самоприклеивающиеся материалы. Сообщение II.	103
15. Х.А. Кундель, Ю.Э.Лилле, Н.Ю.Кайдаш. Определение давления насыщенного пара алкилрезорцинов и их метиловых эфиров.	107

Цена 51 коп.