

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

**УДК 66.08/09:547**

**А. И. Герасимова, Ю. А. Коноплева, О. А. Герасимова, П. А. Герасимов**

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ φ- и β- ИОНОНОВ**

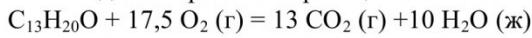
Технология получения витамина А непрерывно совершенствуется в сторону создания малоотходных производств. В большинстве технологических схем получения витамина А используют φ- и β- иононы. Однако в литературе отсутствуют данные об их физико-химических свойствах.

Настоящая работа посвящена изучению энергетических и транспортных свойств 6, 10-диметил-3, 5, 9-ундекатриен-2-он (φ- ионона) и 4-(2, 6, 6-триметил-1-циклогексен-1-ил)-3-бутен-2-он (β- ионона), являющихся полупродуктами синтеза витамина А. Эти соединения, имея одинаковый состав ( $C_{13}H_{20}O$ ), отличаются своим строением (рисунок).

Образцы для исследований очищали методом вакуумной ректификации. В работе использовали фракции φ- ионона с  $T_{\text{кип.}} = 355-356$  К при  $P = 266,6$  кПа и β- ионона с  $T_{\text{кип.}} = 345$  К при  $P = 266,6$  кПа. Контроль за степенью чистоты осуществляли хроматографическим методом, содержание основного вещества составляло: φ- ионона 99,6% и β- ионона 99,4%, показатели преломления для этих веществ:  $n^{20}_{D} = 1,5297$  и 1,5198 соответственно.

Для измерения энергии сгорания применяли калориметр В-06 со стационарной калориметрической бомбой. Энергетический эквивалент калориметрической системы установили по эталонной бензойной кислоте К-1 ( $\Delta_c U^\circ = -26434$  Дж· $g^{-1}$ ) с погрешностью  $\pm 2 \cdot 10^{-5}$  г, давление кислорода в бомбе составляло 3,04 МПа. Поджигание образца веществ осуществляли путем разряда конденсатора на платиновую проволоку, соединенную с ней посредством хлопчатобумажной нити. Температуру измеряли специальным калориметрическим термометром с применением оптической трубы 100-кратного увеличения.

После каждого калориметрического опыта газообразные продукты сгорания анализировали на содержание оксида углерода (IV) по привесу адсорбционных трубок, наполненных аскаритом. С помощью индикаторных трубок контролировали отсутствие оксида углерода (I) в продуктах сгорания. По навеске сжигаемого образца и результату газового анализа рассчитывали массу сгоревшего вещества. Сгорание обоих веществ отнесено к идеализированной реакции



и получены энергии сгорания ( $\Delta_c U^\circ$ ). При расчете значений энталпии сгорания ( $\Delta_f H^\circ$ ) вводили необходимые поправки для отнесения к стандартному состоянию. При вычислении энталпии образования ( $\Delta_f H^\circ$ ) исследованных веществ использовали следующие ключевые значения:

$$\Delta_f H^\circ (CO_2, g, 298,25 K) = -393,51 \pm 0,13 \text{ кДж}\cdot g^{-1}$$

и

$$\Delta_f H^\circ (H_2O, ж, 298,15 K) = -285,83 \pm 0,042 \text{ кДж}\cdot g^{-1},$$

соответственно.

В результате опытов получено (при 298,15 К) для φ- ионона:

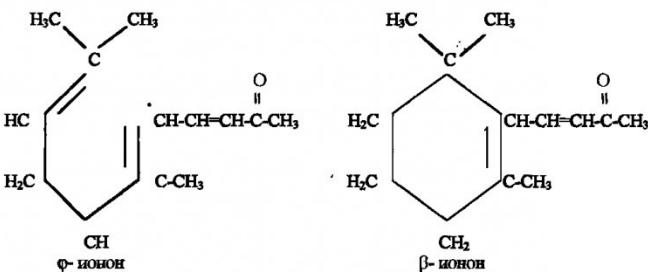
$$\begin{aligned} \Delta_c U^\circ &= -40298,4 \pm 14,6 \text{ Дж}\cdot g^{-1}, \\ \Delta_c H^\circ &= -7760,5 \pm 2,8 \text{ кДж}\cdot моль^{-1}, \\ \Delta_f H^\circ &= -213,4 \pm 2,8 \text{ кДж}\cdot моль^{-1}, \end{aligned}$$

для β- ионона:

$$\begin{aligned} \Delta_c U^\circ &= -400483 \pm 18,8 \text{ Дж}\cdot g^{-1}, \\ \Delta_c H^\circ &= -7712,4 \pm 3,5 \text{ кДж}\cdot моль^{-1}, \\ \Delta_f H^\circ &= -261,5 \pm 3,5 \text{ кДж}\cdot моль^{-1}. \end{aligned}$$

При определении плотностей и вязкостей использовали обычные методики. Пикнометры калибровали по воде, точность измерения проверяли на ряде веществ с известными значениями изучаемых свойств. Погрешность определения плотности составляла  $\pm 7 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , температура поддерживалась с погрешностью  $\pm 0,02$  град.

На основании экспериментальных данных с



помощью ЭВМ найдены уравнения регрессии, выражющие зависимости транспортных свойств: плотность ( $p^T$ ), кинематической ( $v^T$ ) и динамической ( $\eta^T$ ) вязкостей от температуры в пределах 293,15-353,15 К:

$$\begin{aligned} \text{для } \phi\text{-ионона} \\ p^T (\cdot 10^{-3}, \text{ кг}\cdot \text{м}^{-3}) &= 1,09886 - 6,847 \cdot 10^{-4} T \\ &\quad (r = 0,99183), \\ v^T (\cdot 10^{-6}, \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}) &= -0,0187 + T / (2,590 \cdot T - 728,01) \\ &\quad (S^2 = 0,2025), \\ \eta^T (\cdot 10^3, \text{ Па}\cdot \text{с}) &= -0,0544 + T / (3,050 \cdot T - 860,52) \end{aligned}$$

для  $\beta$ -ионона  
 $p^T \cdot 10^{-3}$ , кг·м<sup>-3</sup>) = 1,74987 - 2,777 · 10<sup>-4</sup> T (r = 0,99949),  
 $v^T \cdot 10^{-6}$ , м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) = 0,0425 + T/(7,415 · T - 2065,7)  
 $(S^2 = 0,068)$ ,  
 $\eta^T \cdot 10^3$ , Па·с) = -0,2823 + T/(12,928 · T - 3729,0)  
 $(S^2 = 0,7304)$ ,

где Т – температура, К; г – коэффициент корреляции;  $S^2$  – остаточная дисперсия.

Полученные результаты исследований показывают, что, несмотря на одинаковый состав обоих веществ, исследуемые свойства у них далеко не одинаковы вследствие имеющихся различий в строении. Так, наличие циклогексенового кольца у  $\beta$ -ионона приводит к уплотнению структуры и повышению плотности этого вещества. И, наоборот, вязкость  $\beta$ -ионона снижается за счет образования циклогексенового кольца и уменьшения длины цепи молекулы.

□ Авторы статьи:

Герасимова  
Альбина Ивановна  
- канд.хим.наук, доц. каф.  
химии и технологии неор-  
ганических веществ

Коноплева  
Юлия Андреевна  
- студентка ХТФ

Образование образования циклогексенового кольца  $\beta$ -ионона можно представить как происходящую перегруппировку в полиеновом фрагменте  $\phi$ -ионона: разрыв двойной связи  $C_{(9)}=C_{(10)}$  и переход атома водорода от  $C_{(5)}$  к  $C_{(9)}$ . В этом случае энергия перегруппировки будет представлять собой разность между значениями энталпий образования исследованных нами соединений и составлять  $48,1 \pm 3,5$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Значение энергии перегруппировки представляет интерес как величина энергетического вклада перегруппировки в образование циклогексенового фрагмента молекулы и может быть использована в расчетных методах. Значение этой величины будет также способствовать изучению механизма перегруппировки и определению условий синтеза циклогексеновых соединений. Полученные экспериментальные данные по изучаемым свойствам  $\phi$ -и  $\beta$ -иононов могут быть использованы в технологических расчетах получения витамина А.

Герасимова  
Ольга Алексеевна  
- студентка ХТФ

Герасимов  
Петр Акимович  
- канд.хим.наук, доц. каф.  
химии и технологии неор-  
ганических веществ

**УДК 678.002.8**

**Ю.Ф.Патраков, Н.И.Федорова, О.В.Сорокина**

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ

В настоящее время в мире производится более 130 млн.т синтетических и примерно такое же количество природных полимеров (целлюлоза и её производные, натуральный каучук и т.д.). По объемам производства и потребления синтетические полимеры превзошли такие традиционные материалы, как черные и цветные металлы, стекло, керамику. Увеличение парка автомобилей во всех развитых странах приводит к постоянному накоплению изношенных автомобильных шин, которые являются источником длительного загрязнения окружающей среды. В России ежегодно образуется более 1 млн.т отработанных шин, основная часть которых складируется (60%) или сжигается (10-30%), а на переработку идет около 10-30% [1]. Проблема их вторичной переработки имеет важное экономическое и экологическое

значение. Учитывая то, что Кузбасс является крупным промышленным регионом, обладающим большим автомобильным парком, для него эта проблема также является актуальной.

Шины представляют собой ценное полимерное сырье: в 1 т шин содержится около 700 кг резины, которая может быть повторно использована для получения продуктов и материалов химико-технологического назначения. Изношенные шины,

не подлежащие восстановительному ремонту методом наложения нового протектора, могут перерабатываться по следующим технологиям [2]:

- грубое и тонкое дробление покрышек, в результате которого резина и армирующие материалы не претерпевают каких-либо физико-химических изменений и сохраняют свою структуру;
- частичное разрушение пространственной сетки резины и каучуковых цепей (получение

Таблица 1  
Характеристика исходной и механообработанной проб резины

| Элементный анализ, %<br>на daf |     |     |     | H/C  | O/C  | Выходы экстрактов, % |         |
|--------------------------------|-----|-----|-----|------|------|----------------------|---------|
| C                              | H   | S   | O   |      |      | спиртобензол         | пиридин |
| Исходная резина                |     |     |     |      |      |                      |         |
| 90,0                           | 7,5 | 1,5 | 1,0 | 1,00 | 0,01 | 15,7                 | 30,0    |
| Механообработанная резина      |     |     |     |      |      |                      |         |
| 89,3                           | 7,1 | 1,5 | 2,1 | 0,95 | 0,02 | 16,5                 | 17,1    |