

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 536.7 : 66.095.217 : 547.596

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ
МОНОЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Б. А. ГУРЬЯН, Т. А. НИКОЛАЕВА, Г. Х. ИВАШКЕВИЧ

Белорусский технологический институт

Интерес к термодинамике изомеризации терпеновых углеводородов вызван промышленным использованием каталитической полимеризации скипидаров для получения политерпенов. Анализ литературных источников показал, что этому вопросу уделяется мало внимания.

В литературе мы не обнаружили сообщений, в которых проведен сравнительный анализ расчетных термодинамических характеристик и кинетических параметров процессов изомеризации терпеновых углеводородов. Такой подход дает возможность с достаточной достоверностью предсказать характер протекания процесса и равновесный состав продуктов изомеризации.

В одной из работ [3] исследователи изучали термодинамику изомеризации п-ментадиенов в присутствии γ -окси алюминия. При расчете термодинамических данных реакций авторы не учитывали побочные процессы, что не вполне корректно, поскольку наряду с процессом изомеризации протекают полимеризация и диспропорционирование терпенов. Кроме того, в указанной статье нет сведений о термодинамике изомеризации изолимонена, который, по-видимому, играет немаловажную роль в образовании олигомеров.

В данной работе нами проведен расчет констант равновесия для газофазных реакций изомеризации ряда моноциклических терпенов, которые образуются при изомеризации дипентена в присутствии протонных катализаторов по схеме, предложенной И. И. Бардышевым [1] и приведенной на рис. 1.

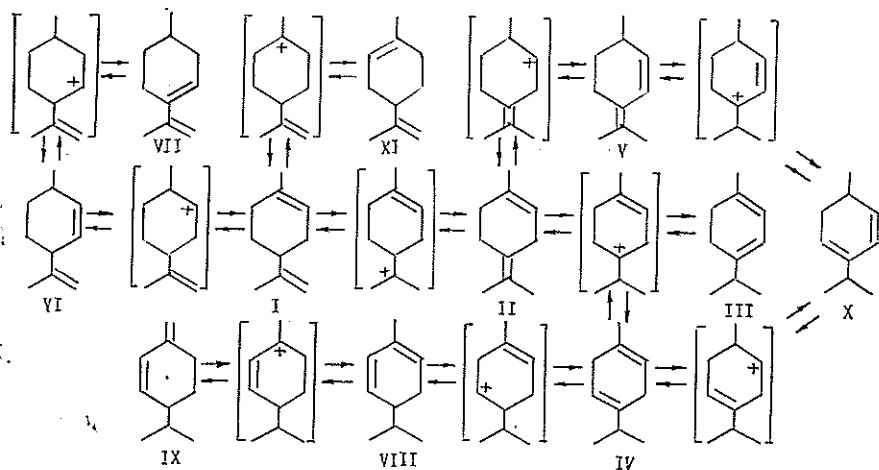


Рис. 1. Схема изомеризационных превращений дипентена

С этой целью для дипентена (I), терпинолена (II), α -терпинена (III), γ -терпинена (IV), изотерпинолена (V), изолимонена (VI), п-ментадиена-3,8 (VII), α -фелландрена (VIII), β -фелландрена (IX), п-ментадиена-2,4 (X) были рассчитаны стандартные энтальпии образования ($\Delta H_{f, 298}^0$), стандартные энтропии (S_{298}^0), стандартные энергии Гиббса ($\Delta G_{f, 298}^0$).

Для расчета использовали метод Бенсона [6, 7], дающий надежные результаты для $\Delta H_{f, 298}^0$, S_{298}^0 , $\Delta G_{f, 298}^0$ различных классов органических соединений [4] и учитывающий поправку на наличие цикла в рассматриваемом соединении [11]. Стандартные термодинамические характеристики для моноциклических терпеновых углеводородов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соединение	$\Delta H_{f, 298}^0 \cdot 10^3$, Дж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль · К
α -Терпинен	-9,29	434,89
α -Фелландрен	-3,18	434,34
п-Ментадиен-3,8	-10,54	435,76
п-Ментадиен-2,4	-1,42	435,89
γ -Терпинен	-7,99	440,74
Изотерпинолен	-22,76	427,31
β -Фелландрен	-5,61	433,59
Терпинолен	-12,72	442,88
Дипентен	3,43	453,21
Изолимонен	10,04	448,15

Для рассматриваемых соединений данные о стандартных энтальпиях образования, за исключением дипентена, α -терпинена и α -фелландрена [8], и о стандартных энтропиях получены впервые. Имеющиеся литературные данные удовлетворительно согласуются с полученными нами расчетными характеристиками.

С помощью полученных термодинамических характеристик рассчитаны константы равновесия K_p газофазной изомеризации соединений (I...X). Расчет проводили по известным методикам [2]. В табл. 2 приведены расчетные значения K_p ($T = 298$ К) реакций изомеризации дипентена в другие моноциклические соединения.

Таблица 2

Реакция	$\Delta G_{f, 298}^0$, Дж/моль	K_p
Дипентен \rightleftharpoons α -терпинен	-7 257,07	18,68
Дипентен \rightleftharpoons α -фелландрен	-984,44	1,49
Дипентен \rightleftharpoons п-ментадиен-3,8	-8 771,67	34,41
Дипентен \rightleftharpoons п-ментадиен-2,4	310,69	0,88
Дипентен \rightleftharpoons γ -терпинен	-7 704,27	22,37
Дипентен \rightleftharpoons изотерпинолен	-18 469,50	1 720,38
Дипентен \rightleftharpoons β -фелландрен	-3 187,54	3,62
Дипентен \rightleftharpoons терпинолен	-13 070,25	194,86
Дипентен \rightleftharpoons изолимонен	8 119,41	$3,78 \cdot 10^{-2}$

Данные табл. 2 позволяют рассчитать константу равновесия для любых пар из десяти исследованных соединений. Так как изобарно-изотермический потенциал — функция состояния, то справедливо:

$$(\Delta G_{f, 298}^0)_{ij} = (\Delta G_{f, 298}^0)_{jk} = (\Delta G_{f, 298}^0)_{ik},$$

где $\Delta G_{f, 298}^0$ — изменение энергии Гиббса для реакций изомеризации ($i \rightleftharpoons j$), ($j \rightleftharpoons k$), ($i \rightleftharpoons k$).

Поэтому

$$K_p(j \rightleftharpoons k) = \frac{K_p(i \rightleftharpoons k)}{K_p(i \rightleftharpoons j)}.$$

Так, например, для изомеризации п-ментадиен-2,4 в изолимонен получим $K_p(X \rightleftharpoons VI) = 3,78 \cdot 10^{-2} / 0,88 = 4,30 \cdot 10^{-2}$.

Интересно сравнить полученные термодинамические данные изомеризации соединений с экспериментально найденными кинетическими данными. С этой целью нами изучена изомеризация дипентена (чистота по ГЖХ — 99,9 %) в присутствии ортофосфорной кислоты, нанесенной на березовый активированный уголь, в количестве 10 мольных % от массы дипентена, при температуре 80 °С.

Состав изомерных продуктов исследовали путем отбора проб из реакционной смеси, которые анализировали методом ГЖХ. (Хроматограф ЛМХ-72 с пламенно-ионизационным детектором; колонка 7 000 × 3 мм была заполнена хроматоном N — AW, пропитанным 5 % ХЕ-60, температура колонки 90 °С, давление аргона на входе 1 824 Па).

Кинетические кривые изменения состава продуктов изомеризации дипентена представлены на рис. 2.

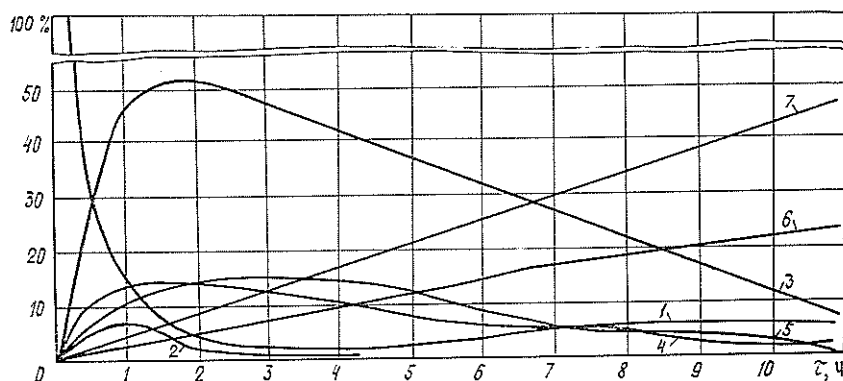


Рис. 2. Динамика изомеризации дипентена в присутствии ортофосфорной кислоты: 1 — дипентен; 2 — терпинолен; 3 — α-терпинен; 4 — γ-терпинен; 5 — изотерпинолен; 6 — п-ментен-3; 7 — п-цимол

Эксперимент показал, что дипентен быстро превращается в α-терпинен. Из моноциклических терпеновых углеводородов стабильные продукты изомеризации дипентена — изотерпинолен и γ-терпинен. На стабильность изотерпинолена указывал и Я. М. Слободин [5], который считал, что полимерные продукты образуются из этого углеводорода. Сопоставление расчетных значений термодинамических характеристик и K_p изомеризации в газовой фазе с экспериментальными кинетическими параметрами процесса в жидкой фазе возможно при условии, что активность исследуемых соединений в растворе близка к единице. Учитывая симметричное строение моноциклических терпенов, отсутствие гетероатомов в их молекулах и, как следствие этого, незначительное взаимодействие между ними как в газовой, так и в жидкой фазах, можно полагать, что такое сопоставление можно использовать при обобщении полученных результатов.

Термодинамический расчет показал, что терпинолен должен быть стабильным продуктом. Однако изучение кинетики накопления изомерных продуктов показало лабильность терпинолена — быстрое превращение во вторичные продукты. Это дает возможность предположить, что терпинолен — промежуточный продукт на стадии изомеризации дипентен \rightleftharpoons терпинолен \rightleftharpoons α -терпинен. Возможно также, что он участвует в образовании димерных веществ. В изомерных продуктах мы обнаружили следы α - и β -фелландренов и п-ментадиена-2,4, что хорошо согласуется со значениями K_p . Отсутствие в составе изомерных веществ изолимонена, по-видимому, можно объяснить тем, что он легко подвергается дальнейшей изомеризации и полимеризации.

Следует отметить, что п-ментадиен-3,8 обнаружен только в начальный период изомеризации в виде следов, несмотря на то, что в соответствии с термодинамическим расчетом это соединение — один из наиболее стабильных продуктов изомеризации. Это, по-видимому, обусловлено кинетическими особенностями процесса.

Таким образом, при изомеризации любого из моноциклических терпеновых углеводородов ($I...X$) получается близкая к равновесной смесь изомерных монотерпеноидов, приводящая к образованию близких по составу продуктов полимеризации. Результаты согласуются с данными работ [9, 10], в которых показано, что дитерпены, полученные различными способами из различных монотерпеноидов, имеют одинаковые свойства.

Выражаем благодарность И. Л. Шульгину за помощь в выполнении расчетов и А. И. Ламоткину за обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Бардышев И. И., Попова Л. А., Лойко Ж. Ф. Об изомеризации дипентена и терпинолена в присутствии протонодонорных катализаторов // Изв. АН БССР, Сер. хим. наук.— 1974.— № 3.— С. 60—67. [2]. Караетьянц М. Х. Химическая термодинамика.— 3-е изд., перераб. и доп.— М.: Химия, 1975.— 583 с. [3]. Равновесие изомеризации п-ментадиенов в паровой фазе / З. А. Филиппенко, О. М. Баранов, Г. Н. Роганов, Г. Я. Кабо // Химия природ. соединений.— 1985.— № 1.— С. 51—54. [4]. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / Под ред. Б. И. Соколова. Пер. с англ.— Л.: Химия, 1982.— 591 с. [5]. Слободин Я. М. Изомеризация циклических углеводородов с изолированной системой двойных связей // ЖОХ.— 1936.— Т. 6.— № 1.— С. 129—136. [6]. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. Thermodynamic Properties / S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden a. o. / Chem. Rev.— 1969.— Vol. 69.— P. 279—329. [7]. Benson S. W., Buss J. H. Additivity rules for the estimation of molecular properties. Thermodynamic Properties / J. Chem. Phys.— 1958.— Vol. 29.— P. 546—572. [8]. Cox J. D., Pilcher G. Thermochemistry of organic and organometallic compounds / L.— N. Y.: Acad. Press.— 1970.— 643 p. [9]. Kondakov I., Saprikin S. Sur la chimie des terpenes, Diterpenes et polyterpenes synthetiques. (Recherches originales) / Bull. Soc. Chem. Ind.— 1925.— Vol. 37.— P. 1045—1069. [10]. Ritter J., J., Sharafkin J. G. Acid-polymerized dipinene. I. Dehydrogenation // J. Amer. Chem. Soc.— 1940.— Vol. 62.— P. 1508—1509.

Поступила 24 февраля 1987 г.

УДК 630*813

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТРАХИНОНА В ЩЕЛОКАХ И ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАССАХ

Б. Д. БОГОМОЛОВ, О. Ф. ГОРБУНОВА, В. А. ПИВОВАРОВА

Архангельский лесотехнический институт

В последние годы разработан метод щелочной делигнификации с добавками антрахинона (АХ). Использование антрахинона позволяет увеличить выход целлюлозы, сократить продолжительность и снизить температуру варки.