

Концентрация мономеров

$$C_1 = \frac{N_1}{N} = 1 - 2C_2. \quad (2)$$

Зная C_1 и C_2 , можно найти константу равновесия образования димеров при разных температурах

$$K_2 = \frac{N_2}{N_1^2} = \frac{1}{N} \frac{C_2}{C_1^2},$$

откуда

$$NK_2 = \frac{C_2}{C_1^2}. \quad (3)$$

Рассчитанные по формулам (1), (2) и (3) значения C_2 , C_1 и NK_2 при температурах 293, 313, 333 и 353 К приведены в таблице.

Концентрации, константы равновесия и энтальпия образования разомкнутых димеров в ДМСО

T, K	C_1	C_2	NK_2	$10^{-3} \Delta H$, Дж/моль
293	0,08	0,46	71,87	12,6
313	0,08	0,46	71,87	
333	0,06	0,47	130,55	
353	0,052	0,474	175,92	

Полученные данные можно использовать для расчета энтальпии ΔH образования связи $S...O$ между молекулами в димере по формуле

$$\Delta H = RT^2 \left(\frac{\partial \ln NK_2}{\partial T} \right)_p. \quad (4)$$

Уравнение (4) носит название уравнения изобары химической реакции. В это уравнение входит изменение энтальпии ΔH , зависящей от температуры. В небольшом интервале температур величина ΔH изменяется настолько незначительно, что величину ΔH можно считать постоянной. При таком допущении интегрирование уравнения (4) дает

$$\ln NK_2 = \frac{\Delta H}{RT} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}. \quad (5)$$

Результаты измерений относительного коэффициента рассеяния R^V и степень деполяризации ΔV света, рассеянного разбавленными растворами H_2O (1) – C_2H_6OS (2)

x_2 , м.д.	$10^2 \Delta V$				R^V			
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
0	6,0	5,7	5,3	4,1	0,135	0,134	0,164	0,206
0,027	6,7	3,8	1,9	2,0	0,955	0,724	0,575	0,551
0,05	0,75	0,48	0,33	0,35	4,892	4,745	4,187	3,435
0,07	2,95	2,9	2,6	3,15	0,726	0,638	0,495	0,408
0,087	1,28	1,28	1,48	2,07	1,995	1,709	1,412	0,993
1,0	8,2	7,5	7,0	6,44	0,436	0,448	0,451	0,459

С доверительной вероятностью 95 % средняя случайная относительная погрешность измерений коэффициента рассеяния R^V состава в зависимости от концентрации исследуемого раствора 0,5-1 %, для степени деполяризации ΔV – от 2 до 4 %.

Коэффициент рассеяния Релея R^V в общем случае состоит из трех независимых частей: коэффициента рассеяния света на флуктуациях плотности $R_{плz}^V$, коэффициента рассеяния света на флуктуациях концентрации $R_{кz}^V$ и коэффициента рассеяния света на анизотропных флуктуациях R_a^V . Таким образом, в случае бинарного раствора коэффициент суммарного рассеяния и степень деполяризации рассеянного света определяется выражениями:

$$R^V = R_{плz}^V + R_a^V + R_{кz}^V; \quad (1)$$

Уравнение (5) позволяет найти величину ΔH из наклона кривой зависимости $\ln NK_2$ от T^{-1} . Она оказалась равной $\sim 12,6$ кДж/моль. Рассчитанная величина представлена в последней графе таблицы и хорошо согласуется с оценкой на основе радиоспектроскопических исследований ДМСО, выполненных в работе [1].

Список литературы

1. Гербановски К. Канд. диссерт. – М.: МГУ, 1974.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ МОНОМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА МЕТОДОМ РЕЛЕЕВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Персиянова В.С., Персиянова М.А.

Армавирский механико-технологический институт, филиал ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», Армавир, e-mail: fox_small@inbox.ru

Объектами исследований послужили жидкий диметилсульфоксид C_2H_6OS (ДМСО), широко используемый в фармацевтической промышленности, и его водные растворы.

Фотоэлектрическим методом на длине волны $\lambda = 632,8$ нм нами произведены измерения степени деполяризации ΔV и относительного коэффициента рассеяния света R^V в разбавленных растворах H_2O (1)– C_2H_6OS (2), содержащих $x_2 = 0; 0,027; 0,05; 0,074 0,087; 1,0$ мольных долей диметилсульфоксида в воде в температурном интервале 20-80 °C (значок «V» означает, что возбуждающий свет поляризован в вертикальной плоскости). Рассеянный свет наблюдался под углом 90° к направлению падающего излучения.

Экспериментальная установка и методика измерений R^V и ΔV описаны в работе [1]. Результаты измерений относительного коэффициента рассеяния R^V и степени деполяризации ΔV света, рассеянного разбавленными растворами H_2O (1)– C_2H_6OS (2), представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты измерений относительного коэффициента рассеяния R^V и степень деполяризации ΔV света, рассеянного разбавленными растворами H_2O (1) – C_2H_6OS (2)

x_2 , м.д.	$10^2 \Delta V$				R^V			
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
0	6,0	5,7	5,3	4,1	0,135	0,134	0,164	0,206
0,027	6,7	3,8	1,9	2,0	0,955	0,724	0,575	0,551
0,05	0,75	0,48	0,33	0,35	4,892	4,745	4,187	3,435
0,07	2,95	2,9	2,6	3,15	0,726	0,638	0,495	0,408
0,087	1,28	1,28	1,48	2,07	1,995	1,709	1,412	0,993
1,0	8,2	7,5	7,0	6,44	0,436	0,448	0,451	0,459

$$R_{плz}^V = \sum_{i=1}^2 R_{плz i}^V \cdot X_i; \quad (2)$$

$$R_a^V = R_{az}^V + R_{ax}^V; \quad (3)$$

$$\Delta V = \frac{R_{ax}^V}{R_{плx}^V + R_{az}^V + R_{кz}^V}; \quad (4)$$

$$\frac{R_{ax}^V}{R_{az}^V} = \frac{3}{4}; \quad (5)$$

$$R_{кz}^V = R^V - R_{плz}^V - R_a^V. \quad (6)$$

Соотношения (1)–(6) позволяют рассчитать анизотропную R_a^V составляющую релеевского рассея-

ния света на основе экспериментальных значений R^V и ΔV :

$$R_a^V = R^V \cdot \frac{7}{3} \cdot \frac{\Delta V}{1 + \Delta V}. \quad (7)$$

Согласно теории релеевского рассеяния света в жидкостях [2-4] абсолютный коэффициент интегрального рассеяния поляризованного света ($\vec{E}_{0z} \parallel Z$) на анизотропных флуктуациях в растворах определяется уравнением

$$R_a^V \cdot R_{C_2H_6}^V = \frac{112}{45} \left(\frac{\pi}{4} \right)^4 \left(\frac{n_c^2 + 2}{3} \right)^4 \cdot \frac{N_A \cdot \rho}{\sum_i M_i X_i} \langle \gamma^2 \rangle, \quad (8)$$

где n_c – показатель преломления на красной линии ($\lambda = 632,8$ нм); ρ – плотность раствора; M_i – моляр-

ная масса i -го компонента раствора; X_i – его молярная доля; N_A – число Авогадро; $\langle \gamma^2 \rangle$ – средняя статистическая анизотропия тензора поляризуемости молекул раствора.

Результаты расчета по формуле (7) относительных коэффициентов рассеяния R_a^V для разбавленных растворов вода (1) – ДМСО (2) приведены в табл. 2. В этой же таблице представлены также значения величины $\langle \gamma^2 \rangle$, вычисленные по формуле (8).

Так как, компоненты тензора поляризуемости молекул воды очень малы [5], то экстраполяцией $\langle \gamma^2 \rangle$ к нулевому разбавлению можно получить анизотропию мономерной молекулы растворенного вещества:

$$\gamma_2^2 = \left[\frac{\partial \langle \gamma^2 \rangle}{\partial x_2} \right]_{x_2 \rightarrow 0} + \gamma_1^2. \quad (9)$$

Таблица 2

Относительный коэффициент рассеяния света на анизотропных флуктуациях и средняя статистическая анизотропия $\langle \gamma^2 \rangle$ тензора поляризуемости молекул разбавленных растворов вода (1) – ДМСО (2)

x_2 , м.д.	R_a^V				$10^{60} \langle \gamma^2 \rangle, \text{м}^6$			
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
0	0,018	0,017	0,019	0,019	0,17	0,16	0,19	0,19
0,027	0,139	0,062	0,025	0,025	1,34	0,61	0,25	0,25
0,05	0,085	0,053	0,032	0,028	0,85	0,54	0,32	0,30
0,07	0,048	0,041	0,029	0,029	0,49	0,43	0,31	0,31
0,087	0,059	0,050	0,048	0,047	0,61	0,52	0,51	0,52
1,0	0,077	0,073	0,069	0,0648	1,85	1,84	1,82	1,79

Значение производной $\left[\frac{\partial \langle \gamma^2 \rangle}{\partial x_2} \right]_{x_2 \rightarrow 0}$ в уравнении

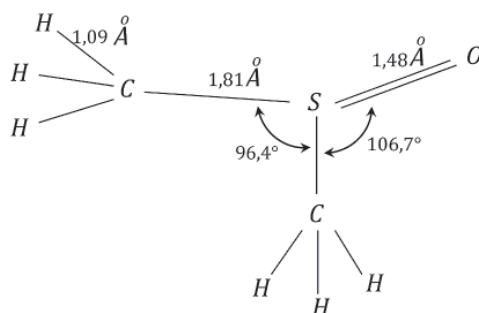
(9) можно найти методом графического дифференцирования функции $\langle \gamma^2 \rangle = f(x_2)$ или методом наименьших квадратов.

Результаты вычислений методом наименьших квадратов анизотропии γ_2^2 тензора поляризуемости мономерных молекул ДМСО по данным о средней статистической анизотропии $\langle \gamma^2 \rangle$ тензора поляризуемости молекул разбавленных растворов вода (1) – ДМСО (2) приведены в табл. 3.

Таблица 3

Расчет анизотропии тензора поляризуемости мономерной молекулы ДМСО по данным РРС в разбавленных растворах вода (1) – ДМСО (2) при 20 °C

x_2 , м.д.	$10^{60} \langle \gamma^2 \rangle, \text{м}^6$	$10^{60} \gamma_2^2 \text{м}^6$
0	0,17	$3,5 \pm 0,28$
0,027	1,34	
0,05	0,85	
0,07	0,49	



Структура молекулы диметилсульфоксида

Молекула диметилсульфоксида имеет пирамидальную структуру [6]. Параметры молекулы ДМСО определялись различными методами. Полученные параметры и структура молекулы ДМСО приведена на рисунке.

Рисунок приведен из работы [6]. На рисунке указаны длины связей и углы между ними.

Рассчитаем главные поляризуемости молекулы ДМСО с помощью валентно-оптической схемы [7, 8]. Исходя из структуры молекулы ДМСО изображенной на рисунке, три составляющие тензора поляризуемости молекулы определяются выражениями:

$$\alpha_1 = 2(\alpha_{\parallel}^{\text{CH}_3} + \alpha_{\parallel}^{\text{C-S}}) \cos^2 \frac{\theta}{2} + 2(\alpha_{\parallel}^{\text{CH}_3} + \alpha_{\perp}^{\text{C-S}}) \sin^2 \frac{\theta}{2} + \alpha_{\parallel}^{\text{S=O}}; \quad (10)$$

$$\alpha_2 = 2(\alpha_{\parallel}^{\text{CH}_3} + \alpha_{\parallel}^{\text{C-S}}) \sin^2 \frac{\theta}{2} + 2(\alpha_{\perp}^{\text{CH}_3} + \alpha_{\perp}^{\text{C-S}}) \cos^2 \frac{\theta}{2} + \alpha_{\perp}^{\text{S=O}}; \quad (11)$$

$$\alpha_3 = 2(\alpha_{\perp}^{\text{CH}_3} + \alpha_{\perp}^{\text{C-S}}) + \alpha_{\perp}^{\text{S=O}}. \quad (12)$$

Приведем все необходимые данные: поляризуемость группы CH_3 взята из [7]:

$$C_{\parallel}^{\text{CH}_3} = 1,79 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3,$$

$$\alpha_{\perp}^{\text{CH}_3} = 2,03 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3.$$

поляризуемости связи C-S взяты из [7]:

$$\alpha_{\parallel}^{\text{C-S}} = 1,88 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3,$$

$$\alpha_{\perp}^{\text{C-S}} = 1,62 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3;$$

угол $\theta = \angle \text{CSC} = 96,4^\circ$ (см. рисунок). Поляризуемости связи $S=O$ были рассчитаны по молекуле сернистого ангидрида [8]:

$$\alpha_{\parallel}^{\text{S=O}} = 2,77 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3,$$

$$\alpha_{\perp}^{\text{S=O}} = 0,88 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3.$$

Подставляя найденные поляризуемости связи C-S, $S=O$ и группы CH_3 в формулы (10)-(12), получим $\alpha_1 = 10,1 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ и $\alpha_2 = \alpha_3 = 8,2 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$. Средняя поляризуемость и анизотропия тензора поляризуемости молекулы ДМСО будут равны:

$$\alpha = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{3} = 8,8 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3;$$

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} [(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_1 - \alpha_3)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2];$$

$$\gamma^2 = \gamma_2^2 = 3,6 \cdot 10^{-60} \text{ м}^6.$$

Теоретически рассчитанное значение анизотропии тензора поляризуемости молекулы ДМСО $\gamma_2^2 = 3,6 \cdot 10^{-60} \text{ м}^6$ хорошо согласуется с экспериментальным значением $\gamma_2^2 = 3,5 \cdot 10^{-60} \text{ м}^6$, полученным по данным релеевского рассеяния света в разбавленных растворах вода (1) – ДМСО (2).

Список литературы

1. Экспериментальная установка для исследования интегрального релеевского рассеяния света в жидких средах / В.И. Косов, М.С. Туниин и др. // Изд. вузов СССР, Физика. – 1982. – №1. – С. 127.
2. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. – М.: Высшая школа, 1980. – 352 с.
3. Шахпаронов М.И. В сб.: Современные проблемы физической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – Т.5. – С. 36–37.
4. Шахпаронов М.И. Теория рассеяния света флуктуациями ориентации молекул в жидких системах // Вести МГУ. Химия. – 1969. – №3. – С. 3–16.
5. Балашова С.И., Ланшина Л.В., Шахпаронов М.И. // Вести МГУ, Химия. – 1972. – С. 13, 167.
6. Martin D., Nauthal H.Y., Dumetylsulroxid, Academic – Verlag Berlin, 1971.
7. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. – 320 с.
8. Верещагин А.Н. Поляризуемость молекул. – М.: Наука, 1980. – 177с.

ВАРИАНТ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

Попов И.В., Зотов Ю.Л.

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, e-mail: Zpoloski@inbox.ru

Несмотря на введение ужесточений на содержание ароматических веществ в автомобильных бензинах в требованиях ЕВРО-5[1], сегодня процесс каталитического риформинга бензиновой фракции является актуальным, так как позволяет получать кроме базового компонента автомобильных бензинов водород для гидрогенизационных процессов на нефте- и газоперерабатывающих заводах.

Эффективность процесса каталитического риформинга бензиновой фракции во многом зависит от

применяемых в данном процессе катализаторов. Поэтому выбор новых высокоактивных и высокоселективных катализаторов позволит получать риформат с большим выходом с большим октановым числом.

На установке каталитического риформинга производства-аналога типа ПР-22-35-11/1000 производительностью 1 млн. тонн/год используется катализатор R-86 фирмы «UOP», который позволяет получать в данный момент стабильный катализат с октановым числом по исследовательскому методу 93-99 с выходом 86% [2].

С целью совершенствования действующей установки предлагается полностью заменить катализатор R-86 на катализатор РБ-33У (для первого по ходу реактора) и РБ-44У (для двух последующих), разработанный ООО НПФ «Олкат» [3].

При более продолжительном межрегенерационном пробеге (более 3 лет) предлагаемый катализатор позволяет получить риформат с октановым числом по ИМ 95-96 с большим выходом (88,5%) [3].

Следует отметить, что процесс каталитического риформинга с катализаторами РБ-33У и РБ-44У не отличается от процесса с катализатором R-86 температурным режимом и объёмной скоростью, однако отличается увеличенным давлением [3]. Также нужно сказать, что новые катализаторы имеют такую же насыпную плотность, как и R-86, а это значит, что новых катализаторов по объёму потребуется столько же, сколько и старого [4].

Предварительные расчёты показали, что полная замена действующего катализатора на новый позволит повысить производительность установки до 1029 тыс. тонн/год за счёт повышения выхода риформата, улучшить качество риформата, а также повысить концентрацию водорода в получаемом водородсодержащем газе до 84,5% [3].

Список литературы

1. Отечественные технологии безводородной переработки низкооктановых бензиновых фракций на цеолитсодержащих катализаторах / Л.М. Величкина // Химическая технология. – 2008. – №4. – С. 158-165.
2. Метод интенсификации процесса риформинга – использование эффективных российских каталитических систем [Электронный ресурс] / А.Ю. Попов, Ю.Л. Зотов // Волгоградский государственный технический университет. – 2010. – Режим доступа: <http://www.sworld.com.ua/index.php/ru/chemistry/chemical-kinetics-and-catalysis/3021-popov-a-yu-zotov-le>.
3. Риформинг на новых катализаторах – РБ-33У и РБ-44У / В.М. Моисеев, И.Е. Сидоров, В.Б. Марышев и др. // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – №2. – С. 31-32.
4. Каталог катализаторов, адсорбентов, носителей, осушителей, цеолитов [Электронный ресурс] // Открытое акционерное общество «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». – 2011. – Режим доступа: <http://kataliz.ru/product.files/kataliz.doc>.

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ФТОРКАУЧУКОВ КОМПЛЕКСАМИ ϵ -КАПРОЛАКТАМА

Пучков А.Ф., Новопольцева О.М., Куцов А.Н., Кочетков В.Г., Дудко Е.А.

ВПИ, филиал ГОУВПО ВолгГТУ, Волжский, www.volpi.ru, e-mail: Geminy-i@mail.ru

Фторкаучуки являются наиболее приемлемыми материалами для создания резиновых технических изделий работающих, в условиях воздействия высоких температур и агрессивных сред [1]. В отечественной резиновой промышленности наиболее широко применяются фторкаучуки СКФ-32, СКФ-26 и СКФ-260. Широкое распространение в качестве вулканизирующих агентов для фторкаучуков СКФ-26 получили азометиновые соединения. Применение в качестве структурирующего агента для фторкаучука СКФ-26 бифургина позволяет получать изделия с повышенной стойкостью к агрессивным средам, меньшей текучестью и улучшенной термостойкостью. Однако,