

Л. МЕЛЬДЕР, Л. ТИЙКМА, Х. КУСЛАПУУ, У. РАУДЕ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ

При переработке Прибалтийских горючих сланцев часть фенолов, образующихся при термическом разложении керогена, переходит в водный конденсат (над- и подсмольную воду) и образует так называемые водорастворимые фенолы. Концентрация их в смольной воде составляет около 10 кг/м^3 (0,3% от перерабатываемого сланца). Фенолы на 90—95% состоят из алкилпроизводных резорцина и на 5—10% — из алкилпроизводных оксibenзола. Для двухатомной части характерно содержание 5-алкил- (ок. 40%), 2,5-диалкил- (ок. 25%) и 4,5-диалкилрезорцинов (ок. 20%). Основные компоненты — 5-метил-, 5-этил-, 2,5-диметил- и 4,5-диметилрезорцины [1—3].

В промышленных условиях дефеноляцию вод осуществляют экстракцией в безнасадочных колоннах диизопропиловым эфиром, бутилацетатом или их смесью. Остаточная концентрация фенолов в воде, прошедшей экстракцию, составляет $0,5—0,7 \text{ кг/м}^3$ и более, что соответствует степени извлечения 0,92—0,94. Поскольку отдельные компоненты суммарных фенолов существенно различаются по экстрагируемости, в воде остаются главным образом резорцин и 5-метилрезорцин.

Для оценки эффективности и оптимизации процесса экстракции в первую очередь необходимо располагать информацией о равновесном распределении основных компонентов извлекаемой смеси между фазами экстрагента и воды. Имеющиеся в настоящее время данные [4, 5] весьма неполные и во многом противоречивы.

Цель настоящей работы — определить закономерности экстракции алкилрезорцинов из сланцевых смольных вод диизопропиловым эфиром, бутилацетатом и их смесью.

Экспериментальная часть. В опытах по установлению равновесного распределения алкилрезорцинов исходные образцы (1000 см^3) промышленной смольной воды с концентрацией фенолов $10—12 \text{ кг/м}^3$ экстрагировали в термостатированных ($\pm 1 \text{ К}$) воронках измеренным количеством экстрагента. Фенолы в экстрактах определяли весовым методом, индивидуальный состав — газохроматографически. Использовали пламенно-ионизационный детектор и колонки из нержавеющей стали $0,4 \times 370 \text{ см}$, которые были заполнены хроматоном N-AW-HMDS (0,35—0,40 мм), пропитанным 5-ю процентами силикона DC-550. Хроматографирование проводили при 170°C и скорости газа-носителя (гелия) 50 мл/мин. Концентрацию фенолов в рафинатах определяли методом конденсации, индивидуальный состав (после азотропной отгонки воды) — газохроматографически. Каждый образец воды обрабатывали последовательно пятью порциями экстрагента, баланс фенолов по ступеням составляли по анализам экстракта. При заданных составе экстрагента и температуре проводили две серии опытов с различным количеством экстрагента. Таким образом, для любой изотермы экстракции определяли 10 опытных точек.

Обработка результатов. Анализ полученных равновесных данных по распределению резорцина (Р), 2-метилрезорцина (2-МР), 4-метилрезорци-

на (4-МР), 5-метилрезорцина (5-МР), 5-этилрезорцина (5-ЭР), 2,5-диметилрезорцина (2,5-ДМР), 4,5-диметилрезорцина (4,5-ДМР; определялся в сумме с 2-этил-5-метилрезорцином) и 2-метил-5-этилрезорцина (2-М5ЭР) показал, что они удовлетворительно поддаются описанию известным уравнением Нернста-Шилова

$$C_w = C_s^r / K, \quad (1)$$

где C_w и C_s — равновесные концентрации распределяющегося соединения, соответственно, в воде и экстракте, кг/м³, K и r — эмпирические константы.

Минимизацией остаточной дисперсии C_w (S_{C_w}) на ЭВМ по экспериментальным данным рассчитывали K и r изотерм экстракции при семи различных составах экстрагента (объемная доля бутилацетата 0, 0,15, 0,30, 0,50, 0,70, 0,85 и 1,0) и температурах 20, 40 и 60(или 50)°С, т. е. для каждого соединения получили 21 изотерму.

Как и следовало ожидать, с повышением температуры K уменьшается, а с увеличением доли бутилацетата в смешанном экстрагенте — увеличивается. В подавляющем большинстве случаев показатель степени r оказался ниже единицы, но в области промышленных концентраций кривые распределения мало отклоняются от прямых (рис. 1). Это значит, что в первом приближении коэффициент распределения k ($k \equiv C_s / C_w$) при заданных температуре и составе экстрагента можно считать постоянным и равным $\sum_{m=1}^n C_{Sm} / \sum_{m=1}^n C_{Wm}$ (n — количество опытных точек).

В обеих равновесных фазах для коэффициента активности γ растворенного соединения должно выполняться соотношение

$$\frac{d \ln \gamma}{d(1/T)} = \frac{\Delta H_s}{R}, \quad (2)$$

где ΔH_s — парциальная мольная теплота растворения. Учитывая, что при равновесии $x_s / x_w \equiv \gamma_w / \gamma_s$ (x — мольная доля), легко показать, что температурная зависимость $\ln k$ должна выражаться уравнением типа

$$\ln k = A + B/T. \quad (3)$$

С другой стороны, анализ зависимости k от состава экстрагента, выраженного в объемных долях (φ), показал, что значения $\ln k$ отклоняются от аддитивности в сторону увеличения, причем величина отклонения

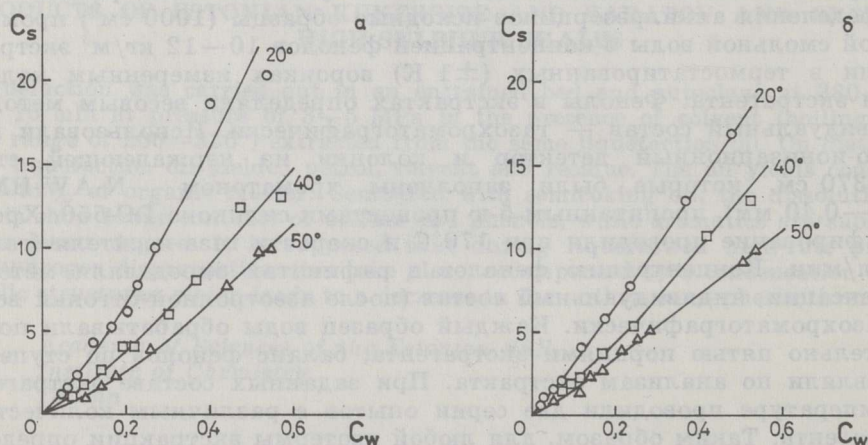


Рис. 1.

Кривые распределения алкилрезорцинов между смешанным экстрагентом (30% бутилацетата, 70% диизопропилового эфира) и сланцевой смольной водой: а — 5-этилрезорцин, б — 2,5-диметилрезорцин. Точки — экспериментальные, кривые — расчетные

Константы b уравнения (4)

| Соединение | b_0 | b_1 | b_2 | b_3 | Стандартное отклонение σ | Коэффициент регрессии |
|------------------------|---------|--------|--------|--------|---------------------------------|-----------------------|
| Резорцин | -5,6678 | 1,0918 | 1,3838 | 1,7945 | 0,1095 | 0,9727 |
| 2-Метилрезорцин | -5,3131 | 1,0027 | 0,9445 | 2,2178 | 0,1279 | 0,9643 |
| 4-Метилрезорцин | -5,2389 | 1,2808 | 0,7805 | 2,0302 | 0,1181 | 0,9748 |
| 5-Метилрезорцин | -4,6808 | 1,1671 | 1,2587 | 1,7956 | 0,1201 | 0,9697 |
| 5-Этилрезорцин | -3,2723 | 1,1417 | 1,1715 | 1,7375 | 0,1254 | 0,9654 |
| 2,5-Диметилрезорцин | -3,2998 | 1,1332 | 0,6946 | 1,7562 | 0,2107 | 0,9071 |
| 4,5-Диметилрезорцин* | -4,3467 | 1,2932 | 1,1919 | 1,9813 | 0,1732 | 0,9494 |
| 2-Метил-5-этилрезорцин | -2,0631 | 0,8507 | 1,4021 | 1,6767 | 0,1564 | 0,9304 |

* С примесью 2-этил-5-метилрезорцина.

пропорциональна произведению объемных долей бутилацетата φ_1 и диизопропилового эфира φ_2 в смешанном экстрагенте. Такое отклонение от аддитивности предсказывается простейшими вариантами теории растворов (напр., теории регулярных растворов) для зависимости $\ln \gamma$ и $\ln k$ от состава растворителя (в действительности исследованные системы, естественно, далеки от регулярности).

Исходя из изложенных выше соображений корреляционное уравнение для описания зависимости $\ln k$ от состава экстрагента и температуры задавали в виде

$$\ln k = b_0 + b_1 \varphi_1 + b_2 \varphi_1 \varphi_2 + b_3 \frac{1000}{T} \quad (4)$$

Значения эмпирических констант b , рассчитанные на ЭВМ по экспериментальным данным, приведены в табл. 1. Видно, что константы b_1 , b_2 и b_3 для всех соединений почти равны. Соотношение k_i/k_j для любых двух соединений также постоянно (рис. 2). Это дает основание представить уравнение (4) в более общей форме:

$$\ln k_i = b_0 + b_1 \varphi_1 + b_2 \varphi_1 \varphi_2 + b_3 \frac{1000}{T} + \pi_i \quad (5)$$

где член π_i характеризует экстрагируемость соединения i по отношению к соединению j ($\pi_i = \ln k_i/k_j$). Приняв для резорцина $\pi_p = 0$, на ЭВМ определяли общие константы b , а также константы π_i для всех исследованных алкилрезорцинов. Расчет проводили в двух вариантах: 1) по экспериментальным значениям k и 2) по «сглаженным» значениям k , рассчитанным по корреляционному уравнению (4) с использованием значений b из табл. 1.

Результаты обоих вариантов хорошо сходятся (табл. 2), следовательно, различия приведенных в табл. 1 значений b_1 , b_2 и b_3 для отдельных алкилрезорцинов вызваны главным образом случайными ошибками эксперимента, которые в большом массиве опытных данных взаимно компенсируются. Правомерность учета свойств экстрагируемого соединения с помощью только одной константы π_i также не может вызывать сомнения.

Таким образом, экстрагируемость алкилрезорцинов бутилацетатом, диизопропиловым эфиром или их смесью увеличивается в ряду: $P < 5\text{-MP} < 4\text{-MP} < 2\text{-MP} < 4,5\text{-ДМР} < 2,5\text{-ДМР} \approx 5\text{-ЭР} < 2\text{-М5ЭР}$.

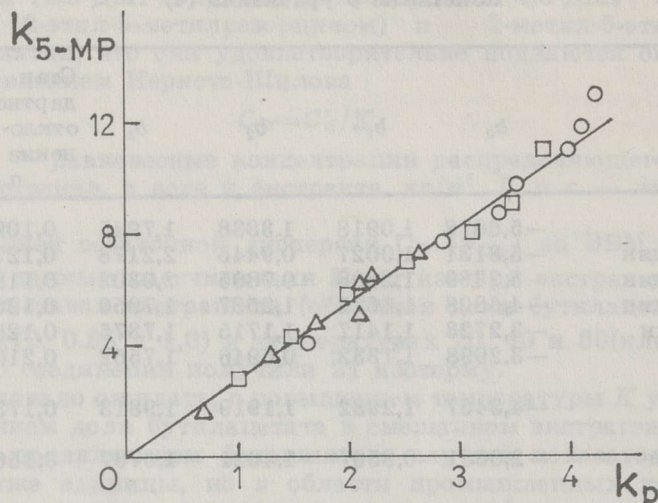


Рис. 2.

Связь между коэффициентами распределения 5-метилрезорцина ($k_{5-МР}$) и резорцина (k_p). Кружки — 20, квадраты — 40, треугольники — 50 и 60°C

Таблица 2

Константы π_i и b уравнения (5)

| Константа | По экспериментальным значениям k | По «сглаженным» значениям k |
|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| π_i : резорцин | 0,0 | 0,0 |
| 2-метилрезорцин | 1,6179 | 1,6179 |
| 4-метилрезорцин | 1,2024 | 1,2024 |
| 5-метилрезорцин | 1,0113 | 1,0113 |
| 5-этилрезорцин | 2,2087 | 2,2087 |
| 2,5-диметилрезорцин | 2,1741 | 2,1741 |
| 4,5-диметилрезорцин* | 1,9978 | 1,9978 |
| 2-метил-5-этилрезорцин | 3,0993 | 3,0993 |
| b_0 | -5,8625 | -5,8593 |
| b_1 | 1,1220 | 1,1220 |
| b_2 | 1,0981 | 1,0971 |
| b_3 | 1,8621 | 1,8611 |
| Стандартное отклонение σ | 0,1569 | 0,0570 |
| Коэффициент регрессии | 0,9872 | 0,9981 |

* С примесью 2-этил-5-метилрезорцина.

Сопоставление значений π показывает, что влияние боковых цепей на $\ln k$ можно считать аддитивным только в очень грубом приближении. Хотя с увеличением количества и длины алкильных заместителей в ароматическом кольце экстрагируемость увеличивается, она всегда бывает меньше рассчитанной по правилу аддитивности.

Авторы считают, что уравнение (5) дает возможность с удовлетворительной точностью прогнозировать k для более широкого набора алкилрезорцинов при любых составах экстрагента и в широком интервале температур при условии, что для данного соединения известно по крайней мере одно достоверное значение k .

1. Поконова Ю. В., Проскураков В. А., Левандовский В. И. Химия и технология сланцевых фенолов. Л., 1979.
2. Лилле Ю., Кундель Х. Сравнение химического состава товарных водорастворимых фенолов сланцеперерабатывающих комбинатов. — Горючие сланцы (бюлл. НТО), 1967, № 2—3, 35—37.
3. Лилле Ю. Э., Кундель Х. А., Бродский Е. С. Новые данные о составе сланцевых фенолов. — Тр. Таллинск. политехн. ин-та, сер. А, 1973, № 332, 199—208.
4. Иванов Б. И., Макейкина В. В. Коэффициенты распределения в системах вода—фенолы—органические растворители. — Тр. ВНИИТ, 1964, вып. 13, 171—184.
5. Мэлдер Л. И., Тамвелиус Х. Я. Исследование распределения двухатомных фенолов между фазами воды и органического растворителя. — Тр. Таллинск. политехн. ин-та, сер. А, 1969, № 270, 143—150.

Представил А. Аарна

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию
16.06.1983.

L. MÖLDER, L. TIHKMA, H. KUSLAPUU, U. RAUDE

REGULARITIES OF THE PARTITION OF ALKYL RESORCINOLS

On the basis of experimental data on the partition of individual alkyl resorcinols between organic solvents (a mixture of butyl acetate and diisopropyl ether) and Estonian oil shale phenolic water, a correlation equation has been derived expressing the dependence of the logarithm of the partition coefficient ($\ln k$) upon the temperature and the composition of the solvent. The increase in the $\ln k$ of alkyl resorcinols is as follows: resorcinol < 5-methyl < 4-methyl < 2-methyl < 4,5-dimethyl < 2,5-dimethyl \approx 5-ethyl < 2-ethyl-5-methyl resorcinols. The influence of the side chains upon the $\ln k$ may be considered additive only in case of a very rough approximation.

The authors present the values of the constant π showing the relative extractability of individual resorcinols.

Tallinn Polytechnical Institute