

TALLINNA POLÜTEHNILISE
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 285

СБОРНИК СТАТЕЙ

**ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ
XXIV**

(Технология органических веществ II)

ТАЛЛИН 1970

Fr.6.1

TALLINNA POLITEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 285

1970

УДК 541.12
66.061

СБОРНИК СТАТЕЙ
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ
XXIV

(Технология органических веществ II)

ТАЛЛИН 1970

СОДЕРЖАНИЕ

| | Стр. |
|--|------|
| 1. А. Я. Аарна, Т. К. Капс. Исследование равновесия между жидкостью и паром в двойных смесях: одноатомные фенолы-углеводороды | 3 |
| 2. А. Я. Аарна, Ю. Ф. Вабаоя, Х. П. Оя. Зависимость взаимодействия некоторых фенолов и амидов от конформации пептидной группы | 15 |
| 3. А. Я. Аарна, К. Э. Кийс. О быстром термическом разложении топлив и пути управления данным процессом | 31 |
| 4. А. Я. Аарна, К. Э. Кийс. Опытный реактор с внешним обогревом для термической переработки пылевидного топлива | 37 |
| 5. А. Я. Аарна, К. Э. Кийс. О зависимости химического состава летучих продуктов быстрого термического разложения горючих сланцев от температуры разложения | 43 |
| 6. А. Я. Аарна, К. Э. Кийс. О составе масел быстрого термического разложения горючих сланцев | 49 |
| 7. А. Я. Аарна, К. Э. Кийс. О газохроматографическом анализе газов и составе газа быстрого термического разложения горючих сланцев | 55 |
| 8. Э. К. Пийроя. Получение тетраэтилоортотитаната $[Ti(OC_2H_5)_4]$ | 65 |
| 9. А. О. Суурпере, Л. И. Мэлдер. Исследование обесфеноливания сланцевой смолы водными растворами этаноламина. Сообщение 2. | 77 |
| 10. Л. И. Мэлдер, Х. Я. Тамвелиус. Изучение экстракции фенолов из сланцевых подсмольных вод последовательно двумя полярными растворителями. Сообщение 1. | 87 |
| 11. Л. И. Мэлдер, Х. Я. Тамвелиус. Изучение экстракции фенолов из сланцевых подсмольных вод последовательно двумя полярными растворителями. Сообщение 2. | 101 |
| 12. Ю. Х. Марк, Л. И. Мэлдер, Х. Я. Тамвелиус. Исследование экстрагирующей способности смешанных спиртосодержащих растворителей. Сообщение 1. | 111 |



А. Я. Аарна, Т. К. Канс

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ ЖИДКОСТЬЮ И ПАРОМ В ДВОЙНЫХ СМЕСЯХ: ОДНОАТОМНЫЕ ФЕНОЛЫ — УГЛЕВОДОРОДЫ

Широкое использование одноатомных фенолов в качестве исходных веществ при синтезе полимеров, лекарств и других продуктов [1, 2] повышает интерес к проблемам производства чистого фенола и его производных. Для вычисления процесса ректификации при выделении чистых фенолов из смесей, которые часто являются жидкими продуктами термической переработки твердых топлив, необходимы соответствующие данные о равновесии между жидкостью и паром. Имеющиеся данные [3, 4] о равновесии пар — жидкость предпочтительно относятся к бинарным системам фенолов с одно- и двухядерными ароматическими углеводородами, как основными типами углеводородов, содержащихся в каменноугольной смоле. Смола полукоксования горючих сланцев прибалтийского месторождения, однако, содержит кроме ароматических углеводородов в значительных количествах предельные и непредельные углеводороды [5]. Данные о равновесии пар — жидкость в двойных системах одноатомных фенолов с алифатическими углеводородами весьма малочисленные [6].

Полиазеотропная серия (ПАС) фенол — ароматические углеводороды изучена в достаточной мере [7], но в то же время склонность к образованию азеотропов алкилпроизводных фенола не известна [8].

В настоящей работе нами исследовалось изобарическое равновесие между жидкостью и паром в двойных смесях, содержащих фенолы и углеводороды различных гомологических рядов. На основе данных настоящей и предыдущих работ [9, 10] нами сделана попытка вывести некоторые закономерности образования азеотропов в смесях фенолы — углеводороды.

Экспериментальная часть

Все использованные в опытах вещества подвергались тщательной очистке и проверке степени чистоты. Содержание основного вещества определялось методом газо-жидкостной хроматографии на приборе «Цвет» (модель 1—64). Характеристика использованных фенолов и углеводов представлена в таблице 1.

Таблица 1

Методика очистки, температуры кипения и степени чистоты использованных веществ

| № п/п | Вещество | Методика очистки* | Температура кипения | | | Содержание основного вещества, вес. % |
|-------|--------------------------------|--------------------|---------------------|-----------------|--------------|---------------------------------------|
| | | | Проба, °С | Лит. данные, °С | Лит. ссы-лка | |
| 1 | Фенол | Р | 181,75 | 181,75 | [14] | >99,9 |
| 2 | о-Крезол | ДВП + Р | 190,91 | 190,95 | " | >99,9 |
| 3 | п-Крезол | ДВП + Р | 201,90 | 201,88 | " | 99,9 |
| 4 | н-Октан | ОМН + Р | 125,65 | 125,655 | [15] | >99,9 |
| 5 | н-Декан | " | 174,12 | 174,123 | " | >99,9 |
| 6 | н-Додекан | " | 216,28 | 216,278 | " | >99,9 |
| 7 | н-Тридекан | " | 235,40 | 235,434 | " | >99,9 |
| 8 | транс-Декагидро-нафталин | ОМН + А [12] + Р | 187,18 | 187,273 | " | >99,9 |
| 9 | н-Нонен-1 | А [13] + Р | 146,87 | 146,868 | " | 99,9 |
| 10 | н-Децен-1 | " | 170,53 | 170,570 | " | 99,8 |
| 11 | 1-Метил-4-изо-пропилбензол | ОМН + Р | 177,04 | 177,10 | " | 99,9 |
| 12 | н-Бутилбензол | " | 183,25 | 183,270 | " | 99,9 |
| 13 | 1, 2, 4, 5-Тетра-метилбензол | К (из этанола + Р) | 196,89 | 196,85 | " | 99,8 |
| 14 | 1, 2, 3, 4-Тетра-гидронафталин | ОМН + Р | 207,60 | 207,57 | " | 99,8 |

* Сокращения: Р — ректификация; ДВП — дистилляция с водяным паром в щелочной среде; ОМН — обработка металлическим натрием [11]; А — очистка через аддукт; К — кристаллизация.

Равновесие пар — жидкость в 14 двойных смесях (см. табл. 2—5) определялось в модифицированном эбуллиометре типа Свентославского [16], который был соединен с электромагнитным маностатом [17]. Давления в маностатированной системе измеряли при помощи одноступенчатого эбуллио-

Изобарическое равновесие пар — жидкость в двойных смесях фенол-углеводороды при 760 мм рт. ст.

| № п/п | Фенол-н-октан | | | Фенол-н-додекан | | | Фенол-н-фонен-1 | | | Фенол-транс-декагидро-нафталин | | |
|-------|---------------|-------|---------------------|-----------------|-------|---------------------|-----------------|-------|---------------------|--------------------------------|-------|---------------------|
| | x_1 | y_1 | $t^{\circ}\text{C}$ | x_1 | y_1 | $t^{\circ}\text{C}$ | x_1 | y_1 | $t^{\circ}\text{C}$ | x_1 | y_1 | $t^{\circ}\text{C}$ |
| | 1 | 0,000 | 0,000 | 125,65 | 0,000 | 0,000 | 216,28 | 0,000 | 0,000 | 146,87 | 0,000 | 0,000 |
| 2 | 0,014 | 0,020 | 125,59 | 0,045 | 0,246 | 210,32 | 0,015 | 0,025 | 146,79 | 0,020 | 0,115 | 184,00 |
| 3 | 0,037 | 0,045 | 125,43 | 0,109 | 0,456 | 201,14 | 0,163 | 0,154 | 145,65 | 0,060 | 0,241 | 179,60 |
| 4 | 0,069 | 0,065 | 125,40 | 0,186 | 0,590 | 192,59 | 0,321 | 0,217 | 146,39 | 0,113 | 0,313 | 176,48 |
| 5 | 0,086 | 0,071 | 125,44 | 0,258 | 0,669 | 187,55 | 0,472 | 0,256 | 147,63 | 0,191 | 0,383 | 173,78 |
| 6 | 0,162 | 0,094 | 125,96 | 0,371 | 0,720 | 182,79 | 0,542 | 0,265 | 148,55 | 0,230 | 0,406 | 172,85 |
| 7 | 0,231 | 0,106 | 126,46 | 0,510 | 0,750 | 179,60 | 0,650 | 0,280 | 150,43 | 0,270 | 0,425 | 172,05 |
| 8 | 0,377 | 0,134 | 127,59 | 0,621 | 0,765 | 178,58 | 0,770 | 0,338 | 154,20 | 0,373 | 0,475 | 170,68 |
| 9 | 0,484 | 0,145 | 128,54 | 0,752 | 0,773 | 177,85 | 0,852 | 0,439 | 158,62 | 0,490 | 0,515 | 170,27 |
| 10 | 0,565 | 0,147 | 129,34 | 0,782 | 0,780 | 177,74 | 0,900 | 0,550 | 163,84 | 0,537 | 0,527 | 170,24 |
| 11 | 0,680 | 0,158 | 130,69 | 0,875 | 0,823 | 177,80 | 0,938 | 0,670 | 169,14 | 0,604 | 0,544 | 170,38 |
| 12 | 0,750 | 0,170 | 132,41 | 0,935 | 0,876 | 178,60 | 0,972 | 0,865 | 176,00 | 0,654 | 0,567 | 170,55 |
| 13 | 0,849 | 0,204 | 138,16 | 1,000 | 1,000 | 181,75 | 0,990 | 0,941 | 180,01 | 0,745 | 0,598 | 171,36 |
| 14 | 0,920 | 0,286 | 146,01 | | | | 1,000 | 1,000 | 181,75 | 0,810 | 0,642 | 172,37 |
| 15 | 0,948 | 0,370 | 151,20 | | | | | | | 0,861 | 0,697 | 173,67 |
| 16 | 0,976 | 0,485 | 157,71 | | | | | | | 0,912 | 0,773 | 175,93 |
| 17 | 0,991 | 0,715 | 168,93 | | | | | | | 0,943 | 0,826 | 177,74 |
| 18 | 0,994 | 0,788 | 174,20 | | | | | | | 1,000 | 1,000 | 181,75 |
| 19 | 1,000 | 1,000 | 181,75 | | | | | | | | | |

Изобарическое равновесие пар-жидкость в двойных смесях о-крезол — углеводороды при 760 мм рт. ст.

| № п/п | о-Крезол — н-децен-1 | | | о-Крезол — транс-дека-гидронафталин | | | о-Крезол — 1, 2, 4, 5-тетраметилбензол | | | о-Крезол — н-бутилбензол | | |
|-------|----------------------|-------|--------------------|-------------------------------------|-------|--------------------|--|-------|--------------------|--------------------------|-------|--------------------|
| | x_1 | y_1 | $t^\circ \text{C}$ | x_1 | y_1 | $t^\circ \text{C}$ | x_1 | y_1 | $t^\circ \text{C}$ | x_1 | y_1 | $t^\circ \text{C}$ |
| 1 | 0,000 | 0,000 | 170,53 | 0,000 | 0,000 | 187,18 | 0,000 | 0,000 | 196,89 | 0,000 | 0,000 | 183,25 |
| 2 | 0,020 | 0,027 | 170,15 | 0,048 | 0,152 | 183,52 | 0,028 | 0,030 | 195,98 | 0,061 | 0,068 | 182,46 |
| 3 | 0,042 | 0,055 | 169,94 | 0,137 | 0,242 | 181,54 | 0,090 | 0,135 | 194,50 | 0,084 | 0,093 | 182,24 |
| 4 | 0,076 | 0,084 | 169,55 | 0,242 | 0,324 | 179,89 | 0,229 | 0,288 | 191,97 | 0,101 | 0,112 | 182,16 |
| 5 | 0,097 | 0,119 | 169,32 | 0,320 | 0,376 | 179,20 | 0,360 | 0,412 | 190,49 | 0,124 | 0,133 | 181,93 |
| 6 | 0,160 | 0,169 | 169,04 | 0,406 | 0,424 | 178,94 | 0,521 | 0,547 | 189,42 | 0,170 | 0,176 | 181,67 |
| 7 | 0,250 | 0,235 | 168,95 | 0,467 | 0,454 | 178,89 | 0,602 | 0,610 | 188,93 | 0,249 | 0,249 | 181,42 |
| 8 | 0,275 | 0,250 | 169,01 | 0,565 | 0,501 | 179,20 | 0,648 | 0,754 | 188,71 | 0,318 | 0,306 | 181,45 |
| 9 | 0,360 | 0,299 | 169,34 | 0,730 | 0,591 | 180,69 | 0,754 | 0,728 | 188,91 | 0,431 | 0,384 | 181,62 |
| 10 | 0,506 | 0,370 | 170,35 | 0,822 | 0,660 | 182,48 | 0,848 | 0,819 | 189,31 | 0,501 | 0,431 | 181,83 |
| 11 | 0,646 | 0,444 | 172,32 | 0,915 | 0,780 | 185,40 | 0,932 | 0,905 | 189,97 | 0,646 | 0,539 | 182,46 |
| 12 | 0,751 | 0,506 | 174,20 | 0,950 | 0,857 | 187,14 | 1,000 | 1,000 | 190,91 | 0,729 | 0,609 | 183,01 |
| 13 | 0,854 | 0,599 | 177,98 | 0,978 | 0,939 | 189,23 | | | | 0,839 | 0,729 | 184,27 |
| 14 | 0,915 | 0,694 | 181,32 | 1,000 | 1,000 | 190,91 | | | | 0,892 | 0,783 | 185,28 |
| 15 | 0,980 | 0,895 | 186,82 | | | | | | | 0,921 | 0,835 | 186,40 |
| 16 | 0,996 | 0,978 | 189,14 | | | | | | | 0,985 | 0,941 | 189,31 |
| 17 | 1,000 | 1,000 | 190,91 | | | | | | | 1,000 | 1,000 | 190,91 |

Изобарическое равновесие пар-жидкость в двойных смесях п-крезол — углеводороды
 при 760 мм рт. ст.

| № п/п | п-Крезол — н-декан | | | п-Крезол — н-тридекан | | | п-Крезол — н-децен-1 | | | п-Крезол — 1,2,4,5-тетраметилбензол | | |
|----------|--------------------|-------|-------------|-----------------------|-------|-------------|----------------------|-------|-------------|-------------------------------------|-------|-------------|
| | x_1 | y_1 | $t^\circ C$ | x_1 | y_1 | $t^\circ C$ | x_1 | y_1 | $t^\circ C$ | x_1 | y_1 | $t^\circ C$ |
| | 1 | 0,000 | 0,000 | 174,12 | 0,000 | 0,000 | 235,40 | 0,000 | 0,000 | 170,53 | 0,000 | 0,000 |
| 2 | 0,003 | 0,019 | 173,82 | 0,016 | 0,040 | 234,05 | 0,009 | 0,010 | 170,43 | 0,023 | 0,041 | 195,97 |
| 3 | 0,168 | 0,193 | 171,36 | 0,063 | 0,206 | 230,31 | 0,017 | 0,023 | 170,22 | 0,076 | 0,114 | 195,24 |
| 4 | 0,215 | 0,221 | 171,16 | 0,106 | 0,296 | 227,63 | 0,046 | 0,060 | 169,97 | 0,213 | 0,240 | 194,17 |
| 5 | 0,260 | 0,250 | 171,16 | 0,246 | 0,547 | 215,22 | 0,110 | 0,116 | 169,52 | 0,290 | 0,308 | 193,75 |
| 6 | 0,333 | 0,286 | 171,54 | 0,372 | 0,663 | 207,76 | 0,142 | 0,139 | 169,63 | 0,368 | 0,365 | 193,48 |
| 7 | 0,372 | 0,292 | 171,65 | 0,420 | 0,690 | 205,21 | 0,230 | 0,192 | 169,87 | 0,470 | 0,437 | 193,61 |
| 8 | 0,408 | 0,304 | 172,07 | 0,460 | 0,710 | 203,66 | 0,378 | 0,246 | 170,88 | 0,578 | 0,512 | 194,31 |
| 9 | 0,504 | 0,333 | 172,86 | 0,561 | 0,749 | 200,94 | 0,465 | 0,275 | 171,74 | 0,760 | 0,663 | 196,10 |
| 10 | 0,526 | 0,342 | 173,14 | 0,632 | 0,761 | 199,80 | 0,586 | 0,309 | 173,31 | 0,890 | 0,802 | 198,74 |
| 11 | 0,651 | 0,386 | 175,19 | 0,741 | 0,792 | 198,41 | 0,699 | 0,357 | 175,62 | 0,945 | 0,900 | 200,42 |
| 12 | 0,690 | 0,411 | 176,73 | 0,798 | 0,817 | 197,62 | 0,795 | 0,407 | 178,70 | 1,000 | 1,000 | 201,90 |
| 13 | 0,755 | 0,473 | 180,00 | 0,839 | 0,830 | 197,98 | 0,858 | 0,462 | 181,84 | | | |
| 14 | 0,826 | 0,548 | 183,79 | 0,893 | 0,865 | 198,17 | 0,933 | 0,611 | 188,08 | | | |
| 15 | 0,951 | 0,775 | 194,40 | 0,931 | 0,890 | 198,28 | 0,964 | 0,765 | 193,97 | | | |
| 16 | 0,983 | 0,905 | 199,36 | 0,956 | 0,922 | 198,61 | 0,986 | 0,918 | 197,77 | | | |
| 17 | 1,000 | 1,000 | 201,90 | 0,986 | 0,971 | 199,36 | 1,000 | 1,000 | 201,90 | | | |
| 18 | | | | 1,000 | 1,000 | 201,90 | | | | | | |

Изобарическое равновесие пар-жидкость в двойных смесях п-крезол — углеводороды при 760 мм рт. ст.

| № п/п | п-Крезол — 1-метил-4-изопропилбензол | | | п-Крезол — 1, 2, 3, 4-тетрагидронафталин | | |
|-------|--------------------------------------|-------|--------------------|--|-------|--------------------|
| | x_1 | y_1 | $t^\circ \text{C}$ | x_1 | y_1 | $t^\circ \text{C}$ |
| 1 | 0,000 | 0,000 | 177,04 | 0,000 | 0,000 | 207,60 |
| 2 | 0,024 | 0,019 | 177,05 | 0,073 | 0,125 | 204,17 |
| 3 | 0,047 | 0,039 | 177,05 | 0,173 | 0,267 | 201,54 |
| 4 | 0,113 | 0,099 | 177,06 | 0,326 | 0,404 | 199,58 |
| 5 | 0,150 | 0,130 | 177,29 | 0,334 | 0,410 | 199,52 |
| 6 | 0,242 | 0,178 | 177,97 | 0,484 | 0,510 | 198,80 |
| 7 | 0,378 | 0,291 | 179,14 | 0,606 | 0,592 | 198,70 |
| 8 | 0,491 | 0,312 | 180,82 | 0,708 | 0,660 | 198,99 |
| 9 | 0,583 | 0,360 | 182,14 | 0,863 | 0,797 | 200,08 |
| 10 | 0,708 | 0,446 | 185,17 | 1,000 | 1,000 | 201,90 |
| 11 | 0,826 | 0,577 | 189,55 | | | |
| 12 | 0,913 | 0,711 | 194,36 | | | |
| 13 | 1,000 | 1,000 | 201,90 | | | |

метра, наполненного водой. Температуры кипения измеряли при помощи калиброванных термометров типа Аншюца.

Составы равновесных фаз для системы п-крезол-1, 2, 3, 4-тетрагидронафталин измеряли методом газожидкостной хроматографии на приборе «Цвет».

Составы равновесных фаз для остальных двойных смесей определили при помощи рефрактометра Аббе, используя соответствующие калибровочные кривые.

Обсуждение результатов

Проверка данных о равновесии пар-жидкость в двойных смесях фенолы — углеводороды по методу Редлиха-Кистера [18] осложняется из-за неидеального поведения паровой фазы этих систем. В растворителях фенол и его метилпроизводные образуют уже при низких концентрациях ассоциаты со сравнительно высокими числами исходных молекул [19]. Вполне вероятно, что фенолы способны образовать такие же ассоциаты в паровой фазе двойной смеси.

Недавно предложен метод [20] проверки данных равновесия между жидкостью и паровой фазой при наличии в последней любого типа химического взаимодействия компо-

нентов. Однако применение этого метода при наших системах не является возможным из-за отсутствия данных о константах ассоциации фенолов в паровой фазе.

При вычислении коэффициентов активности часто учитывают неидеальное поведение паровой фазы через вторичные вириальные коэффициенты для чистых компонентов, а также для двойных смесей. Данные о вириальных коэффициентах для бинарных смесей, изученных в настоящей работе, а также для соответствующих индивидуальных веществ, полностью отсутствуют [21].

В изобарических условиях коэффициенты активности компонентов двойной смеси изменяются с температурой, что также сказывается на значении интеграла Редлиха-Кистера. Для оценки влияния этого фактора нами были рассчитаны* разницы между положительной и отрицательной площадями этого интеграла для системы фенол — н-нонен-1 с учетом температурной зависимости коэффициентов активности [21] и без этого. Разница между площадями в первом случае (+0,003) составляет примерно 15% от разницы площадей во втором случае (+0,019).

В таблице 6 представлены значения интеграла Редлиха-Кистера без учета температурной зависимости коэффициентов активности компонентов, так как данных о теплотах смешения в перечисленных смесях нет. Характерной чертой для представленных значений интеграла является значительное превосходство отрицательной площади в системах фенолы — ароматические углеводороды, что вызвано неестественно высокими значениями коэффициентов активности для ароматического углеводорода при высоких концентрациях фенола. Можно полагать, что это обстоятельство связано с взаимодействием типа π -ОН [22, 23] между молекулами ароматического углеводорода и фенола.

Из 14 изученных смесей оказались азеотропными все, кроме системы п-крезол — 1-метил-4-изопропилбензол (см. табл. 6). Литературные данные [24] о системе фенол — н-октан противоречат нашим результатам. Наличие азеотропа в смеси фенол — н-додекан также было известно заранее [25].

* Примечание. Теплоты смешения были рассчитаны по данным об изотермическом равновесии между жидкостью и паром [10]. Значения интеграла

$$\int_0^1 \ln \frac{y_1}{y_2} dx_1$$

получены графическим интегрированием методом взвешивания.

Значения интеграла Редлиха-Кистера и азеотропные параметры при 760 мм рт. ст.

| № п/п | Наименование двойной смеси | Значение интеграла Редлиха-Кистера | Азеотропные параметры | |
|-------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|------------------------|
| | | | Молярная доля фенола | Температура кипения °С |
| 1 | Фенол — н-октан | +0,0029 | 0,062 | 125,4 |
| 2 | " — н-додекан | -0,0038 | 0,778 | 177,7 |
| 3 | " — н-нонен-1 | +0,0190 | 0,136 | 145,6 |
| 4 | " — транс-декагидранфталин | -0,0238 | 0,524 | 170,2 |
| 5 | о-Крезол — транс-декагидронафталин | -0,0086 | 0,455 | 178,9 |
| 6 | " — н-децен-1 | -0,0234 | 0,200 | 169,0 |
| 7 | " — н-бутилбензол | -0,0998 | 0,206 | 181,4 |
| 8 | " — 1, 2, 4, 5-тетраметилбензол | -0,0650 | 0,625 | 188,9 |
| 9 | п-Крезол — н-декан | +0,1211 | 0,243 | 171,2 |
| 10 | " — н-тридекан | -0,1125 | 0,825 | 197,6 |
| 11 | " — 1, 2, 4, 5-тетраметилбензол | -0,0046 | 0,365 | 193,5 |
| 12 | " — 1-метил-4-изопропилбензол | -0,2660 | азеотропная смесь | |
| 13 | " — 1, 2, 3, 4-тетрагидронафталин | -0,0562 | 0,570 | 198,8 |
| 14 | " — н-децен-1 | -0,0748 | 0,130 | 169,5 |

Нами было доказано [9], что оптимальным корреляционным уравнением для полиазеотропных серий фенолы — углеводороды является

$$x_1 = a + b \cdot t_{\text{в}}, \quad (1)$$

которое отражает линейную зависимость между температурой кипения углеводорода $t_{\text{в}}$ и содержанием фенола x_1 в азеотропной смеси [26]. На основе данных настоящей и предыдущих работ [9, 10] нами были вычислены константы уравнения (1) и азеотропные области в некоторых полиазеотропных сериях (см. табл. 7).

Результаты вычислений показывают, что азеотропные пределы одноатомных фенолов к различным гомологиче-

Константы корреляционного уравнения (1) и азеотропные пределы
полиазеотропных серий одноатомных фенолов

| № п/п | Главный компонент | Название гомологического ряда | | | | | | | | | | |
|----------|----------------------|-------------------------------|---------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------|--------------------------------|-------------------------|---------------------|
| | | Пределные углеводороды | | | Непределенные углеводороды | | | Ароматические углеводороды | | | | |
| | | Константы уравнения (1) | | Азеотропная область в градусах | Константы уравнения (1) | | Азеотропная область в градусах | Константы уравнения (1) | | Азеотропная область в градусах | Константы уравнения (1) | |
| | | a | b · 10 ² | | a | b · 10 ² | | a | b · 10 ² | | a | b · 10 ² |
| 1 | Фенол* | -0,901 | 0,769 | 130,0 | -1,502 | 1,1156 | 89,7 | -2,389 | 1,5998 | 62,5 | | |
| 2 | о-Крезол | -1,764 | 1,1908 | 84,0 | -2,563 | 1,6198 | 61,8 | -5,459 | 3,0854 | 33,4 | | |
| 3 | п-Крезол | -1,529 | 0,9493 | 105,4 | — | — | — | -3,389 | 1,9070 | 52,5 | | |

* Примечание: константы уравнения (1) для полиазеотропных серий фенол — предельные углеводороды и фенол — ароматические углеводороды были рассчитаны по нашим и литературным данным [3, 6, 7, 27] методом наименьших квадратов

ским рядам углеводородов имеют различные размеры и сужаются в следующей последовательности:

предельные > непредельные > ароматические углеводороды. Из двух изомерных одноатомных фенолов при равенстве других условий более узкими азеотропными пределами обладает тот фенол, в молекуле которого заместитель находится ближе к гидроксильной группе, т. е. в большей степени экранирует гидроксильную группу.

Обозначения

- x_1 — молярная доля фенола в жидкой фазе;
 y_1 — " " " в паровой фазе;
 t — температура кипения смеси, °С;
 t_b — " " углеводорода, °С;
 a, b — коэффициенты;
 γ_1 — коэффициент активности фенола;
 γ_2 — " " углеводорода.

Выводы

1. Экспериментально определено равновесие пар — жидкость в 14 двойных смесях, состоящих из одноатомных фенолов и углеводородов.

2. Определены параметры 13 бинарных гомоазеотропов.

3. Азеотропные пределы одноатомных фенолов к различным гомологическим рядам сужаются в следующей последовательности: предельные > непредельные > ароматические углеводороды.

4. Из двух изомерных одноатомных фенолов при равенстве других условий более узкими азеотропными пределами обладает тот фенол, в молекуле которого заместитель в большей степени экранирует гидроксильную группу.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Литвиненко, И. М. Носалевич. Химические продукты коксования для производства полимерных материалов. Metallurgizdat, Харьков 1962.
2. Г. Д. Харлампович, И. В. Калевец, Ю. В. Чуркин. Хим. пром., 44, 16 (1968).
3. В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров. Равновесие между жидкостью и паром. М.-Л. 1966.
4. Э. Хала, И. Пик, В. Фрида, О. Вилим. Равновесие между жидкостью и паром. И. Л., М. 1962.

5. О. Г. Эйзен, С. А. Ранг. Индивидуальный состав углеводородов сланцевых смол. Симпозиум ООН по разработке и использованию горючих сланцев. Таллин 1968.
6. A. F. M. Fahmy, F. A. Assal. Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. chim., **14**, 657, 661 (1966).
7. L. H. Holsley. Azeotropic Data. ACS, Washington 1952.
8. В. В. Свентославский. Физическая химия каменноугольной смолы. И. Л., М. 1958.
9. А. Я. Аарна, Т. К. Капс. Труды ТПИ, серия А, № 270, 15 (1969).
10. А. Я. Аарна, Т. К. Капс, С. К. Маляновский. Изв. АН ЭССР, Химия, Геология, **18**, 312 (1969); **19**, 36 (1970).
11. В. Kawalec. Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. chim., **13**, 771 (1965).
12. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin. Purification of Laboratory Chemicals. Pergamon Press, London 1966.
13. O. Redlich a. o., J. Am. Chem. Soc., **72**, 4153 (1950).
14. А. Вайсбергер и др. Органические растворители. И. Л. М. 1958.
15. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения), под ред. В. М. Татиевского. М. 1960.
16. W. Swietoslawski, K. Zieborak, W. Brzostowski. Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, **5**, 305 (1957).
17. S. Malanowski. Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Chim., **9**, 71 (1961).
18. O. Redlich, A. K. Kister. Ind. Eng. Chem., **40**, 345 (1948).
19. А. Я. Аарна, Т. К. Капс, Л. И. Мэлдер. Физико-химические свойства сланцевой смолы. Симпозиум ООН по разработке и использованию горючих сланцев. Таллин 1968.
20. В. Б. Коган, Д. И. Бразаускаене, И. Н. Ципарис, Е. Г. Комарова. ЖПХ, **41**, 1055 (1968).
21. В. Б. Коган. Гетерогенные равновесия. «Химия», Л. 1968.
22. S. Murakami, R. Fujishiro. Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 1784 (1967).
23. C. M. Huggins, G. C. Pimentel. J. Phys. Chem., **60**, 1615 (1956).
24. G. Claxton. Physical and Azeotropic Data, Nat. Benzole and Allied Products Asscn. London, 1958.
25. К. О. Hambrock, Nuclear Science Abstracts, **12**, 1289 (1958).
26. R. L. Denyer, F. A. Fidler, R. A. Lowry. Ind. Eng. Chem., **41**, 2727 (1949).
27. F. S. Stadnicki. Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. chim., **10**, 345, 349 (1962).

A. Aarna, T. Kaps

Bestimmung des isobarischen Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichtes für die binären Systeme der Phenole und Kohlenwasserstoffe

Die Bestimmung des isobarischen Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichtes wurde in einem Ebulliometer nach Swietoslawski für folgende Zweistoff-Systeme durchgeführt: Phenol-n-Oktan, Phenol-n-Dodekan, Phenol-n-Nonen-1, Phenol-Transdekahydro-

naphtalin, o-Kresol-n-Decen-1, o-Kresol-Transdekahydronaphtalin, o-Kresol-1,2,4,5-Tetramethylbenzol, o-Kresol-Butylbenzol, p-Kresol-n-Dekan, p-Kresol-n-Tridekan, p-Kresol-n-Decen-1, p-Kresol-1,2,4,5-Tetramethylbenzol, p-Kresol-1-Methyl-4-Isopropylbenzol und p-Kresol-1,2,3,4-Tetrahydronaphtalin.

Alle untersuchten Zweistoff-Systeme (mit der Ausnahme p-Kresol-1-Methyl-4-Isopropylbenzol) bilden positive Homazeotrope. Die Untersuchung der Messergebnisse für die azeotropischen Systeme der einbasischen Phenole mit den Kohlenwasserstoffen bestätigt, dass das azeotropische Temperaturbereich in der folgenden Reihe abnimmt: gesättigte Kohlenwasserstoffe > ungesättigte Kohlenwasserstoffe > aromatische Kohlenwasserstoffe. Die Ortosubstitution der Phenole veranlasst die Verengung des azeotropischen Temperaturbereiches. Die Ursache dieser Erscheinung liegt wahrscheinlich an der sterischen Wirkung der Alkygruppe für die Assoziation der Phenole.

УДК 541.12.017; 541,571.9

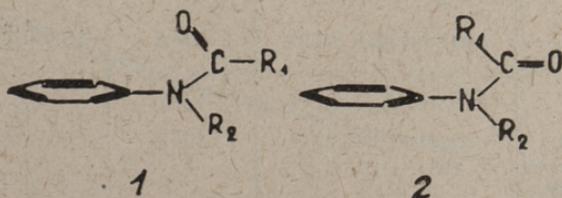
А. Я. Аарна, Ю. Ф. Вабаоя, Х. П. Оя

ЗАВИСИМОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛОВ И АМИДОВ ОТ КОНФОРМАЦИИ ПЕПТИДНОЙ ГРУППЫ

Фенолы и N-монозамещенные амиды обладают обыкновенно способностью образования молекулярных соединений. Молекулярные соединения образуются через водородные связи, где электроноакцепторами являются фенолы, а электрондонорами — атомы азота и кислорода пептидной группы [1, 5].

Структура амидов и их диссоциация заранее глубоко изучены и результаты реферированы в предыдущей статье [2].

Установлено [6], что у соединений типа ацетанилида возможно эндо- и экзо-конформация (фиг. 1).



Фиг. 1. 1 — Эндо-конформация анилидов, 2 — Экзо-конформация анилидов

Ацетанилид имеет и в растворе и в кристаллическом состоянии эндо-конформацию, где атом кислорода карбонильной группы находится близко к ароматическому ядру. Экзо-конформация ацетанилида существует только в количестве 0,1% в растворе пиридина [7].

В настоящей статье представляются результаты исследований, являющиеся продолжением работ, которые описаны в предыдущих статьях [2—4]. Таким образом изучили взаимодействие резорцина, 5-метилрезорцина, гидрохинона и

3,4-ксиленола с диацетамидом, N-метилтрихлорацетамидом, мочевиной и лактамом гексагидро-п-аминобензойной кислоты. Для исследования этих систем использовали метод составления диаграммы плавления с последующим определением спектров в инфракрасной области. К спектроскопическому исследованию подвергались и молекулярные соединения, приведенные в нашей предыдущей работе [3].

Экспериментальная часть

1. Характеристика исходных веществ

Диацетамид, N-метилтрихлорацетамид и лактам гексагидро-п-амино бензойной кислоты синтезированы по известным методам [8—11]. Все вещества подвергались дополнительной очистке. Характеристики исходных веществ даны в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика исходных веществ

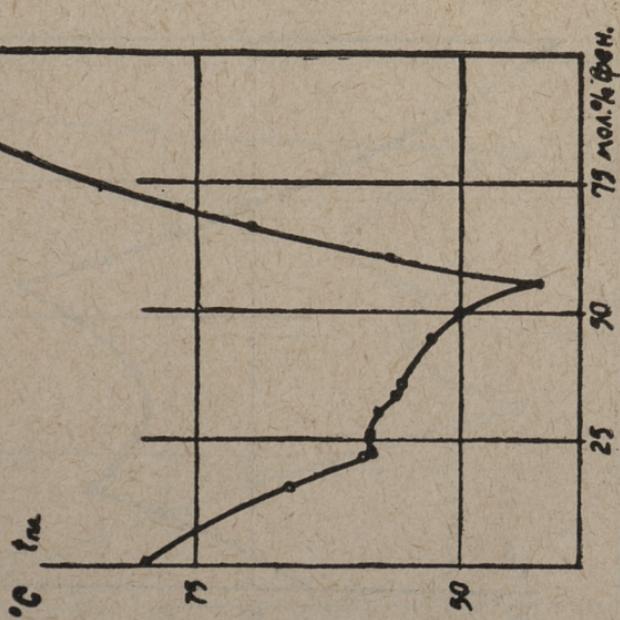
| Вещество | Растворитель для перекристаллизации | $t_{пл}$ °C опытн. | $t_{пл}$ °C литер. | Ссылка на литер. |
|--|---|--------------------------|--------------------------|------------------|
| Диацетамид | Петролейный эфир. фр. 40—70° C + бензол (1 : 1) | 80,0 | 79,0 | 12 |
| N-метилтрихлорацетамид | диэтиловый эфир | 104,8 | 105—106 | 9 |
| Мочевина | этиловый спирт | 133,0 | 132,0 | 12 |
| Лактам гексагидро-п-аминобензойной кислоты | гексан + этилацетат (1 : 1,5) | 195,3 | 195—196 | 10 |

2. Составление диаграмм плавления

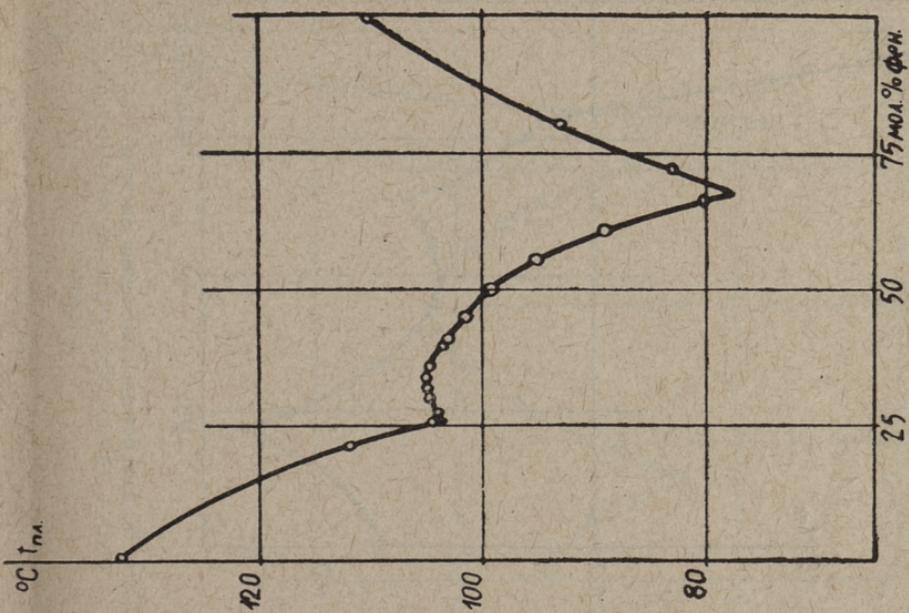
Методика для определения температуры плавления и составления диаграмм плавления описана в нашей предыдущей статье [3].

Зависимость температур плавления от молярного соотношения компонентов приведена на фигурах 1—7 и на таблицах 2 и 3.

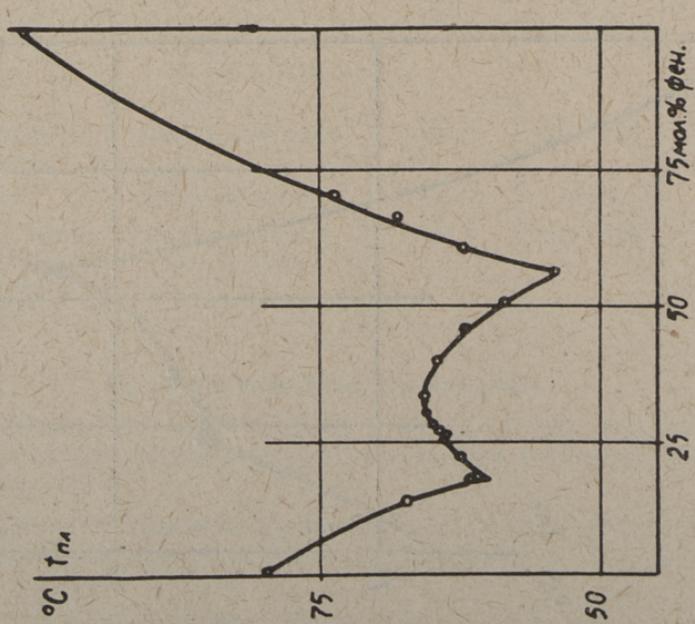
Идентифицированные по данным диаграмм плавления, ИК — спектров и молярных соотношений компонентов молекулярные соединения представлены в таблице 4.



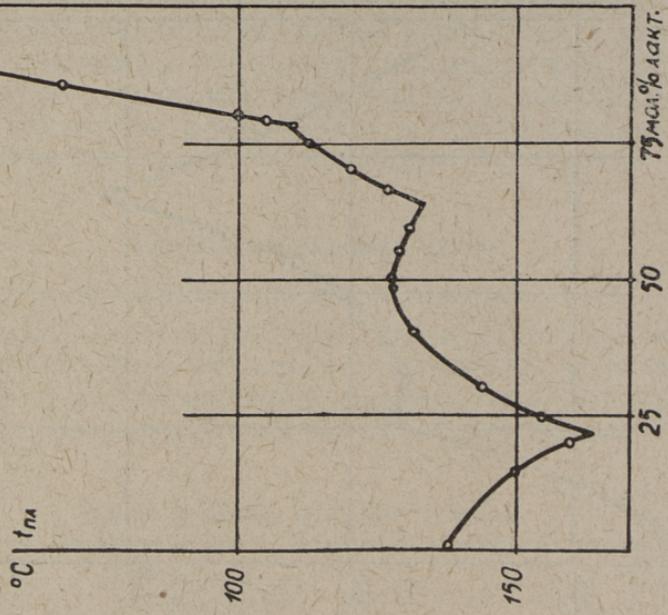
Фиг. 2. Диаграмма плавления системы диацетамид — 5-метилрезорцин



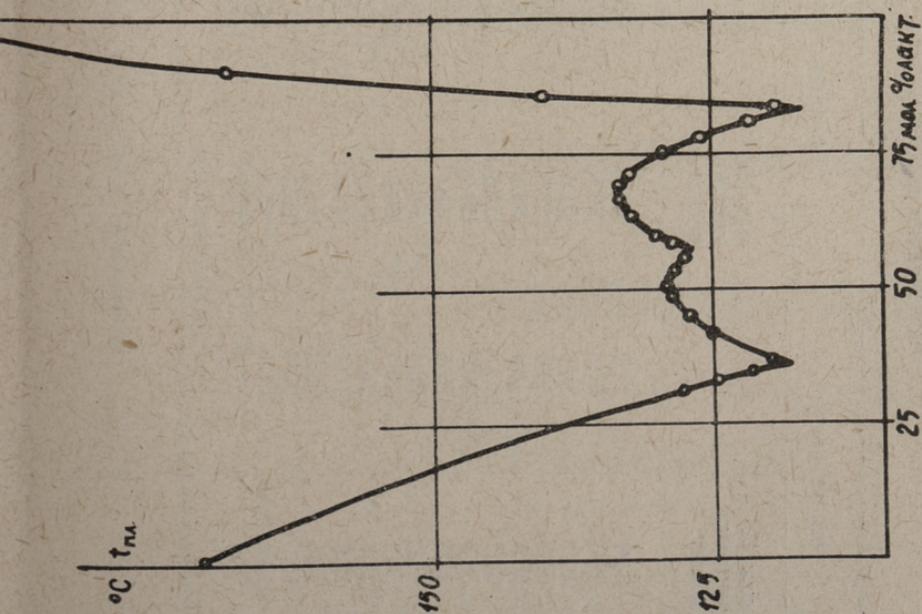
Фиг. 3. Диаграмма плавления системы резорцин — лактам гексагидро-п-аминобензойной кислоты



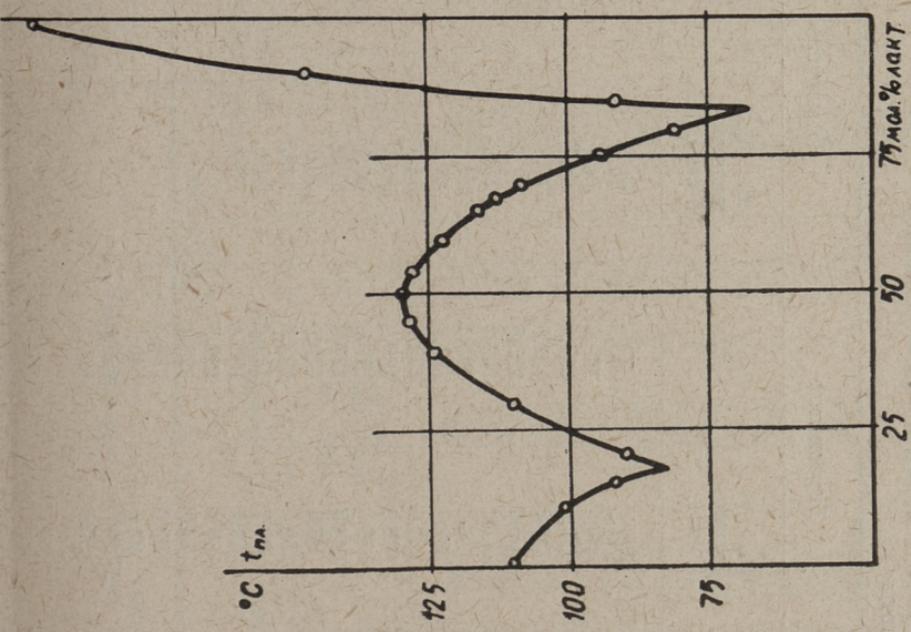
Фиг. 4. Диаграмма плавления системы диацетамид — резорцин



Фиг. 5. Диаграмма плавления системы 3,4-циклонол — лактам гексагидро-п-аминобензойной кислоты



Фиг. 6. Диаграмма плавления системы гидрохи-
нон — лактам гексагидро-*p*-аминобензойной
кислоты



Фиг. 7. Диаграмма плавления системы 5-мети-
лрезорцин — лактам гексагидро-*p*-аминобензойной
кислоты

Температура плавления в системах 5-метилрезорцина, резорцина
гидрохинона и 3,4-ксиленола с лактамом гексагидро-п-аминобензойной
кислоты

| 5-метилрезорцин | | Резорцин | | Гидрохинон | | 3,4-ксиленол | |
|------------------------------|----------------|------------------------------|----------------|------------------------------|----------------|------------------------------|----------------|
| мол. % лактама в сист. | $t_{пл}$ °C |
| 84,6 | 91,8 | 85,3 | 91,9 | 41,6 | 125,3 | 85,4 | 131,0 |
| 79,4 | 81,3 | 79,5 | 87,3 | 50,4 | 129,3 | 74,6 | 87,7 |
| 74,7 | 94,7 | 61,4 | 99,0 | 55,4 | 127,8 | 66,5 | 73,7 |
| 69,2 | 108,5 | 59,0 | 96,1 | 34,6 | 121,6 | 79,8 | 100,1 |
| 66,6 | 113,4 | 55,7 | 91,9 | 66,6 | 133,6 | 78,8 | 95,4 |
| 64,8 | 115,5 | 52,5 | 86,6 | 71,0 | 132,5 | 70,0 | 79,0 |
| 59,7 | 122,3 | 50,0 | 83,1 | 74,9 | 128,4 | 59,3 | 69,4 |
| 53,5 | 127,6 | 44,4 | 81,4 | 80,0 | 121,7 | 48,5 | 72,4 |
| 44,8 | 128,4 | 74,9 | 95,5 | 32,6 | 124,7 | 54,9 | 71,0 |
| 50,0 | 129,4 | 69,8 | 100,9 | 30,6 | 128,2 | 50,0 | 72,5 |
| 39,5 | 124,0 | 66,5 | 102,1 | 36,3 | 119,6 | 40,4 | 68,4 |
| 29,6 | 110,1 | 47,4 | 82,6 | 44,8 | 127,0 | 30,0 | 56,7 |
| 20,1 | 90,0 | 41,1 | 77,9 | 48,8 | 128,6 | 19,8 | 40,9 |
| 15,0 | 92,4 | 35,2 | 81,4 | 58,2 | 128,7 | 14,6 | 50,2 |
| 10,4 | 101,4 | 25,1 | 90,1 | 69,2 | 133,4 | 24,9 | 46,1 |
| 90,0 | 146,9 | 90,3 | 144,8 | 52,6 | 128,4 | 77,9 | 90,4 |
| | | | | 63,4 | 132,5 | | |
| | | | | 78,2 | 126,4 | | |
| | | | | 83,0 | 119,3 | | |
| | | | | 84,9 | 140,1 | | |
| | | | | 89,8 | 168,2 | | |
| | | | | 59,5 | 130,1 | | |

Температура плавления в системах амидов с 5-метилрезорцином и резорцином

| 5-метилрезорцин | | | | Резорцин | | | | | |
|------------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|----------------------------|-------------|----------------------------|-------------|
| Диацетамид | | N-метилтрихлор-ацетамид | | Мочевина | | Диацетамид | | N-метилтрихлор-ацетамид | |
| Мол. % 5-метилре-зорцина в системе | $t_{пл}$ °C | Мол. % 5-метилре-зорцина в системе | $t_{пл}$ °C | Мол. % 5-метилре-зорцина в системе | $t_{пл}$ °C | Мол. % резорцина в системе | $t_{пл}$ °C | Мол. % резорцина в системе | $t_{пл}$ °C |
| 49,9 | 50,0 | 50,2 | 63,1 | 66,5 | 80,5 | 59,3 | 54,0 | 49,0 | 59,7 |
| 55,5 | 42,5 | 44,1 | 61,9 | 72,1 | 83,1 | 50,1 | 58,9 | 49,6 | 63,4 |
| 60,2 | 56,9 | 54,6 | 69,2 | 60,6 | 89,2 | 49,1 | 62,3 | 39,8 | 71,0 |
| 66,4 | 69,6 | 39,5 | 68,7 | 80,1 | 93,2 | 59,2 | 63,2 | 39,9 | 66,7 |
| 69,9 | 76,5 | 39,5 | 74,0 | 99,7 | 95,5 | 30,0 | 69,6 | 54,6 | 72,2 |
| 79,5 | 90,8 | 33,1 | 76,5 | 50,0 | 99,5 | 33,5 | 69,9 | 60,4 | 81,0 |
| 44,4 | 52,4 | 29,8 | 79,7 | 49,0 | 101,6 | 25,4 | 64,1 | 79,4 | 98,9 |
| 35,3 | 55,7 | 26,5 | 82,1 | 39,3 | 103,8 | 22,0 | 62,5 | 34,4 | 70,4 |
| 30,5 | 58,1 | 20,8 | 87,7 | 30,1 | 104,7 | 13,9 | 67,4 | 42,1 | 63,7 |
| 21,4 | 59,3 | 66,7 | 84,3 | 31,5 | 105,1 | 66,8 | 68,0 | 37,2 | 69,8 |
| 23,3 | 58,5 | 60,4 | 78,0 | 25,5 | 104,4 | 69,2 | 73,8 | 33,6 | 73,8 |
| 15,5 | 66,3 | 69,3 | 88,4 | 20,8 | 112,1 | 39,7 | 64,4 | 39,1 | 71,2 |
| 33,3 | 56,3 | 24,1 | 84,6 | 55,5 | 102,4 | 27,9 | 64,8 | 30,5 | 76,7 |
| 26,1 | 58,6 | 64,5 | 82,7 | 27,0 | 104,1 | 17,8 | 61,8 | 24,7 | 83,1 |
| | | 16,1 | 94,1 | 40,1 | 103,9 | 26,8 | 64,4 | 22,3 | 87,6 |
| | | 75,4 | 93,0 | 35,6 | 104,9 | 26,3 | 58,8 | 20,7 | 88,5 |
| | | 25,2 | 82,8 | 29,9 | 104,8 | | | 17,7 | 93,2 |
| | | 27,6 | 81,4 | 33,5 | 105,2 | | | 24,4 | 84,4 |
| | | 64,0 | 83,5 | | | | | 19,1 | 88,6 |
| | | 65,0 | 84,2 | | | | | 14,9 | 94,0 |

Идентифицированные молекулярные соединения фенолов с амидами

| Молекулярное соединение | Молярное соотношение фенол/амид | $t_{пл}^{\circ C}$ |
|---|---------------------------------|--------------------|
| 5-метилрезорцин-диацетамид | 1 : 3 | 58,7 |
| | 1 : 2 | 56,3 |
| Резорцин-диацетамид | 1 : 3 | 64,2 |
| | 1 : 2 | 65,9 |
| 5-метилрезорцин-мочевина | 1 : 2 | 105,3 |
| 5-метилрезорцин-лактам гексагидро- <i>p</i> -аминобензойной кислоты | 1 : 1 | 129,4 |
| Резорцин-лактам гексагидро- <i>p</i> -аминобензойной кислоты | 1 : 1 | 83,1 |
| | 1 : 2 | 102,2 |
| Гидрохинон — лактам гексагидро- <i>p</i> -аминобензойной кислоты | 1 : 1 | 129,4 |
| | 1 : 2 | 133,6 |
| 3,4-ксиленол — лактам гексагидро- <i>p</i> -аминобензойной кислоты | 1 : 1 | 72,5 |
| | 1 : 4 | инконгр. плав. |

Таблица 5

Результаты исследования взаимодействия фенолов и амидов

| Амидный партнер молекулярно комплекса | Фенольный партнер молекулярного комплекса | | | |
|--|---|------------------|------------|--------------|
| | Определено существование (+) или отсутствие (-) молекулярного комплекса | | | |
| | Резорцин | 5-метил-резорцин | Гидрохинон | 3,4-ксиленол |
| $C_6H_5NHCOCH_3$ | — | — | | — |
| $C_6H_5NHCOCH_2Cl$ | — | — | | — |
| $C_6H_5NHCOCHCl_2$ | — | — | | — |
| $C_6H_5NHCOCCl_3$ | — | — | — | — |
| $C_{10}H_7NHCOCH_3$ | — | — | — | — |
| $C_6H_5CH_2NHCOCH_3$ | | | + | |
| $ \begin{array}{c} \cdot \\ \text{CO} \\ \cdot \\ C_6H_4 \cdot \quad \cdot \text{NH} \\ \cdot \\ \text{CO} \\ \cdot \end{array} $ | — | — | | |
| $ \begin{array}{c} \cdot \\ \text{CH}_2\text{CO} \\ \cdot \\ \cdot \quad \cdot \text{NH} \\ \cdot \\ \text{CH}_2\text{CO} \\ \cdot \end{array} $ | + | + | | |

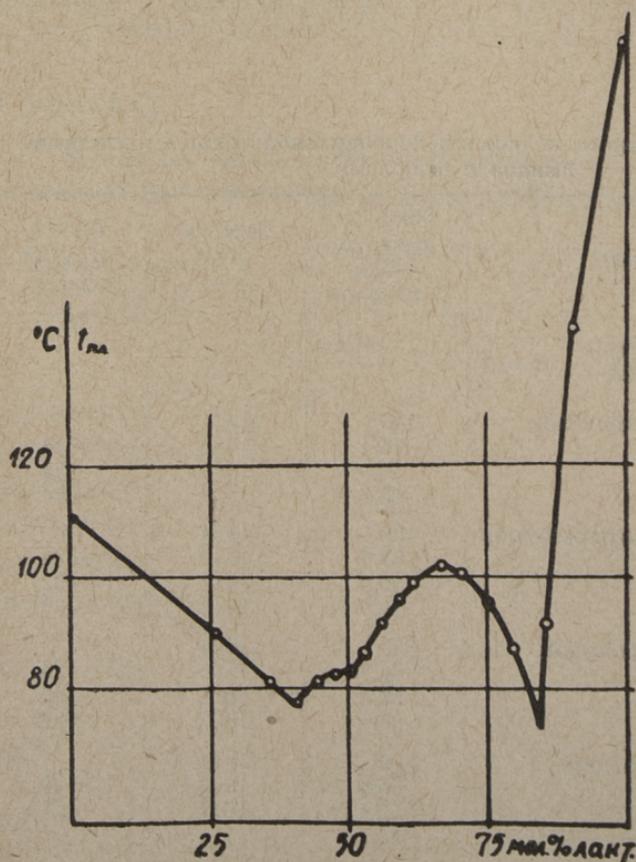
| Амидный партнер молекулярного комплекса | Фенольный партнер молекулярного комплекса | | | |
|--|--|----------------------|------------|--------------|
| | Определено существование (+) или отсутствие (-) молекулярного комплекса | | | |
| | Резорцин | 5-метил- резорцин | Гидрохинон | 3,4-ксиленол |
| $\begin{array}{c} \text{— CO} \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH} \\ \\ \text{— CO} \end{array}$ | + | + | | |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CONH}(\text{CH}_2)_6 \\ \\ \text{NHCOCH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{NCONH}_2 \end{array}$ | | | + | + |
| $\begin{array}{c} \text{CH} \text{—} \text{CO} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \text{—} \text{NH} \end{array}$ | + | + | + | + |

Таблица 6

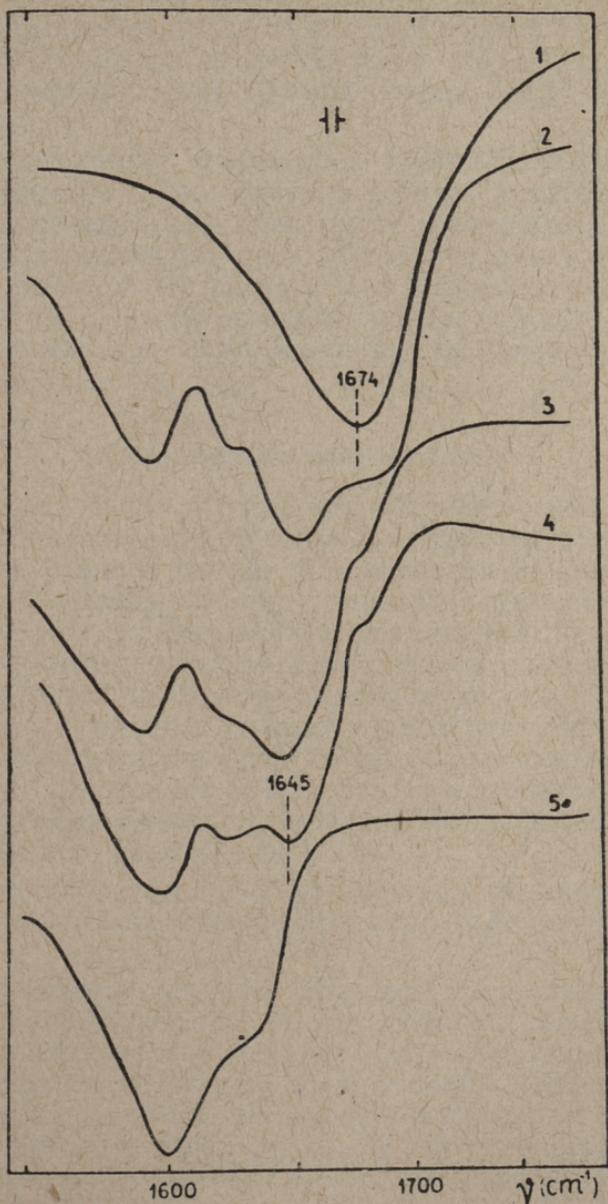
Сдвиг полосы валентного колебания карбонильной группы в системах амидов с фенолами

| № п/п | Система | Мол. % амида в смеси с фенолом | Частота ν_{CO} см^{-1} | $\Delta\nu_{\text{CO}}$ от ν_{CO} амида |
|-------|---|---|--|--|
| 1 | Лактам гексагидро- п-аминобензойной кислоты — 3,4-ксиленол | 100 | 1674 | |
| | | 78,4 | 1650 | —24 |
| | | 50,0 | 1650 | —24 |
| | | 19,8 | 1650 | —24 |
| 2 | — 5-метилрезорцин | 100 | 1674 | |
| | | 67,5 | 1648 | —26 |
| | | 50,0 | 1642 | —32 |
| | | 19,5 | 1645 | —29 |
| 3 | — гидрохинон | 100 | 1674 | |
| | | 66,9 | 1650 | —24 |
| | | 50,4 | 1652 | —22 |
| | | 34,6 | 1652 | —22 |
| 4 | — резорцин | 100 | 1674 | |
| | | 66,6 | 1654 | —20 |
| | | 50,4 | 1647 | —27 |
| | | 25,1 | | |

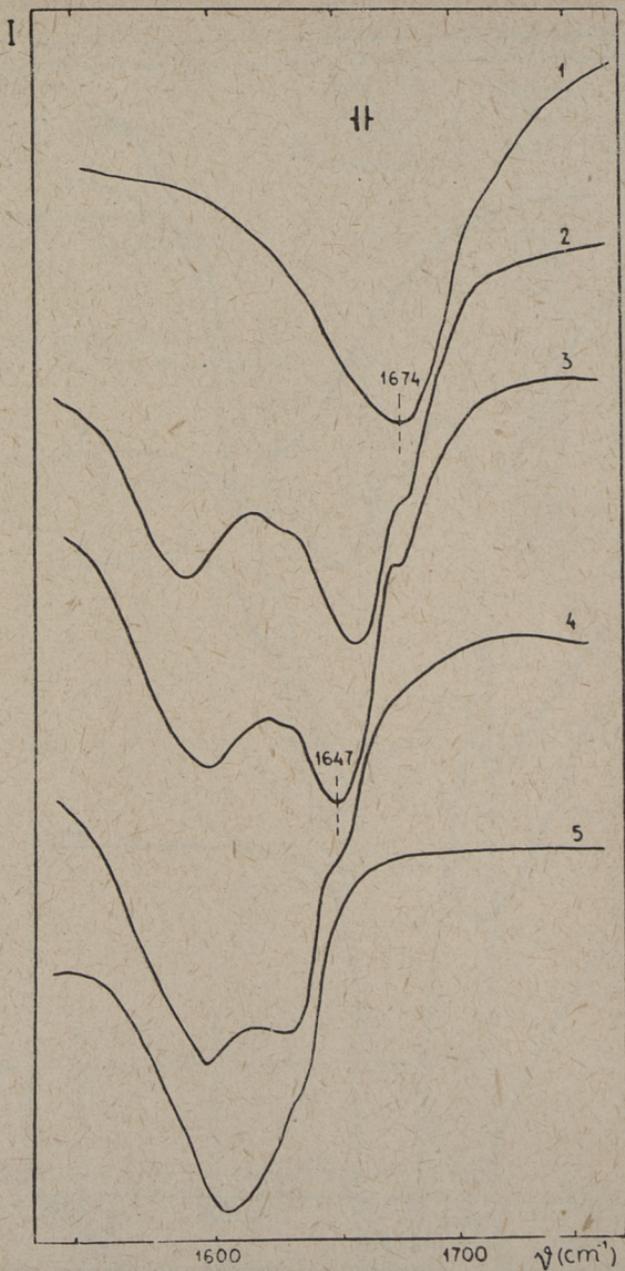
| п/п № | Система | Мол. % амида в смеси с фенолом | Частота γ_{CO} cm^{-1} | $\Delta\gamma_{CO}$ от γ_{CO} амида |
|----------|---|---|---------------------------------------|--|
| 5 | N-бензилацетамид — гидрохинон | 100 | 1633 | |
| | | 75 | 1610 | -23 |
| | | 50 | 1613 | -20 |
| | | 25 | 1613 | -20 |
| 6 | N-метилтрихлорацет- амид — 5-метилрезорцин | 100 | 1692 | |
| | | 75 | 1692 | 0 |
| | | 50 | 1692 | 0 |
| | | 25 | 1692 | 0 |
| 7 | Мочевина — 5-метилрезорцин | 100 | 1680 | |
| | | 80 | 1666 | -14 |
| | | 66,7 | 1655 | -25 |
| | | 30 | 1655 | -25 |



Фиг. 8. Диаграмма плавления системы мочевины — 5-метилрезорцина



Фиг. 9. Спектрограмма в области валентного колебания карбонильной группы CO системы 5-метилрезорцин — лактам гексагидро-*p*-аминобензойной кислоты, где 1 полоса — CO лактама гексагидро-*p*-аминобензойной кислоты; 2 полоса — CO смеси, содержащей 67,5 мол. % лактама; 3 полоса — CO смеси, содержащей 50 мол. % лактама; 4 полоса — CO смеси, содержащей 19,5 мол. % лактама; 5 — спектр 5-метилрезорцина в области 1600 см^{-1}



Фиг. 10. Спектрограмма в области валентного колебания карбонильной группы CO системы резорцин — лактам гексагидро-*p*-аминобензойной кислоты, где 1 полоса — CO лактама гексагидро-*p*-аминобензойной кислоты; 2 полоса — CO смеси, содержащей 66,6 мол. % лактама; 3 полоса — CO смеси, содержащей 50,0 мол. % лактама; 4 полоса — CO смеси, содержащей 25,1 мол. % лактама; 5 — спектр резорцина в области 1600 см^{-1}

3. Спектроскопические исследования

Одним признаком образования водородной связи между амидами и фенолами является сдвиг полосы валентного колебания карбонильной группы амида $\Delta\nu_{\text{CO}}$ в сторону меньших частот.

Для исследования применяли кристаллические смеси амидов и фенолов, а из образцов в виде суспензии в вазелиновом масле снимались спектры на спектрометре ИКС-14. Данные об определении спектров приведены в таблице 6. В качестве примера на фигурах 8 и 9 представлены спектры для систем: 5-метил-резорцин-лактам гексагидро-п-аминобензойной кислоты и резорцин-лактам гексагидро-п-аминобензойной кислоты.

Обсуждение результатов

Из опытных данных следует, что образование молекулярных соединений амидов и фенолов зависит от характера и структуры амида и фенола. Как известно [3], ацетанилиды и N-ацетил-2-аминонафталин с исследованными фенолами кристаллических молекулярных соединений не образуют, а уже N-бензилацетамид образует молекулярное соединение. Вероятно, что необразование молекулярного соединения ацетанилида с фенолами связано с пространственными препятствиями в результате существования ацетанилида в эндоформе. При N-бензилацетамиде эти пространственные препятствия уменьшаются и образование молекулярного соединения становится возможным.

Имиды кислот, существующие в цис-цис-конформации [13], образуют с исследованными фенолами молекулярные соединения [3].

N-метилтрихлорацетамид, имеющий цис-конформационную пептидную группу [14], по-видимому, не образует молекулярных комплексов с резорцином и 5-метилрезорцином также по пространственным препятствиям. Диацетамид, в котором группы $-\text{CO}$ и NH находятся в цис-транс-конформации [13], образует с резорцином и 5-метилрезорцином два молекулярных соединения, с молярным соотношением компонентов $\frac{\text{фенол}}{\text{амид}} = 1:2$ и $1:3$ можно предполагать, что в молекулярном комплексе к одной гидроксильной группе присоединился димерный ассоциат диацетамида.

Лактам гексагидро-п-аминобензойной кислоты, существующий в цис-форме [10, 11], образует с резорцином и гидрохиноном молекулярные комплексы с молярным соотноше-

нием компонентов соответственно 2:1 и 1:1. Очевидно, здесь при благоприятной концентрации возможно присоединение лактама к обеим гидроксильным группам фенола. Тот же лактам с 5-метилрезорцином образует молекулярный комплекс в соотношении компонентов 1:1, а с 3,4-ксиленолом 1:1 и 4:1. По-видимому, эти разновидности молекулярных комплексов связаны с кристаллической структурой соединений.

По диаграмме плавления для системы резорцин-лактам гексагидро-*n*-аминобензойной кислоты видно, что в молярном соотношении компонентов 1:1 и 1:2 из системы выкристаллизовывается молекулярное соединение и в ИК-спектре образуется типичное $\Delta\nu\text{CO}$ амида молекулярного соединения. При других молярных соотношениях из системы не может выкристаллизовываться чистый амид, а только смесь молекулярного соединения и амида и потому $\Delta\nu\text{CO}$ остается неизменным. Так можно объяснить изменения и в других спектрах.

На всех спектрах полосы $\Delta\nu\text{CO}$ сдвинулись к меньшим частотам, что доказывает образование кристаллических молекулярных соединений амидов с фенолами за счет свободных электронов атома кислорода.

Выяснение роли азота в образовании молекулярного соединения по настоящей методике затруднено, так как в спектрах полосы свободных и связанных $-\text{OH}$ и $-\text{NH}$ групп в области $3000-3500\text{ см}^{-1}$ сливаются. Также затруднена интерпретация ИК-спектров систем фенолов с соединениями с несколькими карбонильными группами.

Выводы

1. Исследовано взаимодействие некоторых амидов с фенолами по диаграммам плавления и инфракрасной спектроскопии.
2. Впервые исследованы диаграммы плавления резорцина, 5-метилрезорцина, гидрохинона и 3,4-ксиленола с *N*-метилтрихлорацетамидом, диацетамидом и лактамом гексагидро-*n*-аминобензойной кислоты.
3. Впервые идентифицированы 11 молекулярных соединений амидов с фенолами.
4. Установлена зависимость образования молекулярных комплексов на основе водородной связи от конформации амидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеелан. Водородная связь. «Мир». М. 1964.
2. А. Аарна, П. Кристьянсон, Х. Оя. Изв. АН ЭССР, сер. Химия. Геология т. 19, стр. 121, 1970.
3. А. Аарна, Ю. Вабаоя. Труды Таллинского политехнического института, сер. А № 270, стр. 3, 1969.
4. А. Аарна, П. Кристьянсон. Изв. АН ЭССР. Сер. Химия. Геология, **16**, 4, 300, 1967.
5. А. Aihara. Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 9, 1188, 1960.
6. E. R. Carter. Acta chem. scand., **21**, 1, 75, 1967.
7. B. F. Pedersen, B. Pedersen. Tetrahedron Letters, 2995, 1965.
8. A. W. Titherlay. J. Chem. Soc., **19**, 411, 1901.
9. A. P. N. Franchimont, E. A. Klobbie. Rec. trav. chim., **6**, 234, 1887.
10. О. П. Рокачевская, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев. Выш. мол. соед., **7**, 1092, 1965.
11. H. K. Hall. J. Am. Chem. Soc. **80**, 4586, 1961.
12. Словарь органических соединений, т. I—III, И. Л., М. 1949.
13. C. M. Lee, W. D. Kumler. J. Am. Chem. Soc., **83**, 4586, 1961.
14. M. Davies, D. K. Thomas. J. Phys. Chem., **60**, 763, 1956.

A. Aarna, J. Vabaoja, H. Oja

The Dependence of mutual Action of some Phenols and Amides on the Conformation of -CO and -NH Groups of Amides

Summary

The amides are known to exist in several conformations (cis, trans, endo, exo etc.). In the present paper the authors prove that the ability of amides to form molecular complexes by H-bond with phenols depends both on the conformation of -CO and -NH groups and the structure of phenols. The authors have studied the mutual action of resorcinol, 5-methylresorcinol, 3,4-xilenol, hydroquinone with acetanilide, chloroacetanilides, N-acetyl-2-aminonaphthalene, N-benzylacetanilide, N,N'-diacetyl-1,6-diaminohexane, imides, N-methyltrichloroacetamide, diacetamide, urea and the lactam of hexahydro-p-aminobenzoic acid. In the experimental part of the paper 10 diagrams of melting are presented in tables (among them 9 for the first time) and 7 in figures 12 molecular complexes (among them 11 for the first time) have been identified in the crystalline form where the partners are the above — mentioned substances.

УДК 662.732

А. Я. Аарна, К. Э. Кийс

О БЫСТРОМ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ТОПЛИВА И ПУТИ УПРАВЛЕНИЯ ДАННЫМ ПРОЦЕССОМ

Для повышения экономического эффекта при переработке твердых топлив необходимо интенсифицировать процесс термического разложения топлива, получив при этом продукты с желаемым химическим составом. Для этого необходимо использовать высокоскоростной нагрев топлива и внедрить основы энерго-технологии [1—4]. При этом необходимо использовать мелкозернистое топливо.

Для термической переработки данного топлива созданы опытные установки двух типов:

- 1) реакторы с внутренним обогревом (прямой контакт топлива с теплоносителем — газообразным, твердым или комбинированным);
- 2) реакторы с внешним обогревом, где нагрев топлива осуществляется через стенки реактора.

Из них более распространены реакторы с внутренним обогревом.

Относительно широкое распространение, как за рубежом, так и в Советском Союзе, получили опытные установки термического разложения с твердым и комбинированным теплоносителем с внутренним обогревом.

В энергетическом институте АН СССР, а также в целом ряде других исследовательских учреждений проведено много работ по исследованию термического разложения торфа, углей и сланцев на опытных установках [3, 5—14].

На основе полученных данных спроектированы и построены полупромышленные опытные установки в Калининне, Минске, Таллине, Кивийоли, Свердловске, Александринске и Сланцах [3, 15—16]. При этом самые хорошие результаты получены на опытных установках в Кивийоли [17]. В настоящее время там работает опытно-промышленная установка с твердым теплоносителем, производительностью 500 тонн сланца в сутки.

Установки с твердым и комбинированным теплоносителем позволяют:

- 1) нагревать топливо с сравнительно широкими пределами величины кусков без существенного перегрева его мелких частиц;
- 2) получить высококалорийный газ без смешения его с теплоносителем.

Твердое вещество, используемое в качестве теплоносителя, должно быть при высоких температурах химически инертным и термически устойчивым и должно полностью отделяться от получаемой парогазовой смеси.

К сожалению, не всегда легко отделить твердый теплоноситель (особенно, если для этой цели используют полукокс или золу) от жидких продуктов, получаемых при термическом разложении. Это затрудняет получение качественных жидких продуктов.

Именно из-за механических примесей в получаемых жидких продуктах, более обширное внедрение установок с твердым и комбинированным теплоносителем остается до сих пор нерешенным вопросом.

Имеющиеся лабораторные установки с твердым и комбинированным теплоносителем не позволяют получить в достаточном количестве жидкие продукты для их анализа, а полупромышленные установки не дают высокой скорости нагрева топлива и возможности исследовать влияние скоростного нагрева на химический состав получаемых продуктов.

На установках с внутренним обогревом исследовали термическое разложение топлива в условиях, близких к изотермическим [7, 9, 18—19], хотя говорить об условиях, близких к изотермическим, можно в очень ограниченных случаях, когда имеется дело с измельченным до нескольких десятков микрон топливом и с температурами, при которых разложение происходит очень медленно. При более высоких температурах уже имеется дело не с изотермическим разложением, а кроме того, в ходе процесса, при диффундировании продуктов разложения через куски топлива изменяется их состав.

В ряде случаев использовали и газообразный теплоноситель (перегретый водяной пар, инертные газы) [20—25]. Использование газового теплоносителя позволяет, по сравнению с твердым и комбинированным теплоносителем, достичь больших скоростей нагрева и лучше направлять процесс для получения желаемых продуктов.

Использование в качестве теплоносителя водяного пара и охлаждение продуктов разложения путем сбрасывания их в воду (широко использован на установках с твердым теплоносителем) не позволяет точно определить выход и состав получаемых масел и пирогенетической воды. А инертные газы, как теплоноситель, не позволяют точно определить количество и состав газа термического разложения топлива, а также снижают его качество.

Из сказанного выше ясно, что реакторы с внутренним обогревом не подходят для одновременного детального исследования масел и газа, полученных при скоростном термическом разложении топлива. Знание зависимости между химическим составом полученных масел и газа и скоростью термического разложения является необходимым предварительным условием при направлении процесса разложения к получению желаемого состава продуктов.

Намного меньше исследовано термическое разложение топлива в реакторах с внешним обогревом. При этом не были подробно изучены получаемые масла и газ [26—29]. Но несмотря на это, целесообразно использовать для термического разложения топлива именно реактор с внешним обогревом.

Большое количество работ, посвященных высокоскоростному термическому разложению твердого топлива, не решило вопроса направления процесса для получения продуктов с желаемым составом. Изучение этого вопроса требует в будущем обратить большее внимание на выяснение химического состава масел и газа, получаемых при высокоскоростном термическом разложении топлива.

При изучении вопроса управления процессом термического разложения топлива необходимо учесть то обстоятельство, что выход и состав получаемых продуктов зависят не только от температуры разложения, но и от скорости нагрева и времени пребывания продуктов при данной температуре в зоне реакции.

По мнению Каширского [30] влияние скорости нагрева на примарные процессы деструкции можно объяснить по механо-химической теории высокополимеров, если твердое топливо рассматривать как глубоко полимеризированное вещество.

В зависимости от распределения механических напряжений в топливе они могут содействовать или мешать при прерывании межмолекулярных связей, а также ускорить или затормозить разрыв межзатомных связей.

При высокоскоростном термическом разложении топлива необходимо пользоваться измельченным топливом. А при измельчении меняется его структура. При скоростном нагреве концентрация напряжений деструкции, повышающая энергию химической связи, отличается от концентрации напряжений при медленном нагреве топлива. Поэтому при высокоскоростном нагреве могут прерываться особенно прочные связи С—С аром. или С—Н аром., в то же время связи в алифатических цепях могут оставаться менее перегруженными напряжениями [31].

Изменения порядка разрыва связей приводят к образованию продуктов деструкций, отличающихся от продуктов, получаемых при медленном нагреве топлива.

И, наконец, при исследовании возможностей управления процессом термического разложения необходимо учесть, что летучие продукты разложения топлива должны быть в возможно короткий срок выведены из зоны реакции и максимально быстро охлаждены до температуры, при которой скорость реакции пиролиза и молекулярной ассоциации становится ничтожно маленькой.

ЛИТЕРАТУРА

1. З. Ф. Чуханов. В сб. «Проблемы энергетики». Москва. Издание АН СССР, 1959, стр. 543.
2. З. Ф. Чуханов, А. М. Николаев, А. П. Кашуричев. Там же, стр. 687.
3. З. Ф. Чуханов. В сб. «Энерготехнологическое использование топлива», выпуск 2. Москва, изд-во АН СССР, стр. 13, 1962.
4. А. П. Баскаков. В сб. «Труды межвузовской конференции по энерготехнологическому использованию и рациональным методам сжигания мелкозернистого топлива». Свердловск, Уральский ПИ, 1959, стр. 15.
5. А. П. Кашуричев, З. Ф. Чуханов. Доклады АН СССР, т. 101, 1955, № 1, стр. 115.
6. А. П. Кашуричев. В сб. «Проблемы энергетики». Москва, издание АН СССР, 1959, стр. 595.
7. А. П. Кашуричев, Е. А. Шапатина. В сб. «Энерготехнологическое использование топлива», выпуск I. Москва, изд-во АН СССР, 1960, стр. 149.
8. А. П. Кашуричев. Там же, стр. 24.
9. Е. А. Шапатина, А. П. Кашуричев, Е. А. Ковязина. Там же, стр. 171.
10. Е. А. Шапатина, Л. П. Малашенко, М. А. Орлова, Н. Д. Эдемская, И. В. Авгушевич. Труды ИГИ, т. 17. Москва, изд-во АН СССР, 1962, стр. 3.

11. Л. П. Малащенко, Е. А. Шапатина, Н. Д. Эдемская, М. А. Орлова. Там же, стр. 21.
12. А. П. Баскаков, О. Н. Дектев, Н. И. Сыромятников. «Инженерно-физический журнал», 1960, т. 3, № 3, стр. 5.
13. Н. Ф. Рысаков. Труды Уральского ПИ, 1961. Сборник 108, стр. 39.
14. Термическая переработка сланца-кукерсита. Под редакцией М. Я. Губергрица. Таллин, «Валгус», 1966 (Институт химии АН ЭССР).
15. З. Ф. Чуханов, Л. Н. Хитрин, В. А. Голубцов. «Теплоэнергетика» 1955, № 7, стр. 3.
16. Н. Е. Кунаков, С. Л. Эпштейн, Б. И. Тягунов, А. А. Кивит. «Газовая промышленность», 1956, № 9, стр. 8.
17. И. С. Галынкер, Б. И. Тягунов, В. И. Чикул, И. В. Тянав. В сб. «Энерготехнологическое использование топлива», выпуск 4. Москва, издательство АН СССР, 1963, стр. 3.
18. З. Ф. Чуханов. Известия АН СССР, О. Т. Н., 1954, № 8, стр. 7.
19. В. А. Шкеле, Н. А. Браکش. Труды Института химии АН Латв. ССР, выпуск 2. Рига, 1958, стр. 99.
20. М. Я. Далбинь, В. Я. Баярс. Там же, стр. 119.
21. Е. А. Шапатина, В. В. Калюжный, З. Ф. Чуханов. Доклады АН СССР, 1950, т. 72, № 5, стр. 869.
22. Н. А. Каржавина, Ф. Е. Кенеман, З. Ф. Чуханов. Известия АН СССР, ОТН, 1957, № 9, стр. 82.
23. Е. И. Казаков, Л. П. Малащенко. Труды ИГИ АН СССР, т. 6. Москва, издательство АН СССР, 1955, стр. 198.
24. В. Г. Каширский, Н. Б. Лобачева, А. Р. Якорева. Журнал прикладной химии, т. 30, 1957, № 1, стр. 173.
25. В. Г. Каширский, Н. Б. Лобачева. Известия АН СССР, ОТН, Энергетика и транспорт, 1963, стр. 381.
26. J. W. Payne, C. H. Lechtholer, E. V. Bergstrom. National Petroleum News, sect. 2, vol. 38, 1946, No 1, 36.
27. F. E. Brantley, R. J. Cox, N. W. Sohns, W. I. Barnet, W. I. R. Murphy. Industrial and Engineering Chemistry, vol. 44, 1952, No 1, 2641.
28. K. E. Stanfield, H. M. Thorne. Industrial and Engineering Chemistry, vol. 43, 1951, No 1, 16.
29. А. М. Гурвич, Ю. Э. Саар. «Газовая промышленность», 1956, № 6, стр. 5.
30. В. Г. Каширский. Химия твердого топлива, 1967, № 4, стр. 109.
31. Н. К. Барамбойн. Механохимия полимеров. Москва, издательство научно-технической литературы РСФСР, 1961.

Ways of Conducting the Process of Rapid Thermal Decomposition of Fuels

Summary

In this paper the problems of rapid thermal decomposition of fine-grained fuel are discussed. It is shown that the mechanism of decomposition by rapid heating of the fuel can differ from that of slow heating.

The possibilities of regulating the decomposition process to obtain products of desired composition are also discussed. To solve the problem it is indispensable to know the composition of volatile decomposition products.

Opinions are given why internally heated retorts are not suitable for this purpose and methods of external heating are recommended.

УДК 66.041.38: 621.62-55

А. Я. Аарна, К. Э. Куйс

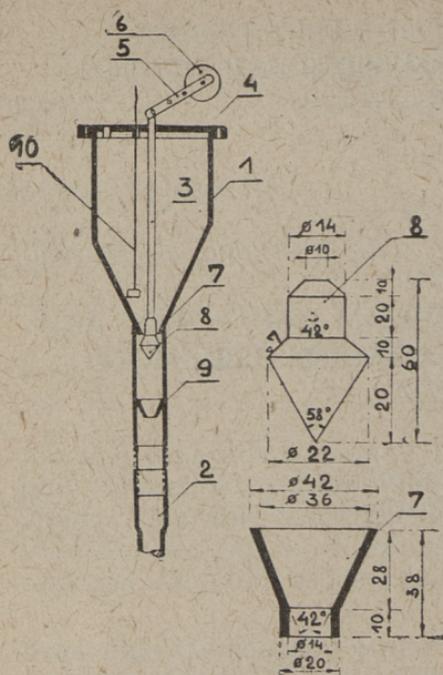
ОПЫТНЫЙ РЕАКТОР С ВНЕШНИМ ОБОГРЕВОМ ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПЫЛЕВИДНОГО ТОПЛИВА

При термическом разложении твердого топлива перспективно использовать его мелкозернистые и пылевидные формы. Для изучения наиболее эффективных методов переработки такого топлива были созданы и создаются опытные установки разных конструкций для всестороннего исследования данных методов.

Вертикальный реактор с внешним обогревом, описываемый ниже, является одним из наиболее целесообразных вариантов опытной установки для термического разложения пылевидного топлива.

В качестве реактора использована труба из термостойкой стали с внутренним диаметром 32 мм, толщиной стенки 3 мм и высотой 3,4 м. Реактор нагревают 6 электрических нагревательных элементов мощностью 1,1 кв каждый. Длина нагреваемой части реактора 3,3 м.

На верхний конец реактора накручен питательный бункер объемом 4 литра. На фигуре 1 приведена принципиальная схема питательного бункера и питателя. Питательный бункер (1) оканчивается внизу конусом (7), внутренний диаметр узкой части которого равен 14 мм. Для подачи в реактор пылевидного топлива используют стержневой питатель, конец которого имеет вид двойного конуса (8). Движение вверх-вниз стержневого питателя обеспечивается через шатун (5) и эксцентрик (6) электромотором, снабженным редуктором. Электромотор (однофазный синхронный мотор типа СОД-220 с количеством оборотов на вале редуктора 26,67 в минуту) прикреплен при помощи болтов, имеющих резьбу на обоих концах, на крышку питательного бункера. Регулировать скорость движения стержневого питателя можно варьируя диаметры ремневых колес. Количество оборотов (26,67 в минуту) вполне достаточно для данной опытной установки. Длину хода стержневого питателя можно



Фиг. 1. Принципиальная схема питательного бункера и питателя: 1 — питательный бункер; 2 — реактор; 3 — стержневой питатель; 4 — крышка питательного бункера; 5 — шатун; 6 — эксцентрик; 7 — конус; 8 — двойной конус стержневого питателя; 9 — конус; 10 — бабочка

регулировать, меняя длину шатуна эксцентрика или место крепления шатуна на эксцентрике. Возможно регулировать и высоту эксцентрика за счет крышки питательного бункера (опуская при этом стержень питателя вниз или поднимаемая вверх) при помощи болтов, которые используют для закрепления эксцентрика на крышке питателя.

Для первоначального направления топлива, поданного стержневым питателем в реактор, по центру реактора установлен на расстоянии 60 мм от конуса (7) еще конус (9) с отверстием 24 мм. В дальнейшем частицы пылевидного топлива при свободном падении движутся зигзагообразно, касаясь стенок реактора [1]. Такое движение вызывает спекание частиц горючего сланца на стенках реактора при термическом разложении. Это обстоятельство нужно серьезно учитывать и выбирать продолжительность опыта такую, чтобы устранить заметное влияние разлагающихся частиц, спекавшихся на стенке реактора, на состав продуктов термического разложения.

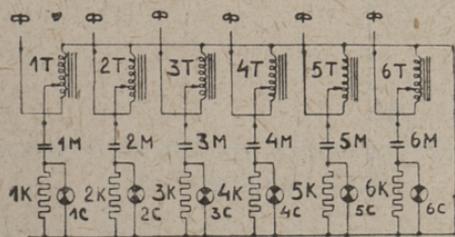
Для определения уровня топлива в питательном бункере, последний снабжен так называемой бабочкой (10), которая опускается вниз вместе с уровнем топлива.

Нормальная производительность установки по кукуерситному сланцу до 1 кг в час.

В нижнюю часть реактора при помощи болтов закреплен стальной цилиндр объемом 5 литров для приема полукокса и золы, получаемых при разложении сланца. Приемный бункер полукокса окружен снизу и сбоку электронагревательными спиралями мощностью 0,4 кв и, для уменьшения тепловых потерь, изолирован. Температуру приемного бункера замеряют при помощи хромель-алюмелевой термопары и милливольтметра и регулируют при помощи лабораторного автотрансформатора ЛАТР-1.

Для определения температур стенки реактора использованы хромель-алюмелевые термопары, установленные снизу реактора на высотах 0,45; 0,92; 1,40; 2,00; 2,47 и 3,10 м.

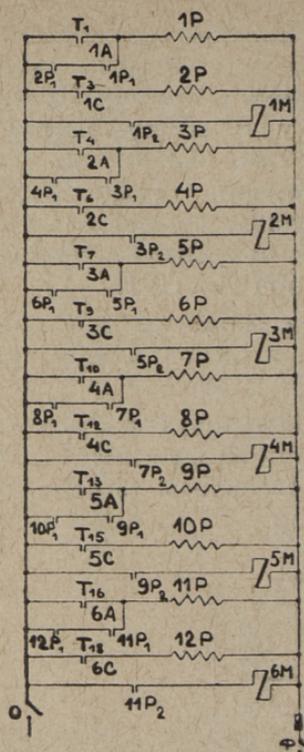
Для регистрации температуры стенки реактора использован 6-точечный самопишущий потенциометр типа МАУ, к которому, для автоматического удерживания определенной температуры, прикреплен регулятор.



Фиг. 2. Схема включения регулятора температуры: ф — фаза; 1Т...6Т — автотрансформаторы; 1М...6М — силовые реле; 1К...6К — нагревательные элементы; 1С...6С — сигнальные лампы

На фигуре 2 дана схема включения температурного регулятора. Ток через лабораторные автотрансформаторы ЛАТР-1 (1Т...6Т) подается через силовые реле (1М...6М) в нагревательные элементы (1К...6К). Для контроля, проходит ли ток через нагревательные элементы или нет, включена с каждым нагревательным элементом параллельно сигнальная лампочка (1С...6С). Для регулировки напряжения каждый нагревательный элемент имеет отдельный автотрансформатор.

На фигуре 3 приведена принципиальная схема релейной панели. При помощи диска потенциометра Т₁, Т₄, Т₇, Т₁₀, Т₁₃, Т₁₆, и Т₃, Т₆, Т₉, Т₁₂, Т₁₅, Т₁₈ создается определенный температурный режим.



Фиг. 3. Принципиальная схема релейной панели температурного регулятора:

$T_1 \dots T_{18}$ — контакты потенциометра;
 $1P \dots 12P$ — реле; $1P_1 \dots 12P_1$ и $1P_2 \dots 12P_2$ —
 контакты реле; $1M \dots 6M$ — силовые реле;
 ф — фаза

Если температура низкая или падает ниже предусмотренной, то например у первого нагревательного элемента на один момент закрывается контакт потенциометра T_3 , контакты $2P_1$ и $1P_1$ открываются, контакт $1P_2$ закрывается и ток проходит через нагревательный элемент $1K$.

Если температура поднимается выше предусмотренной, на один момент закрывается контакт T_1 , контакты $2P_1$ и $1P_1$ закрываются и ток проходит реле $1P$, контакт $1P_2$ открывается и ток не проходит через силовое реле $1M$ и нагревательный элемент $1K$.

Аналогично происходит регулировка температур и нагревательных элементов $2K \dots 6K$.

В качестве силовых использованы 220 вольтовые реле типа ПЭ-6 и в точках $1P \dots 12P$ 220 вольтовые реле типа РПТ-100.

Потенциометр МАВ контролирует температуру каждой точки через каждые 6 секунд.

Приведенная система регистрации и регулировки температуры позволяет постоянно в течение всего опыта реги-

стрировать температуры стенки реактора и держать их с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$.

Для автоматической поддержки нулевой точки ($+50^\circ\text{C}$) подключены к потенциометру два трехточечных термостата МАW.

При термическом разложении топлива получаемые летучие продукты направляются из низа реактора через газослив на крыше приемного бункера полукокса в конденсационную систему для охлаждения паро-газовой смеси и улавливания жидких продуктов термического разложения топлива.

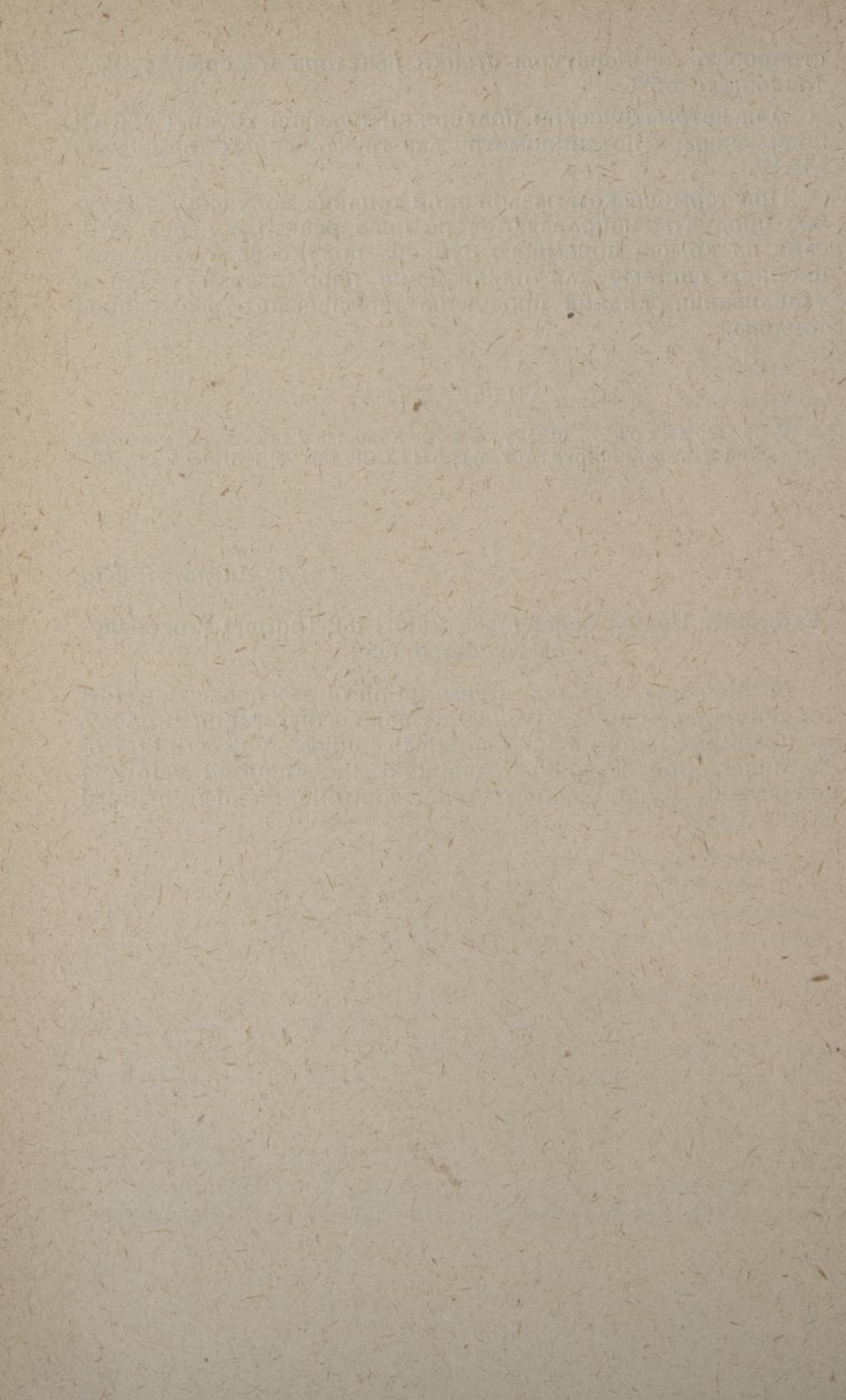
ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Худяков, З. Ф. Чуханов. К вопросу о движении твердых частиц в газовом потоке. Доклады АН СССР, том 78, 1951, № 4, стр. 681.

A. Aarna, K. Kiis

Externally Heated Bench-Scale Retort for Thermal Processing of Powdered Fuel

In this paper is given a description of a bench-scale retort for obtaining samples of fuel thermal decomposition products in quantities required for analytical studies. A description of instrumentation designed to maintain the required retorting temperature by automatic recorder controllers is also included in the paper.



УДК 662.732: 519.24

А. Я. Аарна, К. Э. Кийс

О ЗАВИСИМОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЛЕГУЧИХ ПРОДУКТОВ БЫСТРОГО ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗЛОЖЕНИЯ

Для систематизации данных, полученных при определении химического состава фракций масла и газа быстрого термического разложения горючих сланцев в реакторе с внешним обогревом, для погашения ошибок опыта и для выработки эмпирических связей между температурой разложения и содержанием отдельных компонентов или групп соединений использовали регрессионный анализ. При этом исходили из советов, приведенных в литературе [1, 2] и пользовались средними значениями аналитических определений.

Так как в большинстве случаев линейное описание не соответствует характеру полученных данных (графики функций значительно выпуклы или вогнуты, имеются максимумы и минимумы), искали функциональные зависимости в виде:

$$y = ax^b \cdot e^{cx}, \quad (1)$$

где

y — содержание группы соединения или компонента во фракциях масла или в газе, полученных при быстром термическом разложении горючих сланцев, %;

x — температура термического разложения, °С;

a, b, c — константы;

e — основание натуральных логарифмов.

Чтобы найти регрессионное уравнение, логарифмировали значение (1):

$$\log y = \log a + b \cdot \log x + cx \cdot \log e \quad (2)$$

и нашли константы a, b, c . В большинстве случаев получили достаточно хорошее сближение.

Зависимость содержания отдельных групповых компонентов фракций масел быстрого термического разложения торючих сланцев от температуры стенки реактора разложения

| № п/п | Групповой компонент | Формула | Среднее | |
|--|--|--|---------------------------------------|-----------------------------------|
| | | | содержание, полученное при анализе, % | относительная расчетная ошибка, % |
| 1. Фракция с пределами кипения до 220° С | | | | |
| 1 | Парафины + нафтены | $y = 15,66 - 0,01947x$ | 2,2 | 33,2 |
| 2 | Олефины | $y = 106,8 - 0,115x$ | 26,3 | 9,1 |
| 3 | Ароматические углеводороды | $y = -75,0 + 0,17917x$ | 50,4 | 7,2 |
| 4 | Кислородные соединения | $y = 52,3 - 0,0445x$ | 21,1 | 3,6 |
| 2. Фракция с пределами кипения 220...320° С | | | | |
| 5 | Парафины + нафтены | $y = 4,8 - 0,005388x$ | 1,0 | 10,0 |
| 6 | Олефины | $y = 4,138 \cdot 10^{14} \cdot x^{-4,9323} \cdot e^{0,0003083x}$ | 6,1 | 7,2 |
| 7 | Ароматические углеводороды | $y = 4,542 \cdot 10^{-9} \cdot x^{5,436} \cdot e^{-0,004815x}$ | 45,1 | 2,4 |
| 8 | В том числе: моноциклические полициклические Кислородные соединения | $y = 2,146 \cdot 10^{-15} \cdot x^{6,962} \cdot e^{-0,012869x}$ | 16,3 | 6,0 |
| | | $y = 7,011 \cdot 10^{-74} \cdot x^{29,97} \cdot e^{-0,03502x}$ | 28,8 | 13,6 |
| | | $y = 1,518 \cdot 10^{-3} \cdot x^{2,0827} \cdot e^{-0,004689x}$ | 47,8 | 2,6 |
| 3. Фракция с пределами кипения до 320° С | | | | |
| 9 | Парафины + нафтены | $y = 0,2542 \cdot x^{1,782} \cdot e^{-0,01497x}$ | 1,6 | 13,1 |
| 10 | Олефины | $y = 5,98 \cdot 10^{-24} \cdot x^{10,962} \cdot e^{-0,02236x}$ | 16,0 | 2,6 |
| 11 | Ароматические углеводороды | $y = 3,22 \cdot 10^{-18} \cdot x^{7,496} \cdot e^{-0,007062x}$ | 47,5 | 2,8 |
| 12 | Кислородные соединения | $y = 1,647 \cdot 10^{-7} \cdot x^{3,6917} \cdot e^{-0,007135x}$ | 33,4 | 4,1 |

Зависимость содержания отдельных компонентов газа быстрого термического разложения горючих сланцев от температуры разложения

| № п/п | Компонент | Формула | Среднее | |
|-------|------------------------------|---|---------------------------------------|-----------------------------------|
| | | | содержание, полученное при анализе, % | относительная расчетная ошибка, % |
| 1 | Двуокись углерода | $y = 0,2406 \cdot 10^{-15} \cdot x^{7,1278} \cdot e^{-0,0121x}$ | 9,1 | 3,7 |
| 2 | Сероводорода | $y = 3,177 \cdot 10^{-12} \cdot x^{5,2406} \cdot e^{-0,01x}$ | 2,2 | 14,6 |
| 3 | Оксид углерода | $y = -5,1 + 0,022x$ | 10,1 | 6,2 |
| 4 | Азот | $y = -4,1 + 0,0112x$ | 3,4 | 7,7 |
| 5 | Водорода | $y = 1,964 \cdot 10^{34} \cdot x^{-14,413} \cdot e^{0,02507x}$ | 10,6 | 14,7 |
| 6 | Метан | $y = -15,8 + 0,0505x$ | 19,2 | 5,5 |
| 7 | Этан | $y = 4,749 \cdot 10^{-138} \cdot x^{57,992} \cdot e^{-0,08779x}$ | 6,2 | 26,0 |
| 8 | Этен | $y = 6,421 \cdot 10^{-40} \cdot x^{16,496} \cdot e^{-0,02185x}$ | 10,9 | 4,9 |
| 9 | Этин | $y = 7,0 - 0,00784x$ | 1,5 | 18,3 |
| 10 | Пропан | $y = 9,851 \cdot 10^{84} \cdot x^{-34,751} \cdot e^{-0,04684x}$ | 3,7 | 15,3 |
| 11 | Пропен | $y = 2,598 \cdot 10^{-19} \cdot x^{8,451} \cdot e^{-0,014651x}$ | 10,0 | 15,9 |
| 12 | и-бутан | $y = 0,0205 + 0,000043x$ | 0,09 | 6,2 |
| 13 | н-бутан | $y = 1,61 \cdot 10^{92} \cdot x^{-37,47} \cdot e^{0,0461x}$ | 0,9 | 11,5 |
| 14 | и-бутен + бутен-1 | $y = 11,64 - 0,0131x$ | 2,5 | 10,6 |
| 15 | транс-бутен-2 | $y = 4,135 - 0,00451x$ | 1,0 | 16,6 |
| 16 | цис-бутен-2 + бутадиев | $y = 1,652 \cdot 10^{-27} \cdot x^{11,511} \cdot e^{-0,0183234x}$ | 2,3 | 3,5 |
| 17 | и-пентан | $y = 0,28 - 0,000325x$ | 0,05 | 13,5 |
| 18 | н-пентан | $y = 4,272 \cdot 10^{52} \cdot x^{-20,454} \cdot e^{0,015929x}$ | 0,6 | 13,6 |
| 19 | Пентен-1 | $y = 1,453 \cdot 10^{-62} \cdot x^{27,3458} \cdot e^{-0,05318x}$ | 0,9 | 9,2 |
| 20 | 2-метил-бутен-1 | $y = 0,91 - 0,00105x$ | 0,18 | 13,5 |
| 21 | транс-пентен-2 | $y = 3,034 \cdot 10^{-26} \cdot x^{12,06} \cdot e^{-0,03092x}$ | 0,45 | 14,4 |
| 22 | цис-пентен-2 | $y = 1,957 \cdot 10^{-83} \cdot x^{36,3} \cdot e^{-0,007061x}$ | 0,25 | 20,0 |
| 23 | 2-метил-бутен-2 | $y = 0,58 - 0,00068x$ | 0,10 | 20,8 |
| 24 | Изопрен | $y = 6,19 \cdot 10^{-26} \cdot x^{10,445} \cdot e^{-0,018015x}$ | 0,08 | 24,1 |
| 25 | Циклопентан | $y = 2,302 \cdot 10^{87} \cdot x^{-35,9894} \cdot e^{-0,047998x}$ | 0,61 | 20,0 |
| 26 | Циклопентен | $y = 2,509 \cdot 10^{-74} \cdot x^{31,737} \cdot e^{-0,057282x}$ | 0,34 | 15,3 |
| 27 | транс-1,3-пентадиен | $y = 2,625 \cdot 10^{-138} \cdot x^{58,887} \cdot e^{-0,10088x}$ | 0,23 | 20,5 |
| 28 | цис-1,3-пентадиен + н-гексан | $y = 3,983 \cdot 10^{39} \cdot x^{-15,963} \cdot e^{0,018036x}$ | 0,55 | 25,1 |
| 29 | Гексан-1 | $y = 1,805 \cdot 10^{30} \cdot x^{-11,173} \cdot e^{0,003701x}$ | 0,85 | 15,8 |

В некоторых случаях в предусмотренном интервале температур реактора термического разложения ($550 \dots 850^\circ \text{C}$) получили хорошие результаты при изыскании зависимости химического состава от температуры разложения, представляя последнюю в виде формулы

$$y = a + vx \quad (3)$$

Полученные результаты приведены в таблицах 1 и 2. Там же приведены и средние значения определенных содержаний групп соединений или отдельных компонентов и относительные ошибки, полученные при вычислении содержаний по формулам.

Приведенные в таблицах 1 и 2 данные показывают, что полученные формулы достаточно хорошо отражают зависимость содержания групп соединений или отдельных компонентов от температуры термического разложения.

Выводы

1. Зависимость химического группового состава масел, кипящих до 320°C , и компонентного состава газа быстрого термического разложения горючих сланцев от температуры термического разложения можно представить уравнениями типа

$$y = ax^b \cdot e^{cx} \quad \text{и} \quad y = a + vx.$$

2. Между температурой термического разложения и химическим групповым составом фракций масел с пределами кипения до 220°C действительно линейная зависимость; при более высоких температурах кипения масла (за исключением парафинов и нафтендов) необходимо при расчетном определении химического группового состава пользоваться формулами типа $y = ax^b \cdot e^{cx}$.
3. Среди газообразных продуктов (азот, двуокись углерода, метан, этин, изо-соединения и 2-метил-бутены) между содержанием и температурой термического разложения существует тоже линейная зависимость, а содержание остальных компонентов более точно можно определить по формулам типа $y = ax^b \cdot e^{cx}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Бейли. Статистические методы в биологии. Москва, ИИЛ, 1962.
2. Я. И. Лукомский. Теория корреляции и ее применение к анализу производства. Госстатиздат, Москва 1958.

A. Aarna, K. Kiis

The Effect of Retortery Temperature on the Chemical Composition of Volatile Products Evolved in the Process of Oil Shale Rapid Thermal Decomposition

Summary

It is shown that the relationship of the chemical composition of oil and gas obtained as a result of oil shale rapid thermal decomposition to the decomposition temperature can be expressed by equations $y = ax^b \cdot e^{cx}$ and $y = a + bx$.

УДК 543.544.2: 62-631.634

А. Я. Аарна, К. Э. Куйс

О СОСТАВЕ МАСЕЛ БЫСТРОГО ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

При анализе жидких масляных продуктов широко используют метод жидкостной хроматографии. Названный метод был разработан Цветом уже в 1903—1906 годах [1]. Для выделения ароматических углеводородов из бензиновой фракции хроматографический метод впервые использовал Тарасов [2]. Затем Мейр и Форциати в 1935—1945 годах провели ряд работ [3—6] по разделению масел адсорбционно-хроматографическим методом. Большие заслуги в развитии хроматографического анализа в Советском Союзе имеют Великовский, Михайлова, Казанский и Ландсберг [7—10]. Далее сделан целый ряд работ по анализам нефти и масел, полученных при термическом разложении горючих сланцев [11—30].

В данной работе использован жидкостно-хроматографический метод для анализов масел, полученных при быстром термическом разложении пылевидного горючего сланца прибалтийского бассейна в лабораторной установке с внешним обогревом [37].

Сланцевые масла, полученные на опытной установке, разделяли на фракции с температурами кипения до 220°С, 220...320°С и остаток. Разделение производили на безнасадочной колонне елочного типа с 7 теоретическими тарелками. Такую колонну, для ректификации термически нестабильных смесей, советует использовать Крель [31].

Ректификацию проводили в вакууме при остаточном давлении 10 мм ртутного столба. При пересчете температур кипения пользовались номограммой, составленной Коллеровым и Житенской [32].

Для анализа фракций с пределами кипения до 220°С использовали адсорбционно-хроматографический метод вытеснения бутанолом, а для фракции 220...320°С метод вымывания петролейным эфиром, смесью петролейный эфир + бензол, бензолом и ацетоном.

Колонну заполняли силикагелем марки КСМ, просушенным при 150°C в течение 12...14 часов. Соотношение силикогель : масло варьировали в пределах от 10:1 до 18,4:1. Изменение соотношения силикагеля и масла в названных пределах не имело существенного влияния на резкость разделения.

В пробах бензина, полученных при хроматографическом разделении и собранных по одному миллилитру, определяли удельный вес, а также показатель преломления и среднюю дисперсию на рефрактометре Аббе. На основе удельного веса и средней дисперсии вычисляли интерцепт рефракции и удельную дисперсию.

В пробах, полученных при хроматографическом разделении фракции масла с пределами кипения $220 \dots 320^{\circ}\text{C}$, определяли показатель преломления и, по-возможности, среднюю дисперсию. Удельный вес определить не удалось из-за малого количества вещества в большинстве полученных проб.

Для определения количества олефиновых углеводородов использовали бромное число, которое определяли на аппарате, разработанном Липшмаа [33] по методу Дэбуа-Скууга [34].

При анализе полученных проб масел выяснилось, что парафиновых и нафтеновых углеводородов в маслах быстрого термического разложения горючего сланца мало и поэтому уже в первых пробах хроматографически разделенных масел появляются олефиновые углеводороды.

При анализе масляных фракций адсорбционно-хроматографическим методом не происходит полного разделения ароматических углеводородов и кислородных соединений, поэтому определение гидроксильных и карбонильных групп помогало определить кислородные соединения в данных фракциях.

Гидроксильные группы определяли методом ацетилирования, разработанным Аарна и Палуоя [35], а карбонильные группы методом, который основывается на реакции карбонильной группы с гидроксиламином, разработанным теми же авторами [36].

В таблицах 1 и 2 приведен групповой состав разделенных масел.

Из приведенных данных выясняется, что при быстром термическом разложении горючего сланца прибалтийского бассейна в установке с внешним обогревом для получаемых фракций масел характерно:

Таблица 1
Групповой состав масел быстрого термического разложения горючих
сланцев, выкипающих до 220°С, %

| Температура стенки реактора, °С | 550 | 600 | 650 | 700 | 750 | 800 | 850 |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Температура разложения, °С | 400—450 | 450—500 | 500—550 | 550—600 | 600—650 | 650—700 | 700—750 |
| Парафины + нафтены | 6,8 | 4,7 | 3,0 | 0,5 | 0,3 | 0,2 | 0,1 |
| Олефины | 45,0 | 40,3 | 36,7 | 25,3 | 16,8 | 12,9 | 7,2 |
| Ароматические углеводороды | 19,7 | 29,6 | 35,3 | 52,9 | 64,0 | 71,1 | 80,0 |
| Кислородные соединения | 28,5 | 25,4 | 25,0 | 21,3 | 18,9 | 15,8 | 12,7 |
| Всего | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

Таблица 2
Групповой состав масел быстрого термического разложения горючих
сланцев, выкипающих в пределах 220...320°С, %

| Температура стенки реактора, °С | 550 | 600 | 650 | 700 | 750 | 800 | 850 |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Температура разложения, °С | 400—450 | 450—500 | 500—550 | 550—600 | 600—650 | 650—700 | 700—750 |
| Парафины + нафтены | 2,0 | 1,7 | 1,3 | 0,9 | 0,5 | 0,4 | 0,2 |
| Олефины | 14,3 | 10,3 | 6,6 | 5,4 | 3,1 | 1,9 | 1,4 |
| Ароматические моноциклические соединения | 22,0 | 20,6 | 18,0 | 16,5 | 15,6 | 12,5 | 8,9 |
| Ароматические полициклические соединения | 3,5 | 11,2 | 18,8 | 29,4 | 39,3 | 46,5 | 53,0 |
| Кислородные соединения | 58,2 | 56,2 | 55,3 | 47,8 | 41,5 | 38,7 | 36,5 |
| Всего | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

- 1) низкое содержание парафиновых и нафтеновых углеводородов, которое при повышении температуры разложения резко уменьшается;
- 2) высокое содержание олефиновых углеводородов при температурах разложения 400...500°С; при повышении температуры их содержание уменьшается;
- 3) увеличение содержания ароматических углеводородов при повышении температуры разложения. При том в маслах, полученных при более высоких температурах, преимущественно имеются ароматические соединения с конденсированными ядрами;
- 4) высокое содержание кислородных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Цвет. Хроматографический адсорбционный анализ. Избранные работы. Москва—Ленинград, Изд. АН СССР, 1946.
2. В. А. Тарасов. «Азерб. нефтяное хозяйство» № 10, 47, 1926.
3. В. J. Mair, D. White. J. Research Nat. Bur. Stand., 15, No 1, 51, 1935.
4. В. J. Mair, A. F. Forziati. J. Res. Nat. Bur. Stand., 32, No 4, 151 a. 165, 1944.
5. В. J. Mair, A. F. Forziati. J. Res. Nat. Bur. Stand., 33, No 5, 435, 1945.
6. В. J. Mair, A. F. Forziati. J. Res. Nat. Bur. Stand., 34, 435, 1945.
7. М. С. Богуславская, А. С. Великовский. «Нефтяное хозяйство» № 3, 52, 1947.
8. А. С. Великовский, С. Н. Павлова, П. С. Гофман, З. В. Дриацкая. «Нефтяное хозяйство» № 9, 30, 1947.
9. Е. А. Михайлова, Б. А. Казанский. В сб. Исследования в области хроматографии. Москва, Изд. АН СССР, 1952, стр. 155.
10. Г. С. Ландсберг и др. Определение индивидуального состава бензинов прямой гонки комбинированным методом. Москва, Изд. АН СССР, 1959.
11. Л. Я. Рюндал. Труды ТПИ, серия А, № 52, 1954.
12. А. Я. Аарна, К. А. Каск. Труды ТПИ, серия А, № 51, 1953.
13. А. В. Топчиев, Э. Х. Исхакова, И. А. Мусаев, Г. Д. Гальперн. «Химия и технология топлива и масел» № 11, 26, 1957.
14. Л. И. Гуляева, Н. И. Пышкина. Труды ВНИИПС, выпуск 2. Ленинград, Гостоптехиздат, 1954, стр. 124.
15. А. З. Дорогочинский, Н. П. Мельникова, О. И. Светозарова. «Химия и технология топлив и масел» № 2, 19, 1960.
16. А. С. Гарбузов. Труды ТПИ, серия А, № 73, 1956, стр. 71.
17. А. К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 97, 1957, стр. 91.
18. А. Т. Кылля, О. Г. Эйзен, С. В. Кивиряхк, Т. Н. Лаус, С. А. Ранг. Труды Института химии АН ЭССР, выпуск 3. Таллин, 1959, стр. 185.

19. А. Т. Кылля, О. Г. Эйзен, С. В. Кивиряхк, Т. Н. Лаус, С. А. Ранг. Там же, стр. 197.
20. Л. Я. Рюндаал. Труды ТПИ, № А-73, 1956, стр. 109.
21. С. А. Ранг. Труды Института химии АН ЭССР, выпуск 3. Таллин 1959, стр. 182.
22. Ю. Лилле. Труды Научно-исследовательского института по добыче и переработке сланцев, выпуск 12. Ленинград, Гостоптехиздат, 1965, стр. 137.
23. Л. И. Гуляева, Н. И. Пышкина. Труды ВНИИПС, выпуск 4. Ленинград, Гостоптехиздат, 1955, стр. 137.
24. Л. И. Гуляева, Н. И. Пышкина. Труды ВНИИПС, выпуск 5. Ленинград, Гостоптехиздат, 1956, стр. 217.
25. В. А. Ланин, М. В. Пронина, А. В. Карнаева. Труды Института горючих ископаемых, том 5. Москва, изд. АН СССР, 1955, стр. 127.
26. О. Г. Эйзен. Труды ТПИ, № А-63, 1955, стр. 82.
27. О. Г. Эйзен. Труды ТПИ, № А-73, 1956, стр. 64.
28. В. Т. Палуоя. Труды ТПИ, № А-97, 1958, стр. 104.
29. О. Г. Эйзен, С. В. Кивиряхк, Т. Н. Лаус. Труды Института химии АН ЭССР, выпуск 3. Таллин 1959, стр. 205.
30. И. Б. Кудрявцев. Там же, стр. 213.
31. Э. Крель. Руководство по лабораторной ректификации. Москва, ИИЛ, 1960.
32. Д. К. Коллеров, В. А. Житенская. Труды ВНИИПС, выпуск 3. Ленинград, Гостоптехиздат, 1955, стр. 86.
33. Э. Т. Липпмаа. Труды ТПИ, № А-73, 1956, стр. 115.
34. H. D. Du Bois, D. A. Skoog. Anal. Chem. 20, 625, 1948.
35. А. Я. Аарна, В. Т. Палуоя. В сб. Методы анализа горючих сланцев и продуктов их переработки. Составил Х. А. Силланд. Таллин 1961, стр. 23 (Таллинский политехнический институт).
36. А. Я. Аарна, В. Т. Палуоя. Там же, стр. 19.
37. А. Я. Аарна, К. Э. Кийс. Опытный реактор с внешним обогревом для термической переработки пылевидного топлива. См. наст. сборник, стр. 37.

A. Aarna, K. Kiis

The Composition of Oil Obtained By Rapid Thermal Decomposition of Oil Shale

Summary

In this paper the chemical composition of oil obtained in the process of rapid thermal decomposition of oil shale in externally heated retorts are discussed.

The analytical methods used include fractional distillation of oil followed by the separation of fractions by the method of liquid chromatography as well as the characterization of fractions by physical and chemical methods.

УДК 543.544: 662.765

А. Я. Аарна, К. Э. Кийс

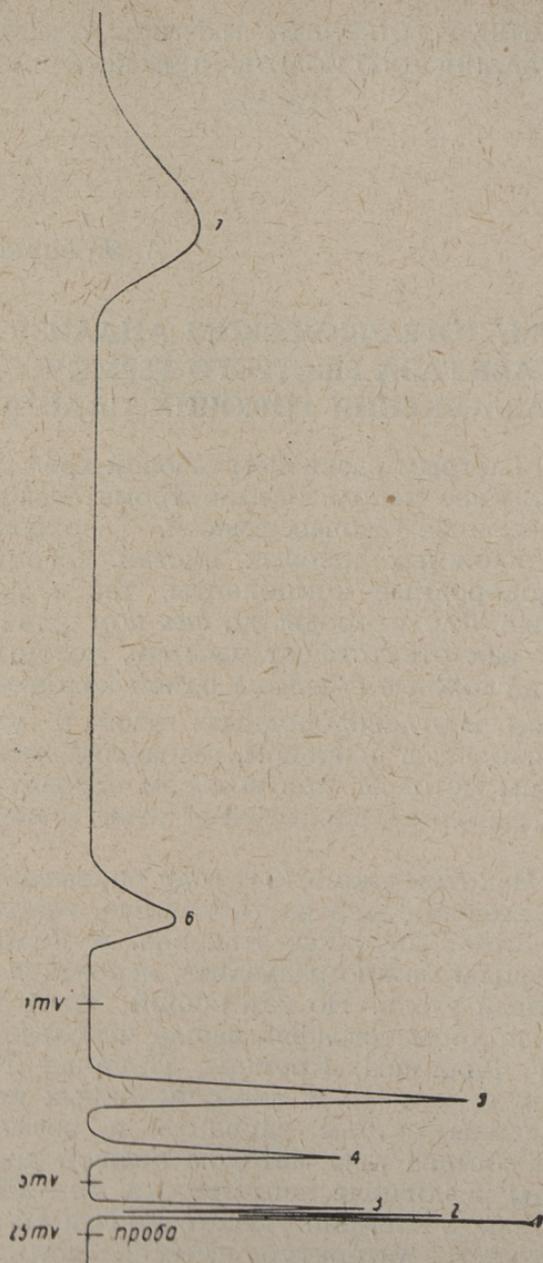
О ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ГАЗОВ И О СОСТАВЕ ГАЗА БЫСТРОГО ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

В связи с быстрым развитием газовой хроматографии находят все большее использование хроматографические методы и при анализе газовых смесей. Газохроматографический анализ сложных газовых смесей, которые содержат как неуглеводородные компоненты, так и насыщенные и ненасыщенные углеводороды, до сих пор остается сложной задачей, так как отсутствуют насадки, которые позволили бы разделить сложные смеси на одной колонне.

Разделение неуглеводородных газов и углеводородов C_1 — C_2 происходит, в основном, газоадсорбционным хроматографическим методом, при котором используются колонны с силикагелем, активированным углем и молекулярными ситами.

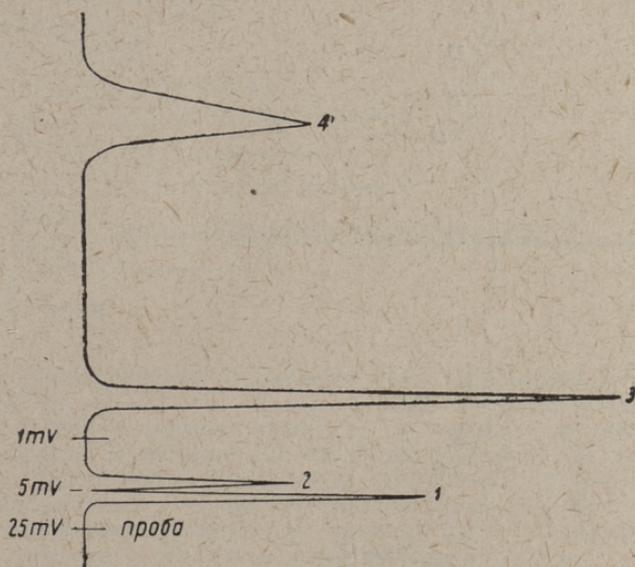
Хессе и Чахотин уже в 1941 году описывали разделение некоторых углеводородов на силикагеле, используя в качестве газа-носителя двуокись углерода. А Классон показал, что углеводороды можно разделить, используя адсорбентом активированный уголь. Но как общий метод анализа газоадсорбционная хроматография нашла использование только после работ Филлипса, Кремера, Паттона, Туркельтауба, Рей, Янака и других [1]. В многочисленных исследованиях [2—22] приведены разные варианты и возможности для определения состава газа методом газовой хроматографии. Используются различные наполнители, неподвижные фазы и газы-носители, о времени удерживания и об объеме удерживания которых в литературе имеется много данных [1, 19, 22—23].

При вымывании гомологических рядов между логарифмом времени удерживания компонентов и числом их атомов углерода, обычно действует линейная зависимость. Аналогичная корреляция получена и с температурами кипения [23].

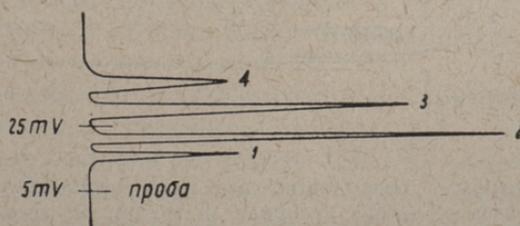


Фиг. 1. Хроматограмма разделения газа на колонне с силикагелем КСМ: 1 — азот + кислород; 2 — окись углерода; 3 — метан; 4 — этан; 5 — дву- окись углерода + этен; 6 — этин; 7 — сероводород. Колонна длиной 4 м и диаметром 4 мм. Температура колонны 25° С. Газ-носитель водород с давлением до колонны 1,35 атм.

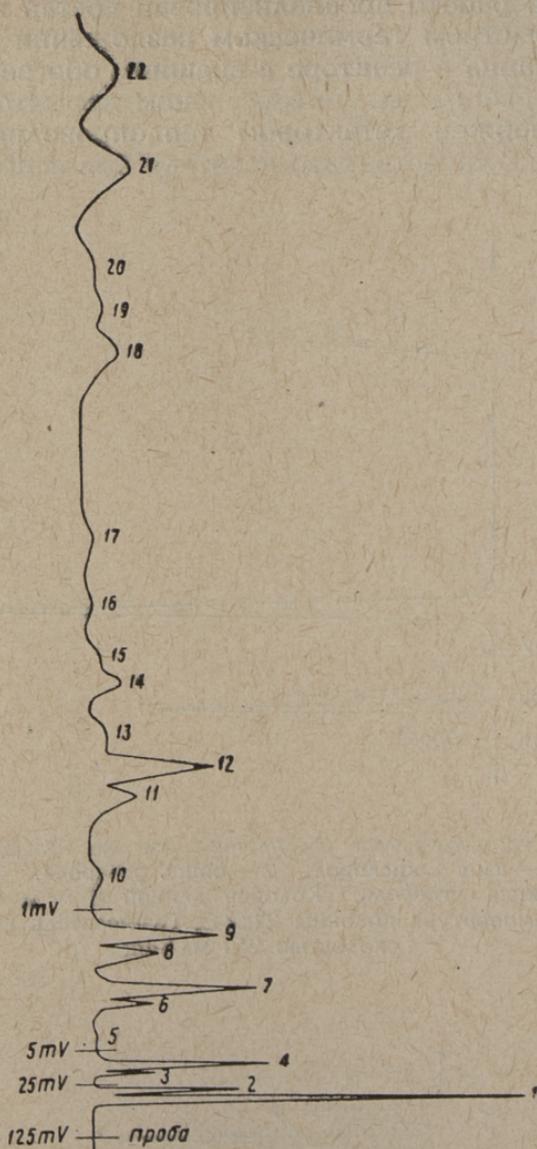
В данной работе проанализирован состав газа, получаемого при быстром термическом разложении кукурситного горючего сланца в реакторе с внешним обогревом [29]. Анализ газа проведен на универсальном хроматографе УХ—I, который снабжен детектором теплопроводности (катарометром) [24]. В качестве газо-носителя был использован водород.



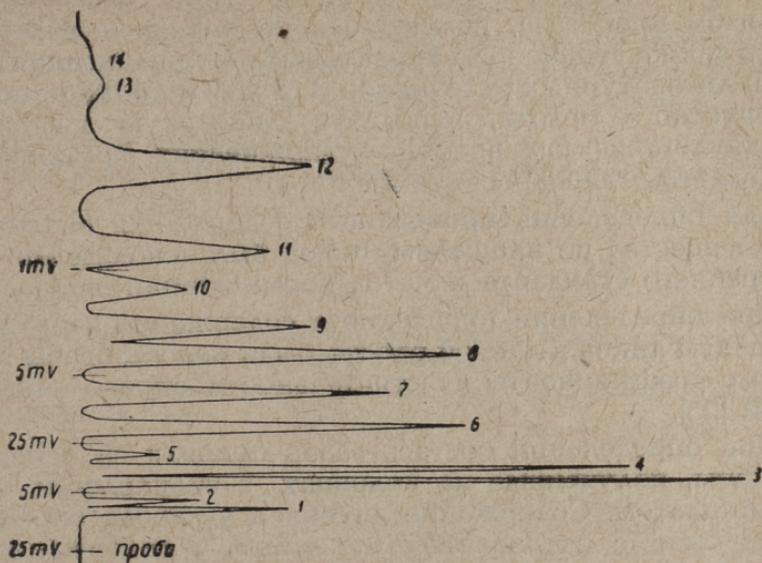
Фиг. 2. Хроматограмма разделения газа на активированном угле: 1 — азот + кислород; 2 — окись углерода; 3 — метан; 4 — двуокись углерода. Колонна длиной 4 м и диаметром 4 мм. Температура колонны $22,5^{\circ}\text{C}$. Газ-носитель водород со скоростью 250 мл/мин



Фиг. 3. Хроматограмма разделения газа на молекулярных ситах NaX: 1 — кислород + аргон; 2 — азот; 3 — метан; 4 — окись углерода. Колонна длиной 6 м и диаметром 4 мм. Температура колонны 21°C . Газ-носитель водород с давлением перед колонной 0,9 атм.



Фиг. 4. Хроматограмма разделения газа на колонне с изоамилфталатом: 1) кислород + азот + окись углерода + метан; 2) этан + этен + двуокись углерода; 3) пропан; 4) пропен; 5) изо-бутан; 6) н-бутан; 7) изо-бутен + бутен-1; 8) транс-бутен-2; 9) цис-бутен-2 + бутадиен; 10) изо-пентан; 11) н-пентан; 12) пентен-1; 13) 2-метил-бутен-1; 14) транс-пентен-2; 15) цис-пентен-2; 16) 2-метил-бутен-2; 17) изопрен; 18) циклопентан; 19) циклопентен; 20) транс-1,3-пентадиен; 21) цис-1,3-пентадиен + н-гексан; 22) гексен-1. Колонна длиной 6 м и диаметром 4 мм. Температура колонны 22,5° С. Газ-носитель водород со скоростью 80 мл/мин



Фиг. 5. Хроматограмма разделения газа на колонне с эфиром ТЭГНМ. 1) кислород + азот + окись углерода + метан; 2) этан + этен + двуокись углерода; 3) пропан; 4) пропен; 5) изо-бутан; 6) н-бутан; 7) изо-бутен + бутен-1; 8) транс-бутен-2; 9) цис-бутен-2; 10) бутадиен; 11) н-пентан; 12) пентен-1; 13) транс-пентен-2; 14) цис-пентен-2. Колонна длиной 6 м и диаметром 6 мм. Температура колонны 20°С. Газ-носитель водород с давлением перед колонной 1,1 атм.

Для хроматографического разделения газов были использованы колонны с силикагелем марки КСМ, активированным углем, молекулярными ситами типа NaX, изоамилфталатом, эфиром триэтиленгликоля с масляной кислотой (ТЭГНМ). Последняя колонна была изготовлена по данным Дементьевой [25—26].

Для определения неуглеводородных компонентов и метана, этана, этена и этина была использована колонна с силикагелем.

Последовательность выхода компонентов при разделении газа на силикагеле, активированном угле, молекулярных ситах, изоамилфталате и на эфире ТЭГНМ приведена на фигурах 1...5. Последовательность выхода компонентов на силикагеле, активированном угле и на молекулярных ситах сравнили с данными литературных источников и проконтролировали с помощью компонентов, выпускаемых промышленностью и синтезированных в лаборатории.

На изоамилфталате и на колонне с эфиром ТЭГНМ проконтролировали порядок выхода компонентов взаимно с

анализом проб газа, полученных на параллельных колоннах, а также сравнением характеристик удерживания с данными литературных источников [1, 19, 22—23] и при помощи графического метода, используя линейную зависимость между логарифмом времени удерживания компонента и числом его углеродных атомов.

Для определения процентного содержания анализируемого вещества по площадям пиков был использован метод внутреннего стандарта и метод нормализации площадей.

При определении процентного содержания вещества по площадям пиков в данной работе были использованы поправочные коэффициенты чувствительности, определенные Луловой [25].

При определении состава газов приняли за основу результаты, полученные на колоннах с силиколегем и изоамилфталатом. Содержание двуокиси углерода определяли на колонне с активированным углем, а содержание цисбутен-2 и бутадиена на колонне с эфиром ТЭГНМ. На газоанализаторе ВТИ-2 определяли содержание водорода. При использовании в качестве газа-носителя гелий, определять водород можно и газоадсорбционным хроматографическим методом (водород выходит первым пиком) [4, 10, 13, 15].

Результаты анализов газов, полученных при быстром термическом разложении горючего сланца, пересчитывали на безвоздушный газ. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Выводы

Из полученных данных выясняется, что при быстром термическом разложении горючего сланца в реакторе с внешним обогревом при повышении температуры разложения в полученном газе:

- 1) содержание двуокиси углерода и сероводорода уменьшается;
- 2) содержание азота и окиси углерода имеет тенденцию к повышению;
- 3) содержание водорода увеличивается с 4,8% при температуре стенки реактора 550°С до 24,5% при 850°С и содержание метана соответственно с 8,3% до 27,5%;
- 4) содержание этена увеличивается, а затем остается практически неизменным;

- 5) содержание этана, этина и углеводородов C_3 и выше уменьшается, при этом многие высшие углеводороды в газе термического разложения горючего сланца при температурах 800...850°C практически отсутствуют;
- 6) содержание изо-соединений в составе газа сравнительно низкое и практически меняется в узких пределах.

Таблица 1

Состав газа быстрого термического разложения горючих сланцев при температурах 550...850 °С

| № п/п | Температура стенки реактора, °С | 550 | 600 | 650 | 700 | 750 | 800 | 850 |
|-------|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | Температура термического разложения, °С | 400— 450 | 450— 500 | 500— 550 | 550— 600 | 600— 650 | 650— 700 | 700— 750 |
| 1 | Азот | 2,0 | 2,3 | 3,4 | 3,2 | 4,4 | 5,4 | 3,4 |
| 2 | Кислород | — | — | — | — | — | — | — |
| 3 | Окись углерода | 5,5 | 8,2 | 9,4 | 10,6 | 10,8 | 11,7 | 14,5 |
| 4 | Двуокись углерода | 10,6 | 10,9 | 11,7 | 8,4 | 8,8 | 7,2 | 6,4 |
| 5 | Сероводород | 2,7 | 3,2 | 2,7 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 0,5 |
| 6 | Водород | 4,8 | 7,7 | 7,7 | 8,5 | 8,7 | 12,6 | 24,5 |
| 7 | Метан | 8,3 | 14,5 | 18,1 | 21,2 | 22,7 | 22,4 | 27,5 |
| 8 | Этан | 6,0 | 5,8 | 7,3 | 9,0 | 9,4 | 4,3 | 1,1 |
| 9 | Этен | 6,5 | 8,4 | 10,2 | 14,0 | 12,7 | 12,5 | 11,8 |
| 10 | Этин | 2,6 | 2,9 | 1,8 | 1,7 | 0,4 | 0,8 | 0,2 |
| 11 | Пропан | 7,57 | 5,31 | 3,20 | 2,04 | 2,23 | 1,89 | 3,93 |
| 12 | Пропен | 11,62 | 12,14 | 11,36 | 8,75 | 9,96 | 12,63 | 3,30 |
| 13 | и-бутан | 0,34 | 0,05 | 0,05 | 0,04 | 0,05 | 0,07 | 0,05 |
| 14 | н-бутан | 3,00 | 1,51 | 0,67 | 0,36 | 0,35 | 0,29 | 0,28 |
| 15 | и-бутен + бутен-1 | 4,92 | 4,10 | 2,88 | 2,39 | 2,09 | 0,85 | 0,24 |
| 16 | транс-бутен-2 | 2,02 | 1,31 | 1,09 | 0,85 | 0,98 | 0,46 | 0,17 |
| 17 | цис-бутен-2 + + бутадиен | 2,49 | 2,59 | 2,90 | 2,41 | 2,11 | 1,86 | 1,49 |
| 18 | и-пентан | 0,13 | 0,03 | 0,06 | 0,04 | 0,04 | 0,02 | 0,00 |
| 19 | н-пентан | 2,23 | 0,93 | 0,34 | 0,14 | 0,16 | 0,08 | 0,03 |
| 20 | Пентен-1 | 2,57 | 1,84 | 0,98 | 0,51 | 0,43 | 0,17 | 0,03 |
| 21 | 2-метил-бутен-1 | 0,35 | 0,32 | 0,24 | 0,16 | 0,16 | 0,03 | 0,00 |
| 22 | транс-пентен-2 | 1,49 | 0,80 | 0,36 | 0,21 | 0,19 | 0,14 | 0,00 |
| 23 | цис-пентен-2 | 0,72 | 0,61 | 0,17 | 0,10 | 0,10 | 0,05 | 0,00 |
| 24 | 2-метил-бутен-2 | 0,26 | 0,16 | 0,12 | 0,08 | 0,09 | 0,01 | 0,00 |
| 25 | Изопрен | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,10 | 0,09 | 0,00 | 0,00 |
| 26 | Циклопентан | 1,23 | 0,99 | 0,58 | 0,34 | 0,29 | 0,41 | 0,40 |
| 27 | Циклопентен | 0,68 | 0,68 | 0,40 | 0,23 | 0,21 | 0,16 | 0,00 |
| 28 | транс-1,3-пентадиен | 0,57 | 0,47 | 0,29 | 0,16 | 0,12 | 0,00 | 0,00 |
| 29 | цис-1,3-пентадиен + + н-гексан | 1,57 | 0,83 | 0,65 | 0,44 | 0,36 | 0,00 | 0,00 |
| 30 | Гексен-1 | 2,93 | 1,72 | 0,68 | 0,36 | 0,26 | 0,00 | 0,00 |

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Байер. Хроматография газов. Москва, ИИЛ, 1961.
2. S. A. Greene, M. L. Moberg, E. M. Wilson. *Anal. Chem.*, 28, 1369, 1956.
3. Н. М. Туркельтауб, О. В. Золотарева, А. Г. Латухова, Н. И. Карымова, Е. Р. Кальнина. *Журнал анал. химии*, 11, 159, 1956.
4. М. Шингляр. Газовая хроматография в практике. Москва, «Химия», 1964.
5. А. В. Киселев, Я. И. Яшин. Газо-адсорбционная хроматография. Москва, «Наука», 1967. (АН СССР, Институт физической химии).
6. C. T. Hodges, R. F. Matson. *Anal. Chem.* 37, 1065, 1965.
7. J. J. Madison. *Anal. Chem.* 30, 1859, 1958.
8. D. N. Szulczewski, T. Higuchi. *Anal. Chem.* 29, 1541, 1957.
9. H. W. Patton, J. S. Lewis, W. I. Kaye. *Anal. Chem.* 27, 170, 1955.
10. S. A. Greene, H. Pust. *Anal. Chem.* 29, 1055, 1957.
11. Ü. Lille. TPI Toimetised, Nr. A-153. Tallinn, 1958, lk. 115.
12. Ю. Э. Лилле. В сб. «Газовая хроматография». Москва, «Наука», 1964, стр. 457.
13. A. J. Martin, C. E. Bennett, F. W. Martinez. *Gas Chromatography*. Ed. Nobels H. J., Wall R. F., Brenner N. New-York—London, Academic Press, 1961, p. 363.
14. G. Kuryacos, C. E. Voord. *Anal. Chem.*, 29, 787, 1957.
15. Т. Г. Андроникашвили, Ш. Д. Сабелашвили. В сб. Синтетические цеолиты. Получение, исследование и применение. Москва, Изд. АН СССР, 1962, стр. 65.
16. И. Е. Неймарк, М. А. Пионтковская, А. Е. Лукаш, Р. С. Тютюник. В сб. Синтетические цеолиты. Москва, Изд. АН СССР, 1962, стр. 49.
17. Т. Г. Андроникашвили, Ш. Д. Сабелашвили, Г. В. Цицишвили. *Нефтехимия*, 2, 1962, № 2, стр. 248.
18. Н. И. Лулова, Л. И. Пипузова, А. И. Тарасов, А. К. Федосова. В сб. Синтетические цеолиты. Москва, Изд. АН СССР, 1962, стр. 59.
19. К. А. Гольберт, М. С. Вигдергаус. Курс газовой хроматографии. Москва, «Химия», 1967.
20. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, А. Ф. Шляхов. *Химия и технология топлива и масел*, 1962, № 6, 7.
21. G. J. Svejánovich. *Anal. Chem.*, 34, 654, 1962.
22. R. Kaiser. *Gas Chromatographie*. Acad. Verlagsgesellschaft Gerst E., Portig K. G., Leipzig 1960.
23. С. Д. Ногаре, Р. С. Джувет. Газо-жидкостная хроматография. Теория и практика. Ленинград, «Недра», 1966.
24. Э. Т. Липпмаа. Труды ТПИ, серия А, № 195. Таллин, 1962, стр. 109.
25. Методы исследования продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза. Под редакцией А. Н. Александрова, М. И. Дементьевой, Я. Э. Шмулянского. Ленинград, Гостоптехиздат, 1962.
26. М. И. Дементьева, Т. И. Наумова. *Химия и технология топлив и масел*, 10, 44, 1959.

27. A. I. M. Keulemans, A. Kwantes, G. W. Rijnders. *Anal. chim. acta*, 16, 29, 1957.
28. A. I. M. Keulemans, A. Kwantes, P. Zaal. *Anal. chim. acta*, 13, 357, 1957.
29. А. Я. Аарна, К. Э. Кийс. Опытный реактор с внешним обогревом для термической переработки пылевидного топлива. См. наст. сборник, стр. 37.

A. Aarna, K. Kiis

Methods of Gas Chromatography and the Composition of Gas Obtained by Rapid Thermal Decomposition of Oil Shale

Summary

The paper presents a review of the methods of gas chromatographic separation of gas mixtures. A new method developed by the authors for the separation of complex gas mixtures is given. It is shown that good results can be obtained for the separation of complex gas mixtures consisting of hydrocarbon and non-hydrocarbon components by using silica-gel and isoamyl phthalate columns. For the determination of components that cannot be separated in these columns, activated carbon, NaX molecular sieves and ester of triethylene glycol and n-butyric acid can be used.

This method was used by the authors for detailed study of the gas obtained by rapid thermal decomposition of oil shale. Results of the study are also included in the paper.

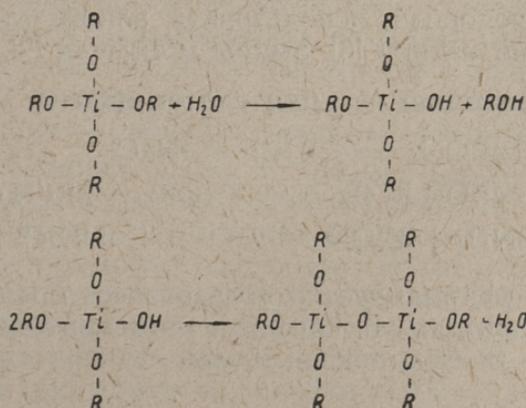
УДК 547.288.2

Э. К. Пийроя

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕТРАЭТИЛОРТОТИТАНАТА $[Ti(OC_2H_5)_4]$

Нейтральным эфиром ортотитановой кислоты свойственно под действием воды гидролизоваться, превращаясь в соединения полтитаноксана, которые обладают свойством превращать поверхности материалов сильных антиадгезивов, как полиэтилен, в смачиваемые и придавать им липкость [1].

Реакция гидролиза происходит по следующей схеме [2]:

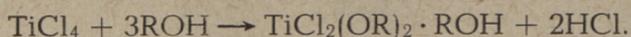


и т. д.

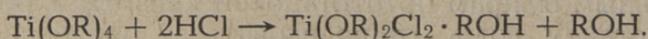
Благодаря такому свойству эфиров ортотитановой кислоты их используют для активирования поверхности полиэтилена и др. антиадгезивных материалов. Существенным препятствием в их изготовлении и применении является малый выход нейтральных эфиров ортотитановой кислоты при их синтезе. Синтез эфиров титановой кислоты проводят в основном по реакции между четыреххлористым титаном ($TiCl_4$) и спиртами [2].

Первый подобный синтез провел Демарсэ уже в 1875 году. В 1936 г. Дженнингс, Уордло и Вэй [3] показали, что

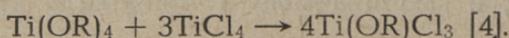
реакция между спиртом и четыреххлористым титаном происходит следующим образом:



Позднейшие исследования показали, что реакция между спиртом и четыреххлористым титаном протекает только до получения моно- или ди-алкоксигалоидтитанов. Для того, чтобы реакция происходила до три- или тетра-алкоксигалоидтитанов, необходимо в реакционную среду ввести вещества, которые связывали бы выделяющийся при реакции хлористый водород, так как последний реагирует с образовавшимися эфирами

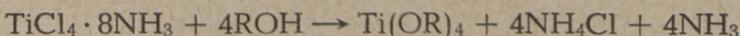
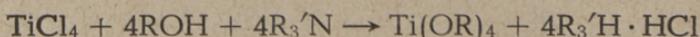


Также реагирует с эфирами избыток четыреххлористого титана



Для получения нейтральных ортотитанатов рекомендуется применять всегда избыток спирта, а для связывания хлористого водорода использовать алкоголяты натрия [5], металлический натрий [6], амины и аммиак [2].

Соответствующие реакции следующие:



При этом рекомендуется пользоваться большим количеством растворителя. В качестве растворителя желательно использовать бензол, гексан и др.

Методика проведения опытов

По литературным данным можно заключить, что наиболее целесообразной методикой для получения нейтральных ортотитанатов является реакция между спиртом и четыреххлористым титаном в среде растворителя и аммиака. Слишком большой избыток спирта считается нежелательным, а вместо него предлагается пользоваться растворителем.

Исходя из вышеизложенного, в настоящей работе ставилось целью исследовать оптимальные условия для синтеза

тетраэтилоортотитаната, используя в качестве сырья промышленный четыреххлористый титан ($TiCl_4$) марки «ч» и абсолютизированный этиловый спирт, к которому добавлялся аммиак для связывания выделяющегося хлористого водорода, а в качестве растворителя применялся бензол.

Опыты проводились в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и трубкой для введения газа. При всех опытах брали 0,1 моля четыреххлористого титана, который вливался в абсолютно сухую колбу и добавлялся растворитель бензол. Оптимальное количество бензола было установлено первой серией опытов. Затем в колбу вводился в течение 30 минут газообразный аммиак, причем считалось, что за это время в реакционную смесь должно абсорбироваться 0,8 молей аммиака. Абсорбция аммиака проводилась при комнатной температуре. Затем реакционная смесь нагревалась до температуры, необходимой для проведения опытов, и начиналось введение в реакционную колбу через капельную воронку абсолютизированного этилового спирта. Количество этилового спирта во всех опытах было 0,5 молей, т. е. в 1,25-кратном избытке от теоретического. Скорость введения этилового спирта варьировалась согласно методике опыта. После добавления этилового спирта опыт продолжался при необходимой температуре и продолжительности. В течение всего опыта через колбу пропусклся слабый поток аммиака.

После окончания опыта отгонялись бензол, непрореагировавший спирт и другие продукты реакции, кипящие при температуре ниже $235^{\circ}C$. Затем дистиллировался тетраэтилоортотитанат при нормальном давлении и отбиралась фракция с пределами температуры кипения $235-240^{\circ}C$. Эта фракция очищалась путем перекристаллизации в бензоле и по весу сухих кристаллов определялся выход реакции, выражая его в процентах от теоретического. Для предотвращения потерь при кристаллизации применялся насыщенный раствор бензола при $0^{\circ}C$.

Для идентификации продукта каждый раз определялись температура плавления, плотность и показатель преломления.

В целях избежания случайных ошибок все опыты проводились 3 раза и вычислялся средний результат. Если результаты опытов отклонялись свыше 5%, то проводились 2 дополнительных опыта и брался средний результат из 5 опытов. Если какой-либо результат слишком отклонялся (очевидная ошибка), то такой результат отбрасывали и опыт повторяли.

Экспериментальная часть

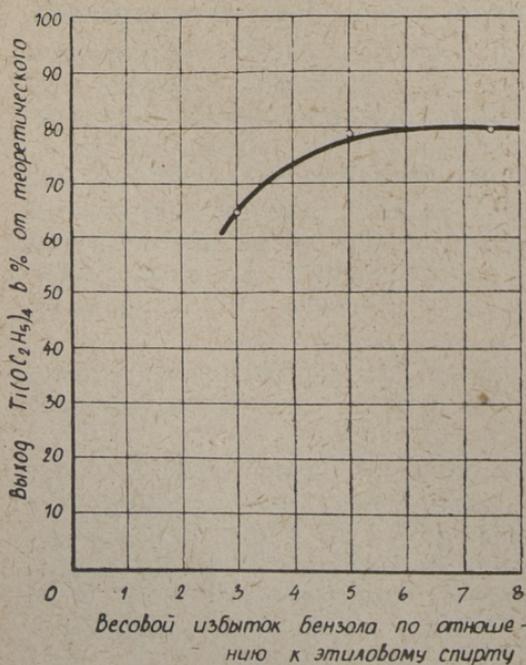
Для определения оптимального количества растворителя первая серия опытов проводилась при молярном соотношении четыреххлористого титана и этилового спирта 1 : 5 (это соотношение выдерживалось во всех опытах). Реакция проводилась при температуре $+4^{\circ}\text{C}$, вводя этиловый спирт в реакционную смесь в течение 3 часов, а затем реакция продолжалась еще в течение 2 часов.

В опытах использовался бензол в 3,5 и 7,5-кратном избытке по весу этилового спирта. Результаты опытов приведены в табл. 1 и на фиг. 1.

Таблица 1

Влияние количества растворителя на выход $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

| № п/п | Избыток бензола по весу спирта | Время добавления этилового спирта, час | Дополнительная продолжительность реакции, час | Температура реакции, $^{\circ}\text{C}$ | Выход продукта, % |
|-------|--------------------------------|--|---|---|-------------------|
| 1 | 3,0 | 3,0 | 2,0 | 4,0 | 64,8 |
| 2 | 5,0 | 3,0 | 2,0 | 4,0 | 78,8 |
| 3 | 7,5 | 3,0 | 2,0 | 4,0 | 79,1 |



Фиг. 1. Влияние количества растворителя на выход $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ при 4°C , времени добавления этилового спирта 3 часов и продолжительности дополнительной реакции 2 часов

Из проведенных опытов выяснилось, что достаточно пользоваться 5-кратным избытком бензола по весу этилового спирта. Большой избыток не увеличивает в значительной мере выход продукта, а меньший избыток не обеспечивает высокого выхода.

На основе результатов, полученных в первой серии опытов, во всех последующих опытах пользовались в качестве растворителя бензолом в 5-кратном избытке по весу спирта, т. е. если в опытах было 19,0 г (0,1 моля) $TiCl_4$, абсолютизированного этилового спирта 23,0 г (0,5 молей), то бензола брали 115 г.

Следующей серией опытов определялась степень влияния скорости добавления этилового спирта на выход $Ti(OC_2H_5)_4$.

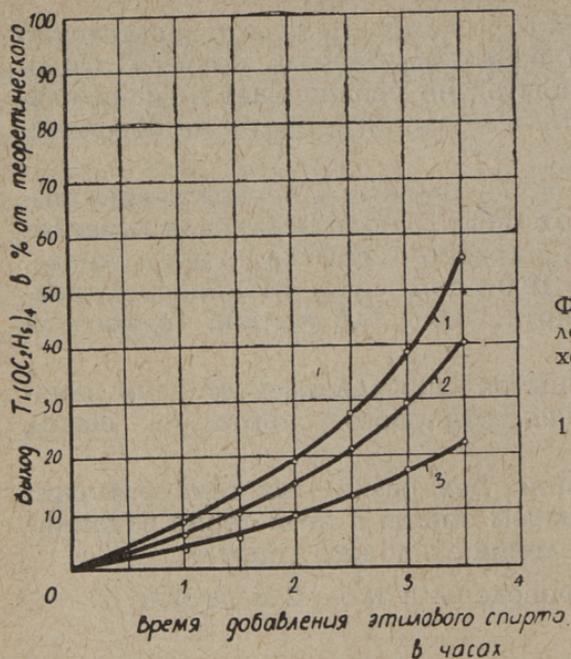
Опыты проводились при трех различных температурах: + 4,0, + 20 и + 60°С, причем опыты в этой серии заканчивались сразу после добавления этилового спирта.

Результаты опытов приведены в табл. 2 и на фиг. 2.

Таблица 2

Влияние скорости добавления этилового спирта на выход $Ti(OC_2H_5)_4$ при различных температурах

| № п/п | Температура реакции, °С | Добавление этилового спирта | | Выход $Ti(OC_2H_5)_4$, в % от теоретического |
|-------|-------------------------|-----------------------------|-----------------|---|
| | | продолжительность, час | скорость, г/час | |
| 1 | 4,0 | 1,0 | 23,0 | 8,3 |
| 2 | 4,0 | 1,5 | 15,35 | 14,3 |
| 3 | 4,0 | 2,0 | 11,5 | 19,2 |
| 4 | 4,0 | 2,5 | 9,2 | 27,7 |
| 5 | 4,0 | 3,0 | 7,67 | 39,3 |
| 6 | 4,0 | 3,5 | 6,58 | 55,7 |
| 7 | 20 | 1,0 | 23,0 | 6,1 |
| 8 | 20 | 1,5 | 15,35 | 9,9 |
| 9 | 20 | 2,0 | 11,5 | 15,6 |
| 10 | 20 | 2,5 | 9,2 | 21,9 |
| 11 | 20 | 3,0 | 7,67 | 29,4 |
| 12 | 20 | 3,5 | 6,58 | 40,2 |
| 13 | 60 | 1,0 | 23,0 | 3,73 |
| 14 | 60 | 1,5 | 15,35 | 5,55 |
| 15 | 60 | 2,0 | 11,5 | 9,3 |
| 16 | 60 | 2,5 | 9,2 | 12,75 |
| 17 | 60 | 3,0 | 7,67 | 17,5 |
| 18 | 60 | 3,5 | 6,58 | 22,3 |



Фиг. 2. Влияние времени добавления этилового спирта на выход $Ti(OC_2H_5)_4$ при различных температурах.

1 — 4° С; 2 — 20° С; 3 — 60° С

Фиг. 3. Влияние продолжительности реакции на выход $Ti(OC_2H_5)_4$ при температуре 4° С.

Время добавления спирта:
 1 — 1 час; 2 — 1,5 часа; 3 — 2,0 часа;
 4 — 2,5 часа; 5 — 3,0 часа;
 6 — 3,5 часа

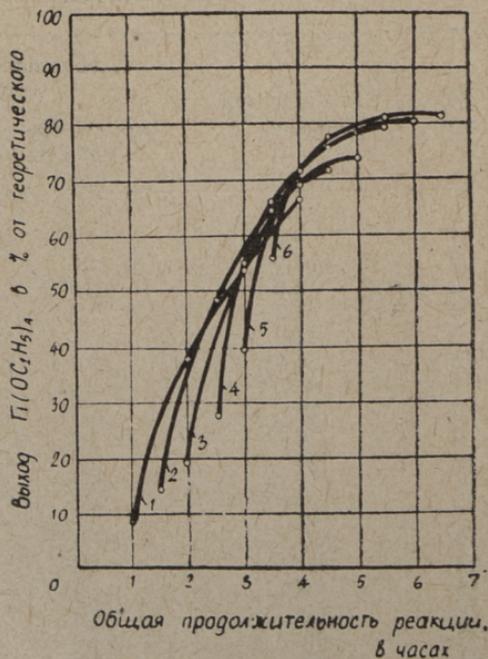


Таблица 3

Влияние дополнительного времени реакции на выход $Ti(OC_2H_5)_4$
при различных температурах

| № п/п | Температура реакции, °С | Время добавления этилового спирта, час | Дополнительное время реакции, час | Выход $Ti(OC_2H_5)_4$ в % от теоретического |
|-------|-------------------------|--|-----------------------------------|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | 4 | 1,0 | 0,0 | 8,3 |
| 2 | 4 | 1,0 | 1,0 | 37,5 |
| 3 | 4 | 1,0 | 2,0 | 53,7 |
| 4 | 4 | 1,0 | 3,0 | 66,1 |
| 5 | 4 | 1,5 | 0,0 | 14,3 |
| 6 | 4 | 1,5 | 1,0 | 48,3 |
| 7 | 4 | 1,5 | 2,0 | 64,9 |
| 8 | 4 | 1,5 | 3,0 | 71,6 |
| 9 | 4 | 2,0 | 0,0 | 19,2 |
| 10 | 4 | 2,0 | 1,0 | 54,4 |
| 11 | 4 | 2,0 | 2,0 | 68,5 |
| 12 | 4 | 2,0 | 3,0 | 73,6 |
| 13 | 4 | 2,5 | 0,0 | 27,7 |
| 14 | 4 | 2,5 | 1,0 | 66,9 |
| 15 | 4 | 2,5 | 2,0 | 75,4 |
| 16 | 4 | 2,5 | 3,0 | 79,3 |
| 17 | 4 | 3,0 | 0,0 | 39,3 |
| 18 | 4 | 3,0 | 1,0 | 71,8 |
| 19 | 4 | 3,0 | 2,0 | 78,8 |
| 20 | 4 | 3,0 | 3,0 | 50,3 |
| 21 | 4 | 3,5 | 0,0 | 55,7 |
| 22 | 4 | 3,5 | 1,0 | 77,1 |
| 23 | 4 | 3,5 | 2,0 | 80,8 |
| 24 | 4 | 3,5 | 3,0 | 81,6 |
| 25 | 20 | 1,0 | 0,0 | 6,1 |
| 26 | 20 | 1,0 | 1,0 | 24,6 |
| 27 | 20 | 1,0 | 2,0 | 39,3 |
| 28 | 20 | 1,0 | 3,0 | 49,9 |
| 29 | 20 | 1,5 | 0,0 | 9,9 |
| 30 | 20 | 2,0 | 0,0 | 15,6 |
| 31 | 20 | 2,0 | 1,0 | 39,9 |
| 32 | 20 | 2,0 | 2,0 | 52,8 |
| 33 | 20 | 2,0 | 3,0 | 57,4 |
| 34 | 20 | 2,5 | 0,0 | 21,9 |
| 35 | 20 | 3,0 | 0,0 | 29,4 |
| 36 | 20 | 3,0 | 1,0 | 54,6 |
| 37 | 20 | 3,0 | 2,0 | 62,0 |
| 38 | 20 | 3,0 | 3,0 | 63,3 |
| 39 | 20 | 3,5 | 0,0 | 40,2 |
| 40 | 20 | 3,5 | 1,0 | 59,2 |
| 41 | 20 | 3,5 | 2,0 | 63,3 |
| 42 | 20 | 3,5 | 3,0 | 63,4 |
| 43 | 60 | 1,0 | 0,0 | 3,73 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----|----|-----|-----|-------|
| 44 | 60 | 1,0 | 1,0 | 15,4 |
| 45 | 60 | 1,0 | 2,0 | 23,9 |
| 46 | 60 | 1,0 | 3,0 | 29,0 |
| 47 | 60 | 1,5 | 0,0 | 5,55 |
| 48 | 60 | 2,0 | 0,0 | 9,3 |
| 49 | 60 | 2,0 | 1,0 | 25,6 |
| 50 | 60 | 2,0 | 2,0 | 32,9 |
| 51 | 60 | 2,0 | 3,0 | 36,5 |
| 52 | 60 | 2,5 | 0,0 | 12,75 |
| 53 | 60 | 3,0 | 0,0 | 17,5 |
| 54 | 60 | 3,0 | 1,0 | 34,0 |
| 55 | 60 | 3,0 | 2,0 | 39,7 |
| 56 | 60 | 3,0 | 3,0 | 40,3 |
| 57 | 60 | 3,5 | 0,0 | 22,3 |
| 58 | 60 | 3,5 | 1,0 | 37,6 |
| 59 | 60 | 3,5 | 2,0 | 40,0 |
| 60 | 60 | 3,5 | 3,0 | 40,4 |

Из опытов выясняется, что медленное добавление этилового спирта способствует образованию большого количества $Ti(OC_2H_5)_4$. Это всесторонне соответствует также и кинетике реакции. Однако при повышении температуры, против ожидания, выход $Ti(OC_2H_5)_4$ уменьшается. В целях выяснения причин, обуславливающих такое явление, были проведены следующие серии опытов, где после прибавления этилового спирта реакция протекала еще некоторое время. Результаты опытов данной серии приведены в табл. 3 и на фиг. 3, 4 и 5.

Из полученных результатов выясняется, что при каждой температуре опыта возникает состояние равновесия $Ti(OC_2H_5)_4$ с другими продуктами реакции. При этом концентрация $Ti(OC_2H_5)_4$ в состоянии равновесия при равных условиях реакции зависит от температуры. Так, при $4^\circ C$ концентрация равновесия $Ti(OC_2H_5)_4$ (максимальный выход) составляет около 80%, при $20^\circ C$ соответственно 63% и при $60^\circ C$ только 40%.

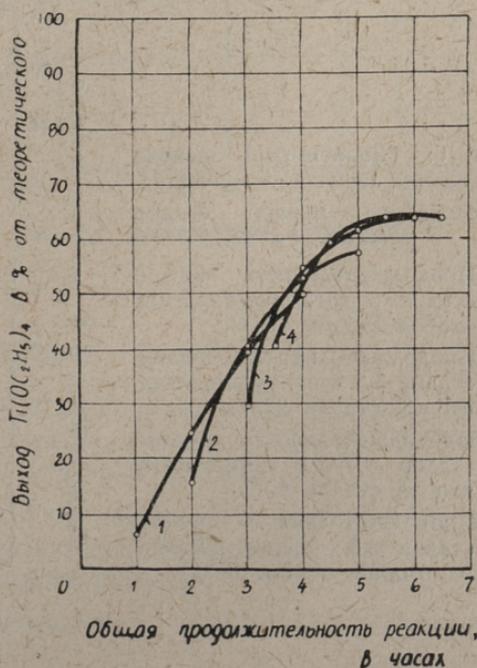
Последняя серия опытов проводилась следующим образом. Этиловый спирт добавлялся в первой стадии реакции при $4^\circ C$ в течение 3 или 3,5 часов, затем со второй стадии температура реакционной смеси быстро поднималась соответственно до $20^\circ C$ или $60^\circ C$ и при данной температуре реакция продолжалась еще до 3 часов. Результаты опытов приведены в табл. 4 и на фиг. 6.

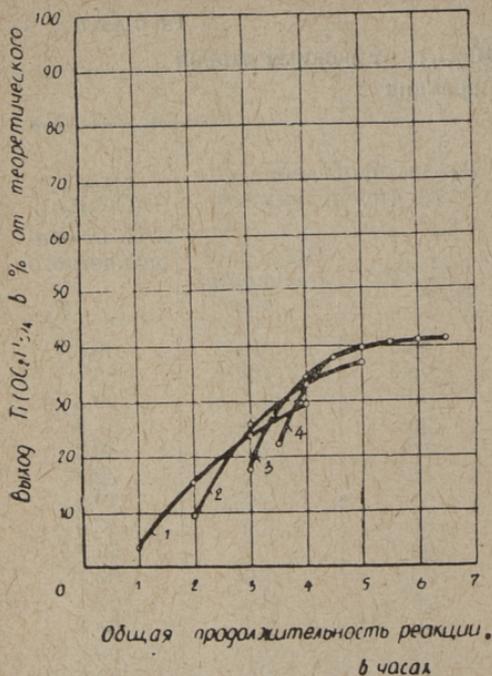
**Зависимость выхода $Ti(OC_2H_5)_4$ от режима второй
стадии реакции**

| № п/п | Режим реакции при до- бавлении этилового спирта | | Режим проведения вто- рой стадии реакции | | Выход $Ti(OC_2H_5)_4$, в % от теоре- тического |
|-------|---|--------------------------------|---|--------------------------------|--|
| | Темпера- тура, °С | Продолжи- тельность, час | Темпера- тура, °С | Продолжи- тельность, час | |
| 1 | 4,0 | 3,0 | 20 | 0 | 39,3 |
| 2 | 4,0 | 3,0 | 20 | 1,0 | 55,4 |
| 3 | 4,0 | 3,0 | 20 | 2,0 | 59,5 |
| 4 | 4,0 | 3,0 | 20 | 3,0 | 61,9 |
| 5 | 4,0 | 3,0 | 60 | 0 | 39,3 |
| 6 | 4,0 | 3,0 | 60 | 1,0 | 39,3 |
| 7 | 4,0 | 3,0 | 60 | 2,0 | 39,5 |
| 8 | 4,0 | 3,0 | 60 | 3,0 | 39,6 |
| 9 | 4,0 | 3,5 | 20 | 0 | 55,7 |
| 10 | 4,0 | 3,5 | 20 | 1,0 | 60,9 |
| 11 | 4,0 | 3,5 | 20 | 2,0 | 61,7 |
| 12 | 4,0 | 3,5 | 20 | 3,0 | 63,1 |
| 13 | 4,0 | 3,5 | 60 | 0 | 55,7 |
| 14 | 4,0 | 3,5 | 60 | 1,0 | 43,1 |
| 15 | 4,0 | 3,5 | 60 | 2,0 | 41,8 |
| 16 | 4,0 | 3,5 | 60 | 3,0 | 40,1 |

Фиг. 4. Влияние продолжительности реакции на выход $Ti(OC_2H_5)_4$ при температуре 20°С

Время добавления спирта: 1 — 1 час, 2 — 2 часа, 3 — 3 часа, 4 — 3,5 часа



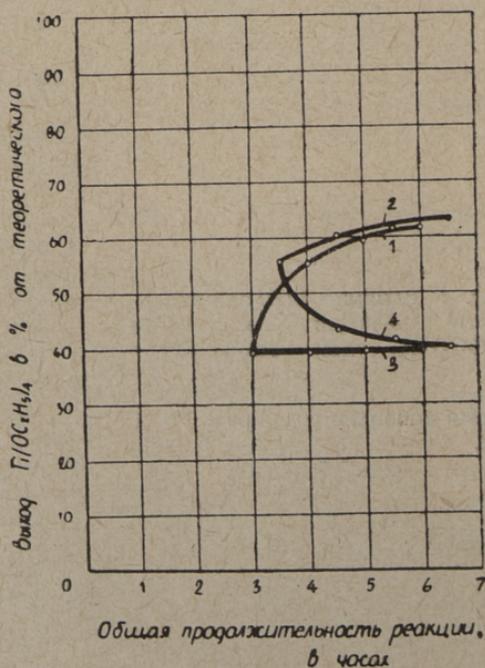


Фиг. 5. Влияние продолжительности реакции на выход $Ti(OC_2H_5)_4$ при температуре $60^\circ C$.

Время добавления спирта: 1 — 1 час, 2 — 2 часа, 3 — 3 часа, 4 — 3,5 часа

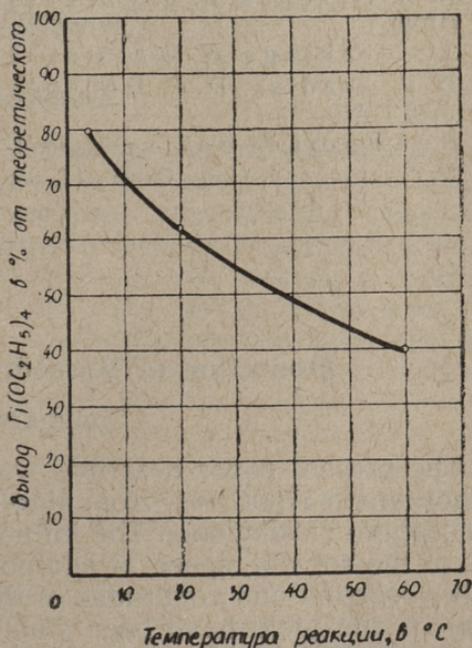
Фиг. 6. Зависимость выхода $Ti(OC_2H_5)_4$ от условий реакции. Температура первой стадии реакции $+4^\circ C$.

1. Продолжительность первой стадии 3 часа, температура второй стадии $20^\circ C$.
2. Продолжительность первой стадии 3,5 часа, температура второй стадии $20^\circ C$.
3. Продолжительность первой стадии 3 часа, температура второй стадии $60^\circ C$.
4. Продолжительность первой стадии 3,5 часа, температура второй стадии $60^\circ C$.



Эти опыты еще раз подтверждают зависимость концентрации равновесия от температуры реакции. Особенно четко это явствует из опытов 13—16, приведенных в табл. 4, где при 4°C выход $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ составляет 55,7%, но во второй стадии при повышении температуры до 60° концентрация $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ начинает уменьшаться. Это показывает, что между TiCl_4 и спиртом существует реакция равновесия, где величина константы обратнопропорциональна температуре.

Зависимость выхода $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ от температуры реакционной смеси приведена на фиг. 7.



Фиг. 7. Зависимость выхода $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ от температуры реакции

Выводы

1. Тетраэтилортотитанат $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ с высоким выходом получается из четыреххлористого титана (TiCl_4) и абсолютизированного этилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).
2. Выход $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ зависит от количества растворителя, температуры реакции, времени добавления этилового спирта и продолжительности реакции.
3. Выход $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ увеличивается с понижением температуры.

4. Выход $Ti(OC_2H_5)_4$ свыше 70% достигается при 4—6-кратном избытке бензола по весу этилового спирта, при температуре реакционной смеси от 0 до $+10^\circ C$ или ниже $0^\circ C$. Этиловый спирт следует добавлять в течение 2—3 часов и после добавления спирта продолжать реакцию при данной температуре еще 2,5—3 часа.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Lucke. *Kunststoff-Rundschau*, 9, 569, 1964.
2. А. Л. Суворов, С. С. Спаский. *Успехи химии*, 28, № 11, 1267 (1959).
3. J. S. Jennings, W. Wardlaw, J. Way. *J. Chem. Soc.*, 637 (1936).
4. D. C. Bradley, D. C. Hancock, W. Wardlaw. *J. Chem. Soc.*, 2773 (1952).
5. F. Bischoff, H. Adkins. *J. Am. Soc.*, 46, 256 (1924).
6. R. J. Speer. *J. Org. Chem.*, 14, 655 (1949).

E. Piiraja

Production of Tetraethyl Orthotitanate

Summary

The present paper describes ways of obtaining tetraethyl orthotitanate $Ti(OC_2H_5)_4$ from absolute alcohol and $TiCl_4$ in the atmosphere of ammonia. The influence of various factors (quality of the solvent, speed of addition of ethyl alcohol, duration of the reaction and conditions of the second stage of the reaction) on the yield have been studied. It has been found that the yield of $Ti(OC_2H_5)_4$ depends on the quantity of the solvent and the temperature of the reaction. At the same time the yield of $Ti(OC_2H_5)_4$ increases with the drop of temperature. About 70% of the yield of $Ti(OC_2H_5)_4$ may be achieved in case of 4—6-fold excess of benzene (calculating it to the weight of alcohol) at the temperature from 0° to $+10^\circ C$ (and also below $0^\circ C$).

Ethyl alcohol must be added in the course of 2—3 hours and after that the reaction must be continued at the same temperature for 2,5—3 hours.

УДК 547.56: 66.061.51

А. О. Суурпере, Л. И. Мэлгер

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЕСФЕНОЛИВАНИЯ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ЭТАНОЛАМИНА

Сообщение 2

Введение

В первом сообщении [1] авторами настоящей работы установлено, что при обработке дистиллятных фракций сланцевой смолы водными растворами этаноламина содержащиеся в смоле фенолы преимущественно переходят в фазу этаноламина. При изучении зависимости выхода и свойств фенолов от концентрации реагента установлено наличие т. н. «критической» области концентрации реагента, при которой выход и свойства растворяющихся в этаноламиновой фазе фенолов резко изменяются. Реагент с концентрацией выше «критической» области извлекает неселективно все фенолы, независимо от количества гидроксильных групп в молекуле и строения углеродного скелета. В водном растворе реагента, имеющем концентрацию ниже «критической» области, напротив, растворяются избирательно фенолы с двумя гидроксильными группами и низшие гомологи гидроксibenзола. При обработке смолы реагентом, концентрация которого находится в пределах «критической» области, наблюдается также избирательное растворение двухатомных фенолов в растворе этаноламина, но между слоями смолы и этаноламинового экстракта двухатомных фенолов образуется еще третий слой, содержащий молекулярные соединения одноатомных фенолов с этаноламином. «Критическая» область концентрации реагента находится в пределах 17—24%. Расположение ее несущественно зависит от свойств обрабатываемой смоляной фракции (точнее, от свойств фенолов, содержащихся в ней).

Обработка смоляных фракций как низкопроцентными, так и концентрированными растворами этаноламина с целью извлечения фенолов имеет свои недостатки. Применение

концентрированных растворов реагента дает высокую степень извлечения фенолов, но получаемые фенолы в суммарном виде не пригодны в качестве сырья для химического синтеза. При обработке смолы низкопроцентными растворами этаноламина получают двухатомные фенолы почти однородного состава, но основная часть фенольных соединений остается неизвлеченной (степень извлечения по гидроксильной группе составляет примерно 20%). Оставшиеся в смоле одноатомные фенолы обуславливают высокую растворимость реагента в смоле и препятствуют его вымыванию водой.

Целью настоящей работы было изучение возможностей соединения положительных сторон обоих методов, т. е. получения фракции, которая состояла бы, в основном, из двухатомных фенолов при одновременном глубоком извлечении суммарных фенолов из смолы. В принципе, это можно достичь путем разделения суммарных фенолов на фракции одно- и двухатомных фенолов уже после выделения их из смолы. Предпосылкой такого разделения служат различия в свойствах молекулярных соединений этаноламина с одноатомными и двухатомными фенолами. Молекулярные соединения высших одноатомных фенолов растворимы только в растворах этаноламина, сравнительно обедненных водой. Молекулярные соединения двухатомных фенолов, напротив, растворимы также в низкопроцентном водном растворе реагента. Следовательно, при разбавлении водой смеси, содержащей в концентрированном растворе реагента молекулярные соединения моно- и дифенолов с этаноламином, должно происходить отстаивание самостоятельного слоя, содержащего молекулярные соединения одноатомных фенолов и свободные одноатомные фенолы (часть молекулярных соединений высших монофенолов, по всей вероятности, при разбавлении разлагается). Молекулярные соединения двухатомных фенолов остаются в разбавленном водой растворе этаноламина. Опытами авторов установлено, что при разбавлении смеси до концентрации ниже «критической» области такое расслаивание действительно происходит.

Распределение фенолов между двумя фазами при разбавлении этаноламинового экстракта водой

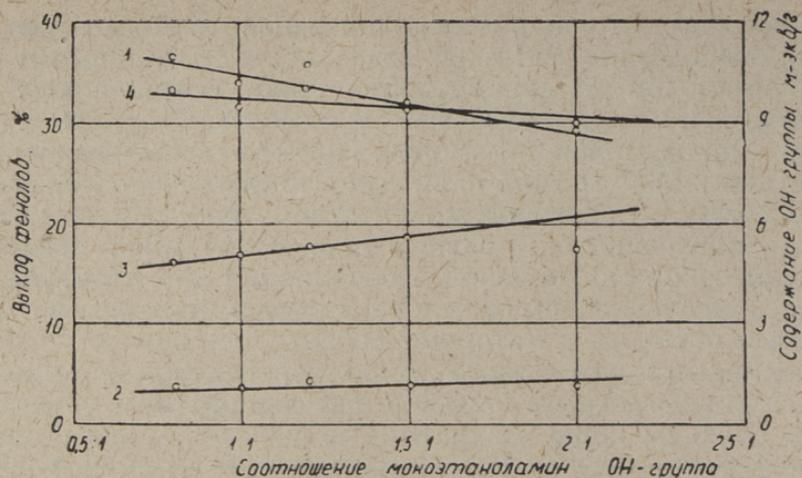
Опыты по изучению распределения фенолов сланцевой смолы между двумя фазами при разбавлении этаноламинового экстракта водой проводились следующим образом. Смола обрабатывалась концентрированным раствором эта-

ноламина по методике, описанной ранее [1]. После расслаивания этаноламинный слой отделялся от смоляного и разбавлялся водой до концентрации ниже «критической» области (24, 20 и 17%, в зависимости от состава реагента и пределов кипения фракции смолы). При этом образовалось два слоя: нижний — вязкий слой одноатомных фенолов, содержащий также некоторое количество этаноламина, и верхний — прозрачный и сравнительно маловязкий, представляющий собой молекулярные соединения двухатомных фенолов в разбавленном растворе этаноламина. Слой одноатомных фенолов, к которому добавлялось равное по объему количество диэтилового эфира, нейтрализовался продувкой углекислым газом или 20%-ной серной кислотой и промывался 20 мл воды. Двухатомные фенолы, как и в проведенных ранее опытах [1], экстрагировались трижды 20 мл диэтилового эфира из подкисленного нижнего этаноламинного слоя. Эфир из экстрактов в обоих случаях отгонялся в колонне, а фенолы дополнительно сушились на кипящей водяной бане под вакуумом. Фенольные фракции охарактеризовывались содержанием гидроксильной группы по Верлею и молекулярным весом (определялся эбуллиоскопически).

В опытах использовалась фракция смолы с пределами кипения 250—350°С. В качестве реагента применялись 70%-ный раствор моноэтаноламина (фиг. 1) и 55%-ный раствор смеси моно- и диэтаноламина в весовом соотношении 60:40* (фиг. 2).

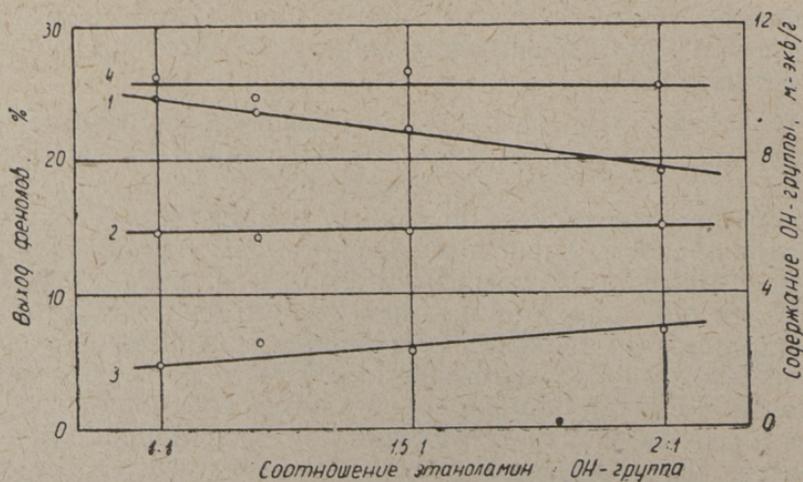
Представленные на фиг. 1 и 2 графики показывают, что увеличение количества реагента приводит к уменьшению весового выхода фракции монофенолов, но к увеличению содержания гидроксильной группы в ней. Это объясняется, главным образом, уменьшением растворимости нейтральных составляющих обрабатываемой смолы в этаноламинном экстракте при понижении концентрации фенолов в последнем (количество фенолов, переходящих в фазу экстракта, в использованной в настоящей работе области количества реагента непропорционально связано с соотношением реагента и смолы). Соответствующие показатели фракции двухатомных фенолов мало зависят от количества реагента. Использованный в настоящей работе метод дает выход дифенолов несколько ниже, чем при извлечении их непосред-

* Опытами, проведенными ранее [1], установлено, что по обесфеноливающей способности смесь такого состава почти не уступает раствору моноэтаноламина, но она обладает удельным весом, больше отличающимся от удельного веса смолы.



Фиг. 1. Выход и свойства фракций моно- и дифенолов, полученных путем разбавления этаноламинового экстракта суммарных фенолов водой до концентрации 20%.

1 — выход фракции монофенолов, %; 2 — выход фракции дифенолов, %; 3 — содержание OH-группы в монофенольной фракции, экв./кг; 4 — содержание OH-группы в дифенольной фракции, экв./кг



Фиг. 2. Выход и свойства фракций моно- и дифенолов, полученных путем разбавления этаноламинового экстракта суммарных фенолов водой до концентрации 20%.

1 — выход фракции монофенолов, %; 2 — содержание OH-группы в монофенольной фракции, экв./кг; 3 — выход фракции дифенолов, %; 4 — содержание OH-группы в дифенольной фракции, экв./кг

ственно из смолы низкопроцентными растворами этаноламина. Незначительные колебания в результатах и пониженное содержание гидроксильной группы в некоторых опытах обусловлены трудностями при разделении слоев одноатомных и двухатомных фенолов.

По мнению авторов, распределение моно- и дифенолов между образующимися двумя фазами экстракта суммарных фенолов, полученного при обработке смолы концентрированным раствором этаноламина, зависит от устойчивости молекулярных соединений различных фенолов с этаноламином и растворимости их, а также растворимости несвязанных фенолов в водном растворе этаноламина.

Результаты данной серии опытов показывают, что обесфеноливание фракций сланцевой смолы путем обработки их концентрированными растворами этаноламина и последующего разбавления этаноламинового экстракта водой, при введении некоторых дополнений в методику, весьма перспективно.

Очистка фенолов от нейтральных соединений обработкой этаноламинового экстракта углеводородными растворителями

В этаноламиновый слой вместе с фенолами переходит некоторое количество нейтральных соединений, содержание которых в конечных продуктах, как правило, строго лимитировано. Удаление их возможно путем экстракции из этаноламинового раствора углеводородными растворителями.

Целью следующей серии опытов было выяснить влияние экстракции нейтральных соединений на свойства фенолов, полученных в виде фракций моно- и дифенолов путем разбавления этаноламинового слоя водой до концентрации 20%.

Для обработки смолы (фракция 250—350°С) применяли 55 и 70% растворы смеси моно- и диэтанолamina в весовом соотношении 60 : 40, молярное соотношение реагент : гидроксильная группа в смоле во всех опытах было 1,5 : 1. В качестве растворителя использовались: петролейный эфир с пределами кипения 70—90°С, бензол («ч») и смесь бензола и петролейного эфира (1 : 1 по объему). Экстракция проводилась при комнатной температуре.

В опытах, результаты которых представлены в табл. 1, нейтральные соединения экстрагировались смесью бензола и петролейного эфира до разбавления этаноламинового слоя водой. В опытах 1 и 3 этаноламиновый слой обрабатывался один раз равным по объему количеством растворителя, в

**Экстракция нейтральных соединений из этаноламинового слоя
углеводородным растворителем**

| Показатели | Номер опыта | | |
|--------------------------------------|-------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 |
| Концентрация раствора этаноламина, % | 55 | 55 | 70 |
| Фракция одноатомных фенолов: | | | |
| количество, % от исходной смолы | 16,1 | 13,9 | 17,9 |
| содержание ОН-группы, экв./кг | 6,85 | 7,75 | 7,34 |
| молекулярный вес | 191 | | 205 |
| Фракция двухатомных фенолов: | | | |
| количество, % от исходной смолы | 5,6 | 4,56 | 5,58 |
| содержание ОН-группы, экв./кг | 10,55 | 10,34 | 11,15 |
| молекулярный вес | 158 | 157 | 162 |
| Экстракт I: | | | |
| количество, % от исходной смолы | 6,16 | 5,03 | 10,3 |
| содержание ОН-группы, экв./кг | 3,00 | 2,89 | 3,24 |
| молекулярный вес | 219 | 216 | 215 |
| Экстракт II: | | | |
| количество, % от исходной смолы | | 2,85 | |
| содержание ОН-группы, экв./кг | | 6,34 | |
| молекулярный вес | | 203 | |
| Экстракт III: | | | |
| количество, % от исходной смолы | | 1,45 | |
| содержание ОН-группы, экв./кг | | 4,88 | |
| молекулярный вес | | 211 | |
| Баланс ОН-группы: | | | |
| в обесфеноленном масле, % | 33,8 | 36,6 | 29,2 |
| во фракции одноатомных фенолов, % | 38,4 | 37,9 | 45,8 |
| во фракции двухатомных фенолов, % | 20,6 | 16,55 | 21,7 |
| в экстракте I, % | 6,46 | 5,1 | 11,6 |
| " II, % | | 6,35 | |
| " III, % | | 2,5 | |
| потери, % | 0,74 | —5,0 | —8,3 |

опыте 2 — трижды количеством растворителя, составляющим $1/2$ от объема этаноламинового слоя.

В табл. 2 представлены результаты опытов, в которых экстракция нейтральных соединений проводилась после разделения слоев фракций одно- и двухатомных фенолов. В опыте 4 слой фракции двухатомных фенолов промывался один раз равным объемом смеси бензола и петролейного эфира. Растворитель такого состава, однако, оказался не пригодным для извлечения нейтральных компонентов из слоя одноатомных фенолов, так как он полностью смешивался с ним. В опыте 5 в качестве растворителя при экстрак-

**Экстракция нейтральных соединений из этаноламинового слоя
углеводородным растворителем**

| Показатели | Номер опыта | | | |
|--------------------------------------|-------------|-------|-------|------|
| | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Концентрация раствора этаноламина, % | 55 | 55 | 55 | 55 |
| Фракция одноатомных фенолов: | | | | |
| количество, % от исходной смолы | 21,3 | 17,3 | 15,3 | 22,2 |
| содержание ОН-группы, экв./кг | 5,54 | 6,46 | 7,02 | 5,94 |
| молекулярный вес | 216 | 195 | 208 | 195 |
| Фракция двухатомных фенолов: | | | | |
| количество, % от исходной смолы | 5,64 | 4,41 | 5,75 | 5,78 |
| содержание ОН-группы, экв./кг | 10,74 | 11,38 | 10,47 | 10,6 |
| молекулярный вес | 162 | 156 | 167 | 153 |
| Экстракт I: | | | | |
| количество, % от исходной смолы | | 3,8 | 6,2 | |
| содержание ОН-группы, экв./кг | | 1,64 | 3,39 | |
| молекулярный вес | | 221 | 222 | |
| Экстракт II: | | | | |
| количество, % от исходной смолы | 2,01 | 1,92 | 1,07 | |
| содержание ОН-группы, экв./кг | 4,65 | 6,36 | 5,75 | |
| молекулярный вес | 211 | 203 | 202 | |
| Баланс ОН-группы: | | | | |
| в обесфеноленном масле, % | 33,2 | 33,9 | 36,5 | 32,7 |
| во фракции одноатомных фенолов, % | 41,3 | 39,4 | 37,5 | 46,4 |
| во фракции двухатомных фенолов, % | 21,1 | 17,55 | 21,0 | 21,4 |
| в экстракте I, % | — | 2,18 | 7,35 | |
| в экстракте II, % | 3,28 | 4,27 | 2,14 | |
| потери, % | 1,12 | 2,7 | -4,49 | -0,5 |

ции нейтральных соединений из слоя монофенолов применялся петролейный эфир, а при экстракции из слоя дифенолов — бензол. В опыте 6 этаноламиновый экстракт суммарных фенолов промывался равным объемом смеси бензола и петролейного эфира, а после разбавления водой полученный слой дифенолов промывался еще раз тем же рас-

творителем. Экстракты I и II, приведенные в таблице, обозначают соответственно продукты, полученные обработкой слоев одноатомных или суммарных фенолов и слоя двухатомных фенолов.

Для сравнения в табл. 2 включены результаты опыта 7, в котором смола обрабатывалась раствором этаноламина аналогично опытам 1—6, но экстракция нейтральных соединений не проводилась.

Анализ полученных результатов показывает, что обработка этаноламинового экстракта углеводородным растворителем относительно мало влияет на выход фракции двухатомных фенолов и содержание ОН-группы в ней. Наиболее высокое содержание ОН-группы фракции двухатомных фенолов (11,38 экв./кг) было получено при экстракции бензолом: вследствие сопряженной растворимости с бензольным экстрактом, однако, потеряется и значительное количество фенолов.

Основное влияние обработки этаноламинового слоя углеводородным растворителем выражается в выходе и свойствах фракции одноатомных фенолов. Однократной обработкой слоя суммарных фенолов смесью бензола и петролейного эфира можно более 25% от количества монофенольной фракции выделять в виде экстракта нейтральных соединений с содержанием гидроксильной группы 3 экв./кг. При многократной экстракции смесью бензола и петролейного эфира несомненно можно получить монофенолы еще более однородного состава, но при этом в экстракт переходит также значительное количество фенольных соединений.

Высокое содержание гидроксильной группы во фракциях как моно-, так и дифенолов получено в опыте 3 (табл. 1), в котором смола обрабатывалась 70% раствором этаноламина. Использование реагента столь высокой концентрации, однако, затруднено большой вязкостью реагента и большими затратами тепла при регенерации его из разбавленных растворов.

Опыты, проведенные в настоящей работе, показывают, что при оптимальных условиях извлечения фенолов из фракции сланцевой смолы с пределами кипения 250—350°С можно получить 4,5—5,5% концентрата дифенолов (содержание ОН-группы 10,4—11,4 экв./кг) и 15—20% концентрата монофенолов (содержание ОН-группы 6,5—7,7 экв./кг).

Целесообразность осуществления предложенного процесса в промышленности, несомненно, определяется не только технико-экономическими показателями обесфеноливания, а зависит от всей схемы комплексной переработки смо-

лы и конъюнктуры сбыта отдельных сланцевых продуктов (методы подготовки смолы, пределы кипения и назначение дистиллятных фракций, отрасли использования фенолов и требования к ним и др.).

Выводы

1. Разработан метод извлечения фенолов из дистиллятных фракций сланцевой смолы с получением отдельно монофенольной и дифенольной фракций. Метод заключается в обработке смолы концентрированными водными растворами этаноламина с последующим разбавлением полученного экстракта суммарных фенолов водой до концентрации 20—24%. Определены закономерности распределения фенолов между двумя образовавшимися фазами.

2. Исследована экстракция нейтральных соединений из этаноламиновых слоев углеводородными растворителями. Установлено, что фракция монофенолов может быть в значительной степени гомогенизирована. На свойства фракции двухатомных фенолов экстракция существенного влияния не имеет.

3. Из фракции сланцевой смолы с пределами кипения 250—350°С можно получить 4,5—5,5% концентрата двухатомных фенолов (содержание ОН-группы 10,4—11,4 экв./кг) и 15—20% концентрата монофенолов (содержание ОН-группы 6,5—7,7 экв./кг).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. О. Суурпере, Л. И. Мэлдер. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 273, стр. 105, 1968.

**A Study of the Separation of Phenols from Shale Oil
by means of Ethanolamine Water Solutions**

(Part II)

Summary

A method for the separation of phenols from distilled fractions of shale oil enabling to receive diphenolic and monophenolic fractions separately has been worked out. The method consists of treating the shale oil fraction with a concentrated water solution of ethanolamine and diluting the obtained extract of total phenols to the concentration 20—24%. The distribution of the phenols between the two phases formed after the dilution has been examined.

The possibility of extracting the neutral components from ethanolamine layers by hydrocarbon solvents has been studied. A rather more homogeneous monophenolic fraction can be achieved. The properties of the diphenolic fraction are only slightly affected by the extraction.

Using the described method 4,5—5,5% of diphenolic and 15—20% of monophenolic fraction have been obtained from the shale oil fraction 250—350° C.

Л. И. Мэлдер, Х. Я. Тамвелиус

ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ФЕНОЛОВ ИЗ СЛАНЦЕВЫХ ПОДСМОЛЬНЫХ ВОД ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО ДВУМЯ ПОЛЯРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Сообщение 1

Эффективность сложного процесса межфазового распределения фенолов, происходящего при экстракции их из сланцевых подсмольных вод органическими растворителями, зависит от многих факторов (состав фенолов, свойства подсмольной воды и растворителя, температура, соотношение фаз, ассоциация и гидратизация фенолов в органической фазе и т. д.), изменение которых в определенной степени сказывается и на результатах очистки вод.

Присутствие фенолов и других посторонних веществ в регенерированном растворителе, как правило, ухудшает его экстракционную способность. Б. И. Иванов и Н. Ф. Шаронова установили [1], что при дефеноляции подсмольной воды бутилацетатом содержащиеся в растворителе одноатомные фенолы в количестве 30 г/л уменьшают средний коэффициент распределения фенолов с 3,68 до 1,07. Поэтому авторы делают вывод, что концентрация монофенолов в регенерированном бутилацетате выше 1 г/л недопустима. Как показано И. В. Филипповым и Ю. И. Турским [2], при содержании в бутилацетате фенолов в количестве 0,5 г/л конечная степень очистки воды ухудшается на 45—50 мг/л.

Для проверки влияния содержания монофенолов в растворителе на процесс межфазового распределения авторами настоящего сообщения был проведен опыт четырехступенчатой противоточной экстракции фенолов из подсмольной воды смесью бутилацетата и диизопропилового эфира (объемное соотношение 1:1), взятой в количестве 12,5% от воды. До экстракции в растворитель было добавлено 4,0 кг/м³ фенола (гидроксibenзола). Выяснилось, что по сравнению с опытом экстракции таким же количеством незагрязненного растворителя содержание суммарных фенолов в

уходящей воде повышалось на $0,188 \text{ кг/м}^3$, а содержание монофенолов — на $0,098 \text{ кг/м}^3$.

Таким образом, вредное влияние содержащихся в растворителе монофенолов при дефеноляции подсмольных вод не вызывает сомнения.

С другой стороны, известно, что при регенерации бутилацетата из экстракта в промышленных условиях определенная часть летучих фенолов переходит в дистиллят [1, 3]. Степень загрязнения бутилацетата зависит от качества работы и технических показателей узла регенерации растворителя. Авторами настоящей статьи в 1967 году был проведен анализ работы регенерационных колонн установки дефеноляции вод СПК «Кохтла-Ярве» им. В. И. Ленина. Результаты анализа показывают, что даже при вполне нормальном режиме работы колонн в растворителе накапливается значительное количество монофенолов (в верхнем продукте регенерационной колонны 1-ой ступени $3,88 \text{ кг/м}^3$, 2-ой ступени — $74,4 \text{ кг/м}^3$, что составляет соответственно $7,7\%$ и $5,2\%$ в пересчете на товарные фенолы), которые вместе с бутилацетатом циркулируют в системе, ухудшая эффективность узла экстракции по монофенолам. Основной причиной нечеткого разделения растворителя и монофенолов при дистилляции является присутствие в системе нейтральных масел, выкипающих выше температуры кипения бутилацетата и образующих с низшими гомологами фенола положительные азеотропные системы, способствуя тем самым переходу монофенолов в дистиллят. Очевидно, что обогащение растворителя нейтральными маслами (а вместе с последними и монофенолами) происходит постепенно при многократном контакте с водой и регенерации. Вследствие этого при использовании многократно регенерированного растворителя степень очистки воды должна значительно ухудшаться.

Одной из возможностей улучшения процесса дефеноляции подсмольных вод, помимо избирательной экстракции монофенолов углеводородными растворителями [4], является извлечение фенолов последовательно двумя полярными растворителями (с использованием двух самостоятельных циклов растворителя). Первый из растворителей должен обладать избирательными экстрагирующими свойствами по отношению к монофенолам и иметь сравнительно низкую температуру кипения. Вследствие этого в первом цикле экстракции будет извлечено большинство монофенолов и значительная часть дифенолов. Такой растворитель более легко регенерируется из экстракта. В качестве первого растворителя пригоден диизопропиловый эфир, который по сравне-

нию с бутилацетатом обладает, в среднем, в 4—5 раз худшими экстрагирующими свойствами по отношению к дифенолам, но хорошо извлекает монофенолы.

Глубокая очистка воды от дифенолов, почти не содержащих монофенолы, осуществляется во втором цикле бутилацетатом, его смесью с диизопропиловым эфиром или каким-нибудь другим эффективным растворителем. При этом четкое разделение растворителя от высококипящих дифенолов не представляет трудностей, что дает возможность существенно уменьшить концентрацию фенолов в регенерированном растворителе, а вместе с тем улучшить и конечную степень очистки воды, особенно от монофенолов. В результате такого процесса во втором цикле получают водорастворимые фенолы более высокого качества (низкое содержание монофенолов и канцерогенных веществ).

Из фракции фенолов, полученной первым растворителем, по мнению авторов, необходимо отгонять головную фракцию, содержащую повышенное количество нейтральных соединений.

Целью настоящей работы является выяснение общих закономерностей межфазового распределения фенолов сланцевой подсмольной воды и определение оптимальных параметров экстракции диизопропиловым эфиром в условиях, имитирующих первый цикл процесса экстракции двумя полярными растворителями.

В экспериментальной части работы использовались образцы усредненной обессмоленной фенольной воды СПК «Кохтла-Ярве» им. В. И. Ленина. Так как свойства подсмольной воды при стоянии довольно быстро изменяются, стало необходимым периодически обновлять образцы воды. С другой стороны, это усложняет сравнение результатов опытов, поскольку содержание фенолов в различных образцах подсмольной воды не постоянно (табл. 1).

Таблица 1

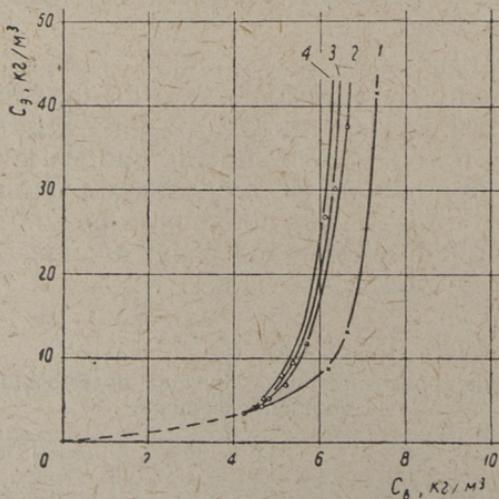
Характеристика использованных образцов подсмольной воды по содержанию фенолов

| № образца воды | Время отбора образцов воды | Содержание суммарных фенолов, кг/м ³ | Содержание летучих фенолов, кг/м ³ |
|----------------|----------------------------|---|---|
| 1 | март 1967 г. | 9,49 | 0,94 |
| 2 | сентябрь 1967 г. | 6,45 | 0,875 |
| 3 | апрель 1968 г. | 7,31 | 0,63 |
| 4 | сентябрь 1968 г. | 7,07 | 0,76 |

В качестве растворителей использовалась фракция бутилацетата 111—126°С и диизопропилового эфира 66—70°С, которые были выделены из технических продуктов дистилляцией. Диизопропиловый эфир до использования промывался щелочью и подвергался вторичной дистилляции.

Опыты экстракции фенолов проводили в делительных воронках (объем 1 л) интенсивным перемешиванием в течение 10 минут. После отстаивания (1 час) из экстрактов отгонялась большая часть (70—80%) растворителя, затем остаток обрабатывался раствором щелочи и промывался водой. Щелочные растворы и проба воды (после отгонки следов растворителя) анализировались на содержание фенолов методом бромирования.

Из кривых распределения, составленных на основании результатов опытов экстракции по схеме перекрестного тока (образец воды 1) при различных количествах растворителя (фиг. 1, где C_3 и C_4 равновесная концентрация фенолов, соответственно в фазе растворителя и воды, $\text{кг}/\text{м}^3$), явствует, что в области расхода растворителя 5—12,5% зависимость кривой межфазового распределения от соотношения фаз незначительна. При $C_4 < 5 \text{ кг}/\text{м}^3$ (при степени извлечения более 50%) коэффициент распределения сильно уменьшается.



Фиг. 1. Кривые распределения суммарных фенолов сланцевой подсмольной воды в системе диизопропиловый эфир — подсмольная вода при экстракции по перекрестной схеме при 40°С. Образец воды 1:

1 — 5% растворителя, 2 — 7,5% растворителя, 3 — 10% растворителя, 4 — 12,5% растворителя

Следовательно, при организации процесса извлечения фенолов из сланцевой подсмольной воды по принципу последовательной обработки двумя полярными растворителями в первом цикле следует ограничиваться степенью извлечения фенолов, не превышающей 50%. Более глубокое выделение фенолов диизопропиловым эфиром затруднительно вследствие концентрирования в неизвлеченной части таких соединений, которые плохо экстрагируются данным растворителем.

Так как в реальной для промышленности области расхода растворителя средний коэффициент экстракции ($\bar{\epsilon}$) лежит в интервале $0 < \bar{\epsilon} < 1$, то чрезмерное увеличение числа теоретических ступеней также невыгодно.

Исходя из последнего предположения, опыты противоточной экстракции моделировались ступенчато-непрерывным процессом [5] в условиях, соответствующих двум теоретическим ступеням. Экстракцию проводили в интервале значений расхода растворителя с 3 до 20% от объема подсмольной воды. В качестве примера в табл. 2 приведены результаты опытов при использовании 7,5% диизопропилового эфира. Баланс фенолов рассчитан по данным анализов экстрактов и воды после второй ступени. Поэтому в балансе наблюдается, по сравнению с результатами анализа исходных образцов воды, некоторое расхождение.

Изображенная на фиг. 2 корреляция опытных данных в логарифмических координатах показывает, что межфазовое распределение фенолов в системе диизопропиловый эфир — подсмольная вода хорошо подчиняется уравнению Нернста-Шилова

$$K = \frac{C_э^n}{C_в}$$

Коэффициенты «n» и «K» в уравнении не зависят от соотношения фаз растворителя и воды и от номера ступени экстракции, но существенно зависят от исходной концентрации фенолов в воде. Поэтому для каждого образца воды при данной температуре должна быть составлена своя кривая распределения. Для данных образцов воды они имеют вид (фиг. 3):

$$C_в = 2,44C_э^{0,269} \quad (\text{образец воды 1}) \quad (1)$$

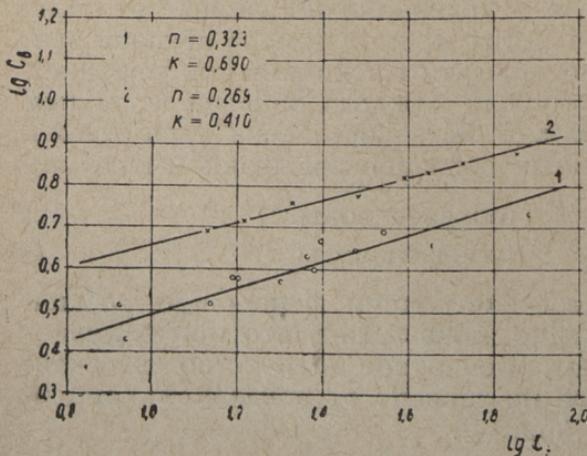
$$\text{и } C_в = 1,45C_э^{0,323} \quad (\text{образец воды 3}) \quad (2)$$

Сравнение результатов экстракции фенолов из различных образцов воды, однако, показывает, что при одинаковом расходе растворителя процентное количество извлеченных суммарных фенолов не зависит от начальной концентрации фенолов в воде (фиг. 4).

Распределение фенолов при двухступенчатой противоточной экстракции
диизопропиловым эфиром при 40°C.

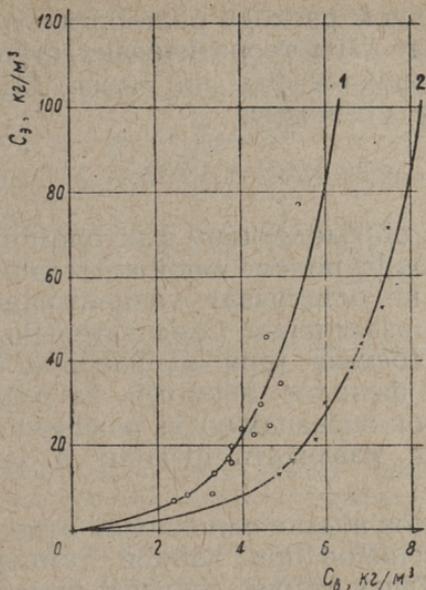
Расход растворителя $L = 7,5\%$

| Показатели | Образец воды 1 | | Образец воды 2 | | Образец воды 4 | |
|---|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Фенолы в исходной воде (по балансу), кг/м ³ ; | 9,68 | | 6,36 | | 5,75 | |
| в том числе: | | | | | | |
| одноатомные | 0,901 | | 0,814 | | 0,801 | |
| Фенолы в экстракте, кг/м ³ воды; | 3,96 | 1,59 | 2,61 | 1,17 | 2,62 | 1,15 |
| в том числе: | | | | | | |
| одноатомные | 0,704 | 0,203 | 0,624 | 0,183 | 0,659 | 0,161 |
| Концентрация фенолов в экстракте, кг/м ³ ; | 52,8 | 21,2 | 34,8 | 15,6 | 34,9 | 15,35 |
| в том числе: | | | | | | |
| одноатомных | 9,40 | 2,71 | 8,33 | 2,44 | 8,78 | 2,15 |
| Выделено фенолов, %; | 24,5 | 40,8 | 22,6 | 41,0 | 25,5 | 45,6 |
| в том числе: | | | | | | |
| одноатомных | 55,6 | 78,1 | 54,2 | 76,6 | 62,2 | 82,3 |
| Фенолы в воде, кг/м ³ ; | 7,31 | 5,72 | 4,92 | 3,75 | 4,28 | 3,13 |
| в том числе: | | | | | | |
| одноатомные | 0,400 | 0,197 | 0,373 | 0,190 | 0,303 | 0,142 |
| Кажущийся коэффициент распределения: | | | | | | |
| суммарных фенолов | 7,2 | 3,7 | 7,1 | 4,2 | 8,2 | 4,9 |
| одноатомных фенолов | 23,5 | 13,8 | 22,3 | 12,8 | 28,9 | 15,2 |



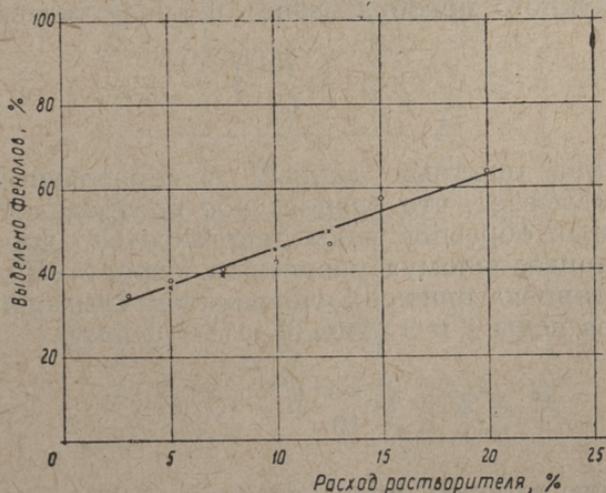
Фиг. 2. Корреляция опытных данных распределения суммарных фенолов сланцевой подсмольной воды при экстракции диизопропиловым эфиром по противоточной схеме при 40°C:

1 — образец воды 3, 2 — образец воды 1



Фиг. 3. Кривые распределения суммарных фенолов сланцевой подсмольной воды в системе диизопропиловый эфир — подсмольная вода при экстракции по противоточной схеме при 40°C :

1 — образец воды 3, 2 — образец воды 1



Фиг. 4. Зависимость степени извлечения суммарных фенолов от относительного расхода растворителя при двухступенчатой противоточной экстракции диизопропиловым эфиром при 40°C : кресты — образец воды 1, круги — образец воды 3

При относительном расходе растворителя L в интервале $0,03 \leq L \leq 0,20$ (при двух теоретических ступенях) степень извлечения ψ суммарных фенолов может быть рассчитана по эмпирическому уравнению

$$\psi = 0,288 + 1,70 L. \quad (3)$$

Таким образом, определяющим фактором при экстракции суммарных фенолов из подсмольной воды диизопропиловым эфиром является не остаточная концентрация фенолов в воде, а степень их извлечения. Следовательно, при одинаковом процентном составе (при одинаковой относительной экстрагируемости) фенолов, несмотря на различное исходное содержание их в образцах воды, равные количества растворителя должны извлекать фенолы в одинаковой степени.

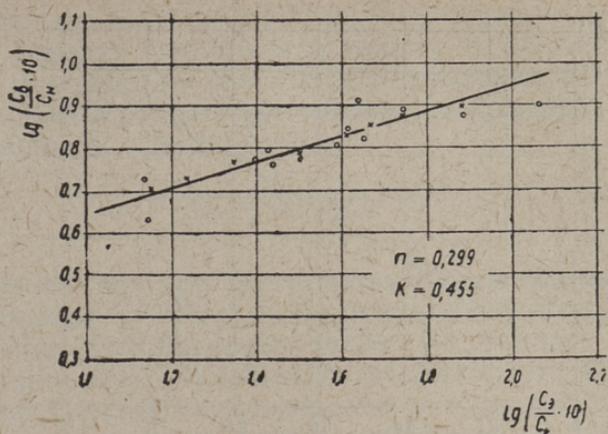
Для всех образцов воды с одинаковой относительной экстрагируемостью фенолов при данной температуре может быть составлена общая («приведенная») кривая распределения, вводя в уравнение Нернста-Шилова поправочный член $\frac{C_o}{C_n}$, где C_n — содержание фенолов в исходной воде и C_o — «приведенное» содержание фенолов. Для C_o принято значение $10,0 \text{ кг/м}^3$, что приблизительно соответствует среднему содержанию фенолов в усредненной подсмольной воде. После несложного преобразования получается уравнение

$$C_B = \frac{1}{K} \cdot \left(\frac{10}{C_n} \right)^{n-1} \cdot C_3^n. \quad (4)$$

Корреляция опытных данных в «приведенном» виде (фиг. 5) показывает, что равновесное распределение фенолов различных образцов воды действительно хорошо подчиняется «приведенному» уравнению Нернста-Шилова. Общая «приведенная» кривая распределения суммарных фенолов образцов воды 1 и 3 (фиг. 6) имеет формулу

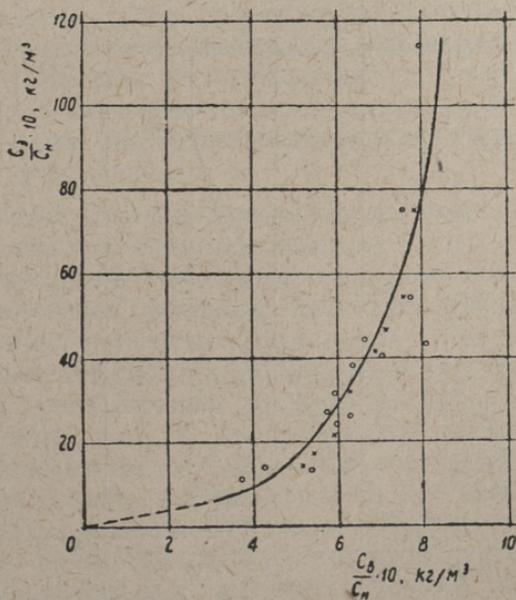
$$C_B = 2,20 \cdot \left(\frac{C_n}{10} \right)^{0,701} \cdot C_3^{0,299}. \quad (5)$$

По мнению авторов, использование «приведенной» кривой при значениях $C_B < 1,0 \text{ кг/м}^3$ не оправдано, так как фенолы в водяной фазе в таком случае обогащены соединениями, очень плохо извлекаемыми диизопропиловым эфиром (резорцин, продукты окисления фенолов).



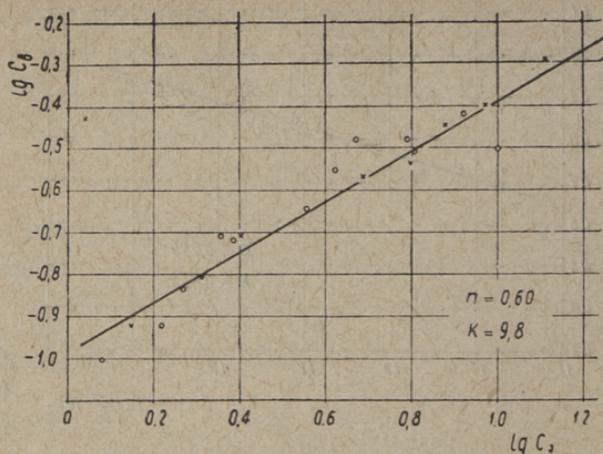
Фиг. 5. Корреляция опытных данных «приведенной» кривой распределения фенолов сланцевой подсмольной воды в системе диизопропиловый эфир — подсмольная вода при экстракции по противоточной схеме при 40° С:

кресты — образец воды 1, круги — образец воды 3



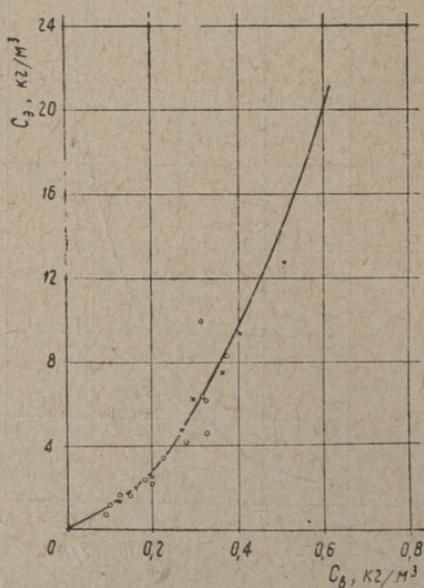
Фиг. 6. «Приведенная» кривая распределения суммарных фенолов сланцевой подсмольной воды в системе диизопропиловый эфир — подсмольная вода при экстракции по противоточной схеме при 40° С:

кресты — образец воды 1, круги — образец воды 3



Фиг. 7. Корреляция опытных данных распределения монофенолов сланцевой подсмольной воды в системе диизопропиловый эфир — подсмольная вода при экстракции по противоточной схеме при 40° С:

кресты — образец воды 1, круги — образец воды 3



Фиг. 8. Кривая распределения одноатомных фенолов сланцевой подсмольной воды в системе диизопропиловый эфир — подсмольная вода при экстракции по противоточной схеме при 40° С:

кресты — образец воды 1, круги — образец воды 3

Равновесное состояние межфазового распределения монофенолов хорошо подчиняется закону Нернста-Шилова без введения поправки на начальное содержание фенолов в воде (фиг. 7). Оба образца воды имеют общую кривую распределения (фиг. 8) с формулой

$$C_B = 0,102 C_3^{0,60}. \quad (6)$$

Следовательно, при экстракции монофенолов определяющим фактором является не их исходное содержание в воде, а остаточная концентрация после экстракции. Поскольку концентрационная зависимость коэффициентов распределения индивидуальных монофенолов несущественна, то совпадение кривых распределения монофенолов различных образцов подсмольной воды объясняется тем, что различия в составе фенолов проявляются только в их хорошо экстрагируемой части, а при остаточной концентрации монофенолов $0,2-0,3 \text{ кг/м}^3$ неэкстрагированная часть имеет при любом образце воды практически одинаковый состав. Таким образом, при большем содержании монофенолов в воде доля трудно извлекаемой части (гидроксibenзола) увеличивается несущественно (вода обогащена хорошо извлекаемыми алкилфенолами). Следовательно, «приведенная» кривая описывает в принципе распределение двухатомных фенолов. Так как доля монофенолов в суммарных фенолах невелика, в технических расчетах вышеизложенное обстоятельство можно не учитывать.

Для общей оценки процесса противоточной экстракции фенолов диизопропиловым эфиром в табл. 3 приведены значения кажущихся коэффициентов распределения и количество выделенных фенолов при различных соотношениях растворитель — подсмольная вода. Они показывают, что монофенолы действительно извлекаются намного лучше дифенолов. С увеличением расхода растворителя уменьшается доля монофенолов в извлеченных суммарных фенолах. С уменьшением остаточной концентрации монофенолов в воде существенно уменьшается и их кажущийся коэффициент распределения. При этом значения кажущихся коэффициентов распределения моно- и дифенолов (точнее, суммарных фенолов) для данного образца воды удовлетворительно коррелируются линейной функцией: в обеих ступенях экстракции и при любом расходе растворителя соотношение кажущихся коэффициентов распределения моно- и дифенолов составляет соответственно 3,4 : 1 (образец воды 1) и 3,0 : 1 (образец воды 3).

Значения кажущихся коэффициентов распределения (K*) и количество выделенных фенолов при двухступенчатой противоточной экстракции подсмольных вод диизопропиловым эфиром при 40°C

| № образца воды | Количество растворителя, % от подсмольной воды | 1 ступень | | | | 2 ступень | | | | Соотношение процентного количества выделенных моно- и суммарных фенолов |
|----------------|--|-----------------------|-----------------|-------------------------|-------------|-----------------------|-----------------|-------------------------|-------------|---|
| | | K* | | Выделено, % от исходных | | K* | | Выделено, % от исходных | | |
| | | для суммарных фенолов | для монофенолов | суммарных фенолов | монофенолов | для суммарных фенолов | для монофенолов | суммарных фенолов | монофенолов | |
| 1 | 5 | 9,7 | 25,2 | 22,0 | 44,0 | 5,1 | 18,0 | 37,7 | 70,6 | 1,87 |
| | 7,5 | 7,2 | 23,5 | 24,5 | 55,6 | 3,7 | 13,8 | 40,8 | 78,1 | 1,92 |
| | 10 | 6,5 | 21,0 | 28,8 | 60,5 | 3,2 | 13,2 | 46,2 | 82,9 | 1,79 |
| | 12,5 | 5,9 | 21,7 | 32,3 | 67,9 | 2,8 | 11,5 | 49,8 | 86,8 | 1,75 |
| 3 | 3 | 14,3 | 35,9 | 20,5 | 40,8 | 7,0 | 20,9 | 34,3 | 63,7 | 1,86 |
| | 5 | 10,1 | 32,5 | 24,7 | 55,6 | 4,2 | 11,7 | 38,0 | 72,0 | 1,89 |
| | 7,5 | 7,4 | 22,3 | 22,6 | 54,2 | 4,2 | 12,8 | 41,0 | 76,6 | 1,87 |
| | 10 | 5,3 | 18,7 | 19,2 | 56,8 | 4,2 | 12,6 | 43,0 | 80,9 | 1,88 |
| | 12,5 | 5,4 | 14,1 | 30,0 | 52,8 | 2,54 | 13,9 | 47,0 | 82,6 | 1,76 |
| | 15 | 6,1 | 15,0 | 36,7 | 61,8 | 3,27 | 12,2 | 57,6 | 86,5 | 1,50 |
| 4 | 20 | 5,4 | 16,0 | 41,0 | 72,0 | 3,05 | 8,3 | 63,5 | 89,5 | 1,41 |
| | 7,5 | 8,2 | 28,9 | 25,5 | 62,2 | 4,9 | 15,2 | 45,6 | 82,3 | 1,81 |
| | 7,5 | 8,1 | 27,5 | 24,7 | 60,4 | 5,1 | 15,6 | 45,5 | 81,8 | 1,80 |
| | 7,5 | 9,0 | 26,9 | 27,0 | 59,0 | 5,8 | 18,3 | 49,2 | 82,8 | 1,68 |

Из данных распределения, представленных в настоящей работе, явствует, что при экстракции фенолов из подсмольных вод последовательно двумя полярными растворителями диизопропиловый эфир пригоден в качестве растворителя в первом цикле. Оптимальным расходом первого растворителя следует считать примерно 7,5% от объема воды. В этом случае при степени извлечения суммарных фенолов, равной 40—45%, остаточная концентрация монофенолов в воде составляет 0,14—0,20 кг/м³, что соответствует содержанию монофенолов в неэкстагированной части фенолов 3—4%. Увеличение расхода растворителя сравнительно мало влияет на степень извлечения монофенолов.

Выводы

1. Изложен принцип дефеноляции сланцевых подсмольных вод последовательно двумя полярными растворителями, основной смысл которого заключается в извлечении в первом цикле большей части монофенолов и значительного количества дифенолов диизопропиловым эфиром, легко регенерируемым из экстракта, содержащего монофенолы. Вследствие этого уменьшается количество монофенолов в растворителе второго цикла, что приводит к улучшению конечной степени очистки воды, особенно от монофенолов.
2. Установлены закономерности экстракции фенолов из подсмольной воды диизопропиловым эфиром по перекрестной и противоточной схемам при расходе растворителя 3—20% от воды.
3. Распределение монофенолов при экстракции фенолов из подсмольных вод одного и того же происхождения, но с различным начальным содержанием фенолов, удовлетворительно описывается одним общим уравнением Нернста-Шилова.

Распределение суммарных фенолов различных образцов воды одного и того же происхождения можно описывать общим уравнением лишь при введении поправки на начальную концентрацию (C_n , кг/м³) фенолов в воде:

$$C_v = \frac{1}{K} \cdot \left(\frac{C_n}{10} \right)^{1-n} \cdot C_3^n, \text{ где}$$

C_v и C_3 — равновесная концентрация фенолов в воде и растворителе, кг/м³,

K и n — эмпирические коэффициенты.

4. В первом цикле экстракции в качестве растворителя следует использовать диизопропиловый эфир в количестве, приблизительно 7,5% от воды, что дает возможность при степени извлечения суммарных фенолов, равной 40—45%, уменьшить концентрацию монофенолов в воде до 0,14—0,20 кг/м³ (доля монофенолов в неэкстрагированной части фенолов 3—4%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Иванов, Н. Ф. Шаронова. Труды ВНИИПС, вып. 5, 289 (1956).
2. И. В. Филиппов, Ю. И. Турский. Газовая промышленность, № 12, 19 (1958).
3. Н. А. Берновская, Л. Б. Черняк. Газовая промышленность, № 10, 22 (1959).
4. Х. Я. Тамвелиус, Л. И. Мэлдер, А. О. Лээтмаа. Труды ТПИ, серия А, № 270, стр. 117, (1969).
5. Л. Альдерс. Жидкостная экстракция. ИИЛ, Москва 1962.

L. Mölder, H. Tamvelius

A Study of the Successive Extraction of Phenols from the Tar Water of Estonian Bituminous Shale using Two Polar Solvents.

Part I.

Summary

In this paper a method for dephenolizing the tar water of Estonian bituminous shale by extraction in two cycles is proposed. As by means of this method the majority of monofunctional phenols can be removed with diisopropyl ether in the first cycle, the content of monofunctional phenols in the regenerated solvent in the second cycle will essentially decrease and more complete purification of tar water result.

In the experimental part extraction of phenols from tar water with diisopropyl ether (3—20% from tar water) has been investigated. A formula describing the partition of bifunctional phenols and taking into consideration the different initial content of phenols in the tar water is presented.

From the data obtained it has been concluded that using 7,5% diisopropyl ether in the first cycle of extraction (two theoretical stages, countercurrent method) the content of monofunctional phenols in tar water can be reduced to 0.14—0.20 kg/m³ which corresponds to the removal of these phenols about 80%.

Л. И. Мэлдер, Х. Я. Тамвелиус

ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ФЕНОЛОВ ИЗ СЛАНЦЕВЫХ ПОДСМОЛЬНЫХ ВОД ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО ДВУМЯ ПОЛЯРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Сообщение 2

В первом сообщении [1] рассматривалась возможность улучшения процесса дефеноляции подсмольных вод путем осуществления экстракции с использованием двух циклов растворителя. По такой схеме первым растворителем извлекается большая часть монофенолов при неполном выделении дифенолов. Результаты проведенных опытов показали, что в качестве первого растворителя можно использовать диизопропиловый эфир, который при расходе растворителя 7,5% от воды и двухступенчатого противоточного процесса извлекает из подсмольной воды до 80% монофенолов.

При выборе второго полярного растворителя необходимо учитывать, что он должен обеспечить наиболее глубокую очистку воды от фенолов, быть доступным, дешевым и хорошо регенерируемым. Исходя из этого, в данной работе опыты проводились с использованием во втором цикле экстракции смеси бутилацетата и диизопропилового эфира (объемное соотношение 1:1). Уменьшение общего количества бутилацетата путем частичной замены более дешевым диизопропиловым эфиром уменьшает общие расходы на растворитель. Все вышеизложенное, конечно, ни в какой степени не ограничивает поисков новых, более эффективных чистых или смешанных растворителей. Некоторые опыты в таком направлении рассматриваются в другом сообщении [2].

В данной работе пользовались методикой опытов и составления баланса, описанной ранее [1]. Подсмольная вода (время отбора пробы в апреле 1968 г.) содержала суммарных фенолов 7,31 кг/м³ и летучих — 0,63 кг/м³.

При хранении образцов подсмольной воды, а также при многократном контакте с воздухом во время лабораторной экстракции, фенолы в подсмольной воде могут частично окисляться, вследствие чего в них увеличивается доля соединений, трудно экстрагируемых органическими растворителями. Поэтому лабораторные опыты, как правило, могут дать лишь сравнительные результаты для оценки остаточной концентрации фенолов в дефенолированной воде. Указанное обстоятельство, однако, обычно мало влияет на ход кривой распределения при $C_v > 2$ кг/м³.

Для получения сравнительных данных для оценки результатов экстракции в двух циклах сначала моделировался четырехступенчатый противоточный процесс экстракции со смесью бутилацетата и диизопропилового эфира (1:1) при температуре 40°С. Была достигнута следующая остаточная концентрация фенолов в воде:

- при расходе растворителя 10%: суммарные фенолы 1,53 кг/м³, летучие — 0,067 кг/м³;
- при расходе растворителя 15%: суммарные фенолы 0,89 кг/м³, летучие — 0,081 кг/м³.

Распределение суммарных фенолов в системе вода — смесь бутилацетата и диизопропилового эфира хорошо описывается формулой в «приведенном» виде [1]:

$$C_v = 0,67 \cdot \left(\frac{C_n}{10} \right)^{0,484} \cdot C_s^{0,516}. \quad (1)$$

В то же время распределение монофенолов не коррелируется линейным логарифмическим уравнением Нернста-Шилова. При приближении концентрации монофенолов в водной фазе к значению 0,05 кг/м³, кажущийся коэффициент распределения монофенолов приближается к нулю. Это явление может быть объяснено растворением растворителя в воде, который, взаимодействуя с некоторым количеством фенола, препятствует его переходу в фазу растворителя. Вполне возможно и окисление монофенолов в продукты, практически не извлекаемые данным растворителем.

По характеру кривой межфазового распределения фенолов можно сделать вывод, что глубина очистки данным смешанным растворителем даже при условии незагрязненности растворителя фенолами ограничивается пределом 0,6—0,7 кг/м³.

Учитывая результаты опытов экстракции диизопропиловым эфиром, представленные в сообщении 1 [1], во всех

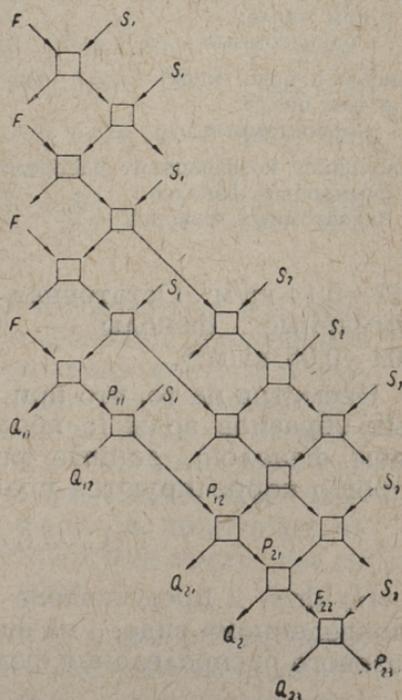
следующих опытах в первом цикле извлечение фенолов проводилось при расходе растворителя 7,5% и числе ступеней 2. По формуле 3 [1] степень извлечения суммарных фенолов после первого цикла должна быть равна

$$\psi = 0,288 + 1,70 \cdot 0,075 = 0,4155.$$

Второй растворитель — смесь бутилацетата и диизопропилового эфира (1 : 1 по объему) брали в количестве 12,5 и 15,0% от воды. Согласно с возможными промышленными условиями число теоретических ступеней контакта во втором цикле составляло 3.

Операционная схема противоточной экстракции последовательно двумя растворителями представлена на фиг. 1, а результаты двух характерных опытов в табл. 1 и 2.

Фиг. 1. Операционная схема противоточной экстракции последовательно двумя растворителями: F — исходная вода, S₁ — диизопропиловый эфир, S₂ — смесь бутилацетата и диизопропилового эфира, P — вода после экстракции, Q — экстракты



В первом цикле получены результаты, удовлетворительно сходящиеся с результатами, полученными в опытах экстракции диизопропиловым эфиром [1]. Степень извлечения суммарных фенолов 43—44%, монофенолов — 77—81%. Содержание монофенолов в воде снижается до концентрации

Распределение фенолов при противоточной экстракции последовательно двумя растворителями при 40°C

| Показатели | Растворитель | | | | |
|--|-------------------------------|---------------|--|---------------|---------------|
| | 7,5% диизо-пропило-вого эфира | | 12,5% смеси бутил-атетата и диизо-пропилового эфи-ра (1 : 1) | | |
| Степень по воде | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Фенолы в экстракте, кг/м ³ воды; в том числе: одноатомные | 2,49 0,595 | 1,16 0,151 | 2,22 0,092 | 1,09 0,020 | 0,55 0,005 |
| Концентрация фенолов в экстракте, кг/м ³ ; в том числе: одноатомные | 33,2 7,92 | 15,5 2,01 | 17,75 0,74 | 8,72 0,16 | 4,40 0,04 |
| Выделено фенолов, %; в том числе: одноатомные | 23,3 60,6 | 43,6 81,2 | 63,3 91,0 | 72,7 93,0 | 82,7 93,7 |
| Фенолы в воде, кг/м ³ ; в том числе: одноатомные | 4,39 0,289 | 3,23 0,138 | 2,10 0,066 | 1,56 0,051 | 1,01 0,046 |
| Кажущийся коэффициент распределения суммарных фенолов одноатомных фенолов | 7,6 27,4 | 4,8 14,5 | 8,5 11,2 | 5,6 3,14 | 4,35 0,87 |

0,12—0,14 кг/м³. Остаточная концентрация в уходящей воде: суммарные фенолы — 0,94—1,01 кг/м³, летучие — 0,04—0,05 кг/м^{3*}.

Несмотря на то, что при экстракции исходили из различных образцов воды (с неодинаковым начальным содержанием фенолов), данные распределения во втором цикле хорошо коррелируются уравнением Нернста-Шилова:

$$C_B = 0,49 \cdot C_3^{0,534}. \quad (2)$$

На фиг. 2 представлена корреляция опытных данных в «приведенном» виде, а на фиг. 3 «приведенная» кривая межфазового распределения фенолов, имеющая формулу:

$$C_B = 0,625 \cdot \left(\frac{C_H}{10} \right)^{0,466} \cdot C_3^{0,534}. \quad (3)$$

* При использовании образца воды с более низким начальным содержанием фенолов (суммарные 7,07 кг/м³, летучие 0,76 кг/м³) остаточная концентрация при расходе растворителя во втором цикле 12,5% составляла: суммарные — 1,06 кг/м³, летучие — 0,048 кг/м³.

Таблица 2

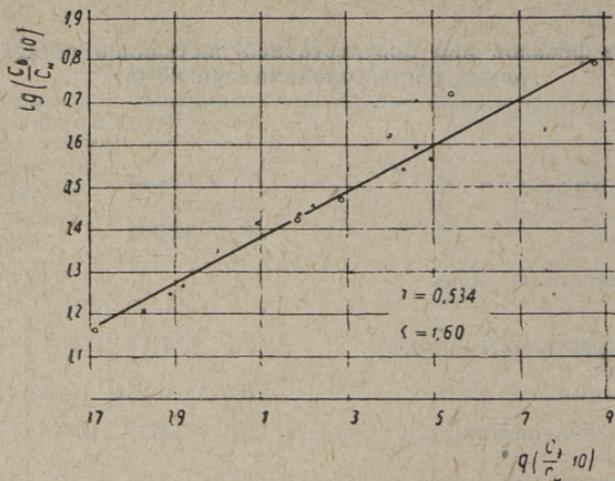
Распределение фенолов при противоточной экстракции последовательно двумя растворителями при 40°C

| Показатели | Растворитель | | | | |
|---|-------------------------------|-------|---|-------|-------|
| | 7,5% диизо-пропило-вого эфира | | 15,0% смеси бутил-ацетата и диизо-пропилового эфира (1 : 1) | | |
| Степень по воде | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Фенолы в экстракте, кг/м ³ воды; | 2,51 | 1,11 | 2,34 | 1,07 | 0,58 |
| в том числе: | | | | | |
| одноатомные | 0,413 | 0,154 | 0,089 | 0,017 | 0,006 |
| Концентрация фенолов в экстракте, кг/м ³ ; | 33,5 | 14,8 | 15,6 | 7,13 | 3,87 |
| в том числе: | | | | | |
| одноатомные | 5,50 | 2,05 | 0,59 | 0,11 | 0,04 |
| Выделено фенолов, %; | 24,1 | 43,3 | 65,3 | 73,8 | 83,8 |
| в том числе: | | | | | |
| одноатомные | 48,3 | 76,9 | 90,3 | 92,4 | 93,5 |
| Фенолы в воде, кг/м ³ ; | 4,385 | 3,275 | 2,005 | 1,515 | 0,935 |
| в том числе: | | | | | |
| одноатомные | 0,278 | 0,124 | 0,052 | 0,041 | 0,035 |
| Кажущийся коэффициент распределения | | | | | |
| суммарных фенолов | 7,6 | 4,5 | 7,8 | 4,7 | 4,15 |
| одноатомных фенолов | 19,8 | 16,5 | 11,3 | 2,68 | 1,14 |

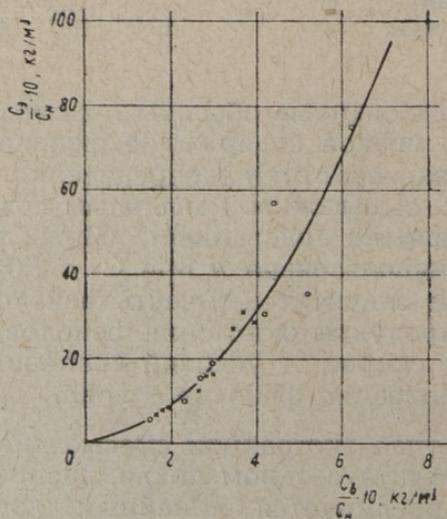
Так как использованные образцы подсмольных вод имели сравнительно низкое содержание фенолов, применение формулы для характеристики распределения фенолов в подсмольных водах с высоким начальным содержанием (C_n) нельзя считать вполне доказанным. «Приведенная» кривая не может быть использована и при $C_b < 1,0$ кг/м³, так как при таком случае значительная часть фенолов в воде представляет собой продукты окисления фенолов, концентрация которых зависит скорее от условий хранения воды, чем от начальной концентрации фенолов в воде.

Как и при случае экстракции смесью диизопропилового эфира и уксусной кислоты в одном цикле, распределение монофенолов не коррелируется линейным логарифмическим уравнением Нернста-Шилова. На фиг. 4 изображена кривая распределения монофенолов в области более низких концентраций в воде. Распределение описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$C_b = 0,052 + 0,0247 C_n. \quad (4)$$

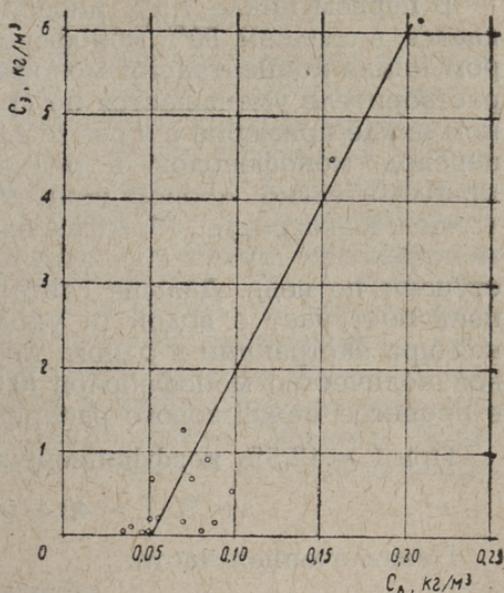


Фиг. 2. Корреляция «приведенных» опытных данных экстракции фенолов из подсмольной воды смесью диизопропилового эфира и бутилацетата (1:1 по объему) при 40° С. Круги — экстракция в одном цикле, кресты — экстракция в двух циклах.



Фиг. 3. «Приведенная» кривая межфазового распределения фенолов в системе подсмольная вода — смесь бутилацетата и диизопропилового эфира (1:1 по объему) при 40° С. Круги — экстракция в одном цикле, кресты — экстракция в двух циклах.

Фиг. 4. Кривая межфазового распределения монофенолов в системе подсмольная вода — смесь бутилацетата и диизопропилового эфира (1:1 по объему) при 40°С



Следовательно, определенная часть ($0,052 \text{ кг/м}^3$) соединений, ведущих себя при анализе как одноатомные фенолы, вовсе не извлекается из воды смесью диизопропилового эфира и бутилацетата. Эти соединения могут быть связаны в виде комплексов с другими составляющими воды или с растворителем, растворенным в воде, но могут представлять собой и продукты окисления монофенолов. В пользу последнего предположения говорит и существенный разброс опытных точек при $C_0 < 0,10 \text{ кг/м}^3$ (различие в степени окисления фенолов).

Кривая распределения в области $0,052 \leq C_0 \leq 0,25$ является прямой. Из этого факта можно сделать вывод, что при низкой остаточной концентрации монофенолов извлекаемая часть их состоит преимущественно из одного компонента. Таким компонентом может быть фенол (гидроксibenзол) как наиболее трудноизвлекаемый представитель монофенолов. Такое предположение подтверждается удовлетворительным совпадением кажущегося коэффициента распределения монофенолов подсмольной воды (тангенс угла наклона прямой на фиг. 4. 40,4 с кажущимся коэффициентом распределения смеси фенола ($K = 33,1$) и небольшого количества крезолов ($K \approx 65$).

Приближенная оценка эффективности экстракции в двух циклах сводится к следующему.

В первом цикле 7,5% диизопропиловым эфиром извлекается, в среднем, 80% монофенолов. Следовательно, во втором цикле концентрация монофенолов в регенерированном растворителе уменьшается по сравнению с процессом в одном цикле примерно в 5 раз (с 4,0 кг/м³ до 0,8 кг/м³), так как переход монофенолов в регенерированный растворитель приблизительно пропорционален их содержанию в воде (точнее в экстракте). Межфазовое распределение этой части монофенолов происходит практически только в последней ступени по воде. Дальше считается, что в последнюю ступень поступает с водой (и уходит в неизвлеченном виде) как при экстракции в одном, так и в двух циклах одинаковое количество монофенолов (0,052 кг/м³), не участвующее в процессе межфазового распределения.

При $L = 12,5\%$ коэффициент экстракции:

$$\varepsilon = K \cdot L = 40,4 \cdot 0,125 = 5,05.$$

Неизвлеченная часть:

$$\varphi = \frac{1}{1 + \varepsilon} = 0,165.$$

Таким образом, в воде остается монофенолов:

- при процессе в одном цикле $0,052 + 4,0 \cdot 0,125 \cdot 0,165 = 0,135$ кг/м³,
- при процессе в двух циклах $0,052 + 0,8 \cdot 0,125 \cdot 0,165 = 0,068$ кг/м³.

При расходе растворителя 12,5% концентрация дифенолов после 4-ой ступени экстракции в одном цикле составляет 1,09 кг/м³ (найденно линейной интерполяцией $\lg \varepsilon$), после 3-ей ступени второго цикла — 0,99 кг/м³.

Следовательно, при осуществлении процесса экстракции в двух циклах (1-ый цикл — 7,5% диизопропилового эфира, $n = 2$; 2-ой цикл — 12,5% смеси диизопропилового эфира и бутилацетата 1 : 1, $n = 3$) остаточная концентрация фенолов в воде уменьшается по сравнению с процессом в одном цикле (12,5% смеси диизопропилового эфира и бутилацетата 1 : 1, $n = 4$):

монофенолы — не менее, чем 0,07 кг/м³,

дифенолы — не менее, чем 0,10 кг/м³.

Действительный эффект может быть несколько выше, чем полученный расчетным путем, так как загрязненный монофенолами растворитель ухудшает, очевидно, не только степень очистки воды от монофенолов, но отрицательно ска-

зывается и на экстракции дифенолов в последней ступени, что в вышеприведенном расчете не учитывалось.

Основным преимуществом процесса экстракции фенолов из сланцевой подсмольной воды двумя полярными растворителями следует считать уменьшение концентрации монофенолов в уходящей воде (по данным настоящей работы примерно в два раза), а также возможность получения из второго цикла дифенолов, практически не содержащих монофенолов и бензпиренов. При введении указанного метода экстракции, однако, увеличивается расход растворителя (за счет первого цикла) и усложняется общая схема получения фенолов. Поэтому процесс экстракции в двух циклах будет выгодным, если предъявляются более строгие требования к воде, спускаемой в природные водоемы, или необходимо получение водорастворимых фенолов, более чистых от монофенолов, чем получаемые по существующей технологии.

Выводы

1. Изучена экстракция фенолов из подсмольной воды последовательно двумя полярными растворителями (с применением двух самостоятельных циклов растворителя).
2. В первом цикле использован диизопропиловый эфир. При расходе 7,5% растворителя и двух теоретических ступенях из подсмольной воды извлекается 40—45% суммарных и примерно 80% монофенолов.
3. Показано, что остаточная концентрация фенолов в воде после экстракции двумя полярными растворителями уменьшается не менее чем на 0,17 кг/м³ по сравнению с процессом в одном цикле. Содержание монофенолов в уходящей воде уменьшается примерно в 2 раза.
4. Целесообразность осуществления процесса экстракции в двух циклах определяется строгостью требований, предъявляемых к воде после дефеноляции и к чистоте полученных водорастворимых фенолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Мэлдер, Х. Я. Тамвелиус. См. наст. сборник, стр. 87.
2. Ю. Х. Марк, Л. И. Мэлдер, Х. Я. Тамвелиус. См. наст. сборник, стр. 111.

A Study of the Successive Extraction of Phenols from the Tar Water of Estonian Bituminous Shale using Two Polar Solvents,

Part II.

Summary

The extraction of phenols from the tar water of Estonian bituminous shale by countercurrent method in two cycles has been studied. In the first cycle diisopropyl ether was used, in the second one — a mixture of diisopropyl ether and butyl acetate.

In accordance with experimental data the content of summary phenols in the tar water after the extraction with two polar solvents will be reduced by 0.17 kg/m^3 and a considerably better removal of monofunctional phenols achieved as compared with the extraction in one cycle.

УДК 66.061.51
628.54

*Ю. Х. Марк, Л. И. Мэлдер,
Х. Я. Тамвелуус*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАГИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СМЕШАННЫХ СПИРТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

(Сообщение 1)

Дефицитность, высокая стоимость и большие химические потери бутилацетата и недостаточно высокие экстрагирующие свойства более стабильных и дешевых растворителей (диизопропилового эфира, бензола и др.), обычно используемых в качестве экстрагента при извлечении фенолов из фенолсодержащих вод предприятий химической переработки твердого топлива, заставляют искать возможности использования новых растворителей, более стабильных и дешевых, чем бутилацетат, но обладающих достаточно хорошей экстрагирующей способностью по отношению к фенолам. Повышение эффективности растворителей является особенно важным при дефеноляции подсмольных вод сланцеперерабатывающих предприятий, так как сланцевые водорастворимые фенолы состоят, в основном, из алкилпроизводных резорцина, плохо извлекаемых из воды распространенными органическими растворителями.

Одним из путей улучшения экстрагирующей способности растворителя является использование смешанных растворителей, обладающих т. н. синергитическим экстракционным эффектом (нелинейной зависимостью экстрагирующей способности от состава). Указанный эффект обнаружен во многих случаях [напр., 1, 2,], при этом также при экстракции фенолов из воды смесью бутилацетата и бутанола [3], ароматических углеводородов и спиртов [4], диизопропилового эфира и изопентанола [5] и др. Об экстрагирующей способности смеси бутилацетата и диизопропилового эфира, используемой также при очистке сланцевых фенольных вод, опубликованы противоречивые данные [5, 6]. По данным работы авторов настоящей статьи [7] по отношению к алкил-

резорцинам, содержащимся в сланцевой подсмольной воде, она не обладает синергитическим эффектом.

Основным классом соединений, вызывающих синергитический экстракционный эффект по отношению к фенолам, являются спирты.

Синергитический экстракционный эффект, проявляющийся в спиртосодержащих смесях, может быть обусловлен двумя причинами:

1) разложением ассоциатов спирта (связанных водородными мостиками) при разбавлении, приводящим в определенном интервале концентрации к повышению в единице объема числа свободных спиртовых гидроксильных групп, способных проявлять свое «средство» к экстрагируемому веществу;

2) донорно-акцепторным взаимодействием между составляющими растворителя, приводящим к активированию свободных электронных пар растворителя, способных образовывать водородную связь с молекулами экстрагируемого вещества.

Очевидно, что наиболее перспективными для использования при извлечении фенолов из подсмольных вод являются смеси спиртов и диизопропилового эфира, как дешевого и стабильного, но недостаточно эффективного растворителя. Выбор спиртов, пригодных для извлечения фенолов, ограничивается бутиловыми, амиловыми и, в крайнем случае, гексиловыми спиртами. Спирты ниже бутиловых имеют слишком высокую растворимость в воде (низкий коэффициент распределения в системе диизопропиловый эфир — вода), а спирты выше гексиловых — настолько высокую температуру кипения, что при регенерации растворителя их трудно отделить от фенолов.

Настоящая работа проведена с целью получения данных для оценки величины синергитического эффекта спиртосодержащих растворителей по отношению к сланцевым водорастворимым дифенолам и пригодности таких смешанных растворителей для извлечения фенолов из воды.

Опыты по изучению равновесного распределения резорцина и кристаллических дифенолов сланцевой подсмольной воды (5-метилрезорцин — 38,1%, 2,5-диметилрезорцин — 22,7%, 5-этилрезорцин — 6,6%, 4,5-диметилрезорцин — 9,1%, 2,4,5-триметилрезорцин — 8,5%, 2-метил-5-этилрезорцин — 4,7%, неидентифицированные дифенолы — 10,3%) в системе спиртосодержащий смешанный растворитель — вода проводились в изотермических условиях ($\pm 1^\circ$) по методике, опи-

санной ранее [7]. Исходная концентрация фенолов в воде во всех опытах составляла 5 кг/м³. При расчете коэффициентов распределения учитывалось уменьшение объема органической фазы, вызванное частичным растворением спирта в воде.

Результаты опытов по изучению распределения резорцина (табл. 1) показывают, что зависимость экстрагирующей способности от состава всех растворителей, содержащих спирты С₄—С₆ в смеси с диизопропиловым эфиром, в большей или меньшей степени отклоняется от линейной. При низких температурах отклонение проявляется более отчетливо. Для растворителей, содержащих спирты С₅—С₆, максимальный коэффициент распределения наблюдается при концентрации спирта в смешанном растворителе 40—70%,

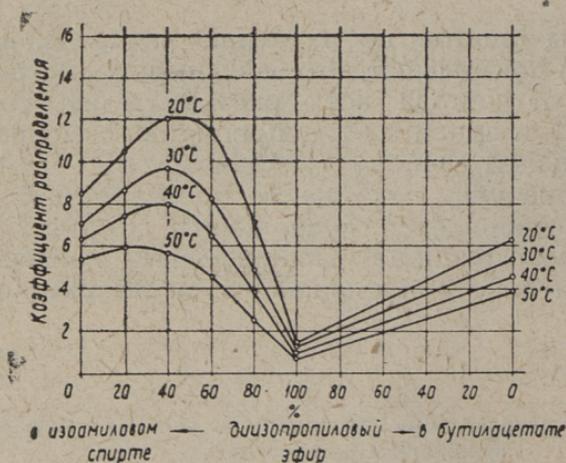
Таблица 1

Коэффициенты распределения резорцина в системе смешанный спирто-содержащий растворитель — вода.

Компонент А растворителя — диизопропиловый эфир

| Компонент Б растворителя | Содержание компонента Б в растворителе, объемн. % | Температура, °С | | | |
|-----------------------------|--|-----------------|------|------|------|
| | | 20 | 30 | 40 | 50 |
| н-Бутанол | 15 | 3,17 | 2,27 | 1,72 | 1,15 |
| | 30 | 5,59 | 4,31 | 3,03 | 2,45 |
| | 100 | 9,05 | 7,95 | 7,11 | 5,80 |
| Изобутанол | 15 | 2,90 | 2,23 | 1,63 | 1,16 |
| | 30 | 4,60 | 3,70 | 2,78 | 2,05 |
| | 100 | — | — | 5,67 | 4,88 |
| трет-Бутанол | 15 | 1,96 | 1,53 | 1,03 | 0,77 |
| н-Пентанол | 15 | 5,62 | 4,16 | 2,92 | 1,97 |
| | 30 | 10,0 | 7,86 | 5,38 | 4,00 |
| | 100 | 10,2 | 8,68 | 7,72 | 6,33 |
| Изопентанол | 15 | 5,50 | 3,90 | 3,00 | 2,00 |
| | 30 | 10,0 | 6,50 | 5,20 | 3,50 |
| | 100 | 8,45 | 7,03 | 6,30 | 5,34 |
| н-Гексанол | 15 | 6,30 | 4,56 | 3,36 | 2,35 |
| | 30 | 9,53 | 7,14 | 5,05 | 3,76 |
| | 100 | 8,54 | 7,45 | 6,15 | 5,04 |

где экстрагирующая способность по отношению к резорцину намного превышает экстрагирующую способность любого из составляющих растворителя, а также чистого бутилацетата (фиг. 1).



Фиг. 1. Зависимость коэффициента межфазового распределения резорцина от состава растворителя в системе смешанный растворитель — вода

Нелинейная зависимость экстрагирующей способности спиртосодержащего растворителя от состава сохраняется и в случае экстракции смеси алкилрезорцинов, но отклонение от линейности проявляется менее существенно (табл. 2). Коэффициент межфазового распределения кристаллических дифенолов в системе спиртосодержащий смешанный растворитель — вода превышает тот же показатель для системы бутилацетат — вода (при 20°C — 30,1, при 40°C — 23,3 при 60°C — 16,5) только при более высоких температурах. Это объясняется, по-видимому, неодинаковой избирательностью указанных растворителей по отношению к отдельным дифенолам.

Хотя наибольшей экстрагирующей способностью по отношению к дифенолам сланцевой подсмольной воды обладают смеси, содержащие 40—70% спирта, практическое использование смесей такого состава для экстракции фенолов из подсмольных вод затруднительно вследствие высокой растворимости спирта в воде.

Растворение спирта в водной фазе при экстракции спиртосодержащим смешанным растворителем должно рассматриваться не как насыщение воды спиртом, а как рав-

Распределение кристаллических дифенолов сланцевой подсмольной воды в системе смесь диизопропилового эфира и изопентанола — вода. Соотношение фаз растворителя и воды 1 : 10

| Температура, °С | Состав растворителя, объемн. % | | Равновесная концентрация фенолов, кг/м ³ | | Кажущийся коэффициент распределения |
|-----------------|--------------------------------|----------------------|---|-----------|-------------------------------------|
| | изопентанол | диизопропиловый эфир | фаза растворителя | фаза воды | |
| 20 | 0 | 100 | 20,8 | 2,89 | 7,21 |
| | 50 | 50 | 38,6 | 1,36 | 28,4 |
| | 100 | 0 | 33,6 | 1,82 | 18,5 |
| 40 | 0 | 100 | 17,0 | 3,27 | 5,21 |
| | 10 | 90 | 24,2 | 2,82 | 8,60 |
| | 30 | 70 | 32,2 | 2,01 | 16,0 |
| | 50 | 50 | 35,1 | 1,81 | 19,4 |
| | 100 | 0 | 34,0 | 1,61 | 21,7 |
| 60 | 0 | 100 | 12,1 | 3,78 | 3,21 |
| | 50 | 50 | 32,8 | 1,81 | 18,1 |
| | 100 | 0 | 33,0 | 1,89 | 17,5 |

новесное распределение спирта между фазами воды и диизопропилового эфира. По опытным данным авторов коэффициент межфазового распределения изопентанола в системе диизопропиловый эфир — вода составляет: при 20°С — приблизительно 16, при 50°С — около 20. Следовательно, при использовании растворителя, содержащего до 30% спирта, равновесная концентрация спирта в воде намного ниже концентрации насыщения (для изопентанола при 20°С — 2,82%). Меньшее содержание спирта в воде, в свою очередь, способствует более полному переходу фенолов в фазу растворителя.

По мнению авторов, наиболее перспективным для извлечения фенолов из подсмольных вод следует считать растворитель, содержащий спирта не более 30—35% и не менее 8—10%. Растворитель такого состава обладает уже достаточно высокой экстрагирующей способностью по отношению к фенолам, но растворяется в водяной фазе сравнительно мало.

Учитывая вышеизложенное, в опытах экстракции фенолов из подсмольной воды использовались растворители, представляющие собой смеси диизопропилового эфира

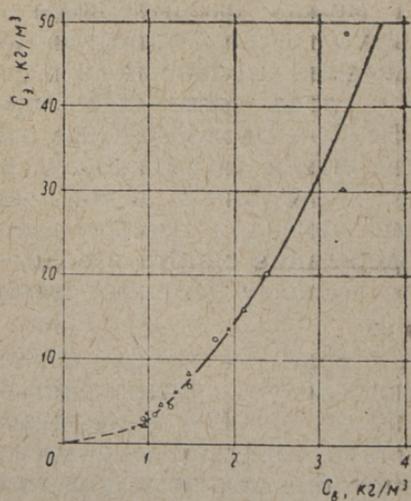
(70—90 объемн. %) и изопентанола (10—30 объемн. %). Последний является основным составляющим сравнительно доступного сивушного масла.

В опытах использовались образцы сланцевой подсмольной воды, отобранные из емкости поступающей воды установки дефеноляции СПК «Кохтла-Ярве» им. В. И. Ленина. Они характеризовались сравнительно низким содержанием фенолов (образец 1 — 6,65 кг/м³ суммарных фенолов и 0,697 кг/м³ летучих фенолов, образец 2 — 7,31 кг/м³ суммарных фенолов и 0,630 кг/м³ летучих фенолов).

За исключением первой ступени, где наблюдается определенное обеднение растворителя спиртом за счет растворения его в воде, результаты перекрестной экстракции фенолов из образца подсмольной воды 1 различным количеством растворителя, содержащего 10% изопентанола, удовлетворительно коррелируются уравнением Нернста-Шилова. Следовательно, распределение фенолов в данной системе характеризуется одной общей кривой распределения. Для данного образца воды при 40°С она имеет вид (фиг. 2):

$$C_B = 0,562 C_3^{0,483}, \quad (1)$$

где C_B и C_3 — концентрация фенолов, соответственно, в воде и растворителе, кг/м³.



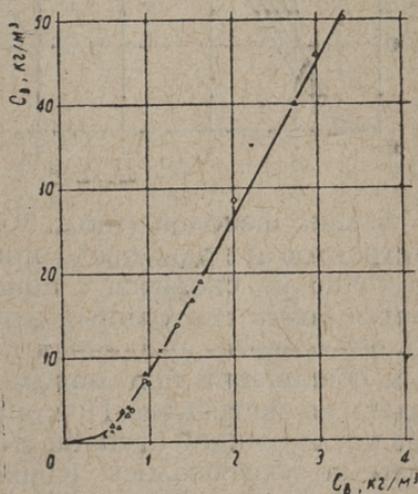
Фиг. 2. Кривая распределения фенолов сланцевой подсмольной воды при экстракции смесью диизопропилового эфира (90%) и изопентанола (10%) по перекрестной схеме при 40°С: круги — 5% растворителя, треугольники — 7,5% растворителя, кресты — 10% растворителя

Результаты экстракции различным количеством растворителя, содержащего 30% изопентанола, хорошо сходятся между собой, но плохо подчиняются корреляции логарифмическим уравнением Нернста-Шилова. При $C_B > 0,7$ кг/м³

кривая распределения представляет собой почти прямую линию с тангенсом угла наклона, равным приблизительно 19 (фиг. 3). Отклонение опытных данных от закона Нернста-Шилова объясняется, очевидно, двумя причинами: 1) растворением спирта в воде, проявляющемся в первых ступенях; 2) избирательностью растворителя по отношению к определенным фенолам (некоторая часть фенолов извлекается очень плохо). Полученная из опытных точек методом наименьших квадратов приближенная кривая имеет форму:

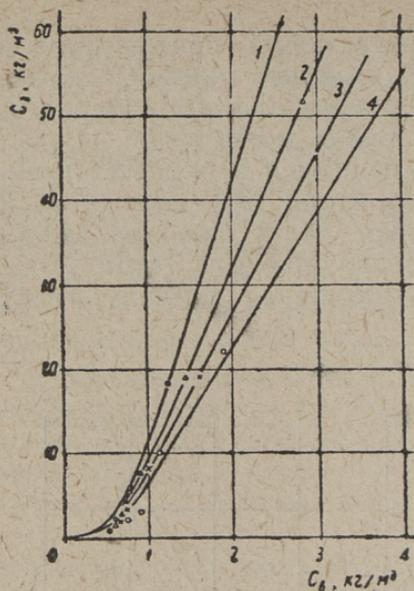
$$C_B = 0,452 C_0^{0,477}. \quad (2)$$

Фиг. 3. Кривая распределения фенолов сланцевой подсмольной воды при экстракции смесью диизопропилового эфира (70%) и изопентанола (30%) по перекрестной схеме при 40° С: круги — 5% растворителя, треугольники — 7,5% растворителя, кресты — 10% растворителя



Отклонение равновесных данных от закона Нернста-Шилова проявляется также при экстракции фенолов из образца воды 2 при любой температуре (фиг. 4). Влияние температуры на экстрагирующую способность смешанного спиртосодержащего растворителя существенно. Следовательно, при использовании спиртосодержащего растворителя охлаждение воды до экстракции имеет еще большее значение, чем при экстракции бутилацетатом или смесью его с диизопропиловым эфиром.

Для получения сравнительных данных о распределении фенолов между смешанными спиртосодержащими растворителями и подсмольной водой в условиях, близких к промышленным, проводились некоторые опыты противоточной экстракции. В лабораторных условиях противоточный процесс моделировался в виде ступенчато-непрерывного процесса с четырьмя теоретическими контактами. В опытах использовался образец воды 2.



Фиг. 4. Кривые распределения фенолов сланцевой подсмольной воды при экстракции смесью диизопропилового эфира (70%) и изопентанола (30%) по перекрестной схеме.

Расход растворителя 7,5%, 1 — 20° С, 2 — 30° С, 3 — 40° С, 4 — 50° С

Баланс фенолов (табл. 3) составлялся по анализам всех экстрактов и воды после последней ступени. Как правило, он точно не сходится с анализом исходной воды (наблюдается почти постоянный недостаток фенолов), что, очевидно, объясняется различной глубиной бромирования фенольных соединений при определении их непосредственно из воды и из экстрактов. При определении состава равновесных фаз после каждой ступени уменьшение объема органической фазы не учитывалось. Кривая распределения, полученная без учета изменения объема фаз, близка к практической кривой экстракции. Поэтому она может использоваться при расчете экстракционного процесса без введения поправки на растворимость спирта.

Равновесные данные о распределении фенолов при противоточной экстракции хорошо сходятся между собой (фиг. 5), но плохо подчиняются корреляции уравнением Нернста-Шилова (кривая распределения в логарифмических координатах сильно искривлена). Они сравнительно мало отличаются также от равновесных данных, полученных при перекрестной экстракции. Приближенные кривые, полученные обработкой опытных данных методом наименьших квадратов, при 40° С имеют вид:

- 1) растворитель содержит 30% изопентанола:

$$C_B = 0,513 C_3^{0,41}; \quad (3)$$

- 2) растворитель содержит 20% изопентанола:

$$C_B = 0,572 C_3^{0,46}. \quad (4)$$

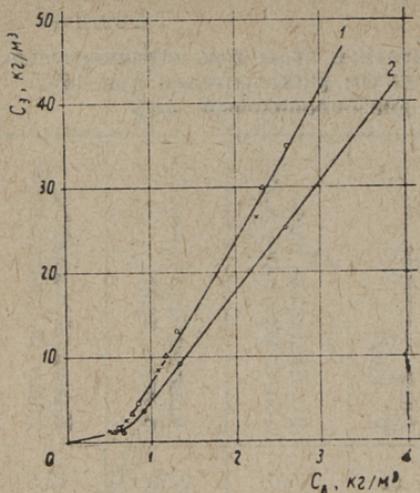
Таблица 3

Распределение фенолов сланцевой подсмольной воды при четырехступенчатой противоточной экстракции смешанным растворителем при 40°C.

Компонент А растворителя — диизопропиловый эфир

| Компонент В растворителя | Содержание компонента В в растворителе, об'емн. % | Расход растворителя, % от воды | Ступень экстракции по воде | Выделено фенолов, % от исходных | Фактический объем фазы экстракта, % от воды | Концентрация фенолов в экстракте, кг/м ³ | Концентрация фенолов в воде, кг/м ³ | Кажущийся коэффициент распределения |
|--------------------------|---|--------------------------------|----------------------------|---------------------------------|---|---|--|-------------------------------------|
| Изопентанол | 30 | 15,0 | 1 | 55,9 | 13,55 | 35,0 | 2,58 | 13,5 |
| | | | 2 | 78,0 | 14,75 | 13,2 | 1,29 | 10,2 |
| | | | 3 | 85,8 | 14,75 | 4,59 | 0,83 | 5,5 |
| | | | 4 | 89,5 | 15,20 | 1,53 | 0,60 | 2,55 |
| | 17,5 | 1 | 60,7 | 16,25 | 30,2 | 2,32 | 13,0 | |
| | | 2 | 80,1 | 17,2 | 10,05 | 1,16 | 8,7 | |
| | | 3 | 87,1 | 17,45 | 3,41 | 0,753 | 4,5 | |
| | | 4 | 90,4 | 17,5 | 1,08 | 0,564 | 1,9 | |
| | 20,0 | 1 | 61,6 | 19,0 | 26,5 | 2,25 | 11,8 | |
| | | 2 | 81,4 | 19,75 | 8,50 | 1,09 | 7,8 | |
| | | 3 | 87,8 | 19,80 | 2,70 | 0,771 | 3,8 | |
| | | 4 | 90,6 | 20,0 | 0,80 | 0,551 | 1,45 | |
| Изопентанол | 20 | 20,0 | 1 | 56,7 | 18,50 | 26,1 | 2,53 | 10,3 |
| | | | 2 | 76,5 | 19,65 | 9,55 | 1,374 | 6,95 |
| | | | 3 | 84,9 | 19,65 | 3,74 | 0,881 | 4,25 |
| | | | 4 | 89,3 | 19,65 | 1,28 | 0,625 | 2,0 |
| Бутилацетат | 50 | 15,0 | 1 | 56,8 | 15,0 | 34,8 | 2,64 | 13,2 |
| | | | 2 | 70,5 | 15,0 | 11,7 | 1,80 | 6,5 |
| | | | 3 | 77,7 | 15,0 | 6,05 | 1,366 | 4,4 |
| | | | 4 | 85,5 | 15,0 | 3,17 | 0,89 | 3,6 |

Результаты противоточной экстракции показывают, что смешанный спиртосодержащий растворитель обладает лучшей экстрагирующей способностью по отношению к фенолам подсмольной воды, чем смесь диизопропилового эфира и бутилацетата (1 : 1 по объему). При расходе растворителя,



Фиг. 5. Кривые распределения фенолов сланцевой подсмольной воды при экстракции смесью диизопропилового эфира и изопентанола по противоточной схеме при 40° С.

Содержание спирта в растворителе:
1 — 30%, 2 — 20%

равном 15% от воды, остаточная концентрация фенолов в воде составляет : при использовании смеси спирта и эфира — 0,60 кг/м³, при использовании смеси бутилацетата и эфира — 0,89 кг/м³.

Увеличение расхода смешанного спиртосодержащего растворителя выше 15%, однако, мало влияет на окончательную степень извлечения фенолов. Очевидно, что дальнейшее увеличение расхода растворителя нецелесообразно, так как неэкстрагированная часть фенольных соединений состоит почти полностью из веществ, вообще трудно извлекаемых из воды (по всей вероятности, резорцин и продукты окисления фенолов).

Растворитель, содержащий 20% изопентанола, по остаточной концентрации фенолов в воде мало уступает растворителю, содержащему 30% спирта. С другой стороны, он обладает определенным преимуществом из-за меньшей растворимости в воде.

Растворимость экстрагента в дефенолированной воде, по мнению авторов, не может быть серьезным препятствием при использовании спиртосодержащих растворителей. В условиях экстракции они умеренно растворяются в воде: при концентрации 30% спирта в экстрагенте в дефенолированной воде найдено 1,45% спирта и 0,33% эфира, а при концентрации 20% — 1,12% спирта и 0,30% эфира. Почти все спирты, использование которых может быть целесообразным, образуют с водой азеотропные смеси, кипящие ниже 96° С и содержащие не менее 45% спирта. Поэтому спирты сравнительно легко отгоняются из обесфеноленной воды водяным паром.

Выводы

1. Определены коэффициенты межфазового распределения резорцина и кристаллических дифенолов сланцевой подсмольной воды в системе смесь диизопропилового эфира и спиртов (C_4 — C_6) — вода. Экстрагирующая способность смешанных спиртосодержащих растворителей по отношению к дифенолам нелинейно зависит от состава растворителя. Максимальное отклонение от линейности проявляется в области концентрации спирта 40—70%.
2. Исследована экстракция фенолов из сланцевой подсмольной воды смешанными растворителями, состоящими из диизопропилового эфира и изопентанола. Определены изотермы экстракции для различных условий. При четырехступенчатой противоточной экстракции растворителем, содержащим 30% изопентанола, при расходе 15% от воды достигается остаточная концентрация фенолов в воде, почти $0,30 \text{ кг/м}^3$ ниже, чем при экстракции таким же количеством смеси бутилацетата и диизопропилового эфира.
3. При концентрации спирта в растворителе не выше 30% он умеренно растворяется в воде. Концентрация спирта в дефенолированной воде, как правило, не превышает 1,5%.

ЛИТЕРАТУРА

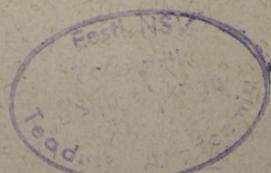
1. F. A. Metzsch. *Angew. Chem.*, **65**, 586 (1953).
2. В. М. Вдовенко, А. С. Кривохатский. *Журн. неорг. химии*, **5**, 494 (1960).
3. А. П. Лапан, М. П. Шаталевич. *Изв. Физико-хим. ин-та при Иркутск. ун-те*, **5**, 7780 (1961).
4. Пат. ГДР 15204 от 19/VIII—1958.
5. Ю. И. Турский, И. В. Филиппов. *Очистка производственных сточных вод*, Изд. «Химия», М., 1967.
6. Б. И. Иванов, Н. П. Дорохова, Е. В. Бородина, Е. А. Косарева. *Труды ВНИИТ*, вып. 12, 266 (1963).
7. Л. И. Мэлдер, Х. Я. Тамвелиус. *Труды Таллинского политехн. ин-та*, сер. А, № 270, 143 (1969).

**A Study of the Extraction of Phenols by Mixed Solvents
Containing Alcohols. Part I.**

Summary

The partition of resorcinol and a mixture of alkyl derivatives of resorcinol (separated from the tar water of Estonian bituminous shale) in system H_2O — mixed solvent at different conditions has been studied. It has been found that in the case of mixed solvents consisting of alcohols (C_4 — C_6) and diisopropyl ether the dependence of the values of the distribution coefficient on the composition of solvent is not linear (synergistic effect).

The extraction of phenols from the tar water of Estonian bituminous shale has been carried out with a mixture of isomyl alcohol and diisopropyl ether. A better removal of phenols has been achieved as compared with the extraction using a mixture of diisopropyl ether and butyl acetate.



СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ XXIV
(Технология органических веществ II)

Таллинский политехнический институт

Редактор Х. Силланд

Технический редактор Я. Мытгус

Сдано в набор 11 XI 1969. Подписано к печати 25 VI 1970. Бумага 60×90/16.
Печ. листов 7.75+0,25. Уч.-изд. листов 6,29. Тираж 400. МВ-05774.
Заказ № 1214.

Типография Управления Делами СМ ЭССР, гор. Таллин.

Цена 63 коп.

NR

63 коп.