

449

TALLINNA
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI
TOIMETISED

449

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

TALLINN

ТРИ
'78

Сборник статей по химии и
химической техноогии XLY11

СВОЙСТВА
И АНАЛИЗ
РАСТВОРОВ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ



УДК 541.123:547.56+66.061.51; 541.122.3:542.61:547.565.2
547.564:545.81; 532.73.3

Сборник статей по химии и химической
технологии XLV11

● СВОЙСТВА
И АНАЛИЗ
РАСТВОРОВ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.123

Л.И.Мэлдер, А.В.Эббер

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ В
 ГЕКСАДЕКАНЕ И ВОДЕ

Расчет процессов разделения смесей органических соединений (дистилляция, экстракция и т.д.) осуществим только при наличии данных о фазовом равновесии в соответствующих системах жидкость-пар и жидкость-жидкость. Это, однако, предполагает знание во всей области концентраций коэффициентов активности компонентов, которые можно рассчитать через предельные (при бесконечном разбавлении) коэффициенты активности (γ^∞), используя различные интегральные формы уравнения Гиббса-Дюгема.

Целью настоящей работы является определение предельных коэффициентов активности алифатических сложных эфиров в гексадекане. Из различных методов определения предельных коэффициентов активности [1,2] особо следует отметить газохроматографический метод [3-5], который отличается большой точностью и является относительно быстрым и удобным. Исходя из этого, данный метод был использован также в настоящей работе.

В газохроматографическом методе экспериментально определяемой величиной является удельный удерживаемый объем V_g , который связан с предельным коэффициентом активности вещества в стационарной фазе следующим соотношением

$$\gamma^\infty = \frac{RT}{M V_g P^0}, \quad (I)$$

где M — молекулярная масса стационарной фазы;
 P^0 — давление пара, растворенного в стационарной фазе вещества при температуре колонки.

В уравнении (I) газовая фаза принята идеальной, так как поправка на неидеальность в случае газа-носителя гелия

является ничтожной.

Удельный удерживаемый объем можно рассчитать по следующему уравнению

$$V_g = \frac{F t_r}{m} \frac{3}{2} \frac{(P/P_0)^2 - 1}{(P/P_0)^3 - 1} \cdot \frac{T_k}{T_{u3}} \cdot \frac{P_0 - P_{\text{вог}}}{P_0}. \quad (2)$$

- Здесь F — объемная скорость газа-носителя, $\text{см}^3/\text{с}$;
 t_r — исправленное время удерживания, с ;
 m — количество неподвижной фазы в колонке, г ;
 P — давление газа-носителя на входе в колонку, мм рт.ст. ;
 P_0 — давление газа-носителя на выходе из колонки, мм рт.ст. ;
 T_k — температура колонки, $^{\circ}\text{К}$;
 T_{u3} — температура измерителя скорости газа-носителя, $^{\circ}\text{К}$;
 $P_{\text{вог}}$ — давление паров воды при T_{u3} , мм рт.ст.

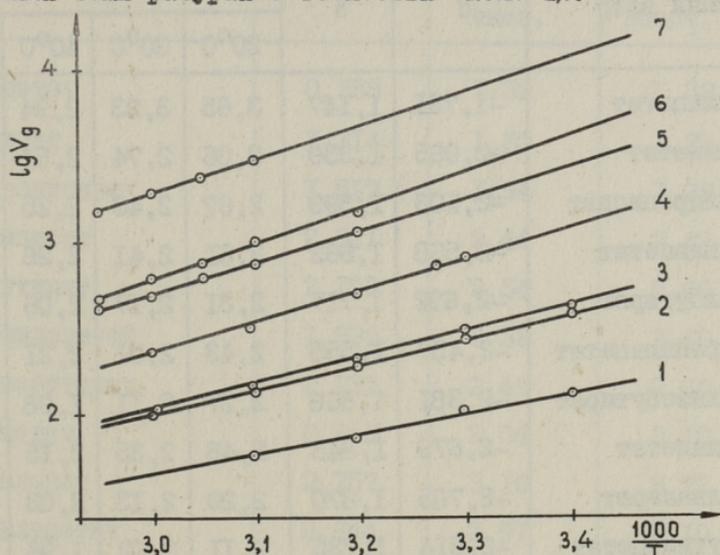
Для определения V_g в экспериментальной части работы необходимо было точно регулировать и измерить ряд параметров уравнения (2). Измерения проводились на хроматографе "Вырухром", который в целях повышения точности был несколько усовершенствован.

Скорость газа-носителя (гелия) на выходе из колонки измеряли мыльно-пленочным ротаметром. Исправленное время удерживания измеряли от пика неадсорбирующегося воздуха до максимума пика сложного эфира. Давление на входе в колонку определяли ртутным манометром. Так как манометр был включен перед испарителем, то учитывали перепад давления в испарителе. Для поддержания температуры с точностью $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ в термостат была вмонтирована обогревающая спираль из медной трубки, через которую прокачивали воду из ультратермостата. Для компенсации потерь стационарной фазы перед испарителем был помещен сатуратор (маленькая колонка с гексадеканом), который находился при температуре рабочей колонки. В испаритель вводили около 1 мкл пробы и детектирование осуществляли катарометром.

Для изготовления колонок с известным количеством стационарной фазы (гексадекана) колонку взвешивали до и после заполнения насадкой с определенным содержанием (около 25%)

гексадекана на носителе Хроматон N-AW-HMDS с зернением 0,315-0,43 мм. Параллельно проведенные опыты в колонке, где насадку приготавливали внутри колонки, дали хорошо совпадающие результаты, что указывает на правильность методики приготовления колонок и отсутствие потерь. Опыты были проведены с тремя колонками, содержащими 1-2 г гексадекана.

Измерив необходимые в уравнении (2) величины, были рассчитаны удельные удерживаемые объемы 13 сложных эфиров при различных температурах с точностью около 1%.



Фиг. 1. Температурная зависимость удельных удерживаемых объемов сложных эфиров в гексадекане.

- 1 — метилацетат, 2 — этилацетат, 3 — метилпропионат,
4 — пропилацетат, 5 — изопропилацетат, 6 — бутилацетат,
7 — амилацетат.

Из фиг. 1 следует, что зависимости $\lg V_g$ от $1/T$ хорошо аппроксимируются уравнением

$$\lg V_g = a + b \frac{10^3}{T} \quad (3)$$

т.е. результаты измерений сходятся между собой.

Используя полученные значения V_g , по уравнению (1) были рассчитаны предельные коэффициенты активности сложных эфиров при температурах 20-50°C (табл. 1). Для расчета температурной зависимости давления насыщенных паров использовали данные из [6,7].

Предельные коэффициенты активности сложных эфиров в воде γ_{aq}^∞ при 20°C (табл. 2) были определены по значе-

ниям γ^∞ и коэффициентам распределения этих веществ при бесконечном разбавлении между гексадеканом и водой $K \equiv \gamma_{aq}^\infty / \gamma^\infty$. Коэффициенты распределения определялись по методике, изложенной ранее в [8].

Т а б л и ц а I

Коэффициенты уравнения (3) и предельные коэффициенты активности сложных эфиров в гексадекане

Сложный эфир	a	b	γ^∞			
			20°C	30°C	40°C	50°C
Метилацетат	-1,791	1,147	3,65	3,23	2,94	2,69
Этилацетат	-2,065	1,359	3,06	2,74	2,51	2,32
Метилпропионат	-2,103	1,399	2,67	2,43	2,25	2,09
Пропилацетат	-2,568	1,662	2,61	2,41	2,26	2,14
Метилбутират	-2,692	1,717	2,31	2,17	2,06	1,97
Изопропилацетат	-2,457	1,555	2,43	2,31	2,21	2,14
Метилизобутират	-2,381	1,568	2,27	2,11	1,98	1,89
Бутилацетат	-2,679	1,843	2,46	2,35	2,15	2,03
Метилвалерат	-2,705	1,870	2,20	2,13	2,03	1,89
Изобутилацетат	-2,514	1,735	2,11	2,02	1,96	1,92
Этилбутират	-2,689	1,834	1,67	1,61	1,57	1,55
Амилацетат	-2,677	1,980	2,29	2,13	2,00	1,89
Метилкапроат	-2,765	2,027	2,07	1,96	1,88	1,83

Полученные значения γ_{aq}^∞ хорошо согласуются с данными, рассчитанными по корреляционному уравнению Пиеротти и др. [9] (табл. 2). Однако корреляционное уравнение не учитывает влияния изомерных радикалов в сложных эфирах на коэффициент активности.

Если известны γ_{aq}^∞ и коэффициенты распределения между органическими растворителями и водой, то легко рассчитать предельные коэффициенты активности сложных эфиров в различных растворителях. В табл. 3 приведены предельные коэффициенты активности, рассчитанные из данных [10,11].

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты распределения между гексадеканом и водой и предельные коэффициенты активности в воде сложных эфиров при 20°C

Сложный эфир	lg K	lg γ_{aq}^{∞}	
		эксп.	рассч. по [9]
Метилацетат	0,758	1,32	1,38
Этилацетат	1,314	1,80	1,89
Метилпропионат	1,517	1,94	1,98
Пропилацетат	2,021	2,44	2,49
Метилбутират	2,173	2,54	2,60
Изопропилацетат	1,995	2,38	2,49
Метилизобутират	2,137	2,49	2,60
Бутилацетат	2,648	3,04	3,10
Метилвалерат	2,757	3,10	3,22
Изобутилацетат	2,644	2,97	3,10
Этилбутират	2,755	2,98	3,10
Амилацетат	3,231	3,59	3,73
Метилкапроат	3,289	3,60	3,85

В ы в о д ы

1. Измерены удельные удерживаемые объемы сложных эфиров в гексадекане при различных температурах.

2. Определены коэффициенты активности сложных эфиров в гексадекане и воде при бесконечном разбавлении.

3. Определены коэффициенты распределения сложных эфиров между гексадеканом и водой.

Т а б л и ц а 3

Предельные коэффициенты активности сложных эфиров в органических растворителях при 20°C

Растворитель	Метил-ацетат	Этил-ацетат	Пропил-ацетат	Бутил-ацетат	Амил-ацетат	Метилпропионат	Метил-валерат	Метил-капроат
I	2	3	4	5	6	7	8	9
Пентан	0,654	0,559	0,647	0,524	0,466	0,611	0,540	0,466
Гексан	0,610	0,562	0,671	0,492	0,482	0,594	0,503	0,427
Гептан	0,672	0,596	0,627	0,463	0,497	0,558	0,466	0,390
Октан	0,551	0,557	0,586	0,431	0,500	0,553	0,464	0,407
Нонан	0,548	0,545	0,554	0,469	0,486	0,560	0,432	0,396
Декан	0,534	0,521	0,554	0,460	0,456	0,538	0,460	0,375
Пентадекан	0,501	0,462	0,484	0,434	0,402	0,483	0,429	0,308
Гексадекан	0,562	0,486	0,419	0,392	0,359	0,462	0,343	0,311
Циклогексан	0,781	0,679	0,559	0,516	0,423	0,634	0,516	0,430
Декалин	0,680	0,585	0,622	0,514	0,450	0,615	0,494	0,439
Четыреххлористый углерод	0,275	0,122	0,118	0,076	-0,002	0,148	0,071	0,008
Перфторгептан	0,970	1,077	1,204	1,37	1,473	1,252	-	-
Перфтороктан	0,974	0,961	1,166	1,338	1,391	1,119	1,403	1,401

Продолжение таблицы 3

I	2	3	4	5	6	7	8	9
Дихлорэтан	-0,227	-0,193	-0,072	-0,084	-0,095	-0,088	-0,04	-0,043
Хлоргексан	0,190	0,082	0,106	0,088	-	0,170	0,137	-
Фтороктан	0,162	0,060	0,168	0,121	-	0,175	0,122	-
Бромоктан	0,311	0,175	0,261	0,177	0,148	-	-	-
Бензол	0,092	0,058	0,023	-0,027	-0,097	0,070	0,018	-0,011
Толуол	0,184	0,071	0,094	0,055	-0,082	0,088	0,072	-0,022
о-Ксилол	0,194	0,089	0,136	0,082	-0,224	-	-	-
м-Ксилол	0,208	0,092	0,136	0,11	0,013	0,217	0,066	-0,004
п-Ксилол	0,204	0,114	0,137	0,069	-0,022	0,176	0,038	-0,001
Этилбензол	0,179	0,081	0,082	0,053	0,004	0,149	0,081	-
Изопропилбензол	0,169	0,086	0,144	0,087	0,004	0,174	0,098	0,000
Псевдокумол	0,252	-	-	-	0,049	0,214	0,147	0,033
н-Бутилбензол	-	-	-	0,100	-	0,117	0,115	0,024
втор-Бутилбензол	0,244	0,122	0,212	0,142	0,064	-	-	-
трет-Бутилбензол	0,207	0,046	0,148	0,127	0,115	0,135	0,098	-0,009
Цимол	0,382	-	-	-	0,036	0,155	0,145	0,042
Перфторбензол	-0,158	-0,08	0,023	0,051	0,066	-	0,086	0,066
Перфтортолуол	-0,199	-0,067	0,068	0,087	0,134	0,157	0,080	0,123
Хлорбензол	0,064	-0,072	0,004	-0,051	-0,127	0,039	-0,026	-
Бромбензол	0,155	-0,048	0,151	0,052	-0,039	-	-	-
Перхлорэтилен	0,337	0,227	0,264	0,238	-	0,155	0,254	-

Л и т е р а т у р а

1. H i l m i, A.K., E l l i s, S.R.M., B a r k e r, P.E. Methods of evaluating activity coefficient parameters. - Brit. Chem. Eng., 1970, 15, No. 10, No. 11, 1321-1323, 1453-1454.
2. L e r o i, J.-C. et al. Accurate measurement of activity coefficients at infinite dilution by inert gas stripping and gas chromatography. - Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 1977, 16, No. 1, 139-144.
3. К в а н т е с А., Р е й н д е р с Г. Определе-ние коэффициентов активности при бесконечном разбавлении посредством газо-жидкостной хроматографии. Газовая хрома-тография. - Сб. докладов на II Международном симпозиуме в Амстердаме и конференции по анализу смесей летучих веществ в Нью-Йорке. М., ИЛ, 1961, с. 120-133.
4. А д л а р д Э., К а н М., У и т х е м Б. Опре-деление и использование удельных объемов удерживания бен-зола и циклогексана в динонилфталате. Газовая хроматогра-фия. - Труды III Международного симпозиума по газовой хро-матографии в Эдинбурге. М., "Мир", 1964, с. 334-361.
5. D e s t y, D.H., S w a n t o n, W.T. Gas-liquid chromatography - some selective stationary phases for hydro- carbon separations. - J. Phys. Chem., 1961, 65, No. 5, 766-774.
6. Справочник химика, т. I, М.-Л., "Химия", 1966.
7. S t u l l, D. R. Vapor pressure of pure organic compounds. - Ind. Eng. Chem., 1947, 39, No. 4, 517-540.
8. Э б б е р А.В. Методика определения коэффициен-тов распределения с применением газохроматографического анализа. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 403, с. 119-123.
9. P i e r o t t i, G.J., D e a l, C.H., D e r r, E.L. Activity coefficients and molecular structure. - Ind. Eng. Chem., 1959, 51, No. 1, 95-102.
10. А а р н а А.Я., М э л д е р Л.И., Э б б е р А.В. Экстракция сложных эфиров предельными органическими

растворителями. Журн. прикл. химии, 1977, 50, № II, с.2604-2605.

II. А ар на А.Я., М э л д е р Л.И., Э б б е р А.В.
Определение предельных коэффициентов активности сложных эфиров в неполярных растворителях. Журн. прикл. химии, 1978, 51, № 6.

L. Mölder, A. Ebber

Activity Coefficients of Esters in Hexadecane
and Water

Summary

Activity coefficients at infinite dilution of 13 aliphatic esters in hexadecane at 20 - 50 °C have been measured using gas-chromatographic method. Partition coefficients of esters between hexadecane and water have been determined and from them activity coefficients in water at 20 °C have been calculated.

УДК 541.123

А. Я. Аарна, Л. И. Малдер, А. В. Эббер

ИЗБЫТОЧНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ
С ГЕКСАДЕКАНОМ ПРИ БЕСКОНЕЧНОМ РАЗБАВЛЕНИИ

Хотя в литературе описан целый ряд корреляционных уравнений, связывающих термодинамические характеристики растворов со свойствами чистых компонентов (например, [1, 2]), основным способом получения информации о термодинамическом поведении растворов все же является эксперимент. Для бесконечно разбавленных растворов наиболее надежные результаты дает применение газо-жидкостной хроматографии [3].

Целью настоящего сообщения является определение термодинамических характеристик растворов сложных эфиров в гексадекане, исходя из результатов хроматографических измерений. Все расчеты базируются на экспериментальном материале, опубликованном авторами ранее в [4].

Из известного уравнения

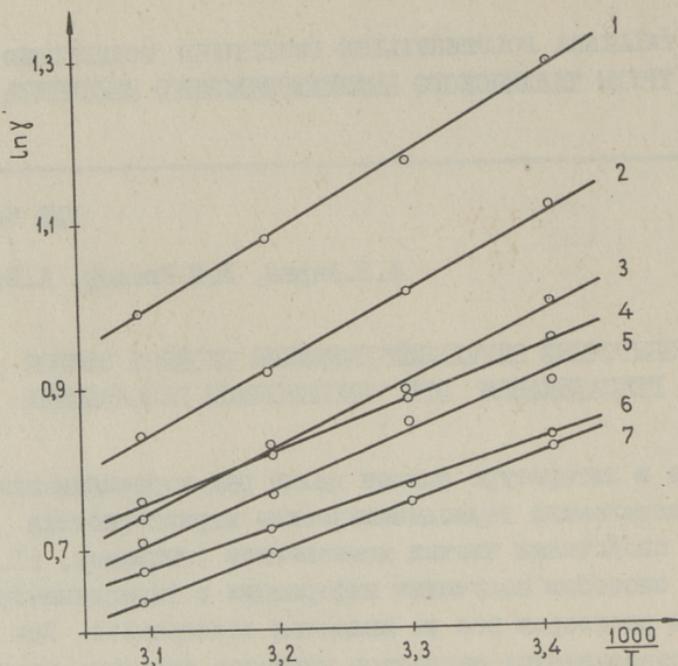
$$\frac{d \ln \gamma^{\infty}}{dT} = - \frac{\Delta \bar{H}^E}{RT^2}, \quad (1)$$

связывающего коэффициент активности растворенного вещества при бесконечном разбавлении (γ^{∞}) с его парциальной избыточной энтальпией ($\Delta \bar{H}^E$) следует, что энтальпию смешения (равную $\Delta \bar{H}^E$) можно определить как производную $\ln \gamma^{\infty}$ по температуре. С другой стороны, графики зависимостей $\ln \gamma^{\infty}$ от $1/T$, построенные по данным [4] (фиг. 1), хорошо поддаются описанию прямыми

$$\ln \gamma^{\infty} = a + b \frac{1000}{T}. \quad (2)$$

Это значит, что в исследованном температурном интервале $\Delta \bar{H}^E$ можно считать постоянной, и

$$\Delta \bar{H}^E = bR.$$



Фиг. 1. Температурная зависимость коэффициентов активности, 1 - метилацетат, 2 - этилацетат, 3 - метилпропионат, 4 - пропилацетат, 5 - бутилацетат, 6 - метилбутират, 7 - амилацетат.

Парциальную избыточную энергию Гиббса ($\Delta \bar{G}^E$) и парциальную избыточную энтропию ($\Delta \bar{S}^E$) можно легко рассчитать по известным соотношениям

$$\Delta \bar{G}^E = RT \ln \gamma$$

и

$$\Delta \bar{G}^E = \Delta \bar{H}^E - T \Delta \bar{S}^E.$$

Коэффициенты уравнения (2), полученные методом наименьших квадратов, и рассчитанные значения избыточных термодинамических функций приводятся в табл. I. Для сравнения там же представлены значения парциальной избыточной энергии Гиббса, рассчитанные на основе модифицированной теории регулярных растворов (см. [5]). Значения дисперсионного (δ_d) и полярного (δ_p) компонентов параметра растворимости и молярные объемы, использованные в расчетах, приводятся в табл. 2. Из этих данных вытекает, что экспериментальные данные $\Delta \bar{G}^E$ удовлетворительно сходятся с расчетными (абсолютная средняя разница 0,09 ккал/моль).

Основным источником ошибок при изложенном способе расчета $\Delta \bar{H}^E$ является использование при определении $\ln \gamma^\infty$ данных о температурной зависимости давления паров, полу-

ченны независимым способом. Поэтому параллельно были проведены расчеты избыточных энтальпий смешения, исходя непосредственно из удельных удерживаемых объемов при 273,15 К (V_g^0), полученных по данным из [4].

Т а б л и ц а I

Избыточные термодинамические функции смешения сложных эфиров с гексадеканом, полученные из температурной зависимости коэффициентов активности

Сложный эфир	-a	b	$\Delta \bar{H}^E$ ккал моль	$\Delta \bar{S}^E$ кал моль·К	$\Delta \bar{G}^E$, ккал моль	
					эксп.	рассч. по [5]
Метилацетат	1,979	9,958	1,90	3,93	0,75	0,66
Этилацетат	1,859	0,871	1,75	3,69	0,61	0,44
Метилпропионат	1,631	0,765	1,52	3,23	0,57	0,60
Пропилацетат	1,181	0,626	1,24	2,35	0,56	0,60
Метилбутират	0,880	0,502	1,00	1,75	0,49	0,56
Изопропилацетат	0,493	0,404	0,80	0,98	0,52	0,49
Метилизобутират	1,170	0,582	1,16	2,32	0,48	0,47
Бутилацетат	1,237	0,629	1,25	2,46	0,52	0,56
Метилвалерат	0,820	0,475	0,94	1,63	0,46	0,57
Изобутилацетат	0,247	0,298	0,59	0,55	0,44	0,56
Этилбутират	0,301	0,257	0,51	0,60	0,30	0,53
Амилацетат	1,240	0,606	1,20	2,46	0,48	0,54
Метилкапроат	0,612	0,391	0,78	1,22	0,43	0,57

Для всех изученных соединений зависимость $\lg V_g^0$ от $1/T$ хорошо аппроксимируется прямыми

$$\lg V_g^0 = a' + b' \frac{1000}{T}, \quad (3)$$

где $V_g^0 = V_g \frac{273,15}{T_K}$;

V_g — удельный удерживаемый объем при температуре колонки T_K .

Обозначив энтальпию испарения растворенного вещества через ΔH^V , можем записать

$$\frac{d \ln V_g^0}{d(1/T)} = \frac{\Delta H^V - \Delta \bar{H}^E}{R}, \quad (4)$$

откуда легко получить

$$\Delta \bar{H}^E = \Delta H^V - 2,303b'R. \quad (5)$$

Т а б л и ц а 2

Свойства сложных эфиров [7, 8, 9]

ΔH^V_k - энтальпия испарения при температуре кипения

V - мольный объем при 20°C

A, B, C - коэффициенты уравнения Антуана $\lg P = A - \frac{B}{T-C}$

Сложный эфир	ΔH^V_k , ккал/моль	δ_d , (ккал/см ³) ^{0,5}	δ_p , (ккал/см ³) ^{0,5}	V , см ³	A	B	C
Метилацетат	7,452	6,80	6,83	79,4	7,2228	1241,38	44,89
Этилацетат	7,705	6,99	5,75	97,8	7,2806	1328,04	48,56
Метилпропионат	7,796	7,07	5,86	96,3	7,2598	1331,17	49,07
Пропилацетат	8,298	7,18	5,17	115,0	7,2790	1412,97	53,25
Метилбутират	8,221	7,24	5,09	113,7	7,2691	1412,64	53,34
Изопропилацетат	7,906	7,07	4,65	117,1	7,0395	1300,28	50,81
Метилизобутират	8,063	7,24	4,75	114,7	7,1746	1350,89	51,49
Бутилацетат	8,756*	7,34	4,60	131,6	7,2346	1490,17	57,84
Метилвалерат	9,370*	7,39	4,67	129,8	7,0704*	1455,0*	58,1
Изобутилацетат	8,766	7,28	4,50	133,3	6,7958	1330,19	56,32
Этилбутират	8,670	7,32	4,48	132,2	6,9275	1372,44	56,89
Амилацетат	9,334*	7,48	4,16	148,7	7,0636	1523,53	62,24
Метилкапроат	9,381*	7,52	4,31	147,2	7,0624	1526,58	62,59

* - рассчитанные значения

Константы уравнения (3) и рассчитанные значения $\Delta \bar{H}^E$ приведены в табл. 3.

При данном методе расчета исключены ошибки, связанные с использованием литературных данных о температурной зави-

симости давления насыщенных паров, но введен новый источник ошибок, связанный с неточностями в значениях энтальпий испарения сложных эфиров^x (табл. 2).

Т а б л и ц а 3

Константы уравнения (3) и энтальпии смешения сложных эфиров с гексадеканом, рассчитанные из температурной зависимости удельных удерживаемых объемов

Сложный эфир	- a'	b'	$\Delta \bar{H}^E$, ккал моль
Метилацетат	2,274	1,279	1,95
Этилацетат	2,556	1,494	1,54
Метилпропионат	2,594	1,534	1,48
Пропилацетат	3,067	1,799	1,16
Метилбутират	3,187	1,853	0,81
Изопропилацетат	2,956	1,693	1,01
Метилизобутират	2,880	1,706	1,16
Бутилацетат	3,189	1,984	0,93
Метилвалерат	3,215	2,011	1,63
Изобутилацетат	3,058	1,890	1,27
Этилбутират	3,199	1,975	0,85
Амилацетат	3,194	2,123	1,26
Метилкапроат	3,285	2,172	1,06

Кроме того, в исследуемом интервале температур ΔH^V считается величиной постоянной. Следует также отметить, что $\Delta \bar{H}^E$ рассчитывается как разность двух больших величин. Поэтому даже небольшие неточности в определении последних сильно сказываются на $\Delta \bar{H}^E$.

^x При отсутствии экспериментальных ΔH^V , они рассчитывались из уравнения Риделя-Планка-Миллера [6] и приведены к температуре опыта по корреляции Ватсона.

Сопоставление значений $\Delta \bar{H}^E$, полученных обоими методами (табл. I и 3), показывает удовлетворительное согласие. Как правило, расхождения не превышают (за исключением метилвалерата и изобутилацетата) 0,16 ккал-моль. Это значит, что при наличии достоверных данных о давлении насыщенных паров или энтальпиях испарения, для расчета термодинамических характеристик раствора в равной степени могут быть использованы оба метода.

В ы в о д ы

1. На основании данных газохроматографических измерений рассчитаны термодинамические характеристики ($\Delta \bar{H}^E$, $\Delta \bar{S}^E$ и $\Delta \bar{G}^E$) для растворов 13 сложных эфиров в гексадекане.

2. Найдено, что значения $\Delta \bar{H}^E$, полученные из температурной зависимости предельных коэффициентов активности и удельных удерживаемых объемов (V_g^0) растворенных веществ находятся в удовлетворительном согласии.

Л и т е р а т у р а

1. Pierotti, G.J., Deal, C.H., Derr, E.L., Porter, P.E. Solvent effects in gas-liquid partition chromatography. - J.Amer. Chem. Soc., 1956, 78, No 13, 2989-2998.

2. Weimer, R.F., Prausnitz, J.M. Screen extraction solvents this way. - Hydrocarbon Process., 1965, 44, No. 9, 237-242.

3. Король А.Н. Определение термодинамических функций растворов при помощи газо-жидкостной хроматографии. Успехи химии, 1972, 41, № 2 с. 321-345.

4. Мэлдер Л.И., Эббер А.В. Коэффициенты активности сложных эфиров в гексадекане и воде. См. наст. сб., с. 3.

5. Арна А.Я., Мэлдер Л.И., Эббер А.В. Определение предельных коэффициентов активности сложных эфиров в неполярных растворителях. Журн. прикл. химии, 1978, 51, № 6.

6. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л., "Химия", 1971.

7. Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, II Band. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg.

8. Справочник химика, т. I, М.-Л., "Химия", 1966.

9. Handbook of Chemistry and Physics. 57-th edition, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1976-1977.

A. Aarna, L. Mölder, A. Ebber

Excess Enthalpies of Mixing Esters with
Hexadecane at Infinite Dilution

Summary

Excess enthalpies, entropies and Gibbs free energies of mixing esters with hexadecane have been measured using gas-liquid chromatography.

УДК 532.73-3:547.565.2

Я.В.Аро, Х.Я.Тамвеллуе

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ
В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ С ПРИМЕНЕНИЕМ
МЕТОДА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Справочные данные о растворимости двухатомных фенолов в органических растворителях представляют несомненный интерес не только с точки зрения оценки поведения растворов этих соединений в технологических процессах (например, при кристаллизации), но и для определения их термодинамических функций растворения и смешения.

Данные о растворимости двухатомных фенолов резорцинового ряда в литературе практически отсутствуют, имеются лишь данные о растворимости резорцина в некоторых растворителях [1,2].

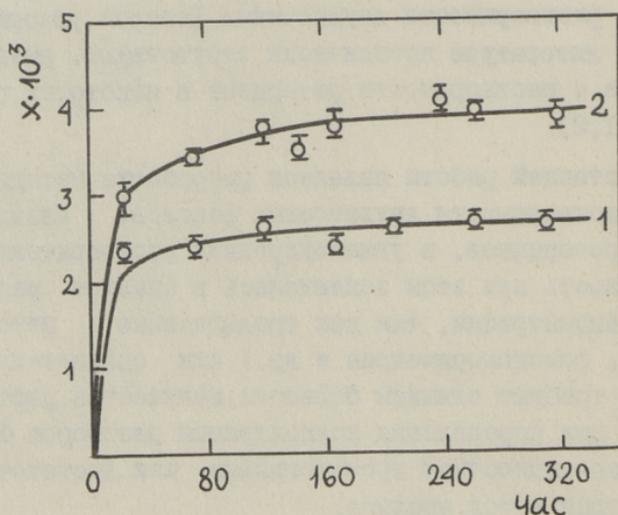
Целью настоящей работы являлась разработка методики определения растворимости двухатомных фенолов, главным образом алкилрезорцинов, в углеводородных растворителях. Основная трудность при этом заключалась в анализе растворов малой концентрации, так как традиционные методы (бромирование, фотокolorиметрия и др.) или сравнительно неточные, или требуют слишком большого количества раствора. Поэтому для определения концентрации растворов была выбрана газо-жидкостная хроматография как достаточно простой и быстрый метод анализа.

В литературе нет данных о применении газохроматографического метода определения растворимости двухатомных фенолов в органических растворителях, хотя описаны результаты работ, где данный метод анализа использован при изучении распределения сложных эфиров и кетонов [3], а также веществ фенольного типа [4], но в [3] анализируются

вали водную фазу, а в [4] – фазу растворителей с достаточно высокой концентрацией (до 3 масс.%).

Экспериментальная часть

Растворимость определяли в пробирках объемом 15 мл. Количество растворителя в них было 10–12 мл, твердого вещества 0,5–1 г, в зависимости от температуры. Пробирки закрывали тефлоновыми пробками, имеющими отверстия для отбора проб и ввода газа. Пробирки помещались в ультратермостат, где заданную температуру поддерживали с точностью $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Во избежание перенасыщения и для ускорения достижения равновесия содержимое пробирок перемешивали путем периодического пропускания через раствор слабого тока инертного газа. Через трое–четверо суток определяли концентрацию растворов. При каждой температуре за период 12–16 суток было проведено 6–8 анализов. Таким образом, общая длительность опыта составляла 15–20 дней. За это время было достигнуто полное равновесие твердое вещество – раствор (фиг.1).



Фиг. 1. Динамика растворения резорцина в бензоле
(x – мольная доля).
1 – 25°C , 2 – 35°C .

Анализ растворов проводился на хроматографе "Хром-3" с пламенно-ионизационным детектором. Применялась колонка из нержавеющей стали длиной 1,6 м и диаметром 3 мм, напол-

ненная насадкой из инертна AW-HMDS (0,125-0,16 мм), пропитанного 10% смеси апиезона L (75%) и лукооила DF (25%). Температура колонки 180°C, испарителя - 300°C. Газ-носитель - гелий, скорость - 20-25 мл/мин.

В ходе работы выяснилось, что ввод пробы микрошприцем через мембрану испарителя при анализе растворов низкой концентрации неприменим, так как при объеме пробы необходимом для анализа количества растворенного вещества, колонка перегружена растворителем, вследствие чего наблюдается взаимное перекрывание пиков растворителя и растворенного вещества. Поэтому стало необходимым предварительное концентрирование анализируемых проб. Поскольку концентрирование химическими, термохимическими и сорбционными методами по [5] оказалось непригодным, то был применен способ предварительного концентрирования раствора путем частичного испарения растворителя в специальном дозаторе. Дозатор напоминает маленькую ложечку, изготовленную из стальной проволоки диаметром ~1 мм и длиной 35 мм с расплюснутым концом (длина расплюснутой части 15 мм), слегка вогнутой формы. На эту часть дозатора микрошприцем, поддерживаемым при температуре опыта, наносили пробы исследуемого раствора (0,6-5 мкл). Испарение растворителя происходило за 1-3 мин, в зависимости от характера растворителя и формы дозатора. Для ввода проб в хроматограф "Хром-3" применялось специальное дозирующее устройство этого прибора, которое крепится к испарителю. В одно из плеч съемной двухплечевой вилки этого дозирующего устройства ввинчивался дозатор с концентрированной пробой раствора.

Для получения количественных результатов использовали метод абсолютной калибровки. Для изготовления стандартного раствора навеску твердого вещества растворяли в небольшом количестве этанола и затем разбавляли бензолом до заданного объема. Стандартный раствор изготавливали заново для каждой серии анализов. Калибровку проводили при исследовании неравных количеств одной и той же стандартной смеси. В каждой серии 7-8 разных объемов калибровочного раствора анализировали параллельно с различными дозаторами.

Оценка консистентности результатов

Разработанную методику газохроматографического определения концентрации растворов проверяли на примере изучения растворимости резорцина в ароматических углеводородах при температуре 20–40°C. В опытах был использован медицинский резорцин, растворители очищались по методике, описанной в [6]. Чистку реагентов проверяли хроматографически.

Результаты определения растворимости резорцина в некоторых растворителях приведены в таблице I.

Т а б л и ц а I

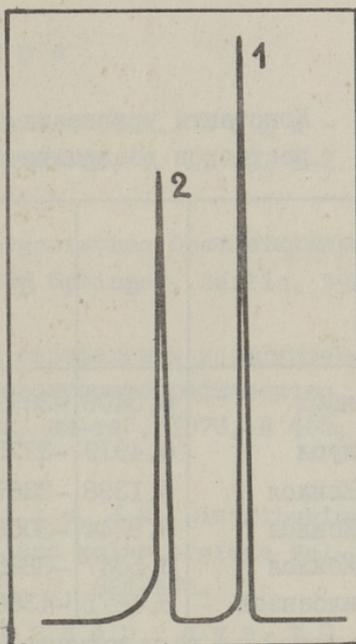
Растворимость резорцина в ароматических углеводородах (мольные доли · 10³)

Растворитель	Температура, °С				
	20	25	30	35	40
Бензол ^X	1,782	2,476	2,770	3,730	3,968
Толуол	1,640	2,151	2,581	3,282	3,709
о-Ксилол	1,687	2,246	2,526	3,172	3,548
м-Ксилол	1,562	1,976	2,256	2,786	2,979
п-Ксилол	1,427	1,832	2,198	2,709	3,327
Этилбензол	1,629	2,005	2,497	3,384	-

^X По [1] при 20°C – 1,50 (1,70), 30°C – 4,00 (2,99), 40°C – 6,00 (5,10); по [2] при 24°C – 1,56. В скобках указаны значения, полученные из зависимости $\ln x = a + b \cdot \frac{1}{T}$, рассчитанной по экспериментальным данным [1] в интервале 20–90°C.

О точности определений растворимости можно судить по следующим данным. Коэффициент корреляции r калибровочных прямых, как правило, превышал 0,985. Расхождения в растворимости по площади пиков (типичный вид хроматограммы изображен на фиг. 2), рассчитанных по ширине пика на высоте 0,5 h и на высотах 0,15 h и 0,85 h были меньше 2%.

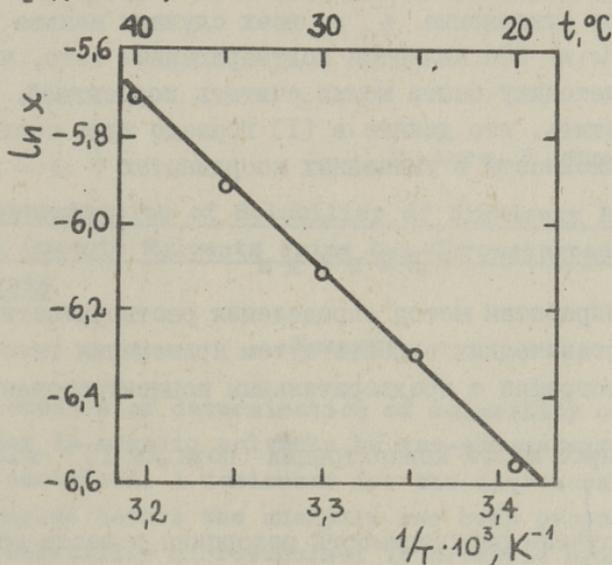
Примерно столько же составляла разница в параллельных опытах, в которых использовали различные дозаторы. Средняя величина стандартного отклонения всех значений растворимости (каждое из них, в свою очередь, получено на основе 12-16 отдельных определений, итого 420 измерений) в табл. I равняется 7,2%, но с повышением температуры имеет тенденцию к увеличению (3,4% при 20°C, 11,3% при 40°C). По всей вероятности, это объясняется некоторым (но неодинаковым) испарением растворителя во время взвешивания проб.



Фиг. 2. Хроматограмма раствора резорцина в м-ксилоле.

1 - м-ксилол, 2 - резорцин.

С точки зрения оценки consistency полученных результатов важное значение имеет не столько воспроизводимость отдельного определения, сколько общая согласованность раство-



Фиг. 3. Растворимость резорцина в п-ксилоле. (x - мольная доля).

Константы уравнения $\ln x = a + b \cdot \frac{1}{T}$ для насыщенных растворов резорцина в ароматических углеводородах

Растворитель	a	b	Стандартное отклонение s	Стандартные ошибки		Коэффициент корреляции r
				s _a	s _b	
Бензол	6,3406	-3699	0,0571	0,0329	427,7	0,9805
Толуол	6,4919	-3775	0,0293	0,0169	219,6	0,9950
o-Ксилол	5,1398	-3367	0,0367	0,0212	274,5	0,9902
m-Ксилол	3,8244	-3006	0,0348	0,0201	260,8	0,9889
n-Ксилол	6,5047	-3825	0,0112	0,0065	84,2	0,9993
Этилбензол	8,4171	-4356	0,0284	0,0201	325,1	0,9945

римостей во всем интервале температур. Об этом можно судить по графику функции $\ln x = f(\frac{1}{T})$, где x - мольная доля резорцина в насыщенном растворе. Пример графика представлен на фиг. 3, а константы уравнения $\ln x = a + b \cdot \frac{1}{T}$ - в таблице 2. Из них явствует, что в интервале температур 20-40°C хорошо соблюдается линейная зависимость $\ln x$ от $\frac{1}{T}$. Стандартное отклонение s во всех случаях меньше 1% от значения $\ln x$. Это является подтверждением того, что использованную методику опыта можно считать корректной. Следует также отметить, что данные в [1] гораздо хуже соответствуют условию линейности в указанных координатах ($s = 3,2\%$ от $\ln x$).

В ы в о д ы

1. Разработан метод определения растворимости труднолетучих органических веществ путем применения газо-жидкостной хроматографии с предварительным концентрированием анализируемых проб малой концентрации (порядка 10^{-3} мольных долей).

2. Изучена растворимость резорцина в шести ароматических углеводородах при пяти различных температурах от 20 до 40°C.

Л и т е р а т у р а

1. К о г а н В.Б., Ф р и д м а н В.М., К а ф а - р о в В.В. Справочник по растворимости, т. I, кн. I-2. М.-Л., изд-во АН СССР, 1962, 1960 с.
2. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Vierte Auflage, Band VI, Verlag von Julius Springer, Berlin, 1920, 797 S.
3. Э б б е р А.В. Методика определения коэффициентов распределения с применением газохроматографического анализа. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. II9-I23.
4. W o n, K.W., P r a u s n i t z, J.M. Distribution of phenolic solutes between water and polar organic solvents. - J. Chem. Thermodyn., 1975, 7, 661-670.
5. Г о л ь б е р т К.А., В и г д е р г а у з М.С. Курс газовой хроматографии. М., "Химия", 1974, 375 с.
6. В а й с б е р г е р А., П р о с к а у е р Э., Р и д д и к Дж., Т у п с Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М., ИИЛ, 1958, 519 с.

J. Arro, H. Tamvelius

Determination of Solubility of Dihydroxy Benzenes in Organic Solvents Using Gas-Chromatographic Analysis

Summary

A procedure of determination of solubility of dihydroxy benzenes in organic solvents by gas-chromatographic analysis is described. A dosimeter for the concentrating of dilute samples before the analysis has been proposed.

The solubility of resorcinol in aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, xylenes and ethyl benzene) at 20-40 °C has been measured by this method.

УДК 532.73-3:547.565.2

Х.Я.Тамвелиус, Я.В.Арро, Л.И.Мэлдер

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ И ПРЕДЕЛЬНЫЕ
 КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ РЕЗОРЦИНА В
 АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

В настоящей работе приводятся энтальпии растворения и предельные коэффициенты активности резорцина в ароматических углеводородах, рассчитанные на основании экспериментальных данных, опубликованных авторами в [1].

Температурная зависимость растворимости (табл. 2 в [1]) позволяет судить о характере растворимости резорцина в ароматических углеводородах. Как вытекает из уравнения Шредера

$$\ln x = \frac{\Delta H_{пл}(T - T_{пл})}{RTT_{пл}}$$

(ΔH - молярная теплота плавления, $T_{пл}$ - температура плавления растворенного вещества), раствор является идеальным 1) если угловой коэффициент прямой $\ln x = a + b \cdot \frac{1}{T}$ постоянен, независимо от растворителя; 2) при $T = T_{пл}$ $\ln x = 0$.

Легко убедиться, что во всех изученных растворителях растворы резорцина являются неидеальными. Таким образом, из угловых коэффициентов b (табл. 2 в [1]) можно рассчитать энтальпию растворения ($\Delta H_{расм}$) в использованных растворителях. $\Delta H_{расм}$ в данном случае является суммой энтальпий плавления ($\Delta H_{пл}$) и смещения ($\Delta H_{см}$) жидкого переохлажденного резорцина с растворителями. Нетрудно убедиться, что в идеальном растворе $\Delta H_{см} = 0$ и $\Delta H_{расм} = \Delta H_{пл}$.

Энтальпии и энтропии растворения резорцина в ароматических углеводородах приводятся в табл. I.

Коэффициенты активности резорцина (γ_2) рассчитывали по уравнению, заимствованному из [2]:

$$\ln a_2 = \ln(\gamma_2 x_2) = \frac{\Delta H_{пл}}{RT_{пл}} \left[\frac{T - T_{пл}}{T} \right] + \frac{\Delta H_{пер}}{RT_{пер}} \left[\frac{T - T_{пер}}{T} \right] - \frac{\Delta C_{p(пл)}}{R} \left[\frac{T - T_{пл}}{T} + \ln \frac{T_{пл}}{T} \right], \quad (I)$$

где a - активность;

x - мольная доля;

H - энтальпия;

C_p - теплоемкость при постоянном давлении;

$2, пл$ и $пер$ - индексы, обозначающие соответственно растворенное вещество, плавление и переход из одной кристаллизационной модификации в другую.

Т а б л и ц а I

Энтальпии ($\Delta H_{растм}$) и энтропии ($\Delta S_{растм}$) растворения резорцина в ароматических углеводородах

Растворитель	$\Delta H_{растм}$, ккал/моль	$\Delta S_{растм}$, кал/моль·К
Бензол	7,35 \pm 0,85	12,60 \pm 0,06
Толуол	7,50 \pm 0,44	12,90 \pm 0,03
о-Ксилол	6,69 \pm 0,54	10,21 \pm 0,04
м-Ксилол	5,97 \pm 0,52	7,60 \pm 0,04
п-Ксилол	7,60 \pm 0,17	12,92 \pm 0,01
Этилбензол	8,65 \pm 0,65	16,71 \pm 0,04

В качестве стандартного состояния при этом выбрана гипотетическая переохлажденная жидкость при температуре и давлении равновесной системы твердое вещество - раствор.

Из значительно различающихся опубликованных значений $\Delta H_{пл}$ [2-6] для расчетов приняли 5090 кал/моль как наиболее достоверную. Далее использовали в расчетах: $\Delta H_{пер} = 220$ кал/моль, $\Delta C_{p(пл)} = 9,9$ кал/моль·К, $T_{пер} = 345,5$ К (все константы взяты из [2]). Следует отметить, что надежность полученных γ_2 во многом зависит от точности значения энтальпии плавления $\Delta H_{пл}$: в нашем случае второе и третье слагаемые в правой стороне уравнения (I) составляли соответственно только 2-3% и 7-9% от первого.

Коэффициенты активности при бесконечном разбавлении (предельные коэффициенты активности) (γ_2^∞) нашли экстраполяцией по уравнению Маргулеса

$$\ln \gamma_2^\infty = \frac{\ln \gamma_2}{(1-x_2)^2}, \quad (2)$$

использование которого оправдано при $x_2 \approx 10^{-3}$ [2]. Коэффициенты активности резорцина в ароматических углеводородах при бесконечном разбавлении приводятся в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

$\ln \gamma^\infty$ резорцина в ароматических углеводородах

Растворитель	Температура, °С				
	20	25	30	35	40
Бензол	4,430	4,233	4,250	4,081	4,142
Толуол	4,512	4,372	4,319	4,206	4,208
о-Ксилол	4,484	4,329	4,340	4,240	4,251
м-Ксилол	4,560	4,456	4,451	4,367	4,422
п-Ксилол	4,649	4,530	4,477	4,394	4,314
Этилбензол	4,518	4,441	4,351	4,176	-

Их сравнение с коэффициентами активности, полученными из данных о распределении резорцина между двумя жидкими фазами при 20°C [7-9] показывает удовлетворительное согласие. Среднее расхождение 12 значений $\ln \gamma^\infty$ для резорцина в изученных ароматических углеводородах составляет 0,32. При этом $\ln \gamma^\infty$, полученные из данных о растворимости, как правило, несколько превышают соответствующие величины, рассчитанные из данных о межфазовом распределении. Это расхождение может быть обусловлено многими факторами как при экстракции (процессы гидратизации и взаимного растворения фаз), так и при определении растворимости (неточности, связанные с константами в уравнении (1)). Поэтому вопрос о расчете γ^∞ из данных о растворимости следует проверить на более широком наборе растворенных веществ.

В ы в о д

Расчитаны энтальпии растворения и предельные коэффициенты активности резорцина в некоторых ароматических углеводородах, показано их согласие с имеющимися данными.

Л и т е р а т у р а

1. А р р о Я.В., Там велиус Х.Я. Определе-
ние растворимости двухатомных фенолов в органических ра-
створителях с применением метода газохроматографического
анализа. См. наст. сб., с. 21.

2. Т з о н о р о у л о с, С., П р а у с н и т з, J.M.
Activity coefficients of aromatic solutes in dilute aqueous
solutions. - Ind. Eng. Chem. Fundam., 1971, 10, No. 4,
593-600.

3. L a n d o l t-B ö r n s t e i n. Zahlenwerte und
Funktionen. Band II, Teil 4, Springer-Verlag, Berlin - Göt-
tingen- Heidelberg, 1961, 863 S.

4. M o r t i m e r, F.S. Melting point, latent heat of
fusion and solubility. - J. Amer. Chem. Soc., 1922, 44,
1416-1429.

5. P r o k o p i u, S. Ratio of molecular heat of
fusion to melting point for chemical compounds. Compt.
rend., 1947, 224, 264-266.

6. M o r t i m e r, F.S. Solubility relations in mix-
tures containing polar components. - J. Amer. Chem. Soc.,
1923, 45, 633-641.

7. А р р о Я.В., М э л д е р Л.И. Определение ко-
эффициентов активности двухатомных фенолов в воде по дан-
ным распределения между двумя жидкими фазами. Ж. физ. хи-
мии, 1975, XLIX, № 4, с. 1077-1079.

8. К о р е н м а н Я.И. Экстракция фенолов. Горь-
кий, Волго-Вятское книжн. изд-во, 1973, 216 с.

9. К о р е н м а н Я.И., О р д ы н с к а я Л.В.
Некоторые закономерности экстракции многоатомных фенолов
из водных растворов. - "Тр. по химии и хим. технол."
(Горький), 1975, вып. 2(41), с. 86-87.

Enthalpies of Solution and Infinite Dilution
Activity Coefficients of Resorcinol in Aromatic
Hydrocarbons

Summary

Enthalpies of solution and infinite dilution activity coefficients of resorcinol in aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, xylenes and ethyl benzene) have been calculated. These activity coefficients agree well with those obtained from the liquid-liquid equilibrium data.

УДК 541.123.4:547:565.2

Я.В.Аро, Л.И.Мэлдер, Х.Р.Льхмус

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ 5-ЭТИЛ-
 И 4,5-ДИМЕТИЛРЕЗОРЦИНА ПО ДАННЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
 МЕЖДУ ДВУМЯ ЖИДКИМИ ФАЗАМИ

Ранее авторами настоящего сообщения был предложен метод определения коэффициентов активности полярных соединений в воде по данным распределения между двумя жидкими фазами [1]. В [2] показана его применимость для двухатомных фенолов. Метод основан на модифицированной теории регулярных растворов [3,4], согласно которой общую энергию взаимодействия молекул в чистой жидкости можно рассматривать как сумму из энергий дисперсионного и полярного взаимодействия и энергии Н-связи, а индукционное взаимодействие учитывается с помощью эмпирического параметра. В настоящей работе этот подход используется для описания межфазового распределения 5-этилрезорцина (5-ЭР) и 4,5-диметилрезорцина (4,5-ДМР).

Общие зависимости. Согласно [3,4] для коэффициента активности самоассоциирующего соединения А в неполярном растворителе S при бесконечном разбавлении можно получить

$$\ln \gamma_{A(s)} = \ln(V_A/V_S) + (1 - V_A/V_S) + V_A [(\delta_{dA} - \delta_{dS})^2 + \psi \delta_{pA}^2 + \delta_{hA}^2] / RT, \quad (I)$$

где V — мольный объем,

ψ — коэффициент, учитывающий поляризуемость растворителя;

δ_p , δ_d и δ_h — компоненты параметра растворимости, отражающие соответственно вклады диполь-дипольного взаимодействия, дисперсионных сил и Н-связи.

Учитывая, что согласно [1], для фенолов δ_h^2 пропорционален δ_p^2 , вводим обозначения

$$\delta_{hA}^2 / \delta_{pA}^2 = C, \quad (\psi + C) / (1 + C) = \psi' \quad \text{и} \quad \delta_{pA}^2 + \delta_{hA}^2 = \tau_A^2.$$

Тогда из уравнения (I) для коэффициента активности в воде ($\gamma_{A(b)}$) получим

$$\ln \gamma_{A(b)} = \ln K_A + \ln(V_A/V_S) + (1 - V_A/V_S) + V_A [(\delta_{dA} - \delta_{dS})^2 + \psi' \tau_A^2] / RT, \quad (2)$$

где K_A — коэффициент распределения соединения А между фазами S и воды при бесконечном разбавлении ($K_A \equiv x_{A(s)} / x_{A(b)} = \gamma_{A(b)} / \gamma_{A(s)}$);

x — мольная доля, индекс b относится к водной фазе.

Экспериментальная часть и обработка результатов

В опытах использовались растворители марки "хч" и "ч" без дополнительной очистки. Концентрат 5-ЭР, содержащий 54% основного компонента и 35% 4,5-ДМР, был выделен из смеси двухатомных фенолов сланцевой подсмольной воды многократной кристаллизацией из дихлорэтана.

Опыты по равновесному распределению проводили следующим образом. В пробирки (емкостью 20–100 мл) отмеряли определенное количество водного раствора концентрата 5-ЭР концентрацией не больше 0,1 моль/л и экстрагента. Соотношение фаз выбрали с таким расчетом, чтобы равновесная концентрация алкилрезорцинов в водной фазе составляла приблизительно половину от начальной. Содержимое пробирок перемешивалось при 20 ± 1°C с помощью специальной установки в течение 3–4 часов.

Анализы начальной и равновесной водной фазы проводили на хроматографе ЛХМ-72 с пламенно-ионизационным детектором. Использовали колонку из нержавеющей стали длиной 1,6 м и диаметром 3 мм, наполненную насадкой из инертна AW-NMDS (0,125–0,16 мм), пропитанного 10% смесью апиезона L (25%) и лукоила DF (75%). Газ-носитель — гелий, давление в испарителе 1–1,5 атм. Температура термостата 200–210°C. Во избежание влияния паров воды на чувствительность детектора,

пробы (емкостью 3-4 мм³) вводили в испаритель через одинаковые промежутки времени (8-10 мин).

Т а б л и ц а I

$\lg K_A$ 5-этилрезорцина и 4,5-диметилрезорцина
(мол. доли/мол. доли) при 20°C

Растворитель	5-ЭР	4,5-ДМР	Растворитель	5-ЭР	4,5-ДМР
Бензол	-0,206	-0,127	н-Гексан	-2,185	-1,935
Толуол	-0,242	-0,172	н-Гептан	-2,135	-1,943
о-Ксилол	-0,161	-0,102	н-Октан	-2,003	-1,840
м-Ксилол	-0,258	-0,118	н-Нонан	-1,890	-1,827
п-Ксилол	-0,284	-0,187	Циклогексан	-2,180	-1,991
Этилбензол	-0,397	-0,304	Четыреххло- ристый уг-		
Изопропил- бензол	-0,395	-0,305	лерод	-1,362	-1,125

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты активности ($\lg \gamma_{A(S)}$) 5-этилрезорцина
и 4,5-диметилрезорцина в органических растворителях
при 20°C

Растворитель	5-ЭР	4,5-ДМР	Растворитель	5-ЭР	4,5-ДМР
Бензол	1,377	1,285	н-Гексан	3,395	3,224
Толуол	1,407	1,326	н-Гептан	3,345	3,164
о-Ксилол	1,441	1,353	н-Октан	3,346	3,158
м-Ксилол	1,414	1,340	н-Нонан	3,026	2,861
п-Ксилол	1,488	1,412	Циклогексан	3,520	3,279
Этилбензол	1,438	1,359	Четыреххло- ристый		
Изопропил- бензол	1,671	1,578	углерод	2,370	2,211

В этих условиях пики 5-ЭР и 4,5-ДМР были симметричными и достаточно разделены друг от друга. Критерий разделения, рассчитанный по формуле (2.6) в [5] составлял в среднем 0,85. Коэффициенты распределения 5-ЭР и 4,5-ДМР между фазами неполярных растворителей и водой (табл. I) рассчитывали из хроматограмм аналогично методике, изложенной в [6].

На основе экспериментальных данных межфазового распределения 5-ЭР и 4,5-ДМР по разработанному нами в [1] способу определяли для распределяющихся веществ δ_{dA} и τ_A [(кал/см³)^{0,5}]: для 5-ЭР $\delta_{dA} = 10,6$, $\tau_A = 8,1$, для 4,5-ДМР $\delta_{dA} = 10,7$, $\tau_A = 7,7$. В расчетах молярные объемы обоих соединений приняли равными $V_A = 124$ см³/моль, для растворителей параметры растворимости ($\delta_s \equiv \delta_{dS}$) и молярные объемы взяли из [7], а значения ψ' из [1]. По уравнению (2) рассчитывали коэффициенты активности распределяющихся соединений в воде: для 5-ЭР $\lg \gamma_{(b)} = 1,196 \pm 0,066$, для 4,5-ДМР - $1,193 \pm 0,062$ ($\lg \gamma_{(b)}$ получено как среднее из 13 значений, рассчитанных при использовании различных растворителей; пределы достоверности даны при доверительной вероятности 95%). Коэффициенты активности в растворителях приведены в табл. 2.

Сравнение полученных данных $\lg \gamma$ с соответствующими величинами для 2,5-диметилрезорцина (2,5-ДМР) из [2] показывает, что коэффициенты активности всех трех соединений в воде практически одинаковы. Поэтому немного лучшая экстрагируемость 2,5-ДМР из воды почти полностью объясняется большей растворимостью (меньшим коэффициентом активности) этого соединения в неполярных растворителях.

В ы в о д ы

1. Определены коэффициенты распределения 5-этилрезорцина и 4,5-диметилрезорцина между 13 неполярными растворителями и водой.

2. Рассчитаны коэффициенты активности этих соединений в растворителях и воде.

Авторы благодарны А.Я.Рятсецу за предоставление концентрата 5-этилрезорцина.

Л и т е р а т у р а

Г. Аарна А., Арро Я., Мэлдер Л., Тамвелиус Х. Разделение параметра растворимости на составляющие и определение коэффициентов активности самоассоциирующихся веществ по данным распределения между

двумя жидкими фазами. Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 1975, 24, № 2, 115-122.

2. Арро Я.В., Мэлдер Л.И. Определение коэффициентов активности двухатомных фенолов в воде по данным распределения между двумя жидкими фазами. Ж. физ. химии, 1975, 49, № 4, 1077-1079.

3. Нансен, С., Скааруп, К. Some aspects of the threedimensional solubility parameter. Dansk kemi, 1967, 48, No. 6, 81-84.

4. Weimer, R.F., Prausnitz, J.M. Screen extraction solvents this way. Hydrocarbon Process., 1965, 44, No. 9, 237-242.

5. Коган Л.А. Количественная газовая хроматография. М., "Химия", 1975, 181 с.

6. Эббер А.В. Методика определения коэффициентов распределения с применением газохроматографического анализа. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. 119-124.

7. Мэлдер Л., Тамвелиус Х. Использование теории регулярных растворов для описания распределения фенолов и ароматических аминов между фазами воды и органического растворителя. Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1972, 21, № 3, 204-212.

J. Arro, L. Mölder, H. Lõhmus

Determination of Activity Coefficients of
5-Ethyl and 4,5-Dimethyl Resorcinols from
the Liquid-Liquid Equilibrium

Summary

On the ground of experimental partition data between water and 13 nonpolar solvents the infinite dilute activity coefficients of 5-ethyl and 4,5-dimethyl resorcinols in equilibrium phases have been determined.

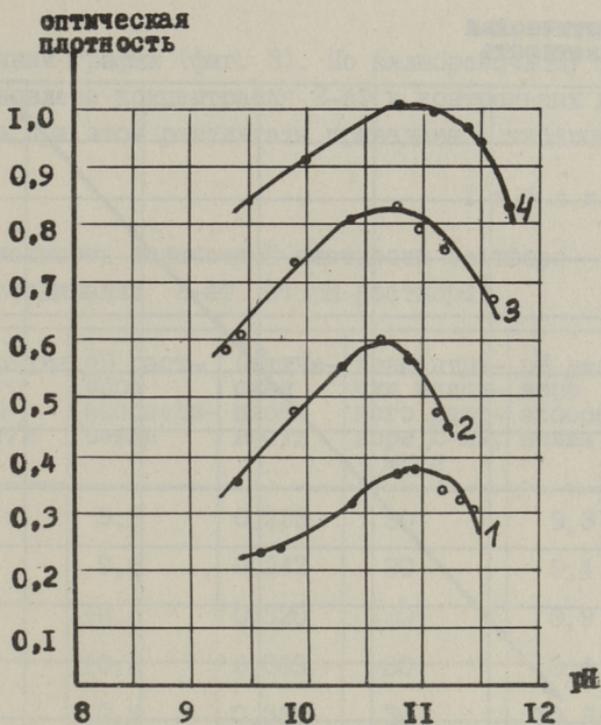
УДК 547.564;545.81

А. В. Бочкарева, Л. Я. Мушенко,
Х. А. СилландО ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ
2-АМИНОФЕНОЛА

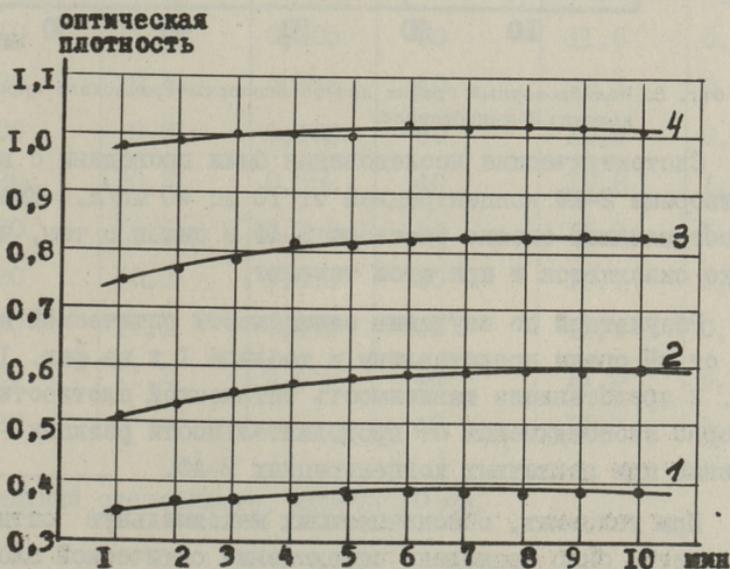
Методы фотоколориметрического анализа находят широкое применение при определении малых количеств как органических, так и неорганических веществ. Фотометрические методы, в частности, фотоколориметрия, отличаются простотой и удобством проведения анализа. Поэтому фотоколориметрию широко применяют, например, в условиях заводского контроля при определении различных веществ в сточных водах, а также примесей в целевых продуктах производства. Целесообразно пользоваться фотоколориметрическими методами и в том случае, когда требуется проводить большое количество определений, например, при разработке новых методов очистки сточных вод от фенолов или других водорастворимых веществ. О больших возможностях фотометрических методов дают хорошее представление ряд монографий и статей, посвященных этим вопросам [1, 2, 3 и др.].

При колориметрическом определении фенолов обычно используют реакции образования окрашенных азо- или хинониминных соединений. В литературе имеются сведения о фотоколориметрическом определении 3- и 4-аминофенолов [4, 5, 6 и др.], ссылок на определение 2-аминофенола (2-АФ) этими методами найти не удалось.

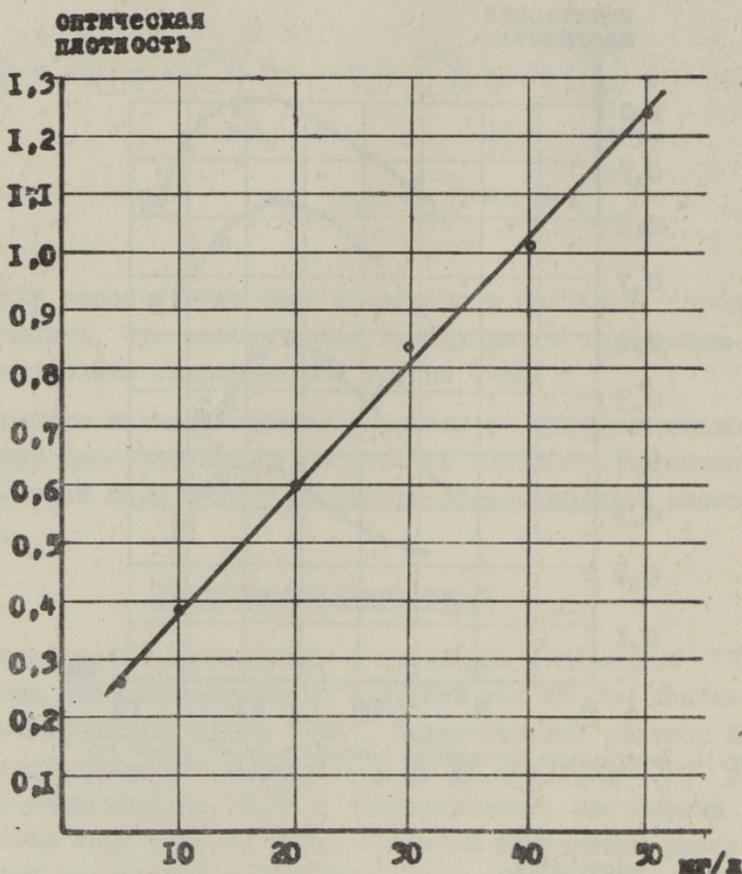
В настоящей статье приводятся результаты исследования по фотоколориметрическому определению 2-АФ в водном растворе. Определяемый 2-АФ был переведен в азосоединение сочетанием с диазотированным 4-нитроанилином. В соответствии с данными [7] последний обеспечивает высокую скорость реакции азосочетания. По общепринятому мнению реакция азосочетания в данном случае протекает по следующей схеме:



Фиг. 1. Зависимость оптической плотности от рН раствора:
1 - 10 мг/л; 2 - 20 мг/л; 3 - 30 мг/л; 4 - 40 мг/л.



Фиг. 2. Зависимость оптической плотности от продолжительности реакции азосочетания:
1 - 10 мг/л; 2 - 20 мг/л; 3 - 30 мг/л; 4 - 40 мг/л.



Фиг. 3. Калибровочный график для фотоколориметрического определения 2-аминофенола.

Систематические исследования были проведены с водными растворами 2-АФ концентрацией от 10 до 40 мг/л. Ежедневно готовились свежие растворы 2-АФ в связи с тем, что они легко окисляются и при этом темнеют.

Результаты по изучению зависимости оптической плотности от pH среды представлены в таблице I и на фиг. I. На фиг. 2 представлена зависимость оптической плотности растворов азосоединения от продолжительности реакции азосочетания при различных концентрациях 2-АФ.

При условиях, обеспечивающих максимальную оптическую плотность, было проведено определение оптической плотности растворов азосоединений, образовавшихся при различных концентрациях 2-АФ. На основе полученных данных построен ка-

либровочный график (фиг. 3). По калибровочному графику была установлена концентрация 2-АФ в контрольных пробах. Полученные при этом результаты приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 1

Зависимость оптической плотности раствора азосоединения 2-АФ от pH раствора^x

Концентрация исходного раствора 2-АФ, мг/л	pH раствора азосоединения	Оптическая плотность	Концентрация исходного раствора 2-АФ, мг/л	pH раствора азосоединения	Оптическая плотность
10	9,6	0,235	30	9,3	0,580
10	9,8	0,242	30	9,4	0,605
10	10,4	0,320	30	9,9	0,735
10	10,8	0,365	30	10,4	0,813
10	10,9	0,380	30	10,8	0,834
10	11,2	0,340	30	11,0	0,795
10	11,3	0,315	30	11,2	0,751
10	11,4	0,305	30	11,6	0,670
20	9,4	0,355	40	9,5	0,840
20	9,9	0,480	40	10,0	0,915
20	10,3	0,552	40	10,8	1,00
20	10,6	0,598	40	11,0	1,01
20	10,9	0,560	40	11,1	0,990
20	11,1	0,475	40	11,4	0,972
20	11,2	0,450	40	11,5	0,954
20			40	11,7	0,825

x - зеленый светофильтр, кювета 10 мм.

Результаты определения содержания 2-АФ
в контрольных пробах

Действительная кон- центрация 2-АФ, мг/л	Найдено, мг/л	Погрешность, %
7,6	7,4	-2,6
13,3	12,9	-3,1
22,9	23,4	+2,2
35,7	35,2	-1,4

Обсуждение результатов

Полученные в данной работе результаты показывают, что при строгом соблюдении оптимальных условий можно получить стабильные и воспроизводимые результаты по определению 2-АФ методом фотокolorиметрии на основе образования азосоединений. Оптическая плотность водных растворов сильно зависит от рН среды. Растворы азосоединений с максимальной оптической плотностью образуются в пределах рН среды от 10,5 до 11. Реакция азосочетания в условиях, примененных в данной работе, заканчивается в течение нескольких минут, поэтому оптическую плотность можно определять по истечении 5-6 минут от начала реакции азосочетания. На основе проведенных нами исследований доказано, что надежные результаты получаются при концентрациях 2-АФ в пределах от 5 до 60 мг/л. Точность определения является достаточной для большинства целей.

В ы в о д ы

1. Показана возможность фотокolorиметрического определения 2-АФ в водных растворах методом азосочетания.

2. Оптимальными условиями определения при использовании 4-нитроанилина в качестве диазосоставляющего можно считать: рН в пределах 10,5 - 11, продолжительность азосочетания 5-6 минут.

Л и т е р а т у р а

1. К о р е н м а н И.М. Методы определения органических соединений. М., "Химия", 1970, 334 с.
2. Б а б к о А.К., П и л и п е н к о А.Т. Колориметрический анализ. М.-Л., Госхимиздат, 1951, 408 с.
3. Б у л а т о в М.И., К а л и н к и н И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л., "Химия", 1976, 376 с.
4. Т а г н о к у , А.Л., В р е w s , V.A. Biochem. J., 45, 508 (1949).
5. P e s e z , M. Bull. Soc. Chim. France, 918 (1949).
6. J u n g r e i s , E., S o r i a n o , J. Microchim. Acta 26 (1961).
7. Б е к к е р Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М., "Мир", 1965, 463 с.

A. Botshkareva, L. Mushenko,
H. Silland

Photocolorimetric Determination of 2-Aminophenol

Summary

In the present paper the results of the photocolorimetric determination of 2-aminophenol as azocompounds are represented. It has been determined that maximum optical density of azocompounds water-solution is obtained at pH 10,5 - 11. The reaction of azocoupling is fully completed in 5 - 6 minutes. On optimum conditions the determination error will not exceed 2 - 3 %.

УДК 541.123.6:547.565.2

Х.Я. Тамвелиус, Л.И. Мэлдер, Я.В. Арро

ЭКСТРАКЦИЯ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

В нашем предыдущем сообщении [1] методом дифференциальной экстракции было показано, что экстрагируемость отдельных алкилрезорцинов из водного раствора при использовании углеводородных или кислородсодержащих растворителей различается. В связи с этим некоторый интерес представляет влияние pH водного раствора на результаты совместной экстракции смеси алкилрезорцинов как веществ со слабо выраженными кислотными свойствами.

Из [2] известен способ выделения монохлорфенолов из смеси с ди- и трихлорфенолами, где, однако, наблюдается большое различие в кислотности (примерно в 100 раз). В этом смысле алкилрезорцины теоретически намного хуже поддаются разделению: в [3] прямыми измерениями показано, что метилрезорцины мало различаются по кислотности. К такому же результату приводит расчет по корреляционному уравнению, полученному в [4]. Поэтому при разделении алкилрезорцинов от добавляемой щелочи можно ожидать умеренного, но по всей вероятности все же ощутимого эффекта.

Теоретические предпосылки. В присутствии щелочи распределение алкилрезорцинов ($ArOH$) как диссоциирующих соединений определяется двумя равновесными процессами:

1) диссоциацией в воде $ArOH_{(b)} \rightleftharpoons ArO^-_{(b)} + H^+_{(b)}$ с константой диссоциации

$$K^{гисс} = \frac{[ArO^-]_{(b)}[H^+]_{(b)}}{[ArOH]_{(b)}}; \quad (1)$$

2) распределением недиссоциированных молекул между

фазами экстракта (э) и воды (б) : $ArOH_{(b)} \rightleftharpoons ArOH_{(э)}$
с коэффициентом распределения

$$k = \frac{[ArOH]_{(э)}}{[ArOH]_{(б)}} \quad (2)$$

Тогда кажущийся (суммарный) коэффициент распределения k^* выражается:

$$k^* = \frac{[ArOH]_{(э)}}{[ArOH + ArO^-]_{(б)}} \quad (3)$$

или

$$k^* = \frac{k[H^+]_{(б)}}{[H^+]_{(б)} + K^{gucc}} \quad (4)$$

При совместной экстракции двух соединений (i и j) из щелочного раствора избирательность экстрагента по отношению к соединению i имеет вид:

$$\beta_{ij}^* = \beta_{ij} \frac{[H^+]_{(б)} + K_j^{gucc}}{[H^+]_{(б)} + K_i^{gucc}}, \quad (5)$$

где

$$\beta_{ij}^* = \frac{k_i^*}{k_j^*} \quad \text{и} \quad \beta_{ij} = \frac{k_i}{k_j}.$$

Из (5) видно, что добавление щелочи приводит к увеличению β_{ij}^* только в том случае, если j является более сильной кислотой, чем i ($K_j^{gucc} > K_i^{gucc}$).

Нетрудно убедиться, что максимальное значение β_{ij}^* наблюдается при экстракции из сильнощелочных растворов, если $[H^+]_{(б)} \rightarrow 0$. Оно определяется соотношением

$$\lim_{[H^+]_{(б)} \rightarrow 0} \beta_{ij}^* = \beta_{ij} \frac{K_j^{gucc}}{K_i^{gucc}} \quad (6)$$

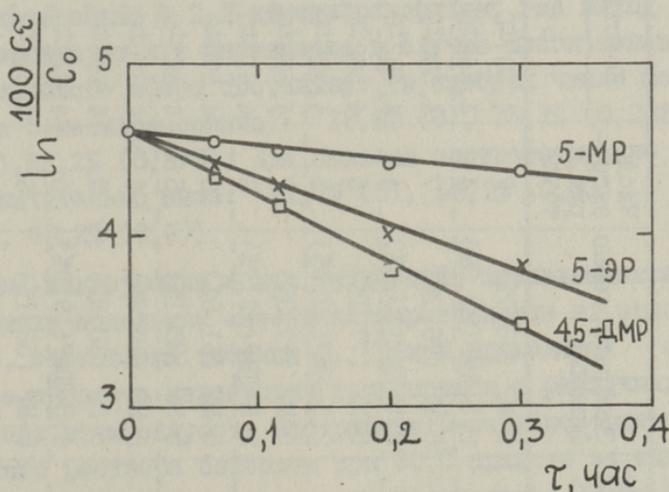
Естественно, что добавление щелочи к разделяемой смеси приводит к уменьшению экстрагируемости компонентов вследствие их более сильного связывания в воде. Поэтому оптимальными следует считать такие условия экстракции, при которых экстрагируемость компонента i еще приемлема, но уже достигнут достаточный эффект с точки зрения увеличения избирательности.

Результаты опытов. В опытах использовались аппаратура, методика анализа и способ обработки результатов, ранее описанные авторами в [1]. До экстракции в водный раствор до-

бавляли определенное количество раствора гидроксида калия, а перед извлечением алкилрезорцинов из фазы рафината раствор подкисляли соляной кислотой.

Анализ экстрактов проводился на хроматографе "Хром-3" с пламенно-ионизационным детектором. Применялись колонки 0,4x300 см, заполненные хроматоном N-AW-HMDS (0,16-0,20 мм) с 10% лукосил DF. Температура колонки 155°C. Газ-носитель - гелий, скорость 55 мл/мин.

Изучали экстракцию следующих модельных смесей алкилрезорцинов: 5-метилрезорцин (5-МР) - 2,5-диметилрезорцин (2,5-ДМР) (соотношение компонентов 3,0:1-3,4:1); 5-метилрезорцин - 5-этилрезорцин (5-ЭР) (1,6:1); 5-метилрезорцин - 5-этилрезорцин - 4,5-диметилрезорцин (4,5-ДМР) (2,5-2,9: :1,5:1). В качестве экстрагентов использовались бензол и диизопропиловый эфир (ДИП).



Фиг. 1. Зависимость количества неизвлеченной части алкилрезорцинов от времени при экстракции из щелочного раствора (1 моль КОН/моль 5-МР) диизопропиловым эфиром при 60°C.

Типичный вид зависимости количества неизвлеченной части алкилрезорцинов от времени экстракции изображен на фиг. 1. В таблице I приводятся для некоторых опытов экстракции коэффициенты уравнения

$$\ln\left(\frac{100c\tau}{c_0}\right) = b + a\tau, \quad (7)$$

где c_0 и c_τ - концентрации экстрагируемого соединения в водной фазе (моль/л), соответственно, в на-

Т а б л и ц а I

Характеристика динамики экстракции алкилрезорцинов в проточном экстракторе из щелочного раствора

Экстрагент	Температура, °С	Соотношение моли КОН/моль 5-МР	Экстрагируемые фенолы	Число эксперим. точек	Константы уравнения (7)		Коэффициент корреляции r
					b	a	
Бензол	60	0,33	5-МР (76,7%)	7	4,607±0,001	-0,0577±0,0053	0,999
-	-	-	2,5-ДМР (23,3%)	4	4,662±0,036	-0,1506±0,043	0,995
Бензол	60	0,67	5-МР (76,7%)	7	4,580±0,001	-0,0264±0,0098	0,992
-	-	-	2,5-ДМР (23,3%)	4	4,582±0,009	-0,1541±0,020	0,992
ДМП	20	0,875	5-МР (77,1%)	5	4,568±0,103	-0,0759±0,018	0,973
-	-	-	2,5-ДМР (22,9%)	5	4,606±0,312	-6,342±0,054	0,996
ДМП	60	0,873	5-МР (77,3%)	7	4,568±0,024	-0,0232±0,016	0,975
-	-	-	2,5-ДМР (22,7%)	6	4,613±0,096	-2,790±0,040	0,998
Бензол	60	0,50	5-МР (61,9%)	6	4,570±0,006	-0,0633±0,0175	0,981
-	-	-	5-ЭР (38,1%)	5	4,593±0,021	-0,352±0,034	0,995
-	-	-	5-МР (49,6%)	6	4,575±0,005	-0,0557±0,0129	0,987
Бензол	60	0,582	5-ЭР (30,6%)	5	4,592±0,005	-0,0292±0,009	0,999
-	-	-	4,5-ДМР (19,8%)	5	4,622±0,008	-0,435±0,014	0,999
-	-	-	5-МР (53,1%)	6	4,576±0,082	-1,115±0,013	0,989
ДМП	60	0,67	5-ЭР (28,5%)	6	4,552±0,202	-3,327±0,031	0,993
-	-	-	4,5-ДМР (18,4%)	6	4,581±0,170	-4,160±0,026	0,997

чала опыта и через время τ (час), a $b = \ln 100$
[I].

Из приведенных данных прежде всего явствует, что динамика извлечения алкилрезорцинов из щелочного раствора поддается описанию тем же методом, который был предложен для опытов экстракции из нейтральной среды [I]. Очевиден также рост избирательности при повышении pH водного раствора фенолов. При этом по абсолютной величине селективность разделения диизопропиловым эфиром ниже, чем при экстракции такой же смеси бензолом. В случае использования диизопропилового эфира повышение температуры способствует более четкому разделению компонентов.

По количеству рафината, практически свободного от примесей, диизопропиловый эфир значительно уступает бензолу. Это видно из результатов разделения бинарных смесей 5-метилрезорцина и 2,5-диметилрезорцина, где выход 5-метилрезорцина от его потенциала в случае использования диизопропилового эфира составляет (в скобках число молей KOH на моль 5-метилрезорцина): 18,6% (0), 35,1% (0,288), 40,0% (0,587), 52,2% (0,873). Для бензола соответствующие показатели значительно выше: 21,7% (0), 58,3% (0,33), 65,3% (0,50), 68,2% (0,67).

Для иллюстрации общих тенденций, проявляющихся при экстракции модельных смесей алкилрезорцинов в присутствии щелочи, составлена таблица 2. В ней приводятся относительные скорости извлечения компонентов в различных условиях, при этом скорость экстракции 5-метилрезорцина из нейтрального раствора бензолом при 60°C принята за единицу. Основу для такого сравнения дали параллельные опыты экстракции при одинаковых условиях, которые показали, что значения α в уравнении (7), характеризующие скорость экстракции компонентов, хорошо сходятся, если поддерживать скорость циркуляции экстрагента постоянной. Отметим, что отношение скоростей в любом ряду табл. 2 дает избирательность разделения данной смеси.

Анализ результатов в табл. 2 сводится к следующему. При совместной экстракции 5-метилрезорцина и 2,5-диметилрезорцина присутствие щелочи значительно уменьшает экст-

рагируемость 5-метилрезорцина. В то же время экстрагируемость 2,5-диметилрезорцина практически не изменяется (экстракция бензолом) или уменьшается в значительно меньшей степени (использование диизопропилового эфира). В конечном итоге добавление щелочи вызывает значительный рост избирательности разделения данных компонентов, имеющих определенное различие в кислотности.

Т а б л и ц а 2

Относительные скорости извлечения компонентов модельных смесей в проточном экстракторе полупрерывного действия (скорость извлечения 5-метилрезорцина бензолом при 60°C принята за I)

Экстрагент	Температура, °C	Кол-во КОН, МОЛЬ / МОЛЬ 5-МР	Относительные скорости			
			5-метилрезорцин	2,5-диметилрезорцин	5-атилрезорцин	4,5-диметилрезорцин
Бензол	60	0	I	5,95		
	70	0	1,582	10,17		
	60	0,33	0,379	3,321		
	60	0,50	0,236	3,310		
	60	0,67	0,173	3,551		
	60	0	I		3,676	3,479
	70	0	1,505		5,051	
	60	0,33	0,535		1,985	
	60	0,50	0,416		2,315	
	60	0,58	0,366		1,915	2,856
Диизопропиловый эфир	20	0,875	4,98	41,64		
	60	0,288	13,11	50,88		
	60	0,587	5,016	37,28		
	60	0,873	1,523	18,32		
	60	0,33	16,03		57,35	47,02
	60	0,67	7,32		21,85	27,32
	60	1,00	5,46		18,06	25,04

При экстракции смеси 5-метилрезорцина с 5-этилрезорцином и 4,5-диметилрезорцином 5-метилрезорцин связывается по сравнению с другими компонентами щелочью в меньшей степени и влияние повышения рН на избирательность экстракции менее очевидно. Этот результат вполне закономерен, если учесть незначительное различие в кислотности этих соединений.

Таким образом, добавление щелочи дает действительно эффект в избирательности экстрагента в отношении тех соединений, pK_a которых явно отличается от pK_a другого разделяемого компонента. По сравнению с 5-метилрезорцином к таким соединениям относятся прежде всего производные резорцина, имеющие алкильную группу в положении 2, а также вещества со сравнительно длинными боковыми цепями, особенно в положениях 4 и 6.

В ы в о д ы

1. В проточном экстракторе полунепрерывного действия изучена экстракция некоторых алкилрезорцинов из щелочного раствора бензолом и диизопропиловым эфиром.

2. Показано, что добавление щелочи значительно повышает избирательность выделения из смеси алкилрезорцинов соединений с более слабыми кислотными свойствами.

Л и т е р а т у р а

1. Там велиус Х.Я., Арро Я.В., Вийкна А.Х., Мэлдер Л.И. Некоторые закономерности экстракции фенолов в проточном экстракторе. - "Тр.Таллинск. политехн. ин-та", 1975, № 390, с. 29-35.

2. Японский патент № 9379 (2.II.1956), О у т и, Т а к а к и. Очистка монохлорфенола при помощи анионо-обменных смол. Реферативный журнал "Химия", 1960, № I2(II), реферат № 48862.

3. Лилле Ю.Э., Пейнар У.Л., Тальвик А.И. Индексы реакционной способности и кислотность метилрезорцинов. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", серия А, 1971, № 3II, с. II5-125.

4. Коппель И.А., Маремьяэ В.М., Туулметс А.В. Обработка экспериментальных данных методом корреляционных уравнений с использованием ЭВМ. II. Корреляция констант кислотной диссоциации (pK_a) замещенных фенолов и ионов анилина в воде. "Реакционная способность органических соединений" (Тарту), 1965, т. II, вып.3(5)А, с. 39-65.

H. Tamvelius, L. Mõlder, J. Arro

Extraction of Alkyl Resorcinols from Alkaline Solutions

Summary

The extraction of 5-methyl resorcinol, 5-ethyl resorcinol, 2,5- and 4,5-dimethyl resorcinols from aqueous alkaline solutions with benzene and isopropyl ether at 20 - 70 °C was studied. A considerable increase of selectivity of extraction depending on alkalinity of solution and pK_a of phenols has been observed.

УДК 541.122.3:542.61:547.565.2

Я. В. Арро, Л. И. Мэлдер, Х. Я. Тамвелиус,
М. Х. ТикерпууОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТЕРМ ЭКСТРАКЦИИ КОМПОНЕНТОВ
СЛОЖНОЙ СМЕСИ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ

Для расчетов процессов экстракции и экстракционного разделения поликомпонентных смесей в принципе необходимо знать изотермы экстракции (кривые распределения) всех компонентов смеси. Часто изотерму экстракции описывают уравнением прямой, угловой коэффициент которой равен среднему коэффициенту распределения данного компонента в заданном интервале концентраций [1,2]. Однако в случае разделения высококонцентрированных растворов алкилрезорцинов такое упрощение явно неприменимо.

В этих системах вследствие сложных процессов ассоциации, диссоциации, всаливания и высаливания в обеих фазах коэффициент распределения любого компонента является сложной функцией не только концентрации данного соединения, но также компонентного состава и количества других алкилрезорцинов. Это значит, что в принципе для любого соединения можно составить бесконечное число изотерм экстракций, зависящих от соотношения и концентрации распределяющихся веществ в исходной смеси.

В настоящей работе сделана попытка определить изотермы экстракции для основных компонентов промышленной смеси алкилрезорцинов как функцию состава и концентрации фенольных соединений в равновесных фазах.

Методика опытов. В опытах использовалась дистиллят-ная фракция сланцевых водорастворимых фенолов, кипящая в пределах 275–290⁰С и бензол марки "хч" без дополнительной очистки.

Опыты по равновесному распределению проводились в термостатированных делительных воронках при $60 \pm 1^\circ\text{C}$. Общий объем фаз составлял 400–1000 мл. Равновесие фаз достигалось путем интенсивного встряхивания в течение 15 минут. После отстаивания (2–3 часа) фазы разделялись и анализировались. Для этого из пробы экстракта (15–50 мл) отгонялась большая часть растворителя при атмосферном давлении. Нелетучий остаток высушивался в вакууме (остаточное давление 10–20 мм рт.ст.) до постоянного веса. К пробе водной фазы (5–10 мл) добавляли бензол (50 мл) и отделяли воду в аппарате Дина–Старка. Полученный бензольный раствор обрабатывали далее аналогично пробам экстракта.

Состав алкилрезорцинов в равновесных фазах определяли газохроматографически на хроматографах "Хром-3" и "ЛХМ-72" с пламенно-ионизационным детектором. Колонки из нержавеющей стали 0,4x300 см были наполнены хроматоном N-AW-NMDS (0,16–0,20 мм), пропитанным лукооилом DF. Анализы проводились при 165–175 $^\circ\text{C}$ при избыточном давлении газа-носителя (гелия) 2–3 атм. На хроматограммах удалось количественно определить около 90 масс.% алкилрезорцинов (остальное определялось как неидентифицированные соединения).

С целью получения данных о распределении алкилрезорцинов в широком интервале концентраций и состава равновесных фаз опыты проводились по двум принципам:

1) для каждого опыта использовали новый образец водного раствора алкилрезорцинов, и варьировали только концентрацию исходного раствора (от 2,5 до 65%) и объемное соотношение фаз;

2) образцы водного раствора алкилрезорцинов определенной концентрации последовательно обрабатывались несколькими (до 14) порциями экстрагента.

Обработка результатов. Для получения функциональной зависимости изотермы экстракции, описывающей любой концентрационный интервал и соотношение компонентов в сосуществующих фазах, данные о равновесных концентрациях обрабатывали на ЭВМ, задавая различные типы уравнений. Примени-

мость конкретного уравнения оценивали по среднему отклонению (s). При этом выяснилось, что распределение отдельных соединений описывается наиболее простыми уравнениями в том случае, если в качестве выходного параметра использовать соотношение концентраций данного соединения i в равновесных фазах, т.е. его коэффициент распределения (k_i). Проверялась применимость следующих уравнений:

$$k_i = b_{0i} + b_{1i} c_{(b)} + b_{2i} c_{(a)}, \quad (1)$$

$$k_i = b_{0i} + b_{1i} c_{(b)} + b_{2i} c_{(b)}^2, \quad (2)$$

$$k_i = b_{0i} + b_{1i} c_{(b)} + b_{2i} (c_{(a)} / c_{(b)}), \quad (3)$$

$$k_i = b_{0i} + b_{1i} c_{(b)} + b_{2i} (c_{(b)} / c_{(a)}), \quad (4)$$

$$\lg k_i = b_{0i} + b_{1i} c_{(b)} + b_{2i} (c_{(a)} / c_{(b)}), \quad (5)$$

$$\lg k_i = b_{0i} + b_{1i} c_{(b)} + b_{2i} (c_{(b)} / c_{(a)}), \quad (6)$$

где b_{0i} , b_{1i} , b_{2i} — эмпирические коэффициенты;
 $c_{(a)}$ и $c_{(b)}$ — суммарная (общая) концентрация алкилрезорцинов, соответственно, в фазах экстракта и рафината моль/л.

Результаты расчетов (использовались данные 43 опытов) стандартного отклонения k_i для приведенных корреляционных уравнений приводятся в табл. I. Из нее видно, что, за исключением 2-метилрезорцина и неидентифицированной части алкилрезорцинов, изотермы экстракции отдельных соединений удовлетворительно поддаются описанию, если в качестве коррелирующих параметров ввести только суммарные концентрации алкилрезорцинов в обеих фазах. В целом в наилучшем согласии с опытными данными находится уравнение (5), которое в дальнейших расчетах было принято за основу. Полученные значения b_i для отдельных соединений приводятся в табл. 2.

Для практического применения необходимо уравнение (5), как неявную функцию переменных $c_{(b)}$ и $c_{(a)}$, преобразовать в явную форму. Ниже излагается принцип математического решения этой проблемы на ЭВМ.

Для смеси, состоящей из n компонентов, можем написать систему из n уравнений:

Таблица 1

Относительные отклонения k_i (в % от среднего значения k_i), рассчитанные на ЭВМ для различных форм уравнений изотерм экстракции

Форма уравнения	5-МР	2,5-ДМР	5-ЭР	4,5-ДМР	2-МР	4-МР	Р	Остальные АР
1	39,9	42,5	81,7	29,9	59,8	30,1	25,0	86,9
2	26,0	31,2	68,7	28,5	82,5	60,6	110,0	88,4
3	21,6	28,7	32,1	29,2	58,9	30,3	24,7	81,4
4	35,4	36,3	72,4	27,9	61,3	30,3	23,9	83,1
5	15,3	26,2	37,8	26,5	75,1	29,8	24,7	86,6
6	28,1	29,3	59,4	26,8	57,9	29,0	24,1	92,3
Состав исходной смеси, %	46,7	18,0	7,5	8,7	1,4	2,9	3,3	11,5

Таблица 2

Коэффициенты b_0 , b_1 и b_2 уравнения (5) для отдельных алкилрезорцинов

Соединение	b_0	$b_1 \times 10^4$	b_2
5-метилрезорцин	-1,468	-8,19	1,132
2,5-диметилрезорцин	-0,747	-7,96	1,265
5-этилрезорцин	-1,153	-5,01	3,216
4,5-диметилрезорцин	-0,757	-19,77	3,371
2-метилрезорцин	-1,299	0,327	3,173
4-метилрезорцин	-1,179	-9,30	0,494
Резорцин	-1,993	-3,70	2,024
Остальные алкилрезорцины	-1,256	11,16	4,249

$$\begin{cases} \lg k_1 = b_{01} + b_{11}c_{(b)} + b_{21}(c_{(a)} / c_{(b)}) \\ \lg k_2 = b_{02} + b_{12}c_{(b)} + b_{22}(c_{(a)} / c_{(b)}) \\ \dots\dots\dots \\ \lg k_n = b_{0n} + b_{1n}c_{(b)} + b_{2n}(c_{(a)} / c_{(b)}) \end{cases} \quad (7)$$

Обозначим весовую долю соединения i в рафинате через

$$g_{i(b)} \left(g_{i(b)} \equiv \frac{c_{i(b)}}{\sum_{i=1}^n c_{i(b)}} \right).$$

Тогда общая концентрация экстрагируемых соединений в фазе экстракта ($c_{(a)}$) выражается

$$c_{(a)} = \sum_{i=1}^n k_i c_{i(b)} = c_{(b)} \sum_{i=1}^n k_i g_{i(b)}. \quad (8)$$

Теперь систему уравнений (7) можем переписать в виде

$$\lg k_i = b_{0i} + b_{1i}c_{(b)} + b_{2i} \sum_{i=1}^n k_i g_{i(b)}, \quad (9)$$

где $i = (1, 2, 3, \dots, n)$.

Далее использовался следующий принцип решения системы уравнений (9) на ЭВМ методом последовательного приближения:

Задавали значение $\sum_{i=1}^n k_i g_{i(b)}$. При известных $c_{(b)}$

и $g_{i(b)}$ соответствующих концентраций и составу исходного водного раствора по (9) рассчитывали все значения k_i .

С помощью значений $g_{i(b)}$ рассчитывали $\sum_{i=1}^n k_i g_{i(b)}$. Если

полученное значение отличалось от заданного больше определенной величины ε , расчет повторяли с новым значением

$$\sum_{i=1}^n k_i g_{i(b)}.$$

Такое приближение повторяли до тех пор, пока не достигли заданной точности, т.е.

$$\left| \sum_{i=1}^n k_i g_{i(b)} - \sum_{i=1}^n (\exp(\ln 10 \cdot \lg k_i)) g_{i(b)} \right| \leq \varepsilon. \quad (10)$$

Полученный таким образом набор значений k_i определяет состав гипотетической органической фазы, равновесной

с исходным водным раствором. В дальнейшем этот набор использовался для расчета равновесных концентраций на нисходящей ветви изотермы экстракции. Для этого задавали соотношение объемов органической V_3 и водной V_b фаз, достаточно малое, чтобы считать все коэффициенты распределения k_i постоянными. В этом случае материальный баланс элементарного акта экстракции можно выразить

$$c_{(b)} V_b = c'_{(b)} V_b + \Delta c_{(b)} V_b = c'_{(b)} V_b + c'_{(3)} V_3, \quad (II)$$

где верхние индексы (') обозначают состояние после достижения равновесия в элементарном акте.

Соответственно, для i -того компонента можем написать

$$c_{(b)} g_{i(b)} V_b = c'_{(b)} g'_{i(b)} V_b + c'_{(3)} g'_{i(b)} k_i V_3. \quad (I2)$$

Теперь после несложного преобразования из уравнений (8), (II) и (I2) можно получить систему уравнений

$$g'_{i(b)} = \frac{g_{i(b)} \left(1 + \frac{V_3}{V_b} \sum_{i=1}^n g'_{i(b)} k_i \right)}{\left(1 + k_i \frac{V_3}{V_b} \right)}. \quad (I3)$$

Набор значений $g'_{i(b)}$, определяющих состав экстрагируемых соединений в воде после элементарного акта экстракции, вновь рассчитывали на ЭВМ методом последовательного приближения.

Для этого при фиксированном V_3/V_b задавали значение

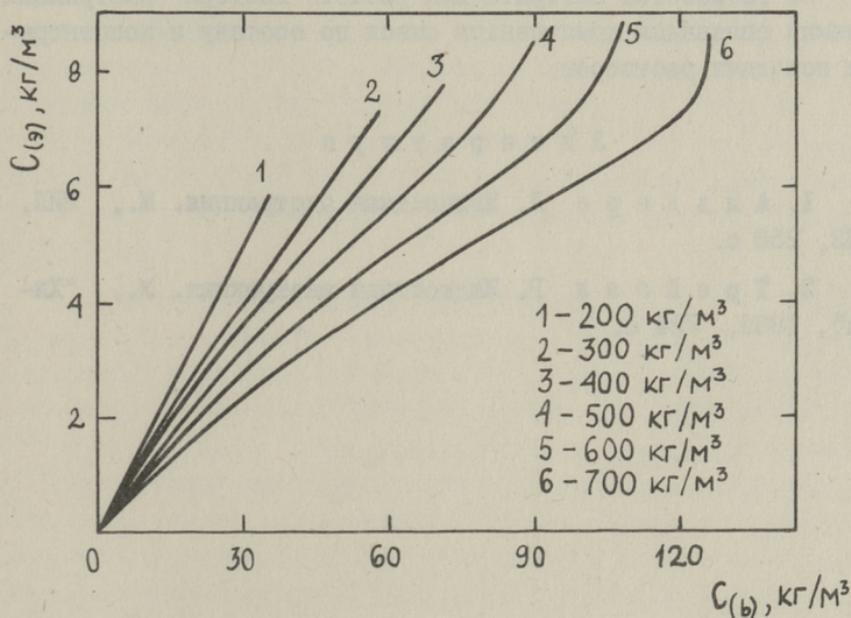
$\sum_{i=1}^n g'_{i(b)} k_i$ и рассчитывали набор значений $g'_{i(b)}$ по уравнению (I3). Если полученная сумма $\sum_{i=1}^n g'_{i(b)}$ отличалась от единицы больше определенной величины η , то повторяли расчет (с использованием полученных $g'_{i(b)}$) до тех пор, пока не достигали заданной точности.

Таким же методом последовательного приближения рассчитывается суммарная равновесная концентрация экстрагируемых соединений в воде ($c_{(b)}$) из соотношения

$$c'_{(b)} = \frac{c_{(b)}}{\left(1 + \frac{V_3}{V_b} \sum_{i=1}^n g'_{i(b)} k_i\right) \left(1 - \frac{\Delta c_{(b)}}{d}\right)}, \quad (I4)$$

где член $1 - \frac{\Delta c_{(b)}}{d}$ учитывает поправку на изменение концентрации, обусловленное уменьшением объема водной фазы в элементарном акте экстракции ($\Delta c_{(b)} = c_{(b)} - c'_{(b)}$) [кг/м³], d - плотность экстрагируемых соединений [кг/м³]).

Изложенный выше расчет повторяют, определив сначала (путем решения системы уравнений (9)) набор значений k_i . По k_i определяют набор значений $g'_{i(b)}$ путем решения системы уравнений (I3) для каждого компонента смеси, после чего определяют $c''_{(b)}$ (по уравнению (I4)) и т.д. Таким образом, можно рассчитать любое число точек на изотермах экстракции компонентов, пока $c_{(b)}$ не достигнет заданной величины, например, выходит из интересующего нас концентрационного интервала.



Фиг. 1. Кривые распределения 2,5-диметилрезорцина при экстракции водных растворов смеси алкилрезорцинов различной концентрации бензолом при 60°C.

В качестве примера на фиг. 1 приводятся кривые распределения 2,5-диметилрезорцина при обработке бензолом водных растворов алкилрезорцинов различной концентрации. Кривые рассчитаны при $V_a / V_b = (0,01-0,06)$, что соответствует приблизительно 500-800 точкам на каждой кривой.

Найденные таким образом изотермы экстракции отдельных компонентов смеси непосредственно могут применяться в расчетах распределения соединений в многоступенчатых экстракционных процессах.

В ы в о д ы

1. Путем обработки на ЭВМ экспериментальных данных о распределении алкилрезорцинов между бензолом и водой показано, что при экстракции их смесей из концентрированных водных растворов кривые распределения отдельных соединений выражаются неявными экспоненциальными функциями состава и концентрации исходного раствора. Определены коэффициенты корреляционных уравнений для восьми основных компонентов промышленной фракции алкилрезорцинов.

2. Разработан алгоритм для расчета изотерм экстракции взаимно связанных компонентов смеси по составу и концентрации исходных растворов.

Л и т е р а т у р а

1. А л ь д е р с Л. Жидкостная экстракция. М., ИИЛ, 1962, 258 с.

2. Т р е й б а л Р. Жидкостная экстракция. М., "Химия", 1966, 724 с.

J. Arro, L. Mölder, H. Tamvelius,
M. Tikerpuu

Determination of Distribution Isotherms of Individual
Alkyl Resorcinols in Multicomponent Mixtures

Summary

The extraction of alkyl resorcinols (resorcinol, 2-methyl, 4-methyl, 5-methyl, 2,5-dimethyl, 5-ethyl resorcinol) from the aqueous solutions in the wide range of concentration was studied. The extraction was carried out with benzene at 60 °C.

An algorithm for calculating distribution isotherms for interacting components of multicomponent mixtures has been derived.

УДК 541.123:547.56+66.061.51

Т. А. Цурре, Я. В. Арро, Л. И. Малдер,
Э. К. Халлик

ЭКСТРАКЦИЯ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ ВОДОЙ ИЗ ФРАКЦИЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

С расширением областей применения водорастворимых алкилрезорцинов для синтеза химических продуктов (модификаторы резины, эпоксидные и другие клеевые смолы, тампонажные составы для нефтяных и газовых скважин и др. продукты) особую актуальность приобретает вопрос о возможно более полном их выделении из сланцевой смолы с наименьшими затратами. Технология извлечения водорастворимых фенолов, принятая на сланцеперерабатывающих предприятиях, характеризуется тем, что фенолы извлекаются водой в нескольких узлах. Это приводит к усложнению схемы и образованию фенольной воды с относительно низким содержанием фенолов (не более 15 г/л), что удорожает процесс последующей экстракции фенолов из воды и вызывает необходимость биологической очистки больших объемов дефенолированной воды.

Возможности увеличения концентрации фенолов в водах, получаемых при промывке сланцевых смол, неоднократно изучались различными авторами [например 1-4]. Тем не менее, до сих пор отсутствуют данные, позволяющие определить оптимальные условия процесса как с точки зрения полноты извлечения потенциала водорастворимых алкилрезорцинов минимальным объемом воды, так и их остаточного содержания в промытых фракциях. Поэтому в настоящей работе сделана попытка выявить некоторые более общие закономерности перехода водорастворимых фенолов из фракций сланцевой смолы в воду.

По существующей схеме переработки сланцевой смолы источником низших алкилрезорцинов является не только первичная

сланцевая смола, но и дистилляты коксования ее высших фракций, содержащие 3–4% водорастворимых фенолов. Это приблизительно в два раза больше, чем в первичной смоле, побывавшей уже в контакте с водой в конденсационной системе шахтных генераторов. В то же время по своему составу дистилляты коксования мало отличаются от первичной сланцевой смолы.

Исходя из этого, с целью расширения диапазона концентраций водорастворимых фенолов в смоляных фракциях, в экспериментальной части работы исходным сырьем был принят суммарный дистиллят, полученный на промышленной кубовой установке коксования сланцевой смолы. Из этого сырья на лабораторной вакуумной ректификационной колонке (10 теор. тарелок) были отогнаны фракции с различными пределами кипения (табл. I).

Из полученных фракций путем пятикратной промывки равным объемом воды по перекрестной схеме извлекали водорастворимые фенолы. Экстракцию проводили при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$. Общее количество фенолов в промывной воде определяли методом конденсации, состав фенолов после их извлечения из воды диэтиловым эфиром — газохроматографическим способом в виде диметиловых эфиров. Использовался хроматограф УХ-2 с медной колонкой 600 x 0,4 см, 15% анизолина М на целите 545, температура колонки 190°C , скорость газа-носителя (водород) 1,5 мл/с.

Определяли содержание восьми главных компонентов (резорцин, 2-метилрезорцин, 5-метилрезорцин, 2,5-диметилрезорцин, 4,5-диметилрезорцин, 5-этилрезорцин, 2-метил-5-этилрезорцин и 2,4,5-триметилрезорцин), которые составляют 65–85% от суммарных водорастворимых фенолов в данной фракции.

На основе результатов пятикратной перекрестной промывки полученных фракций, для последних на ЭВМ рассчитывалось общее содержание водорастворимых фенолов (C_0'). При этом исходили из предположения, что при низких концентрациях распределяющегося соединения в смоляной фазе коэффициент его распределения можно считать постоянной величиной. В таком случае, начиная с некоторой ступени m для

Т а б л и ц а I

Характеристика суммарного дистиллята коксования
и его фракций

Показатели	Суммар- ный дистил- лят коксо- вания	Фракции дистиллята коксо- вания			
		230- -280 °C	230- -300 °C	230- -320 °C	230- -350 °C
Выход от суммарно- го дисдистиллята, %	100	14,2	21,2	29,4	39,5
Плотность при 20°C, кг/м ³	1014	910	932	966	977
Химический группо- вой состав, масс. %:					
парафины и наф- тены	-	21	15	13	9
олефины	-	20	16	14	13
ароматические углеводороды	-	34	35	35	37
нейтральные кислородные соединения	-	8	12	14	15
Фенолы	29	17	22	24	26
в том числе водораствори- мые (C ₀)	3,14	10,6	11,3	9,8	7,9

любой ступени i ($i > m$) перекрестной экстракции соблюда-
ется условие

$$\frac{C'_{i-1}}{C_{i-1}} = \frac{C'_i}{C_i} = \frac{C'_{i+1}}{C_{i+1}} = \dots, \quad (1)$$

где C' и C - концентрация данного компонента, соответ-
ственно в фазе смолы и воды.

Обозначив объемы фаз смолы и воды соответственно че-
рез Q' и Q , можем написать

$$C'_i = \sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{Q_j}{Q'_j} C_j \quad (2)$$

И

$$C'_{i-1} - C'_i = C_i \frac{Q_i}{Q'_i} \quad (3)$$

Из уравнений (1) - (3) получим

$$C'_0 = \sum_{j=1}^{\infty} C_j \frac{Q_j}{Q'_j} = \sum_{j=1}^i C_j \frac{Q_j}{Q'_j} + \frac{C_i^2}{C_{i-1} - C_i} \cdot \frac{Q_i}{Q'_i} \quad (4)$$

Если известно C'_0 , можно легко найти C'_j для любой ступени j .

Т а б л и ц а 2

Количество фенолов в фракциях дистиллята коксования, в % от суммарного дистиллята

Наименование фенолов	Суммарный дистиллят коксования	Фракции дистиллята коксования			
		230-280 °С	230-300 °С	230-320 °С	230-350 °С
Общее содержание водорастворимых фенолов (расчетное):					
Суммарные фенолы	3,14	1,51	2,40	2,88	3,14
8 основных компонентов	2,18	1,28	1,80	2,11	2,11
в том числе:					
5-метилрезорцин	0,70	0,59	0,67	0,70	0,70
2,5-диметилрезорцин	0,36	0,17	0,29	0,33	0,36
5-этилрезорцин	0,40	0,13	0,31	0,36	0,38
4,5-диметилрезорцин	0,31	0,10	0,24	0,28	0,31
Извлечено пятикратной промывкой водой при соотношении фаз 1:1 по перекрестной схеме:					
Суммарные фенолы	2,69	1,40	2,22	2,61	2,66

Сопоставление результатов расчета количества фенолов в суммарном дистилляте коксования и его отдельных фракциях (табл. 2) показывает, что при отборе фракций с концом кипения 320°C и выше практически все водорастворимые фенолы суммарного дистиллята сконцентрируются во фракцию. При пятикратной промывке водой большая часть водорастворимых соединений переходит в водную фазу.

Обработка равновесных значений C' и C показала, что для всех фракций и любого распределяющегося компонента кривая распределения удовлетворительно поддается описанию известным уравнением Нернста-Шиллова

$$n \lg C' = \lg K + \lg C, \quad (5)$$

где K и n — числовые коэффициенты.

K и n , а также S_c (стандартное отклонение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (5) значений C), полученные из экспериментальных данных о распределении отдельных соединений и суммарных водорастворимых фенолов, приводятся в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Начальная концентрация в фазе смолы (C'_0) и соответствующая ей равновесная концентрация в фазе воды (C_∞) условных экстрагируемых компонентов в % и коэффициенты уравнения (5) при экстракции фенолов водой

Условный компонент	C'_0	C_∞	K	n	$100 \cdot S_c$
I	2	3	4	5	6
Фракция 230–280°C:					
Суммарные фенолы	10,6	x)	3,599	3,002	9,6
8 компонентов	9,42	x)	1,096	2,963	6,7
5-метилрезорцин	4,19	x)	0,042	1,552	12,4
2,5-диметилрезорцин	1,24	x)	0,253	1,353	5,4
4,5-диметилрезорцин	0,75	x)	0,168	1,661	2,3
5-этилрезорцин	0,95	x)	0,363	1,064	4,0
Фракция 230–300°C:					
Суммарные фенолы	11,3	33,4	3,652	1,978	11,4

Продолжение таблицы 3

I	2	3	4	5	6
8 компонентов	8,92	30,0	1,082	1,590	10,0
5-метилрезорцин	2,74	22,5	0,180	1,089	3,4
2,5-диметилрезорцин	1,36	2,87	0,484	1,067	1,1
4,5-диметилрезорцин	1,30	2,10	0,544	1,119	0,5
5-этилрезорцин	1,49	2,94	0,715	0,946	4,2
Фракция 230-320°C:					
Суммарные фенолы	9,76	16,0	2,791	1,648	14,6
8 компонентов	7,33	12,0	0,823	1,150	16,8
5-метилрезорцин	2,30	8,58	0,264	0,981	11,5
2,5-диметилрезорцин	1,15	1,70	0,677	1,003	3,1
4,5-диметилрезорцин	0,97	1,02	0,954	0,884	1,4
5-этилрезорцин	1,26	1,55	0,803	0,967	2,4
Фракция 230-350°C:					
Суммарные фенолы	7,94	13,4	6,372	2,146	8,8
8 компонентов	5,87	10,9	1,271	1,485	5,6
5-метилрезорцин	1,87	5,95	0,326	1,053	1,5
2,5-диметилрезорцин	0,94	1,16	0,806	1,058	0,7
4,5-диметилрезорцин	0,79	0,83	0,924	1,134	0,8
5-этилрезорцин	1,12	0,93	1,255	1,375	1,2
Суммарный дистиллят коксования:					
Суммарные фенолы	3,14	3,83	2,003	1,780	3,2
8 компонентов	2,18	3,31	0,799	1,248	4,2
5-метилрезорцин	0,70	2,71	0,250	1,084	1,0
2,5-диметилрезорцин	0,36	0,24	2,019	0,701	0,8
4,5-диметилрезорцин	0,31	0,26	1,310	0,927	0,6
5-этилрезорцин	0,40	0,37	1,096	0,960	0,3

х) Фракция 230-280°C расслаивалась на две жидкие фазы. Поэтому расчет C_{∞} по уравнению (5) невозможен.

Там же приведены значения C'_0 для отдельных соединений в исследованных фракциях и соответствующие им равновесные концентрации в воде (C_{∞}). Последние показывают предельную концентрацию в воде, которую можно получить при обработке данной фракции.

Рассмотрение значений C'_0 и C_∞ показывает, что высокая концентрация водорастворимых фенолов во фракциях обуславливает также высокие значения C_∞ в фазе воды. В то же время максимальная концентрация водорастворимых фенолов в воде, побывавшей в контакте с суммарным дистиллятом коксования, в 5–8 раз меньше. Обращает на себя внимание, что значение C_∞ зависит не только от C'_0 , но также от свойств смоляной фракции. Как правило, для более тяжелых фракций (например, 230–350°C) или суммарного дистиллята коксования, характеризующихся значительным содержанием высококипящих кислородных соединений (в том числе и повышенным содержанием высококипящих фенолов), значения C_∞ значительно ниже, чем для более легких фракций, имеющих такую же C'_0 . Следовательно, при выборе исходной фракции, в которой следовало бы сконцентрировать потенциал водорастворимых фенолов суммарного дистиллята коксования (или первичной сланцевой смолы) для их последующего извлечения водой, предпочтение следует отдать более легким фракциям с концом кипения до 320–330°C. Такой фракцией может быть, например, рекомендованная уже ранее в [4] для этой цели фракция 230–320°C.

Полученные функциональные формы кривых распределения использовались для расчета на ЭВМ "Наири-2" равновесия в различных условиях противоточной экстракции. В расчетах определяли концентрации всех условных компонентов в равновесных фазах при заданных числах теоретических контактов j (от I до 5) и соотношениях объемов фаз воды и смолы Q/Q' (от 0,25 до 2,0). Всего было рассчитано 1050 равновесий.

Программа для расчета была составлена по следующему принципу. Рабочую линию, наклон которой определяется соотношением Q'/Q , в координатах $C = f(C')$ определяли методом последовательного приближения, чтобы найти такое ее положение, которое позволяет построить между кривой равновесия и рабочей линией заданное число теоретических контактов. Ступени начали строить с оси абсцисс ($C_0 = 0$) и операции приближения повторяли до совпадения концентрации экстракта последней ступени с ординатой точки пересечения рабочей линии с линией исходного раствора ($C' = C'_0$). При

этом считали достаточным, если расхождение в указанных величинах не превышало 1%.

Т а б л и ц а 4

Результаты расчета 3-ступенчатой противоточной экстракции водорастворимых фенолов из дистиллята коксования и его фракций

Фракции	Соотношение воды к фракции (объемное)	Содержание фенолов в воде, кг/м ³	Извлечено от потенциала во фракции, %			Остаточное содержание водорастворимых фенолов во фракции, %	Расход воды на т извлеченных фенолов, м ³
			суммарных фенолов	5-метилрезорцина	8 основных компонентов		
230-300°C	0,67:1	125	73	96	83	3,0	8,0
	1:1	91	80	99	86	2,3	11,0
	2:1	50	88	100	95	1,4	20,0
230-320°C	0,67:1	94	64	93	75	3,0	10,6
	1:1	73	74	97	86	2,5	13,7
	2:1	42	87	100	94	1,3	23,8
230-350°C	0,67:1	71	59	93	72	3,2	14,1
	1:1	54	68	97	81	2,6	18,5
	2:1	31	79	100	91	1,7	32,3
Суммарный дистиллят коксования	0,67:1	26	56	90	70	1,4	38,5
	1:1	21	66	97	79	1,1	47,6
	2:1	13	81	99	89	0,6	76,9

Некоторые результаты расчета приведены в табл. 4 и 5. Из полученных результатов вытекает, что концентрация фенолов в воде зависит как от их исходного содержания в фазе смолы, так и от состава и свойств самой смоляной фазы. Поэтому, необходимой предпосылкой для получения воды с высокой концентрацией фенолов является сконцентрирование их потенциала в возможно более узкой фракции, не содержащей соединений, кипящих в условиях дистилляции сланцевой смолы выше 320-330°C.

Т а б л и ц а 5

Результаты расчета 5-ступенчатой противоточной экстракции водорастворимых фенолов из дистиллята коксования и его фракций

Фракции	Соотношение воды к фракции (объемное)	Содержание фенолов в воде, кг/м ³	Извлечено от потенциала во фракции, %			Остаточное содержание водорастворимых фенолов во фракции, %	Расход воды на т извлеченных фенолов, м ³
			суммарных фенолов	5-метилрезорцина	8 основных компонентов		
230-300°С	0,67:1	136	80	99,5	89	2,3	7,4
	1:1	97	86	100	93	1,6	10,3
	2:1	52	92	100	97	0,9	19,2
230-320°С	0,67:1	105	72	98	83	2,8	9,5
	1:1	80	82	100	93	1,8	12,5
	2:1	45	92	100	97	0,8	22,2
230-350°С	0,67:1	79	66	98	79	2,7	12,7
	1:1	59	75	100	88	2,0	16,9
	2:1	34	85	100	96	1,2	29,4
Суммарный дистиллят коксования	0,67:1	29	62	97	76	1,2	34,5
	1:1	23	74	99	85	0,8	43,5
	2:1	14	87	100	94	0,4	71,4

При использовании суммарной смолы или фракции с глубиной отбора выше 320-330°С в значительной степени ухудшается переход фенольных соединений в фазу воды и снижается их концентрация в воде.

Наиболее высокая степень выделения потенциала водорастворимых фенолов (около 90%, а 5-метилрезорцина практически полностью) достигается при их экстракции из фракции 230-320°С. При исходном содержании 9-10% водорастворимых фенолов в этой фракции и использовании соотношения фаз воды и смолы (1-2):1 достигается концентрация фенолов в воде 40-80 кг/м³ при расходе не более 20-25 м³ на тонну извлеченных

фенолов. Необходимое число ступеней экстракции составляет при этом 3-5, что обеспечивает достаточно низкое остаточное содержание водорастворимых соединений в промытой фракции (около 1%).

Л и т е р а т у р а

1. Иванов Б.И., Вольнов Г.И., Шмидт Л.И. Способ извлечения фенолов. Авт. свид. СССР, №149435, опубл. 9.07.1962.

2. Шмагин Я.Г., Сиповский Г.В., Коткае Р.Э. Извлечение водой двухатомных фенолов из дистиллятных фракций сланцевых смол. Л., Гостоптехиздат, 1962, с. 236-245. (Научн.исслед. ин-т сланцев. Сб. статей, вып.П).

3. Апостолов С.А. и др. Способ получения фенолов. Авт.свид. СССР, № 156642, опубл. 28.08.1963.

4. Пурре Т.А. и др. О схеме извлечения водорастворимых фенолов из дистиллятов коксования высших фракций сланцевой смолы. - В кн.: "Процессы переработки и продукты термического разложения горючих сланцев". Таллин, "Валгус", 1975, с. 160-171 (Труды научно-исслед. ин-та сланцев. Вып. 20).

Water Extraction of Alkyl Resorcinols from
Shale Oil Fractions

Summary

Experimental data were used to determine the functional relationships for water extraction of alkyl resorcinols (5-methyl, 2,5-dimethyl, 4,5-dimethyl, 5-ethyl resorcinol) from shale oil coker distillate fractions (230-280, 230-300, 230-320, 230-350 °C). Distribution data were calculated for countercurrent flow systems within the range of extract to raffinate phase ratios from 0.25 to 2.0 and the number of theoretical stages from 1 to 5.

It is shown that the most effective extraction (up to 90 % of the water soluble alkyl resorcinols potential in total coker distillate) can be achieved from the fraction 230-320 °C at the ratios of extract to raffinate phase ranging from 1 to 2 and 3 to 5 theoretical stages.

С о д е р ж а н и е

1.	Л.И.Мэлдер, А.В. Эббер. Коэффициенты активности сложных эфиров в гексадекане и воде .	3
2.	А.Я. Аарна, Л.И. Мэлдер, А.В.Эббер. Избыточные энтальпии смешения сложных эфиров с гексадеканом при бесконечном разбавлении	13
3.	Я.В.Арро, Х.Я. Тамвелиус. Определение растворимости двухатомных фенолов в органических растворителях с применением метода газохроматографического анализа.	21
4.	Х.Я. Тамвелиус, Я.В., Арро, Л.И. Мэлдер. Энтальпии растворения и предельные коэффициенты активности резорцина в ароматических углеводородах.	29
5.	Я.В. Арро, Л.И.Мэлдер, Х.Р.Лингмус. Определение коэффициентов активности 5-этил- и 4,5-диметилрезорцина по данным распределения между двумя жидкими фазами.	35
6.	А.В. Бочкарева, Л.Я.Мушенко, Х.А.Силланд. О фотоколориметрическом определении 2-аминофенола.	41
7.	Х.Я.Тамвелиус, Л.И.Мэлдер, Я.В.Арро. Экстракция алкилрезорцинов из щелочных растворов.	49
8.	Я.В. Арро, Л.И. Мэлдер, Х.Я. Тамвелиус, М.Х.Тикерцуу. Определение изотерм экстракции компонентов сложной смеси алкилрезорцинов.	57
9.	Т.А.Пурре, Я.В.Арро, Л.И.Мэлдер, Э.К.Халлик. Экстракция алкилрезорцинов водой из фракций сланцевой смолы.	67

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ТРУДЫ № 449
СВОЙСТВА И АНАЛИЗ РАСТВОРОВ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Сборник статей по химии и химической технологии ХЦУ11
Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 2 марта 1978 г.

Редактор Х. Силланд . Техн. редактор В. Ранник
Подписано к печати 14 июня 1978 г. Бумага 60x90/16

Печ. л. 5,0+0,5 приложение. Уч.-изд. л. 3,8

Тираж 300. МВ-06251

Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Зак. № 610

Цена 60 коп.

© ТПИ, Таллин, 1978



Цена 60 коп.

EESTI AKADEEMILINE RAAMATUKOGU



1 0200 00083262 0