Ep.6.7
543

ISSN 0136-3549
0320-3395

TALLINNA
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI
TOIMETISED
543
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ III

543

TPI '83

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 541.123
543.544
543.544+541.123
541.123.2
532.73-3:547.565.2
532.785:547.565.2
547.565.2+547.576+547.577
547.565.2+66.061.35+665.7.032.57-409.9

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ III

Органическая химия и технология X

Таллин 1983

Teaduslik raamatukogu
ENSV TA
TALLINN
АН ЭССР
Научная библиотека

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Труды ТПИ № 543

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ 111

Органическая химия и технология X

Редактор Х. Силланд
Техн. ред. В. Ранник
Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 13.01.83
Подписано к печати 13.07.83
Формат 60x90/16. Печ. л. 6,5 + 0,5 приложение . Уч.-изд. л. 5,6
Тираж 300. МВ-07412
Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Ксскла, 2/9. Зак. № 573
Цена 85 коп.

© Таллинский политехнический институт, 1983

№ 543

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 543.544

Л.И. Мельдер, О.Ф. Метлицкая

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ОДНОАТОМНЫХ ФЕНОЛАХ

Для проектирования и расчета технологических процессов дистилляции, экстракции, адсорбции и др. требуется знание термодинамических характеристик растворов. Одной из важнейших характеристик поведения растворов является активность компонентов смеси. В большинстве случаев проблему определения активности во всей области концентраций можно свести к экспериментальному определению предельных (при бесконечном разбавлении) коэффициентов активности (γ^{∞}). Концентрационную зависимость γ при этом рассчитывают через γ^{∞}, используя различные интегральные формы уравнения Гиббса-Дюгема.

Цель настоящей работы состояла в экспериментальном определении предельных коэффициентов активности органических растворителей в одноатомных фенолах. Выбор таких объектов исследования обусловлен необходимостью смоделировать системы, встречающиеся в технологии жидких продуктов переработки твердых топлив, в том числе продуктов переработки прибалтийских сланцев. Из различных методов определения предельных коэффициентов активности был выбран газохроматографический метод, который по сравнению с другими методами является не только относительно быстрым и удобным, но и обладает большой точностью.

При газохроматографическом методе основной экспериментально определяемой величиной является удельный удерживаемый объем (V_g, $см^3/г$):

$$V_g = \frac{t_R \cdot F}{m_L} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(P/P_0)^2 - 1}{(P/P_0)^3 - 1} \cdot \frac{T_K}{T_0} \cdot \frac{P_0 - P_w}{P_0}, \qquad (I)$$

где F - объемная скорость газа-носителя, $см^3/с$;
t_r - исправленное время удерживания, с;
m_L - масса стационарной жидкой фазы, г;
P_0, P - давление на входе и выходе газа-носителя из колонки, Па;
T_K - температура колонки, К;
T_0 - температура измерителя скорости газа-носителя, К;
P_w - давление насыщенных паров воды при температуре T_0, Па.

Экспериментальная часть

В опытах в качестве неподвижной жидкой фазы использовали 2- и 4-пропилфенолы, в качестве растворенных веществ - органические растворители, не образующие с фенолами Н-связь.

Так как V_g является сложной функцией многих переменных, в эксперименте необходимо было точно регулировать и измерять ряд параметров, входящих в уравнение (I). Измерения проводились на хроматографе "Вырухром", в котором были проведены некоторые усовершенствования в целях повышения точности*.

Для поддержания температуры колонки с точностью $\pm 0{,}5$ К в термостат была вмонтирована обогревающая спираль из медной трубки, через которую прокачивали воду из ультратермостата. Для компенсации потерь неподвижной жидкой фазы перед испарителем был помещен специальный сатуратор, представляющий собой колонку из нержавеющей стали 250х4 мм, заполненную на 30 % стационарной фазой. Сатуратор находился в термостате при температуре рабочей колонки. Тем не менее, в ходе работы (особенно при более высоких температурах) наблюдалось некоторое уменьшение количества стационарной фазы в колонке (в среднем, при скорости газа-носителя I,7 $см^3/с$ 3-4 % в течение часа). Для точного определения массы стационарной фазы колонку взвешивали ежедневно. Массу в определенном опыте рассчитывали линейной интерполяцией потерь по времени (расходу газа-носителя). Измерения проводились в интервале температур 20-50 °С. При более высоких температурах наблюдалось значительное улетучивание неподвижной жидкой фазы,

* Усовершенствование хроматографа проведено А.В. Эббером.

при температурах ниже 20 °С удельные удерживаемые объемы имели очень большие значения.

Скорость газа-носителя (в данном случае гелия), на выходе из колонки измеряли мыльно-пленочным ротаметром. Давление газа на входе в колонку определяли ртутным манометром (точность ±133 Па). Так как манометр был включен перед испарителем, то учитывали также перепад давления в испарителе (калибровку проводили в зависимости от скорости и температуры газа). Как правило, сопротивление рабочей колонки при скорости газа 0,6 - 2,0 $см^3/с$ составляло 20 - 40 кПа на 1 м длины.

Наибольшее значение для определения V_g имеет точность измерения исправленного времени удерживания (t_r). В настоящей работе t_r рассчитывали как среднее арифметическое значений времен, измеренных в непосредственной близости до и после вершины пика исследуемого вещества, принимая за начало отсчета пик неадсорбирующегося воздуха. Измеренные таким способом значения t_r сходились с точностью ±0,5 с. С каждым веществом при одинаковых условиях было проведено несколько измерений, для расчета V_g использовали средние значения t_r.

Детектирование осуществляли катарометром, количество пробы, вводимой в испаритель, составляло около 1 мкл. В этих условиях пики неполярных веществ были практически симметричными и узкими. При невысоких температурах и расходах газа-носителя полуширина пика, измеренная в единицах времени, составляла не более 0,2 t_r. С увеличением скорости газа и температуры ширина пика уменьшалась. В случае полярных веществ пики были более широкими (полуширина до 0,3 t_r) и для некоторых протоноакцепторных соединений (кетоны, эфиры) наблюдалось небольшое размывание пика ("хвост"), которое практически исчезало при увеличении скорости газа-носителя.

Существенной и достоверной зависимости t_r от величины пробы не наблюдалось.

Опыты проводились параллельно с колонками различной длины (0,5 и 1,0 м, диаметр 4 мм), заполненными двумя различными методами.

По методу А насадка изготовлялась непосредственно внутри колонки путем пропускания гелия, насыщенного парами

неподвижной фазы, через колонку, предварительно заполненную твердым носителем (CHEZASORB AW-HMDS с зернением 0,200-0,360 мм). Через каждые 60 минут изменяли направление газового потока. Специальными опытами было установлено, что наиболее равномерный слой жидкой фазы на твердом носителе достигается при температуре насыщения газа-носителя парами неподвижной фазы порядка I50-I70 ^{o}C и скорости газового потока 0,25 $см^3/с$. В этих условиях в колонке длиной I м, содержащей 8-I0 г твердого носителя за 5 часов конденсировалось около 2,5 г неподвижной жидкой фазы.

Преимуществом метода А, несомненно, является небольшая ошибка при определении количества неподвижной фазы в колонке, недостатком - возможность неравномерного нанесения неподвижной фазы на носитель.

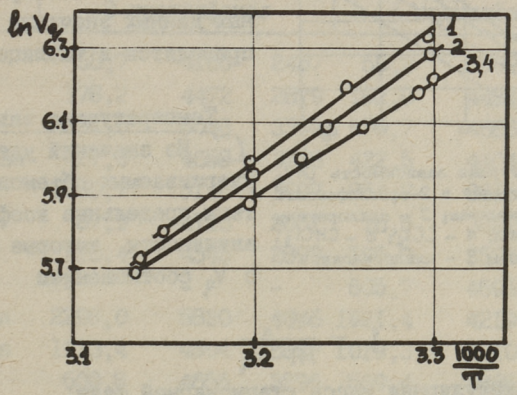
По методу В насадку изготовляли путем перемешивания известного количества неподвижной фазы, растворенного в ацетоне, с твердым носителем, испарения растворителя и набивки колонки обыкновенным способом. Преимуществом этого метода можно считать покрытие поверхности носителя равномерным слоем неподвижной жидкой фазы, недостатком - ошибки при определении массы неподвижной жидкой фазы, а также возможность ее окисления при изготовлении.

Результаты, полученные с колонками, изготовленными различными методами, имели хорошую воспроизводимость. Тем не менее, по мнению авторов, предпочтение следует отдавать методу В как более простому и надежному.

Результаты опытов и их обработка

Влияние количества неподвижной жидкой фазы. Для выбора оптимального количества стационарной жидкой фазы на твердом носителе, а также для оценки влияния адсорбции на измеренные значения V_q, были проведены специальные опыты с различным количеством неподвижной жидкой фазы в колонке. Выяснилось, что при более низких соотношениях неподвижной жидкой фазы и твердого носителя (m_L/m_s) с понижением m_L/m_s наблюдается существенное увеличение V_q (фиг. I). При $m_L/m_s \geq 0{,}I6$ V_q практически постоянен. По мнению авторов, это явление объясняется процессами адсорбции веще-

ства на поверхности неподвижной жидкой фазы, а также на твердом носителе, который при низких значениях m_L/m_s неравномерно покрыт слоем жидкости (или покрыт настолько тонким слоем, что через этот слой "прощупывается" поверхность твердого носителя). О возможности протекания адсорбции ранее указывалось неоднократно [I-3]. Более подробно эта проблема будет обсуждена в специальной статье.



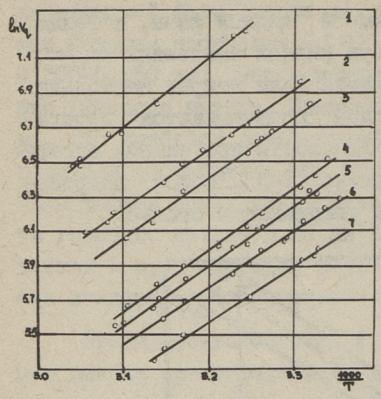
Фиг. 1. Температурная зависимость $\ln V_g$ для 1-гептена в 4-пропилфеноле от соотношения m_L/m_s: 1 - 0,138; 2 - 0,150; 3 - 0,169; 4 - 0,207.

Чтобы свести влияние адсорбции на V_g к минимуму, в измерениях использовали колонки, в которых соотношение m_L/m_s было в пределах 0,20-0,35. Обычно в колонках длиной I м содержалось около 9 г твердого носителя и 2,5 г фенола.

Результаты опытов, проведенных с колонками длиной 0,5 и I,0 м, показали хорошую согласованность. В случае систем с высоким V_g (отрицательное отклонение от идеальности или низкое давление насыщенных паров) использование колонок меньшей длины дает возможность сократить время, необходимое для измерений.

Температурная зависимость V_g. Сопоставление полученных значений V_g с $1/T$ показывает (фиг. 2), что температурная зависимость $\ln V_g$ хорошо поддается описанию уравнением типа

$$\ln V_g = a + b\,\frac{10^3}{T}, \qquad (2)$$



Фиг. 2. Температурная зависимость $\ln V_q$ растворителей в 2-пропилфеноле: 1 – нитрометан; 2 – дихлорэтан; 3 – бензол; 4 – CCl_4; 5 – $CHCl_3$; 6 – гептан; 7 – циклогексан.

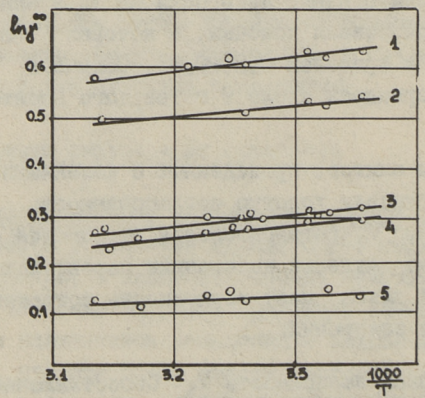
т.е. результаты измерений, проведенных при различных температурах, сходятся между собой. Как правило, коэффициент регрессии r уравнения (2) составляет 0,980–0,998. Значения V_q при 298 К и рассчитанные из экспериментальных данных значения a и b приводятся в таблице I.

Температурная зависимость γ_0^∞. Из значений удельных удерживаемых объемов рассчитаны предельные коэффициенты активности, которые связаны с V_q соотношением

$$\gamma_0^\infty = \frac{RT_к}{MP^\circ V_q}, \qquad (3)$$

где M – молекулярная масса стационарной фазы;

P° – давление насыщенных паров растворенного вещества при $T_к$, Па.



Фиг. 3. Температурная зависимость $\ln \gamma^\infty$ растворителей в 2-пропилфеноле: 1 – CCl_4; 2 – нитрометан; 3 – бензол; 4 – дихлорэтан; 5 – $CHCl_3$.

Таблица I

Удельные удерживаемые объемы органических растворителей при 298 К в 2- и 4-пропилфенолах и коэффициенты уравнения (2)

Соединение	V_g, см³/г	$-a \cdot 10^3$	b	V_g, см³/г	$-a \cdot 10^3$	b
	2-пропилфенол			4-пропилфенол		
Пентан	58,7	4I68	2457	55,3	3509	2242
Гексан	I78,2	4472	2879	I82,8	4434	2875
Гептан	537,0	5083	3390	670,7	4666	3272
Циклогексан	427,0	4658	3I95	422,5	4404	3II6
Бензол	I050,7	5I40	3607	854,7	36I8	3092
2-пентен	87,9	4II5	256I	76,5	3022	2I94
I-гексен	2I6,4	4345	2899	I95,0	3526	2624
I-гептен	-	-	-	605,7	4695	33I0
Нитрометан	2298,0	5830	4046	I63I,4	42I9	3463
Дихлорэтан	I2I3,4	4594	3487	I0I9,3	39I0	323I
$CHCl_3$	600,8	4656	3296	569,4	3865	3044
CCl_4	654,2	495I	3409	592,5	4203	3I57

Таблица 2

Предельные коэффициенты активности органических растворителей при 298 К в 2- и 4-пропилфенолах и коэффициенты уравнения (4)

Соединение	γ^∞	$-a' \cdot 10^3$	b'	γ^∞	$-a' \cdot 10^3$	b'
	2-пропилфенол			4-пропилфенол		
Пентан	4,533	200	5I0,4	4,8I2	834	7I7,0
Гексан	5,08I	7I9	699,0	4,927	509	627,2
Гептан	5,533	448	634,5	5,409	9I9	777,5
Циклогексан	3,282	574	525,4	3,306	599	535,0
Бензол	I,369	282	I77,8	I,672	I6I	634,4
2-пентен	3,069	330	432,6	3,537	I23I	734,5
I-гексен	3,385	44I	494,8	3,723	III3	723,9
I-гептен	-	-	-	I,382	709	623,3
Нитрометан	I,633	4I	I58,4	2,305	I564	7I5,3
Дихлорэтан	I,335	569	255,7	I,689	I502	603,9
$CHCl_3$	I,I50	II6	76,2	I,232	982	355,I
CCl_4	I,885	I74	240,7	I,999	702	4I5,8

Уравнение (3) справедливо, если газовая фаза является идеальной. Анализ показывает, что в исследованных системах неидеальность газовой фазы вносит несущественную ошибку в полученные значения γ^{∞}.

Температурная зависимость γ^{∞} (фиг. 3) несколько хуже описывается уравнением прямой

$$\ln \gamma^{\infty} = a' + b' \frac{10^3}{T}, \qquad (4)$$

чем температурная зависимость V_g. Это обусловлено тем, что расчет γ^{∞} по уравнению (3) связан с дополнительным источником ошибок, обусловленных введением P°. В настоящей работе P° для исследованных веществ рассчитаны по уравнению Антуана по данным, взятым из [4, 5]. Значения γ^{∞} при 298 К, а также коэффициенты a' и b' приведены в таблице 2.

Из приведенных данных выясняется, что растворы неполярных соединений в фенолах обладают сильным положительным отклонением от идеальности. Растворы полярных соединений, не образующих с фенолами Н-связи, имеют меньшее, но все же положительное отклонение от идеальности, что объясняется относительной близостью поляризуемости компонентов.

Полученные данные о температурной зависимости коэффициентов активности могут быть использованы для расчета избыточных термодинамических функций растворов.

Литература

1. Martin R.L. Adsorption in the liquid phase in gas chromatography. - Anal. Chem., 1961, v. 33, N 3, p. 347-352.

2. Martin R.L. Adsorption of solutes at the liquid-gas interface as measured by gas chromatography and Gibbs equation. - Anal. Chem., 1963, v. 35, N 1, p. 116-117.

3. Pecsok R.L., Yllana A., Abdul-Karim A. Liquid surface effects in gas chromatography. - Anal. Chem., 1964, v. 36, N 4, p. 452-460.

4. Stull D.R. Vapor pressure of pure organic compounds. - Ind. Eng. Chem., 1947, v. 39, N 4, p. 517-540.

5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М., ИЛ, 1958. 519 с.

L. Mölder, O. Metlitskaya

Determination of Activity Coefficients of Organic Solvents in Monobasic Alkylated Phenols

Summary

Specific retention volumes of 12 organic solvents in 2- and 4-propylphenols have been measured at different temperatures. The infinite dilution activity coefficients of solvents in phenols have been determined. In case of nonpolar solvents a considerable positive diversion from ideal solution has been discovered.

№ 543

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 541.123

О.Ф. Метлицкая

ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ФЕНОЛАМИ

Основные физико-химические свойства сланцевой смолы, представляющей собой сложную смесь различных классов органических соединений, определяются присутствием одно- и двухатомных фенолов (алкилпроизводных оксибензола, резорцина, нафтола и гетероциклических фенолов). В принципе, смолу и ее фракции можно рассматривать как растворы остальных компонентов (насыщенных, ненасыщенных и ароматических углеводородов, сернистых соединений, кетонов и др.) в фенолах.

С точки зрения объяснения и прогнозирования физико-химического поведения смолы в технологических операциях необходимо знать характер и параметры взаимодействия компонентов смеси.

Исходя из этого, целью настоящей работы являлось определение избыточных термодинамических функций растворов некоторых органических соединений в алкилфенолах.

В работе использовался экспериментальный материал, полученный ранее в [1] методом газо-жидкостной хроматографии. При этом растворителем (стационарной фазой в хроматографической колонке) были фенолы, растворенным веществом - вводимые органические соединения. Получаемые растворы являются практически бесконечно разбавленными, что дает основание использовать полученные данные для расчета парциальных избыточных функций смешения.

Вывод основных зависимостей для расчета термодинамических функций растворов по данным ГЖХ приведен в [2, 3].

Для всех изученных соединений зависимость удельных удерживаемых объемов при 273,15 К (V_g^0) хорошо поддается

описанию уравнением прямой:

$$\ln V_g^0 = a'' + b'' \frac{10^3}{T}, \qquad (I)$$

коэффициенты которых a'' и b'' приведены в таблице I. Это позволяет рассчитать парциальную избыточную энтальпию ($\bar{H}^E$) как разность энтальпии испарения (ΔH^v) и энтальпии испарения из раствора при бесконечном разбавлении (численно равной дифференциальной энтальпии растворения $\bar{H}^s$, но противоположной по знаку)

$$\bar{H}^E = \Delta H^v + \bar{H}^s,$$

где

$$-\bar{H}^s = R \cdot \frac{d\ln(V_g/T)}{d(1/T)} = R \cdot \frac{d\ln V_g^0}{d(1/T)} = R \cdot b''.$$

Рассчитанные из опытных данных значения $\bar{H}^E$ приведены в таблице 2. Необходимые для расчета значения ΔH^v взяты из [4, 5] и приведены к 298,I5 К с помощью корреляции Ватсона. Парциальную избыточную энергию Гиббса при 298,I5 К ($\bar{G}^E$) и парциальную избыточную энтропию ($\bar{S}^E$) рассчитывали из γ^∞ и $\bar{H}^E$ с помощью известных термодинамических соотношений. При данном методе расчета $\bar{H}^E$ рассчитывается как разность двух больших величин. Это приводит к тому, что относительно небольшие неточности в определении ΔH^v и $\frac{d\ln V_g^0}{d(1/T)}$ сильно сказываются на $\bar{H}^E$.

$\bar{H}^E$ была рассчитана также другим способом – из температурной зависимости $\ln\gamma^\infty$. Действительно, из известного уравнения

$$\frac{d\ln\gamma^\infty}{dT} = -\frac{\bar{H}^E}{R \cdot T^2}$$

следует, что $\bar{H}^E$ можно определить как производную $\ln\gamma^\infty$ по температуре. Так как графики зависимостей $\ln\gamma^\infty$, построенные по данным [I], описываются уравнением прямой (уравнение (4) в [I]), то в интервале температур, использованном в опытах, $\bar{H}^E$ можно считать постоянной величиной, пропорциональной угловому коэффициенту прямой (b')

$$\bar{H}^E = R \cdot b'.$$

Полученные значения $\bar{H}^E$ приводятся в таблице 3. Естественно, что при данном методе расчета $\bar{H}^E$ вводится новый источник ошибок, связанный с использованием литературных данных о температурной зависимости давления насыщенных паров.

Таблица I

Коэффициенты a'' и b'' уравнения (I)

Соединение	2-пропилфенол				4-пропилфенол			
	$-a'' \cdot 10^3$	b''	Число экспер. точек	Коэффициент регрессии	$-a'' \cdot 10^3$	b''	Число экспер. точек	Коэффициент регрессии
Пентан	5281	2763	9	0,985	4630	2551	13	0,978
Гексан	5625	3197	13	0,992	6068	3344	13	0,988
Гептан	6205	3698	10	0,996	7082	3988	12	0,980
Циклогексан	5972	3565	9	0,997	5597	3446	10	0,990
Бензол	6290	3924	14	0,998	4748	3402	9	0,996
2-пентен	5226	2867	8	0,986	5226	2843	10	0,960
1-гексен	5469	3208	9	0,996	4776	2973	9	0,986
1-гептен	-	-	-	-	5821	3620	8	0,997
Нитрометан	6969	4360	12	0,994	5246	3740	14	0,978
Дихлорэтан	5748	3806	18	0,997	4210	3289	15	0,976
$CHCl_3$	5818	3617	18	0,998	3881	3017	9	0,974
CCl_4	6116	3731	16	0,994	5301	3458	11	0,995

Таблица 2

Избыточные термодинамические функции смешения органических соединений с 2- и 4-пропилфенолами при 298,15 К и бесконечном разбавлении

Соединение	ΔH^V при 298,15 К, кДж/моль	2-пропилфенол			4-пропилфенол		
		$\bar{H}^E$, кДж/моль	$\bar{G}^E$, кДж/моль	$\bar{S}^E$, Дж/моль К	$\bar{H}^E$, кДж/моль	$\bar{G}^E$, кДж/моль	$\bar{S}^E$, Дж/моль К
Пентан	26,5	3,5	3,7	-0,9	5,2	3,9	4,5
Гексан	31,6	5,0	4,0	3,2	3,8	4,0	-0,6
Гептан	36,6	5,8	4,1	5,6	3,4	4,2	-2,6
Циклогексан	33,1	3,4	3,0	1,6	4,4	3,0	4,8
Бензол	33,9	1,2	0,8	1,6	5,6	4,9	2,4
2-пентен	26,7	2,9	2,8	0,3	3,1	3,1	0
1-гексен	30,7	4,0	3,0	3,4	6,0	3,3	9,1
1-гептен	35,6	-	-	-	5,5	3,4	7,0
Нитрометан	38,7	2,4	1,2	4,1	7,6	2,1	18,5
Дихлорэтан	35,3	3,6	0,7	9,7	7,9	1,3	22,2
$CHCl_3$	31,3	1,2	0,3	2,9	6,2	0,6	19,1
CCl_4	32,4	1,4	1,6	-0,6	3,7	1,7	6,5

Таблица 3

Избыточные энтальпии смешения ($\bar{H}^E$), рассчитанные из температурной зависимости $\ln\gamma^\infty$, кДж/моль

Соединение	2-пропилфенол	4-пропилфенол
Пентан	4,2	6,0
Гексан	5,8	5,2
Гептан	5,3	6,5
Циклогексан	4,4	4,4
Бензол	I,5	5,3
2-пентен	3,6	6,I
I-гексен	4,I	6,0
I-гептен	-	5,2
Нитрометан	I,3	5,9
Дихлорэтан	2,I	5,0
$CHCl_3$	0,6	3,0
CCl_4	2,0	3,5

Сопоставление значений $\bar{H}^E$, рассчитанных из одного экспериментального материала двумя независимыми методами, показывает удовлетворительное согласие для большинства систем. Расхождения в значениях $\bar{H}^E$ обусловлены главным образом тем, что в расчетах использованы данные о теплотах испарения и давлении насыщенных паров растворенных веществ, недостаточно согласованные между собой. Точность определения $\bar{H}^E$ можно повысить путем расширения температурного интервала, в котором измерены V_g. Но в случае изученных систем повышение температуры сопровождается улетучиванием неподвижной жидкой фазы и вызывает тем самым чисто экспериментальные трудности.

Выводы

I. На основании данных газохроматографических измерений рассчитаны избыточные термодинамические функции смешения ($\bar{H}^E$, $\bar{S}^E$ и $\bar{G}^E$) для растворов I2 органических соединений в 2- и 4-пропилфенолах.

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

Литература

I. Мельдер Л.И., Метлицкая О.Ф. Определение коэффициентов активности органических растворителей в одноатомных фенолах. См. наст. сб., с. 3.

2. Иоганзен А.В., Сакодынский К.И., Сахаров В.М. и др. Физико-математическое применение газовой хроматографии. М., Химия, 1973. 255 с.

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

4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М., ИЛ, 1958. 518 с.

5. Справочник нефтехимика, т. I / Под ред. Огородникова С.К. / Л., Химия, 1978. 494 с.

O. Metlitskaya

Excess Thermodynamics Functions of Mixing Some Organic Compounds with Alkylated Phenols

Summary

Excess enthalpies, entropies and Gibbs free energies of mixing 12 organic compounds with 2- and 4-propylphenols at infinite dilution have been determined using gas-liquid chromatography.

№ 543

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 541.123

М.А. Арро

ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С 3,5-ДИМЕТОКСИТОЛУОЛОМ

В [1] определены избыточные термодинамические функции смешения ряда органических соединений с 1,3-диметоксибензолом. В настоящем сообщении приводятся аналогичные данные для растворов в 3,5-диметокситолуоле (в диметиловом эфире 5-метилрезорцина).

Эксперимент и обработка результатов проведены по методике, изложенной в [1]. Значения удельных удерживаемых объемов (V_g) для 13 летучих соединений (табл. 1) были определены в интервале температур 300,15 - 331,15 К.

Из температурной зависимости V_g

$$\ln V_g = a + \frac{b}{T} \qquad (1)$$

рассчитывали избыточные термодинамические функции смешения, значения которых приведены в таблице 2.

Сопоставление полученных значений $\bar{H}^E$ и $\bar{S}^E$ (фиг. 1) показало, что как и в случае растворов в 1,3-диметоксибензоле, независимо от характера растворенного соединения, между этими величинами существует линейная зависимость (r = = 0,9130)

$$\bar{H}^E = 620{,}9 + 409{,}6 \cdot \bar{S}^E. \qquad (2)$$

Сравнение соответствующих значений $\ln V_g$ и $\bar{G}^E$ для растворов летучих органических соединений в 1,3-диметоксибензоле и 3,5-диметокситолуоле (фиг. 2) показало, что эти величины также коррелируют между собой:

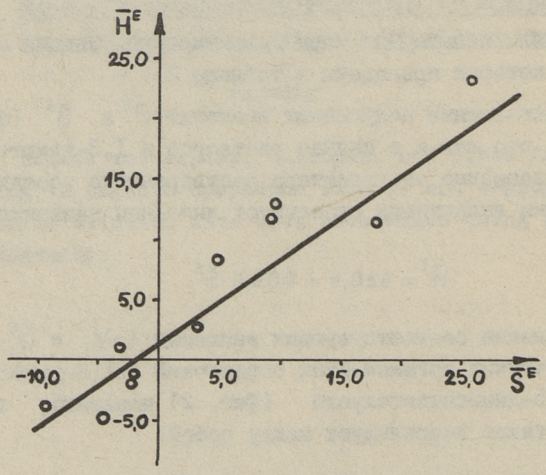
$$\ln V_{g(3,5\text{-ДМТ})} = 0{,}890 + 0{,}850 \cdot \ln V_{g(1,3\text{-ДМБ})}, \qquad (3)$$

$r = 0{,}9656,$

Таблица I

Коэффициенты уравнения (I) и удельные удерживаемые объемы (V_g) при 298,I5 К

Соединение	-a	b	Коэффициент регрессии r	Число экспериментальных точек	V_g, $см^3/г$
Пентан	6,246	3I75	0,998	I2	8I,8
Гексан	4,487	2954	0,99I	I6	226,0
Гептан	4,745	336I	0,999	I5	683,2
Бензол	5,609	3830	0,999	II	I39I
Хлороформ	5,583	3776	0,999	9	II9I
Четыреххлористый углерод	4,724	3454	0,999	I0	954,5
Этиловый спирт	7,779	4I0I	0,999	6	394,5
Пропиловый спирт	6,497	4027	0,998	9	II08
Диэтиловый эфир	5,644	32I4	0,997	I0	I70,I
Диизопропиловый эфир	5,532	3462	0,999	II	437,2
Ацетон	5,4I2	3468	0,999	I5	502,9
Метилэтилкетон	3,73I	3258	0,997	7	I336
Этилацетат	6,55I	4097	0,998	I2	I327

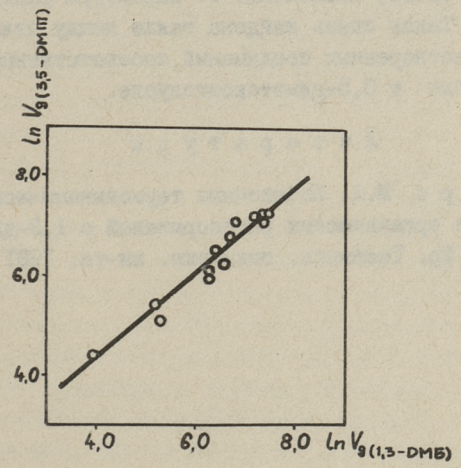


Фиг. 1. Зависимость $\bar{H}^E$ [кДж/моль] от $\bar{S}^E$ [Дж/моль·К] для растворов органических соединений в 3,5-диметокситолуоле.

Таблица 2

Предельные коэффициенты активности и избыточные термодинамические функции смешения органических соединений с 3,5-диметокситолуолом

Соединение	γ^{∞} при 298,15 К	$\bar{G}^{E}$, кДж/моль	$\bar{H}^{E}$, кДж/моль	$\bar{S}^{E}$, Дж/моль·К
Пентан	2,81	+2,59	-2,60	-0,084
Гексан	3,57	3,14	4,35	3,98
Гептан	3,91	3,39	5,82	8,12
Бензол	0,92	-2,01	-0,079	-2,30
Хлороформ	0,53	-1,59	-2,47	-2,97
Четыреххлористый углерод	1,12	2,81	1,26	3,22
Этиловый спирт	5,18	4,10	6,41	7,83
Пропиловый спирт	5,29	4,15	11,81	25,71
Диэтиловый эфир	1,34	0,754	-2,01	-9,21
Диизопропиловый эфир	1,87	1,55	0,544	-3,43
Ацетон	1,05	0,126	-0,502	-2,09
Метилэтилкетон	1,01	0,033	5,74	19,09
Этилацетат	0,97	-0,084	-0,963	-2,97



Фиг. 2. Зависимость между $\ln V_g$ органических соединений в 3,5-диметокситолуоле и 1,3-диметоксибензоле при 298,15 К.

$$\bar{G}^{E}_{(3,5-DMT)} = 1{,}703 + 1{,}253 \cdot \bar{G}^{E}_{(1,3-DMB)}, \qquad (4)$$

$r = 0{,}8843$.

Необходимо также отметить, что существует явная корреляция между значениями $\bar{G}^{E}$ растворов в резорцине и его диметиловом эфире, а также между значениями $\bar{G}^{E}$ растворов в 5-метилрезорцине и его диметиловом эфире. Но в этом случае для одной пары растворителей (резорцин - его диметиловый эфир) получается две зависимости: одна для растворов протоноакцепторных растворенных соединений (кетоны, простые и сложные эфиры), вторая - для растворов всех других соединений (включая спирты).

Выводы

1. Измерены удельные удерживаемые объемы 13 летучих органических соединений в 3,5-диметокситолуоле при различных температурах.

2. Рассчитаны термодинамические функции смешения ($\bar{G}^{E}$, $\bar{H}^{E}$ и $\bar{S}^{E}$) этих соединений в 3,5-диметокситолуоле.

3. Найдено, что между величинами $\bar{H}^{E}$ и $\bar{S}^{E}$ существует линейная связь, независимо от характера растворенного соединения. Такая связь найдена также между величинами $\ln V_g$ и $\bar{G}^{E}$ растворенных соединений соответственно в 1,3-диметоксибензоле и 3,5-диметокситолуоле.

Литература

1. Арро М.А. Избыточные термодинамические функции смешения органических растворителей с 1,3-диметоксибензолом. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 501, с. 59-66.

Excess Thermodynamic Functions of Mixing Some Organic Compounds with 3,5-Dimetoxytoluene

Summary

Excess enthalpies, entropies and Gibbs free energies of mixing 13 organic compounds (alkanes, benzene, alcohols, ethers, ketones and ethylacetate) with 3,5-dimetoxytoluene at infinite dilution have been determined using gas-liquid chromatography.

№ 543
TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
УДК 543.544+541.123

М.А. Аррo[x]

ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С РЕЗОРЦИНОМ И 5-МЕТИЛРЕЗОРЦИНОМ

Целью настоящего исследования является определение избыточных термодинамических функций смешения ($\bar{G}^E$, $\bar{H}^E$ и $\bar{S}^E$) ряда органических соединений с резорцином и 5-метилрезорцином, исходя из результатов газохроматографических измерений.

Выбор таких объектов исследования объясняется тем, что алкилпроизводные резорцина являются основными компонентами сланцевых водорастворимых фенолов и для разработки методов их выделения и очистки следует располагать данными о термодинамическом поведении их растворов.

Эксперимент и обработка полученных результатов проводились по методике, описанной автором ранее в [1]. Только насадка хроматографических колонок была приготовлена традиционным способом - путем пропитывания твердого носителя (хроматон N-AW-HMDS с зернением 0,20-0,25 мм) раствором неподвижной жидкой фазы (резорцин или 5-метилрезорцин) в диэтиловом эфире с последующим испарением эфира при 40 °С. Из-за высокой температуры плавления резорцина и 5-метилрезорцина (110 °С) приготовление насадки непосредственно внутри колонки методом испарения их с последующей конденсацией паров в колонке оказалось нецелесообразным. В этом случае насадка получилась недостаточно однородной (поверхность носителя неравномерно покрыта жидкостью). Это привело к тому, что результаты параллельных измерений, проводимых с изменением газового потока в колонке, не сходились. Из-за

[x] Работа выполнена под руководством Л.И. Мельдера.

Таблица I

Коэффициенты a и b уравнения (I) и удельные удерживаемые объемы (V_g) при 298,I5 К для систем с резорцином

Соединение	-a	b	Коэффициент регрессии r	Число экспериментальных точек	V_g, $см^3/г$
Октан	6,290	2899	0,977	35	3I,0
Бензол	4,4I9	28I6	0,963	34	I42,I
Толуол	2,278	2I7I	0,92I	28	I48,8
Этилбензол	3,737	2922	0,930	29	429,6
о-Ксилол	3,948	3I86	0,980	22	837,7
м-Ксилол	3,395	3242	0,996	I9	690,7
п-Ксилол	4,054	3082	0,995	24	534,I
Кумол	3,24I	2804	0,980	I5	474,6
п-Цимол	4,777	3563	0,982	2I	I304
Бутилбензол	4,697	3606	0,989	30	I626
I,2,4-Триметилбензол	5,524	3985	0,999	I7	254I
Хлороформ	5,I73	2920	0,978	42	I0I,4
Четыреххлористый углерод	3,342	2I28	0,984	40	44,4
I,2-Дихлорэтан	3,578	3024	0,994	II	708,6
Этиловый спирт	8,467	54I9	0,992	I6	I6390
Пропиловый спирт	8,007	5392	0,995	II	23740
Изопропиловый спирт	8,533	5482	0,996	I7	I8960
Бутиловый спирт	7,058	5207	0,996	I9	32950
Диэтиловый эфир	6,604	4049	0,995	I7	I070
Диизопропиловый эфир	5,023	3II9	0,978	20	448,5
Ацетон	6,882	4932	0,984	24	I5640
Этилацетат	7,239	4898	0,990	26	9773
Бутилацетат	6,I97	4796	0,964	I3	I9660

Таблица 2

Коэффициенты a и b уравнения (I) и удельные удерживаемые объемы (V_g) при 298,I5 К для систем с 5-метилрезорцином

Соединение	-a	b	Коэффициент регрессии r	Числов экспериментальных точек	V_g, $см^3/г$
Октан	2,002	I3II	0,904	9	I0,96
Бензол	2,225	I938	0,930	I5	7I,9
Толуол	3,772	2787	0,946	II	263,8
Этилбензол	4,I42	3I03	0,948	I3	525,2
м-Ксилол	2,754	26I9	0,939	I6	4I6,5
п-Ксилол	4,24I	3I9I	0,938	I8	639,I
Кумол	2,953	27I2	0,973	I6	465,8
п-Цимол	5,506	39I5	0,958	I3	205I
Бутилбензол	5,587	40II	0,965	I2	26I0
I,2,4-Триметилбензол	3,637	3280	0,962	II	I579
Хлороформ	2,299	I833	0,95I	I5	46,9
Четыреххлористый углерод	I,674	I476	0,944	I0	26,5
Этиловый спирт	8,440	52I6	0,995	I2	885I
Пропиловый спирт	7,244	4943	0,96I	II	II320
Бутиловый спирт	6,03I	4694	0,998	6	I6540
Диэтиловый эфир	4,782	3I74	0,965	I2	35I,7
Диизопропиловый эфир	3,726	276I	0,94I	9	253,2
Ацетон	7,297	4865	0,989	I3	8267
Метилэтилкетон	8,544	550I	0,999	9	20074
Этилацетат	3,893	3407	0,939	7	I872
Бутилацетат	9,54I	5997	0,988	7	39090

образования кристаллов резорцина в газовой трассе, приводящего даже к забиванию трассы, был также включен сатуратор.

Измерения удельных удерживаемых объемов (V_g) для ряда органических соединений в резорцине и 5-метилрезорцине были проведены в интервале температур 383,15 - 408,15 К.

Анализ экспериментальных значений V_g показывает, что зависимость $\ln V_g$ от обратной величины температуры хорошо описывается уравнением прямой

$$\ln V_g = a + \frac{b}{T}. \qquad (1)$$

На основе экспериментальных значений V_g были рассчитаны предельные коэффициенты активности (γ^∞) при 298,15 К. Для экстраполяции V_g к 298,15 К (псевдожидкое состояние) использовали коэффициенты a и b, рассчитанные методом наименьших квадратов (табл. 1 и 2). Давления паров растворенных соединений при 298,15 К, необходимые для расчета γ^∞, определяли по данным [2], используя уравнение Антуана.

Рассчитанные далее избыточные термодинамические функции смешения представлены в таблицах 3 и 4. При этом значения избыточной энтальпии смешения ($\bar{H}^E$) рассчитывались непосредственно из температурной зависимости V_g по соотношению

$$R\,\frac{d\ln(V_g/T)}{d(1/T)} = \Delta H^v - \bar{H}^E = -\bar{H}^s, \qquad (2)$$

где ΔH^v – энтальпия испарения исследуемого вещества;

$\bar{H}^s$ – энтальпия сольватации исследуемого вещества в неподвижной жидкой фазе (численно равная парциальной энтальпии испарения из бесконечно разбавленного раствора, но противоположная по знаку).

Необходимые в расчетах энтальпии испарения взяты из [3, 4] и приведены в 298,15 К с помощью корреляции Ватсона.

Сопоставление полученных значений $\bar{H}^E$ и $\bar{S}^E$ показывает, что между этими величинами существует линейная зависимость отдельно для систем с полярными и с неполярными растворенными соединениями

$$\bar{H}^E = c_0 + c_1 \cdot \bar{S}^E. \qquad (3)$$

Таблица 3

Предельные коэффициенты активности и избыточные термодинамические функции смешения органических соединений с резорцином

Соединение	γ^{∞} при 298,15 К	$\bar{G}^E$, кДж/моль	$\bar{H}^E$, кДж/моль	$\bar{S}^E$, Дж/моль·К
Октан	390	14,82	13,69	-3,48
Бензол	12,5	6,28	6,91	2,22
Толуол	39,9	9,17	16,54	24,75
Этилбензол	41,7	9,25	16,62	24,66
о-Ксилол	30,9	8,50	13,82	17,84
м-Ксилол	32,2	8,63	12,81	14,03
п-Ксилол	37,3	8,96	15,28	21,14
Кумол	77,6	10,80	18,88	27,13
п-Цимол	88,2	11,10	14,11	10,05
Бутилбензол	101,2	11,43	16,25	16,08
1,2,4-Триметилбензол	32,7	8,67	11,56	18,72
Хлороформ	8,58	5,32	0,38	-16,62
Четыреххлористый углерод	33,2	8,71	11,14	8,12
1,2-Дихлорэтан	3,23	2,93	7,03	13,82
Этиловый спирт	0,17	-4,35	-5,32	-3,27
Пропиловый спирт	0,34	-2,68	-0,21	8,21
Изопропиловый спирт	0,37	-2,47	-3,73	-4,23
Бутиловый спирт	0,83	0,46	-1,21	-2,51
Диэтиловый эфир	0,30	-3,01	-8,96	-19,93
Диизопропиловый эфир	2,48	2,30	3,22	3,22
Ацетон	0,05	-7,62	-13,06	-18,38
Этилацетат	0,18	-4,23	-8,33	-13,73
Бутилацетат	0,75	-7,12	2,22	9,76

При этом прямые для растворов в резорцине и 5-метилрезорцине практически совпадают и их можно изобразить с помощью одной прямой (фиг. 1 и 2). Значения коэффициентов c_0 и c_1 и соответствующие коэффициенты регрессии r приведены в таблице 5.

При сопоставлении полученных значений $\ln V_g$, $\bar{G}^E$ и $\bar{H}^E$ соответственно для растворов в резорцине и 5-метилрезорци-

Таблица 4

Предельные коэффициенты активности и избыточные термодинамические функции смешения органических соединений с 5-метилрезорцином

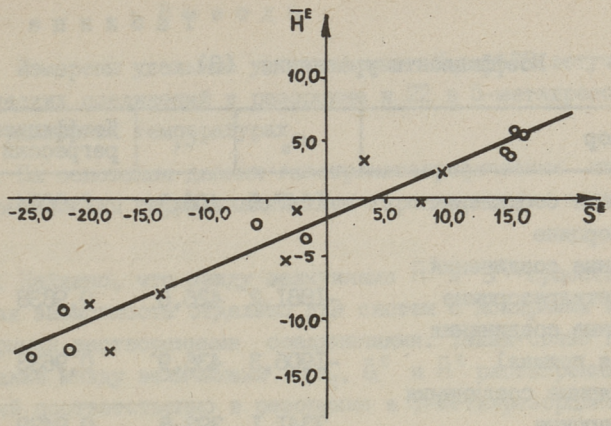
Соединение	γ^{∞} при 298,15 К	$\bar{G}^E$, кДж/моль	$\bar{H}^E$, кДж/моль	$\bar{S}^E$, Дж/моль·К
Октан	980	17,08	26,92	32,95
Бензол	21,9	7,66	14,24	22,02
Толуол	20,0	7,41	11,39	13,23
Этилбензол	30,0	8,46	12,77	14,49
о-Ксилол	7,22	4,90	6,32	4,77
м-Ксилол	43,3	9,34	17,96	28,89
п-Ксилол	26,8	8,16	12,64	15,03
Кумол	70,1	10,55	20,18	32,41
п-Цимол	49,7	9,67	11,14	4,81
Бутилбензол	55,7	9,97	12,14	7,29
1,2,4-Триметилбензол	46,7	9,55	17,46	26,50
Хлороформ	16,5	6,95	13,02	20,39
Четыреххлористый углерод	49,5	9,67	17,04	24,66
Этиловый спирт	0,29	-3,06	-3,60	-1,80
Пропиловый спирт	0,63	-1,13	3,52	15,53
Бутиловый спирт	1,47	0,963	5,74	15,99
Диэтиловый эфир	0,81	-0,544	-2,40	-6,11
Диизопропиловый эфир	3,96	3,43	5,65	7,49
Ацетон	0,078	-6,32	-12,85	-21,90
Метилэтилкетон	0,083	-6,20	-13,61	-24,95
Этилацетат	0,85	-0,419	4,06	15,07
Бутилацетат	0,33	-2,72	-9,38	-22,32

не выясняется, что они также связаны между собой линейной зависимостью

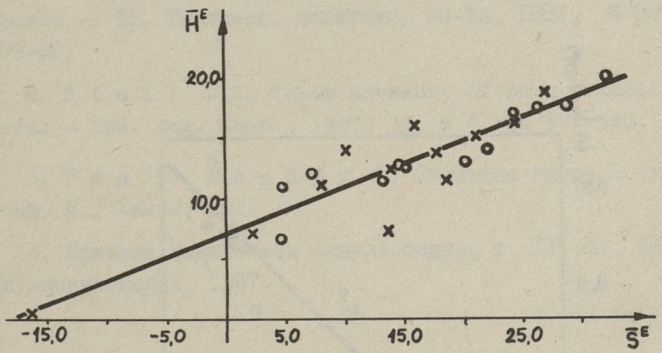
$$\ln V_{g(5-MP)} = -0,873 + 1,071 \cdot \ln V_{g(P)}, \quad r = 0,9594, \qquad (4)$$

$$\bar{H}^E_{(5-MP)} = 2,772 + 1,311 \cdot \bar{H}^E_{(P)}, \quad r = 0,7647, \qquad (5)$$

$$\bar{G}^E_{(5-MP)} = 0,687 + 0,944 \cdot \bar{G}^E_{(P)}, \quad r = 0,9629. \qquad (6)$$



Фиг. 1. Зависимость $\bar{H}^E$ [кДж/моль] от $\bar{S}^E$ [Дж/моль · К] для растворов полярных соединений в двухатомных фенолах.
× – резорцин;
○ – 5-метилрезорцин.



Фиг. 2. Зависимость $\bar{H}^E$ [кДж/моль] от $\bar{S}^E$ [Дж/моль · К] для растворов неполярных соединений в двухатомных фенолах.
× – резорцин;
○ – 5-метилрезорцин.

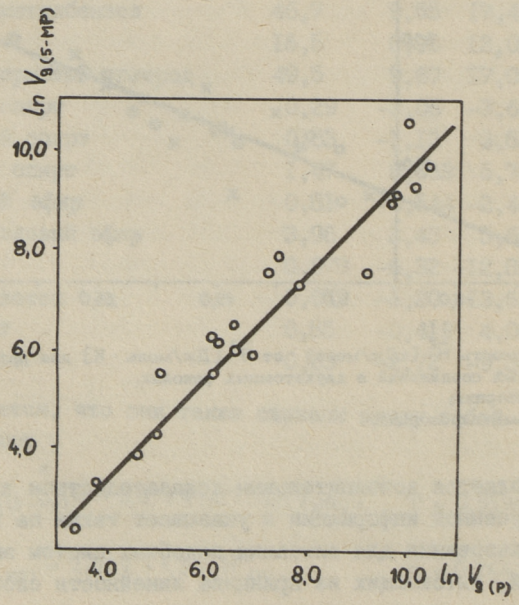
Это является дополнительным доказательством консистентности полученной информации и указывает также на возможность использования для описания подобных систем эмпирических связей, вытекающих из принципа линейности свободной энергии.

Автор благодарна Т.А. Лиги за участие в экспериментальной работе.

Таблица 5

Коэффициенты уравнения (3)

Раствор	c_0	c_1	Коэффициент регрессии r
Полярные соединения в резорцине	-I647,6	406,3	0,9074
Полярные соединения в 5-метилрезорцине	-I88I,2	426,6	0,9838
Полярные соединения (общая прямая)	-I906,3	436,9	0,9633
Неполярные соединения в резорцине	734I,I	393,8	0,9479
Неполярные соединения в 5-метилрезорцине	7233,9	370,6	0,9232
Неполярные соединения (общая прямая)	6999,0	385,I	0,9I03



Фиг. 3. Зависимость между $\ln V_g$ органических соединений в резорцине (P) и 5-метилрезорцине (5-MP) при 298,15 K.

Выводы

I. Измерены удельные удерживаемые объемы 23 летучих органических соединений в резорцине и 22 в 5-метилрезорцине при различных температурах.

2. На основании данных газохроматографических измерений рассчитаны термодинамические характеристики этих систем.

3. Найдено, что между величинами $\bar{H}^E$ и $\bar{S}^E$ существует линейная зависимость отдельно для систем с полярными и с неполярными растворенными соединениями. Такая связь найдена также между величинами $\ln V_g$, $\bar{G}^E$ и $\bar{H}^E$ растворенных соединений соответственно в резорцине и 5-метилрезорцине.

Литература

I. Аррo М.А. Избыточные термодинамические функции смешения органических растворителей с I,3-диметоксибензолом. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, I98I, № 50I, с. 59-66.

2. Stull D.R. Vapor pressure of pure organic compounds. - Ind. Eng. Chem., 1947, 39, N 4, p. 517-540.

3. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л., Химия, I97I

4. Краткая химическая энциклопедия, т. IУ. М., Советская энциклопедия, I967.

M. Arro

Excess Thermodynamic Functions of Mixing Some Organic Compounds with Resorcinol and 5-Methylresorcinol

Summary

Excess enthalpies, entropies and Gibbs free energies of mixing 23 organic compounds (alkanes, benzene and other aromatic compounds, alcohols, ethers, ketones) with resorcinol and 22 organic compounds with 5-methylresorcinol at infinite dilution have been determined using gas-liquid chromatography.

№ 543

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 541.123.2

А.В. Игнат[x]

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ КАПРОЛАКТАМА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В промышленности при получении капролактама в процессе обработки циклогексаноксима серной кислотой или олеумом (перегруппировка Бекмана) образуется смесь кислоты и капролактама, из которой после нейтрализации аммиаком экстрагируют капролактам трихлорэтиленом, бензолом или другими растворителями. При этом расходуются большие количества кислоты и NH_3 и образуется сульфат аммония, который находит применение лишь как относительно малоэффективное минеральное удобрение. Поэтому особенно актуальной и представляющей интерес является экстракция капролактама непосредственно из кислого раствора, т.е. без перевода H_2SO_4 в $(NH_4)_2SO_4$, как это предложено в [1-4].

В литературе опубликовано относительно мало данных об экстрагируемости капролактама различными экстрагентами [5-7]. Поэтому в настоящей работе сделана попытка оценить относительную экстракционную способность некоторых органических экстрагентов путем априорного расчета коэффициентов активности капролактама в растворителях методом UNIFAC [8].

Равновесие при распределении капролактама. В общем случае коэффициент распределения вещества C (капролактам) между несмешивающимися органической (S) и водной (W) фазами определяется соотношением коэффициентов активности C в равновесных (сосуществующих) фазах

$$K_c \equiv \frac{x_{c(s)}\gamma_{c(w)}}{x_{c(w)}\gamma_{c(s)}}, \qquad (I)$$

где K - коэффициент распределения;

[x] Работа выполнена под руководством Л.И. Мельдера.

X – концентрация (мольные доли);

γ – коэффициент активности;

индексы (s) и (w) обозначают соответственно фазу S и W.

При экстракции капролактама из кислого раствора растворителем B, образующим с капролактамом соединение BC, равновесие между двумя жидкими фазами определяется тремя процессами:

I. Распределение несвязанной (мономерной) формы капролактама C_1 между фазами S и W:

$$C_{1(s)} \rightleftharpoons C_{1(w)}$$

с константой распределения

$$K_C = \frac{X_{C1(s)}}{X_{C1(w)}} .$$

2. Комплексообразование в органической фазе:

$$C_{1(s)} + B_{(s)} \rightleftharpoons BC_{(s)}$$

с константой равновесия

$$K_{BC} = \frac{X_{BC(s)}}{X_{C1(s)} X_{B(s)}} .$$

3. Комплексообразование с кислотой AH в водной фазе:

$$C_{1(w)} + AH_{(w)} \rightleftharpoons CAH_{(w)}$$

с константой равновесия

$$K_{CAH} = \frac{X_{CAH(w)}}{X_{C1(w)} \cdot X_{AH(w)}} .$$

Тогда для суммарного коэффициента распределения K_C можем написать:

$$K_C = \frac{X_{C1(s)}(1 + K_{BC} X_{B(s)})}{X_{C1(w)}(1 + K_{CAH} X_{AH(w)})} = \frac{\gamma_{C(w)}}{\gamma_{C(s)}} . \qquad (2)$$

Из уравнения (2) вытекает, что K_C будет тем больше, чем сильнее C связан в органической фазе с экстрагентом B и тем меньше, чем сильнее он связан в воде с кислотой AH. Естественно, что константа распределения мономерной формы капролактама $(X_{C1(s)} / X_{C1(w)})$ зависит прежде всего от диэлектрической проницаемости и поляризуемости S и W. Нетрудно также убедиться, что $\gamma_{C(s)}$ пропорционален $(1 + K_{BS} X_{B(s)})^{-1}$ и $\gamma_{C(w)}$ пропорционален $(1 + K_{CAH} X_{AH(w)})^{-1}$. При постоянной концентрации свободной кислоты в фазе W или отсутствии кислоты в системе $\gamma_{C(w)}$ также постоянна, и K_C зависит только от

Таблица I

Коэффициенты активности капролактама в различных органических растворителях

Растворитель	Концентрация капролактама, мольные доли							
	0,000	0,002	0,02	0,05	0,I	0,2	0,3	0,4
Гексан	2,090	2,084	2,026	I,936	I,802	I,584	I,4I6	I,288
Циклогексан	2,054	2,046	I,98I	I,88I	I,737	I,5I4	I,353	I,237
Бензол	0,863	0,864	0,869	0,876	0,889	0,9II	0,932	0,950
Толуол	0,683	0,685	0,706	0,740	0,790	0,872	0,930	0,968
Четыреххлористый углерод	I,058	I,057	I,052	I,045	I,034	I,0I8	I,006	I,000
Дихлорметан	0,505	0,506	0,5I7	0,537	0,569	0,636	0,704	0,770
Хлороформ	0,3I8	0,32I	0,344	0,382	0,447	0,572	0,685	0,780
Бутиловый спирт	2,I28	2,I22	2,069	0,986	I,860	I,646	I,475	I,339
Диизопропиловый эфир	I,239	I,239	I,238	I,234	I,224	I,I95	I,I60	I,I23
Бутилацетат	I,030	I,029	I,028	I,027	I,024	I,020	I,0I5	I,0I2
Изопропилфенол	0,2II	0,2I2	0,220	0,232	0,255	0,306	0,365	0,435
Изобутилфенол	0,265	0,265	0,27I	0,28I	0,300	0,34I	0,39I	0,452
Крезол	0,I0I	0,I02,	0,III	0,I27	0,I57	0,225	0,304	0,396
Метилрезорцин	0,06I	0,062	0,068	0,08I	0,I03	0,I55	0,2I7	0,289

величины коэффициента активности капролактама в органической фазе.

Таким образом, выбор экстрагента сводится к проблеме нахождения растворителя, в котором коэффициент активности распределяющегося вещества был бы как можно меньше.

Расчет коэффициентов активности. В настоящей работе для априорного определения коэффициентов активности капролактама в растворителях, относящихся к различным классам органических соединений, был выбран метод UNIFAC, обладающий наибольшей универсальностью. Метод UNIFAC основывается на концепции взаимодействия групповых инкрементов молекул (атомных групп), причем параметры взаимодействия отдельных групп определены по экспериментальным данным.

Расчеты проводились на ЭВМ "Минск-32", используя параметры UNIFAC из [9]. Некоторые результаты приводятся в таблицах I и 2.

Таблица 2

Коэффициенты активности капролактама в системе капролактам-изопропилфенол-толуол

Концентрация капролактама в трехкомпонентной смеси, мольные доли	Концентрация изопропилфенола в смеси изопропилфенол-толуол, мольные доли							
	0,I00	0,200	0,30	0,40	0,50	0,60	0,75	0,90
0,00	0,469	0,370	0,3I4	0,280	0,256	0,240	0,225	0,2I5
0,02	0,492	0,389	0,33I	0,294	0,270	0,252	0,235	0,224
0,I0	0,579	0,468	0,40I	0,356	0,325	0,342	0,278	0,262
0,20	0,680	0,566	0,49I	0,439	0,400	0,37I	0,339	0,3I7
0,30	0,767	0,659	0,582	0,526	0,482	0,448	0,409	0,380
0,40	0,839	0,745	0,672	0,6I5	0,569	0,532	0,488	0,454

Из полученных результатов следует, что наибольшей экстракционной способностью по отношению к капролактаму обладают фенолы. Коэффициенты активности капролактама при бесконечном разбавлении (γ^{∞}) в этих соединениях лежат в интервале 0,06-0,25. Экстракционная способность ароматических углеводородов и хлорпроизводных алифатических угле-

водородов значительно ниже (γ^{∞} порядка 0,3-0,9). Для капролактама плохими экстрагентами являются алифатические углеводороды (включая CCl_4), а также проторно-акцепторные кислородсодержащие соединения (спирты, простые и сложные эфиры).

Повышенная экстракционная способность соединений фенольного характера объясняется склонностью этих соединений образовывать с капролактамом H-связь [10, 11].

Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными показывает, что метод UNIFAC довольно реально характеризует исследованные системы с точки зрения относительной экстрагируемости капролактама, несмотря на пробелы в банке исходных данных.

Таким образом, метод UNIFAC может быть использован для грубого прогнозирования экстракционной способности органических экстрагентов.

Литература

1. **Wakamatsu Shigeru, Ryozo Kondo Nagoyo, Aichi Anjochi, Shiomiye Masayasu. Separation and purification process of lactame.** Пат. США, кл. 260-239.3 (C07D 41/06), № 3700669, 24.10.72.

2. **Mattone R., Sidi G., Giufre L. Verfahren zur Gewinnung von Lactamen aus Sauren Reaktionsgemischen.** Пат. ГДР, кл. 12p5 (C07D 41/06), № 107922, 20.08.74.

3. Хага Такэеси, Мори Хадзимэ, Наканомэ Такэдзо. Получение капролактама. Яп. пат. кл. 16E538.1 (C07D 41/06), № 48-10797, 07.04.73.

4. Йосида Кадзуо, Икубэ Кадзуо, Обути Кунихико, Ямагути Тадасигэ. Выделение лактамов из реакционной смеси. Яп. пат. кл. 16E538 (C07D), № 42262, 25.10.72.

5. Васин А.А. и др. Фазовые равновесия в промышленной системе стадии экстракции капролактама из водного раствора сульфата аммония. Ж. прикл. химии, 1980, 53, № 4, с. 951-953.

6. Винтер А.А. и др. Фазовые равновесия в промышленных системах стадии экстракции капролактама трихлорэтиленом. Ж. прикл. химии, 1976, 48, № 4, с. 900-902.

7. Скороходова В.Л., Коган В.Б. Изучение равновесия жидкость-пар в бинарных системах с капролактамом. Ж. прикл. химии, 1973, 46, № 3, с. 698.

8. Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. - AIChE Journal, 1975, 21, N 6, p. 1086-1099.

9. Rasmussen P., Michelsen M.L., Fredenslund A., Prausnitz J.M. Computerised design of multicomponent destillation columns using the UNIFAC group-contribution method for calculation of activity coefficients. World Congress of Chemical Engineering, Amsterdam, Holland, 1976.

10. Аарна А., Кристьянсон П., Оя Х. Исследование молекулярных соединений капролактама с фенолами. Изв. Академии наук ЭССР, Химия, Геология, 1970, 19, № 2, с. 121-127.

11. Шубцова И.Г., Никурашина Н.И., Чепурнова С.Е. Исследование равновесий в системе капролактам-вода-фенол. Ж. физ. химии. 1975, 49, № 1, с. 61-64.

A. Ignat

Activity Coefficients of Caprolactam in Organic Solvents

Summary

The partition process of caprolactam has been explored. The dependence of partition coefficients of caprolactam on activity coefficients of caprolactam in organic solvents has been shown. On the basis of the calculation of the activity coefficients of caprolactam using UNIFAC model phenols have been found to be the best extragents.

№ 543

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 532.73-3:547.565.2

Х.Я. Тамвелиус

РАСТВОРИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ В АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

В предыдущих сообщениях [I-3] была изучена растворимость резорцина и 5-метилрезорцина в ароматических углеводородах. При разделении смеси сланцевых алкилрезорцинов на компоненты путем экстракции или кристаллизации необходимо располагать данными о растворимости всех основных компонентов смеси, в том числе 2,5- и 4,5-диметилрезорцинов. С точки зрения получения концентратов индивидуальных алкилрезорцинов несомненный интерес представляет также растворимость второстепенных компонентов смеси (таких как 2- и 4-метилрезорцины). Хотя их содержание в сланцевых суммарных водорастворимых фенолах невысоко (около 4 %), их примеси в концентратах могут оказаться нежелательными.

Для получения некоторого представления о влиянии величины алкильных групп в молекуле резорцина, в данной работе изучена растворимость нетипичного для сланцевых алкилрезорцинов соединения - 4-этилрезорцина.

Экспериментальная часть. Определение растворимости алкилрезорцинов проводили газохроматографическим методом (после предварительного концентрирования проб), разработанным в [I]. Анализ растворов проводился на хроматографе "Хром-3" с пламенно-ионизационным детектором. Применялась колонка из нержавеющей стали длиной I,6 м и диаметром 3 мм, наполненная насадкой из инертона AW-HMDS (0,I25-0,I6 мм), пропитанного I0 % смесью апиезона L (75 %) и лукоойла DF (25 %). Температура колонки 200 °С (2,5-диметилрезорцин), 2I0 °С (2- и 4-метилрезорцины) или 220 °С (4,5-диметилрезорцин и 4-этилрезорцин), температура испарителя 300-3I0 °С. Газ-носитель - гелий, скорость - 20-25 мл/мин.

Таблица I

Растворимость алкилрезорцинов в ароматических углеводородах (x -мольные доли $\cdot 10^3$)

Алкилрезорцин	Растворитель	Температура, °С				
		20	25	30	35	40
2-МР	Бензол	6,380	7,465	8,984	10,82	12,59
	Толуол	5,690	6,472	8,338	9,906	11,54
	о-Ксилол	5,231	6,250	7,519	9,990	10,81
	м-Ксилол	4,811	5,505	7,313	8,849	10,09
	п-Ксилол	4,451	5,119	6,447	8,600	9,792
	Этилбензол	4,408	4,948	6,276	7,562	8,960
4-МР	Бензол	3,393	4,834	6,393	8,297	10,72
	Толуол	3,158	3,679	5,153	6,599	8,801
	о-Ксилол	2,738	3,500	5,359	6,713	8,548
	м-Ксилол	2,404	3,158	4,417	6,447	7,802
	п-Ксилол	2,490	3,115	4,271	6,276	8,051
	Этилбензол	2,541	3,021	3,869	5,333	6,568
4-ЭР	Бензол	5,280	6,312	8,153	9,741	12,19
	Толуол	4,907	6,094	7,477	9,522	12,33
	о-Ксилол	5,157	6,375	7,957	9,912	12,39
	м-Ксилол	4,323	5,218	6,414	8,243	10,66
	п-Ксилол	4,224	5,110	6,144	7,772	9,494
	Этилбензол	4,016	4,540	5,550	7,208	8,127
2,5-ДМР	Бензол	1,676	2,033	2,407	2,839	3,418
	Толуол	1,562	2,049	2,597	3,139	3,942
	о-Ксилол	1,676	1,945	2,530	3,215	3,792
	м-Ксилол	1,714	1,976	2,338	2,853	3,500
	п-Ксилол	1,553	1,814	2,353	2,830	3,400
	Этилбензол	1,537	1,776	2,130	2,607	3,076
4,5-ДМР	Бензол	1,738	2,039	2,583	3,458	4,169
	Толуол	1,589	1,909	2,377	3,153	4,029
	о-Ксилол	1,499	1,991	2,468	3,308	4,371
	м-Ксилол	1,391	1,638	2,038	2,684	3,385
	п-Ксилол	1,561	1,768	2,268	2,769	3,184
	Этилбензол	1,145	1,484	1,984	2,684	3,469

При определении растворимости был использован 2,5-диметилрезорцин (2,5-ДМР), выделенный из сланцевых алкилрезорцинов путем кристаллизации, и 2-метилрезорцин (2-МР) фирмы FERAK, имеющие содержание основного вещества выше 99 %. Синтез 4-метилрезорцина (4-МР), 4-этилрезорцина (4-ЭР) и 4,5-диметилрезорцина (4,5-ДМР) описан в [4]. Чистота их 95,6–99,9 %.

Растворители были очищены по методике, описанной в[5], их чистоту проверяли хроматографически.

Растворимость 2-МР, 4-МР, 4-ЭР, 2,5-ДМР и 4,5-ДМР изучалась в шести ароматических углеводородах при пяти различных температурах от 20 до 40 °С. Кроме того, определяли растворимость 2,5-ДМР, как одного из ключевых компонентов при разделении смеси алкилрезорцинов, в некоторых хлор- и кислородсодержащих растворителях (четыреххлористый углерод, хлорбензол, дихлорэтан, вода, диизопропиловый эфир).

Обсуждение результатов. Результаты определения растворимости алкилрезорцинов приведены в таблицах I и 2.

Таблица 2

Растворимость 2,5-диметилрезорцина в хлор- и кислородсодержащих растворителях (x - мольные доли $\cdot 10^3$)

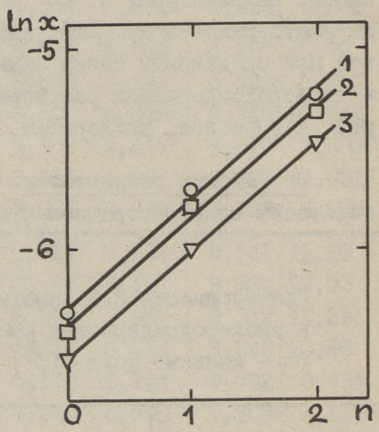
Растворитель	Температура, °С				
	20	25	30	35	40
Четыреххлористый углерод	0,3786	0,6213	0,8139	I,225	I,68I
Хлорбензол	I,475	I,948	2,462	3,530	4,7I4
Дихлорэтан	6,860	7,37I	8,265	8,92I	9,693
Вода	I,935	2,I73	2,4I9	3,0I5	3,324
Диизопропиловый эфир	I35,4	I69,4	I97,3	220,I	226,2

Из данных таблицы I видно, что 2-МР, 4-МР и 4-ЭР растворяются в ароматических углеводородах лучше, чем диметилрезорцины. Эта закономерность соответствует общеизвестному правилу, по которому вещества с более высокими температурами плавления имеют сравнительно низкую растворимость.

Действительно, диметилрезорцины имеют значительно более высокую температуру плавления, по сравнению с метил- и этилрезорцинами [6]: 2-МР - 119-121 °С, 4-МР - 105-107 °С, 4-ЭР - 98-99 °С, 4,5-ДМР - 136-137 °С и 2,5-ДМР - 163 °С.

2-МР и 4-ЭР растворяются в ароматических углеводородах лучше, чем 4-МР, причем различия в растворимости снижаются при более высоких температурах (например, при 20 °С соотношение растворимостей 2-МР и 4-МР составляет 1,7-2,0, при 40 °С - только 1,2-1,4). Растворимость 4-ЭР, в свою очередь, несколько выше растворимости 2-МР.

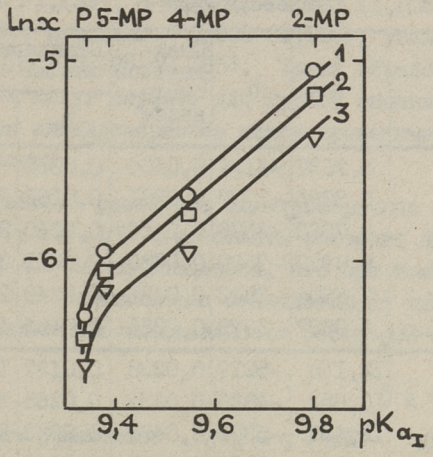
На фиг. 1 показана зависимость растворимости 4-алкилрезорцинов от числа С-атомов в боковой цепи фенолов (данные для резорцина взяты из [1]). Тангенс угла наклона прямых соответствует возрастанию растворимости x (примерно в 1,7 раза) при увеличении числа С-атомов в боковой цепи на единицу.



Фиг. 1. Зависимость $\ln x$ от числа С-атомов в боковой цепи 4-алкилрезорцинов.
1 - бензол; 2 - толуол; 3 - п-ксилол.

Сравнение растворимости резорцина (Р) и изомерных метилрезорцинов (данные для 5-метилрезорцина (5-МР) взяты из [3]), показывает, что растворимость этих соединений в ароматических углеводородах увеличивается в такой же последовательности, как уменьшается их кислотность (фиг. 2). Можно предположить, что различие в кислотности метилрезорцинов связано со склонностью этих веществ образовывать в кристаллическом состоянии водородную связь. Сила Н-связи, в свою очередь, зависит от взаимного расположения метильной и гидроксильных групп (в молекуле 4-МР CH_3-группа находится в орто-положении относительно одной ОН-группы, 2-МР - двух ОН-групп). Следует отметить, что при наличии в молекуле уже одной CH_3-группы, положение другой метильной

группы почти не сказывается на растворимости (растворимость 2,5-ДМР и 4,5-ДМР в ароматических углеводородах практически одинакова).



Фиг. 2. Зависимость lnx резорцина и метилрезорцинов от их кислотности. pK_{a_I} из [7].
1 – бензол; 2 – толуол; 3 – п-ксилол.

По сравнению с ароматическими углеводородами хлорбензол и вода растворяют 2,5-ДМР примерно в таком же количестве, дихлорэтан лучше, а четыреххлористый углерод хуже (таблица 2). В то же время влияние температуры на растворимость 2,5-ДМР наиболее заметно именно в случае CCl_4.

Роль образования водородной связи видна из данных о растворимости 2,5-ДМР в диизопропиловом эфире. Это единственный из изученных растворителей, в котором экспериментальная растворимость превышает идеальную (в случае ароматических углеводородов растворимость 2,5-ДМР составляет от идеальной только около 15 %).

В литературе встречаются попытки количественного описания связи между растворимостью и коэффициентами распределения в одних и тех же системах (например, [8, 9]). Действительно, первым приближением для коэффициента распределения является соотношение концентраций насыщенных растворов распределяющегося соединения в соответствующих растворителях. Коэффициенты распределения 2,5-ДМР между органиче-

Таблица 3

Константы уравнения $\ln x = a + bT^{-1}$ для насыщенных растворов алкилрезорцинов в ароматических углеводородах

Алкилрезорцин	Растворитель	a	b	Стандартное отклонение s	Стандартные ошибки s_a	Стандартные ошибки s_b	Коэффициент корреляции r
2-МР	Бензол	5,7637	-3174	0,0105	0,0060	70,5	0,9992
	Толуол	6,3295	-3377	0,0281	0,0162	188,3	0,9954
	о-Ксилол	6,7663	-3526	0,0416	0,0240	278,8	0,9907
	м-Ксилол	6,8927	-3590	0,0380	0,0219	254,3	0,9925
	п-Ксилол	7,6604	-3843	0,0421	0,0243	282,1	0,9920
	Этилбензол	6,0697	-3379	0,0285	0,0164	190,6	0,9953
4-МР	Бензол	12,138	-5217	0,0238	0,0137	159,2	0,9986
	Толуол	10,652	-4826	0,0459	0,0265	307,5	0,9940
	о-Ксилол	12,432	-5375	0,0491	0,0283	328,6	0,9944
	м-Ксилол	14,527	-6036	0,0628	0,0363	420,9	0,9966
	п-Ксилол	13,016	-5587	0,0445	0,0257	298,3	0,9957
	Этилбензол	9,4079	-4523	0,0407	0,0235	273,0	0,9946
4-ЭР	Бензол	7,9322	-3865	0,0186	0,0107	124,6	0,9985
	Толуол	8,9753	-4193	0,0243	0,0141	163,0	0,9978
	о-Ксилол	8,4565	-4024	0,0097	0,0056	65,3	0,9996
	м-Ксилол	8,6643	-4143	0,0320	0,0185	214,4	0,9960
	п-Ксилол	7,2719	-3737	0,0190	0,0110	127,4	0,9983
	Этилбензол	5,3627	-3186	0,0462	0,0267	309,4	0,9842
2,5--ДМР	Бензол	4,6244	-3229	0,0066	0,0038	49,3	0,9997
	Толуол	7,8211	-4182	0,0161	0,0093	120,5	0,9987
	о-Ксилол	6,9323	-3914	0,0278	0,0160	207,9	0,9958
	м-Ксилол	4,8256	-3290	0,0232	0,0134	173,9	0,9958
	п-Ксилол	6,1108	-3693	0,0206	0,0119	154,0	0,9974
	Этилбензол	4,5767	-3247	0,0157	0,0091	117,6	0,9981
4,5--ДМР	Бензол	7,8536	-4174	0,0373	0,0215	249,8	0,9947
	Толуол	8,2852	-4327	0,0356	0,0205	238,3	0,9955
	о-Ксилол	10,055	-4854	0,0249	0,0144	166,8	0,9982
	м-Ксилол	7,5831	-4162	0,0373	0,0216	250,1	0,9946
	п-Ксилол	5,2488	-3438	0,0307	0,0177	205,7	0,9947
	Этилбензол	10,796	-5152	0,0160	0,0092	107,1	0,9993

скими растворителями и водой, полученные из данных о растворимости, составляют (в скобках величины из непосредственных опытов распределения [10]): бензол - 0,866 (1,333), толуол - 0,807 (1,239), о-ксилол - 0,867 (1,005), м-ксилол - 0,887 (1,159), п-ксилол - 0,803 (1,164), этилбензол - 0,795 (0,951), CCl_4 - 0,195 (0,166). Таким образом, данные о растворимости могут служить для грубой оценки коэффициентов распределения алкилрезорцинов между ароматическими углеводородами и водой.

Неидеальность растворов алкилрезорцинов явствует из уравнения $\ln x = a + bT^{-1}$, константы которого приведены в таблицах 3 и 4. Легко убедиться, что при температуре плавления ($T_{пл}$) $\ln x$ значительно отличается от нуля, что является доказательством неидеальности растворов алкилрезорцинов.

Таблица 4

Константы уравнения $\ln x = a + bT^{-1}$ для насыщенных растворов 2,5-диметилрезорцина в хлор- и кислородсодержащих растворителях

Растворитель	a	b	Стандартное отклонение s	Стандартные ошибки		Коэффициент корреляции r
				s_a	s_b	
Четыреххлористый углерод	15,084	-6720	0,0450	0,0260	301,6	0,9969
Хлорбензол	11,700	-5349	0,0353	0,0204	236,4	0,9971
Дихлорэтан	0,5347	-1619	0,0096	0,0055	64,1	0,9976
Вода	2,5425	-2583	0,0311	0,0179	208,4	0,9904
Диизопропиловый эфир	9,5029	-3369	0,0188	0,0188	9,2	0,9950

В температурном интервале 35-40 °С растворимость 2,5-ДМР в диизопропиловом эфире не поддается описанию уравнением $\ln x = a + bT^{-1}$, константы которого найдены при 20 - 30 °С, а является заниженной. Это может быть обусловлено смещением равновесия в растворе в сторону разложения молекулярных комплексов.

Данные, представленные в табл. 3 и 4, свидетельствуют о хорошей согласованности растворимостей во всем интервале температур. Стандартное отклонение растворимостей от линейной зависимости не превышает I % от значения $\ln x$.

На основе экспериментального материала данной работы рассчитаны термодинамические параметры растворения алкилрезорцинов [II].

Выводы

I. Изучена растворимость 2-метилрезорцина, 4-метилрезорцина, 4-этилрезорцина, 2,5-диметилрезорцина и 4,5-диметилрезорцина в ароматических углеводородах (бензол, толуол, ксилолы и этилбензол) при пяти различных температурах. Также определена растворимость 2,5-диметилрезорцина в CCl_4, хлорбензоле, дихлорэтане, воде и диизопропиловом эфире.

2. Показано, что 2- и 4-метилрезорцины и 4-этилрезорцин растворяются лучше чем диметилрезорцины. Растворимость изомерных метилрезорцинов находится в корреляции с их кислотностью.

3. Для всех изученных систем найдены константы уравнения $\ln x = a + bT^{-1}$, связывающего растворимость с температурой.

Литература

I. Арро Я.В., Тамвелиус Х.Я. Определение растворимости двухатомных фенолов в органических растворителях с применением метода газохроматографического анализа - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 449, с. 21-27.

2. Тамвелиус Х.Я., Арро Я.В., Мэлдер Л.И. Энтальпии растворения и предельные коэффициенты активности резорцина в ароматических углеводородах. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 449, с. 29-33.

3. Тамвелиус Х.Я. Растворимость 5-метилрезорцина в ароматических углеводородах. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 509, с. 49-57.

4. Вийкна А.Х., Миккал М.Д., Эйнборн И.Р. Синтез алкил- и диалкилрезорцинов. См. наст. сб., с. 73.

5. Вайсбергер А., Проскауер Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М., ИИЛ, 1958. 519 с.

6. Handbook of Chemistry and Physics. 57-th ed. Cleveland, Ohio, 1977.

7. Лилле Ю.Э., Пейнар У.Л., Тальвик А.И. Индексы реакционной способности и кислотности метилрезорцинов. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, серия А, 1971, № 311, с. 115-125.

8. Коренман Я.И., Смирнов В.С. Растворимость и константы распределения ксиленолов в системах вода - органический растворитель. - Ж. физ. химии, 1980, т. LIV, № 10, с. 2710-2711.

9. Yalkowsky S.H., Valvani S.C. Solubilities and partitioning 2. Relationships between aqueous solubilities, partition coefficients, and molecular surface areas of rigid aromatic hydrocarbons. - J. Chem. Eng. Data, 1979, 24, N 2, p. 127-129.

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

11. Тамвелиус Х.Я. Термодинамика растворения некоторых алкилрезорцинов в ароматических углеводородах. См. наст. сб., с. 51.

H. Tamvelius

Solubility of Some Alkylresorcinols in Aromatic Hydrocarbons

Summary

The solubilities of 2-methylresorcinol, 4-methylresorcinol, 4-ethylresorcinol, 2,5-dimethylresorcinol and 4,5-dimethylresorcinol in aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, xylenes, ethyl benzene) have been determined at 20 - 40 °C. The dependence of solubility of isomeric methylresorcinols on their acidity has been shown.

№ 543

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 532.73-3:547.565.2

Х.Я. Тамвелиус

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ В АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

Применение изобары Вант-Гоффа к гетерогенному равновесию (при растворении твердых тел в жидкостях), а также известных термодинамических соотношений дает

$$\ln x_2 = \frac{\Delta S_{раст}}{R} - \frac{\Delta H_{раст}}{RT}, \qquad (I)$$

где x_2 - растворимость, мольная доля;

$\Delta S_{раст}$ и $\Delta H_{раст}$ - энтропия и энтальпия растворения. Следовательно, из констант уравнения $\ln x = a + bT^{-1}$ в [I] легко рассчитать термодинамические параметры растворения алкилрезорцинов в изученных растворителях. Так как эти растворы являются неидеальными, то $\Delta H_{раст}$ представляет собой сумму энтальпий плавления ($\Delta H_{пл}$) алкилрезорцинов и смешения ($\Delta H_{см}$) их в гипотетическом жидком переохлажденном состоянии.

Энтальпии и энтропии растворения алкилрезорцинов представлены в таблицах I и 2. Во всех изученных системах $\Delta H_{раст}$ имеют положительные значения (процесс эндотермичен), то есть энергия сольватации алкилрезорцинов не перекрывает энергию молекулярной решетки. По величине $\Delta H_{раст}$ соединений, имеющих алкильную группу в положении 4 (особенно 4-метилрезорцин), как правило, превышают $\Delta H_{раст}$ остальных резорцинов, в том числе резорцина и 5-метилрезорцина [2, 3].

Сравнение $\Delta H_{раст}$ отдельных алкилрезорцинов в ароматических углеводородах показывает, что явно выраженной последовательности $\Delta H_{раст}$ в группе использованных растворителей не имеется. Это естественно для гомологов со столь похожими свойствами. Все же в большинстве случаев $\Delta H_{раст}$

алкилрезорцинов в бензоле и этилбензоле несколько ниже, чем в остальных растворителях.

Таблица I

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

Алкилрезорцин	Растворитель	$\Delta H_{раст}$, кДж/моль	$\Delta S_{раст}$, Дж/моль·К
2-Метилрезорцин	Бензол	26,4±0,6	47,9±0,1
	Толуол	28,1±1,6	52,6±0,1
	о-Ксилол	29,3±2,3	56,3±0,2
	м-Ксилол	29,9±2,1	57,3±0,2
	п-Ксилол	32,0±2,4	63,7±0,2
	Этилбензол	28,1±1,6	50,5±0,1
4-Метилрезорцин	Бензол	43,4±1,3	100,9±0,1
	Толуол	40,1±2,6	88,6±0,2
	о-Ксилол	44,7±2,7	103,4±0,2
	м-Ксилол	50,2±3,5	120,8±0,3
	п-Ксилол	46,5±2,5	108,2±0,2
	Этилбензол	37,6±2,3	78,2±0,2
4-Этилрезорцин	Бензол	32,1±1,0	65,3±0,1
	Толуол	34,9±1,4	74,6±0,1
	о-Ксилол	33,5±0,5	70,3±0,1
	м-Ксилол	34,5±1,8	72,0±0,2
	п-Ксилол	31,1±1,1	60,5±0,1
	Этилбензол	26,5±2,6	44,6±0,2
2,5-Диметилрезорцин	Бензол	26,9±0,4	38,5±0,1
	Толуол	34,8±1,0	65,0±0,1
	о-Ксилол	32,5±1,7	57,6±0,1
	м-Ксилол	27,4±1,5	40,1±0,1
	п-Ксилол	30,7±1,3	50,8±0,1
	Этилбензол	27,0±1,0	38,1±0,1
4,5-Диметилрезорцин	Бензол	34,7±2,1	65,3±0,2
	Толуол	36,0±2,0	68,9±0,2
	о-Ксилол	40,4±1,4	83,6±0,1
	м-Ксилол	34,6±2,1	63,1±0,2
	п-Ксилол	28,6±1,7	43,6±0,2
	Этилбензол	42,8±0,9	89,8±0,1

Таблица 2

Энтальпии ($\Delta H_{раст}$) и энтропии ($\Delta S_{раст}$) растворения 2,5-диметилрезорцина в хлор- и кислородсодержащих растворителях

Растворитель	$\Delta H_{раст}$, кДж/моль	$\Delta S_{раст}$, Дж/моль·К
Четыреххлористый углерод	55,9 ±2,5	I25,4 ±0,2
Хлорбензол	44,5 ± 2,0	97,3 ±0,2
Дихлорэтан	I3,5 ±0,5	4,5 ±0,I
Вода	2I,5 ±I,7	2I,I ±0,2
Диизопропиловый эфир[x]	28,0 ±0,I	79,0 ±0,2

[x] При температурах 20-30 °С.

Определенная закономерность проявляется при 2,5-диметилрезорцине, где использованы растворители с более различающимися свойствами. В [I] показано, что растворимость 2,5-диметилрезорцина возрастает в ряду CCl_4 < хлорбензол < < ароматические углеводороды < вода < дихлорэтан. Этот рост сопровождается снижением $\Delta H_{раст}$ от 55,9 до I3,5 $\frac{кДж}{моль}$ и $\Delta S_{раст}$ от I25,4 до 4,5 Дж/моль·К (табл. 2). В данном ряду более высокие значения $\Delta S_{раст}$ можно объяснить меньшей сольватацией 2,5-диметилрезорцина в растворе.

Следует отметить наличие термодинамического компенсационного эффекта при растворении алкилрезорцинов в ароматических углеводородах: $\Delta H_{раст} = a + b\Delta S_{раст}$ (табл. 3). Такая же зависимость между $\Delta H_{раст}$ и $\Delta S_{раст}$ имеет место при более широком подборе растворителей (фиг. I, где a = I3,558, b = 0,3323, r = 0,9963).

Для 2,5-диметилрезорцина, как одного из ключевых компонентов при разделении смеси алкилрезорцинов, рассчитывали коэффициенты активности (γ_2):

$$\ln a_2 = \ln(\gamma_2 x_2) = \frac{\Delta H_{пл}}{RT_{пл}}\left[\frac{T - T_{пл}}{T}\right] - \frac{\Delta C_{p(пл)}}{R}\left[\frac{T - T_{пл}}{T} + \ln\frac{T_{пл}}{T}\right], \quad (2)$$

где a - активность;

x - мольная доля;

H – энтальпия;

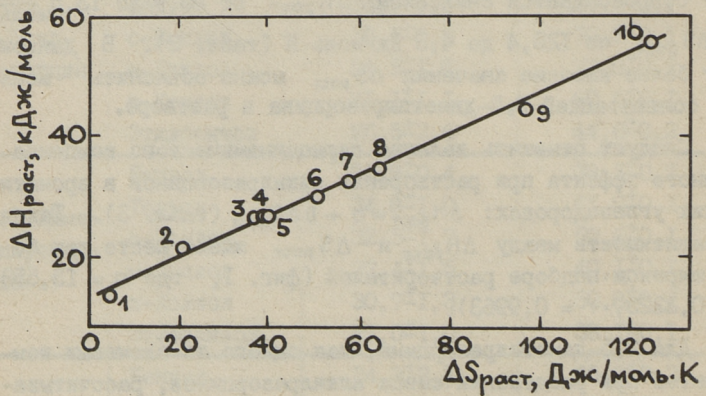
c_p – теплоемкость при постоянном давлении;

$_{2,пл}$ – индексы, обозначающие растворенное вещество и плавление.

Таблица 3

Константы уравнения $\Delta H_{раст} = a + b\Delta S_{раст}$ при растворении алкилрезорцинов в ароматических углеводородах

Соединение	a	b	Коэффициент корреляции r
Резорцин	I5,466	0,2959	0,9983
2-Метилрезорцин	I0,727	0,3330	0,9875
4-Метилрезорцин	I3,82I	0,2992	0,9965
5-Метилрезорцин	I4,849	0,2889	0,9950
4-Этилрезорцин	3,3543	0,2795	0,9983
2,5-Диметилрезорцин	I5,660	0,2939	0,9806
4,5-Диметилрезорцин	3,62I4	0,3045	0,9983



Фиг. 1. Зависимость $\Delta H_{раст}$ от $\Delta S_{раст}$ при растворении 2,5-диметилрезорцина. 1 – дихлорэтан; 2 – вода; 3 – этилбензол; 4 – бензол; 5 – м-ксилол; 6 – п-ксилол; 7 – о-ксилол; 8 – толуол; 9 – хлорбензол; 10 – CCl_4.

По сравнению с оригиналом в [4] в уравнении (2) из-за отсутствия соответствующих данных пропущен член, учитывающий переход растворенного вещества из одной кристаллизационной модификации в другую. По нашим расчетам пренебрежение этим членом не вызывает существенной погрешности в $\ln\gamma_2$.

В расчетах использованы: $T_{пл}$ = 436 К, $\Delta c_{p(пл)}$ = = 4I,4 Дж/моль·К (аналогично резорцину в [4]), $\Delta H_{пл}$ = = 33,I4 кДж/моль (получена методом ДТА).

Коэффициенты активности при бесконечном разбавлении $\ln\gamma^{\infty}$, приведенные в таблице 4, найдены экстраполяцией по уравнению Маргулеса.

Таблица 4

$\ln\gamma^{\infty}$ 2,5-диметилрезорцина в ароматических, хлор- и кислородсодержащих растворителях

Растворитель	Температура, °С				
	20	25	30	35	40
Бензол	2,389	2,386	2,402	2,4I8	2,409
Толуол	2,459	2,378	2,326	2,3I8	2,268
о-Ксилол	2,389	2,430	2,352	2,294	2,306
м-Ксилол	2,367	2,4I4	2,43I	2,4I3	2,286
п-Ксилол	2,465	2,499	2,424	2,42I	2,4I4
Этилбензол	2,475	2,520	2,523	2,502	2,5I4
Четыреххлористый углерод	3,87I	3,566	3,480	3,253	3,II3
Хлорбензол	2,5I6	2,428	2,380	2,202	2,09I
Дихлорэтан	0,985	I,I04	I,I76	I,282	I,377
Вода	2,246	2,3I9	2,397	2,358	2,437

Сравнение $\ln\gamma^{\infty}$ 2,5-диметилрезорцина с коэффициентами активности, полученными из данных о распределении между двумя жидкими фазами при 20 °С [5], показывает удовлетворительную сходимость (среднее расхождение $\ln\gamma^{\infty}$ в ароматических углеводородах и CCl_4 составляет 0,3I). В отличие от резорцина и 5-метилрезорцина, $\ln\gamma^{\infty}$ 2,5-диметилрезорцина, полученные из данных о растворимости, меньше соответствующих $\ln\gamma^{\infty}$ в [5].

Что касается предельного коэффициента активности 2,5-диметилрезорцина в воде, то здесь отличие несколько больше:

по растворимости $\ln\gamma^{\infty}_{(b)} = 2{,}246$, по распределению $\ln\gamma^{\infty}_{(b)} = 2{,}793$. Это может быть обусловлено погрешностью при определении $\Delta H_{n\lambda}$ (изменение $\Delta H_{n\lambda}$ на I % вызывает изменение $\ln\gamma^{\infty}$ уже на 2,4 % в ту же сторону). Кроме того, необходимо учитывать, что в [5] коэффициент активности в воде найден по $\ln\gamma^{\infty}_{(b)} = \ln K + \ln\gamma^{\infty}_{(s)}$ (K - коэффициент распределения, мольн. доли/мольн. доли; $\gamma^{\infty}_{(s)}$ - коэффициент активности в органическом растворителе). Есть основание предполагать, что экспериментальные K (следовательно и $\ln\gamma^{\infty}_{(b)}$) могут иметь завышенные значения за счет растворенной воды в органической фазе, так как это способствует переходу дополнительного количества фенола из воды в экстрагент. Доказательством сказанного служит сравнение рассчитанных по растворимости K* с экспериментальными значениями, приведенными в [5]. Так, например, K составляет: для бензола 0,87 (по распределению I,33), толуола 0,8I (I,24), о-ксилола 0,87 (I,00), этилбензола 0,79 (0,95).

Сходимость $\ln\gamma^{\infty}$, полученных независимыми способами, показывает, что конкретный подход корректен как в [5] (с применением теории регулярных растворов), так и в данной работе, хотя в обоих случаях допущены некоторые приближения.

Выводы

I. Рассчитаны энтальпии и энтропии растворения ($\Delta H_{раст}$ и $\Delta S_{раст}$) 2- и 4-метилрезорцинов, 4-этилрезорцина, 2,5- и 4,5-диметилрезорцинов в ароматических углеводородах. Также найдены $\Delta H_{раст}$ и $\Delta S_{раст}$ 2,5-диметилрезорцина в некоторых хлор- и кислородсодержащих растворителях.

2. Показана линейная зависимость $\Delta H_{раст}$ от $\Delta S_{раст}$.

3. Рассчитаны предельные коэффициенты активности 2,5-диметилрезорцина в ароматических углеводородах, CCl_4, хлорбензоле, дихлорэтане и воде.

---

* $\ln K = \ln\gamma^{\infty}_{(b)} - \ln\gamma^{\infty}_{(s)}$, откуда видно, что точность рассчитанных значений K зависит только от точности определения растворимости, а не от точности величин, входящих в правую часть уравнения (2).

Литература

I. Тамвелиус Х.Я. Растворимость некоторых алкилрезорцинов в ароматических углеводородах. См. наст. сб., с. 41.

2. Тамвелиус Х.Я., Арро Я.В., Мэлдер Л.И. Энтальпии растворения и предельные коэффициенты активности резорцина в ароматических углеводородах. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 449, с. 29-33.

3. Тамвелиус Х.Я. Растворимость 5-метилрезорцина в ароматических углеводородах. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 509, с. 49-57.

4. Tsonopoulos G., Prausnitz J.M. Activity coefficients of aromatic solutes in dilute aqueous solutions. - Ind. Eng. Chem. Fundam., 1971, 10, N 4, p. 593-600.

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

H. Tamvelius

Thermodynamics of Solution of Some Alkylresorcinols in Aromatic Hydrocarbons

Summary

The solution enthalpies and entropies, ΔH_d and ΔS_d, of 2-methylresorcinol, 4-methylresorcinol, 4-ethylresorcinol, 2,5-dimethylresorcinol and 4,5-dimethylresorcinol in aromatic hydrocarbons have been calculated from the solubility curves. A linear correlation between ΔH_d and ΔS_d has been obtained. The limiting activity coefficients of 2,5-dimethylresorcinol in aromatic hydrocarbons, tetrachloromethane, chlorobenzene, dichloroethane and water have been calculated from experimental data.

№ 543

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 532.785:547.565.2

И.В. Забеллевич[x]

О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СМЕСЕЙ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ

Данные о растворимости двухатомных фенолов резорцинового ряда представляют несомненный интерес с точки зрения поведения растворов этих соединений в технологических процессах (например, при кристаллизации), где приходится иметь дело с растворами поликомпонентных смесей алкилрезорцинов (АР). Общая растворимость смеси соединений в конкретном растворителе зависит не только от растворимости каждого компонента в отдельности, но и от присутствия других составляющих смеси.

Кроме того, для осуществления соответствующих технологических процессов необходимым является изучение закономерностей кристаллизации смесей алкилрезорцинов из различных растворителей.

В литературе имеются данные о растворимости индивидуальных соединений резорцинового ряда: резорцина [1-3],5-метилрезорцина [4], 2,5-диметилрезорцина, 2- и 4-метилрезорцинов [5] в некоторых органических растворителях.

Распределение АР при сокристаллизации изучалось на примере узких фракций сланцевых суммарных фенолов: 275-290 и 280-295 °С, в которых преобладали 5-замещенные АР [6-8]. В качестве растворителя был использован 1,2-дихлорэтан, который оказался предпочтительным для выделения из данных смесей кристаллического 5-метилрезорцина [9].

Было выяснено, что изученные смеси АР следует рассматривать как смеси изоморфных и изодиморфных веществ. Определенная часть высших АР переходит в твердую фазу путем захвата кристаллами некоторой части маточного раствора [8].

---

[x] Работа была проведена под руководством Л.И. Мельдера.

В настоящей работе была предпринята попытка определения растворимости, а также изучения некоторых закономерностей сокристаллизации АР. При этом в качестве исходных смесей использовали фракции сланцевых АР, в которых преобладают 2,5-диалкилпроизводные резорцина, содержащие в молекуле 8-9 атомов углерода.

Экспериментальная часть

В опытах использовалась кристаллическая смесь АР, полученная на опытной установке в ПО "Сланцехим" им. В.И. Ленина следующего состава, %:

5-метилрезорцин (5-МР)	I,2
2,5-диметилрезорцин (2,5-ДМР)	72,2
5-этилрезорцин + 2-этил-5-метилрезорцин (5-ЭР+2-Э-5-МР)	5,6
2-метил-5-этилрезорцин (2-М-5-ЭР)	I9,7
Остальные АР	I,3

В качестве растворителей были использованы бензол, толуол марки "ч" и дихлорэтан "техн." без дополнительной очистки, а также вода.

Опыты проводились в нагреваемых 3-горлых колбах, снабженных обратным холодильником и мешалкой. Так как используемый образец АР содержал некоторое количество нерастворимых (механических) примесей, точное визуальное определение растворимости было затруднено. Поэтому после некоторого (в пределах 3-5 %) перенасыщения смеси и 20-30-минутной выдержки пробы раствора отбирали при температуре опыта. Для этого использовали специальное приспособление, представляющее собой стеклянную трубку, расширяющуюся с одного конца, куда помещали фильтрующий материал. К другому концу трубки через кран присоединялась вакуумированная колба. Трубка непосредственно перед отбором пробы нагревалась до температуры, на I0-I5 °С превышающей температуру раствора.

В одной из проб после отгонки растворителя и высушивания фенолов при 95-I00 °С под вакуумом (остаточное давление 2666-4000 Па (20-30 мм рт.ст.)) определяли растворимость исходной смеси при 80 °С, а из другой - после охлаждения со скоростью 20-25 К/час - растворимость при 20 ±2 °С аналогичным способом. Как показали предварительные опыты,

пятипроцентное перенасыщение раствора перед отбором пробы не влияет на выход и состав кристаллов.

Состав АР кристаллов и маточных растворов определяли газохроматографически на хроматографе CHROM-5 с ПИД. Колонка из нержавеющей стали 0,4х300 была наполнена CHROMATON N-AW-HMDS с 5 % SILICONE DC-550. Анализы проводились при 165 °С и температуре испарителя 280 °С; скорость газаносителя (гелия) 50–55 мл/мин.

Результаты кристаллизации смеси АР приведены в таблице I; составы кристаллов и маточных растворов – в таблице 2.

Таблица I

Растворимость смеси алкилрезорцинов

Растворитель	Растворимость, г/100 г растворителя		Выход кристаллов, % от исходных АР
	80 °С	20±2 °С	
Вода	10,1	1,61	84,1
Бензол	4,61	0,64	86,1
Толуол	4,09	0,49	88,0
Дихлорэтан	8,32	1,69	79,7

Таблица 2

Состав кристаллов и АР маточных растворов, %

Растворитель	Продукт	5-МР	2,5-ДМР	5-ЭР+ 2-Э-5-МР	2-М-5-ЭР	Остальные АР
Вода	кристаллы	0,1	75,4	3,3	20,7	0,5
	мат. раствор	10,0	68,2	11,6	9,1	1,1
Бензол	кристаллы	1,3	78,0	2,7	17,4	0,6
	мат. раствор	2,0	46,8	15,8	31,9	3,5
Толуол	кристаллы	1,7	77,3	3,1	17,1	0,8
	мат. раствор	0,9	46,4	16,1	33,2	3,4
Дихлорэтан	кристаллы	1,8	75,5	3,5	18,3	0,9
	мат. раствор	2,3	57,4	13,1	23,4	3,8

Из результатов опытов следует, что в рассматриваемом ряде растворителей наибольшей растворяющей способностью, но

одновременно худшей селективностью по отношению к 2,5-ДМР обладает вода и дихлорэтан. Кроме того, ввиду относительно высокой растворимости исходной смеси в этих растворителях выход кристаллов меньше, нежели при использовании ароматических углеводородов (бензол, толуол).

Таблица 3

Результаты промывки толуолом кристаллов после перекристаллизации

Количество толуола для промывки, $см^3/г$	Состав кристаллов, %				
	5-МР	2,5-ДМР	5-ЭР+ 2-Э-5-МР	2-М-5-ЭР	Остальные АР
-	0,3	76,6	2,5	I9,8	0,8
5	0,2	77,8	2,8	I8,9	0,3
I0	0,2	76,7	3,0	I9,6	0,6
I5	0,I	76,5	3,0	20,I	0,3

Для оценки характера совместной кристаллизации трех главных компонентов исходной смеси (2,5-ДМР, 2-Э-5-МР и 2-М-5-ЭР) перекристаллизованный из воды и высушенный до воздушно-сухого состояния продукт промывали толуолом при различном соотношении растворитель/кристаллы. Результаты промывки приведены в таблице 3. Как и следовало ожидать, состав кристаллов практически не изменился, что говорит об изоморфном характере сокристаллизации данной смеси.

Выводы

I. Определена растворимость смеси алкилрезорцинов в ароматических углеводородах, дихлорэтане и воде при 80 и 20 $\pm$2 °С.

2. Найдено, что кристаллизация АР из этих растворителей идет относительно малоселективно: кристаллы, полученные из воды, обогащаются 2-метил-5-этилрезорцином.

3. Промывка кристаллического продукта толуолом практически не влияет на их состав, что свидетельствует об изоморфном характере сокристаллизации компонентов данной смеси АР.

Литература

1. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров 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. Berlin, Verlag von Julius Springer, 1920. 797 S.

3. Арро Я.В., Тамвелиус Х.Я. Определение растворимости двухатомных фенолов в органических растворителях с применением метода газохроматографического анализа. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 449, с. 21-27.

4. Тамвелиус Х.Я. Растворимость 5-метилрезорцина в ароматических углеводородах. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 509, с. 49-57.

5. Тамвелиус Х.Я. Растворимость некоторых алкилрезорцинов в ароматических углеводородах. - См. наст. сб.,с. 41.

6. Рятсеп А.Я., Бухтеева А.К. О выделении концентратов индивидуальных резорцинов из суммарных фенолов сланцевой подсмольной воды. - В кн.: Добыча и переработка горючих сланцев. Л., Недра, 1967, с. 180-184.

7. Рятсеп А.Я., Халлик Э.К. О разделении сланцевых алкилрезорцинов кристаллизацией из растворов. - В кн.: Добыча и переработка горючих сланцев. Л., Недра, 1969, с. 134-140. (Тр. науч.-исслед. ин-та сланцев. Вып.18).

8. Рятсеп А.Я., Райдма Х.А., Сакс А.А. О выделении 5-МР кристаллизацией смеси сланцевых алкилрезорцинов из дихлорэтана. - В кн.: Переработка сланцевых смол и фенолов. Валгус, Таллин, 1976, с. 101-109.

9. Аарна А.Я., Рятсеп А.Я. О выделении производных резорцина из суммарных фенолов сланцевой подсмольной воды. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1964, № 215, с. 183-189.

I. Zabellevich

On Cristallisation of Mixtures of Alkylresorcinols

Summary

The solubility of mixtures of alkylresorcinols in aromatic hydrocarbons, dichloroethane and water at 80 and 20 °C has been determined. The cristallisation of alkylresorcinols from these solvents was found to be non-selective and proceeds according to the law of isomorphic mixtures.

№ 543

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 532.785:547.565.2

И.В. Забеллевич, В.П. Тюрин [x]

О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СМЕСЕЙ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ ИЗ СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

В предыдущей статье [I] нами была определена растворимость смеси алкилрезорцинов (АР) в некоторых индивидуальных растворителях. Для селективной изогидрической кристаллизации наиболее подходящими оказались ароматические углеводороды. Однако растворимость такой смеси АР в этих растворителях невелика (не более 4–5 %). Поэтому для повышения растворимости исходной смеси представляется целесообразным использование смешанного растворителя, один из компонентов которого хорошо растворяет резорцины, но присутствие которого существенно не влияет на селективность. К таким растворителям относятся, в первую очередь, простые и сложные эфиры, кетоны и спирты [2]. Все они являются протоноакцепторными соединениями и образуют с резорцинами водородную связь.

Целью данной работы является определение растворимости и выяснение некоторых закономерностей кристаллизации смеси АР из смешанных растворителей.

Опыты проводились по методике, описанной в [I]. Использовались следующие смешанные двухкомпонентные растворители с различным содержанием протоноакцепторного компонента: толуол–бутилацетат, изопропиловый спирт; бензол – этиловый спирт, диизопропиловый эфир (ДИПЭ); гептан – бутилацетат; вода – ацетон, этиловый спирт, изопропиловый спирт.

Результаты опытов с растворителем, главным компонентом которого является ароматический или насыщенный алифатический углеводород, представлены в таблице I. Состав кристаллов и АР маточных растворов приводятся в таблицах

[x] Работа выполнена под руководством Л.И. Мельдера.

Таблица I

Растворимость алкилрезорцинов в смешанных органических растворителях

Растворитель			Растворимость, г/100 г растворителя		Выход кристаллов, %
компонент I	компонент 2	объемн. % комп. 2	80 °С	20 ±2 °С	
толуол	бутилацетат	I0	7,44	2,35	68,4
		20	I5,4	4,94	67,9
	изопропиловый спирт	I0	I0,8	6,I3	43,2
		20	I7,4	I3,8	20,7
бензол	этиловый спирт	I0	II,6	7,67	33,9
		20	I4,6	7,98	45,3
	ДИПЭ	I0	8,2I	2,23	7I,6
		20	II,3	4,30	6I,9
		30	I5,2	7,30	52,0
гептан	бутилацетат	20	7,36	2,48	66,3
		30	I2,9	5,55	57,0
		40	2I,2	II,9	43,9

2 и 3. В таблицах 4–6 приведены соответствующие результаты с водоорганическими растворителями.

Из полученных результатов вытекает, что во всех системах добавление протоноакцепторного растворителя ведет к повышению растворимости алкилрезорцинов как при 80, так и при 20 °С. Как правило, в случае водоорганических растворителей температурный коэффициент растворимости, определяющий выход кристаллов, несколько выше, чем при использовании смешанных органических растворителей. С увеличением доли второго (протоноакцепторного) компонента в смешанном растворителе выход кристаллов обычно уменьшается (исключением является смесь бензола и этилового спирта).

В случае использования органических смешанных растворителей наблюдается значительное обогащение кристаллов основным компонентом смеси (2,5-диметилрезорцином). С увеличением степени насыщения раствора содержание 2,5-диметилрезорцина в кристаллах закономерно возрастает.

Таблица 2

Состав кристаллов, полученных при кристаллизации из смешанных органических растворителей, %

Растворитель			5-МР	2,5-ДМР	5-ЭР+ 2-Э-5-МР	2-М-5-ЭР	Остальные АР
компонент I	компонент 2	объемн. % комп. 2					
толуол	бутилацетат	I0	I,5	77,0	2,I	I8,7	0,7
		20	I,I	80,4	I,7	I6,6	0,2
	изопропиловый спирт	I0	0,9	82,2	I,I	I5,5	0,3
		20	0,6	84,9	0,9	I3,5	0,2
бензол	этиловый спирт	I0	0,6	80,2	2,0	I6,0	I,2
		20	0,5	82,0	I,8	I4,7	I,0
	ДИПЭ	I0	I,3	79,7	2,3	I6,3	0,4
		20	I,I	80,2	2,3	I5,5	0,9
		30	I,0	8I,0	2,2	I5,0	0,8
гептан	бутилацетат	20	I,5	76,8	3,I	I7,9	0,7
		30	I,I	80,3	2,2	I5,8	0,6
		40	I,2	80,0	I,3	I7,I	0,4

Таблица 3

Состав маточных растворов, полученных при кристаллизации из смешанных органических растворителей, %

Растворитель			5-МР	2,5-ДМР	5-ЭР+ 2-Э-5-МР	2-М-5-ЭР	Остальные АР
компонент I	компонент 2	объемн. % комп. 2					
	бутилацетат	I0	3,0	53,6	I2,5	28,2	2,7
		20	2,7	60,2	9,6	25,8	I,7
толуол	изопропиловый	I0	2,7	63,6	8,0	24,0	I,7
	спирт	20	2,I	69,6	6,0	2I,I	I,2
	этиловый	I0	2,6	67,6	6,6	22,0	I,2
	спирт	20	2,6	64,I	7,9	23,4	2,0
бензол		I0	2,5	55,4	I0,9	29,I	2,I
	ДИПЭ	20	2,5	58,6	9,8	27,I	2,0
		30	2,2	62,4	8,3	25,6	I,5
		20	3,7	60,2	I0,5	23,6	2,0
гептан	бутилацетат	30	3,5	60,6	9,3	24,4	2,2
		40	3,6	60,7	9,3	24,4	2,0

Таблица 4

Растворимость алкилрезорцинов в смешанных водоорганических растворителях

Органический компонент	Объемн. % орг. компонента	Растворимость, г/100 г растворителя		Выход кристаллов, %
		80 °С	20 ±2 °С	
Ацетон	15	25,9	8,26	68,1
	20	49,4	16,5	66,6
	25	55,7	22,8	59,1
Этиловый спирт	10	19,4	3,13	83,9
	20	22,5	5,13	77,2
Изопропиловый спирт	10	11,1	2,36	78,7
	20	15,5	4,17	73,1

Таблица 5

Состав кристаллов, полученных при кристаллизации из смешанных водоорганических растворителей, %

Органический компонент	Объемн. % орг. компонента	5-МР	2,5-ДМР	5-ЭР+ 2-Э-5-МР	2-М-5-ЭР	Остальные АР
Ацетон	15	0,2	78,3	1,3	19,8	0,4
	20	0,2	78,5	1,4	19,3	0,6
	25	0,2	78,6	1,4	19,6	0,2
Этиловый спирт	10	-	76,5	2,7	19,8	1,0
	20	-	76,4	2,8	19,5	1,3
Изопропиловый спирт	10	-	75,8	2,9	20,2	1,1
	20	-	75,6	3,0	20,4	1,0

Из водоорганических растворителей выпадают кристаллы, в которых содержание 2,5-диметилрезорцина также выше, чем в исходном сырье, но на 3-5 % ниже, чем в кристаллах, полученных из органических растворителей. В водоорганических системах увеличение доли органического компонента не приводит к дальнейшему заметному обогащению кристаллов по отношению к 2,5-диметилрезорцину. Кристаллы практически свободны от примесей 5-метилрезорцина и 5-этилрезорцина, но содержат 2-метил-5-этилрезорцин даже в несколько большем количестве, чем исходное сырье. По-видимому, из водоорганических растворителей это соединение полностью сокристаллизуется вместе с 2,5-диметилрезорцином.

Таблица 6

Состав маточных растворов, полученных при кристаллизации из смешанных водоорганических растворителей, %

Органический компонент	Объемн. % орг. компонента	5-МР	2,5-ДМР	5-ЭР+ 2-Э-5-МР	2-М-5-ЭР	Остальные АР
	I5	5,2	64,3	9,4	I7,I	4,0
Ацетон	20	4,2	65,5	8,2	I9,0	3,I
	25	3,6	67,0	7,6	I9,9	I,9
Этиловый	I0	9,I	69,7	I0,2	9,6	I,4
спирт	20	7,I	65,0	I0,4	I5,2	2,3
Изопропиловый	I0	8,I	64,8	II,5	I3,7	I,9
спирт	20	6,0	66,9	9,5	I6,0	I,6

Выводы

I. Определена растворимость смеси алкилрезорцинов в смешанных органических и водоорганических растворителях. Во всех системах добавление протоноакцепторного растворителя ведет к повышению растворимости алкилрезорцинов, но это сопровождается уменьшением температурного коэффициента растворимости.

2. Найдено, что в случае использования смешанных органических растворителей наблюдается обогащение кристаллов 2,5-диметилрезорцином. С увеличением степени насыщения раствора содержание 2,5-диметилрезорцина в кристаллах возрастает. В случае водоорганических растворителей эффект обогащения кристаллов значительно меньше, и до концентрации органического компонента порядка 20 % практически не зависит от состава растворителя.

Литература

I. Забеллевич И.В. О кристаллизации смесей алкилрезорцинов. См. наст. сб., с. 59.

2. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М., Химия, I974, с. II0.

I. Zabellevich, V. Turin

On Cristallisation of Mixtures of Alkylresorcinols from Mixed Solvents

Summary

The solubility of mixtures of alkylresorcinols in mixed organic solvents (one component - proton - acceptor compound) at 80 and 20 °C has been determined. Some regularity of co-cristallisation of the components of the mixture of alkylresorcinols from these solvents has been detected.

№ 543

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 547.565.2+547.576+547.577

А.Х. Вийкна, М.Д. Миккал,
И.Р. Эйнборн

СИНТЕЗ АЛКИЛ- И ДИАЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ

Для изучения физико-химических свойств алкилрезорцинов и возможностей их выделения из сланцевых фенольных смесей требуются модельные изомерные алкилрезорцины. Несмотря на то, что в литературе описаны различные методы синтеза алкилрезорцинов с длинными алкильными заместителями, методика синтеза алкилрезорцинов с алкильными группами C_I – C_6 описана недостаточно.

В данной работе изучены возможности синтеза 2-, 4- и 5-алкил-, а также 2,5- и 4,5-диалкилрезорцинов с заместителями CH_3-, C_2H_5-, C_3H_7-, C_4H_9- и C_5H_{11}-. В ходе работы уточнены и усовершенствованы методики синтеза следующих алкильных производных резорцина: 2-метил-, 4-метил-, 4-этил-, 4-пропил-, 5-этил-, 5-пропил-, 5-бутил-, 5-пентил-, 2,5-диметил-, 4,5-диметил- и 2-этил-5-метилрезорцина.

Экспериментальная часть

Исходные вещества и методика анализа

Основными исходными веществами были резорцин (I) марки "медицинский" и 5-метилрезорцин (II), содержащий 97,5 % основного вещества. Концентрат II, полученный на опытной установке ПО "Сланцехим" им. В.И. Ленина с содержанием основного вещества 94,9 %, очищали вакуумной перегонкой при остаточном давлении 10 мм рт.ст., собирая фракцию 175 – 177 °С. Диметиловый эфир резорцина (III) марки "ч" был ректифицирован в колонке типа Вигре высотой 55 см при остаточном давлении 16 мм рт.ст. Полученный продукт с температурой кипения 105–106 °С ^{16} содержал основного вещества III 95,3 %.

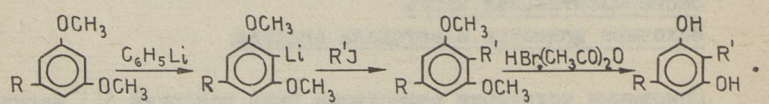
Диметиловый эфир 5-метилрезорцина (IУ) был получен метилированием II диметилсульфатом согласно [1] в щелочной среде при pH = 9,0 и температуре 40 °С. Продукт метилирования после разложения избытка реагента, экстракции и сушки над сернокислым магнием перегоняли в специальной лабораторной ректификационной колонке с щеточным ротором. Получили продукт IУ с содержанием основного вещества 99,63-99,98 % (темп. кип. I0I,8-I03,2 °С[I0]). Выход реакции метилирования составлял 70 % от теоретического.

Иодистые алкилы и применяемые в качестве растворителей углеводороды (октан, ксилолы, толуол) перед использованием высушивали и ректифицировали в колонке типа Вигре. Хлорокись фосфора и бромистоводородную кислоту перегоняли непосредственно перед использованием.

Анализ основных исходных веществ, промежуточных продуктов и алкилрезорцинов проводили методом ГЖХ на хроматографе "Хром 5" с пламенно-ионизационным детектором. Применялась колонка из нержавеющей стали длиной 4 м и диаметром 3 мм, наполненная насадкой из хроматона N-AW-HMDS пропитанного I2 % смеси апиезона L (75 %) и лукоила (25 %).

Синтез 2-алкил- и 2-алкил-5-метилрезорцинов

На основе данных, опубликованных в [2-7], для синтеза 2-алкил- и 2-алкил-5-метилрезорцинов применяли алкилирование 2-литийпроизводных III или IУ по следующей схеме:



Несмотря на то, что методика синтеза подробно описана в случае длинных алкильных заместителей [2-4], условий для синтеза 2-метил- и 2-этилпроизводных I и II в литературе нет, а алкилирование в аналогичных условиях не дает удовлетворительных результатов.

Синтез 2-литийпроизводных III и IУ и гидролиз диметиловых эфиров 2-алкилрезорцинов проводили по рекомендованным для синтеза высших алкилпроизводных резорцина условиям [3, 4]. Результаты алкилирования 2-литий-I,3-диметокси-

бензола иодистым метилом при разных условиях приведены в таблице I.

Из результатов алкилирования вытекает, что при температуре 50-60 °С степень алкилирования низкая (ниже 20 %) и основной примесью в конечном продукте является резорцин.

Повышение температуры алкилирования до II0-II5 °С (интенсивное кипение реакционной смеси под эффективно действующим холодильником) приводит к образованию сложной смеси высококипящих соединений (полиалкилрезорцины, продукты конденсации) и выход 2-метилрезорцина составляет лишь 7 %. Удовлетворительные результаты алкилирования были получены нагреванием реакционной смеси при температуре 75-80 °С в течение 4 часов. После этого температуру повысили до II5 - I20 °С и продолжали нагревание еще в течение I часа. Деметилирование проводили смесью бромистоводородной кислоты и уксусного ангидрида [3]. Получили продукт с содержанием 2-метилрезорцина 6I,2 %, выход которого составляет 25 % относительно III.

Учитывая результаты алкилирования III иодистым метилом синтезы 2,5-диметилрезорцина и 2-этил-5-метилрезорцина были проведены при условиях, приведенных в таблице I. Полученные результаты показывают, что при выбранных условиях 2-метилрезорцин получается с выходом 20-25 % от III. Выход 2,5-диметил- и 2-этил-5-метилрезорцина достигает 50 % относительно IУ, что следует считать вполне удовлетворительным.

Синтез 5-алкил- и 2,5-диалкилрезорцинов

По сравнению с другими алкилрезорцинами для синтеза 5-алкилрезорцинов известно лишь небольшое число методов, причем исходные вещества обычно труднодоступны, а выходы синтезов незначительны. Многие литературные источники не дают достоверного представления о чистоте синтезированных соединений.

Получение 5-алкилрезорцинов путем прямого алкилирования резорцина невозможно из-за присутствия гидроксильных групп, поэтому при синтезе исходят обычно из производных резорцина, имеющих в положении 5 функциональную группу,

Таблица I

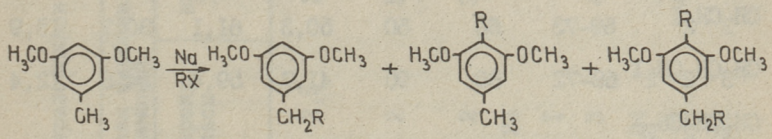
Синтез 2-алкил- и 2-алкил-5-метилрезорцинов

Количество исходных веществ в молях		Условия алкилирования		Продукт алкилирования			2-алкил- или 2-алкил-5-метилрезорцин		
III или IУ	иодистый алкил R–	температура, °С	продолжительность, часы	температура кипения, °С	содержание 2-алкилпроизводных, %	выход, %	температура кипения, °С	содержание, %	выход относительно III (IУ), %
III; 0,2	CH_3–; 0,3	50-60	4,5	I22-I28 (26)	34	I9	I88-I95 (20)	4I	6
III;0,2	CH_3–; 0,3	75-80 II0-II5	4 I	I22-I24 (I5)	38	47	I68-I80 (20)	6I,2	25
III;0,2	CH_3–; 0,4	II0-II5	6	I25-I30 (I5)	7	52	–	–	–
IУ; 0,2	CH_3–; 0,3	75-85 I05-II0	4 I	I29-I34 (20)	8I	78	I64-I70 (I5)	74,3	5I
IУ; 0,2	CH_3-CH_2; 0,3	80-90 I20-I25	4 I	I32-I38 (I8)	62	74,5	I65-I78 (25)	6I,4	48

дающую возможность алкилирования. Перспективным сырьем для синтеза 5-алкилрезорцинов можно считать доступный и дешевый сланцевый 5-метилрезорцин, обладающий уже нужной основной структурой.

Как следует из литературы, для синтеза 5-алкилрезорцинов представляет интерес метод гетерогенного металлирования IУ алкилнатрием в парафиновом растворителе с последующим сочетанием продуктов металлирования с алкилгалогенидами [3, 8]. Преимуществом метода является заметное сокращение ступеней синтеза.

При гетерогенном металлировании IУ алкилнатрием и последующем алкилировании соответствующим галогеналкилом возможно протекание реакции в положении 2 ароматического кольца, а также в метильной группе по следующей схеме:



По литературным данным такой метод применим для высших гомологов 5-алкилрезорцинов [3, 8]. Нами исследованы возможности синтеза 5-алкилрезорцинов с короткими алкильными заместителями согласно вышеприведенной схеме. При алкилировании были использованы иодистый метил, иодистый этил, иодистый пропил и бромистый бутил при молярном соотношении IУ: Na: галогеналкил I:5,33:4,04. Из образующихся при синтезе диметиловых эфиров 5-алкилрезорцинов побочных продуктов наибольший интерес представляют 2-алкил-5-метил- и 2,5-диалкилрезорцины, выходы которых по ГЖХ приведены в таблице 2.

Из результатов металлирования-алкилирования вытекает, что при исследованных условиях степень алкилирования возрастает с удлинением алкильного радикала галогеналкила. Выходы синтезированных диметиловых эфиров 5-алкилрезорцинов в расчете на исходный II были соответственно I,I, 2I,5, I7,4 и 25,7 %.

Часть из синтезированных диметиловых эфиров 5-алкил- и 2,5-диалкилрезорцинов подвергались деметилированию согласно [3], вследствие чего были получены сырые алкилре-

зорцины. Из сырого продукта путем перекристаллизации из бензола были получены чистые алкилрезорцины, характеристики которых представлены в таблице 4.

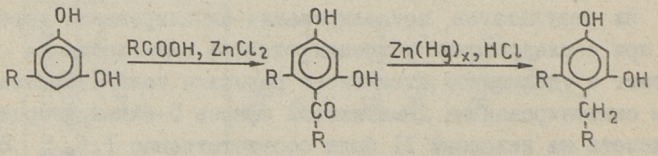
Таблица 2

Синтез диметиловых эфиров 5-алкил- и 2,5-диалкилрезорцинов

Условия алкилирования				Продукты алкилирования			
Галоген-алкил	Температура, °С	Время прибавления галогеналкила, мин	Время перемешивания, мин	Выход, %	Содержание 5-алкилпроизводных, %	Выход 5-алкилпроизводных, %	Выход 2,5-диалкилпроизводных, %
CH_3I	48-50	60	I50	2,5	57,2	I,5	I,0
CH_3CH_2I	69-73	60	60	50,3	6I,I	30,7	I5,9
$CH_3CH_2CH_2I$	68-72	80	90	4I,7	59,4	24,8	I2,4
$CH_3CH_2CH_2$-CH_2Br	68-72	60	60	48,9	75,0	36,7	8,9

Синтез 4-алкил- и 4,5-диалкилрезорцинов

Подходящим способом для синтеза 4-алкил- и 4,5-диалкилрезорцинов является метод восстановления по Клемменсену соответствующих им алкилароматических кетонов или альдегидов. Необходимые алкилароматические кетоны были получены ацилированием резорцина и 5-метилрезорцина по Фриделю-Крафтсу [9, I0]. В качестве ацилирующего агента применяли карбоновые кислоты в присутствии безводного хлористого цинка:



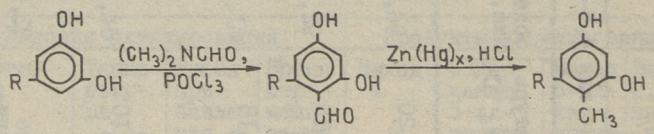
При синтезе 4-этил- и 4-пропилрезорцинов по вышеуказанной методике выход в расчете на резорцин составляет в среднем 42 и 28 %. Содержание основного вещества в продукте при этом 92-95 %. (таблица 3).

Таблица 3

Синтез 4-алкил- и 4,5-диалкилрезорцинов

Количество исходных веществ в молях			Условия синтеза карбонильных соединений			4-алкил- или 4,5-диалкилрезорцин		
резорцин или 5-метилрезорцин	ацильное соединение	катализатор	температура, °С	время, часы	выход, %	температура кипения, °С	содержание, %	выход относительно I (II), %
I; I,0	CH_3CH_2COOH; 2,7	$ZnCl_2$ I,2	I50-I55	2,5	35	I78-I82^{20}	94,8	28
I; I,0	CH_3COOH; 2,7	$ZnCl_2$ I,2	I40-I45	2	58	I62-I66^{I5}	92,7	42
I; 0,2	$HCON(CH_3)_2$; 0,2	$POCl_3$ 0,I8	30-40 20	2 24	30	I62-I68^{I8}	6I,3	I8
I; 0,8	$HCON(CH_3)_2$; 0,8	$POCl_3$ 0,7	20-25 30-35 20	I 3 24	46	I58-I63^{I0}	84,0	32
II; 0,2	$HCON(CH_3)_2$; 0,25	$POCl_3$ 0,22	20-30 20	2 24	43	выделено кристаллизацией	93,0	2I

Для синтеза резорцилальдегида (2,4-диоксибензальдегида) и 5-метилрезорцилальдегида, необходимых для дальнейшего превращения в 4-метил- и 4,5-диметилрезорцин, более пригодным методом оказался метод формилирования по Вильсмейеру [II, I2]. В качестве формилирующего агента применяли диметилформамид, а катализатором хлорокись фосфора:



Синтез проводился при температуре 20 °С, так как при температурах выше 30–40 °С происходит конденсация образующихся альдегидов с исходными реагентами с образованием нерастворимого в органических растворителях смолообразного продукта.

При восстановлении резорцилальдегида и 5-метилрезорцилальдегида по Клемменсену вместо губчатого цинка применили порошкообразный цинк марки ПЦ-2, который был амальгамирован. Восстановление продолжалось в среднем 8 часов. Выход 4-метилрезорцина в расчете на резорцин составляет 20–35 %, 4,5-диметилрезорцина 20 - 25 %.

Очистка и свойства полученных алкил- и диалкилрезорцинов

Все синтезированные алкил- и диалкилрезорцины после вакуумной перегонки перекристаллизовывали. Было выяснено, что из рекомендованных в литературе растворителей (бензол, толуол, гексан, четыреххлористый углерод и др.) наиболее подходящим для перекристаллизации алкил- и диалкилрезорцинов с короткими алкильными заместителями является бензол. Полиалкилрезорцины и другие высококипящие соединения, содержащиеся в сыром продукте в количествах до 20 %, после двухкратной перекристаллизации почти полностью выделялись. Сильноокрашенные бензольные растворы дополнительно были обработаны активированным углем. В тех случаях, когда сырой продукт содержал значительные количества I и II, предварительно проводили перекристаллизацию из воды.

Свойства синтезированных алкилрезорцинов представлены в таблице 4.

Таблица 4

Свойства синтезированных продуктов

Алкилрезорцин	Сырой продукт		Перекристаллизованный продукт	
	температура кипения, °С	содержание основного вещества, %	содержание основного вещества, %	температура плавления, °С
2-метил-	$168-180^{20}$	60,1	96,9	110-114
4-метил-	$158-163^{10}$	84,2	95,6	103-104
4-этил-	$163-165^{20}$	94,2	100,0	98-98,5
4-пропил-	$178-182^{20}$	94,8	98,2	79-80
5-метил-2-бутил-	$174-185^{13}$	65,8	98,6	105,6-105,8
2,5-диметил-	$164-170^{15}$	74,3	94,8	156,5-158,5
2-этил-5-метил-	$165-178^{25}$	61,4	98,8	126,5-127
4,5-диметил-	-	-	98,9	142

Выводы

1. Изучены возможности синтеза 2-, 4- и 5-алкилрезорцинов с алкильными заместителями $C_1 - C_5$, а также 2,5- и 4,5-диалкилрезорцинов с метильными и этильными заместителями.

2. Уточнена методика синтеза 2-алкил- и 2-алкил-5-метилрезорцинов путем алкилирования 2-литийпроизводных диметиловых эфиров резорцина и 5-метилрезорцина.

3. Синтезированы диметиловые эфиры 5-этил-, 5-пропил-, 5-бутил- и 5-пентилрезорцинов путем гетерогенного металлирования и последующего алкилирования диметилового эфира 5-метилрезорцина.

4. Разработана методика синтеза 4-метил- и 4,5-диметилрезорцинов путем формилирования резорцина и 5-метилрезорцина.

Литература

1. Лилле Э.Э., Мурд А.Г. О выборе условий метилирования диметилсульфатом гидроксильных групп в алкилрезорцинах. - Химия и технология горючих сланцев. - Тр. на-

учно-иссл. ин-та сланцев, 1969, вып. 18, с. 113 - 118.

2. Лилле Ю.Э., Биттер Л.А. Способ получения алкилрезорцинов. Авт. свид. СССР кл. С 07 с 39/06, С 07 с 37/14 № 292944 заявл. 11.02.69, опубл. 15.01.71, бюлл. № 5.

3. Лилле Ю.Э., Биттер Л.А., Кундель Х.А. Метод синтеза 2-алкил-, 5-алкил- и 2,5-диалкилрезорцинов. - Химия и технология горючих сланцев. Тр. научно-иссл. ин-та сланцев, 1973, № 19, с. 121-128.

4. Лилле Ю., Биттер Л., Пейнар У. О синтезе 2-алкилрезорцинов и их инфракрасных спектрах. - Изв. АН ЭССР, Химия. Геология, 1969, т. 18, № 4, с. 365-369.

5. Lambooy I.P. The synthesis of the 2,4-dihydroxymethylphenylalanines and the possible sites of the linkages between tyrosinase and substrate. - J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 77.

6. Kablaovi M.S. Aromatization of cyclic ketones. II Novel synthesis of substituted dihydroxybenzenes. - J. Org. Chem., 1974, v. 39, N 25, p. 3696-3697.

7. Dingannar P.R., Gore T.S. A new method for the preparation of 2-methylresorcinol. - Indian J. Chem., 1964, v. 2, p. 294-295.

8. Биттер Л.А., Лилле Ю.Э., Кундель Х.А. Способ получения 5-моно- и 2,5-диалкилрезорцинов. Авт. свид. СССР № 433122, кл. С 07 с 39/06, С 07 с 39/08, опубл. 25.06.74, бюлл. № 23.

9. Лилле Ю.Э., Биттер Л.А., Пейнар У.Л. О синтезе 4-замещенных алкилрезорцинов и их ИК-спектрах. - Добыча и переработка горючих сланцев. Тр. научно-иссл. ин-та сланцев, 1969, вып. 18, с. 127-133.

10. Dohme A.R.L., Cox Ed.H., Miller E. The preparation of the acyl- and alkylderivatives of resorcinol. - J. Am. Chem. Soc. 1926, v. 48, p. 1688-1693.

11. Мейровиц И.А., Тилика В.Ж., Линаберг Я.Я., Нейланд О.Я. Синтез 4-метил и 4,6-диметилрезорцинов. - Изв. АН Латвийской ССР, серия химическая, 1969, № 6, с. 717-720.

12. Органикум I / Под ред. К. Шветлик. М., Мир, 1979. 453 с.

A. Viikna, M. Mikkal, I. Einborn

Synthesis of Alkyl- and Dialkylresorcinols

Summary

Possibilities of synthesis of 2-, 4- and 5-alkylresorcinols with C_1-C_5 alkyl radicals as well as 2,5- and 4,5-dialkylresorcinols with methyl- and ethyl-radicals have been studied. During investigation some methods of preparation of 2-methyl-, 2-ethyl-, 4-methyl-, 4-ethyl-, 5-ethyl-, 5-propyl-, 5-butyl-, 5-pentyl-, 2,5-dimethyl-, 4,5-dimethyl- and 2-ethyl-5-methylresorcinols have been specified and improved.

№ 543

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 541.123.6:547.565.2

Л.В. Тийкма[x]

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ В ПРОТОЧНОМ ЭКСТРАКТОРЕ

Ранее в [1] методом дифференциальной экстракции в т.н. проточном экстракторе было показано, что экстрагируемость отдельных алкилрезорцинов из водного раствора углеводородным растворителем существенно зависит от степени алкилирования бензольного кольца в молекуле резорцина. Как правило, из воды лучше экстрагируются алкилрезорцины с более длинными боковыми цепями. В [2] найдено, что при экстракции из щелочного раствора избирательность экстрагентов по отношению к алкилрезорцинам с большей молекулярной массой увеличивается. Это явление обусловлено тем, что алкилрезорцины с короткими боковыми цепями, хуже извлекаемые из водных растворов, имеют, как правило, более сильные кислотные свойства, вследствие чего в присутствии щелочи предпочтительно связываются в водной фазе в неэкстрагируемые соли (феноляты). Поэтому экстрагируемость их в присутствии щелочи уменьшается больше, чем сильно алкилированных алкилрезорцинов.

Теоретические вопросы экстракции алкилрезорцинов из щелочного раствора рассмотрены в [2]. Там же показано, что несмотря на количество щелочи в растворе динамика экстракции алкилрезорцинов поддается описанию уравнением типа

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

где c_0 и c_τ – концентрации экстрагируемого соединения в водной фазе, соответственно, в начале опыта и через время τ, а $b = \ln 100$.

Угловые коэффициенты прямых (a) пропорциональны коэффициентам распределения соответствующих соединений, а соот-

[x] Работа выполнена под руководством Л.И. Мельдера.

ношение угловых коэффициентов a_i / a_j для соединений i и j равно избирательности экстрагента по отношению к соединению i.

Но экстракция в [I] и [2] проводилась с использованием относительно разбавленных водных растворов искусственных смесей алкилрезорцинов. В более концентрированных растворах (порядка 50 % и выше) вследствие взаимного влияния экстрагируемых компонентов закономерности, проявляющиеся в разбавленных растворах, могут быть сильно искажены.

Целью настоящей статьи было исследование возможностей экстракционного выделения примесей одноатомных фенолов, 2-метил-5-этилрезорцина, 2-этил-5-метилрезорцина и некоторых других алкилрезорцинов из концентрированной водной смеси алкилрезорцинов, основными компонентами которой являются 5-метилрезорцин и 2,5-диметилрезорцин.

Экспериментальная часть. В опытах в качестве разделяемой смеси использовалась т.н. промежуточная фракция алкилрезорцинов с пределами кипения 270-280 °С, отобранная при ректификации суммарных сланцевых водорастворимых фенолов (ТУ 38.I0927-79). Сырье имело следующий состав (%):

одноатомные фенолы	4,6
резорцин	5,2
2-метилрезорцин	5,I
4-метилрезорцин	6,8
5-метилрезорцин	25,I
2,5-диметилрезорцин	24,9
5-этилрезорцин	3,0
2-этил-5-метилрезорцин +	
+ 4,5-диметилрезорцин	9,7
2-метил-5-этилрезорцин	3,3
остальные алкилрезорцины	I2,3

Опыты проводились на 50 %-ных водных растворах сырья.

В качестве экстрагентов использовали бензол и толуол, экстракцию проводили при температуре, соответственно 67 ±I и 75 ±I °С.

Три серии опытов экстракции бензолом проводились с добавлением в водный раствор определенного количества гидроокиси натрия. При этом количество щелочи было выбрано, ис-

ходя из следующих соображений: (I) I моль NaOH на I моль суммы резорцина и метилрезорцинов (I3,8 г NaOH на I00 г фенолов); (2) I моль NaOH на I моль суммы резорцина, метилрезорцинов и 2,5-диметилрезорцина (2I,0 г NaOH на I00 г фенолов); (3) I,2 моль NaOH на I моль суммы резорцина, метилрезорцинов и 2,5-диметилрезорцина (25,2 г NaOH на I00 г фенолов).

Опыты проводились в аппаратуре и по методике, ранее описанной в [I]. Составы отобранных через определенные промежутки времени дробных экстрактов определяли газохроматографически, материальный баланс проверяли по составу рафинатов.

Обработка результатов. По полученным результатам на ЭВМ "МИР-2" рассчитывали коэффициенты a и b уравнения (I), их стандартные отклонения, а также коэффициенты корреляции r.

При этом выяснилось, что динамика экстракции очень плоха поддается описанию с помощью уравнения (I), если концентрацию экстрагируемого соединения выражать в единицах массы на единицу объема (кг/м^3 или моль/л). Как правило, значения $\ln(\frac{100 C_\tau}{C_0})$ ложатся не на прямую линию, а на кривую, обращенную выпуклостью вниз. Очевидно, это явление объясняется тем, что в случае использования высокопроцентных водных растворов в ходе экстракции объем водной фазы значительно уменьшается за счет извлечения части алкилрезорцинов. Это приводит к тому, что концентрация трудно экстрагируемых соединений (например, 5-метилрезорцина) в воде, выраженная в моль/л, может даже увеличиваться.

Аналогичные расчеты, проведенные с выражением концентрации в единицах моляльности (моль алкилрезорцина на моль или I00 г воды), показали, что в этом случае динамика экстракции для индивидуальных соединений хорошо описывается уравнением (I). Но для групп соединений (одноатомные фенолы, "остальные алкилрезорцины") график зависимости $\ln(\frac{100 C_\tau}{C_0})$ от τ представляет собой пологую кривую, обращенную выпуклостью вниз. В начале экстракции из этих групп извлекают относительно хорошо экстрагируемые компоненты, и кривая имеет больший наклон. По мере извлечения этих компонентов кривая будет характеризовать динамику экс-

тракции оставшихся в растворе более трудно экстрагируемых соединений, вследствие чего наклон кривой уменьшается.

Таблица I

Константы a уравнения (I) при экстракции алкилрезорцинов из водных растворов (концентрация выражена в г экстрагируемых соединений на г воды, время в часах)

Соединение	Толуол	Бензол			
		без щелочи	(в воде NaOH, г на 100 г АР)		
			13,8	21,0	25,2
2,5-диметилрезорцин	-0,081	-0,123	-0,086	-0,052	-0,033
5-метилрезорцин	-0,034	-0,044	-0,010	-0,006	-0,004
2-этил-5-метилрезорцин +(4,5-диметилрезорцин)	-0,161	-0,163	-0,095	-0,088	-0,089
2-метил-5-этилрезорцин	-0,220	-0,214	-0,121	-0,097	-0,084
Одноатомные фенолы	-0,075	-0,422	-0,117	-0,167	-0,187
Остальные алкилрезорцины[x]	-0,264	-0,253	-0,165	-0,165	-0,200

[x] Сумма 2,4-диметилрезорцина, 2,4,5-триметилрезорцина, 4-метил-5-этилрезорцина.

Значения a, приведенные в таблице I для группы "остальных алкилрезорцинов" и одноатомных фенолов, представляют собой расчетные средние значения. Поэтому они могут использоваться только для приблизительной оценки этих групп соединений.

Сравнение результатов экстракции бензолом и толуолом показало, что экстракционная способность бензола несколько выше: за 10 часов экстракции бензолом извлечено 63,6 %, толуолом 54,4 % исходных фенолов. Но в то же время толуол более избирателен по отношению к алкилрезорцинам с более длинными боковыми цепями.

Как и следовало ожидать, добавление щелочи приводит к уменьшению экстрагируемости алкилрезорцинов. За 10 часов экстракции бензолом выделено:

Таблица 2

Относительная экстрагируемость и избирательность бензола по отношению к алкилрезорцинам в присутствии щелочи

Соединение	Относительная экстрагируемость[x]				Избирательность по отношению к 2,5-ДМР			
	без щелочи	г NaOH на 100 г фенолов			без щелочи	г NaOH на 100 г фенолов		
		13,8	21,0	25,2		13,8	21,0	25,2
2,5-диметилрезорцин	1	0,70	0,42	0,27	1	1	1	1
5-метилрезорцин	0,36	0,08	0,05	0,03	0,36	0,11	0,12	0,12
2-этил-5-метилрезорцин+ +(4,5-диметилрезорцин)	1,32	0,77	0,72	0,72	1,31	1,11	1,69	2,70
2-метил-5-этилрезорцин	1,73	0,98	0,79	0,68	1,73	1,40	1,87	2,55
Одноатомные фенолы	3,41	0,90	1,36	1,52	3,04	1,36	3,21	5,67
Остальные алкилрезорцины	2,05	1,34	1,34	1,63	2,04	1,92	3,17	6,06

[x] Экстрагируемость 2,5-ДМР без щелочи принята за 1

без щелочи	63,5 %
I3,8 г NaOH на I00 г фенолов	47,3 %
2I,0 г NaOH на I00 г фенолов	36,4 %
25,2 г NaOH на I00 г фенолов	32,I %.

При этом экстрагируемость одноатомных фенолов, 2-этил-5-метилрезорцина (вместе с 4,5-диметилрезорцином), 2-метил-5-этилрезорцина и высших алкилрезорцинов изменяется относительно мало. Поэтому первые дробные экстракты обогащены этими соединениями. После выделения большей части легко экстрагируемых компонентов в экстрактах будет преобладать 2,5-диметилрезорцин, содержание которого может достигнуть 60-65 %.

Из результатов, представленных в таблицах I и 2, вытекает, что в присутствии относительно малых количеств щелочи (I моль NaOH на I моль суммы резорцина и метилрезорцинов существенно увеличивается различие в экстрагируемости 2,5-диметилрезорцина и метилрезорцинов, но различие в экстрагируемости 2,5-диметилрезорцина и высших алкилрезорцинов даже уменьшается. Это объясняется тем, что в этих условиях со щелочью связаны только метилрезорцины, имеющие более сильные кислотные свойства. 2,5-диметилрезорцин находится практически полностью в молекулярной форме.

В дальнейшем с увеличением количества щелочи до концентрации, достаточной для связывания также 2,5-диметилрезорцина, различие в экстрагируемости 2,5-диметилрезорцина и метилрезорцинов уменьшается. Это сопровождается увеличением избирательности экстрагента по отношению к высшим алкилрезорцинам и одноатомным фенолам.

Таким образом, путем введения щелочи в разделяемую смесь алкилрезорцинов можно достичь определенного эффекта в регулировании относительной экстрагируемости отдельных компонентов.

Выводы

I. При экстракционном разделении промышленных фракций, имеющих сложный компонентный состав, бензолом и толуолом наблюдается невысокая селективность разделения, причем избирательность толуола несколько выше.

2. Динамика экстракции отдельных алкилрезорцинов поддается описанию кинетическим уравнением реакции первого порядка, если концентрацию выражать в единицах моляльности. При сгруппировании нескольких алкилрезорцинов различного состава наблюдается отклонение экспериментальных точек от этой закономерности.

3. Селективность процесса по отношению к 2,5-диметилрезорцину можно увеличивать путем введения в экстрагируемый раствор щелочи. Для извлечения из разделяемой смеси высших алкилрезорцинов и одноатомных фенолов, щелочь следует добавлять в количестве, необходимом для связывания не только резорцина и метилрезорцинов, но и 2,5-диметилрезорцина.

Литература

I. Тамвелиус 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. Тамвелиус Х.Я., Мэлдер Л.И., Арро Я.В. Экстракция алкилрезорцинов из щелочных растворов. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 449, с. 49-56.

L. Tiikma

Separation of Alkylresorcinols by Extraction in a Semicontinuous Extractor

Summary

The extraction of ingredients from concentrated aqueous solutions of alkylresorcinols with benzene and toluene was studied. The selectivity of solvents to main components of the fraction 270-280 °C has been determined. The selectivity of separation of alkylresorcinols with benzene and toluene may be increased by adding alcaline into the solution.

№ 543
TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 547.565.2+66.061.35+
+665.7.032.57-409.9

Л.И. Мельдер, Т.А. Пурре,
Л.В. Тийкма, Э.К. Халлик

ЭКСТРАКЦИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ ИЗ ФРАКЦИИ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ НА ОПЫТНОМ ЭКСТРАКТОРЕ

В последние годы потребность в сланцевых водорастворимых алкилрезорцинах значительно возросла. Поэтому особенно актуальным стал вопрос о их возможно более полном извлечении из сланцевой смолы с наименьшими затратами.

Ранее авторами в [1, 2] исследовалась статика распределения алкилрезорцинов между различными фракциями сланцевых смол и водой. При этом найдено, что наиболее целесообразно извлекать водорастворимые соединения из фракции смолы, выкипающей в пределах 230–320 °С, в которой сконцентрировано 80–85 % потенциала водорастворимых алкилрезорцинов и около 90 % потенциала 5-метилрезорцина. Экстракция фенолов из дистиллятных фракций дает возможность получить воду с высоким содержанием алкилрезорцинов, что уменьшает затраты на их дальнейшую экстракцию из воды. Было показано, что с помощью 2-3-ступенчатой промывки водой (при соотношении воды и фракции 1,5:1) можно выделить практически весь 5-метилрезорцин и получить при этом воду с концентрацией фенолов 13–15 кг/м^3. Уменьшение количества воды приводит к резкому ухудшению степени извлечения алкилрезорцинов, а увеличение – к понижению содержания алкилрезорцинов в воде. При небольшом количестве воды в водную фазу переходят преимущественно алкилрезорцины, хорошо растворяющиеся в воде. Среди них основным компонентом является 5-метилрезорцин.

В настоящее время в ПО "Сланцехим" им. В.И. Ленина осуществлена одноступенчатая промывка фракции 230–320 °С водой на промышленной установке типа смеситель-отстойник, в результате чего из фракции извлекается около 1,5 % водорастворимых

фенолов (всего до 50 % от потенциала). В стадии освоения находится вторая ступень промывки. Но поскольку увеличение числа ступеней экстракции на установке типа смеситель-отстойник металло- и энергоемко, большой интерес представляет осуществление многоступенчатой экстракции водорастворимых фенолов в аппарате непрерывного действия, дающем возможность их глубокого и избирательного извлечения. Учитывая очень малую разность плотностей воды и промываемой фракции (порядка 25–50 кг/м^3), а также склонность сланцевой смолы к образованию эмульсии, следует опасаться низкой пропускной способности аппарата и недостаточно полного отстоя фаз.

Целью настоящей работы ставилась проверка принципиальной возможности выделения алкилрезорцинов из такой фракции в роторной экстракционной колонне и оценка эффективности и пропускной способности таких аппаратов при работе на системе "фракция сланцевой смолы – вода".

Экспериментальная часть

Опытные работы проводились на опытной базе НИИ Сланцев в ПО "Сланцехим" им. В.И. Ленина. Использовался роторный экстрактор типа Шайбеля и вспомогательное оборудование, первоначально спроектированное для испытания способа получения концентрата 5-метилрезорцина из сланцевых водорастворимых фенолов [3]. Экстрактор был полностью изготовлен из нержавеющей стали и имел следующую техническую характеристику:

Высота рабочей части, мм	2500
Внутренний диаметр, мм	250
Число рабочих камер	24
Высота рабочей камеры, мм	100
Число двухлопастных мешалок ротора	24
Размеры мешалки, мм	100 x 18
Общий объем экстрактора, м^3	0,20

В опытах скорость вращения ротора варьировали в пределах, где еще практически исключена возможность образования стойкой эмульсии фракции смолы с водой (20, 50 и 75 об/мин). Соотношения фаз воды и питания были выбраны в

пределах, испытанных уже в статических опытах [I, 2] (от 0,5:I до 3,2:I). При каждом значении скорости вращения ротора и соотношении фаз попытались как можно ближе подойти до максимально возможной нагрузки экстрактора. Таким образом, скорость подачи исходной фракции смолы варьировалась от 50 до 500 л/ч или от I,04 до I0,2 $м^3/м^2 \cdot ч$ (суммарная нагрузка экстрактора по обеим фазам была соответственно от 3,75 до I6,8 $м^3/м^2 \cdot ч$).

Учитывая, что до 80-90 °С изменение температуры мало влияет на экстрагируемость водорастворимых фенолов из фракций сланцевой смолы [2], температура опытов (~ 75 °С) была выбрана, исходя из требований обеспечения достаточно низкой вязкости смоляной фазы и оптимальной разности плотностей фаз. Практически это удалось осуществить с колебаниями ±I4 К (6I-89 °С).

В качестве исходного сырья использовалась фракция 230-320 °С, отобранная на промышленной установке дистилляции сланцевой смолы в ПО "Сланцехим" им. В.И. Ленина. Из таблицы I видно, что содержание экстрагируемых водой фенолов во фракции колебалось мало (от 32,2 до 35,5 $кг/м^3$). В большей степени имели место колебания в её фракционном составе, что, в свою очередь, вызывали колебания в плотности и вязкости фракции. Эти колебания все же находятся в пределах обычных на установке дистилляции смолы, обусловленных колебаниями как в составе смеси смол на дистилляцию, так и колебаниями в самом процессе дистилляции смолы.

Для сравнения эффективности процесса при значительно большей разности в плотностях фаз в некоторых опытах исходная смоляная фракция была разбавлена бензиновой фракцией (I:I по объему), полученной на той же установке дистилляции смолы. Для разбавления применялась бензиновая фракция, предварительно обесфеноленная водным раствором гидроокиси натрия.

В экстракторе сплошной фазой была вода, дисперсной - смола. В течение одного опыта фазовый состав жидкости в экстракторе был практически постоянным (он проверялся по пробам, отобранным периодически через штуцера по высоте экстрактора).

Таблица I

Состав исходного сырья

Показатели	Характерные образцы	Максимальные пределы колебания
Плотность при 20 °С, кг/м³	960-970	955-978
Фракционный состав:		
начало кипения, °С	218-220	180-240
до 230 °С перегоняется, %	до 1	до 3
до 250 °С перегоняется, %	3 - 5	2 - 6
до 280 °С перегоняется, %	33-38	22-45
до 300 °С перегоняется, %	52-64	44-67
до 320 °С перегоняется, %	72-82	63-83
конец кипения, °С	330-350	330-350
Вязкость, сСт:		
при 20 °С	28,5-36,5	28,1-47,7
при 50 °С	7,0-8,8	6,7-10,4
при 80 °С	3,3-3,6	3,13-4,03
Экстрагируемые водой фенолы, кг/м³		
5-кратной обработки равным объемом	24,5-26,7	23,5-27,8
Общее потенциальное содержание по [4]		32,8-35,5

Стационарный режим достигался через 2-4 часа с начала работы.

Полученные экстракты представляли собой прозрачные бесцветные жидкости, которые при хранении медленно темнели. Экстракты не содержали видимых капелек смолы. Смола не выделялась также при стоянии. При работе на стационарном режиме в рафинате (промытой фракции) содержание воды не превышало 0,5-1,0 %. Отстой протекал в экстракторе хорошо до предельных величин нагрузки экстрактора по обеим фазам: при скорости вращения ротора 20 об/мин до 16-17 $м^3/м^2 \cdot$час, при 50 об/мин - до 8-9 $м^3/м^2 \cdot$час и при 75 об/мин - 4-4,5 $м^3/м^2 \cdot$час.

В полученных экстрактах определяли водорастворимые фенолы и их компонентный состав (газохроматографически).

Таблица 2

Результаты извлечения водорастворимых фенолов из фракции сланцевой смолы при 230-320 °С в роторном экстракторе

Плотность сырья, кг/м³	Q/Q*	Расход сырья, м³/м²·ч	Суммарная нагрузка экстрактора, м³/м²·ч	Фенолы в воде, кг/м³	Извлечено из I м³ сырья, кг			
					сумм. фенолы	4 главных компонента	5-метилрезорцин	2,5-диметилрезорцин
I	2	3	4	5	6	7	8	9
			Ротор 20 об/мин					
970	0,56:I	4,28	6,68	I7,0	9,52	6,96	2,47	I,59
960	0,65:I	I0,I9	I6,80	I7,4	II,3I	8,64	3,2I	I,94
970	I,06:I	3,26	6,72	I4,6	I5,48	I0,67	3,26	2,7I
978	I,60:I	4,04	I0,50	II,3	I8,08	II,39	3,3I	2,86
978	2,05:I	3,06	3,33	I0,3	2I,II	II,89	3,22	2,93
			Ротор 50 об/мин					
0,959	0,52:I	4,62	7,02	25,8	I3,42	I0,44	5,07	2,55
0,973	0,54:I	3,I4	4,84	I8,I	9,77	7,22	2,73	I,52
0,969	0,93:I	3,6I	6,97	I4,7	I3,67	I0,77	3,49	3,03
0,959	I,0 :I	3,63	7,26	22,I	22,I0	I5,49	5,77	3,34
0,965	I,04:I	4,07	8,30	I4,5	I5,08	I0,I9	3,02	2,70
0,97I	I,I9:I	I,7I	3,74	I3,4	I5,95	I0,6I	2,96	2,80
0,955	I,32:I	3.59	8,33	I5,4	20,33	I4,35	3,83	3,92
0.969	I,40:I	I,87	4,49	I2,3	I7,22	I3,I2	3,58	3,54

I	2	3	4	5	6	7	8	9
0,970	I,40:I	2,49	6,98	I3,0	I8,20	I2,94	3,92	3,78
0,969	2,20:I	I,I9	3,8I	I0,5	23,I0	I4,72	4,03	3,67
0,970	3,2I:I	I,04	4,38	8,5	27,29	I6,37	4,27	4,40
0,970	I,48:I	I,69	4,I9	I2,3	I8,20	I2,82	3,20	3,43
				Ротор 75 об/мин				
0,964	0,55:I	2,69	4,I7	I8,7	I0,29	7,30	3,06	I,46
	0,92:I	2,I4	4,II	I5,3	I4,08	I0,63	3,04	2,82
	I,2I:I	I,7I	3,78	I8,I	2I,90	I5,66	5,7I	4,08
	I,47:I	I,73	4,27	I4,4	2I,I7	I4,48	4,09	3,84
	I,98:I	I,36	4,06	I6,I	3I,88	20,47	6,59	5,52
				Ротор 75 об/мин, смесь бензина и мазута[xx]				
0,883	I,06:I	I,87	5,72	I3,9	I4,73	9,30	2,64	2,24
	I,38:I	2,I4	7,23	I3,4	I8,49	I3,74	3,80	3,44
	I,89:I	2,I2	8,25	I0,7	20,22	I3,00	3,I9	3,36
	2,20:I	2,78	II,68	I0,3	22,66	I7,97	4,93	4,69

* - соотношение фаз воды и сырья

xx - расход сырья рассчитан без бензина.

Результаты опытов и их обработка

Некоторые результаты опытов приведены в таблице 2. Они подтверждают закономерности перехода алкилрезорцинов из фракции смолы в воду, выявленные ранее в статических опытах: с увеличением количества воды увеличивается количество экстрагированных соединений, но уменьшается их концентрация в экстрактах. Как правило, уменьшается также доля главных хорошо экстрагируемых алкилрезорцинов (5-метилрезорцина, 2,5-диметилрезорцина и др.) в извлеченных фенолах.

При переходе от одного образца сырья к другому наблюдалось колебание в количестве извлеченных фенолов даже при одинаковых соотношениях фаз и скорости вращения ротора. Это объясняется главным образом колебаниями в содержании более тяжелых фракций в сырье, в частности, высококипящих кислородсодержащих соединений, отрицательно влияющих на экстрагируемость фенолов водой. Поэтому при оценке исходного сырья, наряду с содержанием водорастворимых фенолов в нем, большое значение имеет фракционный состав (содержание более тяжелых фракций), что косвенно характеризуется также показателем плотности.

Вследствие относительно большого количества варьируемых параметров (в том числе колебаний в потенциальном содержании и экстрагируемости водорастворимых алкилрезорцинов в сырье), прямая оценка эффективности экстракции по данным табл. 2 затруднительна. Приблизительно можно оценить, что экстрактор на данной системе дает 3-4 теоретических ступеней контакта, т.е. высота одной ступени составляет 0,6 - 0,8 м.

Для выяснения влияния отдельных варьируемых параметров результаты опытов (всего 22) обрабатывали на ЭВМ. Определяли эмпирическую взаимосвязь между выходными параметрами y (концентрация экстрагируемых соединений в экстракте, количество извлеченных веществ в пересчете на I $м^3$ сырья) и рядом входных параметров x в виде линейного корреляционного уравнения

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^{n} b_i x_i ,$$

где b_i - эмпирические коэффициенты, показывающие влияние соответствующих входных параметров x_i на y;

n – число входных параметров.

Расчеты показали, что хотя результаты экстракции в определенной степени зависят от всех варьируемых параметров, значимость влияния температуры, скорости вращения ротора и нагрузки колонны по сравнению с достоверностью этих эффектов несущественная.

Такой результат является вполне закономерным, если учесть, что все опыты проведены в области, где не наблюдалось нарушений гидродинамического режима экстрактора.

Таблица 3

Значения b_i для главных извлекаемых компонентов

Извлекаемые соединения	S_y^*	b_0	$b_1 \pm \Delta b_1^{**}$	$b_2 \pm \Delta b_2^{**}$
Суммарные фенолы	2,645	290,2	-0,294 ±0,087	8,245 ±0,936
8 компонентов	2,076	210,0	-0,211 ±0,069	5,244 ±0,735
4 компонента	2,020	198,0	-0,199 ±0,067	4,377 ±0,715
в том числе				
5-метилрезорцин+ 2,5-диметилрезорцин	0,878	79,0	-0,079 ±0,029	0,807 ±0,311
	0,612	52,9	-0,053 ±0,020	1,284 ±0,217
5-этилрезорцин	0,437	52,2	-0,053 ±0,014	1,345 ±0,155
4,5-диметилрезорцин (+2-этил,5-метилрезорцин)	0,546	14,3	-0,014 ±0,018	0,941 ±0,193

S_y^* – остаточная дисперсия y,
Δb_1^{**} и Δb_2 – стандартные отклонения b_1 и b_2.

В исследованных пределах изменения условий процесса в экстракторе основными параметрами, влияющими на количество и состав соединений, извлекаемых водой, являются объемное соотношение фаз воды и сырья (x_2) и плотность сырьевой фракции (x_1). Из них плотность характеризует экстрагируемость алкилрезорцинов водой, а также диспергируемость смолы в экстракторе. Она непосредственно связана с максимальной производительностью аппарата.

Тогда количество соединения (или групп соединений) j, извлекаемого из I м^3 сырья, выражается

$$y_j = b_{0j} + b_{1j} x_1 + b_{2j} x_2 .$$

В таблице 3 приводятся рассчитанные значения b_{ij} для главных извлекаемых компонентов (8 компонентов - резорцин, 2-метилрезорцин, 4-метилрезорцин, 5-метилрезорцин, 2,5-диметилрезорцин, 5-этилрезорцин, 4,5-диметилрезорцин, 2-метил-5-этилрезорцин). Естественно, что они применимы для оценки результатов экстракции только в интервале варьируемых параметров, использованном для расчета соответствующего корреляционного уравнения.

Таким образом, проведенные опыты показали, что, несмотря на малую разность плотностей фаз, роторный экстрактор применим для извлечения водорастворимых фенолов из фракции 230-320 °С сланцевой смолы. Достигнутая нагрузка экстрактора по сырьевой фракции при скорости вращения ротора 20 об/мин (9,5-10,5 $м^3/м^2 \cdot$час) и 50 об/мин (4-5 $м^3/м^2 \cdot$ч) вполне удовлетворительная для такого типа экстракторов. При 75 об/мин максимальная нагрузка экстрактора по сырьевой фракции падает до 2,5-3 $м^3/м^2 \cdot$час, по смеси фракции и бензина - до 5,5-6 $м^3/м^2 \cdot$час. Поскольку отстой воды от промытой фракции протекал нормально, то нет необходимости в разбавлении исходного сырья бензиновой фракцией.

Литература

1. Пурре Т.А., Арро Я.В., Мэлдер Л.И., Халлик Э.К. Экстракция алкилрезорцинов водой из фракций сланцевой смолы. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 449, с. 67-76.

2. Мэлдер Л.И., Пурре Т.А., Тамвелиус Х.Я., Халлик Э.К. Экстракция водорастворимых фенолов из фракций смолы сланца-кукерсита. - Химия тв. топлива, 1981, № 2, с. 76-81.

3. Арро Я.В., Забеллевич И.В., Мэлдер Л.И., Роокс И.Х. Полупромышленный опыт получения концентрата 5-метилрезорцина методом экстракции. - Бюлл. НТИ "Горючие сланцы", 1980, 22, № 9, с. 6-12.

4. Мэлдер Л.И., Пурре Т.А., Арро Я.В., Халлик Э.К. Определение содержания водорастворимых соединений в смолах термической переработки твердых топлив, - Химия тв. топлива, 1980, № 3, с. 73-77.

L. Mõlder, T. Purre,
L. Tiikma, E. Hallik

Extraction of Alkyl Resorcinols from Shale Oil Fraction in a Pilot-plant Extractor

Summary

Experimental data of extraction of alkyl resorcinols from shale oil fraction 230-320 in a pilot-plant extractor have been given. The extraction has been carried out in Scheibel's extraction column. A correlation equation showing the dependence of extracted quantity of alkyl resorcinols on changed parameters has been proposed.

С о д е р ж а н и е

I. Л.И. Мельдер, О.Ф. Метлицкая. Определение коэффициентов активности органических растворителей в одноатомных фенолах.................... 3
2. О.Ф. Метлицкая. Избыточные термодинамические функции смешения некоторых органических соединений с фенолами.......................... I3
3. М.А. Арро. Избыточные термодинамические функции смешения органических соединений с 3,5-диметокситолуолом.................................. I9
4. М.А. Арро. Избыточные термодинамические функции смешения органических соединений с резорцином и 5-метилрезорцином................... 25
5. А.В. Игнат. Коэффициенты активности капролактама в органических растворителях............ 35
6. Х.Я. Тамвелиус. Растворимость некоторых алкилрезорцинов в ароматических углеводородах....... 4I
7. Х.Я. Тамвелиус. Термодинамика растворения некоторых алкилрезорцинов в ароматических углеводородах.................................... 5I
8. И.В. Забеллевич. О кристаллизации смесей алкилрезорцинов.................................. 59
9. И.В. Забеллевич, В.П. Тюрин. О кристаллизации смесей алкилрезорцинов из смешанных растворителей.. 65
I0. А.Х. Вийкна, М.Д. Миккал, И.Р. Эйнборн. Синтез алкил- и диалкилрезорцинов..................... 73
II. Л.В. Тийкма. Экстракционное разделение алкилрезорцинов в проточном экстракторе.............. 85
I2. Л.И. Мельдер, Т.А. Пурре, Л.В. Тийкма, Э.К. Халлик. Экстракция водорастворимых алкилрезорцинов из фракции сланцевой смолы на опытном экстракторе..................................... 93

Teaduslik raamatukogu
ENSV TA
TALLINN

Цена 85 коп.