

Л. В. ТИЙКМА, Л. И. МЕЛЬДЕР, Х. Я. ТАМВЕЛИУС

**КОРРЕЛЯЦИЯ КРИВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ ИХ
СМЕШАННЫМ ЭКСТРАГЕНТОМ**

В работе [1] установлено, что экспериментальные данные о равновесном распределении алкилрезорцинов при экстракции их из сланцевых смольных вод смесью бутилацетата и диизопропилового эфира в различных соотношениях хорошо описываются уравнением Нернста—Шилова, причем кривые распределения (изотермы экстракции) обычно имеют отрицательную кривизну (показатель степени в уравнении Нернста—Шилова меньше единицы). В первом приближении изотермы экстракции могут рассматриваться как прямые линии, тангенс угла наклона которых равен среднему коэффициенту распределения, зависящему от температуры, состава экстрагента и строения экстрагируемого соединения.

Однако в расчетах статистики экстракции, требующих относительно высокой точности, пренебречь концентрационной зависимостью коэффициента распределения нельзя. Поэтому необходимо располагать данными о форме кривых распределения при различных температурах и составах экстрагента.

Естественно, что форма любой отдельной кривой, полученной на основании опытов при заданных температуре и составе экстрагента, должна быть в согласии со всем массивом экспериментальных данных по распределению данного соединения. В настоящей работе сделана попытка получить единое уравнение, описывающее концентрационную зависимость коэффициента распределения при различных температурах и составах экстрагента.

Экспериментальная часть

В опытах использовали промышленные образцы усредненной сланцевой фенольной воды с содержанием фенолов 10—12 кг/м³. Методика опытов и анализа равновесных фаз описана в [1]. Опыты проводились при 20, 40 и 60 (или 50)°С и семи различных соотношениях бутилацетата и диизопропилового эфира. Таким образом, для каждого соединения были получены экспериментальные данные о 21 изотерме (обычно каждая по 10 опытных точек). Исследовали распределение следующих индивидуальных алкилрезорцинов: резорцин (Р), 2-метилрезорцин (2-МР), 4-метилрезорцин (4-МР), 5-метилрезорцин (5-МР), 2,5-диметилрезорцин (2,5-ДМР), 5-этилрезорцин (5-ЭР), 4,5-диметилрезорцин (4,5-ДМР), 2-метил-5-этилрезорцин (2-М5ЭР). В сумме эти соединения составляют 70—75% всех фенольных соединений в воде, включая и наиболее трудно извлекаемые компоненты последних.

Данные о средних концентрациях распределяющихся соединений в исходных образцах воды (\bar{C}_{0w}) и в равновесных водных фазах (C_w) представлены в табл. 1. В ней и в дальнейших расчетах не учтены точки с C_w менее 0,03 кг/м³ (в случае 2-М5ЭР — менее 0,012 кг/м³), определенные с высокой относительной ошибкой.

Средние концентрации распределяющихся соединений в исходных образцах воды и в равновесных водных фазах

Соединение	Содержание в фенолах,* %	$\bar{C}_{o,н}$, кг/м ³	$C_{н}$, кг/м ³	
			Среднее	Интервал варьирования
P	3,2±0,2	0,352	0,277	0,100—0,350
2-МР	1,8±0,1	0,198	0,078	0,030—0,168
4-МР	1,9±0,1	0,209	0,101	0,032—0,178
5-МР	29,8±1,2	3,280	1,628	0,300—3,250
2,5-ДМР	10,6±0,9	1,166	0,262	0,032—1,150
5-ЭР	10,2±0,6	1,122	0,255	0,027—0,766
4,5-ДМР	9,2±0,4	1,012	0,296	0,036—0,812
2-М5ЭР	5,1±0,4	0,561	0,089	0,012—0,386

* Одноатомные фенолы — 10,8±1,3%, остальные алкилрезорцины (ок. 5% соединений) — 17,4±3,0%.

Зависимость формы кривой распределения от температуры и состава экстрагента

Задача получения единого уравнения, описывающего концентрационную зависимость коэффициента распределения при любых температурах и составах экстрагента, в принципе сводится к нахождению для каждого распределяющегося соединения функций F и G , связанных с равновесными концентрациями в виде

$$\ln C_w = F(T, \varphi_1, \varphi_2) + G(T, \varphi_1, \varphi_2) \ln C_s \quad (1)$$

где C — концентрация, кг/м³, T — температура, К, φ_1 и φ_2 — объемные доли бутилацетата и диизопропилового эфира в экстрагенте, индексы W и S относятся соответственно к водной и органической фазе.

Выбранная для F и G наиболее простая форма должна быть в согласии с экспериментальными данными и не должна противоречить фундаментальным теоретическим соображениям.

Примем в обеих фазах для распределяющегося соединения в качестве стандартного состояния чистое вещество (гипотетическую переохлажденную жидкость). Так как при равновесии активности в сосуществующих фазах S и W равны, можем написать

$$\gamma_w / \gamma_s = x_s / x_w \approx k V_s / V_w$$

или

$$\ln k \approx \ln \gamma_w - \ln \gamma_s + \ln (V_w V_s^{-1}), \quad (2)$$

где γ — коэффициент активности, x — концентрация (мольная доля), V — мольный объем, k — коэффициент распределения, выраженный в единицах кгм⁻³/кгм⁻³ ($k \equiv C_s / C_w$). k зависит от концентрации распределяющегося соединения и пропорционален соотношению γ_w / γ_s в равновесных фазах. При C_s , равном 1 кг/м³, k тождествен F в уравнении (1).

Используя для выражения зависимости $\ln \gamma_w$ и $\ln \gamma_s$ от T , φ_1 и φ_2 , а также теоретические соображения, изложенные в [1], и принимая, что при постоянной и относительно невысокой C_s (1 кг/м³) концентрационная зависимость $\ln \gamma_w$ в сосуществующей водной фазе аппроксимируется линейным уравнением, корреляционное уравнение для F задавали в виде

$$F(T, \varphi_1, \varphi_2) = a_0 + a_1\varphi_1 + a_2\varphi_1\varphi_2 + a_3T^{-1}. \quad (3)$$

Так как F и G должны быть взаимно связанными функциями (G учитывает концентрационную зависимость $\ln k$ при заданной F), для G выбрали аналогичную форму:

$$G(T, \varphi_1, \varphi_2) = b_0 + b_1\varphi_1 + b_2\varphi_1\varphi_2 + b_3T^{-1}. \quad (4)$$

Коэффициенты регрессии (a_0, a_1, \dots и b_0, b_1, \dots) для распределяющихся соединений (табл. 2) рассчитали на ЭВМ путем минимизации остаточной дисперсии $\ln C_w$ в уравнении (1).

Таблица 2

Коэффициенты a_0, a_1, \dots и b_0, b_1, \dots уравнений (3) и (4)

Коэффициент	Входной параметр	Распределяющееся соединение			
		P	2-МР	4-МР	5-МР
a_0	—	1,0167	2,4567	3,3951	2,5283
a_1	φ_1	-0,2101	-0,6139	-0,8596	-1,6045
a_2	$\varphi_1\varphi_2$	0,2138	0,2126	-0,0727	-2,5160
a_3	T^{-1}	-658,7	-1461,4	-1602,3	-726,6
b_0	$\ln C_S$	0,0266	0,3731	0,5588	1,1390
b_1	$\varphi_1 \ln C_S$	0,3077	0,1829	0,4237	0,3249
b_2	$\varphi_1\varphi_2 \ln C_S$	0,5875	1,0520	0,6974	0,9285
b_3	$T^{-1} \ln C_S$	23,58	-34,99	-66,79	-254,6
Число экспериментальных точек		208	146	164	215
Стандартное отклонение $\ln C_w$		0,222	0,220	0,192	0,202

Коэффициент	Входной параметр	Распределяющееся соединение			
		2,5-ДМР	5-ЭР	4,5-ДМР	2-М5ЭР
a_0	—	0,9883	2,3162	4,3782	1,1663
a_1	φ_1	-0,9328	-1,1561	-1,5378	-0,9287
a_2	$\varphi_1\varphi_2$	-0,4711	-1,9860	-1,9898	1,7947
a_3	T^{-1}	-886,7	-1256,9	-1796,2	-1353,2
b_0	$\ln C_S$	1,9772	1,2800	0,2626	0,1305
b_1	$\varphi_1 \ln C_S$	-0,0110	0,1516	0,2903	0,1350
b_2	$\varphi_1\varphi_2 \ln C_S$	0,1133	0,7950	0,8657	-0,9773
b_3	$T^{-1} \ln C_S$	-416,6	-236,6	64,92	187,0
Число экспериментальных точек		178	175	176	99
Стандартное отклонение $\ln C_w$		0,440	0,280	0,243	0,535

Основным критерием пригодности уравнения (1) для описания распределения алкилрезорцинов являются результаты сравнения дисперсии или стандартного отклонения значений C_w , полученных по уравнению (1) (соответственно σ_2^2 и s_2), с теми же характеристиками для не согласованных между собой изотерм (σ_1^2 и s_1). Последние величины получены минимизацией остаточной дисперсии C_w отдельно для каждой кривой, и поэтому они характеризуют случайные ошибки эксперимента. Величины σ_2^2 и s_2 включают также систематические ошибки, в том числе ошибки, обусловленные несоответствием выбранной формы F и G истинной. Поэтому σ_2^2 и s_2 для каждого распределяющегося соединения закономерно должны быть больше, чем σ_1^2 и s_1 .

Сопоставление приведенных в табл. 3 величин показывает, что при строго математическом подходе расхождение величин σ_2^2 и σ_1^2 (или s_2 и s_1) нельзя считать несущественным (среднее по всем 1361 точкам соотношение σ_2^2 / σ_1^2 равно 1,8). Тем не менее, ошибка, обусловленная использованием единого для всех изотерм уравнения, составляет в среднем только 35% от случайной ошибки эксперимента. Кроме того,

Показатели согласованности уравнения (1)
с экспериментом

Соединение	Стандартное отклонение		Соотношение дисперсий σ_2^2 / σ_1^2	Коэффициент корреляции
	$C_{\text{н}}$			
	$10^3 s_1$	$10^3 s_2$		
P	46,7	53,9	1,37	0,818
2-МР	13,6	17,5	1,66	0,955
4-МР	14,3	18,1	1,59	0,913
5-МР	238,7	284,3	1,31	0,935
2,5-ДМР	76,5	127,8	2,79	0,870
5-ЭР	48,0	71,3	2,30	0,948
4,5-ДМР	55,2	74,3	1,81	0,956
2-М5ЭР	26,2	51,5	3,87	0,781

анализ согласия отдельных изотерм показывает, что увеличение σ^2 и s при использовании уравнения (1) в значительной степени обусловлено ограниченным числом изотерм, имеющих систематическую экспериментальную ошибку. Это подтверждается резким уменьшением σ_2^2 / σ_1^2 при исключении 10% изотерм, имеющих наибольшие s_2 .

Из полученных результатов следует, что с увеличением доли бутилацетата в экстрагенте значения функции F имеют тенденцию к увеличению. Для трех соединений (5-МР, 5-ЭР и 4,5-ДМР) при любой температуре F проходит через максимум в области $\varphi_1 = 0,8 - 0,9$. Аналогичная зависимость наблюдается для G , связанной с F , но обычно максимум G находится при более низких значениях φ_1 .

С увеличением температуры F закономерно уменьшается, т. е. при повышенных температурах экстрагируемость алкилрезорцинов ухудшается.

Величины, приведенные в табл. 2, дают возможность прогнозировать кривые распределения основных компонентов сланцевой смольной воды при любой температуре и любом составе экстрагента и могут быть использованы при проектировании процесса дефеноляции воды в промышленных условиях.

Авторы благодарны Р. В. Тоурту за составление программ для ЭВМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельдер Л., Тийкма Л., Куслапуу Х., Рауде У. Закономерности распределения алкилрезорцинов. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 1, с. 99—103.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

Представил А. Я. Аарна
Поступила в редакцию
21.05.1984

**CORRELATION OF THE EXTRACTION ISOTHERMS
OF ALKYL RESORCINOLS USING MIXED ORGANIC SOLVENT**

To describe the partition of individual alkyl resorcinols between mixed organic solvent (a mixture of butyl acetate and diisopropyl ether) and Estonian oil shale phenolic water, an equation has been derived using the concentration of parting alkyl resorcinols, the temperature of the extraction and the volume fraction of butyl acetate in the solvent.

Coefficients of the equation for eight alkyl resorcinols have been calculated. They can be used for predicting partition coefficients of alkyl resorcinols over a wide range of temperature and volume fraction of butyl acetate in the solvent.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn*