

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА МОДЕЛИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЛАНЦЕВЫХ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ

В технологии переработки сланцевых водорастворимых фенолов одной из ключевых операций является получение концентрата 5-метилрезорцина путем селективной кристаллизации исходного сырья из смешанного органического растворителя, состоящего из толуола и бутилацетата. Исходное сырье процесса — дистиллятная фракция алкилрезорцинов 280—295 °С (так наз. фракция «Алкирез-70») — содержит около 70 % 5-метилрезорцина. В качестве главных примесей присутствуют 2,5-диметилрезорцин, 4,5-диметилрезорцин, 5-этилрезорцин и 2-метил-5-этилрезорцин. Целевой продукт — кристаллический концентрат 5-метилрезорцина с содержанием основного вещества не менее 93 % — используется для синтеза модификатора резины АРУ.

Возможно также получать из смесей алкилрезорцинов некоторые другие кристаллические продукты. Из них наиболее перспективным следует считать концентрат 2,5-диметилрезорцина, используемый для синтеза компонентов душистых веществ. Кроме того, технологически возможно и экономически целесообразно получать индивидуальные алкилрезорцины высокой (реактивной) чистоты.

Изучению процесса кристаллизации сланцевых алкилрезорцинов посвящено немало работ (напр., [1—10]). Тем не менее до сих пор нет достоверных данных о термодинамическом равновесии между кристаллической и жидкой фазами и о закономерностях сокристаллизации, адсорбции или включения молекул примесей. Отсутствует также надежная информация о динамике роста кристаллов в зависимости от внешних условий процесса. Только в [11, 12] сделана попытка описать кристаллизацию алкилрезорцинов исходя из предположения, что в любой момент времени имеет место термодинамическое равновесие между поликомпонентным маточным раствором и всей массой смешанных кристаллов. В [13] развита концепция о послойном росте метастабильных смешанных кристаллов.

Таким образом, установление закономерностей кристаллизации алкилрезорцинов представляет научный и технологический интерес.

Цель настоящей работы — экспериментальная проверка применимости модели послойного роста кристаллов к процессу кристаллизации смесей 5-метилрезорцина и 2,5-диметилрезорцина.

При кристаллизации смесей алкилрезорцинов, состоящих из изомеров, сходных по структуре и химической природе, образуются, как правило, смешанные изоморфные молекулярные кристаллы, в решетке которых молекулы кристаллизующихся соединений в принципе могут быть заменены друг другом. Вероятность присоединения любой молекулы к кристаллической решетке определяется разностью химического потенциала этого соединения в жидкой фазе и наружном слое кристаллической решетки. Если образующиеся кристаллы метаста-

бильны (скорость диффузии молекул внутри кристалла близка к нулю), то при достаточно малой скорости роста кристаллов можно допустить, что между поверхностью кристаллов и раствором в каждый момент времени имеет место равновесие. Тогда после образования одного элементарного слоя кристаллической решетки начинает строиться новый, который приходит в равновесие с раствором. Каждый последующий слой изолирует предыдущий от раствора. При невысоких концентрациях кристаллизующихся соединений и постоянстве селективности кристаллизации такой (явно идеализированный) процесс кристаллизации описывается известным уравнением Дернера—Хоскинса

$$\ln [(X_{10} - X_1)/X_{10}] = \lambda_{12} \ln [(X_{20} - X_2)/X_{20}], \quad (1)$$

где X — концентрация; λ — коэффициент, характеризующий селективность; индексы 1 и 2 относятся соответственно к основному веществу 1 и примеси 2; второй индекс 0 обозначает исходный раствор.

Нами в [13, 14] изложенная выше концепция Дернера—Хоскинса расширена на больший концентрационный интервал, где условие постоянства селективности обычно не выполняется. Предложен способ описания концентрационной зависимости коэффициентов распределения кристаллизующихся соединений между метастабильными кристаллами и маточным раствором с помощью простой эмпирической функции от концентрации компонентов. Эта же зависимость в скрытой форме учитывает температурную зависимость коэффициента распределения. В настоящей работе применимость этого подхода проверена и уточнена на экспериментальном материале, который получен при кристаллизации двухкомпонентных модельных смесей.

Экспериментальная часть

Проведено несколько серий опытов по кристаллизации смесей 5-метилрезорцина (компонент 1) и 2,5-диметилрезорцина (компонент 2) из смешанного растворителя, состоящего из толуола и бутилацетата (4 : 1 по объему или 4,95 : 1 по молям).

Мольная доля 5-метилрезорцина в кристаллизующейся смеси (x_{10} *) варьировалась от 0,063 до 0,943, что соответствует варьированию исходного соотношения концентраций компонентов (x_{10}/x_{20}) от 0,067 до 16,43. Граничные значения интервала изменения x_{10} соответствуют концентрациям основного компонента и главной примеси в реальных промышленных смесях, используемых для выделения 5-метилрезорцина и 2,5-диметилрезорцина.

Величины исходных суммарных концентраций Σx_0 ($\Sigma x_0 \equiv x_{10} + x_{20}$) лимитируются растворимостью компонентов кристаллизующейся смеси в данном растворителе при температуре начала кристаллизации t_0 . В зависимости от x_{10} они варьировались в диапазоне от 0,033 до 0,262.

Скорость охлаждения раствора составляла 0,20 К/мин. Через каждые 5 К смесь в течение 90 мин выдерживали при постоянной ($\pm 0,5$ К) температуре. После этого с помощью специального приспособления отбирали пробы равновесного маточного раствора, которые анализи-

* В дальнейшем, аналогично [14], концентрация компонентов, выраженная в молях на 1 моль растворителя, обозначена через X , в молях на 1 моль раствора — через x , в молях на 1 моль кристаллизующейся смеси (суммы 5-метилрезорцина и 2,5-диметилрезорцина) — через x .

ровали по известной (гравиметрическое определение суммарной концентрации кристаллизующихся соединений, их состав газохроматографически по [7]), методике.

Количество и состав суммарных кристаллов и их поверхностного слоя, образовавшегося в любом пятиградусном интервале, определяли из уравнения материального баланса, составленного по анализу жидкой фазы.

Обработка результатов

Цель дальнейших расчетов — проверка соответствия теоретической модели образования двухкомпонентных изоморфных молекулярных кристаллов, изложенной в [14], результатам эксперимента, а также определение набора величин a_1/a_2 и r , наиболее адекватно описывающих эмпирическую связь между концентрацией и активностью кристаллизующихся компонентов в растворе. Для этого по полученным опытным данным о составе маточных растворов, находящихся в равновесии с поверхностным слоем суммарных кристаллов, при различных заданных значениях показателя степени r рассчитывали соотношение a_1/a_2 , при котором экспериментальные (x) и расчетные (\hat{x}) концентрации компонентов в жидкой фазе находятся в наилучшем согласии. Тогда при фиксированных (экспериментально определенных) суммарных концентрациях для обоих компонентов должно выполняться условие

$$D_x = \sum_{i=1}^n (\hat{x}_{1i} - x_{1i})^2 / n = \sum_{i=1}^n (x_{2i} - \hat{x}_{2i})^2 / n \rightarrow \min, \quad (2)$$

где i — номер опытной точки, n — общее число точек.

При целочисленных значениях r для расчетов использовали алгоритмы, описанные в [14]. Если же $r \notin N$, то исходили из уравнения (25), приведенного в [12]:

$$X_{1i}^{1-r} - X_{10}^{1-r} = \frac{a_1}{a_2} (X_{2i}^{1-r} - X_{20}^{1-r}), \quad (3)$$

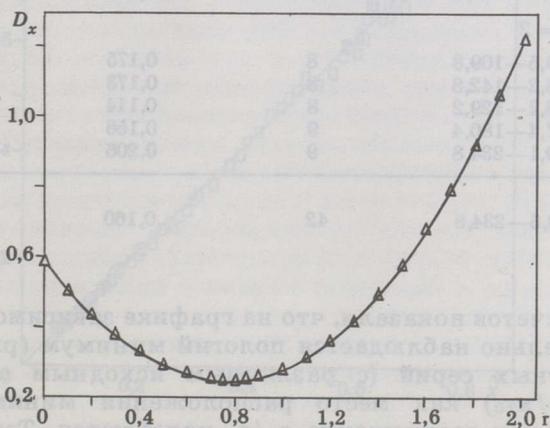


Рис. 1

Зависимость D_x от r при $x_{10} = 0,339$

Fig. 1

Dependence of D_x on r with $x_{10} = 0.339$

откуда при заданном r по набору опытных величин X_1 и X_2 сначала методом наименьших квадратов определяли соотношение a_1/a_2 . Далее, с помощью этого соотношения для каждого экспериментального значения $\sum X_i$ рассчитали X_{1i} и X_{2i} , удовлетворяющие как уравнению (2), так и требованию $X_{1i} + X_{2i} = \sum X_i$. В расчетах с нецелочисленным r его значения варьировали в интервале от 0 до 2 с шагом $\Delta r = 0,2$; около минимума суммы остаточных дисперсий — $\Delta r = 0,05$.

Соотношение a_1/a_2 при кристаллизации смесей 5-метилрезорцина и 2,5-диметилрезорцина

The a_1/a_2 ratio by crystallization of 5-methyl- and 2,5-dimethylresorcinol

x_{10}	Интервал изменения n $\Sigma x \cdot 10^3$		a_1/a_2	$\sum_{i=1}^n (x_i - \hat{x}_i)^2 \times 10^5$
$x_{10} < 0,65, r = 1$				
0,063	27,3—61,2	8	0,330	0,008
0,114	17,2—33,0	9	0,302	0,002
0,184	35,5—69,2	8	0,357	0,037
0,216	21,7—46,4	9	0,336	0,009
0,339	32,9—67,4	9	0,274	0,025
0,451	42,0—96,8	8	0,357	0,133
0,513	50,5—109,8	8	0,299	0,757
0,517	76,2—142,8	8	0,278	0,910
0,640	66,2—129,2	8	0,329	0,271
Для всего интервала измерений	17,2—142,8	75	0,316	4,322
$x_{10} > 0,89, r = 2$				
0,897	102,0—262,1	9	0,511	1,302
0,906	62,2—188,7	6	0,331	2,092
0,931	99,9—239,4	8	0,468	0,694
0,942	94,4—250,1	8	0,297	0,955
0,943	56,0—186,8	7	0,360	0,140
Для всего интервала измерений	56,0—262,1	38	0,352	7,927
$0,51 < x_{10} < 0,80, r = 2$				
0,513	50,5—109,8	8	0,175	0,939
0,517	76,2—142,8	8	0,173	1,196
0,640	66,2—129,2	8	0,114	1,469
0,706	67,4—180,4	9	0,156	3,075
0,796	69,1—234,8	9	0,206	1,818
Для всего интервала измерений	50,5—234,8	42	0,160	12,34

Результаты расчетов показали, что на графике зависимости $D_x = f(r)$ обычно действительно наблюдается пологий минимум (рис. 1), но для различных опытных серий (с различным исходным соотношением компонентов x_{10}/x_{20}) как место расположения минимума, так и соответствующее ему соотношение a_1/a_2 колеблются. Тем не менее в опытных сериях с $x_{10} < 0,65$ (область концентрата 2,5-диметилрезорцина) минимум D_x расположен в области, где r близок к единице. При этом не наблюдается сколько-нибудь четкой связи между x_{10} и r , соответствующим минимуму D_x . Соотношения a_1/a_2 , полученные при $r = 1$, также близки (таблица). Кроме того, D_x , соответствующие $r = 1$,

мало отличаются от их минимальных значений, а экспериментально определенные концентрации хорошо ложатся на прямую в координатах $\ln(X_{10}/X_{1i}) - \ln(X_{20}/X_{2i})$ (рис. 2). Это дает основание в данной области состава исходной смеси принимать r равным единице, а a_1/a_2 равными 0,316 (получено при одновременной обработке результатов всех девяти опытных серий с $x_{10} < 0,65$ и заданным $r = 1$).

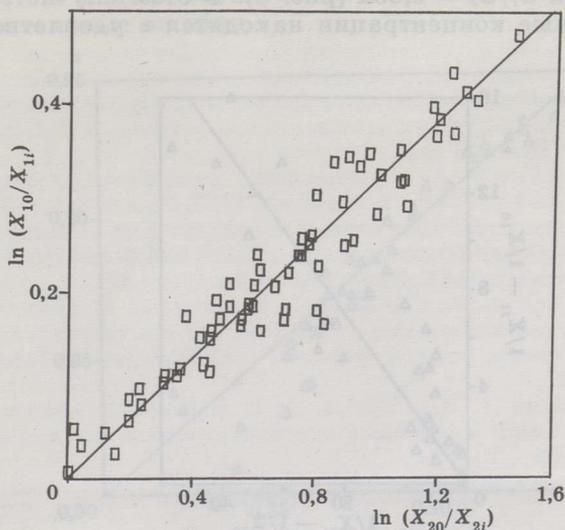


Рис. 2

Зависимость $\ln(X_{10}/X_{1i})$ от $\ln(X_{20}/X_{2i})$ в области $x_{10} < 0,65$. Тангенс угла наклона прямой соответствует $a_1/a_2 = 0,316$

Fig. 2

Dependence of $\ln(X_{10}/X_{1i})$ on $\ln(X_{20}/X_{2i})$ in the region $x_{10} < 0.65$. The inclination angle tangent of the straight line corresponds to $a_1/a_2 = 0.316$

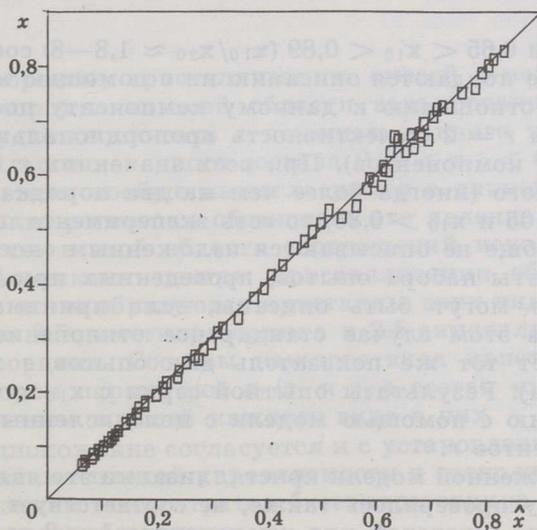


Рис. 3

Сопоставление опытных (x) и расчетных (\hat{x}) концентраций 5-метилрезорцина в жидкой фазе в области $x_{10} < 0,65$

Fig. 3

Comparison of experimental x and calculated \hat{x} of 5-methylresorcinol concentrations in the liquid phase in the range $x_{10} < 0.65$

Сопоставление экспериментальных и расчетных концентраций (рис. 3) действительно показывает их удовлетворительное согласие.

Аналогично в опытных сериях с $x_{10} > 0,89$ (область концентрата 5-метилрезорцина) минимум D_x расположен в области, где $r \approx 2$, причем соотношения a_1/a_2 , полученные при $r = 2$, также близки (таблица). Следовательно, в этой области состава исходной смеси можно принимать $r = 2$ и $a_1/a_2 = 0,352$ (рис. 4). В этом случае экспериментальные и расчетные концентрации находятся в удовлетворительном согласии (рис. 5).

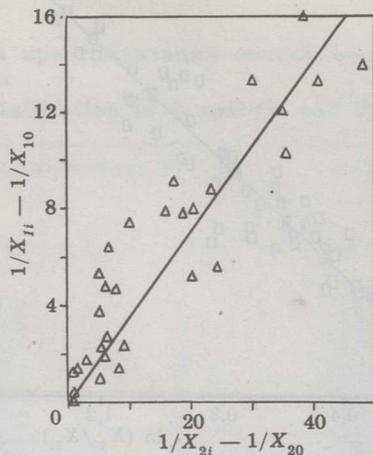


Рис. 4

Зависимость $(1/X_{1i} - 1/X_{10})$ от $(1/X_{2i} - 1/X_{20})$ в области $x_{10} < 0,89$. Тангенс угла наклона прямой соответствует $a_1/a_2 = 0,352$

Fig. 4

Dependence of $(1/X_{1i} - 1/X_{10})$ on $(1/X_{2i} - 1/X_{20})$ in the region $x_{10} < 0,89$. The inclination angle tangent of the straight line corresponds to $a_1/a_2 = 0,352$

Однако в области $0,65 < x_{10} < 0,89$ ($x_{10}/x_{20} \approx 1,8-8$) составы равновесных фаз явно не поддаются описанию ни с помощью модели $r = 1$ (селективность по отношению к данному компоненту постоянна), ни с помощью модели $r = 2$ (селективность пропорциональна соотношению концентраций компонентов). При всех значениях r между 1 и 2 величины D_x намного (иногда более чем на два порядка) выше, чем в областях $x_{10} < 0,65$ и $x_{10} > 0,89$, то есть экспериментальные данные в этой области вообще не описываются изложенным способом.

Правда, результаты набора опытов, проведенных при $0,51 < x_{10} < 0,80$, формально могут быть описаны, если принимать $r = 2$ и $a_1/a_2 = 0,160$. Но в этом случае стандартное отклонение величин x намного превышает тот же показатель для опытов с $x_{10} < 0,65$ и $x_{10} > 0,89$ (таблица). Результаты опытной серии с $x_{10} = 0,86$ явно не поддаются описанию с помощью модели с целочисленным и равным для обоих компонентов r .

В рамках предложенной модели кристаллизации это явление трудно объяснить. Поэтому проверялось также, не соответствует ли эксперименту такая модель, в которой для компонентов 1 и 2 величины r не равны. В этом случае тоже исходили из уравнения (3), но с определенным шагом варьировали комбинации соотношения a_1/a_2 и показателя степени r_1 (или r_2). Путем последовательного приближения определяли такую величину r_2 (или соответственно r_1), при которой выполнялось условие (2). Однако результаты этих расчетов показали, что при любом исходном составе кристаллизующейся смеси варьирование зна-

чения r_2 в области $r_1 - 0,2 \leq r_2 \leq r_1 + 0,2$ очень мало отражается на D_x , причем для различных серий опытов минимум D_x может наблюдаться при различных значениях r_1 и r_2 . Это значит, что использованные модели, при которой $r_1 \neq r_2$, не может привести к существенному улучшению сходимости экспериментальных и расчетных величин концентрации. Незначительное уменьшение D_x обусловлено не большей адекватностью модели эксперименту, но отражает лишь неизбежные экспериментальные ошибки.

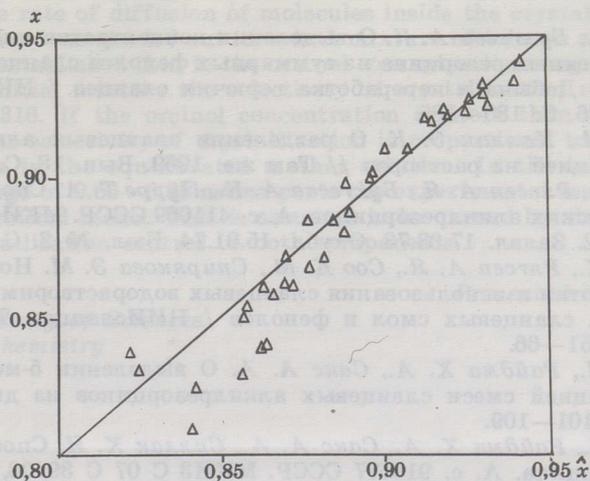


Рис. 5

Сопоставление опытных (x) и расчетных (\hat{x}) концентраций 5-метилрезорцина в жидкой фазе в области $x_{10} > 0,89$

Fig. 5

Comparison of experimental x and calculated \hat{x} of 5-methylresorcinol concentrations in the liquid phase in the range $x_{10} > 0,89$

Таким образом, кристаллизацию смесей 5-метилрезорцина и 2,5-диметилрезорцина во всей области варьирования состава исходной смеси не удастся описать с помощью единого набора значений r и a_1/a_2 . В области исходного состава $0,65 < x_{10} < 0,89$ экспериментальные результаты вообще не согласуются с данной моделью. Авторам не удалось теоретически обосновать это явление. Можно лишь предполагать, что в этой области соотношений исходных компонентов в растворе возникают центры кристаллизации обоих компонентов. В результате этого образуются кристаллы двух видов: 5-метилрезорцин с примесью 2,5-диметилрезорцина и 2,5-диметилрезорцин с примесью 5-метилрезорцина. Составы каждого вида кристаллов определяются своим набором параметров a_1/a_2 и r , а состав «суммарных» кристаллов — составом и долей каждого вида в них.

Это предположение согласуется и с установленными в ходе экспериментов фактами плохой управляемости и воспроизводимости процесса кристаллизации концентратов 5-метилрезорцина с высоким содержанием 2,5-диметилрезорцина.

Естественно, результаты настоящей работы не позволяют объективно судить о правомерности такого предположения. Тем не менее они должны быть поводом для планирования более глубоких исследований в данной области. Если же предположение об образовании двух видов кристаллов действительно найдет подтверждение, то это явление значительно ограничит возможность прогнозировать процесс

кристаллизации в таких системах. Несомненно, оно вызовет также необходимость ввести дополнительные требования к составу сырья, используемого для выделения 5-метилрезорцина и 2,5-диметилрезорцина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рятсен А. Я., Бухтеева А. К. О выделении концентратов индивидуальных алкилзамещенных резорцина из суммарных фенолов сланцевой подсмольной воды // Добыча и переработка горючих сланцев / НИИсланцев. Л., 1967. Вып. 16. С. 180—185.
2. Рятсен А. Я., Халлик Э. К. О разделении сланцевых алкилрезорцинов кристаллизацией из растворов // Там же. 1969. Вып. 18. С. 134—140.
3. Йоонас Р. Э., Рятсен А. Я., Бухтеева А. К., Пурре Т. А. Способ выделения кристаллических алкилрезорцинов. А. с. 411069 СССР. МКИ2 С 07 С 39/08, С 07 С 37/22. Заявл. 17.03.73. Оpubл. 15.01.74. Бюл. № 2. С. 74.
4. Нурксе Х. Х., Рятсен А. Я., Соо К. М., Спирыкова Э. М. Новые направления переработки и использования сланцевых водорастворимых фенолов // Переработка сланцевых смол и фенолов / НИИсланцев. Таллинн, 1976. Вып. 21. С. 51—66.
5. Рятсен А. Я., Райлма Х. А., Сакс А. А. О выделении 5-метилрезорцина кристаллизацией смеси сланцевых алкилрезорцинов из дихлорэтана // Там же. С. 101—109.
6. Рятсен А. Я., Райлма Х. А., Сакс А. А., Силлак Х. И. Способ выделения 5-метилрезорцина. А. с. 910577 СССР. МКИЗ С 07 С 39/08, С 07 С 37/84. Заявл. 07.12.79. Оpubл. 07.03.82. Бюл. № 9. С. 78.
7. Забеллевич И. В. О кристаллизации смесей алкилрезорцинов // Свойства растворов кислородсодержащих органических соединений / Таллинн. политех. ин-т. Таллинн, 1983. № 543. С. 59—64.
8. Забеллевич И. В., Тюрин В. П. О кристаллизации смесей алкилрезорцинов из смешанных растворителей // Там же. С. 65—71.
9. Калде Л. Я., Рятсен А. Я., Силлак Х. И. Совершенствование схемы разделения и использования сланцевого алкилрезорцинового сырья // Жидкие продукты переработки горючих сланцев как химическое сырье / НИИсланцев. М., 1986. Вып. 24. С. 36—47.
10. Кекишева Л. В., Райлма Х. А. Влияние соотношения растворитель—сырье и температуры на кристаллизацию 5-метилрезорцина // Сланцевая промышленность / ЭстНИИТИ. 1987. № 9. С. 6—7.
11. Забеллевич И. В., Мельдер Л. И. Некоторые закономерности кристаллизации алкилрезорцинов // Свойства растворов кислород- и хлорсодержащих органических соединений / Таллинн. политех. ин-т. Таллинн, 1985. № 594. С. 11—22.
12. Забеллевич И. В., Мельдер Л. И. Кристаллизация алкилрезорцинов из смешанных органических и водоорганических растворителей // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 4. С. 420—425.
13. Мельдер Л. И., Забеллевич И. В., Тамвелиус Х. Я. Равновесие между поликомпонентным раствором и метастабильными молекулярными кристаллами // Ж. прикл. химии. 1988. Т. 61, № 4. С. 762—766.
14. Мельдер Л., Забеллевич И. Равновесие между раствором и двухкомпонентными молекулярными кристаллами // Изв. АН ЭССР. Хим. 1989. Т. 38, № 2. С. 78—83.

Институт химии
Академии наук Эстонии
г. Таллинн

Представил А. Я. Аарна
Поступила в редакцию
1.06.89

EXPERIMENTAL VERIFICATION OF A MODEL OF CRYSTALLIZATION OF OIL-SHALE ALKYL RESORCINOLS

The model of equilibrium between the mother solution and two-component isomorphous molecular crystals has been verified on a mixture of 5-methylresorcinol (orcinol) and 2,5-dimethylresorcinol. The model is based on Doerner-Hoskins' conception of crystal layer growth. It has been assumed that crystals are metastable, i. e. the rate of diffusion of molecules inside the crystals is near to zero.

Crystallization was carried out in a 4 : 1 mixture of toluene and butyl acetate. It has been established that in the orcinol concentration range of 0—0.65 molar parts in the initial mixture the selectivity of crystallization relative to orcinol is equal to 0.316. If the orcinol concentration is more than 0.89 molar parts, a change in the selectivity of crystallization is proportional to that in the ratio of components in the equilibrated mother solution. In the initial orcinol concentration range of 0.65—0.89 molar parts the experimental results do not agree with the theoretical model. This is assumed to be caused by simultaneous formation of crystallization centres of both components.

Presented by A. J. Aarna
Received 1.06.89

*Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn*