

И. В. ЗАБЕЛЛЕВИЧ, Л. И. МЕЛЬДЕР

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ ИЗ СМЕШАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ И ВОДООРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Для выделения индивидуальных соединений из смесей сланцевых алкилрезорцинов в качестве заключительной стадии наиболее перспективна кристаллизация [1—7]. Принято считать, что с наибольшей селективностью кристаллизация идет из углеводов, но для повышения растворимости к последним целесообразно добавлять полярные растворители, хорошо растворяющие резорцины (например, простые и сложные эфиры, кетоны, спирты и др.) [8—10]. Для выделения примесей, хорошо растворяющихся в воде (например, 5-метилрезорцина), в качестве растворителя следует использовать воду или водоорганические смеси [10].

Цель настоящей работы — определение некоторых закономерностей статистики кристаллизации смесей алкилрезорцинов из смешанных органических и водоорганических растворителей.

Равновесие при кристаллизации. За стандартное примем состояние чистого вещества (гипотетической переохлажденной жидкости). Допустим, что при данной температуре в кристаллах активность любого компонента пропорциональна его концентрации. Так как при равновесии химические потенциалы и активности в равновесных фазах (в маточном растворе и кристаллах) равны, для любого кристаллизующегося компонента i можем записать:

$$\gamma_{is}x_{is} = c_{it}x_{it}, \quad (1)$$

где x — концентрация, мольные доли; γ — коэффициент активности; c — коэффициент, показывающий зависимость активности компонента в кристаллах от его концентрации; индексы s и t относятся соответственно к жидкой и твердой фазам.

Обозначим концентрации кристаллизующихся компонентов в исходном растворе через x_0 . Тогда n уравнений вида (1) можно свести в систему уравнений, связывающую исходные и равновесные концентрации всех компонентов (для простоты опущены индексы s):

$$f_i x_i = \frac{x_{i0} - (1 - \sum_{j=1}^n x_{j0})(1 - \sum_{j=1}^n x_j)^{-1} x_j}{\sum_{j=1}^n x_{j0} - (1 - \sum_{j=1}^n x_{j0})(1 - \sum_{j=1}^n x_j)^{-1} \sum_{j=1}^n x_j}, \quad (2)$$

где $f_i = x_{is}/x_{it}$ — коэффициент распределения компонента i между кристаллами и раствором; n — количество кристаллизующихся компонентов.

Концентрации всех компонентов в равновесных жидкой и твердой фазах (x_i и x_{it}) можно рассчитать по известным концентрациям компонентов в исходном растворе (x_{i0}) путем решения системы уравнений (2),

если известна величина f_i для каждого компонента. В принципе f_i является функцией как состава растворителя, так и концентрации всех кристаллизующихся соединений в равновесной жидкой фазе.

По концентрациям в жидкой фазе легко рассчитать выход кристаллов и их состав. Количество кристаллов, получаемое из одного моля исходного раствора, составляет

$$\left(\sum_{i=1}^n x_{i0} - \sum_{i=1}^n x_i\right) \left(1 - \sum_{i=1}^n x_i\right)^{-1} \text{ молей.}$$

Мольная доля любого компонента i в кристаллах определяется правой частью уравнения (2).

При относительно невысоких концентрациях или незначительном выходе кристаллов

$$\left(1 - \sum_{i=1}^n x_{i0}\right) \left(1 - \sum_{i=1}^n x_i\right) \approx 1.$$

В этом случае уравнение (2) упрощается и

$$f_i x_i \approx \frac{x_{i0} - x_i}{\sum_{i=1}^n x_{i0} - \sum_{i=1}^n x_i} \quad (3)$$

Нетрудно убедиться, что точно такую же систему уравнений можно получить, если концентрации в жидкой фазе вместо общепринятых мольных долей выразить в молях на 1 моль растворителя. В этом случае, естественно, f_i теряет строгий термодинамический смысл как соотношение коэффициентов активности в равновесных жидкой и твердой фазах.

Чисто математическое решение системы уравнений (3) возможно лишь в некоторых частных случаях, например, если значение f_i при данных температуре и составе растворителя постоянно. В более сложных случаях, имеющих место в практике, уравнения, сведенные в (3), можно решить только на ЭВМ путем последовательного приближения, зада-

вая $\sum_{i=1}^n x_i$ и проверяя правильность приближения по условию

$$\sum_{i=1}^n f_i x_i = 1. \quad (4)$$

Экспериментальная часть. В опытах по исследованию статики кристаллизации использовали различные образцы смесей алкилрезорцинов, обогащенные 2,5-диметилрезорцином (2,5-ДМР, 66—87%). Концентрация примесей в исходном сырье варьировалась: 5-метилрезорцина (5-МР) — до 3%, 2-этил-5-метилрезорцина (2-Э5МР) — от 0,8 до 5%, 2-метил-5-этилрезорцина (2-М5ЭР) — от 11 до 21%. В качестве растворителей использовали бензол, толуол и гептан с добавкой до 40% (об.) протоноакцепторных компонентов — диизопропилового эфира, бутилацетата или изопропилового спирта, а также водные растворы этилового и изопропилового спиртов.

Опыты проводили по методике, изложенной в [9, 10]. Равновесные жидкие и кристаллические фазы анализировали методом газожидкостной хроматографии (методику см. в [9]).

Выбор формы для функции f_i . Так как f_i характеризует соотношение коэффициентов активности, то при данных температуре и составе раст-

Средние значения f_i для алкилрезорцинов в различных растворителях (293 К)

Растворитель	Второй компонент растворителя, % (об.)	$\sum_{i=1}^n x_i \cdot 10^3$, мольные доли	f_i			
			5-МР	2,5-ДМР	2-Э5МР	2-М5ЭР
Толуол + бутилацетат	0	3,0	—	478	54,6	187
	5	7,4	—	176	24,6	81,2
	10	13,7	—	90,1	12,3	46,0
	15	23,6	—	51,6	8,2	29,0
	20	34,2	9,0	42,7	5,3	18,7
	25	50,7	—	23,6	5,3	12,3
Толуол + изопропило- вый спирт	10	38,0	8,8	33,6	3,6	16,8
	20	81,9	3,5	14,7	1,8	7,7
Бензол + диизопропи- ловый эфир	0	3,5	187	470	48,0	153
	10	12,4	40,8	113,6	16,8	44,2
	30	42,6	10,3	30,0	6,1	13,5
Гептан + бутилацетат	20	18,1	22,0	69,8	16,1	41,5
	30	41,2	7,6	31,8	5,7	15,5
	40	90,9	3,6	14,3	1,5	7,6
Вода + этиловый спирт	0	2,1	4,7	539	138,8	1111
	10	4,2	—	262	63,3	497
	20	7,3	—	162	37,1	176
Вода + изопропило- вый спирт	10	3,2	—	351	79,8	457
	20	6,0	—	188	52,1	213

ворителя она должна зависеть от концентрации кристаллизующихся соединений в жидкой фазе. Результаты экспериментов показали, что действительно с увеличением суммарной концентрации алкилрезорцинов в равновесной жидкой фазе величины f_i закономерно уменьшаются. Поэтому значения f_i в табл. 1 должны рассматриваться лишь как ориентировочные величины для оценки относительной кристаллизуемости при некоторой средней концентрации.

Для нахождения формы связи между f_i и равновесными концентрациями была сделана попытка скоррелировать экспериментальные данные о кристаллизации смеси 5-МР, 2,5-ДМР, 2-Э5МР и 2-М5ЭР в смешанном растворителе (80% об. бензола и 20% об. диизопропилового эфира) с помощью различных простых эмпирических уравнений, в том числе логарифмических. Расчеты показали, что f_i неявно зависит от концентрации данного соединения (x_i), но хорошо коррелирует с суммар-

ной концентрацией кристаллизующихся соединений ($\sum_{i=1}^n x_i$). Введение x_i в качестве дополнительного параметра (наряду с $\sum_{i=1}^n x_i$) улучшает корреляцию только в случае основного компонента (2,5-ДМР) и почти не изменяет стандартное отклонение f_i для примесей.

Таким образом, при постоянных температуре и составе растворителя f_i алкилрезорцинов в органических растворителях можно считать зави-

симой только от $\sum_{i=1}^n x_i$. В случае кристаллизующихся соединений с близ-

Коэффициенты b_i уравнения (6)
при кристаллизации алкилрезорцинов (293 К)

Соединение	Число точек	Пределы варьирования f_i	1000 b_i	Коэффициент корреляции	Стандартное отклонение
Органические растворители					
5-МР	21	3,5—187	461±51	0,9930	13,1
2,5-ДМР	35	14—575	1361±34	0,9937	19,2
2-Э5МР	35	1,8—70	183±5,1	0,9619	9,0
2-М5ЭР	35	7,5—200	581±14	0,9921	7,8
Водно-спиртовые растворители					
5-МР	1	(4,7)	(2,3)	—	—
2,5-ДМР	5	160—540	1128±6	0,9997	5,5
2-Э5МР	5	37—140	279±22	0,9909	6,2
2-М5ЭР	5	175—1100	1843±80	0,9686	16,6

ким строением такой вывод вполне правомерен и обоснован. Качественно он согласуется также с результатами априорного расчета коэффициентов активности методом УНИФАК.

Тем не менее из-за невозможности широкого варьирования $\sum_{i=1}^n x_i$ в опытах в одном растворителе имеющийся экспериментальный материал не позволяет отдать предпочтение какой-либо одной эмпирической форме зависимости f_i от $\sum_{i=1}^n x_i$ среди других.

Анализ связи между f_i и $\sum_{i=1}^n x_i$ одновременно во всех органических растворителях приводит к несколько неожиданному результату: независимо от состава органического растворителя для любого соединения в широкой области варьирования f_i и $\sum_{i=1}^n x_i$ ($\approx 1,5$ порядка) она хорошо поддается описанию общей функцией вида

$$f_i = b_{oi} + b_{1i} / \sum_{i=1}^n x_i. \quad (5)$$

Аналогичная форма зависимости (с другими коэффициентами b) отчетливо проявляется также в случае водно-спиртовых растворителей, хотя по этим системам имеется ограниченное число экспериментальных точек.

Для всех кристаллизующихся соединений значение члена b_{oi} в уравнении (5) относительно невелико, и в первом приближении им можно пренебречь, т. е. уравнение можно еще упростить:

$$f_i = b_i / \sum_{i=1}^n x_i. \quad (6)$$

Полученные значения b_i для алкилрезорцинов приводятся в табл. 2. **Селективность разделения.** Нетрудно убедиться, что соотношение значений f_i / f_j (i — примесь, j — основное вещество) равно так наз. коэффи-

Коэффициенты кристаллизации $D_{кр}$ алкилрезорцинов
(основное вещество j — 2,5-диметилрезорцин)

Соединение	Органические растворители	Водно-спиртовые растворители
5-МР	0,339	(0,002)
2-Э5МР	0,134	0,247
2-М5ЭР	0,427	1,634

циенту кристаллизации $D_{кр}$ (коэффициенту разделения) [11]. Этот показатель дает возможность оценить селективность разделения компонентов при кристаллизации.

В принципе концентрацию, при которой $D_{кр}$ имеет минимум (наблюдается наилучшее разделение), можно определить путем дифференциро-

вания f_i / f_j по $\sum_{i=1}^n x_i$. Если же для всех соединений справедливо уравне-

ние (6), то легко показать, что f_i / f_j постоянна во всей области концентраций. Это значит, что в широком наборе растворителей одного типа (смешанных органических или водно-спиртовых) коэффициент разделения алкилрезорцинов при кристаллизации можно считать не зависящим от состава растворителя (табл. 3), в связи с чем выбор компонентного состава растворителя в пределах этого набора в первую очередь должен зависеть от его растворяющей способности (естественно, с учетом доступности, ядовитости, огнеопасности и др.).

Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что путем кристаллизации из органических растворителей в концентрации 2,5-ДМР можно уменьшить содержание всех примесей, в том числе 5-МР. В водно-спиртовых растворителях очень легко выделяется 5-МР, но при этом кристаллы обогащаются 2-метил-5-этилрезорцином. Резорцин и остальные метилрезорцины ведут себя аналогично 5-МР. Поэтому для глубокой очистки 2,5-ДМР необходимо по крайней мере две кристаллизации — из водного и смешанного органического растворителя.

Выводы

1. Выведено уравнение, описывающее термодинамическое равновесие между гомогенной кристаллической и жидкой фазами в поликомпонентной системе. Решение системы уравнений на ЭВМ дает возможность рассчитать составы равновесных фаз при кристаллизации.
2. Экспериментально определены коэффициенты распределения 5-метил-, 2,5-диметил- и 2-метил-5-этилрезорцина при кристаллизации их смеси из смешанных растворителей различного состава. Показано, что коэффициенты распределения зависят только от общей концентрации кристаллизующихся соединений в равновесном растворе, и определены константы уравнения, описывающего эту зависимость.
3. Найдено, что при постоянной температуре коэффициенты кристаллизации алкилрезорцинов можно считать не зависящими от состава смешанного органического или водно-спиртового растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аарна А. Я., Рятсеп А. Я. О выделении производных резорцина из суммарных фенолов сланцевой подсмольной воды. — Тр. Таллин. политех. ин-та, сер. А, 1964, № 215, 183—189.
2. Рятсеп А. Я., Бухтеева А. К. О выделении концентратов индивидуальных алкилзамещенных резорцина из суммарных фенолов сланцевой подсмольной воды. — Тр. НИИсланцев, 1967, вып. 16, с. 180—185.
3. Рятсеп А. Я., Халлик Э. К. О разделении сланцевых алкилрезорцинов кристаллизацией из растворов. — Тр. НИИсланцев, 1969, вып. 18, с. 134—140.
4. А. с. 910577 (СССР). Способ выделения 5-метилрезорцина / Рятсеп А. Я., Райдма Х. А. — Оpubл. в Б. И., 1982, № 9.
5. Рятсеп А. Я., Райдма Х. А., Сакс А. А. О выделении 5-метилрезорцина кристаллизацией смеси сланцевых алкилрезорцинов из дихлорэтана. — Тр. НИИсланцев, 1976, вып. 21, с. 101—109.
6. А. с. 727613 (СССР). Способ выделения 5-метилрезорцина из водной смеси двухатомных фенолов / Мельдер Л. И., Арро Я. В., Тамвелиус Х. Я. — Оpubл. в Б. И., 1980, № 14.
7. А. с. 740739 (СССР). Способ выделения 5-метилрезорцина из смеси двухатомных фенолов / Мельдер Л. И., Арро Я. В., Тамвелиус Х. Я. — Оpubл. в Б. И., 1980, № 22.
8. А. с. 411069 (СССР). Способ выделения кристаллических алкилрезорцинов / Иоонас Р. Э., Рятсеп А. Я., Бухтеева А. К., Пурре Т. А. — Оpubл. в Б. И., 1974, № 2.
9. Забеллевич И. В. О кристаллизации смесей алкилрезорцинов. — Тр. Таллин. политех. ин-та, 1983, № 543, с. 59—64.
10. Забеллевич И. В., Тюрин В. П. О кристаллизации смесей алкилрезорцинов из смешанных растворителей. — Тр. Таллин. политех. ин-та, 1983, № 543, с. 65—72.
11. Девягых Г. Г., Еллиев Ю. Е. Введение в теорию глубокой очистки веществ. М., 1981.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

Представил О. Эйзен
Поступила в редакцию
05.07.1984

I. ZABELLEVICH, L. MÖLDER

CRYSTALLIZATION OF ALKYLRESORCINOLS FROM MIXED ORGANIC AND WATER-ORGANIC SOLVENTS

An equation describing thermodynamic equilibrium between liquid and crystalline phases in the multicomponent system has been derived. Solving the set of equations permits the composition of equilibrium phases to be calculated. Distribution coefficients (f) of 5-methylresorcinol, 2,5-dimethylresorcinol, 2-methyl-5-ethylresorcinol and 2-ethyl-5-methylresorcinol between crystalline phase and different mixed organic and water—alcohol solvents have been determined. The distribution coefficients are shown to depend only on the total concentration of crystallizable compounds in equilibrium solution. Coefficients of an equation describing this dependence have been determined. It has been found out that at a constant temperature separation coefficients ($D_j = f_j/f_i$, where j is 2,5-dimethylresorcinol) of alkylresorcinols may be considered independent of mixed organic or water—alcohol solvent composition.

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