

Я. В. АРРО, Л. М. МАРИПУУ

**ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЕ ИЗ УСТАНОВКИ С ТВЕРДЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ**

В настоящее время одним из альтернативных методов получения сланцевой смолы из мелкокускового сланца (куски крупностью до 20 мм) является полукоксование с твердым теплоносителем (сланцевая зола, керамические шарики и др.). По схеме проведения (и по длительности) процессы полукоксования в установке с твердым теплоносителем (УТТ) и процессы отвода из нее летучих продуктов основательно отличаются от проводимых в шахтных генераторах (газогенераторах), которые хорошо подходят для переработки крупнокускового сланца (крупностью до 120 мм).

В отличие от газогенератора, в УТТ сланцы быстро (в течение нескольких минут [1]) прогреваются до температуры полукоксования (750—790 К), за счет чего время контакта летучих продуктов с твердой фазой сведено к минимуму. Поэтому вполне объяснимо, что смолы, полученные из одного и того же сырья в УТТ и газогенераторах, различаются по составу (см., напр., [2]). Однако до сих пор практически не выяснено, как эти смолы отличаются друг от друга по термодинамическим свойствам — а именно по способности растворять различные классы органических соединений. В то же время такая информация необходима для обоснованного выбора технологических условий при обработке смол, полученных в разных агрегатах (для выделения групп соединений или индивидуальных соединений); она также способствует лучшему пониманию физико-химических аспектов процесса полукоксования сланца.

В предлагаемой работе определены термодинамические характеристики различных органических соединений, входящих в состав сланцевой смолы УТТ (СУТТ) и проведено их сравнение с соответствующими показателями сланцевой смолы газогенератора (ГС).

Таблица 1

**Групповой и элементный состав тяжелой смолы (выкипающей выше 573 К) сланца-кукерсита, полученной на УТТ-3000 и в шахтном генераторе [4], %**

Группа соединений	Смола УТТ-3000			Генераторная смола		
	Выход	Н/С	О	Выход	Н/С	О
Суммарная смола	100	1,32	10,2	100	1,34	6,7
Насыщенные углеводороды	3,8	1,89	2,4	2,8	—	—
Ароматические соединения	6,9	1,45	3,5	4,8	1,56	0
Полиядерные соединения	11,8	1,11	4,7	7,3	1,35	2,4
Высокополярные кислородные соединения	19,2	1,29	8,4	19,9	1,29	4,2
Старт	58,3	1,22	13,7	65,2	1,40	9,6

Характеристики растворения органических соединений в смоле — избыточные термодинамические функции смешения  $\bar{G}^E$ ,  $\bar{H}^E$ , и  $\bar{S}^E$  и коэффициенты активности  $\gamma$  целесообразно определять при помощи метода обращенной газовой хроматографии [3].

Эксперименты проводили на усовершенствованном газовом хроматографе типа ЛХМ при различных температурах в интервале 303—347 К. Температуру в термостате поддерживали с точностью  $\pm 0,05$  К, скорость гелия 0,9—1,1 см<sup>3</sup>/с. Две колонки из нержавеющей стали размерами 1,0×0,004 м были заполнены твердым носителем «Инертон АW-HMDS» (0,315—0,400 мм), пропитанным тяжелой смолой (неподвижная фаза), 16—17 % от массы носителя. Тяжелая смола — остаток дистилляции суммарной смолы УТТ-3000 (температура в реакторе 750—770 К и в аэрофонтанной топке 970—990 К, соотношение сланца и золы-теплоносителя 1:2), закипающий при 573 К (398 К при 267 Па) и имеющий среднюю молекулярную массу 320 (табл. 1). Выход кубового остатка — 85 % от обеззоленной смолы (золы 5,7 %). В качестве сорбатов использовали органические растворители марок ч. и ч.д.а. без дополнительной очистки.

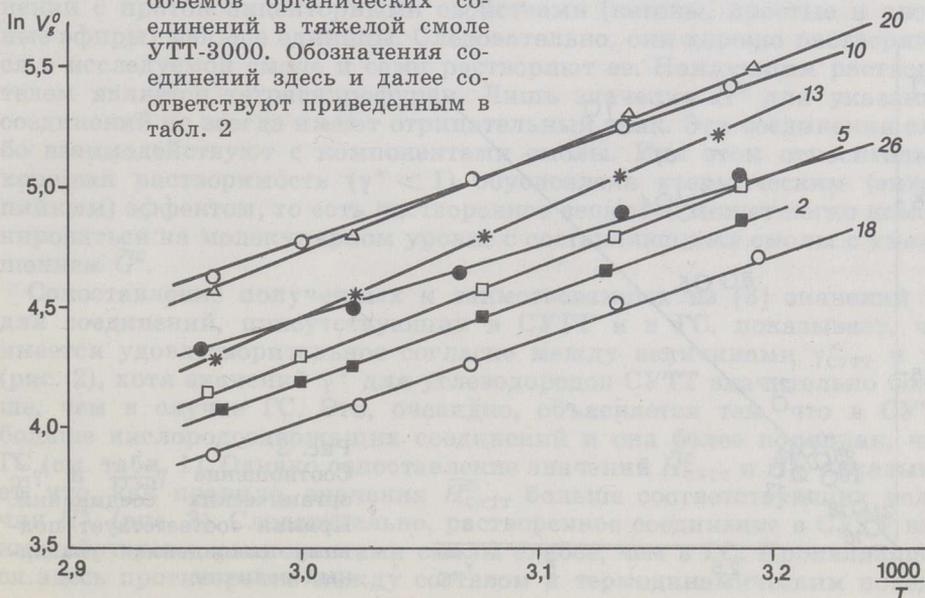
### Обсуждение результатов

По экспериментальным данным были рассчитаны абсолютные удерживаемые объемы  $V_g^0$  27 органических соединений (сорбатов) в тяжелой смоле УТТ-3000 при различных температурах. Из рис. 1 видно, что зависимость  $\ln V_g^0$  от обратной величины абсолютной температуры ( $1/T$ ) хорошо описывается уравнением прямой

$$\ln V_g^0 = a + \frac{b}{T}. \quad (1)$$

Отсюда следует, что результаты измерений, проведенных в двух разных колонках, сходны. Значения коэффициентов  $a$  и  $b$  (см. табл. 2) использовали для экстраполяции величин  $V_g^0$  до температуры 298

Рис. 1  
Температурная зависимость абсолютных удерживаемых объемов органических соединений в тяжелой смоле УТТ-3000. Обозначения соединений здесь и далее соответствуют приведенным в табл. 2



## Коэффициенты уравнения (1) и абсолютные удерживаемые объемы органических соединений в СУТТ при 298 К

№ Соединение	Коэффициент		$V_g^0, \text{ м}^3/\text{кг}$
	$-a$	$b$	
1 Гексан	$3,60 \pm 0,50$	$2,27 \pm 0,16$	0,055
2 Гептан	$6,30 \pm 0,26$	$3,50 \pm 0,08$	0,227
3 Октан	$6,68 \pm 0,16$	$3,93 \pm 0,39$	0,667
4 1Гексен	$2,81 \pm 0,80$	$2,05 \pm 0,26$	0,057
5 1-Гептен	$6,06 \pm 0,44$	$3,45 \pm 0,14$	0,247
6 1-Октен	$7,05 \pm 1,49$	$4,09 \pm 0,48$	0,792
7 Циклогексан	$2,01 \pm 0,81$	$2,01 \pm 0,26$	0,112
8 Метилциклопентан	$3,71 \pm 0,48$	$2,44 \pm 0,15$	0,088
9 $\alpha$ -Пинен	$6,85 \pm 1,54$	$4,50 \pm 0,52$	3,83
10 Бензол	$5,69 \pm 0,13$	$3,49 \pm 0,04$	0,403
11 Толуол	$4,73 \pm 1,00$	$3,51 \pm 0,32$	1,157
12 Этилбензол	$8,16 \pm 0,69$	$4,94 \pm 0,23$	4,54
13 Метиловый спирт	$8,49 \pm 0,75$	$4,31 \pm 0,24$	0,388
14 Этиловый спирт	$7,80 \pm 1,10$	$4,31 \pm 0,35$	0,770
15 Изопропиловый спирт	$7,35 \pm 0,80$	$4,27 \pm 0,26$	1,056
16 Ацетон	$7,47 \pm 0,45$	$4,21 \pm 0,15$	0,777
17 Метилэтилкетон	$5,06 \pm 1,19$	$3,72 \pm 0,38$	1,637
18 Диэтиловый эфир	$6,48 \pm 0,53$	$3,50 \pm 0,17$	0,191
19 Тетрагидрофуран	$8,79 \pm 1,71$	$5,03 \pm 0,57$	3,168
20 Метилацетат	$7,25 \pm 0,15$	$3,99 \pm 0,05$	0,462
21 Этилацетат	$7,21 \pm 1,32$	$4,27 \pm 0,42$	1,239
22 Тиофен	$5,75 \pm 0,19$	$3,59 \pm 0,06$	0,547
23 Ацетонитрил	$6,99 \pm 0,17$	$3,98 \pm 0,06$	0,571
24 Нитрометан	$6,10 \pm 0,43$	$3,66 \pm 0,14$	0,480
25 Метилен хлористый	$4,04 \pm 0,26$	$2,57 \pm 0,08$	0,097
26 Хлороформ	$5,34 \pm 0,41$	$3,26 \pm 0,13$	0,267
27 Четыреххлоритый углерод	$3,62 \pm 0,44$	$2,70 \pm 0,14$	0,227

К. На основе этих данных рассчитывали коэффициенты активности  $\gamma^\infty$  для сорбатов при бесконечном разбавлении в исследуемой смоле. Значения давления паров сорбатов при 298 К (необходимые для расчета  $\gamma^\infty$ ) определяли по данным, приведенным в [5], используя уравнение Антуана. Значения энтальпии испарения сорбатов (необходимые для расчета  $\bar{H}^E$ ) рассчитывали, заимствуя данные из [5]. При этом изменениями в составе неподвижной фазы пренебрегали, так как сум-

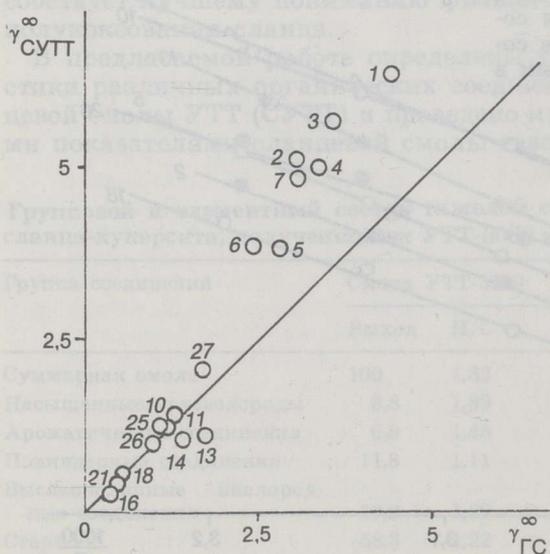


Рис. 2  
Соотношение  $\gamma_{\text{СУТТ}}^\infty$  и  $\gamma_{\text{ГС}}^\infty$  органических соединений. Прямая соответствует полному совпадению указанных величин

Энтальпия растворения, избыточные термодинамические функции смешения и коэффициенты активности органических соединений при бесконечном разбавлении в тяжелой сланцевой смоле при 298 К

Соединение	$\Delta H_S$	$\bar{G}^E$	$\bar{H}^E$	$\bar{S}^E$	$\gamma^\infty$
	кДж/моль		Дж/кмоль		
Гексан	18,9	4,59	13,16	28,7	6,36
Гептан	29,1	4,06	7,81	12,6	5,13
Октан	32,7	4,32	9,24	16,5	5,71
1-Гексен	17,0	4,00	14,16	34,1	5,02
1-Гептен	28,7	3,32	7,16	12,9	3,82
1-Октен	34,0	3,35	6,61	10,9	3,86
Циклогексан	16,7	3,92	16,62	42,6	4,85
Метилциклопентан	20,3	3,67	11,67	26,9	4,39
$\alpha$ -Пинен	37,4	2,85	7,87	16,8	3,15
Бензол	29,0	0,82	5,96	17,2	1,39
Толуол	29,2	0,57	9,05	28,5	1,26
Этилбензол	41,1	0,52	1,57	3,5	1,23
Метилловый спирт	35,8	0,23	2,98	9,2	1,10
Этиловый спирт	35,6	0,36	6,58	20,9	1,16
Изопропиловый спирт	35,5	0,74	9,45	29,2	1,34
Ацетон	35,0	-3,01	3,29	-0,9	0,30
Метилэтилкетон	30,9	-2,83	1,97	16,1	0,32
Диэтиловый эфир	29,1	-1,57	-0,99	1,9	0,53
Тetraгидрофуран	41,8	-5,63	-9,41	-12,7	0,10
Метилацетат	33,2	-1,56	-0,32	4,1	0,53
Этилацетат	35,5	-1,96	3,59	7,8	0,45
Тиофен	29,9	0,50	5,01	15,1	1,22
Ацетонитрил	33,1	0,02	1,35	4,4	1,01
Нитрометан	30,4	2,83	8,08	17,6	3,14
Метилен хлористый	21,4	0,61	7,89	24,4	1,28
Хлороформ	27,1	0,07	5,24	17,4	1,03
Четыреххлористый углерод	22,4	1,78	10,18	28,2	2,05

марный вынос из колонки не превышал 1 %. Наличие существенной корреляции между  $\bar{S}^E$  и  $\bar{H}^E$  (коэффициент корреляции 0,939) служит дополнительным доказательством содержательности и достоверности полученной информации.

Из анализа характеристик смешения, приведенных в табл. 3, вытекает, что коэффициенты активности ряда кислородсодержащих соединений с протонноакцепторными свойствами (кетоны, простые и сложные эфиры) меньше единицы. Следовательно, они хорошо растворяются в исследуемой смоле и сами растворяют ее. Наилучшим растворителем является тетрагидрофуран. Лишь значения  $\bar{H}^E$  для указанных соединений не всегда имеют отрицательный знак. Эти соединения слабо взаимодействуют с компонентами смолы. При этом относительно хорошая растворимость ( $\gamma^\infty < 1$ ) обусловлена атермическим (энтропийным) эффектом, то есть растворенное вещество может легко комбинироваться на молекулярном уровне с составляющими смолы с уменьшением  $\bar{G}^E$ .

Сопоставление полученных и заимствованных из [3] значений  $\gamma^\infty$  для соединений, присутствующих в СУТТ и в ГС, показывает, что имеется удовлетворительное согласие между величинами  $\gamma^\infty_{СУТТ}$  и  $\gamma^\infty_{ГС}$  (рис. 2), хотя значений  $\gamma^\infty$  для углеводородов СУТТ значительно больше, чем в случае ГС. Это, очевидно, объясняется тем, что в СУТТ больше кислородсодержащих соединений и она более полярная, чем ГС (см. табл. 1). Однако сопоставление значений  $\bar{H}^E_{СУТТ}$  и  $\bar{H}^E_{ГС}$  показывает, что, как правило, значения  $\bar{H}^E_{СУТТ}$  больше соответствующих величин  $\bar{H}^E_{ГС}$  (рис. 3). Следовательно, растворенное соединение в СУТТ взаимодействует с компонентами смолы слабее, чем в ГС. Проявляющееся здесь противоречие между составом и термодинамическим поведе-

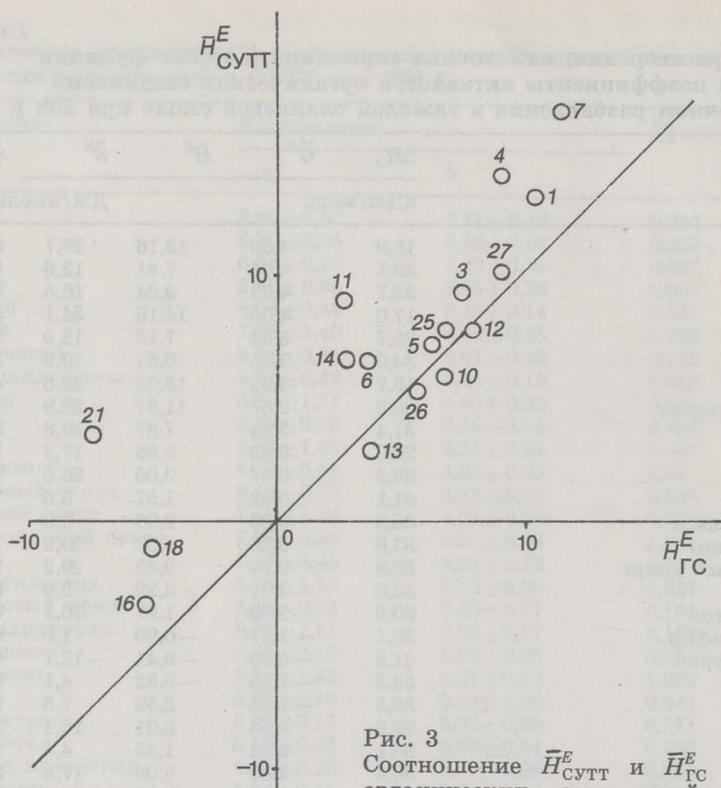


Рис. 3  
Соотношение  $\bar{H}_{СУТТ}^E$  и  $\bar{H}_{GC}^E$   
органических соединений.  
Прямая соответствует пол-  
ному совпадению указан-  
ных величин

нием СУТТ можно объяснить тем, что ее компоненты сильнее взаимодействуют между собой (их конфигурация позволяет это), чем компоненты GC.

Таким образом, можно утверждать, что термодинамическое поведение органических соединений, присутствующих в СУТТ и в GC, различное. Поскольку эти смолы получены из одного и того же сланца, то наблюдаемые различия следует объяснять прежде всего различиями технологических процессов в газогенераторах и в УТТ-3000. Очевидно, из-за быстрого прогрева сланца и относительно низкой температуры в реакторе УТТ (750—770 К) составляющие ее смолы в большей степени сохраняют структуру первичных фрагментов керогена, чем составляющие GC. Кроме того, подтверждается тезис о том, что при помощи обращенной газовой хроматографии можно получать ценную информацию о термодинамическом поведении высококипящих смол, труднодоступную при использовании других методов.

1. Термическая переработка сланца-кукерсита: Сб. статей. — Таллин, 1966. С. 356.
2. Клесмент И. Р., Касберг А. Ф., Салусти С. Я. и др. Сравнительная характеристика смол полукоксования сланцев некоторых месторождений СССР // Химия тв. топлива. 1969. № 2. С. 67—73.
3. Арро Я. Применение обращенной газовой хроматографии в исследовании тяжелой смолы сланца-кукерсита // Изв. АН ЭССР. Хим. 1982. Т. 31, № 3. С. 163—168.
4. Арро Я., Грюнер Э., Кивирахк С. и др. Исследование тяжелой смолы полукоксования сланца-кукерсита. 1. Вопросы разделения суммарной смолы // Там же. 1983. Т. 32, № 3. С. 195—201.
5. Langes Handbook of Chemistry. — New York, 1979.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию  
29.10.1987

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР  
г. Таллин

J. V. ARRO, L. M. MARIPUU

#### EXCESS THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF MIXING AND ACTIVITY COEFFICIENTS OF ORGANIC COMPOUNDS IN SHALE OIL FROM THE SOLID HEAT CARRIER PLANT

Inverse gas-liquid chromatography was used to determine infinite dilution activity coefficients and excess thermodynamic functions at 298 K of mixing for 27 organic compounds (alkanes, alkenes, aromatic hydrocarbons, alcohols, ketones, ethers, esters and heterocompounds) in kukersite shale oil (boiling over 573 K) obtained from the solid heat carrier plant. The thermodynamic behaviour of organic compounds in this oil differs from that in the generator oil. This is explained by the fact that due to a rapid heating of shale and a relatively low reactor temperature in the solid heat carrier plant the oil components retain the structure of primary kerogen fragments more than in the generator oil.

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