

Я. АРРО

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕНОЛИРОВАННОЙ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

(Представил О. Эйзен)

В [1] показано, что тяжелая смола (ТС) полукоксования сланца-кукерсита удерживает органические соединения (сорбаты) в зависимости от их способности взаимодействовать с составляющими смолы посредством Н-связи. Известно, что ТС содержит карбонильные и гидроксильные (фенольные) группировки и поэтому ей присущи как протоноакцепторные, так и -донорные свойства. После дефеноляции (выделения части фенолов) протонодонорные свойства смолы убывают, что должно отражаться прежде всего на удерживании соединений с протоноакцепторными группами. Одним из простейших методов проверки правдоподобности этого тезиса является обращенная газовая хроматография.

Работу проводили на аппаратуре и по методике, описанных в [1]. Изучаемую смолу получили из генераторной смолы (70% средне-легкой и 30% тяжелой смолы) путем выделения фенолов исчерпывающей щелочной экстракцией (количество щелочи превышало в 5 раз стехиометрическое). Из смолы отгоняли фракцию, кипящую до 573 К, а остаток (дефенолированная тяжелая смола — ДТС) применяли в качестве жидкой фазы в хроматографической колонке. ДТС имела среднюю молекулярную массу 380 и содержала 3,2% фенольного и 0,6% карбонильного кислорода (определено по методике из [2]).

Эксперименты проводили в интервале температур 304—347 К и на основании полученного материала рассчитывали абсолютные удерживаемые объемы  $V_g^0$  12 органических соединений в ДТС. Анализ значений  $V_g^0$  показывает, что зависимость  $\ln V_g^0$  от обратной температуры хорошо описывается уравнением прямой

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

Значения коэффициентов  $a$  и  $b$  (см. табл. 1) применяли для экстраполяции величин  $V_g^0$  до 298 К, на основе которых рассчитывали коэффициенты активности  $\gamma^\infty$  для использованных сорбатов при бесконечном разбавлении в ДТС. Давления паров сорбатов при 298 К, необходимые для расчета  $\gamma^\infty$ , определяли по данным [3], используя уравнение Антуана. Значения энтальпии испарения сорбатов при 298 К (необходимые для расчета  $\Delta H_M^E$  сорбатов в ДТС) рассчитывали, заимствуя данные из [3].

Сопоставление полученных и заимствованных из [1] значений  $\Delta H_M^E$  и  $\Delta S_M^E$  (для сорбатов в ДТС и ТС соответственно) показывает, что между ними существует линейная зависимость как для алифатических неполярных соединений (включая алкены)

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (1) и значения  $V_g^0$  органических соединений в дефенолированной сланцевой смоле при 298 К

Номер	Соединение	$a$	$b$	Коэффициент корреляции	Число определений	$V_g^0$ м <sup>3</sup> /кг
1	Гептан	-6,46	3698	0,998	17	0,380
2	1-Гептен	-6,14	3589	0,998	15	0,363
3	Циклогексан	-3,44	2603	0,992	17	0,197
4	Бензол	-5,42	3431	0,999	16	0,440
5	Метилен хлористый	-4,70	2784	0,995	15	0,103
6	Хлороформ	-5,74	3430	0,999	12	0,316
7	Четыреххлористый углерод	-4,34	2989	0,997	18	0,296
8	Метиловый спирт	-6,85	3416	0,985	26	0,100
9	Этиловый спирт	-7,19	3729	0,999	12	0,203
10	Ацетон	-5,58	3226	0,985	15	0,189
11	Диэтиловый эфир	-4,63	2663	0,984	20	0,074
12	Этилацетат	-7,68	4164	0,996	20	0,536

Таблица 2

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

Соединение	$\Delta H_s$	$\Delta G_M^E$	$\Delta H_M^E$	$\Delta S_M^E$ , Дж/моль·К	$\gamma^\infty$
	кДж/моль				
Гептан	30,8	2,34	6,08	12,5	2,57
1-Гептен	29,9	1,94	6,03	13,7	2,19
Циклогексан	21,6	2,11	11,70	32,2	2,34
Бензол	28,6	0,17	5,50	17,9	1,07
Метилен хлористый	23,2	0,05	6,06	20,2	1,02
Хлороформ	28,5	-0,78	3,86	15,6	0,73
Четыреххлористый углерод	24,9	0,71	7,71	23,5	1,33
Метиловый спирт	28,4	3,17	10,40	24,3	3,59
Этиловый спирт	31,0	3,30	11,40	27,2	3,78
Ацетон	26,8	0,05	4,95	16,4	1,02
Диэтиловый эфир	22,2	0,32	5,90	18,7	1,14
Этилацетат	34,6	-0,32	1,29	5,4	0,88

$$\Delta H_M^E = 1,56 + 0,382\Delta S_M^E, \quad (2)$$

так и для кислородсодержащих протонакцепторных соединений

$$\Delta H_M^E = -1,20 + 0,382\Delta S_M^E, \quad (3)$$

Из рис. 1 видно, что уравнение (2) применимо и для спиртов, а уравнение (3) — для бензола, толуола и хлорорганических соединений. Поведение циклогексана в ТС соответствует поведению неполярных соединений, а в ДТС — полярных. Кроме того, при переходе органических соединений из ТС в ДТС значения  $\Delta S_M^E$  становятся более положительными.

У кислородсодержащих протонакцепторных соединений (ацетона, диэтилового эфира и этилацетата) это изменение наибольшее, у спиртов значительно меньше, а у циклогексана практически отсутствует. Тем не менее можно констатировать хорошее согласие между величинами  $\Delta S_M^E$  и  $\Delta H_M^E$ , полученными при исследовании как ТС, так и ДТС. Это

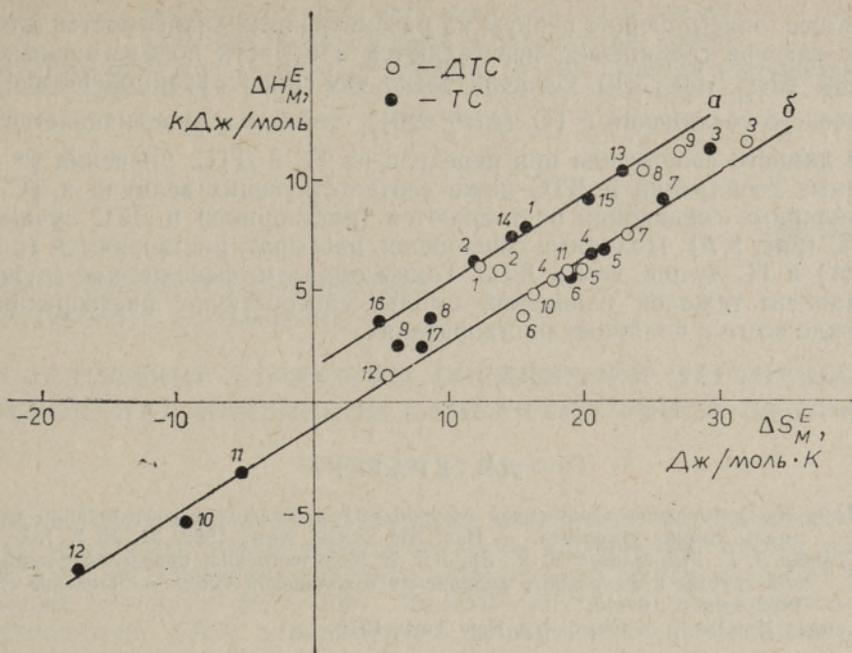


Рис. 1. Зависимость  $\Delta H_M^E$  от  $\Delta S_M^E$  для органических соединений в тяжелой смоле (ТС) и дефенолированной тяжелой смоле (ДТС). Соединения до 13 см. в табл. 1 (здесь и на рис. 2); 13 — гексан, 14 — октан, 15 — 1-гексен, 16 — 1-октен и 17 — толуол. Прямые а и б соответствуют уравнениям (2) и (3).

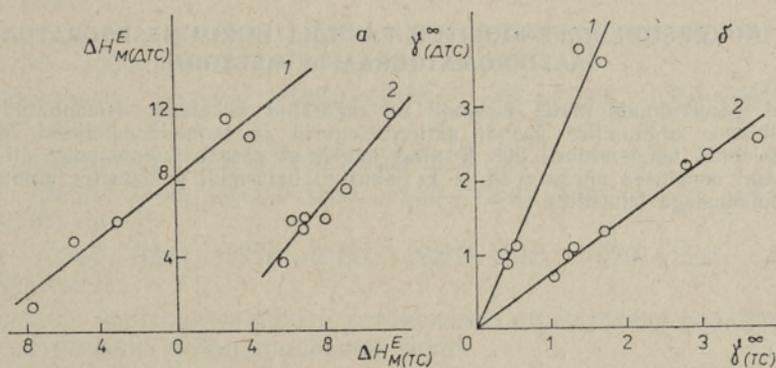


Рис. 2. Зависимости  $\Delta H_M^E$  от  $\Delta H_M^E$  и  $\gamma^{\infty}$  от  $\gamma^{\infty}$  органических соединений 8—12 (1) и 1—7 (2).

показывает, что характер взаимодействия органических соединений с компонентами обеих смол практически одинаков, хотя в ТС протондонорные свойства выражены более явно, чем в ДТС (фенолы выделены).

Изменение физико-химических свойств ТС после ее дефеноляции выявляется при сопоставлении значений  $\Delta H_M^E$  и  $\gamma^{\infty}$ , определенных для органических соединений в ТС [1] и ДТС: между величинами  $\Delta H_M^E$  (ТС) и  $\Delta H_M^E$  (ДТС), а также между  $\gamma^{\infty}$  (ТС) и  $\gamma^{\infty}$  (ДТС) существует линейная зависимость как для систем с неполярными, так и с полярными соединениями.

Прямые, описывающие первую из рассмотренных зависимостей для разных классов соединений, пересекаются в области положительных значений  $\Delta H_M^E$  (рис. 2, а). Следовательно, чем сильнее взаимодействие органического соединения с ТС ( $\Delta H_M^E < 0$ ), тем больше увеличивается  $\Delta H_M^E$  для данного соединения при переходе из ТС в ДТС. Значения  $\gamma^\infty$  неполярных соединений в ДТС ниже соответствующих величин в ТС, т. е. неполярные соединения растворяются (растворяют) в ДТС лучше, чем в ТС (рис. 2, б). Полярные соединения, наоборот, растворяются (растворяют) в ТС лучше, чем в ДТС. Таким образом, фенолы, как групповой компонент тяжелой сланцевой смолы, способствуют растворению ТС прежде всего в полярных растворителях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Арро Я. Применение обращенной газовой хроматографии в исследовании тяжелой смолы сланца-кукерсита. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 3, 163—168.
2. Грюнер Э. Г., Михельсон В. Я., Арро Я. В. Количественное определение карбонильной группы и фенольного гидроксила в сланцевой смоле. — Горючие сланцы, 1982, вып. 5, 10—15.
3. Langes Handbook of Chemistry. New York, 1979.

*Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию  
6/IV 1984

*J. ARRO*

#### KUKERSIIDI DEFENOOLITUD RASKÖLI UURIMINE PÖÖRATUD GAASIKROMATOGRAAFIA MEETODIL

Pööratud gaasikromatograafia meetodil on määratud kukersiidi defenoolitud raskõlis kaheteistkümne orgaanilise ühendi aktiivsustegurid ja termodünaamilised liigsegunemisfunktsioonid temperatuuril 298 K ning leitud, et pärast defenoolimist õli proton-doonorlikud omadused nõrgenevad ja ta lahustub halvemini polaarsetes protonaktseptorlike omadustega lahustites.

*J. ARRO*

#### INVESTIGATION OF DEPHENOLATED HEAVY KUKERSITE SHALE OIL BY INVERSE GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

Inverse gas-liquid chromatography has been used to determine the infinite dilution activity coefficients and excess thermodynamic functions of mixing for 12 organic compounds (hydrocarbons, alcohols, acetone, ethyl ether and ethyl acetate) in dephenolated heavy kukersite shale oil at 298 K. In the dephenolated heavy kukersite shale oil the proton-donor behaviour is weaker than in the untreated one.