

Л. МЕЛЬДЕР, О. МЕТЛИЦКАЯ, А. ЭББЕР

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

(Представил О. Эйзен)

Смола, образующаяся при термическом разложении сланца-кукерсита, представляет собой сложную смесь соединений, относящихся к различным классам. 60—65% суммарной смолы составляют кислородные соединения, в том числе около 30% фенолов, 2% карбоновых кислот и 30% т. н. нейтральных кислородных соединений (кетонов и простых эфиров). Только 35—40% суммарной смолы приходится на углеводороды и соединения, содержащие серу и азот. Как правило, неароматические углеводороды сосредоточены в низкокипящих фракциях (до 250 °С). Высококипящая часть смолы состоит в основном из кислородных соединений с относительно небольшим содержанием ароматических углеводородов, серу- и азотсодержащих соединений.

Таким образом, основная характерная черта сланцевой смолы, особенно ее высших фракций, — присутствие значительного количества кислородных соединений. Из них наибольшее значение имеют одно- и двухатомные фенолы различного строения, в том числе гетероциклические и с конденсированными ароматическими ядрами. Подавляющая часть двухатомных фенолов представляет собой алкилпроизводные резорцина, растворимые в воде. Кетоны сланцевой смолы представлены насыщенными алифатическими и циклическими, а также ароматическими оксосоединениями. Мы считаем, что, в принципе, сланцевую смолу следует рассматривать как многокомпонентный раствор со сложным межмолекулярным взаимодействием составляющих. Основные закономерности физико-химического поведения этой системы определяются присутствием кислородных соединений, склонных к межмолекулярному взаимодействию посредством Н-связи, так как в межмолекулярном взаимодействии различных видов особое место занимает водородная связь. В смоле Н-связь образуется как между одинаковыми молекулами (димеризация кислот, автоассоциация фенолов), так и между соединениями, относящимися к различным классам (комплексобразование фенолов с кетонами и простыми эфирами) [1]. Обычно образование межмолекулярной Н-связи приводит к сильному отрицательному отклонению раствора от идеальности.

В настоящей работе сделана попытка объяснить закономерности поведения смолы путем рассмотрения физико-химического взаимодействия в модельных двухкомпонентных системах, содержащих составляющие смолу соединения. В смеси, содержащей n компонентов, в принципе, следует учитывать все двойные, тройные и т. д. (в общем случае m -е) взаимодействия. Число двойных (i j) взаимодействий будет следующим:

$$N_{ij} = C_n^2 = n(n-1)/2,$$

а общее число возможных двойных, тройных и т. д. взаимодействий между неодинаковыми молекулами выражается формулой:

$$N_{i \dots j} \equiv \sum_{m=2}^n C_n^m = \frac{n!}{(n-m)!m!}.$$

В сланцевой смоле необходимо учитывать взаимодействие 10—13 групповых компонентов, т. е. около 60 двойных и не менее 1000 взаимодействий вообще. Однако большая часть теоретически возможных взаимодействий не вызывает сколько-нибудь существенного отклонения системы от идеальности вследствие близости свойств взаимодействующих компонентов, либо из-за их низкого содержания. Поэтому, в первом приближении, можно ограничиться рассмотрением основных двойных взаимодействий в бинарных системах. К ним относятся взаимодействия одно- и двухатомных фенолов, кетонов и простых эфиров с углеводородными компонентами смолы, приводящие к положительному отклонению от поведения идеальной системы, и взаимодействия одноатомных и двухатомных фенолов с протоноакцепторными компонентами смолы (кетонами и простыми эфирами), приводящие к отрицательному отклонению (образованию Н-связи).

Экспериментальная часть. Предельные коэффициенты активности (γ^∞) углеводородных и протоноакцепторных компонентов смолы в одно- и двухатомных фенолах и диметилловых эфирах двухатомных фенолов, а также γ^∞ протоноакцепторных компонентов смолы в гексадекане определены методом газовой хроматографии по методике, изложенной в [2]. Значения γ^∞ для углеводородов в ацетофеноне, анизоле и метилбензоате взяты из [3]. Предельные коэффициенты активности фенолов в углеводородах рассчитаны по данным об их распределении между двумя жидкими фазами [4, 5]. γ^∞ фенолов в простых эфирах и кетонах получили по коэффициентам распределения фенолов между этими соединениями и водой, используя значения γ^∞ в воде, рассчитанные по данным распределения в системе углеводород—вода. γ^∞ простых эфиров и кетонов в углеводородах рассчитали по γ^∞ в гексадекане и коэффициентам распределения в системах гексадекан—вода и данный углеводород—вода [6, 7].

Парциальные избыточные энтальпии (\bar{H}^E) рассчитали по температурной зависимости коэффициентов активности, используя известные термодинамические соотношения.

Анализ взаимодействий в двойных системах. Некоторые значения предельных коэффициентов активности кетонов и простых эфиров в углеводородных компонентах сланцевой смолы приведены в табл. 1, значения γ^∞ и \bar{H}^E в гексадекане — в табл. 2. По данным табл. 1 и 2 видно, что растворы кетонов в алканах и циклоалканах действительно имеют существенное положительное отклонение от идеальности, причем \bar{H}^E также положительны. Растворы кетонов в ароматических углеводородах отклоняются меньше, но при их отклонении всегда увеличивается γ^∞ . Отклонение растворов простых эфиров в углеводородах от идеальности несущественно, причем в ароматических углеводородах парциальная избыточная энергия Гиббса (\bar{G}^E) может быть даже отрицательной.

Аналогичные закономерности проявляются для растворов углеводородов в протоноакцепторных компонентах смолы (табл. 3), в том числе в диметилловых эфирах двухатомных фенолов (табл. 4). Значительно большие отклонения от идеальности наблюдаются в системе углеводород—фенол. γ^∞ насыщенных углеводородов в одноатомных фенолах достигают нескольких десятков; в двухатомных фенолах — сотен (табл. 5). Система ненасыщенный или ароматический углеводород—фенол также имеет положительное (но несколько меньшее) отклонение

Таблица 1

γ^∞ кетонов и простых эфиров в углеводородных компонентах сланцевой смолы при 298 К

Растворенное соединение	Растворитель				
	гептан	октан	цикло-гексан	бензол	толуол
Пропанон	—	9,74	12,2	2,01	2,25
Бутанон	4,89	4,96	6,84	1,27	1,54
2-пентанон	4,50	4,34	5,09	1,12	1,15
2-гексанон	4,77	4,46	4,70	1,16	1,28
2-гептанон	3,63	3,77	3,97	1,07	1,00
Тетрагидрофуран	1,60	1,47	1,69	0,61	0,70
Этиловый эфир	1,41	1,50	1,51	0,97	0,99
Пропиловый эфир	0,91	1,08	1,04	0,99	0,96
Изопропиловый эфир	1,17	1,17	1,49	1,15	1,12

Таблица 2

γ^∞ и H^E протоноакцепторных компонентов сланцевой смолы в гексадекане при 298 К

Растворенное соединение	γ^∞_{298}	H^E , кДж/моль
Пропанон	5,32	9,3
Бутанон	3,66	7,9
2-гексанон	2,90	5,8
2-гептанон	2,97	7,2
Этиловый эфир	1,07	3,0
Изопропиловый эфир	1,14	1,8
Бутиловый эфир	1,02	1,7

Таблица 3

γ^∞ углеводородов в протоноакцепторных компонентах сланцевой смолы при 303 К [3]

Растворенное соединение	Растворитель		
	ацето-фенон	анизол	метил-бензоат
Пентан	5,6	3,35	4,2
Гексан	6,2	3,4	4,5
Гептан	6,7	3,5	4,8
1-пентен	3,4	2,2	2,8
1-гексен	3,8	2,3	3,05
1-гептен	4,2	2,4	3,4

Таблица 4

γ^∞ углеводородных и протоноакцепторных компонентов сланцевой смолы в диметилловых эфирах двухатомных фенолов при 298 К [3]

Растворенное соединение	Растворитель	
	1,3-диметокси-бензол	3,5-диметокси-толуол
Гептан	3,06	3,91
Бензол	0,61	0,92
Пропанон	0,49	1,05
Бутанон	0,48	1,01
Этиловый эфир	0,74	1,34
Изопропиловый эфир	0,95	1,87

Таблица 5

γ^∞ углеводородных и протоноакцепторных компонентов сланцевой смолы в фенолах при 298 К

Растворенное соединение	Растворитель			
	гваякол	тимол	резорцин	5-метил-резорцин
Гептан	14,4	53,3	—	—
Октан	—	—	390	980
Циклогексан	7,3	30,7	—	—
1-гептен	—	3,3	—	—
Бензол	1,85	9,5	12,5	21,3
Толуол	2,15	9,6	39,9	20,0
Пропанон	0,33	0,094	0,050	0,078
Бутанон	0,31	0,078	—	0,083
Этиловый эфир	0,68	0,137	0,300	0,810

от идеальности. Как правило, растворение углеводов в фенолах происходит эндотермично (табл. 6).

Предельные коэффициенты активности одноатомных фенолов в насыщенных углеводородах достигают нескольких десятков, а γ^∞ двухатомных фенолов даже нескольких тысяч (\bar{G}^E 16 кДж/моль и выше), причем они явно зависят от степени алкилирования бензольного кольца в молекуле фенола (табл. 7). Как правило, с увеличением количества атомов углерода в боковых цепях положительное отклонение системы от идеальности уменьшается.

Совершенно иначе ведут себя растворы фенолов в простых эфирах, особенно в кетонах. В этих системах \bar{G}^E и \bar{H}^E , как правило, отрицательны (табл. 5, 6, 8), причем γ^∞ двухатомных фенолов в кетонах и кетон в двухатомных фенолах обычно не превышает 0,1 (\bar{G}^E -6 кДж/моль). Таким образом, закономерности поведения сланцевой смолы как поликомпонентной смеси неэлектролитов в значительной степени обусловлены наличием фенолов, особенно двухатомных. Взаимодействие фенолов с углеводородами приводит к положительному, с нейтральными кислородными соединениями — к отрицательному отклонению от идеальности.

Таблица 6

\bar{H}^E углеводородных и протонакцепторных компонентов сланцевой смолы в фенолах при бесконечном разбавлении, кДж/моль

Растворенное соединение	Растворитель			
	гваякол	тимол	резорцин	5-метилрезорцин
Гептан	11,1	7,1	—	—
Октан	—	—	—	26,9
Циклогексан	8,3	6,3	13,7	—
1-гептен	6,0	—	—	—
Толуол	6,3	6,4	16,5	11,4
Пропанон	-6,4	-12,6	-13,1	-12,9
Бутанон	-6,2	-12,0	—	-13,6
Этиловый эфир	-6,3	-13,7	-9,0	-2,4

Таблица 7

γ^∞ одно- и двухатомных фенолов в углеводородных компонентах сланцевой смолы при 293 К (рассчитаны по данным [4, 5])

Растворенное соединение	Растворитель				
	гептан	октан	циклогексан	бензол	толуол
Фенол	42,8	41,0	53,6	4,65	4,60
m-Крезол	36,7	36,1	42,2	4,03	4,10
3,4-ксиленол	32,7	31,6	33,8	3,52	3,67
4-пропилфенол	31,4	30,9	34,1	3,50	3,55
Гваякол	17,6	17,0	20,1	3,03	3,00
Тимол	17,3	17,2	18,0	2,72	2,77
Резорцин	3780	3570	4320	49,9	57,0
5-метилрезорцин	2680	2690	4680	30,1	30,9
2,5-диметилрезорцин	515	513	736	12,3	12,7
5-этилрезорцин	1750	1760	3310	23,8	25,5
4,5-диметилрезорцин	1460	1440	1900	19,3	21,2
5-гептилрезорцин	395	418	519	8,13	8,67

γ^∞ одно- и двухатомных фенолов в протоноакцепторных компонентах
сланцевой смолы при 293 К

Растворенное соединение	Растворитель					
	пропило- вый эфир	бутиловый эфир	гексилловый эфир	гептиловый эфир	2-гептанон	2-нонанон
Фенол	0,449	0,458	0,474	0,507	0,146	0,174
m-Крезол	0,773	0,407	0,427	0,461	0,235	0,204
3,4-ксиленол	—	—	—	—	0,242	0,141
Резорцин	0,368	0,577	1,069	1,040	0,058	0,105
5-метилрезорцин	0,326	0,469	0,721	0,984	0,050	0,101
2,5-диметилрезорцин	0,226	0,340	0,415	0,544	0,041	0,069

Естественно, что коэффициенты активности фенолов в смоляных фракциях могут колебаться в очень широких пределах в зависимости от соотношения углеводов, фенолов и нейтральных кислородных соединений. Так как компоненты суммарной смолы сильно различаются по размерам молекул, то конфигурационный вклад в энтропию может вызвать гораздо большие расхождения в значениях \bar{G}^E соединений одного гомологического ряда, чем обнаружено в модельных системах. Тем не менее, знание характера межмолекулярного взаимодействия дает возможность прогнозировать некоторые общие закономерности, проявляющиеся в свойствах смолы. Влияние взаимодействия на равновесия пар—жидкость и жидкость—жидкость будет рассмотрено в следующей статье.

Авторы выражают благодарность М. Арро, предоставившей экспериментальные данные о γ^∞ и \bar{H}^E компонентов сланцевой смолы в резорцине, 5-метилрезорцине и их диметилловых эфирах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аарна А. Я., Капс Т. К., Мэлдер Л. И. Физико-химические свойства сланцевой смолы. — В кн.: Разработка и использование запасов горючих сланцев. Таллин, 1970, 480—490.
2. Мэлдер Л. И., Эббер А. В. Коэффициенты активности сложных эфиров в гексадекане и воде. — Тр. Таллинского политехн. ин-та, 1978, № 449, 3—11.
3. Антер Ю. М., Семенов Л. В., Гайле А. А., Казанцева Л. Л. Селективность производных бензола по отношению к углеводородам различной степени ненасыщенности. — В сб.: Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых, Л., 1977, 68—81.
4. Аарна А., Арро Я., Мэлдер Л., Тамвелиус Х. Разделение параметра растворимости на составляющие и определение коэффициентов активности самоассоциирующихся веществ по данным распределения между двумя жидкими фазами. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1975, 24, № 2, 115—122.
5. Арро Я. В., Мэлдер Л. И. Определение коэффициентов активности двухатомных фенолов в воде по данным распределения между двумя жидкими фазами. — Ж. физ. химии, 1975, 49, № 4, 1077—1079.
6. Аарна А. Я., Мэлдер Л. И., Эббер А. В. Газохроматографическое определение термодинамических функций растворения кетонов и простых эфиров. — Ж. прикл. химии, 1979, 52, вып. 7, 1640—1642.
7. Аарна А. Я., Мэлдер Л. И., Эббер А. В. Использование модифицированной теории регулярных растворов для описания растворов кетонов в неполярных растворителях. — Ж. прикл. химии, 1980, 53, вып. 1, 156—158.
8. Арро М. А. Избыточные термодинамические функции смешения органических растворителей с 1,3-диметоксисбензолом. — Тр. Таллинского политехн. ин-та, 1981, № 509, 59—66.

PÕLEVKIVIÕLI KOMPONENTIDE INTERAKTSIOON

1. Interaktsioon binaarsetes süsteemides

On määratud põlevkiviõli peamiste grupikomponentide esindajate aktiivsustegurid ühendites, mis kuuluvad õli ülejäänud grupikomponentide hulka. On näidatud, et põlevkiviõli kui polükomponentse segu käitumise seaduspärasused tulenevad eelkõige fenoolide (eriti kahealuseliste) sisaldusest. Fenoolide interaktsioon süsivesinikega kutsub esile tugevalt positiivse, interaktsioon neutraalsete hapnikuühenditega (ketoonide ja eetritega) negatiivse kõrvalekalde ideaalsusest. Fenoolide aktiivsustegurid õlifraktsioonides võivad ülejäänud grupikomponentide sisaldusest sõltuvalt kõikuda väga laiades piirides.

INTERACTION OF SHALE OIL COMPONENTS

1. Interaction in binary systems

Infinite dilution activity coefficients of some principal group components of shale oil in compounds belonging to other group components have been presented. The presence of phenols (particularly two-basic) determines the conformity of the behaviour of shale oil as a multi-component mixture.