

Л. МЕЛЬДЕР, Я. АРРО, О. МЕТЛИЦКАЯ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

2. ФОРМИРОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

(Представил О. Эйзен)

В [1] показано, что поведение сланцевой смолы определяется, в основном, двумя взаимодействиями. Взаимодействие фенолов с нейтральными кислородными соединениями смолы приводит к отрицательному, а взаимодействие с углеводородами — к положительному отклонению системы от идеальности. В настоящей статье обсуждается влияние взаимодействия групповых компонентов на равновесие пар—жидкость и жидкость—жидкость.

Дистилляция смолы

Хотя тезис о сланцевой смоле как полиазеотропной системе был выдвинут уже в 1968 г. [2], прогресс теории в этой области относительно невелик. Тем не менее наличие данных о взаимодействии групповых компонентов дает определенную возможность качественно прогнозировать поведение отдельных компонентов смолы при дистилляции.

Низшие фракции, не содержащие фенолов. В бензиновой фракции, представляющей собой смесь алкенов и насыщенных углеводородов с относительно небольшим содержанием ароматических углеводородов, сернистых соединений и кетонов, но без фенолов (пределы кипения приблизительно до 150°C), взаимодействие групповых компонентов приводит к положительному отклонению системы от идеальности. Вследствие этого ароматические углеводороды и сернистые соединения появляются в дистилляте примерно на 20°, а кетоны — на 30—40° ниже своих истинных температур кипения. Эти соединения полностью перегоняются в интервале нескольких градусов. Алканы и циклоалканы, имеющие очень узкие азеотропные пределы по отношению к алкенам, перегоняются несколько ниже своих истинных температур кипения.

Обесфеноленные средние фракции. Эти фракции, освобожденные от кислых соединений (фенолов и карбоновых кислот), по сравнению с бензиновой фракцией содержат больше ароматических углеводородов и кетонов, но меньше алкенов. В средних фракциях отсутствует главный групповой компонент, способный к образованию азеотропных смесей со всеми остальными компонентами. Поэтому все компоненты системы перегоняются в более широком интервале температур, чем при дистилляции бензина, но все же имеют большую летучесть, чем в идеальной системе.

Необесфеноленные средние фракции. При дистилляции фракций, содержащих одновременно углеводороды, нейтральные кислородные соеди-

нения и фенолы, образуются сложные положительно-отрицательные азеотропные системы, вследствие чего каждый компонент распределяется в широком интервале температур (углеводороды — ниже истинных температур кипения, другие компоненты — около своих температур кипения).

Наличие углеводородов (особенно неароматических) увеличивает, а наличие кетонов уменьшает летучесть фенолов. В одной и той же фракции коэффициенты фугитивности двухатомных фенолов должны быть выше, чем одноатомных. Это объясняется их сильным «вытеснением» из смеси углеводородами (γ^∞ в алканах и циклоалканах порядка нескольких тысяч, в ароматических углеводородах — несколько десятков), хотя с кетонами и простыми эфирами двухатомные фенолы связываются даже немного сильнее, чем одноатомные.

С увеличением температуры кипения фракций смолы содержание кетонов (и вообще нейтральных кислородных соединений) увеличивается, а содержание углеводородов уменьшается (в основном за счет неароматических соединений). Поэтому с повышением температуры кипения фракций коэффициенты фугитивности фенолов должны также уменьшаться. Это полностью подтверждается данными о γ некоторых двухатомных фенолов в различных смоляных фракциях (табл. 1), рассчитанных по коэффициентам активности этих соединений в воде и коэффициентам распределения между смолой и водой [3, 4].

Имеющиеся данные не позволяют судить о зависимости коэффициентов фугитивности нейтральных кислородных соединений от температуры кипения фракций. Но летучесть кетонов в необесфеноленных фракциях смолы должна быть ниже идеальной, так как определяющим фактором является их отрицательное взаимодействие с фенолами.

Взаимодействие фенолов с простыми эфирами, имеющими одинаковую температуру кипения (а следовательно, более крупные молекулы), приводит, по-видимому, к большему уменьшению летучести, чем в модельных системах, так как в этом случае энтропийный член избыточной энергии Гиббса более отрицателен.

Таблица 1

Коэффициенты активности двухатомных фенолов
во фракциях сланцевой смолы * при 20 °C

Фракция смолы	5-Метил-резорцин	2,5-Диметил-резорцин	5-Этил-резорцин	4,5-Диметил-резорцин
Дистиллят коксования генераторной смолы:				
фр. 230—280°	3,9	4,6	4,2	4,7
фр. 230—300°	2,3	3,1	2,2	2,6
фр. 230—320°	1,71	2,2	1,77	1,48
фр. 230—350°	1,15	1,62	1,08	1,36
Суммарный дистиллят коксования	1,21	0,41	0,99	0,81
Генераторная смола:				
фр. 230—320°	1,17	1,39	1,15	1,22

* Рассчитаны при концентрации, соответствующей равновесной концентрации резорцинов в воде 1,0 масс. % (здесь и в табл. 3).

Извлечение водорастворимых соединений из смолы

Извлечение из смолы и смоляных фракций водорастворимых соединений (главным образом алкилрезорцинов) является одной из ключевых проблем в технологии переработки жидких продуктов, образующихся при термическом разложении сланца-кукерсита. По технологии, при-

нятой на сланцеперерабатывающих предприятиях, водорастворимые алкилрезорцины извлекаются из смолы в нескольких операциях: при конденсации, при подготовке легкосредних смол к дистилляции, а также при дополнительной промывке фракций дистиллятного мазута водой.

Статика межфазного распределения определяется условием равенства химических потенциалов (следовательно, и активностей) любого извлекаемого соединения в равновесных смоляной (S) и водной (W) фазах. Для i -го соединения:

$$a_{i(S)} = a_{i(W)}$$

или

$$x_{i(S)}/x_{i(W)} = \gamma_{i(W)}/\gamma_{i(S)},$$

где a — активность, x — концентрация (молярная доля).

Таким образом, коэффициент распределения соединения i между фазами S и W ($K_{i(S/W)} = x_{i(S)}/x_{i(W)}$) определяется соотношением его коэффициентов активностей в обеих равновесных фазах. Чем меньше $\gamma_{i(W)}$ и больше $\gamma_{i(S)}$, тем легче переходит соединение i из смоляной фазы в водную.

Предельные коэффициенты активности фенолов в воде (табл. 2) показывают, что с увеличением степени алкилирования ароматического кольца в молекуле фенола $\gamma_{(W)}^{\infty}$ увеличивается. Это значит, что соединения с длинными боковыми цепями намного хуже растворяются в воде, чем неалкилированные фенолы. Как правило, одноатомные фенолы имеют значительно большие $\gamma_{(W)}^{\infty}$, чем двухатомные. В то же время в углеводородах коэффициенты активности двухатомных фенолов выше, чем одноатомных (табл. 7 в [1]).

Таблица 2

Предельные коэффициенты активности фенолов в воде при 20 °С (рассчитаны по данным [5, 6])

Соединение	$\ln \gamma_{(W)}^{\infty}$	Соединение	$\ln \gamma_{(W)}^{\infty}$
Фенол	$1,67 \pm 0,09$	4-Пропилфенол	$3,22 \pm 0,06$
о-Крезол	$2,29 \pm 0,07$	4-Бутилфенол	$3,67 \pm 0,06$
м-Крезол	$2,11 \pm 0,07$	Тимол	$3,81 \pm 0,05$
п-Крезол	$2,13 \pm 0,10$	Гваякол	$2,49 \pm 0,05$
2-Этилфенол	$2,71 \pm 0,05$	Пирокатехин	$0,72 \pm 0,08$
4-Этилфенол	$2,67 \pm 0,05$	Гидрохинон	$0,60 \pm 0,14$
2,3-Ксиленол	$2,69 \pm 0,04$	Резорцин	$0,38 \pm 0,10$
2,4-Ксиленол	$2,48 \pm 0,07$	5-Метилрезорцин	$0,69 \pm 0,15$
2,5-Ксиленол	$2,75 \pm 0,06$	5-Этилрезорцин	$1,20 \pm 0,07$
2,6-Ксиленол	$2,82 \pm 0,08$	2,5-Диметилрезорцин	$1,21 \pm 0,08$
3,4-Ксиленол	$2,56 \pm 0,07$	4,5-Диметилрезорцин	$1,19 \pm 0,06$
3,5-Ксиленол	$2,65 \pm 0,08$	4-Гексилрезорцин	$3,61 \pm 0,11$
2-Пропилфенол	$3,63 \pm 0,05$	5-Гептилрезорцин	$3,65 \pm 0,12$

Судя по величинам $\gamma_{(W)}^{\infty}$ и $\gamma_{(S)}^{\infty}$, двухатомные фенолы должны экстрагироваться водой намного лучше, чем одноатомные, но это различие в экстрагируемости соединений с одной и двумя ОН-группами в некоторой степени компенсируется присутствием в смоле нейтральных кислородных соединений, которые «удерживают» двухатомные фенолы сильнее, чем одноатомные.

Как правило, с увеличением температуры кипения смоляной фрак-

Коэффициенты распределения * двухатомных фенолов между фракциями сланцевой смолы и водой при 20 °С

Фракция смолы	5-Метил-резорцин	2,5-Диметилрезорцин	5-Этил-резорцин	4,5-Диметилрезорцин
Дистиллят коксования генераторной смолы:				
фр. 230—280°	0,130	0,362	0,386	0,342
фр. 230—300°	0,207	0,506	0,702	0,580
фр. 230—320°	0,257	0,678	0,797	0,948
фр. 230—350°	0,345	0,816	1,18	0,933
Суммарный дистиллят коксования	0,278	2,72	1,10	1,34
Генераторная смола:				
фр. 230—320°	0,369	1,05	1,21	1,13

* Концентрации в масс. %.

ции в ней увеличивается и содержание нейтральных кислородных соединений, «удерживающих» фенолы в смоле. Поэтому одно и то же соединение извлекается из фракций смолы тем хуже, чем выше температура конца их кипения (табл. 3). Следовательно, с целью достижения более глубокого извлечения алкилрезорцинов их целесообразно экстрагировать водой не из суммарной смолы, а из дистиллятных фракций. Этот принцип в промышленных условиях реализован на установке промывки фракции дистиллятного мазута водой.

Таким образом, специфические свойства сланцевой смолы, обусловленные сильным физико-химическим взаимодействием компонентов, в принципе не позволяют провести четкую дистилляцию суммарной смолы (с распределением соединений согласно их истинным температурам кипения) и в значительной степени затрудняют извлечение водорастворимых соединений из смолы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельдер Л., Метлицкая О., Эббер А. Взаимодействие компонентов сланцевой смолы. 1. Взаимодействие в бинарных системах. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 2, 103—108.
2. Аарна А. Я., Канс Т. К., Мэлдер Л. И. Физико-химические свойства сланцевой смолы. — В кн.: Разработка и использование запасов горючих сланцев. Таллин, 1970, 480—490.
3. Мэлдер Л. И., Пурре Т. А., Арро Я. В., Халлик Э. К. Определение содержания водорастворимых соединений в смолах термической переработки твердых топлив. — Хим. тверд. топл., 1980, № 3, 73—77.
4. Мэлдер Л. И., Пурре Т. А., Тамвелиус Х. Я., Халлик Э. К. Экстракция водорастворимых фенолов из фракций смолы сланца-кукерсита. — Хим. тверд. топл., 1981, № 2, 76—81.
5. 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.
6. Арро Я. В., Мэлдер Л. И. Определение коэффициентов активности двухатомных фенолов в воде по данным распределения между двумя жидкими фазами. — Ж. физ. хим., 1975, 49, № 4, 1077—1079.

Таллинский политехнический институт

Институт химии
Академии наук Эстонской ССРПоступила в редакцию
31/VIII 1982

PÕLEVKIVIÕLI KOMPONENTIDE INTERAKTSIOON

2. Tasakaalu formeerumine tööstuslikes protsessides

Põlevkiviõli on vaadeldud kui polükomponentset lahust, mille molekulide vahel esineb tugev füüsikalise-keemilise interaktsioon. Tuginedes kahekomponentiliste lahuste termodünaamiliste omaduste uurimisel saadud tulemustele, on antud selgitus nähtustele, mis ilmnevad põlevkiviõli destilleerimisel ja temast vees lahustuvate ühendite ekstraheerimisel. On näidatud, et defenoolimata õli destilleerimisel jaotub iga ühend suhteliselt laias temperatuurivahemikus, mistõttu fraktsioonide terav lahutamine on põhimõtteliselt võimatu. Neutraalsete hapnikuühendite olemasolu õlis raskendab vees lahustuvate fenoolide eraldamist.

L. MÖLDER, J. ARRO, O. METLITSKAJA

INTERACTION OF SHALE OIL COMPONENTS

2. Formation of equilibrium in industrial processes

The oil derived from the Estonian oil shale is considered a multi-component solution with a strong physico-chemical interaction. An explanation is given to the phenomena taking place in shale oil distillation and extraction of water-soluble compounds.