

УДК 662.736 : 543.54.001.5

Л. М. МАРИПУУ, Я. В. АРРО

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ВЫЯСНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРУДНОЛЕТУЧИХ СМОЛ

L. MARIPUU, J. ARRO

## APPLICATION OF INVERSE GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY TO ELUCIDATING THERMODYNAMIC PROPERTIES OF HIGH-BOILING OILS

Изучение смол полукоксования и термического растворения твердых топлив — ключ к выяснению их структуры, тем более что их высококипящие части могут содержать малопревращенные фрагменты исходного топлива [1]. Такие смолы, когда они богаты гетероатомными соединениями, ведут себя как неидеальные растворы, что усложняет их дальнейшее фракционирование и исследование методами, основанными на принципах межфазового распределения.

Для изучения термодинамического поведения труднолетучих смол (смесей) в системе жидкость—газ удобен метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ). Он широко применяется при изучении нефтяных остатков [2], каменноугольных пеков [3], сланцевых смол [4] и геополимеров [5]. Однако, трактуя результаты хроматографического эксперимента, исследователи зачастую пренебрегают термодинамически-обоснованным подходом, что не позволяет выяснить сущность межмолекулярных процессов, которые определяют отклонения свойств смолы от свойств идеального раствора.

За меру неидеальности труднолетучих смол целесообразно принимать предельные парциальные избыточные функции растворения (смещения) и коэффициенты активности летучих соединений (сорбатов) в смоле. В настоящей работе с такой позиции (при помощи метода ОГХ) изучены смолы полукоксования пяти различных горючих сланцев.

### Теоретические основы

Согласно теории газовой хроматографии [6], коэффициент  $K$  распределения сорбата между жидкой и газовой фазами выражается формулой

$$K = RTx_c(n_l + n_c)/VP_c \quad (1)$$

где  $x_c$  — мольная доля сорбата;  $n_l$  и  $n_c$  — число частиц соответственно неподвижной (жидкой) фазы и сорбата;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $V$  — объем жидкой фазы;

$P_c = P_c^0 x_c \gamma$  ( $P_c^0$  — давление паров чистого сорбата при температуре  $T$ ,  $\gamma$  — коэффициенты активности сорбата в жидкой фазе).

Абсолютный удерживаемый объем сорбата  $V_g^0$  в хроматографической колонке связан с величиной  $K$  следующим образом:

$$V_g^0 = 273,2 KV/gT. \quad (2)$$

где  $g_l$  — масса жидкой фазы.

Для индивидуальных соединений  $g_l = n_l M$  ( $M$  — молекулярная масса жидкой фазы), а для смесей

$$g_l = \sum_{i=1}^m n_{li} M_i = \bar{M} \sum_{i=1}^m n_{li} = n_l \bar{M}, \quad (3)$$

где  $M_i$  — молекулярная масса  $i$ -того типа соединений;  $\bar{M}$  — средняя молекулярная масса смесей;  $m$  — общее число групп соединений, которые различаются молекулярными массами.

В случае предельного разбавления сорбата в неподвижной фазе величины  $n_l$  и  $\gamma$  приближаются к величинам  $n_l + n_c$  и  $\gamma^\infty$  соответственно. Пренебрегая влиянием взаимодействия молекул сорбата как друг с другом, так и с молекулами жидкой фазы на величину  $M$ , после преобразования формулы (2) получим:

$$V_g^0 = 273,2R/MP_c^0 \gamma^\infty. \quad (4)$$

Дифференцируя логарифмический вид уравнения (4) по величине  $(1/T)$ , получим:

$$R d \ln V_g^0 / d(1/T) = \Delta H_s = \Delta H_v - \bar{H}^E, \quad (5)$$

где  $\Delta H_s$  — энтальпия растворения сорбата в жидкой фазе;  $\Delta H_v$  — энтальпия испарения сорбата;  $\bar{H}^E$  — избыточная парциальная энтальпия смешения сорбата.

Кроме того, из термодинамики хорошо известно, что

$$RT \ln \gamma^\infty = \bar{G}^E = \bar{H}^E - T\bar{S}^E, \quad (6)$$

где  $\bar{G}^E$  — избыточная парциальная свободная энергия смешения;  $\bar{S}^E$  — избыточная парциальная энтропия смешения.

### Экспериментальная часть

Эксперименты на газовом хроматографе и необходимые расчеты по полученным результатам проведены согласно описанию, приведенному в [4]. Температуру в термостате хроматографа (в интервале 303—353 К) поддерживали с точностью 0,05 К, скорость газа-носителя (гелий) 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-НМДС» (0,315—0,400 мм), пропитанным неподвижной фазой (13—17 % от массы носителя). В качестве неподвижной фазы использовали выкипающие выше 573 К фракции смол полукоксования кукурситового (К), диктионемового (Д), гарибакского (Г), припятского (П) и ухтинского (У) сланцев (характеристики исходных сланцев и их смол приведены в таблицах 1 и 2), в качестве сорбатов — реактивы фирмы «Реахим» без дополнительной очистки.



Таблица 1. Характеристика горючих сланцев различных месторождений и смолы их полукоксования, %

Table 1. Characteristic data for oil shale from different deposits and their semicoking oils, wt. %

Показатель	К [7, 8]	Д [7, 8]	Сузакские горючие сланцы* [8, 9]	П [10]	У [11]	
$W^a$	1,0	0,6	5,8	1,3	3,4	
$A^d$	55,7	82,8	51,2	71,3	48,1	
УОМ	44,2	14,7	48,6	14,2	40,0	
$S_t$	—	2,5	2,4	1,4	5,1	
Элементный состав на ОВ:						
С	77,5	69,9	69,0	81,3	70,1	
Н	9,7	6,6	8,3	12,2	7,6	
Н	} 10,0	21,9	2,0	} 3,5	12,6	
О			17,9			
С	1,8	1,6	2,8	3,0	9,7	
(Н/С) <sub>ат</sub>	1,51	1,13	1,46	1,8	1,3	
Групповой состав смолы полукоксования:						
Углеводороды:	Авт.**			Авт.**		
алифатические	9	7,9	1,6	12,4	1,5	20
моноаромати- ческие	7	17,7	21,9	2,9	27,8	5
конденсированные ароматические	18	16,7	16,6	40,1	21,3	17
Гетероатомные соединения	51	40,3	23,8	40,1	35,3	58
Фенолы	23	17,5	35,9	4,5	14,2	1,3

\* Данные по горючим сланцам Сузакского месторождения (Гарибакское месторождение — часть Сузакского).

\*\* Собственные данные авторов для смол, выкипающих выше 573 К.

Смолы сланцев получены стандартным методом в алюминиевой реторте (ГОСТ 3168-66). Фракции, выкипающие до 573 К, отгоняли в вакууме (при температуре не выше 398 К и давлении 267 Па). Средние молекулярные массы смол определены методом парофазной осмометрии в бензоле или хлороформе, элементный состав — на анализаторе 168 СНН фирмы «Хьюлетт Паккард». Характеристики смол (неподвижных фаз) приведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристика выкипающих выше 573 К смол горючих сланцев различных месторождений, %

Table 2. Characteristic data for oils of oil shales from different deposits boiling over 573 К, wt. %

Сланец	Элементный состав смолы					M	Выход смолы на сланец
	Н	С	(Н/С) <sub>ат</sub>	Н	О + S		
К	10,2	84,7	1,45	—	5,1	290	23,3
Д	8,8	83,6	1,26	1,4	6,2	350	2,6
Г	8,3	79,7	1,25	1,3	10,7	265	7,6
П	10,2	83,5	1,47	1,0	5,3	320	4,3
У	8,5	79,9	1,28	1,1	10,5	290	9,7

## Результаты и обсуждение

Из рис. 1 видно, что зависимость  $\ln V_g^0$  от обратной температуры хорошо описывается уравнением прямой

$$\ln V_g^0 = a + b/T. \quad (7)$$

Отсутствие заметного систематического отклонения экспериментальных величин  $V_g^0$  от рассчитанных по уравнению (7) указывает на то, что для интервала температур, принятого в эксперименте, величины  $\Delta H_s$  и  $\bar{M}$  можно считать постоянными. Это дает нам право использовать температурную зависимость  $V_g^0$  для расчета коэффициентов активности и парциальных термодинамических величин сорбатов в исследуемых смолах (таблицы 3 и 4).

Сопоставление значений  $\bar{H}^E$  и  $\bar{S}^E$  для сорбатов в исследуемых смолах показывает, что между ними существует линейная зависимость (рис. 2):

$$\bar{H}^E = -0,40(\pm 0,48) + 2,31(\pm 0,09)\bar{S}^E \quad (r = 0,923).$$

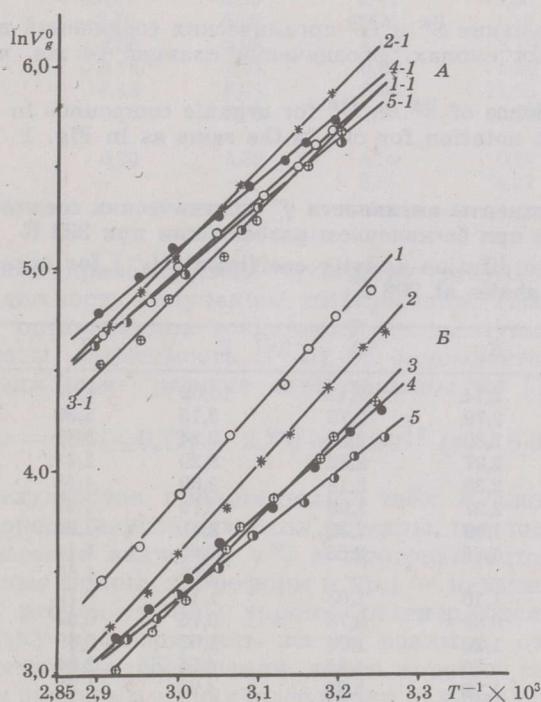


Рис. 1. Температурная зависимость абсолютных удерживаемых объемов органических соединений в смолах сланцев различных месторождений: 1 — кукерсит, 2 — припятский, 3 — ухтинский, 4 — гарибакский, 5 — диктионемовый; растворитель: А — бензол, В — метиловый спирт

Fig. 1. Dependence of specific retention volumes of organic compounds on temperature in oils of different shales: 1 — kukersite, 2 — Pripyat, 3 — Ukhta, 4 — Garibak and 5 — alum shale; solvents: А — benzene, В — methanol



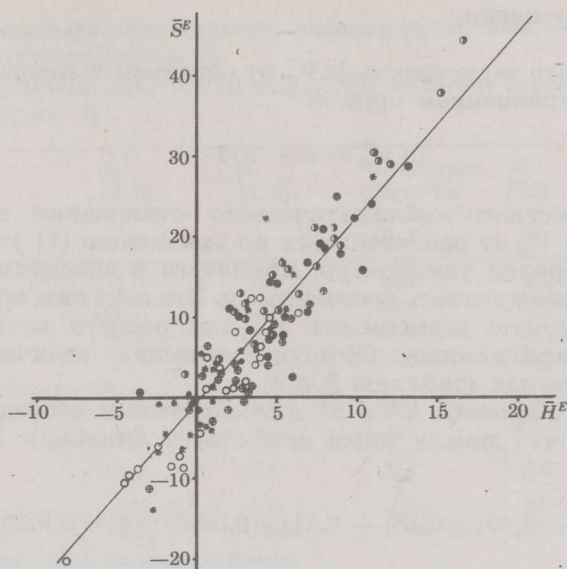


Рис. 2. Соотношение  $\bar{S}^E$  и  $\bar{H}^E$  органических соединений в различных сланцевых смолах. Обозначения сланцев те же, что и на рис. 1.

Fig. 2. Dependence of  $\bar{S}^E$  on  $\bar{H}^E$  for organic compounds in different shale oils. The notation for oils is the same as in Fig. 1

Таблица 3. Коэффициенты активности  $\gamma^\infty$  органических соединений в смолах различных сланцев при бесконечном разбавлении при 298 К

Table 3. The infinite dilution activity coefficients ( $\gamma^\infty$ ) for organic compounds in oils of different shales at 298 K

Соединение	К	Д	Г	П	У
Гексан	2,74	3,12	10,02	1,69	3,44
Гептан	2,79	2,79	3,15	1,89	3,42
Октан	2,80	2,59	3,34	1,83	3,43
1-Гексен	2,37	2,52	8,20	1,39	2,67
1-Гептен	2,30	2,18	2,69	1,58	2,50
1-Октен	2,27	2,03	2,74	1,98	2,65
Циклогексан	1,99	2,39	2,41	1,20	2,36
Метилциклопентан	1,95	2,58	2,60	1,44	2,59
$\alpha$ -Пинен	—	—	2,65	1,65	2,12
Бензол	1,16	1,03	1,18	0,79	1,09
Толуол	0,89	0,73	0,75	0,62	0,87
Этилбензол	1,20	1,04	1,07	0,89	1,25
Метилловый спирт	1,88	4,27	4,75	2,34	3,79
Этиловый спирт	1,59	5,36	4,95	1,81	4,24
Изопропиловый спирт	1,47	6,42	6,12	2,53	5,04
Ацетон	0,59	1,63	1,67	0,97	1,76
Метилэтилкетон	0,42	0,99	1,41	0,70	1,18
Диэтиловый эфир	0,58	1,55	2,00	0,75	1,83
Тетрагидрофуран	0,16	0,51	0,74	0,36	0,74
Этилацетат	0,65	1,42	1,94	0,99	1,74
Тиофен	1,03	0,86	1,07	0,88	0,96
Ацетонитрил	1,66	2,82	3,60	2,54	3,17
Нитрометан	3,82	3,59	4,01	4,42	3,57
Хлороформ	0,74	0,62	0,69	0,57	0,64
Четыреххлористый углерод	1,14	1,15	1,31	0,84	1,23
Пиридин	—	—	0,61	0,35	0,58

Таблица 4. Избыточная энтальпия смешения  $\bar{H}^E$  (кДж/моль) органических соединений в смолах различных сланцев  
Table 4. The excess enthalpy of mixing  $\bar{H}^E$  (kJ/mol) for organic compounds dissolved in oils of different oil shales

Соединение	К	Д	Г	П	У
Гексан	3,72	8,66	10,48	0,32	3,52
Гептан	4,04	6,41	4,33	2,00	3,32
Октан	3,21	4,71	5,34	0,42	3,00
1-Гексен	4,53	8,65	5,96	1,02	2,94
1-Гептен	3,94	5,02	4,65	1,08	1,29
1-Октен	2,37	3,70	5,53	-0,32	1,92
Циклогексан	4,62	11,25	7,95	0,02	4,51
Метилциклопентан	1,89	11,28	7,89	2,68	4,75
$\alpha$ -Пинен	—	—	11,37	5,90	2,46
Бензол	4,07	4,82	4,72	-0,42	-0,16
Толуол	3,40	2,38	-3,60	-1,43	0,49
Этилбензол	1,54	3,01	-0,05	0,39	1,28
Метиловый спирт	0,18	12,26	9,30	0,94	4,52
Этиловый спирт	-1,08	15,21	11,06	-2,73	7,07
Изопропиловый спирт	-1,59	16,72	13,33	3,84	7,97
Ацетон	-4,17	7,55	8,78	1,22	2,59
Метилэтилкетон	-8,22	1,35	3,38	-2,55	-2,95
Диэтиловый эфир	-4,49	4,26	6,77	-2,08	2,72
Тетрагидрофуран	-13,06	-0,90	2,44	-2,30	-0,35
Этилацетат	-3,70	5,75	7,90	1,13	2,52
Тиофен	2,55	3,08	4,86	3,10	-0,23
Ацетонитрил	-0,78	7,47	9,88	5,58	5,83
Нитрометан	6,48	8,91	6,94	11,85	5,30
Хлороформ	0,76	2,69	2,36	0,20	-0,59
Четыреххлористый углерод	0,70	5,38	5,05	0,57	1,46
Пиридин	—	—	5,55	4,21	0,63

Это подтверждает правомерность трактовки результатов ОГХ-эксперимента и надежность полученной информации. Тем более что для ряда полярных органических соединений (используемых в качестве неподвижной фазы) зависимость  $\bar{H}^E$  от  $\bar{S}^E$  описывается практически такой же зависимостью (данные заимствованы из [12—14]):

$$\bar{H}^E = -4,76(\pm 0,77) + 2,33(\pm 0,12)\bar{S}^E \quad (r = 0,912).$$

Из анализа результатов, приведенных в табл. 3, следует, что неполярные углеводороды изученных смол (алканы, циклоалканы) имеют относительно высокие значения  $\gamma^\infty$ , а протонакцепторные (кетоны, простые и сложные эфиры, хлороформ и др.) — низкие. Это означает, что соединения второй группы хорошо растворяются в изученных смолах. Поскольку растворимость всегда взаимна, отсюда следует, что протонакцепторные соединения тоже хорошо растворяют эти смолы. При этом значения  $\gamma^\infty$  наиболее низки для смол, которые содержат относительно мало гетероатомов (см. табл. 2) — смол кукурсита и припятского сланца, которые растворяются в диэтиловом эфире полностью, тогда как остальные смолы — частично.

Так как растворимость сорбата в смоле является функцией его  $\gamma$ , то, согласно формуле (6), мера растворимости сорбата определяется двумя термодинамическими эффектами — энтальпийным  $\bar{H}^E$  и энтропийным  $\bar{S}^E$ . Последняя величина характеризует также способность молекул сорбата пространственно замещать частицы смолы.

В условиях бесконечного разбавления сорбата в смоле, когда взаимодействиями между молекулами сорбата можно пренебречь, величина



и знак  $\bar{H}^E$  отражают характер взаимодействия между молекулами сорбата и составляющими смолы. Отрицательное значение  $\bar{H}^E$  свидетельствует о наличии сильного взаимодействия сорбата с компонентами смолы, положительное — о наличии слабого взаимодействия. Если компоненты смолы тоже взаимодействуют между собой, тогда знак и величина  $\bar{H}^E$  определяются тем, насколько молекулы сорбата могут конкурировать в межмолекулярных взаимодействиях с молекулами смолы. Поэтому для выяснения характера межмолекулярных процессов в смоле целесообразно рассматривать значения  $\gamma^\infty$  и  $\bar{H}^E$  вместе. Например, тетрагидрофуран, судя по значениям  $\gamma^\infty$ , является хорошим растворителем для всех изученных смол. Его хорошая растворимость, как правило, обусловлена сильным взаимодействием его молекул с составляющими смол ( $\bar{H}^E < 0$ ). Только для смолы гарибакского сланца  $\bar{H}^E > 0$ . Вообще для смолы гарибакского сланца характерны относительно высокие положительные значения  $\bar{H}^E$  по отношению к большинству полярных сорбатов. Очевидно, компоненты этой смолы взаимодействуют между собой сильнее, чем с сорбатами, а относительно хорошая растворимость тетрагидрофурана обусловлена энтропийным эффектом. Заметное взаимодействие толуола и этилбензола со смолой гарибакского сланца ( $\bar{H}^E < 0$ ), очевидно, обусловлено взаимодействиями между ароматическими ядрами. Действительно, доля ароматических и гетероатомных соединений в этой смоле высока (см. таблицы 1 и 2).

Поскольку термодинамическое поведение сорбатов является отражением состава смолы, можно ожидать, что характеристики растворения конкретных сорбатов в смолах со сходными составами должны иметь и близкие значения  $\gamma^\infty$  и  $\bar{H}^E$ , в таком случае эти величины для сорбатов с различными свойствами линейно связаны друг с другом. Так, например, смолы кукурсита и припятского сланца имеют подобные групповые и элементные составы (см. таблицы 1 и 2). Сопоставление соответствующих значений  $\gamma^\infty$  для этих смол показывает хорошую корреляцию между ними. Коэффициент корреляции, в случае, когда при расчете учтены все сорбаты, равняется 0,783, а при учете полярных сорбатов (начиная с бензола) — 0,928. Значения  $\bar{H}^E$  такой хорошей корреляции не показывают.

Так, при помощи величин  $\gamma^\infty$  и  $\bar{H}^E$  конкретные значения которых могут быть определены посредством ОГХ, можно характеризовать составы труднолетучих (трудноразделимых) смол с точки зрения взаимодействия их компонентов как между собой, так и с растворенными соединениями.

Такие сведения, несомненно, позволят планировать и обосновать пути дальнейшего разделения и изучения труднолетучих смол и смесей. Знание термодинамических характеристик растворения различных сорбатов в труднолетучих смолах позволяет также на количественном уровне сравнивать свойства этих смол, а в конечном итоге и свойства исходных сланцев. Таким образом, метод ОГХ открывает новые пути для более глубокого изучения свойств и строения органического вещества твердых топлив.

## SUMMARY

Inverse gas-liquid chromatography has been used to determine the infinite dilution activity coefficients ( $\gamma^\infty$ ) and excess thermodynamic functions of mixing ( $\bar{H}^E$  and  $\bar{S}^E$ ) for hexane, heptane, octane, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, cyclohexane, methylcyclohexane,  $\alpha$ -pinene, benzene, toluene, ethylbenzene, methanol,

ethanol, isopropanol, acetone, methyl, ethyl ketone, ethyl ether, tetrahydrofuran, ethyl acetate, thiophene, acetonitrile, nitromethane, chloroform, tetrachloromethane and pyridine in semicoking oils of five different shales (Figs. 1 and 2).

The fractions of kukersite shale (K), Maardu alum shale (Д), Garibak shale (Г), Pripyat shale (П) and Ukhta shale (У) boiling over 398 K at 267 Pa (573 K) have been investigated as stationary phases (Tables 1 and 2). The average molecular weight of oils ( $\bar{M}$ ) has been determined by the vapour-phase osmometric method in benzene or chloroform. Two stainless steel columns (1000  $\times$  4 mm) paced with the "Inerton" AW-HMDS support (0.315—0.400 mm) coated with oil (13—17 %) and helium as carrier gas have been used. The column has been thermostated with an accuracy of  $\pm 0.05$  K in the range 303—353 K. A good linear relationship between  $\ln V_g^0$  ( $V_g^0$  — specific retention volume) and  $1/T$  has been established demonstrating that  $\bar{H}^E$  and  $\bar{M}$  may be considered constant.

By dissolving organic compounds in the oils under study the non-polar ones have relatively high values of  $\gamma^\infty$  ( $\gamma^\infty > 1$ , low solubility) while those of polar proton-acceptor compounds are low ( $\gamma^\infty < 1$ , high solubility) (Table 3). The  $\gamma^\infty$  values are the lowest for the polar compounds dissolved in kukersite and Pripyat shale oils. The high solubility of organic compounds in oils does not always depend on the strong interaction between the molecules of solvent and oil ( $\bar{H}^E < 0$ ). For tetrahydrofuran  $\gamma^\infty < 1$  and  $\bar{H}^E < 0$  in all the oils, only in Garibak shale oil  $\bar{H}^E > 0$  (Table 4). It is suggested that the molecules of this oil interact between themselves stronger than with the molecules of tetrahydrofuran.

The activity coefficients for organic compounds by dissolving them in kukersite shale and Pripyat shale oils (have similar compositions) are in a linear relationship — the correlation coefficient is 0.783 for all the compounds, being 0.928 for polar ones. The  $\bar{H}^E$  values for these oils do not remarkably correlate.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Клесмент И. Р., Арро Я. В. Состав высших фракций сланцевой смолы // Нефтехимия. 1985. Т. 25, № 3. С. 388—394.
2. Матвейчук Л. С., Бахизина Р. Э., Кудашева Ф. Х., Берг Г. А. Исследование нефтяных пеков методом обращенной газовой хроматографии // Химия тв. топлива. 1989. № 2. С. 95—98.
3. Ефименко В. М., Гольдова И. Л., Вайль Е. И. Применение метода обращенной газовой хроматографии для исследования каменноугольного пекна // Там же. 1983. № 1. С. 46—48.
4. Арро Я. Применение обращенной газовой хроматографии в исследовании тяжелой смолы сланца-кукерсита // Изв. АН ЭССР. Хим. 1982. Т. 31, № 3. С. 163—168.
5. Collazo-Lopez H., Yates R. R., Cooper W. T. Applications of inverse chromatography in organic geochemistry. 2. Measurement of solute activity coefficients in organic geopolymers by gas chromatography // Org. Geochem. 1989. V. 4, No. 2. P. 165—170.
6. Martire D. E. Dependence of solute retention parameters on stationary phase molecular weight in gas-liquid chromatography // Anal. Chem. 1974. V. 46, No. 6. P. 626—633.
7. Зеленин Н. И., Озеров И. М. Справочник по горючим сланцам. — Л., 1983.
8. Aarna A. Põlevkivi. — Tallinn, 1989.
9. Уров К. Э., Сумберг А. И., Гинзбург А. И. Петрографические и химические особенности сузакских горючих сланцев Таджикистана // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 4. С. 341—354.
10. Уров К., Листрем А. К характеристике органического вещества горючих сланцев Припятского месторождения Белоруссии по составу битумоида и щелочного гидролизата // Химия тв. топлива. 1979. № 3. С. 97—103.



11. Уров К., Листрем А. Сравнительная характеристика органического вещества девонского и юрского горючих сланцев Ухтинского месторождения // Там же. 1977. № 2. С. 71—77.
12. Арро Я., Викс М., Талвес В. Предельные коэффициенты активности и избыточные термодинамические функции смешения некоторых органических соединений в пропилфенилкетоне // Изв. АН ЭССР. Хим. 1986. Т. 35, № 3. С. 226—228.
13. Талвес В., Арро Я. Предельные коэффициенты активности и избыточные термодинамические функции смешения некоторых органических соединений в 1-метилнафтилкетоне // Там же. 1988. Т. 37, № 2. С. 140—142.
14. Мельдер Л. И., Метлицкая О. Ф. Предельные коэффициенты активности органических соединений в некоторых фенолах, кетонах и эфирах // Ж. прикл. химии 1985. Т. 58, № 8. С. 1928—1930.

Институт химии  
Академии наук Эстонии  
г. Таллинн

Estonian Academy of Sciences,  
Institute of Chemistry  
Tallinn

Представил Л. И. Мельдер  
Поступила в редакцию  
15.20.90

Presented by L. Mölder  
Received 15.12.90