

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ВУГЛЕХІМІЇ
Ім. Л. М. ЛИТВИНЕНКА

На правах рукопису

ГУНДІЛОВИЧ Генадій Георгійович

РОЗЧИННІСТЬ ВУГЛЕВОДНІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ
АЗОТНОЇ, ФОСФОРНОЇ ТА СІРЧАНОЇ КИСЛОТ

02. 00. 04 Фізична хімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Донецьк - 1994



Дисертацією в рукопис.

Робота виконана в Інституті фізико-органічної хімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України.

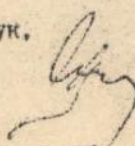
Науковий керівник -	кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Луцик О.І.
Науковий консультант -	член-корреспондент НАН України, професор Гудаков Б.С.
Офіційні опоненти -	доктор хімічних наук, професор Ярим-Агаєв М.Л. кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Чотій К.Ю.
Провідна організація -	Харківський Державний університет

Захист відбудеться "13" лютого 1995 року о 14⁰⁰ год.
на засіданні спеціалізованої вченої ради К 016.21.01 в Інституті
фізико-органічної хімії та вуглехімії ім.Л.М.Литвиненка НАН
України /340114, м. Донецьк, вул. Р.Льксембург, 70/.

В дисертації можна ознайомитися у бібліотеці Інституту фізи-
ко-органічної хімії та вуглехімії ім.Л.М.Литвиненка НАН України
/340114, м. Донецьк, вул. Р.Льксембург, 70/.

Автореферат розісланий "11" січня. 1995 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник


О.М. Шендрик

AB-31.763
АКТУАЛЬНІСТЬ ПРОБЛЕМИ.

Термодинаміка розчинів є одним із важливих напрямків фізичної хімії. Значний інтерес представляють розчинність та ефекти йонного висолювання неполярних сполук у водних розчинах електролітів. Після піонерської роботи Сеченова І.М. (1875 р.) ця галузь стала предметом широких досліджень. Вивчена розчинність багатьох неелектролітів у сольових розчинах та розбавлених розчинах кислот. Разом з тим, даних з розчинності вуглеводнів (ВВ) та інших неполярних речовин у концентрованих мінеральних кислотах обмаль, хоча такі середовища, особливо сірчана, азотна та фосфорна кислоти, широко використовуються в органічному синтезі, при вивченні механізмів сульфування, нітрування, окислення та ін., а також у нафтохімії.

Членом-кореспондентом НАН України Рудаковим Є.С. і співробітниками детально вивчена розчинність вуглеводнів різної будови та водню в сірчаноокислотних середовищах у всій області складу розчинника (від 0 до 100 % H_2SO_4). Виявлено, що рівняння Сеченова

$$\lg(S_0/S) = K \cdot c, \quad (1)$$

де S_0 і S - розчинність неелектроліту у воді та в розчині електроліту, K - коефіцієнт висолювання, c - концентрація електроліту, при високих концентраціях кислоти не виконується, як і треба було чекати, і запропоновано рівняння, яке пов'язує розчинність неелектролітів зі зміною об'єму системи при змішуванні компонентів розчинника:

$$(\lg \alpha)^E = \lg \alpha - x_w \lg \alpha_w - x_a \lg \alpha_a = L(V^E/V), \quad (2)$$

де x_w і x_a - мольні доли води та кислоти в суміші, α_w , α_a , та α - коефіцієнти розподілу ВВ для води, кислоти і розчину, відповідно, $V^E/V = (V - x_w V_w - x_a V_a)/V$ - відносний стиск розчину, L - коефіцієнт, постійний для даної кислоти та неелектроліту. Рівняння кількісно передає отримані дані для системи $H_2O-H_2SO_4$ у всій області її складу. В розвиток цього підходу в цій роботі вивчена розчинність нормальних, ізо- та циклоалканів в системах H_2O-HNO_3 , $H_2O-H_3PO_4$ та метану в олеумі, також досліджено вплив на розчинність ізобутану в сірчаноокислотних середовищах додатків каталізатору сірчаноокислотного алкілування та інших органічних речовин.

Робота виконана у відповідності з темою "Каталіз, шляхи активації і роль сполук втілення в реакціях окислення вугілля, вугле-

графітів та вуглеводнів" (Рішення Бюро ВХХТ АН України від 27.II.90, протокол №7, N держ. рег. 01910013709) та темою "Розвиток термодинаміки міжмолекулярної взаємодії та її застосування до статистичних моделей і розчинів (Постанова ДНДТ України від 24.07.92, №19, N держ. рег. 01930033465).

МЕТА РОБОТИ.

1. Вимірювання розчинності широкого ряду ВВ різної будови в 57,5%-ній HNO_3 , розчинності метану, етану, пропану та н-гексану в системі $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ у всій області її складу.
2. Вимірювання розчинності широкого ряду ВВ різної будови в 100%-ній H_3PO_4 , розчинності метану, пропану, циклопентану, циклогексану та н-гептану у системі $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ у всій області її складу.
3. Вимірювання розчинності метану та ізобутану в системі $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ у всій області її складу при 284 К і 298 К, та пропану при 298 К, також метану в (0-60)%-ному олеуму при 298 К.
4. Аналіз впливу концентрації кислоти і будови ВВ на їх розчинність.
5. Встановлення впливу додатків органічної частини каталізатору сірчаноокислотного алкілування на розчинність ізобутану в концентрованій сірчаній кислоті.

НАУКОВА НОВИЗНА. Вперше отримані кількісні дані з розчинності нормальних, ізо- і циклоалканів в системах $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$, $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ у всій області їх складу і метану у (0-60)%-нім олеумі.

Встановлено, що для всіх вивчених систем виконується рівняння, запропоноване Рудаковим і співробітниками, котре пов'язує розчинність з надлишковим об'ємом системи.

Вперше показана застосовність до розчинів ВВ у мінеральних кислотах підходу Гільдебранта, що пов'язує розчинність субстрату з параметром розчинності розчинника. Раніше цей підхід використовувався для неполярних або диполарних середовищ.

За даними з розчинності ВВ вперше оцінені теплота випаровування та температура кипіння 100 %-ної фосфорної кислоти.

Знайдено, що змінування октанового числа алкілату в присутності каталізатора сірчаноокислотного алкілування пропорційно змінюванню розчинності ізобутану.

ПРАКТИЧНА ЦІННІСТЬ. Експериментальні дані з розчинності ВВ у вивчених системах являють собою довідковий матеріал, корисний як при проведенні наукових досліджень, так і для використання при

розробці промислових процесів. Отримані дані дають змогу обчислювати граничні значення коефіцієнтів активності (γ_1^{∞}) ВВ, необхідних для лабораторної практики та виробництва.

АПРОБАЦІЯ РАБОТИ ТА ПУБЛІКАЦІЇ. Основні результати роботи доповіднені та обговорені на аспірантських конференціях Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України (м.Донець, 1991, 1992 рр.), I - 3 Конференціях молодих вчених-хіміків (м.Донець, 1989, 1990, 1991 рр.) та 5-тому Міжнародному симпозиумі в явщі розчинності (м.Москва, 1992 р.).

Основний зміст дисертаційної роботи відображено в семи статтях та п'яти тезах доповідей на конференціях та симпозиумах.

ОБ'ЄМ РОБОТИ. Дисертація викладена на 127 сторінках друкованого тексту і складається із вступу, семи глав, висновків, списку цитованої літератури із 181 найменування, містить 18 таблиць та 31 рисунок.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ. Докладно викладені методи вимірювання розчинності ВВ, використовані в даній роботі: статичний розподільчий метод та кінетичний розподільчий метод. Обома методами розчинність визначається у вигляді коефіцієнтів розподілу ВВ між газовою фазою та розчином $\alpha = C_T/C_R$ при $C_T \rightarrow 0$. Особлива увага приділяється досягненню рівноважного розподілу ВВ різної будови між фазами для розчинів кислот різної в'язкості.

Визначено відтворювання отриманих даних, котре становить $\pm 10\%$. Достовірність отриманих даних перевірена порівнянням з літературними.

Статистичною обробкою літературних та власних даних отримані значення α для ВВ у воді, використані у даній роботі для перевірки різних моделей висолування-всолювання.

Характеристика особистої участі автора дисертаційної роботи в розробці наукових результатів, що виносяться на захист. Експеримент виконаний безпосередньо автором роботи Г. Г. Гунділовичем. Внесок його в розробку положень дисертації є основним.

РОЗЧИННІСТЬ ВВ У СИСТЕМІ ВОДА-АЗОТНА КИСЛОТА.

Приведені вимірянні значення величин α для ВВ різної будови в системі вода-азотна кислота (Рис.1).

Вплив будови ВВ.

Встановлено, що:

- розчинність ВВ зростає (величини α знижуються) в ряду норм. та Ізоалкани < циклоалкани < ароматичні ВВ;

- значення $\lg \alpha$ н-алканів, починаючи з етану, лінійно залежать від числа вуглецевих атомів у молекулі;

- для всіх вивчених ВВ виконується лінійна залежність:

$$\lg(\alpha_w/\alpha) = a + bV_2^0, \quad (3)$$

де α_w і α - коефіцієнти розподілу ВВ для води та розчину азотної кислоти.

Вплив концентрації кислоти.

Для більшості вивчених ВВ у всій області складу системи H_2O-HNO_3 зростання концентрації кислоти веде до росту їх розчинності (зниження величини α). Виняток складають метан та етан, для котрих в області складу системи (0-40)% ваг. спостерігається зниження розчинності (зростання α), а потім розчинність зростає і в 100%-ній HNO_3 вона у 10 разів вища (α нижча), ніж у воді (Рис.І).

Отримані дані, як і у випадку системи $H_2O-H_2SO_4$, не відповідають рівнянню Сеченова: коефіцієнт Сеченова (К) збільшується з ростом концентрації азотної кислоти, а у випадку метану та етану змінює свій знак. Цей результат показує, що розчинність ВВ у водній азотній кислоті обумовлюється не тільки ефектом йонного висолювання, але, можливо, і сольватаційними ефектами.

Для систем, які містять електроліт, з метою розподілу сольватаційних ефектів та ефектів йонного висолювання, раніше було запропоноване рівняння (2). Це рівняння добре передає отримані дані з розчинності вивчених ВВ у системі H_2O-HNO_3 (Рис.І,2). При цьому значення параметру L прямо пропорційне перцільним молярним

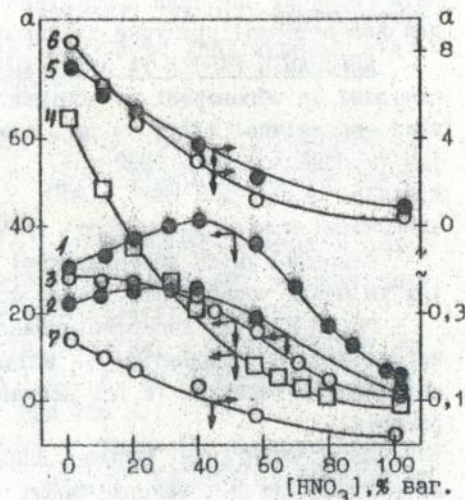


Рис.І.Залежність величини α ВВ від концентрації HNO_3 (1-метан, 2-етан, 3-пропан, 4-н-гексан, 5-циклопентан, 6-циклогексан, 7-бензол). Лінії - розрахунок за рівнянням (2).

об'ємом ВВ у воді (Рис.3).

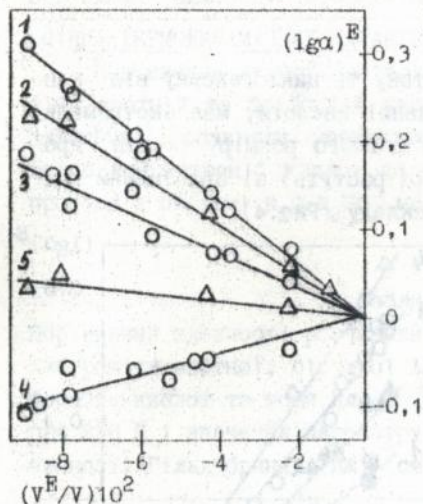


Рис.2. Приклади виконання рівняння (2) у системі $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ (1 - метан, 2 - етан, 3 - пропан, 4 - н-гексан, 5 - циклопентан)

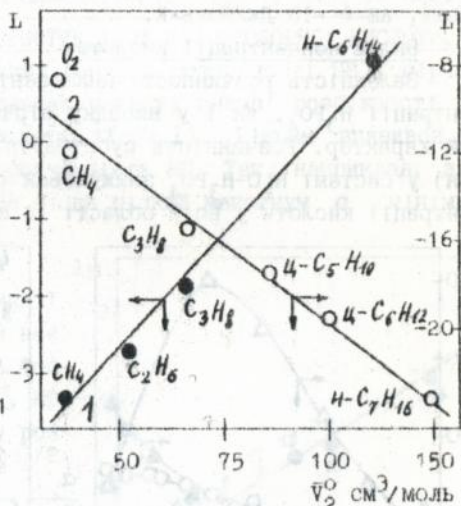


Рис.3. Залежність параметру L від парціального молярного об'єму ВВ у системах $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ (1) та $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ (2).

Отримані дані і встановлені залежності величин $\lg(\alpha_w/\alpha)$ і L від \bar{V}_2^0 ВВ дають змогу кількісного передбачення у всій області складу $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ розчинності ВВ, для котрих відома розчинність у воді.

РОЗЧИННІСТЬ ВВ У СИСТЕМІ ВОДА-ФОСФОРНА КИСЛОТА.

Значення величин α ВВ різної будови у системі вода-фосфорна кислота, вимірані в даній роботі, наведені на Рис.4.

Вплив будови ВВ.

Встановлено, що як і у випадку систем $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ та $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$, розчинність ВВ зростає (величина α знижується) у ряду норм.- і ізоалкани < циклоалкани.

Для всіх вивчених ВВ виконується лінійна залежність (3).

Вплив температури.

У 100%-ній H_3PO_4 рост температурі в області 291-338 К веде до збільшення розчинності метану. Термодинамічні характеристики роз-

чинена метану при 298 К дорівнюють: $\Delta H = 8,5$ кДж/моль, $\Delta G = 13$ кДж/моль, $\Delta S = -15$ Дж/моль·К.

Вплив концентрації кислоти.

Залежність розчинності циклопентану та циклогексану від концентрації H_3PO_4 , як і у випадку сірчаної кислоти, має екстремальний характер. Розчинність субстратів меншого розміру (метан, пропан) у системі $H_2O-H_3PO_4$ знижується (α ростуть) зі зростанням концентрації кислоти у всій області її складу (Рис.4).

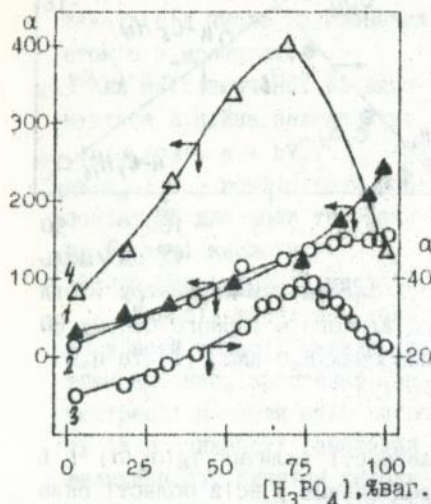


Рис.4. Залежність величини α ВВ від концентрації H_3PO_4 (1-метан, 2-пропан, 3-циклогексан, 4-н-гептан). Лінії - розрахунок за рівнянням (2).

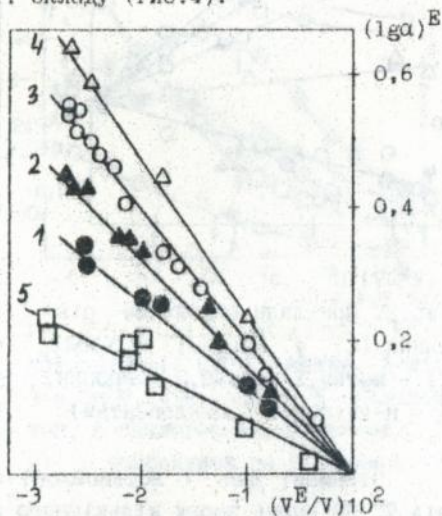


Рис.5. Приклади виконання рівняння (2) у системі $H_2O-H_3PO_4$ (1-метан, 2-пропан, 3-циклогексан, 4-н-гептан, 5-кисень.)

Рівняння Сеченова для розчинів ВВ у фосфорній кислоті не виконується, але гарно виконується рівняння (2) (Рис.5). На цьому рисунку подано також обробку даних з розчинності н-гептану та кисню, для котрих відсутні експериментальні значення розчинності у 100%-ній H_3PO_4 . Ці значення були отримані екстраполяцією експериментальних даних з використанням співвідношення (3). Як і для системи H_2O-HNO_3 , значення параметру L прямо пропорційні \bar{V}_2^O ВВ у воді (Рис.3), що також дозволяє передбачувати розчинність ВВ у системі $H_2O-H_3PO_4$.

ПОРІВНЯННЯ ЗДАТНОСТІ РОЗЧИНЯТИ НЕЕЛЕКТРОЛИТИ H_2SO_4 , HNO_3 ТА H_3PO_4 .

ОЦІНКА ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК 100%-НОЇ ФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ.

Порівняння експериментальних даних з розчинності ВВ у сірчаній, азотній та фосфорній кислотах показує значні розбіжності їх здатності розчиняти неелектроліти (Табл. I). Різним виявився і вплив концентрації кислот на розчинність ВВ. Так, наприклад, для пропана у системі $H_2O-H_2SO_4$ має місце різкий максимум α (мінімум

Таблиця I

Порівняння здатності розчиняти неелектроліти азотної, сірчаної і фосфорної кислот та води для ряду ВВ при 298 К і значення параметру розчинності Гільдебранта ($Dж^{1/2} см^{-3/2}$).

ВВ	α			
	HNO_3	H_2SO_4	H_2O	H_3PO_4
δ	30,0	38,5	47,9	(54)
Метан	5,1	17	29	225
Етан	2,2	5,5	22	134
Пропан	0,66	3,4	28	158
н-Бутан	-	2,2	36	130
н-Пентан	-	1,3	48	189
н-Гексан	0,093	0,91	63	-
Ізобутан	-	1,8	46	189
Ізопентан	-	1,4	54	129
Циклопентан	-	0,34	7,1	27

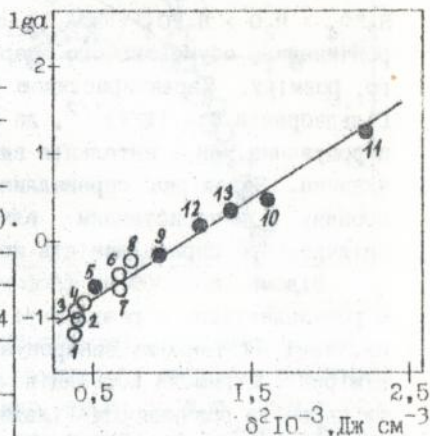


Рис. 6. Залежність між $\lg \alpha$ та параметром Гільдебранта для розчинів пропана в 1-бензолі, 2-ацетоні, 3-діоксані, 4-оцтовій кислоті, 5-трифтороцтовій кислоті, 6-ацетангідридi, 7-етанолі, 8-диметилсульфоксиді, 9-азотній кислоті, 10-етиленгліколі, 11-формаміді, 12-сірчаній кислоті, 13-воді. Значення δ розраховані за літературними даними. Зачорнені крапки - дані цієї роботи, інші - розрахунок за літературними даними.

розчинності) в середній області концентрації кислоти, а у випадку інших кислот спостерігаються майже монотонні залежності - низхідна в системі H_2O-HNO_3 та висхідна в системі $H_2O-H_3PO_4$.

Встановлено, що, не зважаючи на значні розбіжності здатності розчиняти неелектроліти сірчаної, азотної та фосфорної кислот, рівняння (2) чудово передає отримані дані з розчинності ВВ для усіх трьох систем у всій області їх складу.

Можливо припустити, що зниження розчинності в ряду $HNO_3 > H_2SO_4 > H_2O > H_3PO_4$ (Табл. I) пов'язане з ростом внутрішнього тиску розчинника, обумовлюючого енергію створення порожнини молекулярного розміру. Характеристикою останнього є параметр розчинності Гільдебранта $\delta = (E/V)^{1/2}$, де $E = \Delta H - RT$ - внутрішня енергія випаровування, ΔH - ентальпія випаровування, V - молярний об'єм розчинника. Перевірка справедливості такого припущення на прикладі пропану з використанням власних та літературних даних (Рис. 6) свідчить про справедливості зробленого припущення.

Відомо, що 100%-на фосфорна кислота при температурі вище $200^\circ C$ розкладається, в результаті чого її термодинамічні характеристики, такі як теплота випаровування і температура кипіння, не були виміряні. Отримана кореляція між $\lg \alpha_a$ та δ дозволила вперше оцінити параметр розчинності Гільдебранта для фосфорної кислоти ($\delta \approx 54 \text{ Дж}^{-1/2} \text{ см}^{-3/2}$) та відкрила непрямий шлях оцінки її термодинамічних характеристик. Були одержані значення теплоти випаровування ($\Delta H_{298} = 150 \text{ кДж/моль}$) та температури кипіння ($T_K = 0,9 \cdot 10^3$) фосфорної кислоти.

РОЗЧИННІСТЬ МЕТАНУ В ОЛЕУМІ (0-60)% SO_3 . НОВІ МОЖЛИВОСТІ

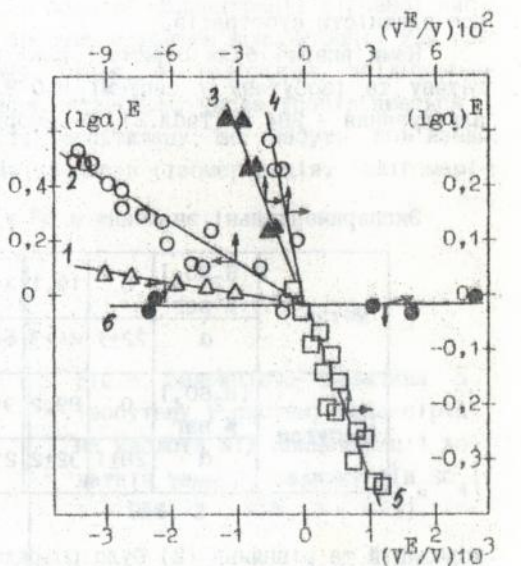
ЗАСТОСУВАННЯ РІВНЯННЯ (2).

Встановлено, що розчинність метану в олеумі з ростом концентрації SO_3 слабо зменшується (від $\alpha = 17$ в 100%-ній H_2SO_4 до $\alpha = 14$ в 63%-ній SO_3). Отримані дані добре обробляються за допомогою рівняння (2) для систем $H_2SO_4-H_2S_2O_7$ та $H_2O-H_2S_2O_7$. Це дозволило нам розглянути систему $H_2O-H_2S_2O_7$ як безліч формальних систем типу $nH_2O \cdot mSO_3 - pH_2O \cdot qSO_3$, де n, m, p, q - будь-які позитивні числа та нуль, і обробити дані з розчинності в них метану за допомогою рівняння (2) (Рис. 7, лінії 2,3,5).

На підставі отриманих результатів ми припустили, що будь-які

комбінації компонентів розчинника можливо формально уявити як індивідуальні. Наприклад, розчинник, укладений із компонентів А і В, можливо формально уявити не тільки як систему А-В, але і як системи $nA \cdot mB - pA \cdot qB$.

Результати обробки за рівнянням (2) даних з розчинності різних неелектролітів у системах $H_2O - HNO_3$ та $H_2O - H_2PO_4$, уявлених як системи $H_2O - HNO_3 \cdot nH_2O$, $H_2O - HNO_3 \cdot 2H_2O$, $H_2O - H_3PO_4 \cdot nH_2O$ і $H_2O - H_3PO_4 \cdot 3H_2O$, показали слушність такого підходу (Фиг.7).



Фиг.7. Обробка за рівнянням (2) даних з розчинності метану в системах: $H_2O - HNO_3 \cdot 2H_2O$ (1), $H_2O - H_2S_2O_7$ (2), $H_2O - H_2SO_4 \cdot H_2O$ (3), $H_2O - H_3PO_4 \cdot H_2O$ (4), $H_2SO_4 - H_2S_2O_7$ (5), $H_2SO_4 \cdot H_2O - H_2S_2O_7$ (6).

ЕФЕКТИ ВИСОЛЮВАННЯ-ВСОЛЮВАННЯ У ПРОЦЕСАХ СІРЧАНОКИСЛОТНОГО АЛКІЛУВАННЯ.

Процес сірчанокислотного алкілування ізоалканів олефінами є одним з основних шляхів отримання високооктанового бензину. Незважаючи на його інтенсивне вивчення ще й досі не існує однозначної думки про його механізм, місце протікання основних реакцій та каталітичну роль "темного залишку" (органічна частина каталізатору сірчанокислотного алкілування). Одна з нових ідей в цій галузі полягає у тім, що швидкість алкілування суттєво залежить від розчинності ВВ у реакційних середовищах. В зв'язку з тим, важливим є вивчення розчинності компонентів реакції в сірчаній кислоті. Експериментальне визначення розчинності олефінів та ізопарафінів $C_4 - C_8$ у концентрованій H_2SO_4 пов'язане з значними труднощами у зв'яз-

ку з великою хімічною агресивністю середовища та високою реакційною здатністю суостратів.

Нами вперше були отримані нові кількісні дані з розчинності метану та ізобутану у системі $H_2O-H_2SO_4$ при температурі процесу алкілування - 284 К (Табл.2). З використанням цих даних, виявлених

Таблиця 2.

Експериментальні значення α ВВ у системі $H_2O-H_2SO_4$ при 284 К.

Метан	[H_2SO_4] % ваг	0	19,1	44,6	78,7	85,2	94,3	100
	α	22±1	41±3	64±2	93±8	75±7	36±1	16±1
Ізобутан	[H_2SO_4] % ваг	0	89,2	91,8	95,0	98,0	99,5	100
	α	28±1	32±2	21±1	8,4± 0,9	3,7± 0,2	2,7± 0,2	1,9

кореляцій та рівняння (2) було розраховано розчинність ізобутилену та ізооктану в системі $H_2O-H_2SO_4$ (Табл.3). Як видно з таблиці, при концентрації кислоти близько 100% розчинність ізооктану у два рази вища, ніж ізобутилену та на порядок вища, ніж ізобутану. Цей результат є несподіваним, оскільки звично вважається, що розчинність олефіну значно вища, ніж ізовлканів

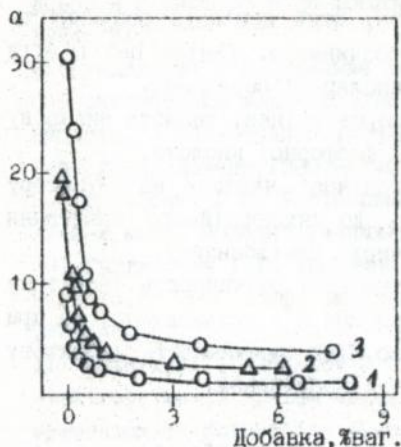
Таблиця 3.

Значення α ВВ, розраховані за моделлю (2).

[H_2SO_4], % ваг	80	85	90	95	100
Ізобутан	101	66	30	9,6	1,9
Ізооктан	118	58	18	3,2	0,27
Ізобутилен	16	11	5,6	2,0	0,48

Було також вивчено вплив "темного залишку" на розчинність ізобутану у концентрованій сірчаній кислоті (Рис.8) і знайдено симбатність зміни розчинності та октанового числа алкілбензину при

варіації складу каталізатора, яка свідчить про суттєвий вплив розчинності ізобутану на процес. В області концентрації сірчаної кислоти (89-94)% октанове число зростає з ростом концентрації так само, як і розчинність ізобутану. Однак, з подальшим збільшенням концентрації кислоти підвищення октанового числа уповільнюється в порівнянні з ростом розчинності ізобутилену, що мабуть пов'язано зі збільшенням вкладу побічних процесів (ізомерізація, олігомерізація, крекінг і т. ін.).



Ріс.8. Залежність величини α ізобутану у системі вода-сірчана кислота від концентрації додатків темного залишку (H_2SO_4): 1 - 96%, 2 - 92%, 3 - 89%.

Таким чином, всолювання ізобутану грає суттєву роль у впливанні складу каталізатора на процес. Отримані результати є аргументом на користь протікання реакції алкідування в об'ємі, а не на поверхні розділу фаз.

ВИСНОВКИ.

1. Виміряні коефіцієнти розподілу при 298 К насичених ВВ різної будови у системах $H_2O - HNO_3$, $H_2O - H_3PO_4$ у всій області їх складу, а також метану в олеумі до 60% SO_3 . Отримано нові дані для системи $H_2O - H_2SO_4$.

2. Для вивчених систем встановлені лінійні кореляції між величиною $lg \alpha_w / \alpha$ та парціальним молярним об'ємом ВВ.

3. Показано, що для розчинів ВВ у фосфорній і азотній кислотах виконується запропоноване раніше для системи вода - сірчана

кислота рівняння:

$$(lga)^E = lga - x_w lga_w - x_a lga_a = L (v^E/v),$$

що пов'язує розчинність з надлишковим об'ємом системи, встановлені лінійні кореляції параметру L з парціальними молярними об'ємами $ВВ$ та логарифмом коефіцієнтів розподілу $ВВ$ у 100%-них кислотах.

4. Встановлена можливість використання рівняння (2) для двох-компонентних розчинників А-В, формально уявлених як системи $pAmB - pAqB$, де n, m, p, q - будь-які позитивні числа та нуль.

5. Показано можливість застосування до розчинів $ВВ$ у мінеральних кислотах підходу Гільдебранта, який пов'язує розчинність субстрату з параметром розчинності розчинника. Раніше цей підхід використовувався для неполярних та диполярних середовищ.

6. За даними з розчинності $ВВ$ вперше оцінені теплота випаровування та температура кипіння 100%-ної фосфорної кислоти.

7. Встановлено, що додатки органічної частини каталізатору сірчано-кислотного алкілювання ведуть до пропорційного зростання розчинності ізобутану та октанового числа алкілбензину.

8. За допомогою моделі (2) розрахована розчинність ізооктану та ізобутілену у системі $H_2O - H_2SO_4$ при 284 К і встановлено, що при концентрації сірчаної кислоти близько 100% розчинність ізооктану приблизно удвічі вища, ніж розчинність ізобутілену.

Основний зміст дисертації викладено у роботах:

1. Луцк А.И., Рудаков Е.С., Гундилович Г.Г. Растворимость изобутана в катализаторе серно-кислотного алкилирования и октановое число алкилбензина. // Докл. АН СССР. - 1990. - Т.311, №2. - с.414-416.
2. Луцк А.И., Рудаков Е.С., Суманов В.Т., Гундилович Г.Г., Суйков С.Ю., Хаджиев С.Н. Влияние состава катализатора серно-кислотного алкилирования на растворимость изобутана. // Хим. технол. топлива и масел. - 1991. - №7. - с.27-29.
3. Луцк А.И., Рудаков Е.С., Гундилович Г.Г. Растворимость углеводородов в системе вода-азотная кислота. // Укр. хим. журнал. - 1992. - Т.58, №8. - с.646-650.
4. Рудаков Е.С., Луцк А.И., Гундилович Г.Г. Высокая растворимость углеводородов и эффекты ионного высаливания в водной азотной кислоте. // Журн. физ. химии. - 1993. - Т.67, №7. - с.1528-1529.
5. Луцк А.И., Рудаков Е.С., Гундилович Г.Г. Растворимость углево-

дородов в фосфорной кислоте.// Журн. физ. химии.- 1994.- Т.68, №1.-с.181-183.

6. Rudakov E.S., Lutsyk A.I., Gundilovich G.G. Propane solubility in aqueous mineral acids (0-100%): a great difference in dissolving ability of acids H_2SO_4 , HNO_3 , and H_3PO_4 .// Mendeleev communications.- 1994.- №1.-p.27-28.

7. Луцьк А.И., Рудаков Е.С., Гундилович Г.Г. Растворимость углеводородов в системе вода-фосфорная кислота.// Укр. химич. журнал. - , 1994, №11.

8. Гундилович Г.Г. Влияние добавок органической части катализатора серноокислотного алкилирования на растворимость изобутана в серной кислоте.// Областная научно-практич. конф. молодых ученых-химиков: Тез. докл.-Донецк,1989.-с.40-41.

9. Гундилович Г.Г. Растворимость углеводородов в системе $H_2O-H_3PO_4$. // 2-я конф. молодых ученых-химиков: Тез. докл.-Донецк,1990.-с.54.

10. Гундилович Г.Г. Высокая растворимость углеводородов в азотной кислоте.// 3-я конф. молодых ученых-химиков: Тез. докл.-Донецк, 1991.-с.54.

11. Lutsyk A.I., Rudakov E.S., Gundilovich G.G. Solubility of non-electrolytes in system water-sulfuric acid.// 5th international symposium on solubility phenomena: Abstracts.- Moscow.- 1992.- p.34.

12. Rudakov E.S.,Lutsyk A.I.,Gundilovich G.G. Solubility of propane in sulfuric, nitric, and phosphoric acids. New equation for calculation of non-polar compounds salting-out in binari solutions water-electrolate(0-100%).// 5th international symposium on solubility phenomena: Abstracts.- Moscow.- 1992.- p.42.

А Н Н О Т А Ц И Я

Гундилович Г.Г. "Растворимость углеводородов в водных растворах азотной, фосфорной и серной кислот". Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04.

"Физическая химия", Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк, 1994 г.

Впервые получены количественные данные по растворимости нормальных, изо- и циклоалканов в азотной и фосфорной кислотах во всей области их состава и метана в (0-60)%-ном олеуме. Установлено, что

для растворов углеводородов в указанных системах хорошо выполняется уравнение

$$(\lg \alpha)^E = \lg \alpha - x_w \lg \alpha_w - x_a \lg \alpha_a = L (v^E/V),$$

предложенное ранее для системы вода-серная кислота. Показана применимость подхода Гильдебранта к растворам углеводородов в минеральных кислотах. Установлено, что добавки органической части катализатора серноокислотного алкилирования ведут к пропорциональному росту растворимости изобутана и октанового числа алкилбензина.

S U M M A R Y

Gundilovich G.G. Solubility of hydrocarbons in aqueous solutions of nitric, phosphoric and sulfuric acids. Thesis, candidate of sciences (chemistry), speciality - Physical Chemistry, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, 1994.

The data on the solubility of normal, iso- and cyclic hydrocarbons in nitric and phosphoric acids in all field of their composition and methane in (0-60)% oleum have been obtained for the first time. It was established, that for solutions of hydrocarbons in the mentioned systems the equation

$$(\lg \alpha)^E = \lg \alpha - x_w \lg \alpha_w - x_a \lg \alpha_a = L (v^E/V),$$

proposed earlier for water-sulfuric acid system is good fulfilled. The applicability of the Hildebrand's approach to solutions of hydrocarbons in mineral acids has been shown. It is established, that the additions of the organic part the catalyst of the sulfuric acid alkylation lead to the solubility and alkylbenzine octane number proportional increasing.

Ключові слова: вуглеводні, розчинність, мінеральні розчини; алкилювання, сірчаноокислотне, октанове число.

Подп. к печати 5.01.85г. Формат 80x84/16. Бумага
типографская №1. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз. Зак. №10.

Ротапринт ин-та "Донецкий Стройпроект". Донецк - 340114,
ул. Университетская, 80.

456267

AB 31.763