

SCIENCA REVUO de Internacia Scienca Asocio Esperantista BEOGRAD, Jugoslavio	E1 Vol. 28 n-ro 3(125) 30.05.1977.
--	--

EVOLUO DE KONSTITUCIA ANALIZO POR POLIDISPERSAJ SISTEMOJ

(F.P.TURENKO, A.E.GONĈAROV, BARNAUL, SOVETUNIO)⁺

Lastjaraj intensaj esploroj de la molekula karbo-strukturo, de ĝiaj mikrokomponentoj kaj refabrikitaj produktoj akcelis la komprenon de tiuj komplikaj multimolekulaj objektoj kiel tiun de la polidispersaj sistemoj (PDS). Ĉefaj komponentoj de tiuj sistemoj povas troviĝi kiel en la fluida (maltenoj), tiel ankaŭ en solida (asfaltenoj, karbenoj, karboidoj) fazo. Kelkaj ecoj de PDS estas adiciaj, ekzemple: denseco, refrakta koeficiento, entalpio k.a. Praktike ne eblas difini veran kemian konsiston aŭ iufoje grupan kemian konsiston, ĉar ĉe la malkomponigo de la sistemo povas formiĝi sekundaraj produktoj. Krome la kemia konsisto de tiaj sistemoj enhavas grandan nombron da diversaj homologoj, izomeroj kaj hibridaj kombinaĵoj. Ĉio ĉi rezultiĝas la fakton, ke PDS havas egalprobablecan dismeton de strukturaj fragmenoj en la spaco kaj, kiel regulo, estas izotropaj.

La ekzisto de la statistika dismeto por la konsisto kaj ecoj en PDS permesas informe uzi konstitucian analizon por esplori la karbo-ŝtofon.

Fiziko-kemiaj kaj kemiaj metodoj por analizi karbo-ŝtofon donas valoran informon pri strukturaj grupoj kaj molekulaĵoj. Ĉi tiu informo, estante statika, permesas veni al la kvanta

⁺p.k. 11, BARNAUL-99, 656099, USSR

kaj kvalita pritaksoj de la kemia konsisto kaj strukturo de la esplorata objekto kiel la tuto, permesas difini ĝian konstitucion. Laŭ donitaĵoj de la konstitucia analizo, uzante stekiometriajn metodojn (1) oni povas facile konstrui topologian modelon (2) kaj stekiometriajn ekvaciojn por reakcioj pasantaj ĉe kemiaj transformiĝoj en la sistemo.

La konstitucia analizo inkluzivas sekvajn metodojn: la grafo-statistika, fiziko-kemia kaj spektro-statistika.

La statistika konsisto estas subkomprenata de ni kiel kvanta enhavo de strukturaj grupoj aŭ fragmentoj ($\text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3, (-\text{CH}_2-)_n \text{CH}_3, (\text{C}_6\text{H}_{12})_n, (\text{C}_6\text{H}_6)_n$ ktp.), funkciaj grupoj (ekz. oksigenhavantoj: $-\text{OH}, =\text{CO}, -\text{COOH}, -\text{CH}_2\text{OH}, -\text{COH}$ ktp), kemiaj ligoj ($\text{C}-\text{C}, \text{C}=\text{C}, \text{C}\equiv\text{C}, \text{C}-\text{H}$ ktp) en "mezigita struktura unuo".

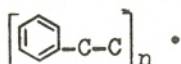
Por la evidentigo de strukturaj grupoj, t.e. difino de strukturo-grupa konsisto en la konstitucia analizo krom fiziko-kemiaj konstantoj (denseco, refrakta koeficiento, specifa dispersio, anilinaj punktoj k.a.), elementa konsisto, meza molekula maso kaj spektro-donitaĵoj estas larĝe uzataj strukturaj faktoroj: H/C - atoma rilato de hidrogeno al karbono, F - grado de aromateco, J_k - kriterio de kondenseco, K/C - rilato de suma nombro da ringoj al karbono k.a., kiuj estas kvazaŭ kriterioj de la kemia konsisto kaj strukturo ĉe polidisersaj sistemoj.

Struktura-grupa analizo laŭ fiziko-kemiaj konstantoj ricevis larĝan aplikon por fluidaj naftaj kaj ŝtonkarbaj frakcioj: la metodo n-d-M laŭ nomogramoj de diversaj aŭtoroj (3,4,5,6), ankaŭ ringa analizo (7).

La indikitaj metodoj, tamen, havas limigojn. Ili estas uzeb-laj por relative struktur-rilate samspecaj frakcioj kun la refrakta koeficiento ne pli ol 1,55, kun enhavo de sulfuro ĝis 2%, nitrogeno kaj oksigeno ĝis unu procento.

Por pli komplika-konsistaj sistemoj kun alta molekula maso grandan signifon ricevis la grafostatistika metodo de analizo (8). Bazo de la metodo estas metita en la verkoj de Van Krevelen (9) kaj de aliaj esploristoj (10,12). Ĉe la analizo de komplikaĵoj sistemoj per la grafo-statistika metodo oni uzas strukturajn faktorojn. Ekzemple, rilato de procenta hidrogen-havo al procenta karbonhavo

H/C estas struktura faktoro, karakterizanta tipon de strukturo ĉe hidrokarbido (9). Uzante ĉi-strukturan faktoron Van Krevelen proponis metodon por elkalkuli procentan enhavon de karbon-atomoj en parafinaj strukturoj por alkilmonoaromataj ringoj de la tipo:



Ĉe tio ĉeesto de la monoaromataj ringoj estas difinata per la sp-ekstra analizo kaj estas enkondukata korekto depende de la enhavo de oksigeno, de karaktero ĉe la funkciaj oksigenhavaj grupoj.

Sekve, semolekulo enhavas tre grandan kvanton da karbon-atomoj ($\frac{1}{n} \rightarrow 0$, kie n - estas la kvanto de karbonatomoj en la molekulo) tiam tipo de hidrokarbido estas difinata per la rilato H/C.

Ofte ni uzas la interrilon C/H, kutime kiel indicon por la grado de karbonhavo en ŝtofo (11).

Por studi strukturon de la karbo oni uzas la interrilon O/C. Grandan intereson prezentas la interdependoj H/C kaj O/C kiuj por tiaj reakcioj kiel la oksidigo, dehidrogenigo, demetanigo kaj dekarboksiligo estas esprimataj per rektaj linioj (10).

Estas konata certa interdependo por ciklaj kombinaĵoj, liganta kvanton de karbonatomoj (C) kun la kvanto de ringoj (K). Ekzemple, por etende-kondensitaj ringoj (antraceno, fenantreno) $C=2+4K$, kaj por la plej dense-kondensitaj (koronen-tipo)

$$C = 1+2K+3\sqrt{1+4/3(K-1)} / 12/.$$

El tio sekvas, ke la interrilo K/C estas indico de cikleco.

Dryden trovis (13), ke valoro por la cikleca indico ĉe ringoj troviĝas en linia dependo de H/C kaj povas esti esprimata per la ekvacio:

$$2 K/C = 1,09 - 0,83 H/C$$

Uzante ĉi tiun interrilon, Karr trovis kelkajn matematikajn ekvaciojn por serio da kondensitaj multciklaj aromatikaj kombinaĵoj. Ĉiu simila serio ricevis certan kvanton da valoroj K/C kaj H/C dependaj de K, kio respondis diversan lokiĝon de ringoj en la kombinaĵoj.

Por komplikaj organikaj objektoj enhavantaj aromatikajn, aliciklajn kaj alifatajn strukturojn tre valora estas tiel nomata indico de aromatikeco-grado F_a , egalanta al la rilato de karbono aromatika (C_a) al la ĝenerala, t.e. C_a/C .

Inter la indico de aromatikeco-grado F_a kaj atoma interrilito H/C ekzistas linia ligo, esprimiĝanta per la ekvacio:

$$F_a = 0,91 - 0,17H/C + K/C .$$

Ĉe la foresto en la strukturo de oblaĵ ligoj efektiviĝas la sekva ekvacio

$$F_a = 2 - H/C - \frac{2(K-1)}{C} ,$$

kiu estas konata sub la titolo de Van Krevelen-ekvacio (15). Graveco de ĉi-struktura faktoro por studi la karbo-, gudro-, bitumostrukturojn kaj strukturojn de similaj objektoj estas tre granda. Ekzemple, sciante aromatikeco-gradon F_a kaj kvanton de karbonatomoj-je-unu molekulo oni povas difini K_a - kvanton de kondesitaj ringoj je unu molo (16):

$$K_a = -\frac{1}{4}(F_a \cdot C - 2)$$

Millson kaj Montgomery (17) esploris la dependecon por F_a de H/C kaj kreis diagramojn.

+ +
+

Estis trovite, ke $2(K-1)/C$ estas kiel indico por la kondesitaj, kaj $2K/C$ respondas al kvanto de la ciklaj karbonatomoj, kiuj estas senpere ligitaj al tri aliaj karbonatomoj, t.e. $2K/C$ estas kriterio por kondesiteco de ringoj. La Interrilito K/C prenas valorojn de 0 ĝis 1. Por la sistemoj, ne havanta ringo-strukturojn, kriterio de kondesiteco egalas nulon. La indico de aromatikeco-grado F_a ŝanĝiĝas de 0 ĝis 1 kaj prezentas per si gradon de aromatikaj karbonaj atomoj.

Uzante eksperimentajn donitaĵojn, akiritajn de modelaj ŝtofoj kaj gudro-distilatoj (nome alkil-naftalenoj, alkilantracenoj, alkilfenantreno, difenantril- kaj trinaftil-benzenoj) Van Krevelen eluzis la Traube-ekvacion (vidu en (15)), taŭgantan por molaraj fluidaj volumenoj ankaŭ al solidaj ŝtofoj, kiuj similas je tromalvarmigita fluidaĵoj - artefaritaj kaŭĉukoj, solidaj gudroj. Tiamaniere estis rezultita la jena ekvacio por molaraj volumeno M/d de solidaj ŝtofoj:

$M/d = (9,9C + 3,1H + 3,75O + 1,5N + 14S) - (9,1 - 3,65H/C)K + \phi_M$
 kie ϕ_M - estas molara libera spaco.

Ĉar temas pri la kombinaĵoj kun granda molekula maso, do ϕ_M estas ege malgranda valoro kompare al la alia parto de la dekstra ekvaci-parto.

Estis trovite, ke la molara volumeno rilatita al gram-atomo de la karbono estas linia funkcio de H/C. Sekve oni povas grafike kalkuli la gradojn de aromatikeco kaj kondenseco ĉe ringoj, ĉar ĉiuj ĉi parametroj estas ligitaj per la komuna interrilato:

$$2 - \left(\frac{H}{C}\right) = F_a - 2\left(\frac{2K - 1}{C}\right).$$

Ĉi tiu varianto por kalkuli karakterajn faktorojn ĉe esplorataj objektoj ricevis la nomon de grafodensiometria metodo (18).

Tamen statistikaj kalkuloj laŭ donitaĵoj de elementa analizo pro komplikeco de la konsisto ĉe studata objekto, pro heterogeneco kaj molekularaj specifikaj, enhavas certan gradon de konvenciecoj kaj probabloj.

Lige kun tio estas pli laŭcele kombini statistikajn kalkulojn kun la donitaĵoj ricevataj per fizikaj, fiziko-kemiaj kaj kemiaj metodoj (29).

+ +

En la strukturo-grupa analizo la plej grava karaktera faktoro estas la indico de aromatikeco-grado. Ĉe la ĝusta elkalkulo de ĉi tiu indico oni povas ricevi sufiĉe ĝustan informon pri la kvanto de aromatikaj ringoj, kaj, sekve, alkalkuli ĉiujn aliajn karakterajn grupojn. Tial estas proponita vico da metodoj por difini la aromatikeco-gradon per la metodoj de la infraruĝa (IRS) kaj nukleo-magneta spektroskopio (19, 23, 26, 27, 30).

La saman vojon prenis Angelova kaj Kovaĉjova (24), kalkulin-taj laŭ la Oelert metodo: 1) enhavon de hidrogeno en aromatikaj CH-grupoj el la absorbo-spektroj en la regiono $650-910 \text{ cm}^{-1}$, 2) enhavon de metil-grupa hidrogeno laŭ la absorba bendo 1380 cm^{-1} .

Laŭ la distribuo de hidrogeno, el donitaĵoj de la nukleo-magneta resonanco kaj IRS estis difinata la indico por la aromatikeco-grado, poste - kalkulata la entuta nombro da ringoj:

$$K = \frac{C(2 - F_a - H/C)}{2}$$

kie C - estas kvanto de karbon-atomoj en mezigita molekulo.

Ĉi tiu metodo estis uzata ankaŭ por esplori solidajn gudrojn. Ekzemple, Friedel kaj kunaŭtoroj (26,27) uzante la metodon de la masspektroskopio, trovis interrilaton por la aromatikio-alkilsubstituitoj, kio povas servi kiel indico por kvalito de la solida gudro el koaksa peĉo.

Por kompreni multsignifon de la metodo difini la aromatikiteco-gradon kaj ringo-kvanton ekzistas interesa laboro, farita de King kaj Robertson (16), kiuj esploris ŝtonkarban solidan gudron kun la moliĝa temperaturo 92°C (solid-gudro A) kaj naftajn solidajn gudrojn B kaj C kun la temperaturoj de moliĝo 92° kaj 95°C respektive. La gudro B havis pli malbonajn ligantajn ecojn kvankam laŭ indicoj malmulte diferenciiĝis de la gudro A. La gudro C, male, indicoj sufiĉe diferenciiĝis de la ŝtonkarba, sed estis egalkvalita kiel la liganto. La strukturo-grupa analizo kun uzo de IRS montris, ke la alta kvalito de la gudro C estas rezulto de la alta enhavo de aromatikaj kondensitaj kombinaĵoj.

Diferenca metodo de la grafostatistika kalkulo estis proponita de Semjonov (31,32). Esenco de la metodo estas en tio, ke la grado de nesatureco ĉe studata organikaĵo, (t.e. sumo de kvanta enhavo de oblaĵ ligoj kaj ringoj je mezigita molekula maso) estas difinata kiel diferenco inter la nombro de karbon-karbonaj ligoj en la organikaĵo $X_{p\phi}$ kaj nombro de ligoj X_0 en la kombinaĵo kun la sama suma formulo, sed de necikla strukturo:

$$X_{p\phi} - X_0 = \frac{(\%C/3 - H) M.p.}{200} - \frac{\%C \cdot M.p.}{1200} - 1$$

kie M.p. estas molekula pezo.

Aarno kaj Lippmaa (33) proponis modifitan varianton por la formulo de Semjonov kun la celo uzi ĝin por ŝtofoj, enhavantaj heteroatomojn; ili proponis ankaŭ la indicon de trosatureco - X_{pp}/X_0 .

+ + +

Konklude, havante donitaĵojn pri la elementa konsisto, funkci-karakterizaĵoj de heteroatomoj kaj meza molekula maso aŭ molar volumeno kun helpo de la konstitucia analizo oni povas por po-

lidispersaj sistemoj ricevi informon pri la karbona skeleto kaj strukturo de karba ŝtofo. Tio ĉi havas esencan gravecon por la perfektigo de la ekzistantaj teknologioj kaj kreo de novaj metodoj por refabriki karbon kaj terkarbajn produktojn.

LITERATURO

1. Филиппов Г.Г., Ерлыкина М.Е., "Успехи химии", т. XII, в. 4, 1973.
2. Степанов Н.Ф., Ерлыкина М.Е., Филиппов Г.Г., Методы линейной алгебры в физической химии. изд. МГУ, 1976.
3. Ван Нест К., Ван Вестен Х., Состав масляных фракций нефти и их анализ. изд. ИЛ, 1954.
4. Родионова К.Ф., Силина Н.И., Ильинская В.В., Псаломщикова К.И., Недельштейн И.В., Руководство по анализу битумов и рассеянных горных пород. изд. "Недра", Л., 1966.
5. Hazelwood R.H., "Anal. Chem.", 26, N^o6, 1073, (1954).
6. Гилязетдинов Л.П., "Химия и технология топлив и масел", №9, 1959.
7. Мусаев И.А., Гальперин Г.Д., Изв. АН СССР, о.т.н., №7, 1949.
8. Deanesly R.M., Carleton L.T., "Ind. and Eng. Chem. Anal. ed." 14.
9. Van Krevelen D.W., "Fuel", 29, N^o12, (1950). (1942).
10. Dell M.B., "Fuel", 38, N^o2, (1959).
11. Van Krevelen D.W., "Brenstoff Chemie", 33, N^o15/16, (1952).
12. Dryden J.G.C., Greffith M., "Fuel", 32, N^o2, (1953).
13. Dryden J.G.C., "Fuel", 32, N^o1, (1953).
14. Karr C. Jr., "Fuel", 39, N^o2, (1960).
15. Van Krevelen D.W., Schuver J., "Coal science", (Aspect of Coal constitution) Elsevier publishing company Amsterdam London, New York Princeton, 1957.
16. King L.J., Robertson W.D., "Fuel", 47, N^o3, (1968).
17. Millson M.F., Montgomery J., "Fuel", 44, (1965).
18. Von Jandro V., Renter E. de Ishamlerfl, "Erdöl' und Kohle", N^o9,
19. Oelert H.H., "Erdöl und Kohle", Jg. 18, N^o11, (1965). (1968)
20. Durie R.A., Ihechuk J., Sternheles J. "Fuel" 45, N^o2, (1966)
21. Oelert H.H., "Algewandte Chemie", Jg. 75, N^o14, (1963).

22. Oelert H.H., "Fuel", 49, №2, (1970).
23. Brichtenx J., Fassote W., Newray M., Ganssers A., "Ann. Mines Belg", №12, (1968).
24. Ангелова Г., Ковачева В., Химия тврдогo топлива, №4, 1972.
25. Schultz J.L., Friedel R.A., Sharkey A.G. Jr., "Fuel", 44, №1, (1965).
26. Friedel R.A., Retcovsky H.H., "Chem. and Ind.", №11, (1966).
27. Shultz J.L., Friedel R.A., Sharkey A.J. Jr., "Fuel", 49, №2, (1970).
28. Oelert H.H., "Z. Analyst. Chem.", 231, (1967).
29. Туренко Ф.П., СССР, Диссертация, Иркутский государственный университет, 1971.
30. Кекин Н.А. "Сборник научн. тр. Украинского углехим. ин-та", в. I6 /38/, 1964, в. /3/, 1968.
31. Семенов С.С., Известия АН СССР, №3, 1954.
32. Семенов С.С., "Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки", Гостехиздат, Ленинград, в. 5, 1956.
33. Аарна А.Я., Липпмаа Э.Г., сборник статей по химии и технологии горючих сланцев, Эстонское гос. изд., Таллин, в. II, 1955.