

8. Вольф Л. Н., Хайтин Б. Ш. Производство поликапроамида. – М.: Химия, 1977.
9. Справочник химика. / Никольский Б. П. Т.2. – М.: Химия, 1964.
10. Киселев А. В., Древинг В. П. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. – М.: Изд-во Моск. унта, 1973.
11. Дубинин М. М. Микропористые структуры углеродных сорбентов. В кн.: Адсорбция в микропорах. – М.: Наука, 1983.
12. Определение оптической плотности при длине волны 290 нм. ГОСТ 26743.3-91.
13. Метод определения перманганатного индекса. ГОСТ 26743.7-86.
14. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. –Л.: Химия, 1984.

УДК 661. 715

Е. И. Грушова, доцент;
А. В. Кучук, ассистент

АКТИВАЦИЯ ЭКСТРАКЦИИ АРЕНОВ ИЗ КАТАЛИЗАТОВ РИФОРМИНГА

Densities, viscosity, dissolving capacity and selectivity ethylene glycol (or diethylene, triethylene, tetraethylene glycol) + n-butanol (or sec.-butanol) binary liquid mixtures have been investigated in wide range of concentrations. The alcohols' part in formation of properties of glycol – aromatic hydrocarbons – nonaromatic hydrocarbons extractive systems has been studied.

Чем выше уровень жизни, тем выше потребление нефтехимических продуктов. Однако в связи с этим растет потребность предприятий основного органического и нефтехимического синтеза в сырье, и в частности ароматических углеводородах – бензоле, о-ксилоле, п-ксилоле, и весьма актуальными являются исследования, направленные на повышение производительности основных процессов получения ароматических углеводородов – каталитического риформинга и жидкостной экстракции при малых капитальных затратах.

Объект исследования данной работы – процесс экстракции моноциклических ароматических углеводородов из катализаторов риформинга.

В настоящее время технико-экономические показатели промышленной технологии извлечения аренов из их смесей с неаромати-

ческими углеводородами с помощью селективных растворителей не отвечают современным требованиям. Это, например, высокие затраты на перекачку растворителя, низкие селективность процесса и выход целевого продукта. Поскольку основной “движущей силой” экстракции является селективный растворитель, то улучшение его избирательных и растворяющих свойств – это реальное направление решения вышеперечисленных проблем.

Анализ многочисленных работ [1-4], выполненных как в Белорусском государственном технологическом университете, так и другими исследователями, показал следующее. При выделении ароматических углеводородов из их смесей с неароматическими углеводородами хорошими избирательными свойствами обладают высокоассоциированные растворители (сульфолан, гликоли, диметилсульфоксид), относительная хроматографическая полярность которых по Роршнайдеру составляет 85-100 %. Однако максимальную емкость по отношению к ароматическим углеводородам проявляют разделяющие агенты, относительная хроматографическая полярность которых лежит в интервале 45-85 % (N-метилкапролактам, диметилформамид, тетрагидрофурфуриловый спирт), что объясняется близостью интенсивности взаимодействий в системах растворитель – растворитель и растворитель – ароматический углеводород [2]. Исходя из этого, предлагалось при выборе разделяющего агента использовать смеси растворителей, где один компонент проявляет высокую емкость, а другой – высокую избирательность в процессе экстракции.

Такой подход при изыскании эффективных экстрагентов в течение длительного времени считался вполне перспективным [1-4], но до сих пор он не нашел реализации в промышленности по ряду причин и, например, из-за того, что изменение экстракционных свойств при смешении двух растворителей практически осуществлялось по правилу аддитивности. Это приводило к тому, что какое-нибудь свойство экстрагента ухудшалось.

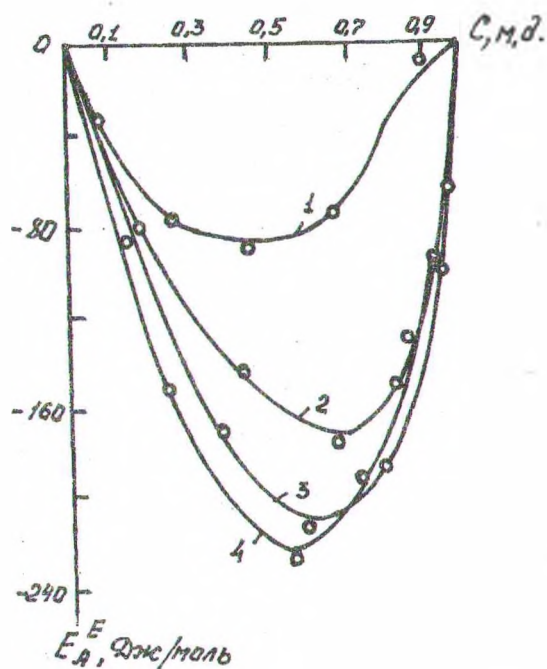
Анализ термодинамических данных о растворимости углеводородов в бинарных растворителях, физико-химических и экстракционных свойств растворителей [1-4] позволил впервые по-иному взглянуть на процесс интенсификации экстракции. Согласно [2], избирательные свойства экстрагента зависят от его молекулярного силового поля. Чем более полярен растворитель, тем больше под влиянием поля, создаваемого его дипольным моментом, будет поляризоваться молекула экстрагируемого вещества. По-видимому, наиболее эффективно этот процесс будет осуществляться в том случае, когда бинарный

экстрагент – смесь двух высокополярных растворителей. Однако, как известно [1-4], ни один из высокополярных растворителей не проявляет высокую емкость по отношению к ароматическим углеводородам. Обусловлено это, в первую очередь, стерическим фактором, так как в результате взаимодействия функциональных групп соседних молекул высокополярного растворителя образуется “псевдокристаллическая” структура жидкой фазы. Нарушить структуру можно повышением температуры, введением в систему менее полярного и, соответственно, менее ассоциированного компонента, интенсивным перемешиванием, что широко используется на практике. Но, на наш взгляд, есть еще один метод, который можно позаимствовать из технологии получения высокомолекулярных соединений. В соответствии с закономерностями образования макромолекул методом поликонденсации [5] для регулирования процесса, строения синтезируемых полимеров в реакционную массу вводят монофункциональные добавки, с этой же целью можно использовать добавки с различной функциональностью.

В связи с этим представляло интерес исследование основных физико-химических и экстракционных свойств систем на основе промышленных экстрагентов гликолей (этиленгликоля, ди-, три- и тетраэтиленгликоля), содержащих в качестве второго компонента *n*-бутанол и втор.-бутанол.

Подготовку реагентов к исследованию осуществляли по известным методикам [6]. Растворы бинарных экстрагентов готовили весовым методом. Исследовали их плотность и кинематическую вязкость при 20, 40 и 60°C в полном диапазоне концентраций [7]. По экспериментальным данным были рассчитаны динамическая вязкость η , энергии активации вязкого течения E_A и их избыточные значения E_A^E (рис. 1).

Как видно из рис. 1, для всех систем E_A^E имеют отрицательное значение, что, как известно [8], свидетельствует об уменьшении внутренней энергии вязкого течения.



1 – ЭГ+н-бутанол; 2 – ДЭГ+н-бутанол;
 3 – ТЭГ+н-бутанол; 4 – Тетра ЭГ+н-бутанол
 (определена при 40°C)

Рис. 1. Зависимость величины E_A^E от содержания н-бутанола в бинарном растворителе: 1- система этиленгликоль + н-бутанол; 2- система диэтиленгликоль + н-бутанол; 3- система триэтиленгликоль + н-бутанол; 4- система тетраэтиленгликоль + н-бутанол

Наличие в молекулах гликолей гидроксильных и простых эфирных групп, а в одноатомных спиртах гидроксильных групп, обуславливает возможность образования межмолекулярных водородных связей как в исходных жидких средах, так и в бинарных растворах и приводит, соответственно, к формированию “псевдокристаллических” структур. Однако при смешении цепочечных ассоциатов из молекул н-бутанола (втор.-бутанола) с объемными ассоциатами из молекул гликолей нарушается пространственная структура последних. При этом данный эффект растет в ряду этиленгликоль - диэтиленгликоль - триэтиленгликоль - тетраэтиленгликоль, когда концентрация спирта в растворителе составляет 20-80%. А вот для растворителей, содержащих не более 10% спирта, значения E_A^E практически совпадают. Исключение составляет система этиленгликоль - спирт, что, по-видимому, связано с отсутствием в данном гликоле простой эфирной группы, т.е. несоответствием структурных элементов молекулы эти-

ленгликоля структурным элементам молекул других гликолей. В результате перестройки структуры жидкой среды создаются наиболее благоприятные условия для проявления слабых химических связей в большем объеме экстрагента с ароматическими углеводородами, и это, по-видимому, должно повлиять на растворяющие свойства экстрагента.

Аналогичные исследования были выполнены и для систем гликоль – втор.-бутанол.

Взаимосвязь эффектов среды с ее экстракционными свойствами была исследована на основе результатов серии одноступенчатых экстракций модельной системы 30% мас . толуола и 70% мас . гептана и промышленного сырья – катализата риформинга, содержащего 41,3% мас . ароматических углеводородов, бинарными растворителями состава гликоль - спирт.

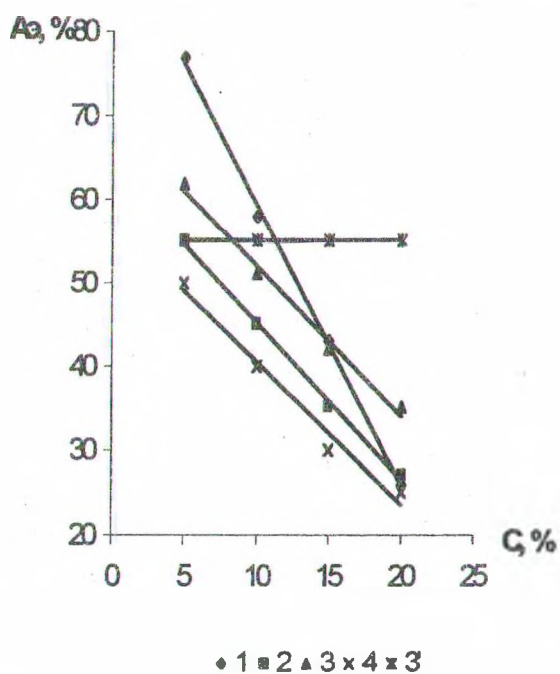


Рис. 2. Зависимость между содержанием толуола в экстракте (Аэ) и втор.-бутанола в гликоле (С): 1- этиленгликоль + спирт; 2- диэтиленгликоль + спирт; 3- триэтиленгликоль + спирт; 3'- триэтиленгликоль (промышленный экстрагент); 4- тетраэтиленгликоль + спирт

Как видно из рис. 2,3, с увеличением содержания втор.-бутанола в бинарном растворителе наблюдается снижение содержания аромати-

ческого компонента в экстракте и снижение степени извлечения толуола. Однако при введении небольших количеств спирта наблюдается улучшение селективных и растворяющих свойств экстрагента по отношению к промышленной системе. Эти данные (таблица) подтверждают результаты одностадийной экстракции промышленного сырья.

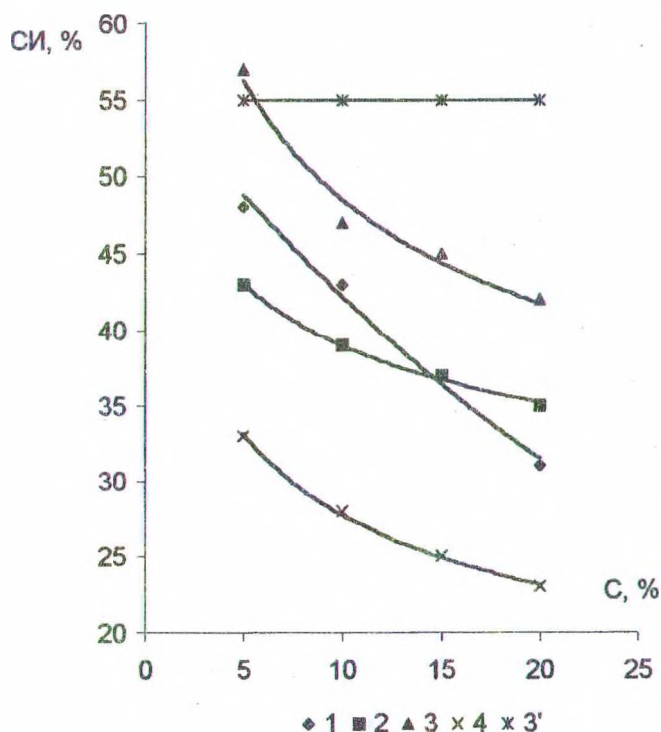


Рис. 3. Зависимость между степенью извлечения (СИ) толуола из углеводородной смеси и содержанием втор.-бутанола в гликоле (С): 1- этиленгликоль + спирт; 2- диэтиленгликоль + спирт; 3- триэтиленгликоль + спирт; 3' - триэтиленгликоль (промышленный экстрагент); 4- тетраэтиленгликоль + спирт

Согласно табличным данным, при смешении триэтиленгликоля с вторичным бутиловым спиртом улучшаются экстракционные свойства разделяющего агента — повышается содержание ароматических углеводородов в экстракте и степень их извлечения, т.е. наблюдается активация экстракции аренов. Данный эффект, очевидно, обусловлен, с одной стороны, высокой полярностью селективного растворителя, а с другой стороны, нарушением пространственной структуры гликолей при добавлении небольшого количества одноатомного спирта.

Показатели одностадийной экстракции промышленного сырья

Показатели	Экстрагент ^{*)}	
	Триэтиленгликоль	Триэтиленгликоль+5 % мас. втор.- бутанола
Температура экстракции, °С	40°С	40°С
Кратность растворитель:сырье	7:1	7:1
Выход, % мас.:		
экстракта	37,94	38,9
рафината	62,06	61,09
Содержание ароматических углеводородов % мас.:		
в экстракте	68	70
в рафинате	25,6	23,6
Степень извлечения ароматических углеводородов, % мас.	62	65,2
Коэффициент распределения	0,14	0,16
Коэффициент избирательности	6,18	7,55

*) - растворитель содержит 5% мас. воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Щербина Е. И. Межмолекулярные взаимодействия и закономерности селективного разделения углеводородных смесей бинарными растворителями. Автореф. докт. дис. – Мн., 1979.
2. Грушова Е. И. Газохроматографическое исследование растворимости углеводородов в бинарных полярных растворителях. Автореф. канд. дисс. – Мн., 1980.
3. Щербина А. Э. Селективность разделения углеводородов бинарными растворителями. Автореф. докт. дис. – Л., 1978.
4. Разделение углеводородов с использованием селективных растворителей / Битрих Г.-Й., Гайле А. А., Лемпе Д. и др. – Л.: Химия, 1987.
5. Соколов К. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. – М.: Химия, 1979.
6. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. – М.: ИЛ, 1958.

7. Кучук А.В., Грушова Е.И. Физико-химическое исследование бинарных жидких систем гликоль – этанол // Весці НАНБ. Сер. хім. навук. 1999. №3. С.42-45.
8. Corradini F., Franchini G.C., Marchetti A., Tagliazucchi M., Tassi L. // Bull. Chem. Soc. Ipn. 1995. V. 68. P. 1867.

УДК 66.081:546.881

Н. А. Коваленко, ст. преп.,
канд. хим. наук;
Е. В. Радион, канд. хим. наук;
А. А. Шункевич, вед. науч.
сотр. ИФОХ НАН РБ;
Ю. Г. Егiazаров, зав. лабора-
торией ИФОХ НАН РБ

СОРБЦИЯ ВАНАДИЛ-ИОНОВ ВОЛОКНИСТЫМ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ ФИБАН К-1

V-containing resins have been prepared by ion exchange introducing of VO^{2+} -ions into fibrous sulfocationic exchange resins. It has been established that the metal content in polymeric matrix is the function of concentration and pH value of $VOSO_4$ solution, as well as exchange resin functional groups concentration. The supported V proved to be catalytically active for cyclohexene epoxidation by tert-butylhydroperoxide.

Известно [1], что комплексные соединения ванадия(IV) являются активными катализаторами гидропероксидного эпоксирирования различных органических соединений – алкенов, сульфидов, сульфоксидов, аллиловых спиртов, аминов. Особое внимание в качестве катализаторов эпоксирирования привлекают комплексы ванадия, закрепленные на ионитах [2]. Основное преимущество ионитных катализаторов заключается в их способности катализировать реакции по гомогенному механизму при сохранении технологических преимуществ традиционных гетерогенных катализаторов.

Изучению условий синтеза и каталитических свойств комплексов ванадия, закрепленных на ионитах гранульного типа, посвящены работы [2-5].

Высокую активность в эпоксирировании аллиловых спиртов проявили ванадиевые комплексы, связанные с полимерной матрицей через иминдиуксусные и диэтилентриаминовые группы [3]. Синтези-