

УДК 541.12.038.2:66.06.061.3/5

Е.И. Щербина (канд.техн.наук),
А.Э. Тененбаум (канд.хим.наук), Н.Р. Герфанова

К ВОПРОСУ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ БИНАРНЫХ
ЭКСТРАГЕНТОВ N-МЕТИЛКАПРОЛАКТАМ - ГЛИКОЛИ
ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИЗШИХ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Литературные данные об экстракционных свойствах N-МКЛ крайне ограничены. В связи с этим нами была изучена растворимость углеводородов состава C_6-C_{10} при $20^\circ C$ в N-МКЛ безводном и содержащем 10% об. воды. Своеобразие N-МКЛ как растворителя заключается в чрезвычайно высокой емкости по отношению к углеводородам всех классов, содержащих до 10 атомов углерода в молекуле. Как показали экспериментальные данные, растворимость ароматических (C_6-C_8) и алкановых (C_9-C_{10}) углеводородов в N-МКЛ при $20^\circ C$ неограниченная. В связи с этим N-МКЛ не может быть использован в чистом виде как экстрагент. Однако его повышенная растворяющая способность может уменьшаться за счет введения полярных добавок, способных к донорно-акцепторному взаимодействию с молекулами N-МКЛ. К числу таких добавок относятся гликоли (этилен- и диэтиленгликоль), обладающие как протонодонорными, так и электроакцепторными свойствами. Идея использования указанных биэкстрагентов реализована в патенте [1], предлагающем способ разделения высших ароматических углеводородов.

Однако физико-химические и экстракционные свойства бинарных систем N-МКЛ-гликоль, по-видимому, систематически не изучались. В связи с этим нами была исследована зависимость основных физико-химических свойств от температуры и состава бинарного растворителя (табл. 1). Табличные данные показывают, что смешение растворителей мало влияет на свойства, подчиняющиеся правилу аддитивности ($n_d^t; \rho_4^t$). В то же время значения поверхностного натяжения, и особенно вязкости, существенно снижаются с ростом концентрации N-МКЛ, что в конечном итоге должно привести к улучшению массообмена в экстракционных аппаратах.

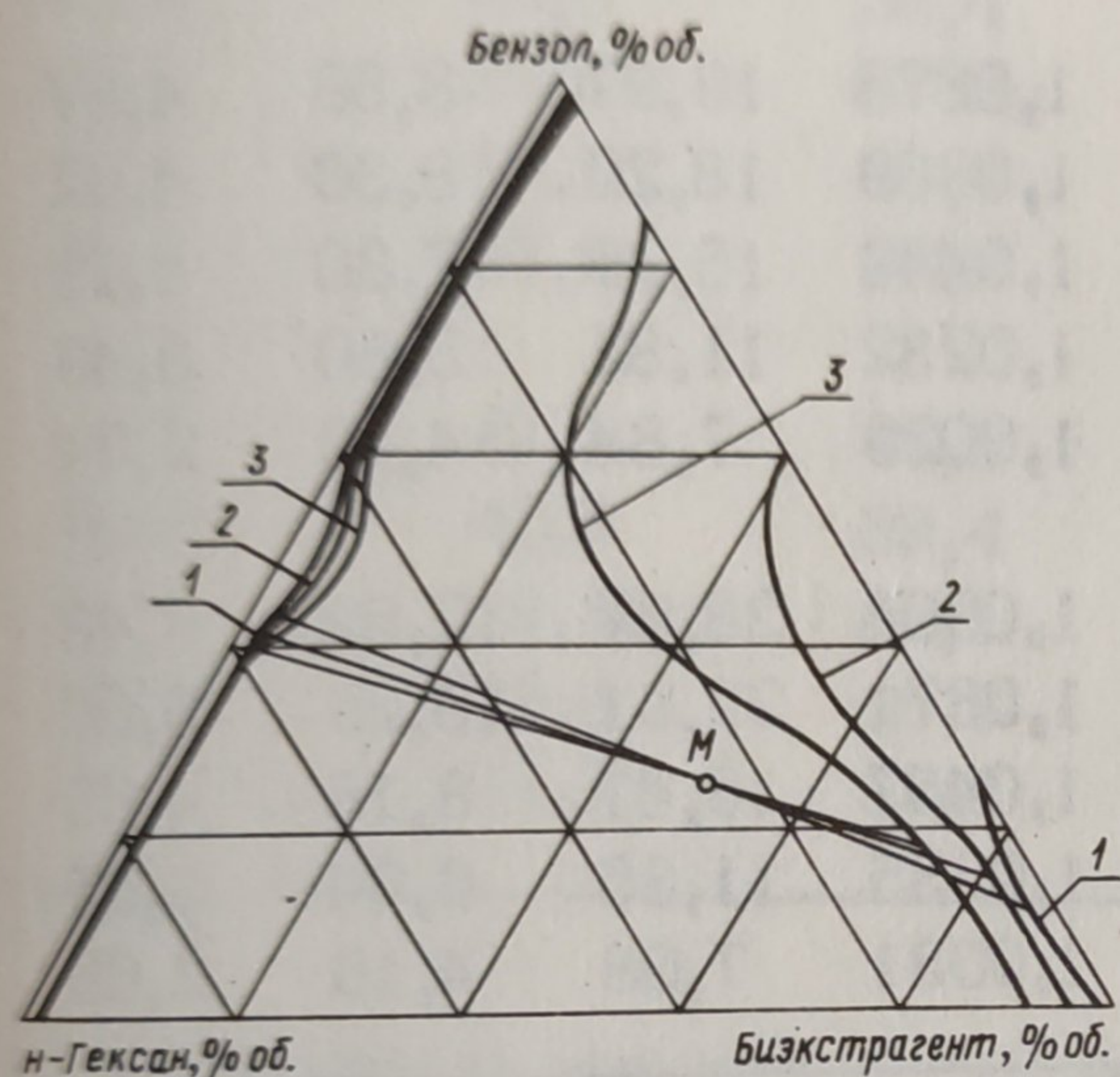


Рис. 1. Фазовое равновесие в тройных системах бензол—н-гексан—биекстрагент (ЭГ + N-МКЛ) при 20°C:
1, 2, 3 — содержание N-МКЛ в составе биекстрагента (30, 50, 70% соответственно).

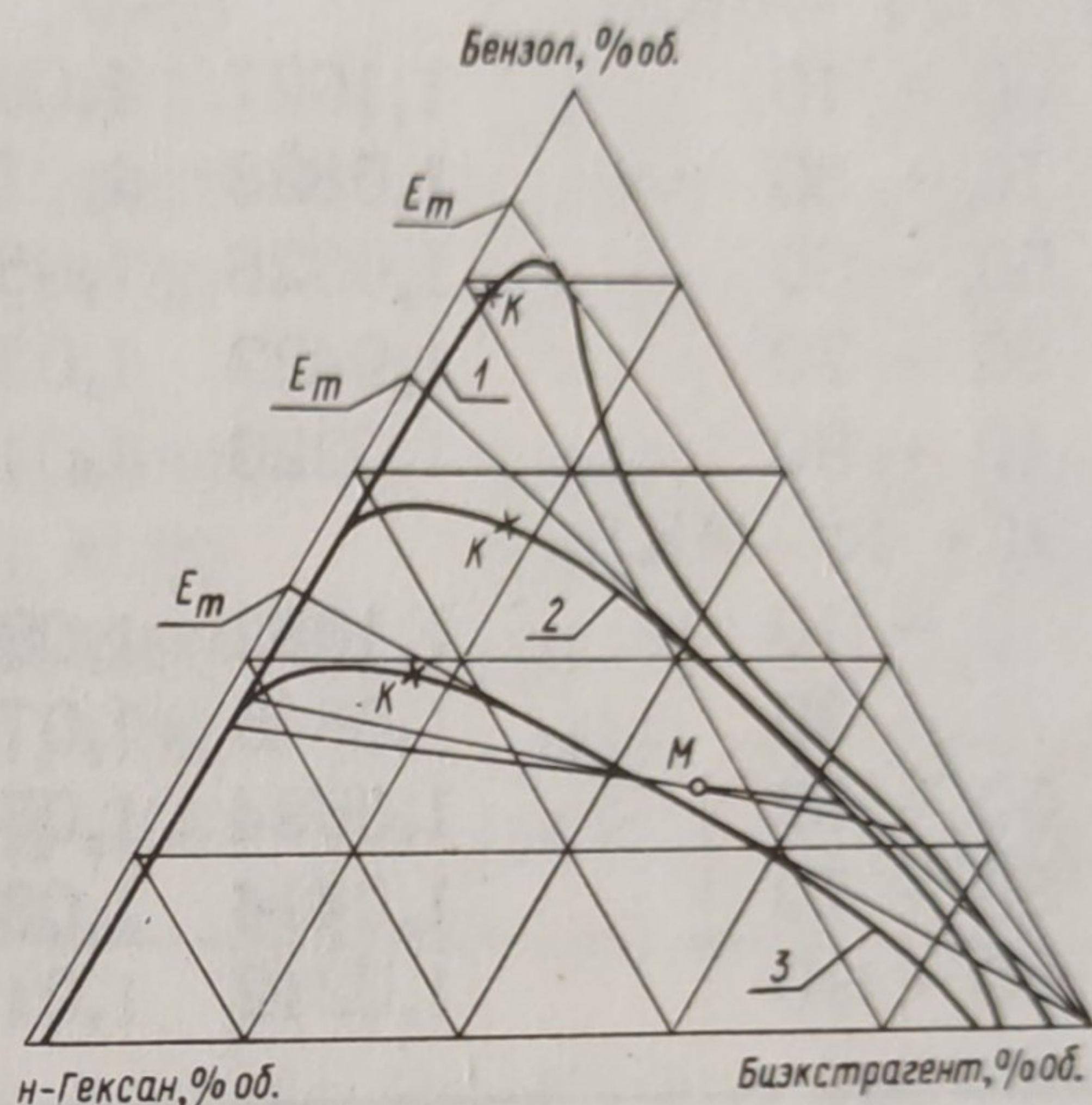


Рис. 2. Фазовое равновесие в тройных системах бензол—н-гексан—биекстрагент (ДЭГ + N-МКЛ) при 20°C:
1, 2, 3 — содержание N-МКЛ в составе биекстрагента (30, 50, 70% соответственно).

Построение изотерм растворимости в треугольных координатах Гиббса проводили по Л.Альдерсу [2]. Для каждой бинарды было определено положение нескольких линий сопряжения, рассчитаны составы экстрактной и рафинатной фаз и значения коэффициентов распределения бензола и н-гексана. Экспериментальные данные по фазовому равновесию представлены на рис. 1, 2 и в табл. 2.

Добавка N-МКЛ к гликолям приводит к существенному изменению формы и характера диаграмм фазового равновесия. С ростом концентрации N-МКЛ уменьшается площадь гетерогенной области и возрастает растворимость бензола в биекстрагентах. В большей степени эти изменения характерны

Табл. 1. Физико-химические свойства растворителей

| Состав растворителей, % об. | Плотность, г/см ³ | | | Вязкость, спз | | |
|--------------------------------|------------------------------|--------|--------|---------------|-------|------|
| | | | | Температура, | | |
| | 20 | 40 | 60 | 20 | 40 | 60 |
| ЭГ (100%) | 1,1132 | 1,1040 | 1,0991 | 20,28 | 9,13 | 5,04 |
| ДЭГ " | 1,1162 | 1,1075 | 1,1024 | 32,75 | 13,69 | 7,23 |
| N-МКЛ (100%) | 1,0120 | 1,0009 | 1,9925 | 5,34 | 3,22 | 2,24 |
| ЭГ + N -МКЛ | | | | | | |
| 90 + 10 | 1,1027 | 1,0935 | 1,0878 | 19,97 | 8,89 | 4,87 |
| 70 + 30 | 1,0828 | 1,0728 | 1,0669 | 18,22 | 8,30 | 4,62 |
| 50 + 50 | 1,0625 | 1,0518 | 1,0449 | 15,29 | 7,30 | 4,13 |
| 30 + 70 | 1,0422 | 1,0317 | 1,0232 | 11,82 | 5,80 | 3,49 |
| 10 + 90 | 1,0226 | 1,0115 | 1,0029 | 7,84 | 4,10 | 2,74 |
| ДЭГ + N -МКЛ | | | | | | |
| 90 + 10 | 1,1052 | 1,0961 | 1,0904 | 28,97 | 12,52 | 6,48 |
| 70 + 30 | 1,0845 | 1,0744 | 1,0671 | 22,91 | 10,29 | 5,50 |
| 50 + 50 | 1,0634 | 1,0519 | 1,0457 | 16,41 | 8,18 | 4,65 |
| 30 + 70 | 1,0414 | 1,0325 | 1,0235 | 11,35 | 6,04 | 3,65 |
| 10 + 90 | 1,0212 | 1,0117 | 1,0031 | 7,08 | 4,16 | 2,66 |

для системы ДЭГ + N -МКЛ: сильное гомогенизирующее действие N -МКЛ приводит к превращению разомкнутых бинодалей в кривые замкнутого типа.

Для сырьевой точки (М) состава: 25% бензола; 25% н-гексана и 50% биэкстрагента были рассчитаны основные параметры, характеризующие зависимость селективных и растворяющих свойств биэкстрагентов от их состава (см.табл.2). Видно, что увеличение содержания N -МКЛ соответствует возрастанию емкости растворителей и коэффициентов распределения бензола. Эти данные позволяют ориентировочно оценить необходимые

| Поверхностное натяжение, дин/см | | | Показатель преломления, n_d^t | | |
|------------------------------------|-------|------|------------------------------------|--------|--------|
| °C | | | | | |
| 20 | 40 | 60 | 20 | 40 | 60 |
| 48,6 | 46,3 | 45,1 | 1,4328 | 1,4265 | 1,4203 |
| 44,9 | 43,4 | 42,7 | 1,4475 | 1,4428 | 1,4353 |
| 39,9 | 37,5 | 35,4 | 1,4925 | 1,4741 | 1,4660 |
| 45,9 | 43,7 | 42,3 | 1,4373 | 1,4314 | 1,4245 |
| 43,4 | 40,9 | 39,4 | 1,4480 | 1,4410 | 1,4335 |
| 42,1 | 39,6 | 37,8 | 1,4578 | 1,4508 | 1,4422 |
| 41,1 | 38,5 | 36,4 | 1,4687 | 1,4606 | 1,4535 |
| 40,2 | 37,8 | 35,8 | 1,4782 | 1,4690 | 1,4616 |
| 44,1 | 42,2 | 41,3 | 1,4508 | 1,4447 | 1,4380 |
| 42,6 | 40,6 | 39,4 | 1,4589 | 1,4514 | 1,4442 |
| 41,5 | 39,35 | 38,1 | 1,4660 | 1,4578 | 1,4488 |
| 40,7 | 38,3 | 36,8 | 1,4732 | 1,4639 | 1,4560 |
| 40,1 | 37,7 | 35,8 | 1,4789 | 1,4705 | 1,4624 |

кратности растворителя к сырью; последние рассчитывались как величины, обратные коэффициенту распределения бензола [2].

Увеличение растворяющей способности растворителей сопровождается снижением избирательности разделения (см. табл. 2), что связано с повышенной растворимостью н-гексана в бинарных экстрагентах, обогащенных N-МКЛ. В связи с этим увеличение концентрации N-МКЛ в бинарной смеси, выше 50%, очевидно, является нецелесообразным.

Регенерацию биэкстрагентов из экстрактного раствора осуществляли обычным методом — перегонкой с водяным паром с последующей периодической очисткой растворителя в условиях вакуума. Степень очистки регенерированных смесей контролировалась по данным хроматографического анализа. Регенерированные биэкстрагенты практически не содержали ароматических углеводородов, т.е. были пригодны для многократного использования в процессе экстракции.

Табл. 2. Характеристика структурных элементов фазовых диаграмм

| Структурные элементы | Содержание N-МКЛ, % об. | | | | | |
|--|-------------------------|-------|-------|----------------|------|------|
| | ЭГ + N-МКЛ | | | ДЭГ + N-МКЛ | | |
| | 30 | 50 | 70 | 30 | 50 | 70* |
| Площадь гетерогенной области, % об. | 94,8 | 85,2 | 69,3 | 74,6 | 63,9 | 43,4 |
| Предельно достижимая чистота экстрактов, % об. | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 90,0 | 69,5 | 45,5 |
| Растворимость углеводов в растворителе, % об. | | | | | | |
| бензола | 26,8 | 64,3 | 81,3 | Неограниченная | | |
| н-гексана | 0,99 | 4,8 | 6,55 | 2,9 | 6,2 | 10,5 |
| Емкость растворителей по бензолу, % об. | 9,0 | 16,0 | 21,5 | 21,0 | 23,1 | - |
| Коэффициенты распределения (K) | | | | | | |
| бензола | 0,22 | 0,39 | 0,54 | 0,58 | 0,67 | - |
| н-гексана | 0,05 | 0,09 | 0,22 | 0,12 | 0,16 | - |
| Коэффициенты избирательности (β) | 6,8 | 6,3 | 2,9 | 4,8 | 3,5 | - |
| Объемная кратность растворителя к сырью | 4,5 | 2,6 | 1,9 | 1,7 | 1,5 | - |

* Для системы 70% N-МКЛ + 30% ДЭГ сырьевая точка состава: 25% бензола; 25% н-гексана; 50% биэкстрагента находится за пределами гетерогенной области.

В ы в о д ы

Анализ бинодальных кривых, построенных для тройных систем бензол - н-гексан - биэкстрагент, позволяет утверждать, что бинарные растворители на основе N-МКЛ с добавкой определенного количества гликолей (до 50%) обеспечивают высокий разделительный эффект. При этом система N-МКЛ + ДЭГ обладает значительно более высокой растворяющей способностью и несколько меньшей избирательностью разделения.

Л и т е р а т у р а

1. Пат. ГДР № 92237, 5.09.72. 2. Альдерс Л. Жидкостная экстракция. Пер. с англ. под ред. В.И. Левина. М., 1962, с. 54-66.