

Л. В. ТИЙКМА, Л. И. МЁЛЬДЕР, Х. Я. ТАМВЕЛИУС

## ИЗОТЕРМЫ ЭКСТРАКЦИИ 2,5-ДИАЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ ИЗ ВОДОМЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Для разработки способов разделения и очистки смесей сланцевых алкилрезорцинов с получением индивидуальных кристаллических соединений необходимо располагать информацией о статике их распределения между фазами органических растворителей и водоорганических смесей различной концентрации. Цель настоящей работы — определение кривых распределения трех 2,5-диалкилзамещенных резорцина — 2,5-диметил- (2,5-ДМР), 2-этил-5-метил- (2-Э5МР) и 2-метил-5-этилрезорцина (2-М5ЭР) — между бензолом и водометанольными растворами. Теоретические соображения показывают, что 2,5-диалкилзамещенные резорцины должны растворяться в водометанольных смесях намного лучше, чем в чистой воде, но при переходе от воды к смешанным растворителям селективность экстрагентов по отношению к отдельным соединениям почти не меняется.

### Экспериментальная часть

Использована смесь 2,5-диалкилрезорцинов следующего состава, %: 2,5-ДМР 92,5, 2-Э5МР 2,6, 2-М5ЭР 4,6, остальные алкилрезорцины 0,3. В опытах по установлению равновесного распределения отдельных соединений между фазами исходные образцы водометанольного раствора алкилрезорцинов (50—200 см<sup>3</sup>) перемешивали в термостатированных ( $\pm 0,5$  К) делительных воронках с определенным количеством чистого бензола до достижения полного равновесия (в течение 60 мин). Количество бензола было выбрано с таким расчетом, чтобы в органическую фазу перешло не менее 16 и не более 50 % исходных резорцинов. Такой результат достигался при объемных соотношениях бензола и водометанольной смеси в пределах от 0,67 : 1 до 4 : 1. При выборе концентрации резорцинов в исходных растворах исходили из критерия равномерного расположения экспериментальных точек на изотермах экстракции. Количество резорцинов в бензоле определяли весовым способом (отгонка бензола с последующей сушкой в вакууме), индивидуальный состав — газохроматографически, по методике, описанной в [1]. Равновесные водометанольные растворы (рафинаты) анализировали путем последовательной отгонки метанола, воды (в виде азеотропной смеси с бензолом) и бензола, сушки в вакууме и газохроматографического определения индивидуального состава.

Опыты проводили при температурах 20, 40 и 60 °С и объемных долях метанола в воде, равных 0,1, 0,2 и 0,3. Всего для каждой изотермы определяли 10—23 экспериментальных точки. При этом интервал варьирования концентрации ограничивался растворимостью исходной смеси алкилрезорцинов в водометанольном растворе (табл. 1).

**Концентрация распределяющихся резорцинов в равновесных водометанольных смесях, кг/1000 кг растворителя**

Соединение	Температура, °С	Объемная доля метанола	Число опытных точек	Концентрация	
				Средняя $C_w$	Интервал варьирования
2,5-ДМР	20	0,1	10	9,1	5,9—12,3
		0,2	12	13,9	6,7—19,4
		0,3	10	28,2	13,0—41,6
	40	0,1	11	13,8	8,7—20,4
		0,2	13	30,9	13,0—50,4
		0,3	14	50,0	8,8—89,8
	60	0,1	16	26,1	10,0—48,2
		0,2	23	42,9	2,9—106,8
		0,3	18	125,4	4,3—253,0
2-Э5МР	20	0,1	10	0,11	0,05—0,19
		0,2	12	0,16	0,02—0,30
		0,3	10	0,37	0,07—0,80
	40	0,1	11	0,16	0,06—0,31
		0,2	13	0,32	0,05—0,88
		0,3	14	0,57	0,01—1,7
	60	0,1	16	0,25	0,03—0,76
		0,2	22	0,44	0,02—1,9
		0,3	17	1,7	0,03—4,9
2-М5ЭР	20	0,1	10	0,23	0,08—0,44
		0,2	12	0,36	0,05—0,69
		0,3	10	0,79	0,12—1,7
	40	0,1	11	0,33	0,08—0,70
		0,2	13	0,72	0,10—1,8
		0,3	14	1,3	0,04—3,7
	60	0,1	16	0,57	0,07—1,8
		0,2	22	1,0	0,03—4,5
		0,3	18	3,8	0,03—11,4

Полученные данные показали, что изотермы экстракции существенно зависят как от концентрации метанола, так и от температуры экстракции. Как и следовало ожидать, с повышением температуры экстрагируемость резорцинов улучшается, а с увеличением объемной доли метанола в водометанольной смеси ( $\varphi$ ) — ухудшается. Большинство изотерм явно отличается от прямой линии, то есть коэффициент распределения зависит от концентрации распределяющегося соединения. Тем не менее, во всем интервале варьирования концентрации, доли метанола и температуры 2-Э5МР и 2-М5ЭР экстрагируются лучше, чем 2,5-ДМР.

**Функциональные формы изотерм экстракции**

По экспериментальным данным о равновесном распределении резорцинов рассчитали функциональные формы их изотерм экстракции в виде

$$\ln C_w = A + B \ln C_s, \quad (1)$$

где  $C_w$  и  $C_s$  — концентрация распределяющегося соединения соответственно в водометанольной смеси и бензоле,  $A$  и  $B$  — коэффициенты,

зависящие от температуры и доли метанола в водометанольной смеси.

В общем случае зависимость  $A$  и  $B$  от  $\varphi$  должна иметь нелинейный характер. Однако проведенный анализ применимости различных функциональных форм  $A$  и  $B$  показал, что в узкой области варьирования  $\varphi$  (от 0,1 до 0,3)  $A$  и  $B$  можно аппроксимировать линейными функциями от  $\varphi$ . Как правило, введение дополнительных параметров (например,  $\varphi(1 - \varphi)$ ) практически не улучшает корреляцию. Поэтому, учитывая соображения, изложенные в работах [1—3], функциональные формы для  $A$  и  $B$  задавали в виде

$$A = a_0 + a_1\varphi + a_2(T - 298,15)/T, \quad (2)$$

$$B = b_0 + b_1\varphi + b_2(T - 298,15)/T. \quad (3)$$

Нетрудно убедиться, что при постоянных  $\varphi$  и  $T$  уравнение (1) сводится к известному закону распределения Нернста—Шилова. При  $t = 25^\circ\text{C}$  и  $\varphi = 0$   $A$  и  $B$  обращаются соответственно в  $a_0$  и  $b_0$ .

Для всех соединений опытные точки лежат в широкой области варьирования концентрацией (обычно 1-2-го порядка). Поэтому относительные ошибки измерения  $C_w$  (то есть абсолютные ошибки  $\ln C_w$ ) с уменьшением  $C_w$  явно увеличиваются. Вследствие этого коэффициенты  $a_0, a_1, a_2, b_0, b_1$  и  $b_2$ , определенные путем минимизации остаточной дисперсии  $\ln C_w$ , не совпадают с величинами тех же коэффициентов, соответствующими минимуму остаточной дисперсии  $C_w$ . Исходя из этого, уравнение (1) преобразовывали в форму

$$C_w = A(C_w)/\ln C_w + B(C_w \ln C_s)/\ln C_w \quad (4)$$

или

$$C_w = (a_0 + a_1\varphi + a_2(T - 298,15)/T)C_w/\ln C_w + (b_0 + b_1\varphi + b_2(T - 298,15)/T)C_w \ln C_s/\ln C_w, \quad (5)$$

дающую возможность путем минимизации остаточной дисперсии  $C_w$  определить  $a_0, a_1, a_2, b_0, b_1$  и  $b_2$  как коэффициенты полипараметрического уравнения, содержащего фиктивные переменные  $C_w/\ln C_w$  и  $C_w \ln C_s/\ln C_w$ . Естественно, что такой чисто математический прием дает лишь возможность лучше «подгонять» изотермы в координатах  $C_w = f(C_s)$ , но никак не ограничивает применение уравнения изотермы в виде (1).

Таблица 2

Коэффициенты уравнений (2) и (3)  
(концентрация алкилрезорцинов в кг/1000 кг растворителя)

Коэффициент*	2,5-ДМР	2-Э5МР	2-М5ЭР
$a_0$	$1,45 \pm 0,01$	$-0,57 \pm 0,07$	$-0,46 \pm 0,05$
$a_1$	$-0,53 \pm 0,05$	$5,63 \pm 0,13$	$3,46 \pm 0,12$
$a_2$	$-8,64 \pm 0,08$	$-5,32 \pm 0,54$	$-5,53 \pm 0,41$
$b_0$	$1,01 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,17$	$0,86 \pm 0,10$
$b_1$	$0,98 \pm 0,02$	$1,61 \pm 0,49$	$1,17 \pm 0,28$
$b_2$	$0,047 \pm 0,034$	$-0,70 \pm 0,65$	$1,20 \pm 0,42$
$R(C_w)$	0,995	0,989	0,992
$R(\ln C_w)$	0,993	0,988	0,978
$s(C_w)$	4,8	0,12	0,23
$s(\ln C_w)$	0,11	0,19	0,28

\*  $R(C_w)$  — коэффициент множественной корреляции величин  $C_w$ ,  $R(\ln C_w)$  — то же для величин  $\ln C_w$ ,  $s(C_w)$  — стандартная ошибка величин  $C_w$ ,  $s(\ln C_w)$  — то же для  $\ln C_w$ .

Коэффициенты  $A$  и  $B$  для распределяющихся резорцинов\*

Соединение	$\varphi$	20 °С		30 °С		40 °С		50 °С		60 °С	
		$A$	$B$	$A$	$B$	$A$	$B$	$A$	$B$	$A$	$B$
2,5-ДМР	0,10	1,542	1,104	1,252	1,105	0,981	1,107	0,727	1,108	0,487	1,109
	0,15	1,516	1,153	1,226	1,154	0,955	1,156	0,700	1,157	0,461	1,158
	0,20	1,489	1,202	1,200	1,203	0,928	1,205	0,674	1,206	0,434	1,207
	0,25	1,463	1,251	1,173	1,252	0,902	1,254	0,647	1,255	0,408	1,257
	0,30	1,436	1,300	1,147	1,302	0,875	1,303	0,621	1,304	0,381	1,306
2-ЭМР	0,10	0,088	0,931	-0,091	0,908	-0,258	0,886	-0,415	0,865	-0,562	0,846
	0,15	0,369	1,012	0,191	0,988	0,237	0,966	-0,133	0,946	-0,281	0,926
	0,20	0,651	1,092	0,472	1,069	0,305	1,047	0,148	1,026	0,001	1,007
	0,25	0,932	1,173	0,754	1,149	0,586	1,127	0,430	1,107	0,282	1,087
	0,30	1,214	1,253	1,035	1,230	0,868	1,208	0,711	1,187	0,564	1,168
2-МЭР	0,10	-0,021	0,959	-0,206	0,999	-0,380	1,037	-0,543	1,072	-0,697	1,105
	0,15	0,152	1,01y8	-0,033	1,058	-0,207	1,095	-0,370	1,131	-0,523	1,164
	0,20	0,326	1,076	0,140	1,116	-0,034	1,154	-0,197	1,189	-0,350	1,222
	0,25	0,499	1,134	0,313	1,175	0,139	1,212	0,024	1,247	-0,177	1,281
	0,30	0,672	1,193	0,486	1,233	0,312	1,271	0,149	1,306	-0,004	1,339

\*  $A$  и  $B$  рассчитаны с использованием величин  $a_0, a_1, a_2, b_0, b_1$  и  $b_2$  до округления.

Сравнение результатов расчета, полученных путем минимизации остаточной дисперсии  $C_w$  (вариант I) и  $\ln C_w$  (вариант II), действительно показало, что предпочтение следует отдать варианту I. Это преимущество сохраняется и в том случае, если исключить точки с  $C_w$  меньше  $0,1\bar{C}_w$ , имеющие наибольшую ожидаемую относительную ошибку.

Коэффициенты  $a_0, a_1, a_2, b_0, b_1$  и  $b_2$ , рассчитанные по экспериментальным данным изложенным выше способом, приведены в табл. 2, а полученные по ним коэффициенты  $A$  и  $B$  — в табл. 3.

Анализ данных табл. 2 показывает, что влияние температуры экстракции на  $B$  установлено с низкой достоверностью ( $b_2$  мал и имеет высокую стандартную ошибку). Хотя в принципе член  $b_2(T - 298,15)/T$  в уравнении (3) можно исключить, он оставлен, поскольку целесообразно использовать для  $A$  и  $B$  одинаковую форму.

Данные таблиц 2 и 3 могут быть использованы для расчета процессов экстракции и экстракционного разделения 2,5-диалкилрезорцинов в условиях, не выходящих из интервала варьирования концентрации, доли метанола в водометанольной смеси и температуры экстракции в экспериментальной части настоящей работы. По коэффициентам  $A$  и  $B$ , приведенным в табл. 3, можно легко рассчитать коэффициенты распределения отдельных компонентов смеси  $K_i$  при заданной  $C_s$  или  $C_w$ :

$$\ln K_i = \ln(C_{is}/C_{iw}) = -A_i + (1 - B_i) \ln C_{is}, \quad (6)$$

$$\ln K_i = -(A_i/B_i) + (1 - B_i)/B_i \ln C_{iw}, \quad (7)$$

а также оценить селективность экстракции данного соединения  $i$  по отношению к компоненту  $j$  ( $\beta_{ij}$ ):

$$\ln \beta_{ij} = \ln(K_i/K_j) = (A_j - A_i) + [(B_j - 1) \ln C_{js} - (B_i - 1) \ln C_{is}], \quad (8)$$

$$\ln \beta_{ij} = A_j/B_j - A_i/B_i + [(B_j - 1)/B_j \ln C_{jw} - (B_i - 1)/B_i \ln C_{iw}]. \quad (9)$$

Анализ уравнений (8) и (9) показывает, что селективность извлечения компонентов зависит не только от температуры и доли метанола в водометанольной смеси, но и от концентрации экстрагируемых соединений. Если в качестве хуже экстрагируемого компонента  $j$  взять 2,5-ДМР ( $B_j > 0$ ), то увеличение его концентрации всегда приведет к увеличению селективности бензола по отношению к 2-Э5МР и 2-М5ЭР. При увеличении концентрации других компонентов в большинстве случаев (во всех системах с  $B_i > 1$ ) следует ожидать ухудшения селективности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мельдер Л., Тийкма Л., Куслануу Х., Рауде У. Закономерности распределения алкилрезорцинов // Горючие сланцы. 1984. Т. 1. № 1. С. 99—103.
2. Тийкма Л. В., Мельдер Л. И., Тамвелиус Х. Я. Закономерности распределения алкилрезорцинов при экстракции их из сланцевой смольной воды смешанным экстрагентом // Тр. / Таллинск. политехн. ин-т. 1985. № 593. С. 59—69.
3. Тийкма Л. В., Мельдер Л. И. Распределение алкилрезорцинов при экстракции их смешанным экстрагентом // Ж. прикладной химии. 1985. Т. 58. № 7. С. 1564—1568.

Представил О. Г. Эйзен

Поступила в редакцию  
19.02.1987

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР  
г. Таллин

EXTRACTION ISOTHERMS OF SOME 2,5-DIALKYL  
RESORCINOLS FROM WATER-METHANOL MIXTURES

Extraction isotherms (partition curves) of 2,5-dimethylresorcinol, 2-ethyl-5-methylresorcinol and 2-methyl-5-ethylresorcinol in benzene—water-methanol mixture have been determined in the wide range of concentrations of the partitioned compounds. An equation describing benzene extraction isotherms of 2,5-dialkyl resorcinols from the water-methanol mixture is as follows

$$\ln C_W = A + B \ln C_S \quad (1)$$

where  $C_W$  and  $C_S$  — equilibrium concentrations of the compound in the water-methanol and benzene phases, respectively;  $A$  and  $B$  — temperature-dependent coefficients:

$$A = a_0 + a_1 \varphi + a_2(T - 298.15)/T, \quad (2)$$

$$B = b_0 + b_1 \varphi + b_2(T - 298.15)/T \quad (3)$$

where  $\varphi$  — the volume fraction of methanol in the methanol-water mixture.

The coefficients of equations (2) and (3) calculated from experimental data (temperature range 20—60°C, methanol volume fraction range 0.1—0.3) are presented in Table 2, coefficients  $A$  and  $B$  (eq. (1)) in Table 3.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,  
Institute of Chemistry  
Tallinn