

Экстракция ароматических углеводов растворами солей в метиловом спирте

Онищук А.В., Лещев С.М., Окаев Е.Б., Бартош М.А.
Белорусский государственный университет, г. Минск, РБ
Onischuk@tut.by

Общеизвестно, что для экстракционного разделения ароматических, а также алифатических и ароматических углеводов применяются экстракционные системы на основе полярных органических растворителей, а также бинарные водно-органические смеси. Наиболее селективные по отношению к ароматическим углеводам растворители (ДМФА, ДМСО) обладают рядом недостатков, а именно нестабильностью, токсичностью и невозможностью регенерации и повторного использования.

В последнее время для преодоления вышеописанных недостатков органических растворителей, активно исследуются экстракционные системы на основе ионных жидкостей. Однако данные системы, несмотря на их экологичность, имеют малую эффективность извлечения полициклических ароматических углеводов (ПАУ) и дорогую стоимость.

Нами предпринята попытка замены указанных экстракционных систем на растворы органических солей в метиловом спирте. Такие растворы выгодно отличаются простотой регенерации метилового спирта и соли. Между тем, закономерности экстракции ароматических углеводов в данных системах на настоящий момент практически не изучены.

При температуре 293 ± 1 К были изучены экстракционные системы н-гептан — раствор хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия в метиловом спирте с концентрацией органической соли 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 моль/л; н-гептан — раствор бензолсульфоната 1-метилпиридиния в метиловом спирте с концентрацией органической

соли 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 моль/л; н-гептан — раствор бензолсульфоната 1-метилхинолиния в метиловом спирте с концентрацией органической соли 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 моль/л.

При изучении распределения между фазами в системе н-гептан — полярная фаза в качестве объектов исследования были использованы ароматические углеводороды: бензол, нафталин, азулен, антрацен, тетрацен, дифенил, п-терфенил, хризен, рубрен, α, α' -динафтил, перилен, 9,10-бис(2-фенилэтинил)антрацен.

Поскольку экстрагирующая способность полярных жидкостей по отношению к гидрофобным органическим веществам во многом определяется их сольвофобным эффектом, который может быть оценен с помощью универсального критерия — величины I_{CH_2} , были определены растворимости н-гептана, моделирующего нефтепродукты, в солевом растворе и его константы распределения между собственной фазой и солевым раствором, а также рассчитаны инкременты метиленовой группы для изученных систем (таблица 1).

Таблица 1. Растворимости н-гептана в метанольных растворах органической соли, константы распределения н-гептана и инкременты метиленовой группы в изученных системах

Соль	Концентрация соли в растворе, М	I_{CH_2}	S, мл/100	P
	0,0	0,08	27,0	4,5
Хлорид 1-бутил-3-метил-имидазолия	1,0	0,12	12,0	9,3
	3,0	0,17	4,6	23
	5,0	0,21	2,0	51
Бензолсульфонат 1-метилпиридиния	0,5	0,11	15,0	7,7
	1,5	0,15	7,1	15
	2,5	0,20	2,5	41
Бензолсульфонат 1-метилхинолиния	0,5	0,11	12,2	9,2
	1,5	0,15	5,0	21
	2,5	0,20	2,0	52

Из данных таблицы 1. следует, что с ростом концентрации соли падает растворимость н-гептана в полярной фазе и одновременно растет его константа распределения между собственной фазой и солевым раствором. Таким образом, происходит усиление структуры полярной фазы и рост величины I_{CH_2} .

Причиной роста I_{CH_2} с увеличением концентрации соли является координирование ей молекул метилового спирта за счет сильных сольватационных взаимодействий растворителя с ионами и ионными ассоциатами соли. Любопытно, что все соли по «структурирующей способности» сопоставимы.

Видно также, что растворы солей имеют умеренные или достаточно низкие величины I_{CH_2} , соответствующие величинам I_{CH_2} растворителей, применяемых для извлечения ароматических углеводородов (ДМСО, диэтиленгликоль).

В системах н-гептан — растворы хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия в метиловом спирте с ростом концентрации соли происходит существенное падение констант распределения ароматических углеводородов (таблица 2). При этом наиболее резко падают константы распределения многокольчатых аренов.

Характерно, что чем выше концентрация соли, тем больше разница в константах распределения алифатических и ароматических углеводородов и одновременно больше экстрагируемость аренов солевым раствором. Очевидно, что наблюдаемые эффекты обусловлены, с одной стороны, специфическими сольватационными эффектами между солью и аренами, в частности π -комплексобразованием аренов с катионом соли. Также имеет место и противоположный сольватационным взаимодействиям эффект выталкивания гидрофобных углеводородов полярной фазой.

Таблица 2. Константы распределени ПАУ в системах н-гептан —
растворы хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия в метиловом спирте

концентрация соли, М	0,0*	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
вещество						
Бензол	1,2	1,2	0,87	0,82	0,91	1,2
Нафталин	1,2	1,4	0,77	0,60	0,91	0,70
Азулен	0,74	0,81	0,56	0,57	0,40	0,41
Антрацен	2,1	0,83	0,56	0,43	0,42	0,48
Тетрацен	2,3	1,3	0,54	0,36	0,25	0,27
Дифенил	1,3	2,2	0,94	0,89	0,74	0,58
п-терфенил	1,9	1,2	0,73	0,71	0,61	0,64
α,α' -динафтил	3,1	2,0	1,2	1,0	0,77	0,85
Перилен	1,4	0,63	0,31	0,17	0,13	0,12
Рубрен	4,7	0,90	0,65	0,60	0,62	0,69
Хризен	1,1	0,59	0,33	0,26	0,18	0,10
9,10-бис(2- фенилэтинил) антрацен	2,0	1,4	0,86	0,64	0,58	0,51

* — взято из [1]

Наложение двух противоположно направленных эффектов объясняет наличие слабовыраженных экстремумов в зависимости констант распределения ПАУ от концентрации хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия в метиловом спирте.

Таким образом, можно сделать вывод, что при повышении концентрации хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия в метиловом спирте происходит существенное увеличение отношения константы распределения н-гептана к константам распределения ПАУ, которое приводит к увеличению разделяющей способности данной экстракционной системы.

Природа ароматических углеводородов достаточно сложным образом влияет на константу распределения. В изученных системах, особенно при высоких концентрациях соли, наблюдается «обращенный» ряд экстрагируемости: чем больше ароматических колец, тем ниже константа распределения.

Известно, что для полярных органических растворителей имеет место факт лучшей экстрагируемости углеводородов угловатого строения. В нашем случае наблюдается аналогичное явление. Так, в большинстве экстракционных систем константа распределения тетрацена превышает константу распределения хризена в 2-3 раза. Это объясняется большей «ароматичностью» углеводородов угловатого строения.

Таблица 3. Константы распределения ПАУ в системах н-гептан — растворы бензолсульфоната 1-метилпиридиния в метиловом спирте

концентрация соли, М	0,0*	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
вещество						
Бензол	1,2	0,98	1,7	1,2	1,4	1,5
Нафталин	1,2	1,5	1,2	1,2	1,3	0,86
Азулен	0,74	0,69	0,63	0,59	0,45	0,44
Антрацен	2,1	0,89	0,73	0,65	0,59	0,54
Тетрацен	2,3	0,80	0,51	0,40	0,38	0,37
Дифенил	1,3	1,0	1,0	1,0	1,0	0,80
п-терфенил	1,9	2,6	2,5	2,6	2,1	2,1
α,α' -динафтил	3,1	1,8	1,6	1,3	1,7	0,92
Перилен	1,4	0,89	0,37	0,26	0,22	0,20
Рубрен	4,7	1,4	1,2	1,9	1,1	0,68
Хризен	1,1	0,88	0,78	0,83	0,50	0,44
9,10-бис(2-фенилэтинил)антрацен	2,0	1,6	1,7	1,1	1,5	1,7

* — взято из [1]

Для систем н-гептан — растворы бензолсульфоната 1-метилпиридиния в метиловом спирте также характерно падение констант распределения ПАУ (таблица 3) с ростом концентрации соли, однако данное снижение по своей величине меньше, чем для аналогичных систем с хлоридом 1-бутил-3-метилимидазолия. Исходя из этого можно заключить, что системы н-гептан — растворы бензолсульфоната 1-метилпиридиния в метиловом спирте уступают по своей разделяющей способности по отношению к алифатическим и ароматическим углеводородам системам н-гептан — растворы хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия в метиловом спирте.

Таблица 4. Константы распределения ПАУ в системах н-гептан — растворы бензолсульфоната 1-метилхинолиния в метиловом спирте, н-гептан — ДМСО, н-гептан — ДМФА

концентрация соли, М вещество	0,0*	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	ДМСО*	ДМФА*
Бензол	1,2	1,6	1,5	1,6	2,1	1,6	0,97	0,62
Нафталин	1,2	1,3	0,88	0,76	0,72	0,76	0,50	0,29
Азулен	0,74	0,69	0,54	0,40	0,32	0,35	—	—
Антрацен	2,1	0,53	0,46	0,32	0,26	0,27	0,40	0,18
Тетрацен	2,3	0,56	0,22	0,10	0,07	0,04	0,33	0,13
Дифенил	1,3	1,1	1,0	0,83	0,88	1,1	0,59	0,32
п-терфенил	1,9	1,2	0,88	1,0	0,65	0,64	0,47	0,14
α,α' -динафтил	3,1	1,6	1,4	1,1	0,74	0,97	0,40	0,10
Перилен	1,4	0,28	0,25	0,13	0,08	0,03	0,11	0,050
Хризен	1,1	0,45	0,28	0,21	0,16	0,13	0,11	0,061
9,10-бис(2-фенилэтинил) антрацен	2,0	0,34	0,33	0,27	0,24	0,26	—	—

* — взято из [1]

В системах н-гептан — растворы бензолсульфоната 1-метилхинолиния в метиловом спирте поведение ПАУ аналогично системам н-гептан — растворы хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия в метиловом спирте. Для данных систем также наблюдается обращенный ряд экстрагируемости (таблица 4). С ростом концентрации соли константы распределения ПАУ претерпевают рекордное падение, по сравнению со всеми изученными системами, что делает данные системы наиболее перспективными для разделения ароматических и алифатических углеводородов, а также выделения отдельных представителей ПАУ.

Было установлено, что системы н-гептан — растворы бензолсульфоната 1-метилхинолиния в метиловом спирте являются селективными по отношению к конденсированным ПАУ, а константы распределения для ПАУ с изолированными бензольными кольцами практически не снижаются или очень мало падают с ростом концентрации соли.

Также было найдено, что для данных систем константа распределения перилена имеет рекордно низкое значение, а константа распределения его изомера α, α' -динафтила не подвергается существенному изменению, различие в константах данной пары ПАУ составляет от 5 до 30 раз.

В отличие от систем н-гептан — растворы хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия в метиловом спирте для систем н-гептан — растворы бензолсульфоната 1-метилхинолиния в метиловом спирте характерна лучшая экстрагируемость аренов линейного высокосимметричного строения, чем их изомеров ангулярного строения; данное явление может быть объяснено, если учесть не только эффект π -комплексобразования между ПАУ и катионом соли, но и стерические эффекты укладки ароматических колец при π -стэкинге.

Достоинством растворов хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия, бензолсульфоната 1-метилпиридиния и бензолсульфоната 1-метилхинолиния в метиловом спирте как экстрагентов служит очень малая растворимость соли и метанола в алифатических углеводородах (таблица 5).

Малая взаимная растворимость компонентов фаз позволяет минимизировать потери соли и делает данные экстракционные системы при больших концентрациях соли практически «чистыми».

Таблица 5. Растворимости метилового спирта и органической соли в н-гептане в системах н-гептан – растворы органической соли в метиловом спирте с различной концентрацией соли

Концентрация соли в растворе метанола, М	С, М метанола в н-гептане	С, М соли в н-гептане
0,0	1,1	-
Хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия		
1,0	0,21	$2,4 \cdot 10^{-3}$
3,0	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
5,0	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Бензолсульфонат 1-метилпиридиния		
0,5	0,5	$4,2 \cdot 10^{-4}$
1,5	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
2,5	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
Бензолсульфонат 1-метилхинолиния		
0,5	0,28	$1,7 \cdot 10^{-3}$
1,5	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
2,5	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$

Проведенные исследования дают основания полагать, что растворы органических солей в полярных органических растворителях обладают рядом свойств, которые могут оказаться весьма интересными, важными и полезными.

Впервые проведено изучение растворов хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия, бензолсульфоната 1-метилпиридиния и бензолсульфоната 1-метилхинолиния в метиловом спирте показало, что данные полярные фазы имеют высокое сродство к ароматическим соединениям, увеличивающееся с увеличением числа колец в молекуле ПАУ. Это может быть использовано в целях получения отдельных представителей данного класса соединений, а также для деароматизации углеводородов, представляющей огромный интерес как для химической промышленности, так и для химической экологии, в связи с относительной легкостью регенерации растворителя и соли по сравнению с высокоселективными растворителями (ДМФА, ДМСО). Растворы данных солей в метиловом спирте могут быть сравнительно легко регенерированы путем отгонки метанола и дальнейшей переработке остатка. Переработку рациональнее всего осуществлять обработкой остатка водой, в результате которой ПАУ образуют собственную фазу и легко отделяются от водного раствора соли, которую затем обезвоживают.

Следует отметить, что исследованные высокоселективные соли имеют относительно высокую стоимость, что делает их применение в больших масштабах нецелесообразным. Однако данные системы могут быть использованы для пробоподготовки объектов, содержащих сложные смеси ПАУ различного строения и молекулярной массы для их дальнейшего анализа. Полученные при исследовании свойств растворов этих солей результаты открывают перспективы поиска более доступных солей, имеющих подобное строение и свойства, которые могут впоследствии использоваться в практических целях.

Литература

1. Синькевич А.В. Сольватация гидрофобных ароматических соединений и их экстракционное разделение и концентрирование: Автореферат дис. ... к-та хим. наук: 02.00.02 // БГУ. Минск, 2003. — 129с.