

ЭКСТРАКЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТАНОЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ ХЛОРИДА N,N'-БУТИЛМЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ

А. В. Онищук

К настоящему моменту для разделения, выделения и очистки органических веществ используют большое количество разнообразных экстракционных систем. Однако у большинства таких систем существует ряд недостатков: многие экстракционные системы не обладают высокой селективностью по отношению к некоторым классам ароматических соединений. Так, экстракционные системы типа н-гептан – полярный органический растворитель, недостаточно экологичны и безопасны. Отсутствие возможности регенерации растворителей является еще одним недостатком используемых экстракционных систем.

Вышеописанных проблем можно избежать, заменив полярный органический растворитель на ионную жидкость или раствор органической соли в каком-либо дешевом и легколетучем растворителе, например в метаноле. Варьируя концентрацию органической соли в её метанольном растворе, можно добиться высокой избирательности экстрагирования полиароматических углеводородов (далее ПАУ) при очистке нефти, бензина, дизельного топлива и т.д.

Для изучения экстрагируемости ПАУ при 293К были изучены экстракционные системы типа н-гептан – раствор хлорида N,N'-бутилметилимидазолия в метиловом спирте с концентрацией органической соли 1, 2, 3, 4, 5 моль/л. При возрастании концентрации хлорида N,N'-бутилметилимидазолия повышается структурированность полярной фазы (в частности, инкремент метиленовой группы возрастает примерно на 0,1 единицы). Также происходит резкий рост констант распределения алифатических углеводородов, что иллюстрируется данными таблицы 1.

Поведение ПАУ кардинальным образом отличается от поведения алифатических углеводородов (табл. 2). С ростом концентрации соли происходит существенное падение констант распределения ароматических углеводородов. При этом наиболее резко падают константы распределения многокольчатых аренов, а сам ряд экстрагируемости углеводородов с ростом числа ароматических колец (чем больше колец, тем меньше константы распределения), соответствует ряду для наиболее активных и селективных растворителей ароматических углеводородов – ДМФА и ДМСО.

Таблица 1

Величины инкремента метиленовой группы и констант распределения н-гептана в системе н-гептан – раствор хлорида N,N'-бутилметилимидазолия в метиловом спирте, определенные из данных по его растворимости

Концентрация соли в растворе метанола	I_{CH_2}	P
0,0	0,08	4,5
1,0 М	0,12	9,3
2,0 М	0,14	14
3,0 М	0,17	23
4,0 М	0,19	34
5,0 М	0,21	51

Таблица 2

Константы распределения ПАУ в системе н-гептан – раствор хлорида N,N'-бутилметилимидазолия в метиловом спирте

концентрация соли вещество	0,0*	1,0 М	2,0 М	3,0 М	4,0 М	5,0 М
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	0,8	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	0,36	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], погрешность величин P = $\pm 10 - 20\%$.

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, которые могут быть обусловлены π -комплексобразованием, водородными связями и т.д. и эффектом выталкивания гидрофобных углеводородов полярной фазой, с другой стороны. Наличие двух противоположнонаправленных эффектов

объясняет наличие слабовыраженных минимумов в зависимости констант распределения ПАУ от концентрации хлорида N,N'-бутилметилимидазолия в метиловом спирте. Полученные данные по константам распределения ПАУ представлены в таблице 2.

Такое поведение изученных систем по отношению к гидрофобным ароматическим веществам кажется на первый взгляд странным, так как органическая соль – структурообразователь, но с увеличением её концентрации экстрагирующая способность по отношению к ПАУ растет, а не падает, как в случае хорошо изученных водно-метанольных систем. “Изоструктурной”, то есть с одинаковой величиной I_{CH_2} , системе н-гептан – раствор хлорида N,N'-бутилметилимидазолия в метиловом спирте с концентрацией соли 5 моль/л является система н-гептан – вода – метанол с объемной долей метанола 80% с $I_{CH_2} = 0,24$. Для данной системы константы распределения бензола и нафталина равны 6,0 и 7,5 соответственно, в то время как для системы н-гептан – метанол они равны 1,2 и 1,2 [2]. В данном случае наблюдается нескомпенсированный специфическими взаимодействиями между полярной фазой и ПАУ эффект выталкивания гидрофобных веществ полярной структурированной фазой.

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

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.
2. Онищук В.И. Межфазное распределение ароматических и непредельных углеводородов в экстракционных системах с полярной органической и водно-органической фазой: Автореферат дис. ... к-та хим. наук: 02.00.04 // БГУ. Минск, 1995. – 124с.