

*На правах рукописи*

**ФАЙЗРАХМАНОВА ИРИНА МАРАТОВНА**

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ  
МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД**

**Специальности: 02.00.13 – «Нефтехимия»;  
02.00.04 – «Физическая химия»**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Уфа–2004**

Работа выполнена в Институте органической химии и Институте биологии Уфимского научного центра Российской академии наук, Уфимском государственном нефтяном техническом университете.

*Научные руководители:*

доктор химических наук,  
профессор  
Егуткин Наум Лазаревич;

кандидат химических наук,  
профессор  
Сыркин Алик Михайлович.

*Официальные оппоненты:*

доктор химических наук,  
профессор  
Кудашева Флорида Хусаиновна;

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Афзалетдинова Насима Гимаевна.

*Ведущая организация* Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений Академии наук Республики Башкортостан.

Защита состоится «28» декабря 2004 года в 15–00 на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» ноября 2004 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

\_\_\_\_\_ Сыркин А. М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. *Фенолы и их производные находят все возрастающее применение в производстве пластмасс, древесно-стружечных плит, вспененных теплоизоляционных материалов, поверхностно-активных веществ, антиоксидантов, реагентов, используемых в синтезе средств защиты растений, ветеринарных и лекарственных средств и других ценных биологически активных веществ.*

Доминирующее место для получения фенолов в настоящее время занимают процессы нефтехимического синтеза. При этом практически всегда на предприятиях, связанных как с производством, так и переработкой фенолов, возникают задачи эффективного извлечения фенольных соединений из водных сред, которые не потеряли своей актуальности и до настоящего времени. Это обусловлено, с одной стороны, необходимостью снижения затрат на проведение процесса извлечения, с другой – строгой регламентацией остаточного содержания фенолов в сточных водах.

Важно отметить, что если в приложении к одноатомным фенолам и их алкил-, галоид- и нитропроизводным задачи их выделения из водных сред достаточно успешно решены методами жидкостной экстракции (Я. И. Коренман, Л. И. Мелдер и др.), то при переходе к двухатомным фенолам (ДФ) константы распределения существенно снижаются, а известные экстракционные процессы выделения не удовлетворяют все возрастающим потребностям практики. Кроме того, резкое снижение производства в России нефтехимических растворителей, типа ацетатов и диизопропилового эфира, предопределяет актуальность поиска и физико-химического обоснования применения для извлечения ДФ новых доступных нефтехимических растворителей и реагентов.

### Цели работы:

- поиск новых эффективных экстрагентов ДФ на основе нефтехимических растворителей и их композиций;
- систематическое исследование экстракционных равновесий пирокате-

хина (**ПК**), резорцина (**РЗ**) и гидрохинона (**ГХ**) при их распределении между водными растворами и метил-*трет*-бутиловым эфиром (МТБЭ), а также его композициями с органическими растворителями;

-установление механизма межфазного распределения **ПК**, **РЗ** и **ГХ**, количественное описание экстракционных равновесий;

-изучение влияния состава водной и органической фаз на извлечение **ДФ**;

-оптимизация процессов группового извлечения и экстракционного разделения **ДФ**.

Научная новизна. Впервые обнаружена аномально высокая экстракционная способность МТБЭ в ряду экстрагентов-гомологов (простых эфиров) при экстракции **ПК**, **РЗ** и **ГХ**.

Определен состав и устойчивость образующихся экстрагируемых комплексов и предложена математическая модель, хорошо описывающая экстракционные равновесия **ДФ** с МТБЭ в широкой области изменения параметров процесса.

Установлено, что особенностью механизма экстракции **РЗ** и **ГХ** в МТБЭ оказалось одновременное образование нескольких экстрагируемых комплексов, величина сольватных чисел ( $q$ ) которых изменяется необычным способом, а именно отличается не на 1, как это обычно происходит в большинстве описанных в литературе экстракционных систем ( $q=1, 2, 3, 4\dots$ ), а на 2 ( $q=2, 4\dots$ ) и характеризуется равновесием между ди- и тетрасольватами. Исключением является экстракция **ПК** растворами МТБЭ в четыреххлористом углероде и перхлорэтилене, в которых преимущественно образуются моно- и дисольваты пирокатехина.

Впервые обнаружены синергетные эффекты при экстракции **ДФ** смешанными экстрагентами на основе МТБЭ и алифатических спиртов  $C_5-C_9$ . Экстракция **ДФ** указанными синергетными смесями приводит не только к увеличению констант распределения и степени извлечения **ДФ** по сравнению с индивидуальными растворителями, но и позволяет в несколько раз снизить потери МТБЭ за счет его растворимости в водной фазе – с 4.7% до 1.5-2% (об.).

Практическая значимость результатов. Полученные результаты позволяют рекомендовать МТБЭ и его композиции с алифатическими спиртами в качестве промышленного экстрагента ДФ. По сравнению с другими алифатическими эфирами, МТБЭ обладает более высокой экстракционной способностью и совершенно не образует перекисных соединений. Последнее существенным образом снижает взрывоопасность его использования.

Развиваемые в работе физико-химические подходы расширяют существующие представления по химии экстракции фенолов и могут найти применение при оптимизации экстракционных схем извлечения более сложных синтетических и природных соединений, имеющих в своем составе полифенольные фрагменты.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на III Международной Мамедовской нефтехимической конференции (Баку, 1998), I Всероссийской научной Internet-конференции «Интеграция науки и высшего образования био- и органическая химия» (Уфа, 2002), IV Всероссийском семинаре «Химия и медицина» (Уфа, 2003), XVII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (ГНТИ «Реактив».- Уфа, 2004), XIII Российской конференции по экстракции (Москва, 2004).

Публикации. По теме диссертации опубликована 1 статья и 8 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 113 страницах машинописного текста, включая 33 рисунка и 15 таблиц, и состоит из введения, 5 глав, приложения, выводов и списка литературы, включающего 182 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** проанализированы литературные данные, касающиеся производства и физико-химических свойств, токсикологии и областей применения МТБЭ. Основной областью применения МТБЭ является его исполь-

зование в качестве антидетонационной добавки к автомобильным бензинам. Вместе с тем в последние годы наблюдается расширение интереса к МТБЭ как к растворителю, перспективному для применения в смежных областях.

Сведения по исследованию экстракции двухатомных фенолов МТБЭ и его композициями до начала настоящего исследования в литературе отсутствовали. Рассмотрены основные закономерности и особенности механизма экстракции ДФ эфирами, спиртами, ацетатами, сульфоксидами, трибутилфосфатом, фосфиноксидами, N-оксидами и другими органическими растворителями и реагентами. Обоснованы и сформулированы задачи исследования.

**Во второй главе** приведены краткие характеристики используемых растворителей и реагентов, применяемые для них методы очистки. Описана методика исследования экстракционных равновесий и используемые приемы обработки экспериментальных данных.

**В третьей главе** рассмотрено влияние состава водной фазы и температуры на извлечение ДФ в МТБЭ. Как и следовало ожидать, максимальные значения коэффициентов распределения ( $D_i$ ) наблюдались при экстракции из слабо-кислых растворов с  $pH_i < (pK_a - 2)$ , т.е. при  $pH < 8$  в условиях существования ДФ в молекулярной форме, минимально гидратированных в водной фазе. При этом зависимость  $D_i = f(pH)$  хорошо описывалась известным уравнением  $D_i = D_o / (1 + K_a / [H^+])$ , применимым как для оптимизации процесса экстракции, так и реэкстракции.

Таким образом, регенерацию МТБЭ после извлечения, по крайней мере **РЗ**, можно эффективно осуществлять методом реэкстракции щелочными растворами. Из-за окисления **ПК** и **ГХ** в щелочных растворах, регенерацию МТБЭ следует проводить методом отгонки.

Изучено влияние высаливателей на межфазное распределение **ГХ**, **РЗ**. В качестве высаливателей использовались  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $Li_2SO_4$ ,  $H_2SO_4$ . Оказалось, что константы высаливания при экстракции МТБЭ близки к таковым для других известных растворителей типа бутилацетата и закономерно возрастают по мере снижения радиуса катиона соли. Вместе с тем очень важ-

но, что при этом заметным образом (в 2-5 раз) понижалась растворимость МТБЭ в водной фазе.

Из температурной зависимости экстракции **ПК**, **РЗ**, **ГХ** в МТБЭ с использованием уравнения Вант-Гоффа рассчитаны тепловые эффекты, которые оказались соответственно равными  $\Delta H_{\text{ПК}} = -2.6$  кДж/моль;  $\Delta H_{\text{РЗ}} = -7.0$  кДж/моль;  $\Delta H_{\text{ГХ}} = -6.1$  кДж/моль. Установлено, что по мере роста температуры константы распределения **ДФ** хотя и понижаются, но очень незначительно, что позволяет вести процесс экстракционного извлечения в относительно широкой области изменения температур без опасения резкого снижения экстрагируемости **ДФ**. Вместе с тем интересно, что с ростом температуры растворимость МТБЭ не возрастает, а понижается. В связи с этим при промышленном использовании МТБЭ для извлечения **ДФ** целесообразно поддерживать температуру на уровне 35-40°C.

Необычные результаты получены при исследовании влияния алифатических спиртов  $C_1$ - $C_2$  на межфазное распределение **ДФ** в МТБЭ. Из литературных данных известно, что введение в состав водной фазы гидротропов типа низших спиртов приводит к увеличению взаимодействия распределяемого соединения с водной фазой и, следовательно, к понижению констант распределения. Однако нами обнаружен более сложный характер зависимости  $P_1$  от концентрации метанола и этанола. С увеличением их содержания в интервале 10-30% (об.) в водной фазе, константы распределения **ПК**, **РЗ**, **ГХ** либо мало зависят от концентрации спиртов, либо проходят через максимум. Можно предположить, что причиной обнаруженного эффекта является образование смешанных комплексов типа  $[\text{ДФ} \cdot q_1 \text{МТБЭ} \cdot q_2 \text{РОН}]$ , распределяющихся в органическую фазу.

Большое внимание в работе уделено влиянию концентрации распределяемых **ДФ** на их межфазное распределение или характеру изотерм экстракции. Изучена экстракция **ПК**, **РЗ**, **ГХ** растворами МТБЭ в «инертных» растворителях типа парафиновых и хлорорганических. Установлено, что **ДФ** в интервале концентраций  $10^{-1}$ - $10^{-3}$  моль/л не образуют самоассоциатов, о чем свидетельствует прямолинейный вид изотерм экстракции в координатах

$\lg X - \lg Y$  с тангенсом угла наклона  $\operatorname{tg} \alpha = 1$  для всех изученных экстрагентов при любом составе растворителя. Поскольку зависимости  $\lg X - \lg Y$  имеют прямолинейный вид,  $D_i$  фактически равны константам распределения  $P_o$ . Найденные значения  $P_o$  в МТБЭ при экстракции ДФ из относительно разбавленных растворов, а также константы разделения  $\beta(I/II) = P_o(I)/P_o(II)$  приведены в табл.1. Видно, что наибольшей селективности при этом можно достигнуть при разделении ПК и ГХ.

Таблица 1

Константы распределения ПК, РЗ и ГХ в МТБЭ ( $P_o$ )  
и константы разделения ( $\beta$ )

$P_o$ (ПК)	$P_o$ (РЗ)	$P_o$ (ГХ)	$\beta$ (ПК/РЗ)	$\beta$ (ПК/ГХ)	$\beta$ (РЗ/ГХ)
11.8	8.0	3.6	1.5	3.3	2.2

Однако при дальнейшем увеличении концентрации ДФ, линейность изотерм нарушается (рис.1). При этом минимальные отклонения от линейности наблюдаются для ГХ из-за его относительно низкой растворимости (1 моль/л), а максимальные – для РЗ. Промежуточный вид приобретает изотерма экстракции ПК. Максимальное отклонение изотерм экстракции от линейности для РЗ связано, с одной стороны, с его высокой концентрацией - больше 2 моль/л, а с другой, как будет показано далее, с высоким максимально возможным сольватным числом  $q=4$ . Понятно, что при этом должен на-

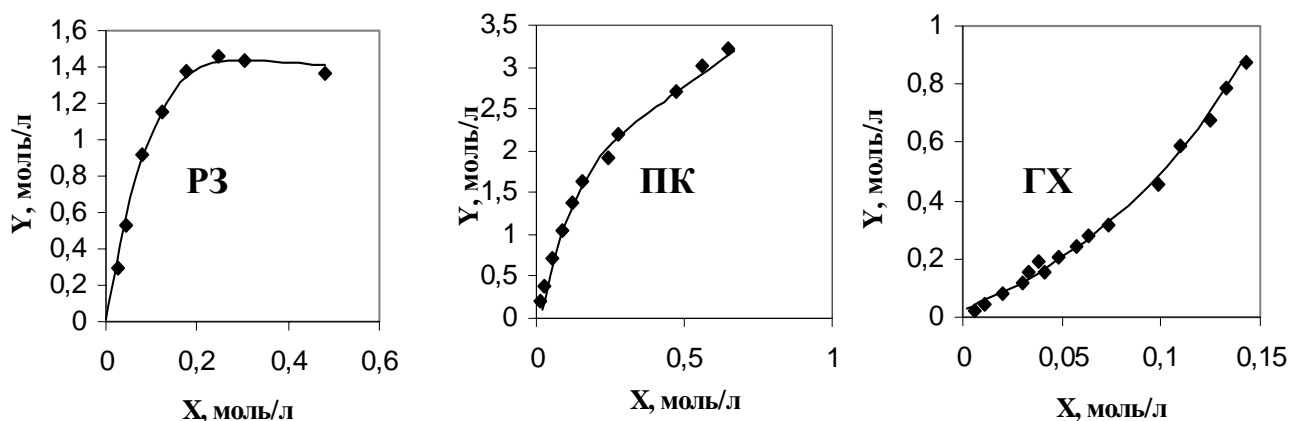


Рис. 1. Изотермы экстракции ДФ МТБЭ

блюдаться эффект насыщения экстракционной фазы. Установлено, что в органическую фазу при распределении **РЗ**, **ГХ**, **ПК** соэкстрагируется значительное количество воды. При этом в условиях, близких к насыщению, на 1 моль **РЗ** и **ГХ** приходится примерно 2 моля воды, а **ПК** – 1 моль, что указывает на гидрато-сольватный механизм экстракции **ДФ** при распределении в МТБЭ.

В четвертой главе рассмотрена экстракция **ДФ** смешанными растворителями, одним из компонентов которых являлся МТБЭ. При этом для установления механизма экстракции, определения состава и устойчивости экстрагируемых комплексов и количественного описания экстракционных равновесий использовался так называемый метод «инертного» разбавителя или билогарифмический метод, основанный на графическом решении уравнения (1).

$$\lg(D - P_0) = \lg K_{ex} + q \lg S_{fr} \quad (1)$$

На рис.2 в билогарифмических координатах представлены данные по межфазному распределению **ДФ** в растворы МТБЭ в различных органических растворителях.

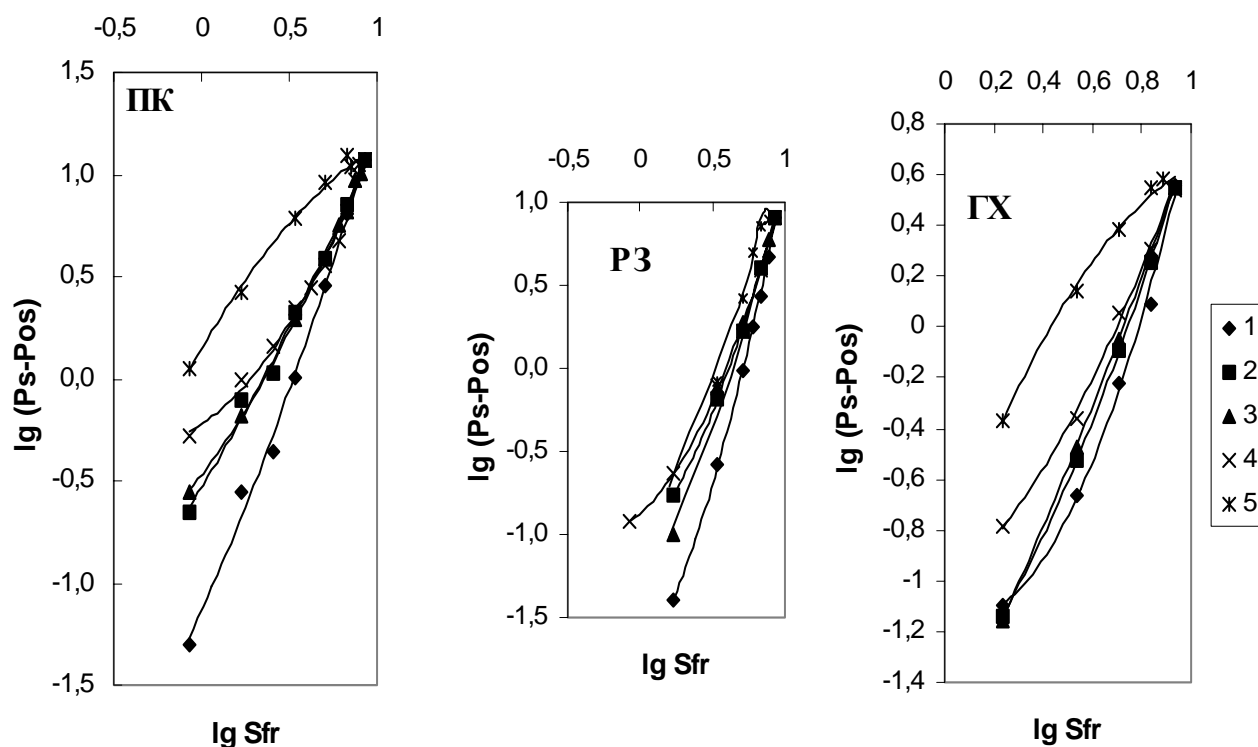


Рис. 2. Билогарифмические зависимости экстракции **ПК**, **РЗ** и **ГХ** растворами МТБЭ в  $C_6H_{14}$  (1),  $CCl_4$  (2),  $C_2Cl_4$  (3),  $CHCl_3$  (4),  $C_2H_4Cl_2$  (5)

Из анализа бипологарифмических зависимостей (БЗ) видно, что в системах ДФ-Н<sub>2</sub>О-МТБЭ-гексан (наиболее инертный разбавитель) зависимости близки к линейным с tg угла наклона равным 4, а в системах, где разбавителем является четыреххлористый углерод, перхлорэтилен, дихлорэтан, хлороформ, зависимости носят нелинейный характер с  $2 < \text{tg}\alpha < 3$ . Это указывает на возможность образования в указанных системах нескольких экстрагируемых комплексов.

При замене разбавителя на ССl<sub>4</sub>, С<sub>2</sub>Сl<sub>4</sub> или СНСl<sub>3</sub> явно наблюдается десольватирующий эффект, выраженный в уменьшении тангенса угла наклона БЗ. Таким образом, можно констатировать, что, с одной стороны, сольватное число превышает число –ОН групп ДФ, а с другой – возможность одновременного образования нескольких экстрагируемых комплексов ДФ с МТБЭ.

Наличие двух функциональных групп в *орто*-положении по отношению друг к другу в молекуле ПК должно приводить к возрастанию роли стерических факторов при образовании экстрагируемых комплексов (особенно с сольватным числом  $q > 1$ ), и следовательно, закономерности экстракции ПК должны существенно отличаться от наблюдаемых для ГХ и РЗ.

Подход к количественному описанию экстракционных равновесий в случае одновременного образования нескольких экстрагируемых комплексов разного состава рассмотрен в работах А. К. Чарыкова, где показано, что при условии постоянства концентрационных констант экстракции органических соединений и в случае образования моно- и дисольватов экспериментальные зависимости  $D=f(S)$  должны спрямляться с  $\text{tg}\alpha > 1$  в координатах D/S-S, при образовании ди- и трисольватов в координатах D/S<sup>2</sup>-S, а при образовании три- и тетрасольватов в координатах D/S<sup>3</sup>-S. Т.е. рассмотрена модель последовательного образования двух экстрагируемых комплексов, отличающихся сольватным числом на единицу.

Вместе с тем попытка математического моделирования полученных результатов по экстракции РЗ и ГХ растворами МТБЭ в органических разба-

вителях исходя из модели А. К. Чарыкова ни в одной из рассмотренных систем координат не привела к их удовлетворительной линейризации (рис.3).

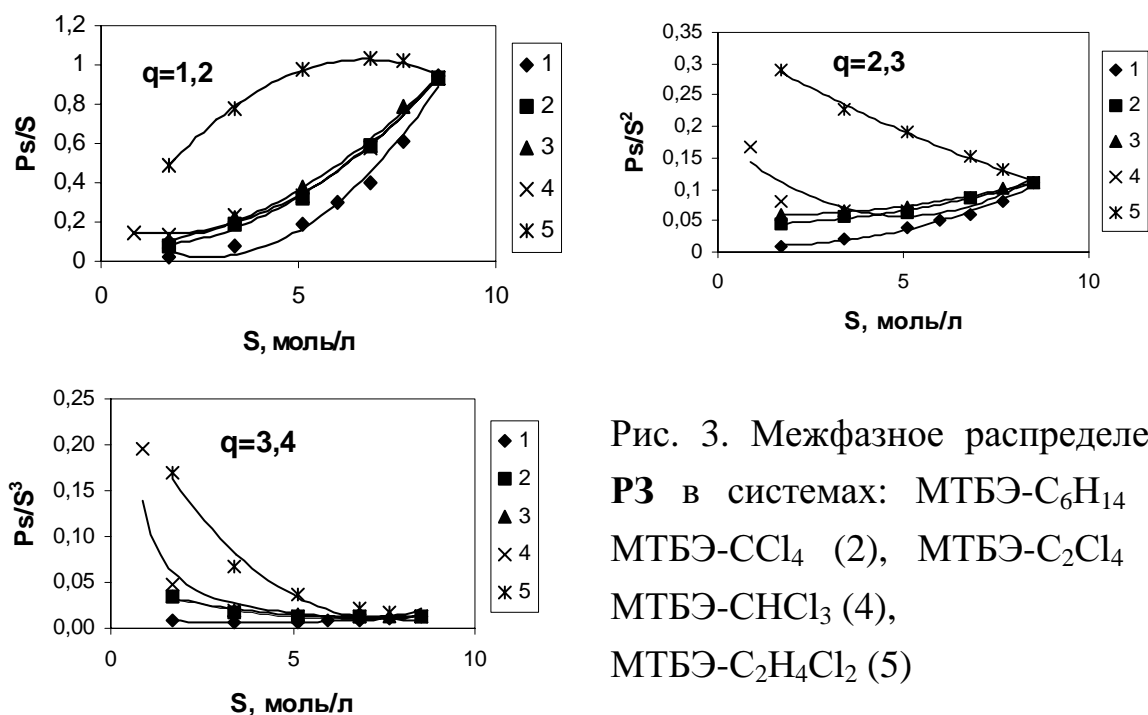
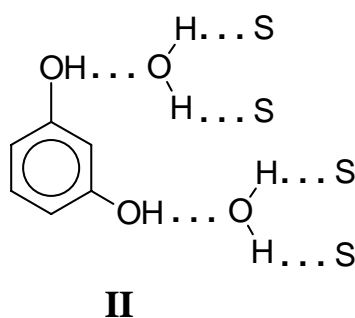
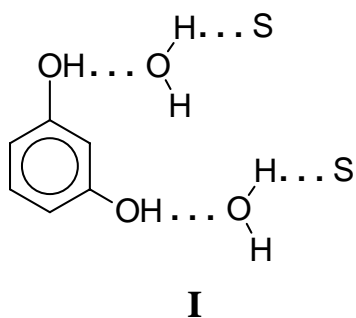


Рис. 3. Межфазное распределение **P3** в системах: МТБЭ-С<sub>6</sub>Н<sub>14</sub> (1), МТБЭ-ССl<sub>4</sub> (2), МТБЭ-С<sub>2</sub>Сl<sub>4</sub> (3), МТБЭ-СНСl<sub>3</sub> (4), МТБЭ-С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>Сl<sub>2</sub> (5)

Возвращаясь к рассмотрению **Б3** следует, что максимальное среднее сольватное число в системе МТБЭ-ССl<sub>4</sub>, МТБЭ-ПХЭ, МТБЭ – СНСl<sub>3</sub> равно 3. Такая величина среднего сольватного числа не обязательно должна соответствовать образованию исключительно трисольватов или только последовательному образованию экстрагируемых комплексов, отличающихся величиной сольватного числа на единицу.

Нами выдвинута новая гипотеза, заключающаяся в предположении возможности одновременного образования экстрагируемых комплексов с сольватным числом, отличающимся не на 1, а на 2, в частности ди- и тетра-сольватов типа **I** и **II**.



В случае образования смеси  $q_1$  и  $q_2$  сольватов ( $q_2 > q_1$ ) соответствующие константы экстракции ( $K_{ex\ q}$ ) можно определить графическим решением уравнения (2):

$$(D - P_o) / S^{q_1} = K_{exq_1} + K_{exq_2} \cdot S^{(q_2 - q_1)} \quad (2)$$

При  $q_1=2$  и  $q_2=4$  в координатах  $((D - P_o) / S^2 - S^2)$  должны получиться прямые линии, отсекающие на оси абсцисс величины  $K_{ex2}$ , а тангенс угла их наклона будет равен  $K_{ex4}$ . На самом деле, обработка полученных экспериментальных данных методом наименьших квадратов по экстракции РЗ и ГХ растворами МТБЭ в органических растворителях (рис. 4) показывает на их удовлетворительную линейризацию для трех из пяти разбавителей при  $q=2$  и 4.

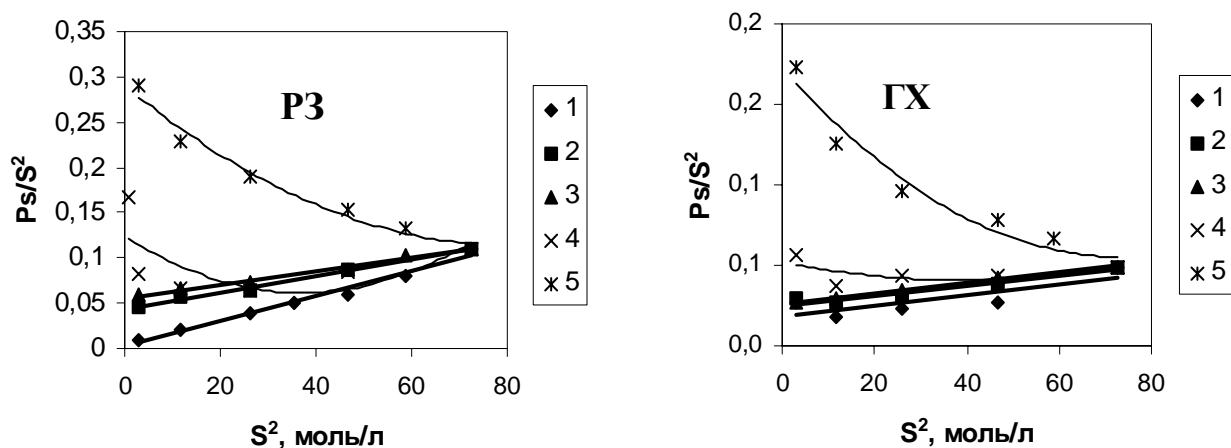


Рис. 4. Межфазное распределение **РЗ** и **ГХ** в системах: МТБЭ- $C_6H_{14}$  (1), МТБЭ- $CCl_4$  (2), МТБЭ- $C_2Cl_4$  (3), МТБЭ- $CHCl_3$  (4), МТБЭ- $C_2H_4Cl_2$  (5) из предположения образования ди- и тетрасольватов

Установленные значения констант экстракции при межфазном распределении **РЗ** и **ГХ** приведены в табл. 2.

В табл. 3 приведено сравнение экспериментальных данных и рассчитанных по уравнению (3) значений коэффициентов распределения.

$$D = P_o + K_{ex2} \cdot S^2 + K_{ex4} \cdot S^4 \quad (3)$$

Таблица 2

Константы экстракции ( $K_{ex}$ ) при межфазном распределении резорцина и гидрохинона растворами МТБЭ в органических разбавителях

Разбавитель	$K_{ex2}$	$K_{ex4}$	$K_{ex2}$	$K_{ex4}$
	Резорцин		Гидрохинон	
Гексан	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$7.6 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$
CCl <sub>4</sub>	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{-2}$	$4.7 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$
Перхлорэтилен	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$5.5 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-2}$
Хлороформ	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-2}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$	$4.9 \cdot 10^{-2}$

Таблица 3

Экспериментальные ( $D_{s_{эксп}}$ ) и расчетные ( $D_{s_{расч}}$ ) значения коэффициентов распределения **РЗ**, **ГХ** в смешанный экстрагент МТБЭ-разбавитель

Разбавитель	% об. МТБЭ	Резорцин			Гидрохинон		
		$D_{s_{эксп}}$	$D_{s_{расч}}$	% ошибки (отн.)	$D_{s_{эксп}}$	$D_{s_{расч}}$	% ошибки (отн.)
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	100	8.0	7.2	10.0	3.6	2.9	19.4
	80	2.7	3.1	14.8	1.2	1.5	20.0
	60	1.0	1.0	0.0	0.60	0.68	13.3
	40	0.26	0.24	7.7	0.22	0.25	13.6
	20	0.04	0.03	25.0	0.08	0.06	25.0
CCl <sub>4</sub>	100	8.0	7.9	1.3	3.6	3.4	5.6
	80	4.0	4.1	2.5	1.8	1.8	0.0
	60	1.7	1.9	11.8	0.82	0.87	6.1
	40	0.66	0.69	4.5	0.31	0.33	6.5
	20	0.17	0.15	11.8	0.09	0.08	11.1
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	100	8.0	8.2	2.5	3.6	3.5	2.8
	80	4.0	4.3	7.5	1.9	1.9	0.0
	60	1.9	2.0	5.3	0.91	0.90	1.1
	40	0.77	0.75	2.6	0.35	0.35	0.0
	20	0.25	0.17	32.0	0.08	0.08	0.0

Видно их удовлетворительное совпадение для всех изученных систем в широкой области изменения концентрации МТБЭ, что подтверждает правильность предложенной экстракционной модели.

Вклады в экстракцию ДФ молекулярной формы и образующихся ди- и тетрасольватов можно рассчитать по уравнениями (4-6).

$$\%(\text{молек.}) = \frac{P_o}{D} \cdot 100; \quad (4)$$

$$\%(\text{дисольв.}) = \frac{K_{ex2} \cdot S^2}{D} \cdot 100; \quad (5)$$

$$\%(\text{тетрасольв.}) = \frac{K_{ex4} \cdot S^4}{D} \cdot 100. \quad (6)$$

Соотношение экстрагируемых форм РЗ и ГХ в зависимости от состава экстрагента МТБЭ-гексан представлены на рис.5.

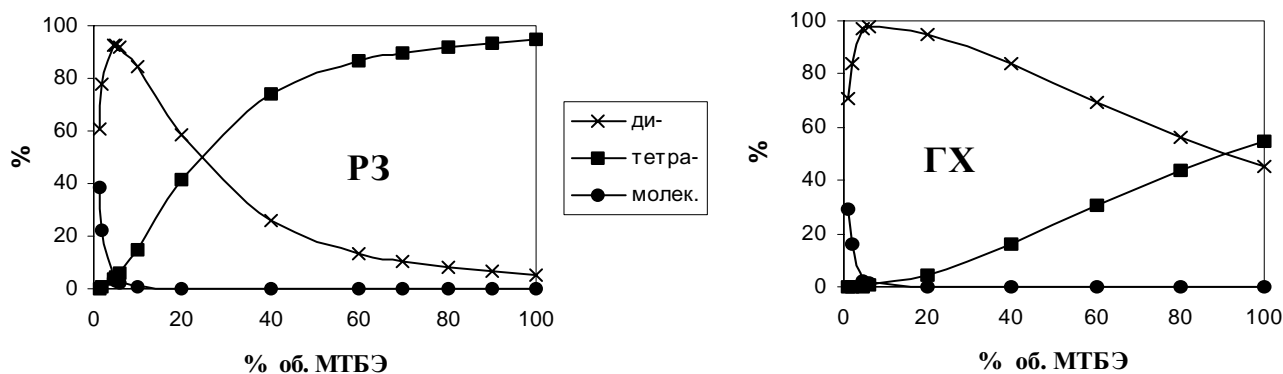


Рис. 5. Соотношение ди-, тетрасольватов и молекулярной формы при экстракции резорцина и гидрохинона в системе МТБЭ-гексан

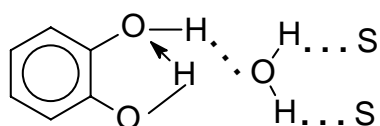
Из рис. 5 видно, что при одинаковом составе растворителя, содержание тетрасольватов при экстракции РЗ в 2-3 раза выше, чем при распределении ГХ. В неразбавленном МТБЭ при экстракции ГХ наблюдается максимальное количество тетрасольвата, практически равное дисольвату, РЗ в этом случае извлекается почти исключительно в виде тетрасольвата.

РЗ и ГХ распределяются в хлорорганические растворители –  $CCl_4$  и  $C_2Cl_4$  сходным образом. С увеличением содержания МТБЭ, доля дисольватов в экстрактах ДФ понижается, а тетрасольватов растет. Интересно отметить, что при содержании МТБЭ в составе растворителя около 5-30% (об.),

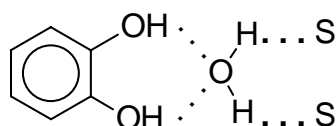
почти единственной экстрагируемой формой является тетрасольват, а при экстракции неразбавленным МТБЭ ди- и тетрасольваты содержатся в равной мере (около 50%).

Количество ДФ, экстрагируемое в молекулярной форме, во всех системах незначительно и им можно пренебречь.

В отличие от РЗ и ГХ, в инертных растворителях ОН-группы ПК связаны внутримолекулярной водородной связью (ВМВС), что может обуславливать особенности механизма его экстракции. ВМВС у пирокатехина может сохраняться и в двойных системах даже в присутствии большого избытка органического основания с достаточно высокой электронодонорной способностью, атом кислорода воды может бифуркатно взаимодействовать с обоими – ОН-группами ПК (структуры III, IV). В обоих случаях это может явиться причиной снижения величины сольватного числа.



III



IV

«Линеаризация» равновесных данных по межфазному распределению ПК показала, что при его экстракции растворами МТБЭ в четыреххлористом углероде, хлороформе, перхлорэтилене образуется смесь моно- и дисольватов, а растворами МТБЭ в гексане, где взаимодействия «инертного» растворителя как с ПК, так и с МТБЭ сведены к минимуму, образуются преимущественно ди- и тетрасольваты.

Вместе с тем экстракционные данные, относящиеся к системе, где разбавителем МТБЭ является дихлорэтан, линеаризации с использованием рассмотренных моделей не поддаются. Причиной этого, вероятно, является синергетный эффект, обусловленный возможностью образования смешанных экстрагируемых комплексов.

Структуру образующегося дисольвата ПК по аналогии с РЗ и ГХ можно представить в виде гидрато-сольвата (III) или (IV), в котором вода играет роль мостика.

В случае образования моно- и дисольватов, соответствующие константы экстракции  $K_{ex1}$  и  $K_{ex2}$  определялись графическим решением уравнения (7).

$$\frac{D - P_0}{S} = K_{ex1} + K_{ex2} \cdot S \quad (7)$$

Установленные значения констант экстракции при межфазном распределении **ПК** растворами МТБЭ в органических разбавителях представлены в табл. 4.

Таблица 4

Константы экстракции ( $K_{ex}$ ) при межфазном распределении **ПК** растворами МТБЭ в органических разбавителях

Разбавитель	$K_{ex1}$	$K_{ex2}$
Гексан	$K_{ex2}=8.0 \cdot 10^{-2}$	$K_{ex4}=1.1 \cdot 10^{-3}$
$CCl_4$	$1.3 \cdot 10^{-1}$	$1.4 \cdot 10^{-1}$
Перхлорэтилен	$1.5 \cdot 10^{-1}$	$1.4 \cdot 10^{-1}$
Хлороформ	$1.2 \cdot 10^{-1}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$

Преобразуя (7), легко получить уравнение (8) для расчета величин констант распределения **ПК** в растворы МТБЭ в различных разбавителях ( $q=1,2$ ):

$$D = P_o + K_{ex1} \cdot S + K_{ex2} \cdot S^2 \quad (8)$$

Данные табл. 5 указывают на хорошее совпадение значений  $D_s$  при экстракции **ПК** растворами МТБЭ при всех составах смешанного экстрагента.

По аналогии с экстракцией **РЗ** и **ГХ** было рассчитано соотношение экстрагируемых форм по уравнениям (5-7).

Показано, что при экстракции **ПК** растворами МТБЭ в хлорорганических растворителях количество моносольвата, равное дисольвату наблюдается при концентрации МТБЭ 10%, при большем содержании МТБЭ в составе смешанного экстрагента **ПК** извлекается преимущественно в виде дисольватов, а в растворах МТБЭ в гексане основная экстрагируемая форма **ПК** – тетрасольват, независимо от концентрации МТБЭ.

Экспериментальные ( $D_{S_{\text{эксп}}}$ ) и расчетные ( $D_{S_{\text{расч}}}$ ) значения коэффициентов распределения пирокатехина

% об.МТБЭ	МТБЭ- $C_6H_{14}$			МТБЭ- $CCl_4$			МТБЭ- $C_2Cl_4$		
	$D_{S_{\text{эксп}}}$	$D_{S_{\text{расч}}}$	% ошибки (отн.)	$D_{S_{\text{эксп}}}$	$D_{S_{\text{расч}}}$	% ошибки (отн.)	$D_{S_{\text{эксп}}}$	$D_{S_{\text{расч}}}$	% ошибки (отн.)
100	11.8	11.7	0.8	11.8	11.2	5.1	11.8	11.1	5.9
80	6.4	6.1	4.7	7.1	7.4	4.1	6.7	7.3	9.0
60	2.9	2.9	0.0	3.9	4.3	9.3	3.8	4.3	11.6
40	1.0	1.1	10.0	2.1	2.1	10.2	2.0	2.1	5.0
20	0.28	0.25	10.7	0.80	0.64	20.0	0.67	0.65	3.0

Сравнение констант распределения различных ДФ в различные композиции МТБЭ с самыми разнообразными нефтехимическими растворителями показало, что их экстрагируемость всегда изменяется следующим образом:

$$(ПК) > (РЗ) > (ГХ) \quad (9)$$

Можно предположить, что максимальная экстрагируемость **ПК** по сравнению с другими ДФ обусловлена наличием в его молекуле **ВМВС**, снижающей его гидратацию в водной фазе.

Интересные результаты получены при экстракции ДФ смесями МТБЭ с алифатическими спиртами, заключающиеся в синергетном эффекте экстракции, впервые обнаруженном нами для указанной системы (рис.6).

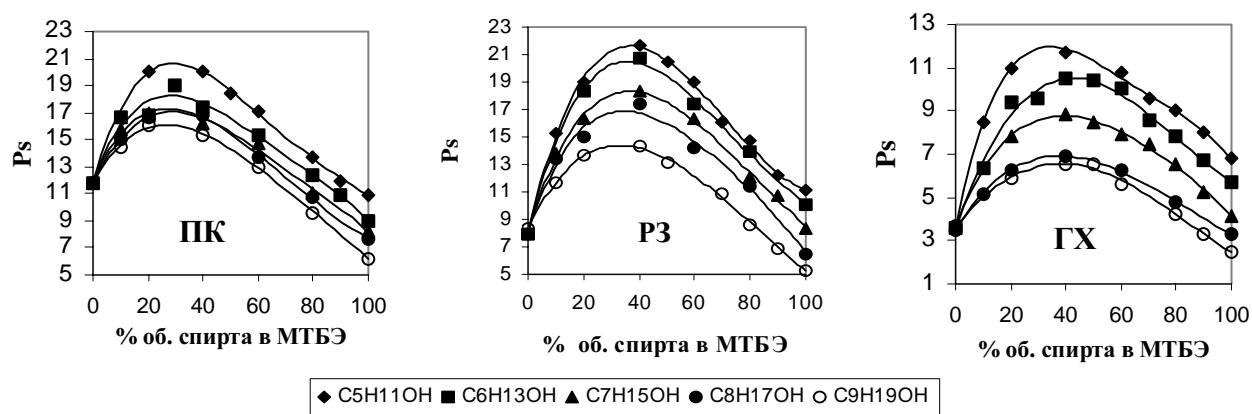


Рис. 6. Экстракция ДФ смешанным экстрагентом МТБЭ-РОН

Особенно сильное увеличение констант распределения наблюдается при экстракции РЗ и ГХ. Таким образом, композиции спиртов с МТБЭ могут с успехом использоваться для группового экстракционного извлечения ДФ.

Важным моментом является то, что растворимость МТБЭ в водной фазе при использовании рассмотренных синергетных смесей (СС) понижается в несколько раз, а вязкость СС существенно ниже по сравнению с базовым спиртом.

Одной из причин синергизма может быть образование смешанных экстрагируемых комплексов. Другой причиной, в совокупности с вышерассмотренной, может явиться снижение самоассоциации спиртов при добавлении к ним МТБЭ. На последнее указывает и тот факт, что с увеличением молекулярного веса спирта максимум синергетных кривых, хотя и незначительно, но смещается в сторону меньшего содержания МТБЭ в смеси растворителей. Кроме того, неаддитивность свойств системы МТБЭ-спирты подтверждается их рефрактометрическим исследованием. Однако, к сожалению, корректное установление причин синергизма, основанное только на анализе данных по межфазному распределению, пока является очень затруднительным.

Принципиально важное значение имеет обсуждение возможных причин обнаруженной нами аномально высокой экстракционной способности МТБЭ по отношению к ДФ. С этой целью целесообразно было сопоставить полученные константы распределения ДФ в МТБЭ и другие распространенные растворители (табл. 6), и в первую очередь с представителями гомологического ряда эфиров – диэтиловым (ДЭЭ) и диизопропиловым (ДИПЭ).

Таблица 6

Экстракция двухатомных фенолов органическими растворителями

Растворитель	Ps		
	Пирокатехин	Резорцин	Гидрохинон
ДЭЭ	8.8	4.4	2.1
МТБЭ	11.8	8.0	3.6
ДИПЭ	2.7	1.2	0.7

Известно, что в ряду экстрагентов-гомологов константы распределения изменяются антибатно их молекулярной массе за счет так называемого упаковочного эффекта или снижения мольной концентрации сольватирующего растворителя по мере роста их молекулярного веса. В связи с этим экстракционная способность в ряду исследованных эфиров должна была изменяться следующим образом: ДЭЭ > МТБЭ = ДИПЭ. Экспериментально же мы наблюдали иную последовательность: МТБЭ > ДЭЭ > ДИПЭ. Фактически из этого ряда со знаком плюс «выбился» только МТБЭ, константы распределения ДФ в который оказались в несколько раз выше, чем в ДЭЭ.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. В условиях образования высокосольватированных гидрато-сольватов через молекулярный мостик воды, когда две молекулы экстрагента фактически сольватируют обе –ОН группы одной индукционно поляризованной молекулы воды, связанной через кислород с протонодонорным соединением, стерические затруднения начинают оказывать существенное влияние. При этом только обеспечение условия, когда один из алкильных радикалов слабоосновного экстрагента является –СН<sub>3</sub> группой, а другой обладает максимально возможным положительным индукционным эффектом, может привести к аномальному упрочнению экстрагируемых комплексов. Именно такая ситуация, по видимому, и реализуется при использовании МТБЭ в качестве экстрагента ДФ. По мере снижения величин сольватных чисел и перехода к извлечению от ДФ к одноатомным фенолам, эффект, как и следовало ожидать, понижается. Исходя из выдвинутой гипотезы, можно было предположить практически полное исчезновение различий между экстракционной способностью метилалкилсульфоксидов и более симметричных сульфоксидов по отношению к ДФ за счет изменения гидрато-сольватного механизма на сольватный и снижения роли стерических факторов. Проведенные эксперименты это предположение полностью подтвердили. Таким образом, совокупность приведенных доводов представляется достаточно убедительной для объяснения аномально высокой экстракционной способности МТБЭ.

**В пятой главе** рассмотрены вопросы оптимизации группового выделения ДФ и их экстракционного разделения. Используя полученные коэффициенты распределения ДФ в МТБЭ и другие органические растворители, рассчитывался процесс экстракционного извлечения при различных условиях по уравнению (10):

$$E_{ex} = \frac{D_s}{D_s + V_{aq} / V_{org}} \cdot 100, \quad (10)$$

где  $E_{ex}$  – степень извлечения, %;  $D_s$  – коэффициент распределения;

$V_{aq} / V_{org}$  – соотношение равновесных объемов водной и органической фаз.

Данные по степеням извлечения ( $E_{ex}$ , %) **ПК**, **РЗ** и **ГХ** из сточных вод синергетной смесью  $C_5H_{11}OH$ -МТБЭ в зависимости от соотношения объемов органической и водной фаз (О/В) и числа ступеней экстракции (N) приведены в табл.7.

Таблица 7

Степени извлечения **ПК**, **РЗ** и **ГХ** ( $E_{ex}$ , %) смешанным растворителем  $C_5H_{11}OH$ -МТБЭ в зависимости от числа ступеней экстракции (N) и соотношения объемов фаз (В/О)

В/О	$E_{ex}$ (ПК), %			$E_{ex}$ (РЗ), %			$E_{ex}$ (ГХ), %		
	N=1	N=2	N=3	N=1	N=2	N=3	N=1	N=2	N=3
1	94.91	99.74	99.99	95.27	99.78	99.99	76.87	94.65	98.76
2	89.79	98.96	99.89	90.47	99.09	99.91	61.05	84.83	94.09
3	84.79	97.69	99.65	85.74	97.97	99.71	49.83	74.83	87.37
5	74.98	93.74	98.43	76.38	94.42	98.68	34.81	57.50	72.30
8	60.73	84.58	93.94	62.53	85.96	94.74	21.61	38.54	51.82
10	51.53	76.51	88.61	53.43	78.31	89.90	15.93	29.32	40.58

Интересно отметить, что использование МТБЭ в качестве экстрагента **РЗ** и **ГХ** позволяет достичь за одну ступень примерно тех же результатов по степеням извлечения, как при трехкратном экстрагировании ДИПЭ. Очевидно, что трехступенчатое экстрагирование не только указанных соединений, но и **ПК** значительно более эффективно, чем его экстракция ДИПЭ.

Это дает возможность без изменения степени извлечения либо уменьшить абсолютное количество экстрагента (т.е. отношение объемов органической и водной фаз), либо снизить количество ступеней экстракции. Действительно, например для **ПК**, степень извлечения более 97% (при соотношении водной и органической фаз равным 1/2) достигается при экстракции **ПК** МТБЭ уже за две ступени, тогда как при использовании ДИПЭ только за пять.

Понятно, что чем выше константа распределения, тем более полно извлекается экстрагируемое соединение. Применение таких смесей, как МТБЭ – РОН, которые, как обнаружено в настоящей работе, обладают синергетными свойствами, в соотношении, при котором наблюдается максимальная константа распределения, позволяет значительно повысить эффективность экстрагирования.

Использование синергетной смеси МТБЭ-амиловый спирт для экстракции **ПК** при соотношении объемов водной и органической фаз 3:1 позволяет извлечь более 99% **ДФ** за 3 ступени, аналогичных результатов можно достичь при экстракции **ПК** МТБЭ за 4 ступени, ДИПЭ за 7 ступеней.

Для промышленного использования в качестве экстрагента можно рекомендовать смесь МТБЭ и гексилового спирта, которая, с одной стороны, позволяет достичь высокой степени извлечения **ДФ**, с другой – снизить потери экстрагента, связанные с растворением некоторого количества спирта в водной фазе, поскольку растворимость гексанола в воде значительно меньше, чем амилового спирта.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые изучена экстракция пирокатехина, резорцина и гидрохинона метил-*трет*-бутиловым эфиром и его растворами в органических растворителях, установлена аномально высокая экстракционная способность МТБЭ в гомологическом ряду алифатических экстрагентов эфирного ряда. Константы распределения **ПК**, **РЗ** и **ГХ** в МТБЭ равны 11.8, 8.0 и 3.6 соот-

ветственно, что в 1.3-1.8 раза превышает таковые для более низкомолекулярного диэтилового эфира.

2. Установлен состав и устойчивость образующихся экстрагируемых комплексов и проведено количественное описание экстракционных равновесий. При экстракции пирокатехина МТБЭ в смеси с хлорорганическими растворителями максимальное сольватное число равно 2, а при экстракции резорцина и гидрохинона 4. В последнем случае в условиях возможности образования нескольких экстрагируемых комплексов их сольватные числа отличаются не как обычно – на 1, а на 2.

3. На основании предполагаемого строения образующихся гидрато-сольватов двухатомных фенолов дано объяснение аномально высокой экстракционной способности МТБЭ.

4. Впервые обнаружены синергетные эффекты при экстракции двухатомных фенолов смесями МТБЭ-РОН ( $R=C_4\div C_{10}$ ).

5. Показано, что при использовании МТБЭ или его синергетных смесей с алифатическими спиртами для эффективной экстракции двухатомных фенолов из водных растворов ( $E_{ex}>99\%$ ) удается в 3-4 раза понизить объем используемого растворителя и в 5-7 раз число необходимых ступеней распределения.

*Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:*

1. Егуткин Н. Л., Файзрахманова И. М., Сыркин А. М. Экстракция резорцина из водных растворов метил-*трет*-бутиловым эфиром // Башкирский химический журнал.- 2004. –Т. 11.- № 5.- С. 12-16.
2. Егуткин Н. Л., Никитин Ю. Е. Сыркин А. М., Малая И. П., Комиссарова Н. Г., Денисенко Ю. И., Майданов В. В., Файзрахманова И. М., Брагина Л. Н., Гаврилов О. А. Нефтяные сульфоксиды – перспективные экстрагенты органических соединений // Тез. докл. III Международной Мамедовской нефтехимической конференции.- Баку, 1998.- С. 19.
3. Егуткин Н. Л., Файзрахманова И. М., Сыркин А. М. Метил-*трет*-бутиловый эфир – перспективный экстрагент биологически активных со-

единений // Тез. докл. IV Всероссийского семинара «Химия и медицина».- Уфа, 2003.- С. 98.

4. Егуткин Н. Л., Файзрахманова И. М., Сыркин А. М. Групповое выделение двухатомных фенолов из водных растворов метил-*трет*-бутиловым эфиром и их смесями с алифатическими спиртами // Тез. докл. XIII Всесоюзной конференции по экстракции.- Москва, 2004.- С. 65.
5. Егуткин Н. Л., Файзрахманова И. М. Возможные причины аномально высокой экстракционной способности метил-*трет*-бутилового эфира // Тез. докл. XIII Всесоюзной конференции по экстракции.- Москва, 2004.- Т. 2.- С. 20-21.
6. Егуткин Н. Л., Файзрахманова И. М., Сыркин А. М. Описание экстракционных равновесий при межфазном распределении 1,3- и 1,4-диоксибензолов в метил-*трет*-бутиловый эфир // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Тез. докл. XVII Международной научно-технической конференции.- Уфа: Реактив, 2004.- С. 74-75.
7. Егуткин Н. Л., Файзрахманова И. М., Сыркин А. М. Механизм экстракции гидрохинона метил-*трет*-бутиловым эфиром // Интеграция науки и высшего образования био- и органическая химия. (УГНТУ, 25-27 декабря 2002 г.): Тез. докл. I Всероссийской научной Internet-конференции.- Уфа, 2002.- С. 27-28.
8. Файзрахманова И. М., Сыркин А. М., Егуткин Н. Л. Межфазное распределение метил-*трет*-бутилового эфира между водой и гидрофобными растворителями // Интеграция науки и высшего образования био- и органическая химия. (УГНТУ, 25-27 декабря 2002 г.): Тез. докл. I Всероссийской научной Internet-конференции.- Уфа, 2002.- С. 26-27.
9. Егуткин Н. Л., Файзрахманова И. М., Сыркин А. М. Сравнение экстракционного поведения гидрохинона, резорцина и пирокатехина при их экстракции из водных растворов метил-*трет*-бутиловым эфиром // Интеграция науки и высшего образования био- и органическая химия. (УГНТУ, 25-27 декабря 2002 г.): Тез. докл. I Всероссийской научной Internet-конференции.- Уфа, 2002.- С. 29-30.