

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

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ ПРИ ПРОТИВОТОЧНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИХ ИЗ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЬНОЙ ВОДЫ

В работах [1, 2] определены закономерности распределения основных компонентов так называемых сланцевых водорастворимых алкилрезорцинов при экстракции их из фенольных (над- и подсмольных) вод сланцеперабатывающих предприятий смешанным экстрагентом, состоящим из бутилацетата и диизопропилового эфира. Показано, что изотермы экстракции (кривые распределения) всех соединений хорошо описываются с помощью известного уравнения Нернста-Шилова, коэффициенты  $K$  и  $g$  которого могут быть выражены в виде простых функций от объемных долей бутилацетата и диизопропилового эфира  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  и температуры  $T$ ,  $K$ .

В принципе процесс дефеноляции фенольных вод следует проводить в условиях, обеспечивающих достаточную степень извлечения при теоретически минимальном расходе экстрагента. На существующих установках (с безнасадочными колоннами) снизить остаточную концентрацию фенолов в воде можно только путем резкого увеличения количества подаваемого экстрагента. Это приводит к неизбежному удорожанию процесса за счет повышения расхода тепла на регенерацию экстрагента из фенольного экстракта. Поэтому единственная возможность снижения остаточной концентрации фенолов в воде — замена безнасадочных колонн более современными аппаратами.

Для любой реорганизации процесса экстракции необходимо располагать данными об остаточных концентрациях фенолов в воде в зависимости от условий процесса. Вследствие того, что компоненты извлекаемой смеси существенно различаются по экстрагируемости, такая информация должна быть известна для каждого соединения. Исходя из этого, авторы поставили перед собой задачу определить концентрации главных компонентов сланцевых водорастворимых фенолов при различных составах и количествах экстрагента, числах теоретических ступеней контакта и температурах.

#### Распределение компонентов в условиях противоточной экстракции

Были рассчитаны балансы распределения главных компонентов сланцевых алкилрезорцинов при противоточной экстракции их из смольной воды при температурах 20, 40 и 60 °С, восьми объемных соотношениях экстрагента и воды  $S/W$  (0,075, 0,10, 0,125, 0,175, 0,20, 0,30,

0,40 и 0,50), семи объемных долей бутилацетата в экстрагенте (0, 0,15, 0,3, 0,5, 0,7, 0,85, 1) и числа теоретических ступеней  $n$ , равных 1, 2, 3, 4, 5 и  $\infty$ . Таким образом, для каждого распределяющегося соединения рассчитано 1008 равновесий. Из них равновесия при  $n$  от 1 до 5 (для каждого соединения 840) соответствуют реальным условиям, при  $n = \infty$  — гипотетическим условиям экстракции в бесконечно эффективном аппарате, дающем при данных  $\varphi_1$ ,  $S/W$  и  $T$  максимальную степень извлечения экстрагируемого соединения.

Таблица 1

Средние концентрации распределяющихся соединений в исходной воде

Распределяющееся соединение	Средняя концентрация в исходной воде, кг/м <sup>3</sup>	Содержание в фенолах, %
Одноатомные фенолы	1,188	10,8 ± 1,3
Алкилрезорцины*:		
Р	0,352	3,2 ± 0,2
2-МР	0,198	1,8 ± 0,1
4-МР	0,209	1,9 ± 0,1
5-МР	3,280	29,8 ± 1,2
2,5-ДМР	1,166	10,6 ± 0,9
5-ЭР	1,122	10,2 ± 0,6
4,5-ДМР	1,012	9,2 ± 0,4
2-М5ЭР	0,561	5,1 ± 0,4
Остальные**	1,913	17,4 ± 3,0
Всего	11,0	100

\* Полные названия приведены ниже.

\*\* Около 50 индивидуальных соединений.

В расчетах использовали коэффициенты функциональных форм изотерм экстракции (кривых равновесия), опубликованные в [1, 2]. Расчеты провели для следующих восьми главных компонентов сланцевых алкилрезорцинов: резорцин (Р), 2-метилрезорцин (2-МР), 4-метилрезорцин (4-МР), 5-метилрезорцин (5-МР), 2,5-диметилрезорцин (2,5-ДМР), 5-этилрезорцин (5-ЭР), 4,5-диметилрезорцин (4,5-ДМР) и 2-метил-5-этилрезорцин (2-М5ЭР). В сумме эти соединения составляют 70—75 % всех фенольных соединений в смольной воде, включая и наиболее трудно экстрагируемые компоненты последних. В расчетах использовали средние концентрации распределяющихся соединений в исходной воде  $C_{ow}$ , приведенные в табл. 1, пренебрегая при этом наличием одноатомных фенолов и остальных алкилрезорцинов, извлекаемых намного лучше основных компонентов.

Программа для расчета равновесия при протиточной экстракции была составлена по следующему принципу. Рабочую линию, наклон которой определяется соотношением  $W/S$ , в координатах  $C_s = f(C_w)$  ( $C$  — концентрация, кг/м<sup>3</sup>, индексы  $S$  и  $W$  относятся соответственно к фазам экстракта и воды) рассчитывали методом последовательного приближения, чтобы найти такое ее положение, которое позволяет построить между кривой равновесия и рабочей линией заданное число теоретических контактов. Ступени начали строить от оси абсцисс ( $C_s = 0$ ), и операцию приближения повторяли до совпадения концентрации экстракта последней ступени  $C_{nS}$  с ординатой точки пересечения рабочей линии и вертикали  $C_w = C_{ow}$ . При этом считали достаточным, если расхождения в этих величинах не превышали 0,0005 кг/м<sup>3</sup>.

Некоторые результаты расчета для суммы остаточных концентраций восьми главных компонентов  $C_{nW}$  ( $C_{nW} \equiv \sum_{i=1}^8 C_{inW}$ , где  $C_{inW}$  — остаточная концентрация  $i$ -го соединения в воде) приводятся в таблицах 2 и 3. Так как соединения, не учтенные в расчетах (одноатомные фенолы и «остальные» алкилрезорцины), извлекаются намного лучше основных восьми компонентов, эти данные практически совпадают с остаточной концентрацией «суммарных» фенолов (суммой остаточных концентраций всех фенольных соединений) в воде.

Таблица 2

Остаточная концентрация алкилрезорцинов в воде при  $S/W$  0,3, кг/м<sup>3</sup>

$\Phi_1$ , объемная доля	$n$	Температура, °C		
		20	40	60
0	1	2,87	3,53	4,12
	2	1,90	2,48	3,08
	3	1,56	2,06	2,64
	4	1,39	1,85	2,40
	5	1,30	1,72	2,25
	$\infty$	1,06	1,38	1,69
0,3	1	2,01	2,49	2,95
	2	0,98	1,33	1,73
	3	0,65	0,91	1,24
	4	0,50	0,70	0,99
	5	0,42	0,59	0,85
	$\infty$	0,23	0,31	0,42
0,5	1	1,71	2,12	2,53
	2	0,72	0,99	1,30
	3	0,43	0,60	0,85
	4	0,31	0,44	0,63
	5	0,24	0,35	0,51
	$\infty$	0,11	0,15	0,19
0,7	1	1,50	1,87	2,25
	2	0,58	0,80	1,06
	3	0,33	0,46	0,65
	4	0,23	0,32	0,46
	5	0,18	0,25	0,36
	$\infty$	0,08	0,11	0,13
1,0	1	1,31	1,66	2,01
	2	0,51	0,70	0,92
	3	0,30	0,41	0,56
	4	0,22	0,30	0,40
	5	0,18	0,24	0,32
	$\infty$	0,09	0,11	0,14

Из анализа полученных данных вытекает вывод о следующих общих закономерностях.

Как и следовало ожидать, увеличение числа теоретических ступеней контакта приводит к уменьшению остаточной концентрации фенолов в воде. Особенно четко эта закономерность проявляется при небольших значениях  $n$ .

С увеличением доли бутилацетата в экстрагенте экстрагирующая способность последнего улучшается. При этом значительное уменьшение  $C_{nW}$  наблюдается уже при невысоких объемных долях бутилацетата в экстрагенте. Повышение температуры экстракции приводит к уменьшению степени извлечения фенолов. При  $S/W=0,3$   $C_{nW}$  при температуре 60 °C почти вдвое больше, чем при 20 °C.

Остаточная концентрация алкилрезорцинов в воде  
при температуре 20 °С, кг/м<sup>3</sup>

Ф <sub>1</sub> , объемные доли	n	Объемное соотношение экстрагента и воды S/W				
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
0,5	1	2,90	2,10	1,71	1,46	1,30
	2	1,70	1,00	0,72	0,57	0,47
	3	1,23	0,64	0,43	0,32	0,26
	4	0,99	0,47	0,31	0,23	0,18
	5	0,85	0,38	0,24	0,18	0,14
	∞	0,43	0,18	0,11	0,09	0,07
1,0	1	2,23	1,61	1,31	1,14	1,01
	2	1,14	0,69	0,51	0,41	0,35
	3	0,77	0,43	0,30	0,24	0,20
	4	0,60	0,32	0,22	0,17	0,14
	5	0,51	0,26	0,18	0,14	0,11
	∞	0,27	0,13	0,09	0,07	0,06

Таблица 4

Доля резорцина в остаточных алкилрезорцинах  
при температуре 20 °С, %

Ф <sub>1</sub> , объемные доли	n	Объемное соотношение экстрагента и воды S/W				
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
0,5	1	9,1	11,1	12,1	13,1	13,8
	2	13,7	18,4	21,9	24,6	26,7
	3	17,7	25,6	31,3	35,9	39,6
	4	21,1	31,8	39,4	45,3	49,9
	5	23,8	36,9	45,9	52,5	57,7
	∞	41,4	63,0	73,8	80,0	84,2
1	1	10,9	12,9	14,1	15,0	15,7
	2	18,0	22,9	26,0	28,3	30,1
	3	24,2	31,5	36,2	39,6	42,3
	4	29,1	37,8	44,0	47,9	51,0
	5	33,0	43,7	49,5	53,9	57,1
	∞	50,4	63,6	68,9	73,0	75,9

С увеличением количества подаваемого экстрагента  $C_{nW}$  закономерно уменьшается, но в неизвлеченных фенолах увеличивается доля резорцина как наиболее трудно экстрагируемого соединения (табл. 4).

**Зависимость остаточной концентрации алкилрезорцинов  
в смольной воде от условий экстракции**

Чтобы установить эмпирическую зависимость остаточной концентрации алкилрезорцинов в воде от состава и количества экстрагента, числа теоретических ступеней и температуры экстракции, набор расчетных величин  $C_{inW}$  (для каждого соединения 840 значений при  $n$  от 1 до 5) подвергли регрессионному анализу известными методами. Регрессионное уравнение включало в качестве коррелирующих параметров объемное соотношение фаз экстрагента и воды  $S/W$  ( $S/W \equiv \alpha$ ), объемную долю бутилацетата в экстрагенте  $\varphi_1$ , число теоретических ступеней  $n$  и температуру экстракции  $T$ , К, а также парные произведения этих параметров и произведение  $\varphi_1\varphi_2$  ( $\varphi_2 \equiv (1 - \varphi_1)$ ) — доля диизопропилового эфира в экстрагенте).

Аналогичные расчеты провели для суммы восьми главных соединений, причем в регрессионное уравнение для  $C_{nw}$  в качестве параметров были дополнительно включены  $\alpha^2$  и  $1/n^2$ . Квадрат объемной доли бутилацетата в экстрагенте  $\varphi_1^2$  содержится в скрытой форме уже в параметре  $\varphi_1\varphi_2$ .

Расчеты проводили в двух вариантах: 1) при переменной температуре, 2) при постоянной температуре (с исключением членов, содержащих  $T$ ), то есть по следующим уравнениям (записаны для  $C_{nw}$ )\*:

$$C_{nw} = b_0 + b_1\alpha + b_2\varphi_1 + b_3n^{-1} + b_4T/100 + b_5\alpha\varphi_1 + b_6\alpha n^{-1} + b_7\alpha T/100 + b_8\varphi_1n^{-1} + b_9\varphi_1T/100 + b_{10}n^{-1}T/100 + b_{11}\varphi_1\varphi_2 + b_{12}\alpha^2 + b_{13}n^{-2} \quad (1)$$

и

$$C_{nw} = b'_0 + b'_1\alpha + b'_2\varphi_1 + b'_3n^{-1} + b'_5\alpha\varphi_1 + b'_6\alpha n^{-1} + b'_8\varphi_1n^{-1} + b'_{11}\varphi_1\varphi_2 + b'_{12}\alpha^2 + b'_{13}n^{-2} \quad (2)$$

Величины  $b_0, b_1, \dots$  для  $C_{nw}$  приведены в табл. 5,  $b'_0, b'_1, \dots$  — в табл. 6.

Анализ результатов расчета показал, что предложенные уравнения регрессии удовлетворительно описывают зависимость остаточной концентрации алкилрезорцинов от условий экстракции. Обычно для  $C_{nw}$  следует предпочесть форму уравнения, содержащую в качестве коррелирующих параметров также  $\alpha^2$  и  $1/n^2$ , хотя при 20 °С влияние входного параметра  $1/n^2$  несущественно (величина  $b'_{13}$  мала и имеет высокую стандартную ошибку). В принципе член  $b'_{13}n^{-2}$  при этой температуре можно исключить. Он оставлен только из целесообразности использовать при всех значениях температуры одинаковую форму уравнения (2).

Таблица 5

Коэффициенты уравнения (1) для  $C_{nw}$

Коэффициент	Параметр	Пределы варьирования параметра	Численное значение коэффициента
$b_0$	—	—	—10,00
$b_1$	$\alpha$	0,075—0,50	7,73±0,78
$b_2$	$\varphi_1$	0—1	3,95±0,31
$b_3$	$n^{-1}$	0,2—1	0,50±0,39
$b_4$	$T/100$	2,93—3,33	4,26±0,10
$b_5$	$\alpha\varphi_1$	0—0,5	1,60±0,11
$b_6$	$\alpha n^{-1}$	0,015—0,5	—1,63±0,13
$b_7$	$\alpha T/100$	0,21—1,665	—6,21±0,24
$b_8$	$\varphi_1 n^{-1}$	0—1	—0,18±0,06
$b_9$	$\varphi_1 T/100$	0—3,33	—1,89±0,10
$b_{10}$	$n^{-1}T/100$	0,586—3,33	0,81±0,12
$b_{11}$	$\varphi_1\varphi_2$	0—0,25	—1,97±0,06
$b_{12}$	$\alpha^2$	(5,6—250) · 10 <sup>-3</sup>	13,69±0,34
$b_{13}$	$n^{-2}$	0,04—1	—0,28±0,10
Коэффициент корреляции			0,990
Стандартная ошибка $C_{nw}$			0,162

Коэффициенты регрессии (см. таблицы 5 и 6) дают возможность прогнозировать остаточную концентрацию суммарных фенолов в воде в широкой области варьирования соотношения фаз экстрагента и воды, состава экстрагента, числа теоретических ступеней и температуры экстракции.

Коэффициенты уравнения (2) для  $C_{nW}$ 

Коэффициент	Температура, °С		
	20	40	60
$b'_0$	2,13	3,27	4,61
$b'_1$	$-7,65 \pm 0,26$	$-11,72 \pm 0,33$	$-15,80 \pm 0,39$
$b'_2$	$-1,39 \pm 0,05$	$-1,97 \pm 0,06$	$-2,56 \pm 0,07$
$b'_3$	$2,78 \pm 0,16$	$3,21 \pm 0,20$	$3,13 \pm 0,24$
$b'_5$	$1,24 \pm 0,14$	$1,66 \pm 0,18$	$1,89 \pm 0,21$
$b'_6$	$-2,42 \pm 0,16$	$-1,82 \pm 0,21$	$-0,65 \pm 0,25$
$b'_8$	$-0,44 \pm 0,07$	$-0,23 \pm 0,09$	$-0,13 \pm 0,10$
$b'_{11}$	$-1,63 \pm 0,07$	$-1,97 \pm 0,09$	$-2,30 \pm 0,11$
$b'_{12}$	$9,61 \pm 0,41$	$13,82 \pm 0,53$	$17,64 \pm 0,63$
$b'_{13}$	$0,03 \pm 0,12$	$-0,31 \pm 0,15$	$0,55 \pm 0,18$
Коэффициент корреляции	0,992	0,992	0,992
Стандартная ошибка $C_{nW}$	0,112	0,144	0,171

## Выводы

1. На основе экспериментальных кривых равновесия алкилрезорцинов в системе смешанный экстрагент (смесь бутилацетата и диизопропилового эфира)—сланцевая смольная вода определены остаточные концентрации восьми главных компонентов сланцевых водорастворимых фенолов в воде при различных условиях противоточной экстракции (1008 равновесий для каждого соединения).
2. Получено регрессионное уравнение, описывающее зависимость остаточной концентрации фенолов в воде от состава и количества экстрагента, числа теоретических ступеней и температуры экстракции.

\* Регрессионные уравнения для остаточной концентрации отдельных компонентов  $C_{inW}$  (с коэффициентами  $b_{0i}$ ,  $b_{1i}$ , ...) отличаются от (1) и (2) только отсутствием членов, содержащих  $\alpha^2$  и  $1/n^2$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тийкма Л. В., Мельдер Л. И., Тамвеллиус Х. Я. Корреляция кривых распределения алкилрезорцинов при экстракции их смешанным экстрагентом. — Горючие сланцы, 1985, 2, № 2, с. 201—205.
2. Тийкма Л. В., Мельдер Л. И., Тамвеллиус Х. Я. Закономерности распределения алкилрезорцинов при экстракции их из сланцевой смольной воды смешанным экстрагентом. — Тр. / Таллин. политехн. ин-т; № 594. Таллин, 1985, с. 59—69.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию

30.06.1986

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР  
г. Таллин

## PARTITION OF ALKYL RESORCINOLS OF OIL-SHALE TAR WATER ON UPSTREAM EXTRACTION

Based on experimental curves for the equilibrium partition of individual alkyl resorcinols between organic solvent (a mixture of butyl acetate and diisopropyl ether) and Estonian oil-shale tar water, the residual concentrations of the main components of water-soluble phenols in water were calculated. They were found to depend on conditions of upstream extraction: solvent composition and quantity (solvent to water phase ratio), temperature and number of theoretical stages (1008 variants for each component). The following components were subjected to study: resorcinol, 2-methyl-, 4-methyl-, 5-methyl-, 2,5-dimethyl-, 4,5-dimethyl-, 5-ethyl- and 2-methyl-5-ethylresorcinols.

It was established that with increasing quantity of butyl acetate in the mixed solvent  $\varphi_1$  the extractability of alkyl resorcinols increases. At the same time, a considerable decrease in the residual concentration  $C_{nW}$  of alkyl resorcinols was observed at low values of  $\varphi_1$ . With increasing number of theoretical stages ( $n$ )  $C_{nW}$  decreases, while with increasing temperature of extraction it increases. At high solvent to water phase ratios ( $S:W \equiv \alpha$ ), a decrease in  $C_{nW}$  was accompanied by an increase in the relative concentration of difficult-to-extract resorcinols in nonextracted resorcinols (the raffinate phase).

An equation describing an empirical dependence of  $C_{nW}$  on conditions of the extraction process is as follows:

$$C_{nW} = b_0 + b_1\alpha + b_2\varphi_1 + b_3n^{-1} + b_4T/100 + b_5\alpha\varphi_1 + b_6\alpha n^{-1} + b_7\alpha T/100 + b_8\varphi_1 n^{-1} + b_9\varphi_1 T/100 + b_{10}n^{-1}T/100 + b_{11}\varphi_1\varphi_2 + b_{12}\alpha^2 + b_{13}n^{-2},$$

where  $\varphi_2$  is the volume fraction of diisopropyl ether in the solvent. The coefficients  $b_0, b_1, \dots$  of the equation and its incomplete forms at a temperature of 20, 40 and 69 °C (except the terms containing  $T$ ) were calculated.

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