

Е. И. ЩЕРБИНА, А. Э. ТЕНЕНБАУМ, З. В. МАКАРОВА

ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД — РАСТВОРИТЕЛЬ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Потребность в ароматических углеводородах для химической промышленности неуклонно растет, так как они имеют разнообразное применение в нефтехимическом синтезе.

В Советском Союзе с 1960 по 1965 г. потребление ароматических углеводородов увеличилось в несколько раз. Раньше ароматические углеводороды получали исключительно из каменноугольной смолы. В ближайшие 6—7 лет коксохимическая промышленность СССР сможет удовлетворить только 1/3 спроса химической промышленности на бензол и другие ароматические углеводороды. Именно поэтому быстро развивается производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья.

Источниками ароматических углеводородов в нефтепереработке являются фракции, полученные с установок каталитического риформинга и пиролиза, фракции ароматизированных газоконденсатов и др. Так как в этих фракциях содержатся и неароматические компоненты, кипящие в тех же температурных пределах, извлекать чистые ароматические углеводороды простой ректификацией невозможно, приходится прибегать к более эффективным процессам разделения.

Наиболее эффективным промышленным процессом получения особо чистых ароматических углеводородов является жидкостная экстракция, основанная на использовании полярных растворителей. К их числу относятся: ди- и триэтиленгликоли [1, 2], сульфолан [3], пропиленкарбонаты [4], моно- и диметилформамиды [5] и др.

Однако все перечисленные растворители наряду с достоинствами обладают рядом существенных недостатков. Поэтому продолжают поиски новых высокоэффективных экстрагентов.

Один из перспективных избирательных растворителей — диметилсульфоксид [6—7], ранее не применявшийся для извлечения ароматических углеводородов из нефтяных фракций.

В табл. 1 сопоставлены физические свойства диметилсульфоксида и некоторых безводных растворителей.

По данным Французского института нефти, диметилсульфоксид имеет ряд преимуществ по сравнению с другими растворителями, а именно:

1) обладает высокой избирательностью по отношению к ароматическим углеводородам;

2) вследствие низкой вязкости растворителя, экстракцию ароматических углеводородов можно осуществлять при температуре окружающей среды;

3) в печати опубликованы [8] параметры растворимости для 40 полярных растворителей при температуре 25°C; максимальное значение имеет диметилсульфоксид, следовательно, теоретически он является оптимальным из всех исследовавшихся растворителей;

Таблица 1

Физические свойства некоторых растворителей

Показатели	Диметил- сульфоксид	Метилпро- пидон	Сульфолан	Диэтилен- гликоль
Температура кипения при 760 мм рт. ст., °С	189	206	287	247
Температура застывания, °С	+18,4	-24,0	+27,9	-8
Температура застывания водного (10%), °С	-1,0	—	—	—
Показатель преломления n_D^{20}	1,4785	1,4703	—	1,4470
Удельный вес при температуре, г/мл				
20°C	1,1	1,033	—	—
30°C	—	—	1,261	1,11
Вязкость при температуре, спз:				
25°C	2,0	—	—	—
30°C	—	1,017	10,2	2,7
Поверхностное натяжение при температуре, дин/см:				
25°C	43	—	—	—
30°C	—	8,2*	—	—
120°C	—	—	2,0*	8,5*

* Поверхностное натяжение содержащих воду экстрагирующих растворителей по отношению к рафинату, полученному из платформинг-бензина.

4) обводненный растворитель обладает достаточно низкой температурой застывания;

5) в условиях процесса экстракции растворитель обладает высокой химической и термической стойкостью;

6) растворитель нетоксичен и при низких температурах неагрессивен.

Вместе с тем диметилсульфоксид гигроскопичен, что следует учитывать при его хранении.

Необходимо отметить, что в опубликованной литературе имеется очень мало данных о свойствах диметилсульфоксида как селективного растворителя.

Целью настоящей работы* является изучение селективных и растворяющих свойств диметилсульфоксида при экстракции бензола из его смесей с н-гексаном и циклогексаном. Весовое соотношение компонентов в искусственных смесях равно 1:1.

Изучалось влияние содержания воды в растворителе, количества растворителя и температуры на селективные и растворяющие свойства диметилсульфоксида.

Экстракция бензола диметилсульфоксидом проводилась по методу, описанному Альдерсом [9]. Исходное сырье с заданным количеством растворителя перемешивалось в делительной воронке в течение 30 мин для достижения равновесия рафинатной и экстрактной фаз. Рафинатная и экстрактная фазы отстаивались до полной прозрачности слоев, затем разделялись. Из рафината растворенный диметилсульфоксид количественно выделялся водной промывкой до получения показателя преломления промывной воды, равного 1,333. Содержание растворителя в рафинате после такой промывки ниже чувствительности метода качественного определения.

* В экспериментальной части работы принимали участие студенты-дипломники В. С. Воронкин и Т. П. Бадюкова.

Экстрактный раствор регенерировался путем отгона от него бензола в присутствии небольшого количества воды.

Содержание ароматического компонента в рафинате определялось на рефрактометре ИРФ-22.

В табл. 2 и на рис. 1 приведены результаты экстракции бензола из его смесей с н-гексаном и циклогексаном при изменении содержания воды в растворителе от 0 до 20 вес. % при комнатной температуре.

Таблица 2

Влияние содержания воды в растворителе на результаты экстракции

Показатели	Содержание воды в растворителе, вес. %					
	0	2	5	10	15	20
<i>Бензол—н-гексан</i>						
Выход, вес. %:						
рафината	61,3	64,5	72,7	78,4	81,0	81,8
экстракта	38,7	35,5	27,3	21,6	19,0	18,2
Содержание бензола, вес. %:						
в рафинате	27,0	28,0	33,5	37,0	38,5	39,0
в экстракте	86,2	90,0	94,7	97,3	98,8	99,5
Степень извлечения бензола, вес. %	66,8	63,9	51,7	42,1	37,6	31,6
Избирательность	16,9	23,2	35,5	61,3	131,3	312,0
Коэффициент распределения ароматических углеводородов	0,89	0,85	0,61	0,47	0,41	0,39
<i>Бензол—циклогексан</i>						
Выход, вес. %:						
рафината	51,2	56,4	68,5	75,2	79,4	83,3
экстракта	48,8	43,6	31,5	24,8	20,6	16,7
Содержание бензола, вес. %:						
в рафинате	27,0	28,5	33,5	37,5	39,5	41,5
в экстракте	74,1	77,8	82,6	87,8	90,5	92,8
Степень извлечения бензола, вес. %	72,3	67,8	52,2	43,6	37,3	31,0
Избирательность	7,7	8,8	9,4	12,0	14,7	18,2
Коэффициент распределения ароматических углеводородов	0,9	0,83	0,59	0,46	0,39	0,32

Приведенные данные показывают, что диметилсульфоксид обладает высокой растворяющей способностью по отношению к ароматическим углеводородам. В случае применения безводного растворителя степень извлечения бензола из его смесей с н-гексаном и циклогексаном составила 66,8 и 72,3 вес. % соответственно.

В аналогичных условиях количество бензола, извлеченное гликолями [1, 2], не превышало 12,6—18,5%, а монометилформамидом [5] — 45,6 вес. %.

Добавление воды от 0 до 20 вес. % значительно увеличивает селективность диметилсульфоксида, в связи с чем резко возрастает коэффициент избирательности: от 16,9 до 312,0 и от 7,7 до 18,2 для смеси бензол — н-гексан и бензол — циклогексан соответственно. Концентрация ароматических углеводородов в экстрактах возрастает от 86,2 до 99,5% (для смеси бензол — н-гексан) и от 74,1 до 92,8 вес. % для смеси бензол — циклогексан).

Такую исключительно высокую селективность можно объяснить сильной полярностью и малым молекулярным объемом диметилсульфоксида.

Следующая серия опытов проведена с целью проверки влияния количества растворителя на результаты экстракции. Как и в предыдущих

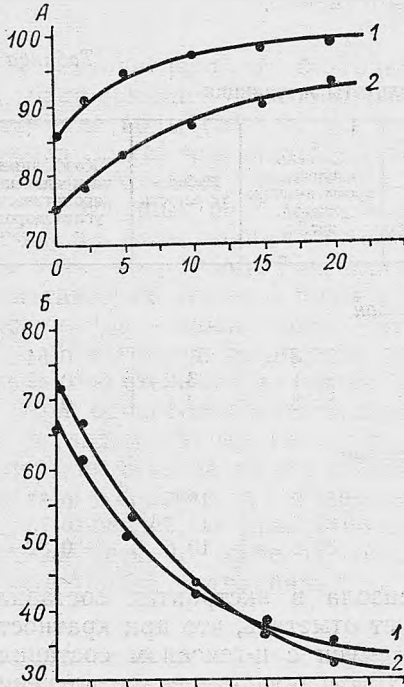


Рис. 1. Влияние воды на результаты экстракции:

1 — смесь бензол — н-гексан; 2 — смесь бензол — циклогексан; А — содержание C_6H_6 в экстракте, вес. %; В — степень извлечения C_6H_6 вес. %

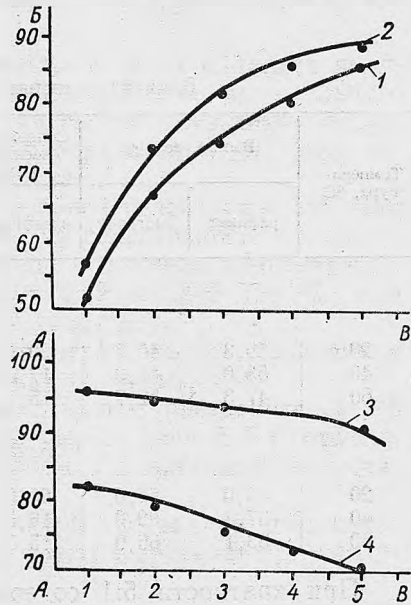


Рис. 2. Влияние соотношения растворитель: сырье на результаты экстракции бензола диметилсульфоксидом:

1, 2 — извлечение диметилсульфоксидом бензола из его смесей с н-гексаном и циклогексаном (1:1); 3, 4 — содержание бензола в экстрактах, выделенных диметилсульфоксидом из смесей бензола с н-гексаном и циклогексаном; А — содержание бензола в экстракте, вес. %; В — извлечение бензола, вес. %; В — соотношение растворитель:сырье

Таблица 3

Влияние соотношения растворитель: сырье на результаты экстракции

Показатели	Бензол — н-гексан				Бензол — циклогексан				
	соотношение растворитель : сырье								
	1:1	2:1	3:1	5:1	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1
Выход, вес. %:									
рафината	72,7	63,3	59,3	53,5	66,0	53,1	46,0	42,0	38,0
экстракта	27,3	36,7	40,7	46,5	34,0	46,9	54,0	58,0	62,0
Содержание бензола, вес. %:									
в рафинате	33,5	24,5	20,5	14,5	32,6	24,5	20,0	17,0	14,5
в экстракте	94,7	93,7	93,0	91,0	83,8	79,0	75,7	73,8	71,8
Степень извлечения бензола, вес. %	51,7	68,7	75,8	84,8	56,8	74,1	81,8	85,6	89,2
Избирательность	35,5	45,7	51,5	59,7	10,7	11,5	12,5	13,8	14,95
Коэффициент распределения ароматических углеводородов	0,61	0,60	0,54	0,53	0,65	0,61	0,57	0,55	0,54

опытах, сырьем служили 50%-ные смеси бензола с н-гексаном и циклогексаном. Содержание воды в растворителе не превышало 5%.

Данные табл. 3 и рис. 2 показывают, что с увеличением количества растворителя от 1 до 5 вес. частей на 1 вес. часть сырья степень извлечения бензола из его смеси с н-гексаном и циклогексаном возросла от 51,7 до 84,8 и от 56,8 до 89,2 вес. % соответственно.

Таблица 4.

Влияние температуры на результаты экстракции

Температура, °C	Выход, вес. %		Содержание ароматических углеводов, вес. %		Степень извлечения ароматических углеводов, вес. %	Избирательность	Коэффициент распределения ароматических углеводов
	рафинат	экстракт	в рафинате	в экстракте			

Бензол — н-гексан

20	59,3	40,7	20,5	93,0	75,8	51,5	0,54
40	53,0	47,0	17,0	87,2	82,1	33,2	0,69
60	47,3	52,7	15,5	81,0	85,3	23,1	0,78

Бензол — циклогексан

20	46,0	54,0	20,0	75,7	81,8	12,5	0,57
40	37,4	62,6	16,5	70,0	87,6	11,8	0,73
60	33,1	66,9	15,0	67,2	89,8	10,6	0,82

При кратности 5:1 содержание бензола в экстрактах составило 91,0 и 71,8 вес. % соответственно. Следует отметить, что при кратности 5:1 степень извлечения бензола из его смеси с н-гексаном составила 84,8 вес. %. В практически аналогичных условиях степень извлечения бензола безводным триэтиленгликолем [1] составила 72,8, а монометилформамидом [5] — 65,3 вес. %.

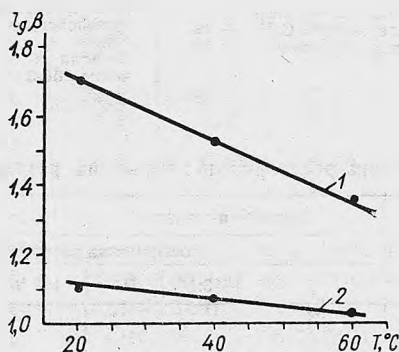


Рис. 3. Влияние температуры экстракции на избирательность растворителя:
1 — смесь бензол — н-гексан; 2 — смесь бензол — циклогексан

В следующей серии опытов изучалось влияние температуры на показатели экстракции бензола из его смесей с н-гексаном и циклогексаном (табл. 4, рис. 3). Опыты проводились с растворителем, содержащим 5 вес. % воды при кратности растворитель: сырье — 3:1.

Анализ табличных данных показывает, что даже незначительное повышение температуры экстракции (от 20 до 40—60°C) приводит к

резкому ухудшению избирательности растворителя: коэффициент избирательности снижается от 51,5 до 23,1 для смеси бензол — циклогексан.

Растворяющая способность диметилсульфоксида проявляется в росте выхода экстракта и величины коэффициента распределения.

Выводы

1. Установлено, что безводный диметилсульфоксид обладает высокой растворяющей способностью. Даже в присутствии значительного количества воды (20 вес. %) растворяющая способность диметилсульфоксида достаточно высока: коэффициент распределения для двух исследованных смесей равен 0,39 и 0,32 соответственно.

2. Безводный растворитель обладает высокой селективностью. При увеличении содержания воды от 0 до 20 вес. % селективность растворителя резко возрастает. Так, для смеси бензол — *n*-гексан концентрация ароматических углеводородов возрастает от 86,2 до 99,5 вес. %; для смеси бензол — циклогексан — от 74,1 до 92,8 вес. %.

3. Увеличение количества растворителя от 1:1 до 5:1 приводит к повышению степени извлечения ароматических углеводородов.

При одноступенчатой экстракции обводненным растворителем (5 вес. % воды) при кратности растворитель: сырье, равной 5:1, степень извлечения бензола из его смесей с *n*-гексаном и циклогексаном составила 84,8 и 89,2 вес. % соответственно.

4. Проведенные опыты по одноступенчатой экстракции позволяют предположить, что эффективность процесса резко возрастает при увеличении ступеней экстракции.

Литература

- [1] И. Л. Гуревич, Л. Ю. Жаке. Химия и технология топлив и масел, 5, 15 (1961).
[2] Л. Ю. Жаке, И. Л. Гуревич. Тр. Моск. ин-та нефтехим. и газ. пром. 44, 42 (1963).
[3] С. Е. Beecher. Oil and Gas, 1., 63, 47, 80 (1965). [4] И. В. Каржев и др. Химия и технология топлив и масел, 4, 21, (1961). [5] Г. В. Ледашова, А. Э. Дорогощинский. Тр. ГрозНИИ, 20, 190, (1966). [6] В. Choffe. Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner, 45, 5, 188 (1966). [7] Е. И. Щербина, А. Э. Тененбаум, Э. В. Макарова. Изв. вузов, Нефть и газ, 1, 69—71 (1969). [8] R. F. Weimer. Hydrocarbon Process. and Petrol. Ref., 44, 237 (1965). [9] Л. Альдерс. Жидкостная экстракция. М., 1962, 54—61.