

Е.И. Щербина, О.П. Дмитриева, Т.И. Ласкова

ЭФИРЫ ГЛИКОЛЕЙ – ЭФФЕКТИВНЫЕ ДОБАВКИ К ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЮ

Получение ароматических углеводородов высокой чистоты – актуальная проблема нефтехимии. Эффективность процессов извлечения ароматики, как известно, во многом зависит от растворяющей способности растворителя. В этом плане диэтиленгликоль (ДЭГ) – основной промышленный экстрагент в нашей стране является низкопроизводительным растворителем.

Ранее авторами была показана [1-2] возможность повышения растворяющей способности ДЭГ за счет смешения его с апротонными растворителями. В данной работе с этой же целью использованы эфиры этиленгликоля – монометиловый (ММЭЭГ) и моноэтиловый (МЭЭЭГ).

Известно [3], что последние обладают высокой растворяющей способностью по отношению ко многим органическим веществам и, в частности, используются, как растворители, в производстве лаков и эмалей, обладающих особой устойчивостью и блеском.

Литературных данных об использовании эфиров гликолей для разделения нефтяных фракций нами не обнаружено. Можно предположить, что растворяющая способность моноэфиров гликолей должна быть выше, чем у ДЭГ, так как они обладают менее выраженной способностью к образованию водородной связи.

Для установления принципиальной возможности использования эфиров этиленгликоля в процессе экстракции была изучена растворимость в них углеводородов различных классов состава $C_6 - C_8$. Опыты проводили по модифицированной методике Алексеева [4]. В работе были использованы реактивы марки "ч.д.а", дополнительно очищенные и осушенные. Эксперименты показали, что ароматические углеводороды бензольного ряда неограниченно растворяются в эфирах. Однако и растворимость парафиновых компонентов чрезвычайно высока. Так, растворимость н-гексана в ММЭЭГ достигает 23,4% об., а с МЭЭЭГ

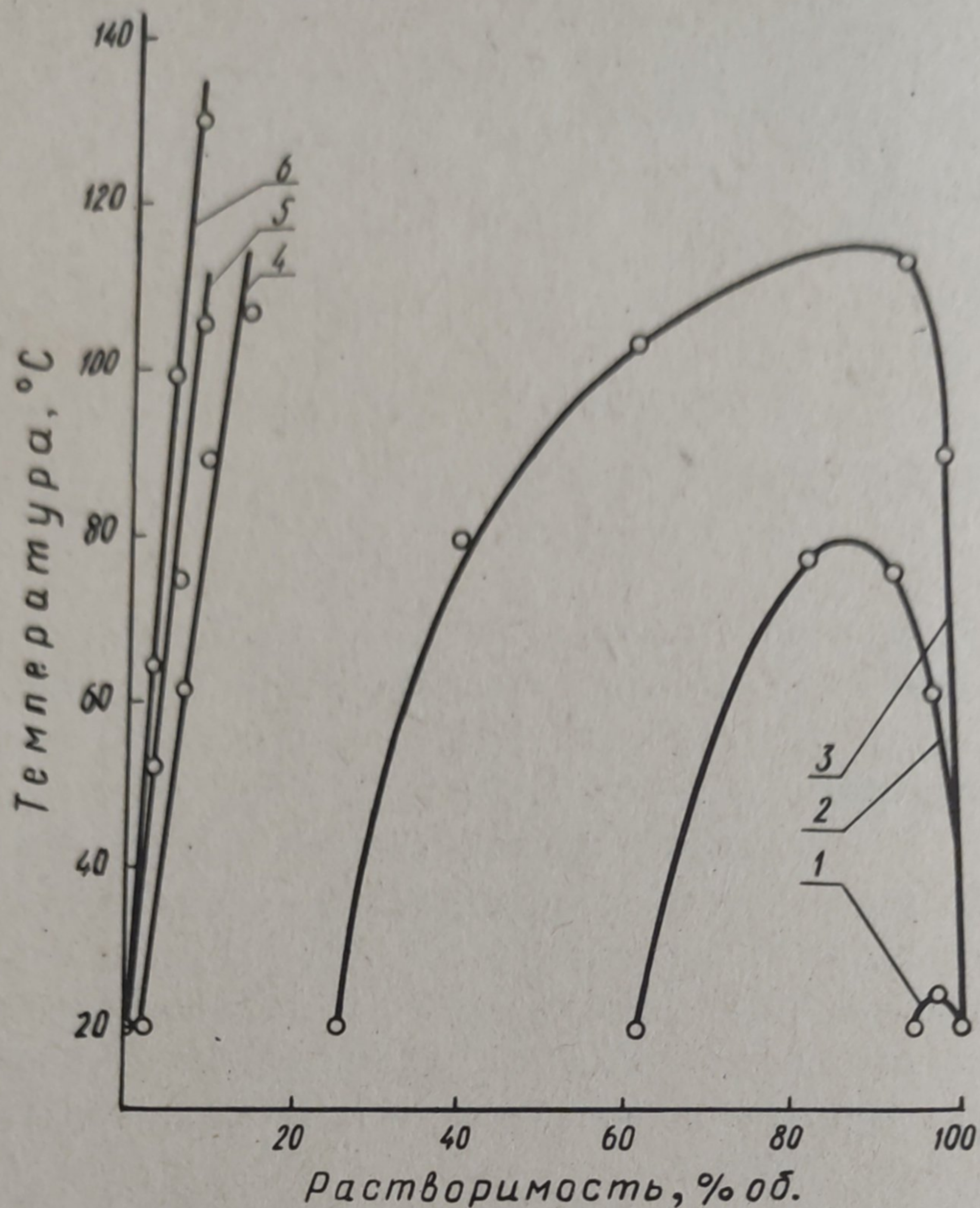


Рис. 1. Растворимость углеводородов в смешанном растворителе ДЭГ + 30% ММЭЭГ: 1 - бензол; 2 - толуол; 3 - м-ксилол; 4 - н-гексан; 5 - н-гептан; 6 - н-октан.

н-гексан полностью смешивается. Это говорит о чрезвычайно низкой селективности эфиров этиленгликоля и о невозможности их использования в чистом виде в качестве разделительных агентов.

Добавление 5 и 10% воды к ММЭЭГ также не дает желаемого результата. При неполном растворении ароматических углеводородов, растворимость парафинов все же довольно высока (11,0 и 5,7% для н-гексана и 4 и 1,5% об. для н-октана соответственно).

В смешанном растворителе состава ДЭГ+30% об. эфира, растворимость бензола ограничена (93 - 95% об.), но по сравнению с ДЭГ примерно в 2,5 раза выше. Растворимость н-гексана лежит в пределах 2,5 - 4,8, а циклогексана 4,7% об. Углеводороды н - С₇ и н - С₈ практически нерастворимы в би-

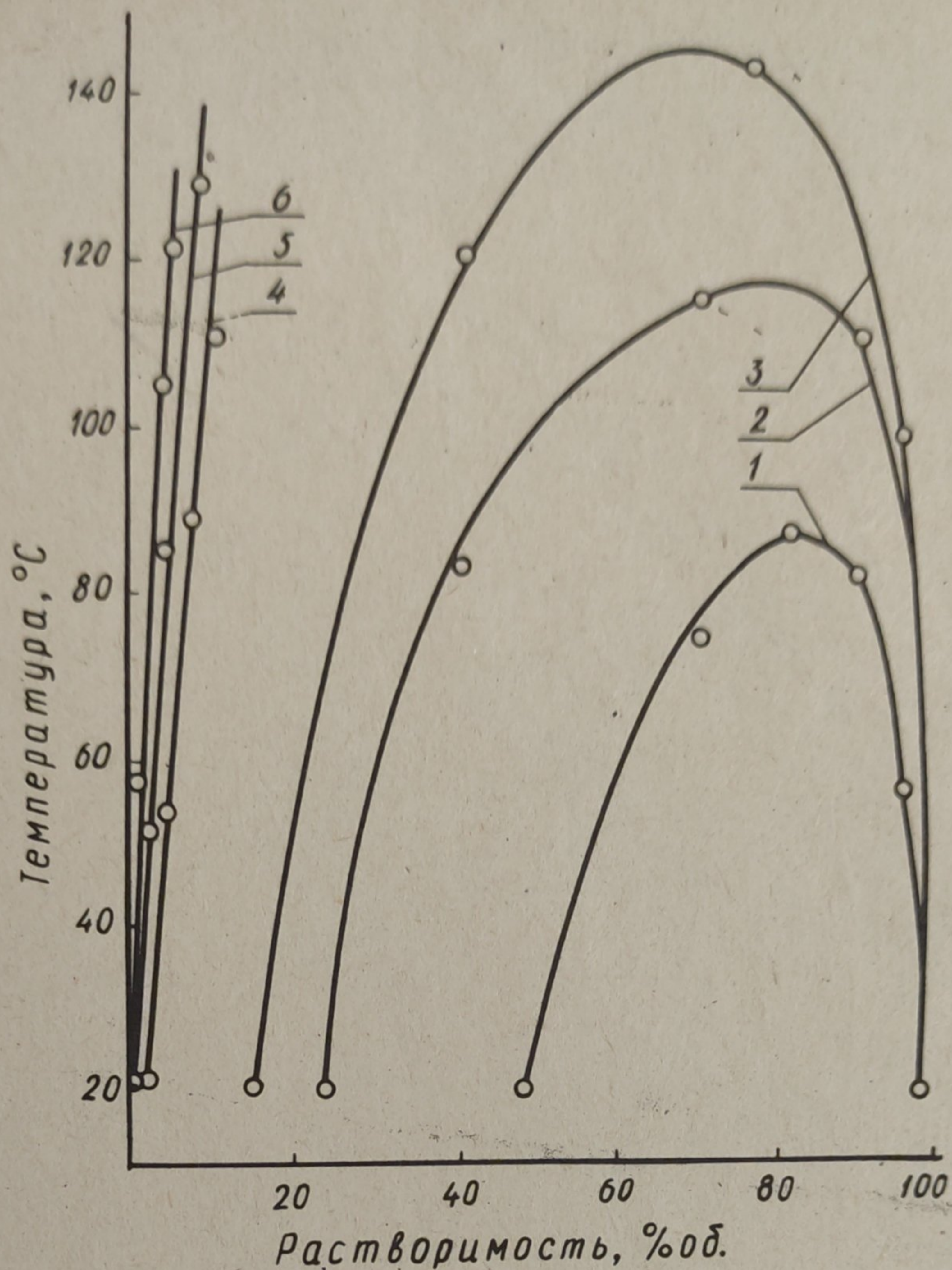


Рис. 2. Растворимость углеводородов в смешанном растворителе состава ДЭГ + 30% ММЭЭГ + 5% H_2O :

1 - бензол; 2 - толуол; 3 - м-ксилол; 4 - н-гексан; 5 - н-гептан; 6 - н-октан.

нарном растворителе с добавкой монометилового эфира и ограничено растворимы (3,0 - 4,0% об.) в системе, содержащей моноэтиловый эфир.

Изменение растворимости ароматических углеводородов и парафинов от температуры показано на рис. 1 и 2. Добавка моноэтилового эфира обеспечивает несколько более высокую растворимость как ароматических, так и неароматических углеводородов.

Так, критическая температура растворителя (КТР) бензола в растворителе ДЭГ+ММЭЭГ составила $25^{\circ}C$; толуола - $76^{\circ}C$; м-ксилола - $110^{\circ}C$.

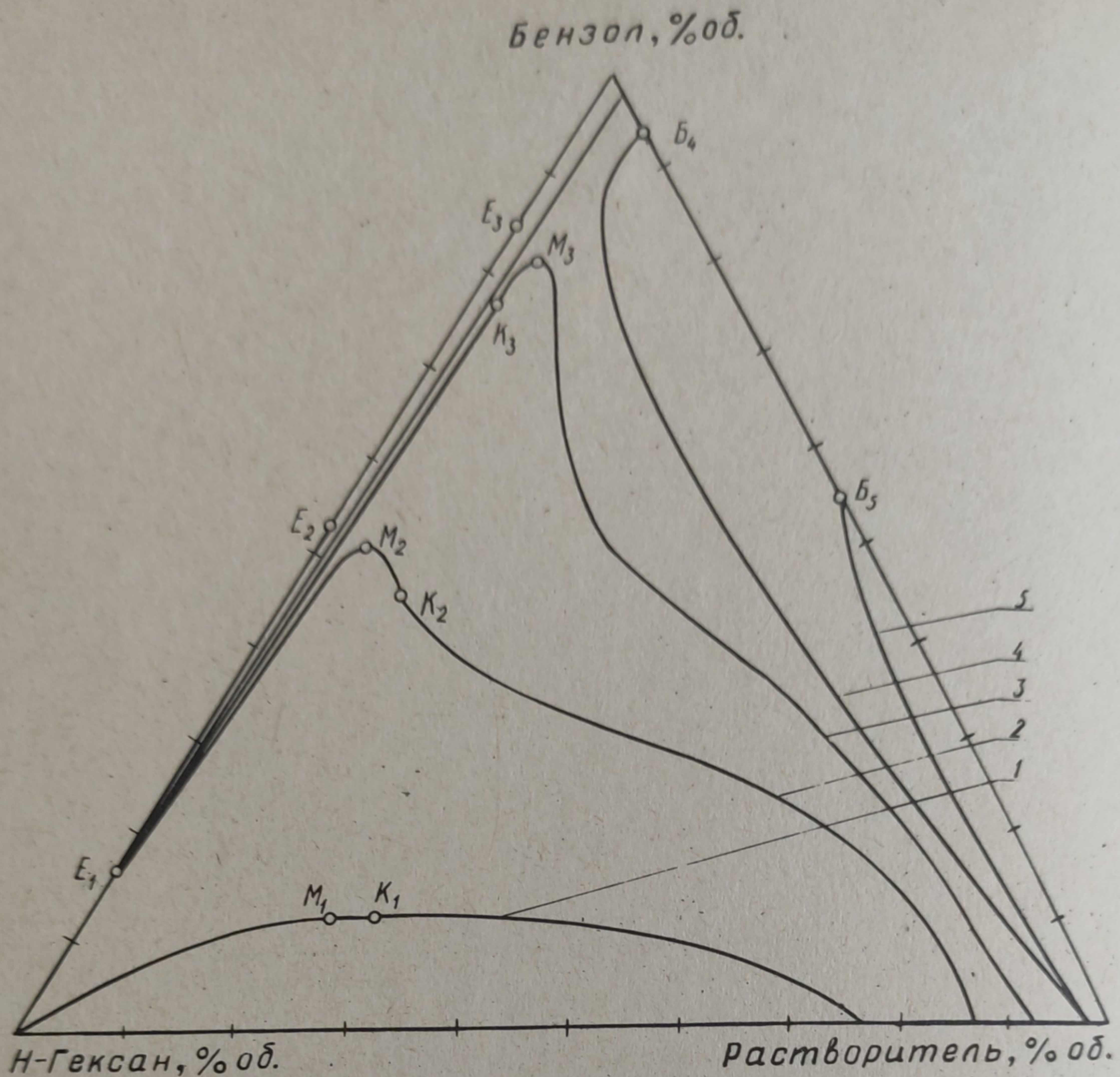


Рис. 3. Фазовое равновесие в тройных системах бензол-
 -н-гексан-полярный растворитель при 20° С:
 1 - ММЭЭГ; 2 - 70% ММЭЭГ + ДЭГ; 3 - 50% ММЭЭГ + ДЭГ;
 4 - 30% ММЭЭГ + ДЭГ; 5 - 10% ММЭЭГ + ДЭГ.

Обращает на себя внимание чрезвычайно крутой характер правой ветви кривой растворимости, что говорит о ничтожной растворимости смешанных растворителей в указанных углеводородах. С ростом температуры примерно в одинаковой степени возрастает и растворимость парафиновых углеводородов, однако КТР в этом случае лежат за пределами 180° С.

Добавка 5% воды к смешанному растворителю очевидно не достаточна для существенного повышения селективности последнего, но зато резко снижает его растворяющую способность. Так, КТР бензола возрастает до 88, толуола — до 118, а м-ксилола — до 145° С.

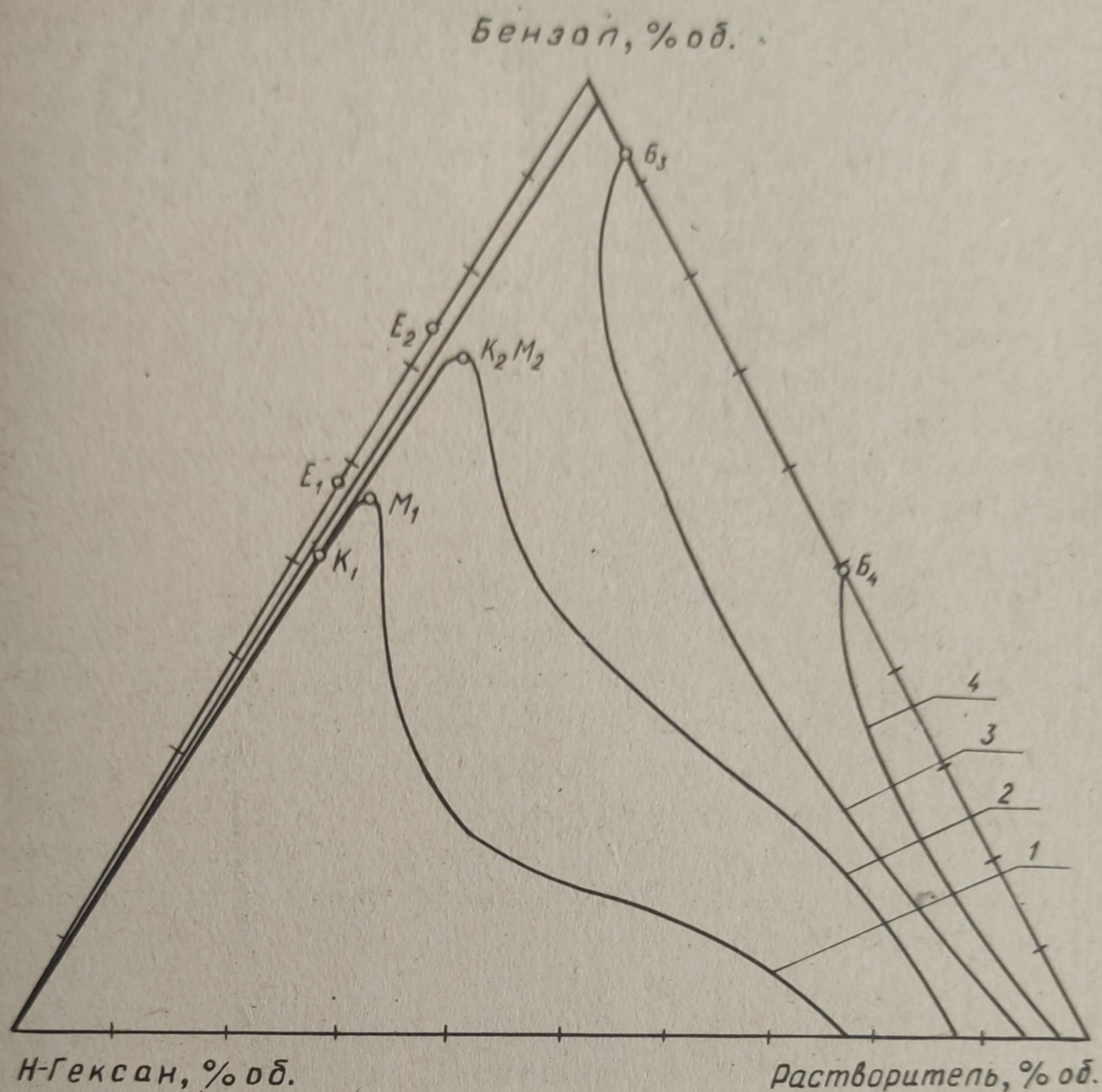


Рис. 4. Фазовое равновесие в тройных системах бензол-н-гексан-полярный растворитель при 20°C:
 1 - 70% МЭЭЭГ + ДЭГ; 2 - 50% МЭЭЭГ + ДЭГ;
 3 - 30% МЭЭЭГ + ДЭГ; 4 - 30% МЭЭЭГ + ДЭГ + 5% H₂O.

Полученные результаты позволили перейти к следующему этапу работы - изучению фазового равновесия в тройных системах состава бензол-н-гексан - смешанный растворитель.

Положение бинарных кривых определено методом изотермического титрования, а составы равновесных фаз - аналитическим методом [5].

Графическим методом найдены состав критических точек смещения (КТС) и максимально достижимая чистота экстракта (C_e); определена максимальная емкость растворителя (C_M); рассчитаны относительные площади гетерогенной области диаграмм. Результаты опытов приведены на рис. 3 и 4.

Фазовые диаграммы каждой исследованной системы содержат одну гетерогенную область, примыкающую к двойной расслаивающейся системы гексан—растворитель.

Ход кривых на рис. 3 показывает, что добавка 10 и 30% об. монометилового эфира к ДЭГ не приводит к изменению структуры бинодали, хотя растворимость бензола существенно возрастает (до 54 и 95% об. соответственно.). Для смешанных растворителей, содержащих 50 и 70% эфира, характерны бинодали замкнутого типа и сложного контура, имеющие прогиб на экстрактивной ветви и высокие критические точки смещения. Необходимо также отметить высокую растворимость н-гексана - 5,7 и 11,0% об. соответственно.

Размер гетерогенной области при переходе от чистого ДЭГ к чистому эфиру уменьшается от 93,0 до 9,8%.

Аналогичные зависимости получены для системы, содержащей моноэтиловый эфир этиленгликоля. Единственным существенным отличием является невозможность построения бинодали для чистого эфира, так как последний не образует двухфазной области с бензолом и н-гексаном.

Для системы ДЭГ+ММЭЭГ выведены уравнения, связывающие структурные элементы фазовых диаграмм с составом смешанного растворителя.

$$C_e = 153 - 1,35 x \quad (1)$$

$$C_M = 155 - 1,45 x \quad (2)$$

$$C_\delta = 38,5 - 1,87 x \quad (3)$$

$$C_{кТС} = 145 - 1,36 x, \quad (4)$$

где C_e - предельно достижимая чистота экстракта;
 C_M - максимальная емкость растворителя;
 C_δ - растворимость бензола в экстрагенте;
 $C_{кТС}$ - содержание бензола в критической точке смещения;
 x - содержание эфира в составе смешанного растворителя.

Аналогичные зависимости найдены и для системы ДЭГ+МЭЭЭГ. Анализ опытных и расчетных данных позволяет предполагать, что бинарные растворители на основе ДЭГ с добавкой 40% ММЭЭГ и 35% МЭЭЭГ в процессе экстракции обеспечивают достаточно высокий разделительный эффект.

В ы в о д ы

1. Изучена растворимость углеводородов в эфирах этиленгликоля и растворителях на их основе.

2. Исследованы условия фазового равновесия в тройных системах бензол - гексан - смешанный растворитель.
3. Показана эффективность использования эфиров гликолей в качестве добавок к ДЭГ для разделения углеводородных смесей.

Л и т е р а т у р а

1. Е.И. Щербина, А.Э. Тененбаум, Т.В. Башун. Химия и технол. топлив и масел, 3, 25 (1973). 2. Е.И. Щербина, Т.В. Башун. Химия и химич. технол., вып. 7. Мн., 1974. 3. R. Zandan, A.C. Derzez. Мат. совещания итальянской фирмы "ANIC", Италия, 1971. 4. Практические работы по физической химии, М., 117, 1967. 5. Л.А. Альдерс. Жидкостная экстракция. М., 55, 61, 1962.