

В.А. Рогозкин, Н.Ф. Грищенко, Т.В. Башун,
В.И. Котов, М.И. Якушкин, А.И. Петруненкова

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ АМИДОВ В КАЧЕСТВЕ ЭКСТРАГЕНТОВ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Среди селективных растворителей для процесса экстракции ароматических углеводородов практический интерес представляют циклические амиды карбоновых кислот.

В последнее время за рубежом испытывается в опытно-промышленном масштабе один из представителей этой группы соединений — N-формилморфолин [1 - 2]. Однако данных, позволяющих судить о его экстрагирующей способности, недостаточно. Сведения о возможности применения для экстракции ароматических углеводородов других циклических амидов ограничиваются лишь краткими патентными сообщениями [3].

Целью настоящей работы является оценка экстрагирующих свойств четырех представителей группы циклических амидов: N-формилпирролидина, N-формилпиперидина, N-формилморфолина и N-ацетилморфолина.

В табл. 1 представлены структурные формулы, условные обозначения и некоторые физико-химические свойства указанных соединений.

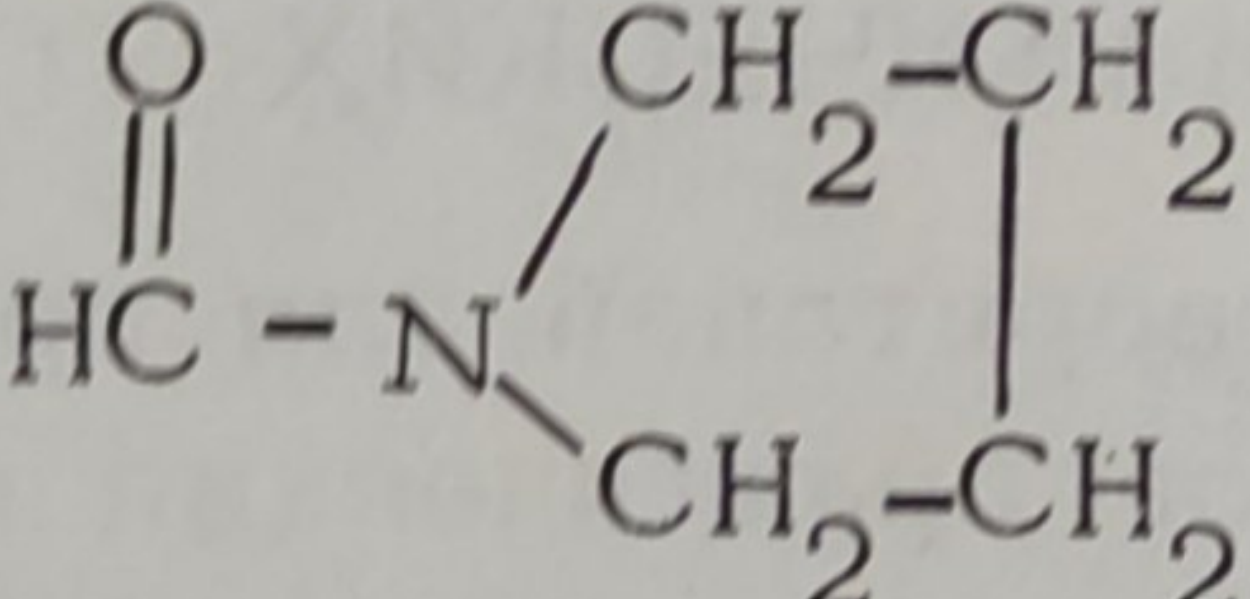
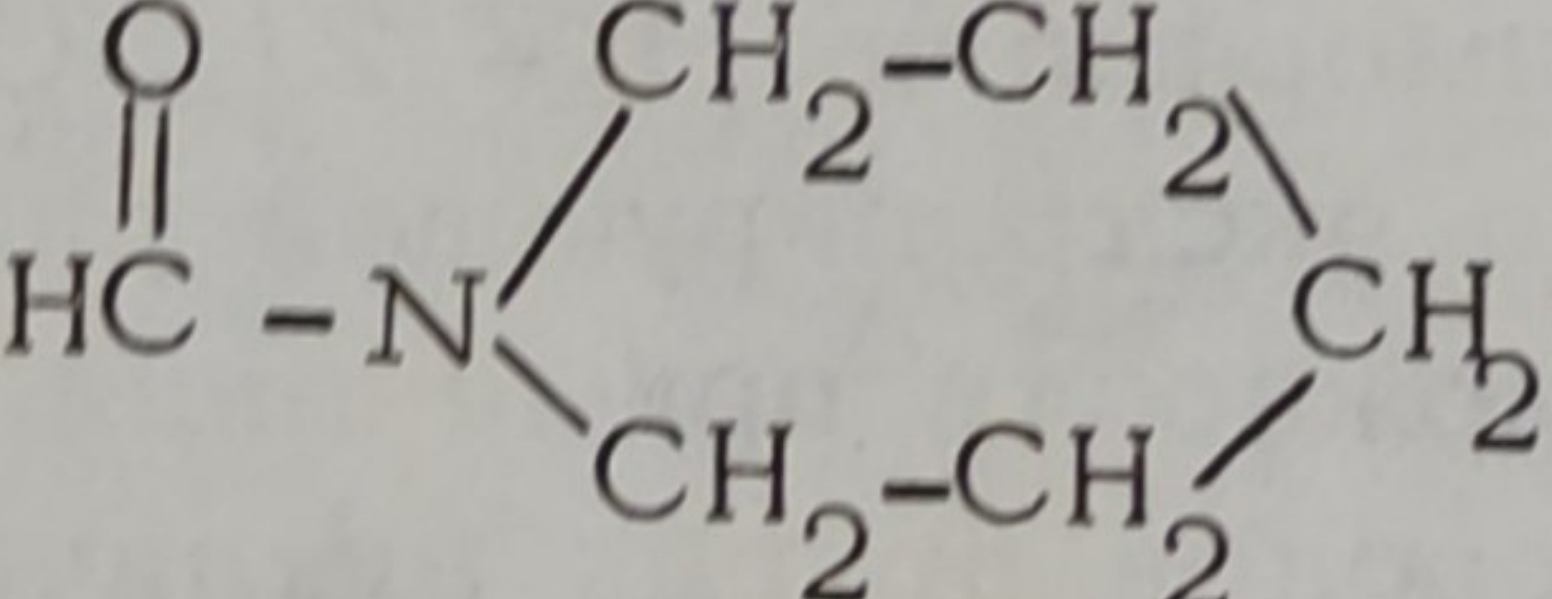
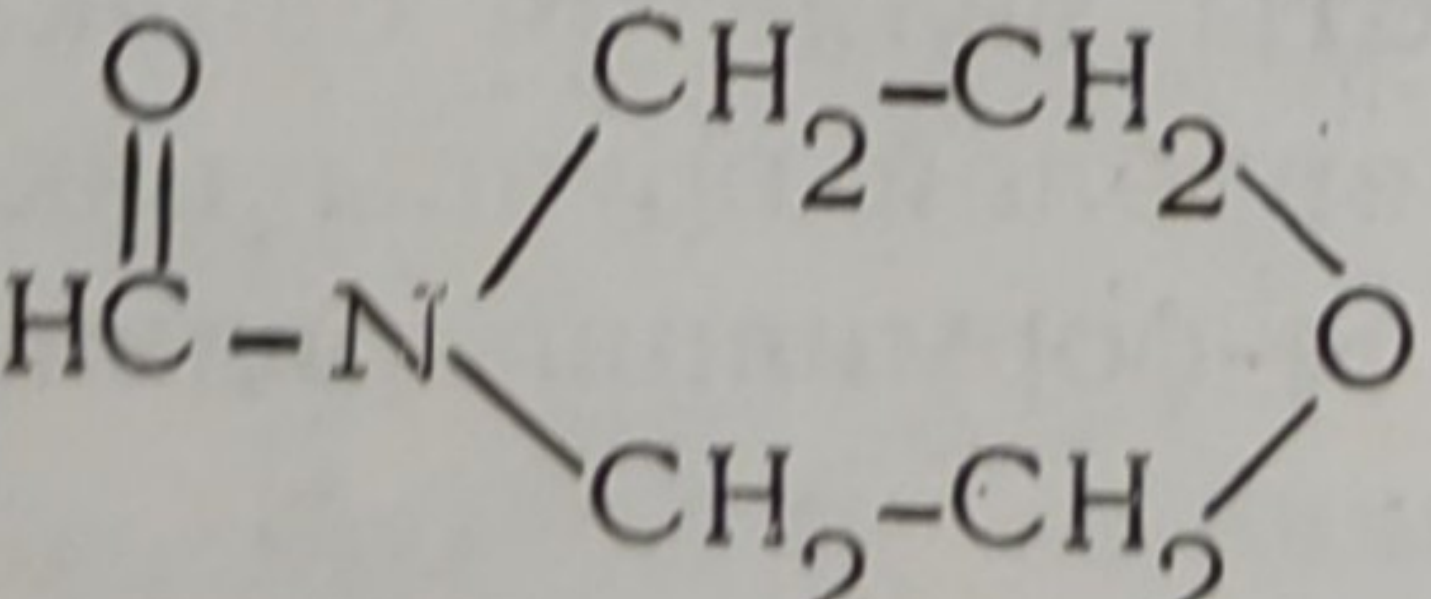
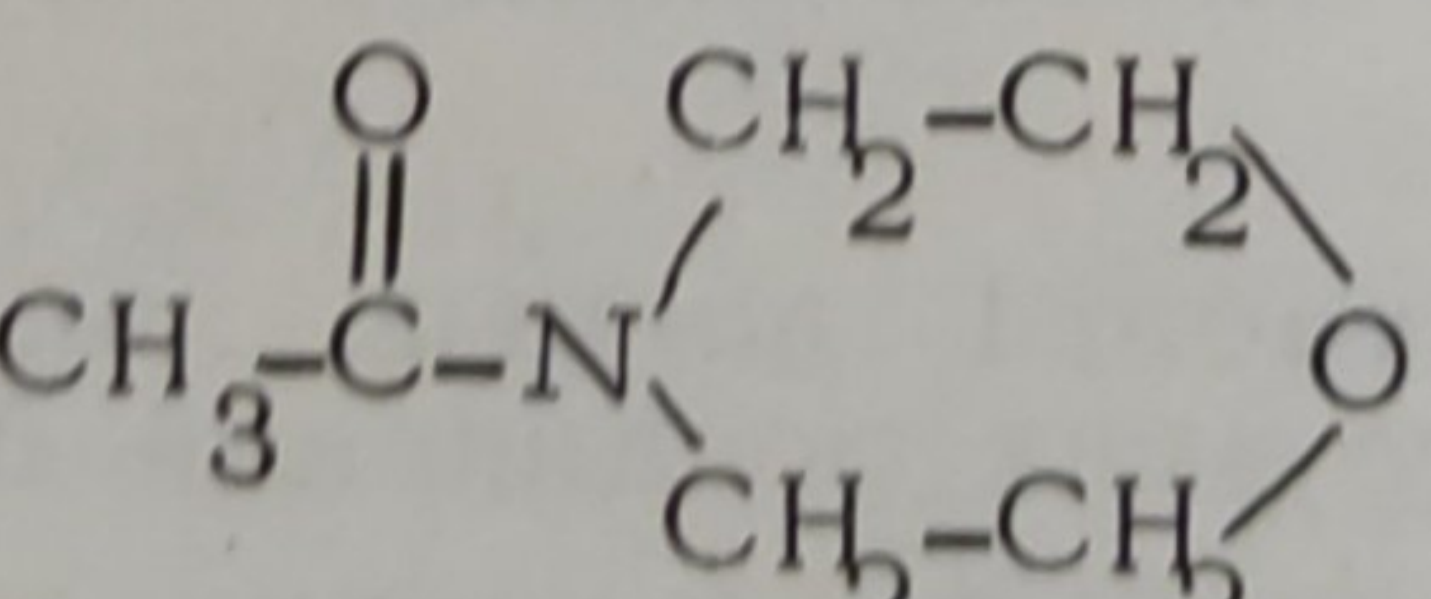
Из приведенных в табл. 1 данных видно, что плотности и температуры кипения у этих соединений благоприятны как для проведения экстракции ароматических углеводородов, так и для регенерации растворителей из экстрактивных растворов.

Исследование экстрагирующих свойств проводилось путем однократной экстракции в равновесных условиях при температуре 20° и 50°С. Соотношение растворитель:сырье во всех случаях составляло 2:1 по весу.

В качестве сырья использовалась искусственная смесь, состоящая из 35% вес. толуола и 65% н-гептана.

Выделение экстракта из фазы растворителя производилось путем отгонки с водяным паром. Отделение растворителя от продуктов экстракции (рафината и экстракта) осуществлялось с помощью водной промывки. После удаления растворителя составы равновесных фаз определялись рефрактометрическим ме-

Таблица 1. Характеристика циклических амидов

№ п.п.	Циклические амиды	Структурная формула	Шифр	Плотность, ρ_{20}^4	Показатель преломления, n_D^{20}	Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$
1	N-формил-пирролидин		ФПР	1,040	1,4788	216
2	N-формил-пиперидин		ФПП	1,021	1,4828	220
3	N-формил-морфолин		ФМ	1,100	1,4864	242
4	N-ацетил-морфолин		АЦМ	1,115	1,4835	227

тодом, по заранее построенным зависимостям показателя преломления искусственных смесей от их состава.

Результаты опытов по экстракции толуола из его смеси с н-гептаном представлены в табл. 2. В этой же таблице для сопоставления приведены данные по экстрагирующим свойствам диэтиленгликоля (ДЭГ), триэтиленгликоля (ТЭГ) и сульфолана [4].

Таблица 2. Фазовые равновесия в тройных системах толуол - н-гептан - растворитель

№ п.п.	Растворитель	Содержание толуола, % вес.		Извлечение толуола, % вес.	K _a
		рафинат	экстракт		
1	ФПР	13,0	42,0	90,2	0,99
2	ФПР + 5% H ₂ O	17,6	67,9	66,4	0,62
3	ФПР + 10% H ₂ O	21,7	84,6	51,0	0,43
4	ФПП	Неограниченное смешение			
5	ФПП + 10% H ₂ O	22,0	66,0	55,3	0,44
6	ФПП + 15% H ₂ O	24,1	73,5	44,8	0,33
7	ФМ	18,5	77,8	62,1	0,54
8	ФМ + 5% H ₂ O	22,6	86,5	48,7	0,36
9	ФМ + 10% H ₂ O	26,2	90,2	35,3	0,23
10*	ФМ + 5% H ₂ O	23,3	79,6	52,1	0,38
11	АЦМ	17,1	64,0	68,2	0,60
12	АЦМ + 5% H ₂ O	22,0	79,7	51,2	0,36
13	АЦМ + 10% H ₂ O	24,9	87,5	39,2	0,30
14	АЦМ + 10% МЭГ	18,7	74,1	62,2	0,51
15*	ДЭГ	29,6	83,6	23,9	0,12
16*	ТЭГ	28,9	82,3	29,6	0,17
17*	Сульфолан	22,5	83,7	49,0	0,35

* Температура опыта 50°С.

Полученные результаты показывают, что при увеличении метиленовых групп в кольце амидов возрастает растворяющая способность и резко уменьшается селективность (№ 3, 5). Повышение селективности происходит при введении в кольцо гетероатома кислорода (№ 5, 9). Причем циклические амиды-производные уксусной кислоты – обладают большей растворяющей способностью и меньшей селективностью по сравнению с амидами муравьиной кислоты (№ 7 и 11).

Наиболее эффективным растворителем в чистом виде является формилморфолин. Он обеспечивает высокое содержание толуола в экстракте 77,8% и имеет при этом высокий коэффициент распределения 0,54 (№ 7). Что касается АЦМ, ФПР и ФПП, то вследствие низкой селективности (чистота экстракта у АЦМ – 64,0%, ФПР – 42,0%, а ФПП неограниченно смешивается с сырьем экстракции) их можно применять только с добавкой воды или другого высокополярного соединения, например этиленгликоля (ЭГ).

Так, добавка к ФМ, ФПР и АЦМ воды в количестве 5–10% (см. табл. 2) резко повышает селективность и дает возможность успешно проводить разделение ароматических и парафиновых углеводородов не только при 20°C, но и выше.

Высокая растворяющая способность ФПП потребует для получения экстрактов с чистотой не менее 80% толуола более глубокого обводнения (20% и выше), что приводит к резкому снижению растворяющей способности и его малоэффективности.

Если сравнить изученные амиды (с оптимальным количеством полярных добавок), то по своим экстрагирующим свойствам их можно расположить в следующей последовательности: ФПР, ФМ, АЦМ и ФПП. Первые три растворителя по своим экстрагирующим свойствам превосходят применяемые в промышленности полигликоли и сульфолан.

Л и т е р а т у р а

1. Cinelli E., Noe S., Paret G. Extract aromatics with F.M. – "Hydrocarbon Processing", 51, N4, 1972, p. 141. 2. Новые методы получения ароматических углеводородов высокой чистоты. – Экспресс-информация "Переработка нефти и нефтехимия", 1973, № 1, с. 26. 3. Пат. США № 3082271, 1963. 4. Грищенко Н.Ф., Покорский В.Н., Яблочкина М.Н. Новые селективные растворители для экстракции ароматических углеводородов. – В сб.: Процессы жидкостной экстракции и хемосорбции. М. – Л., 1966, с. 319.