

Е.И. Щербина, З.В. Макарова, А.Э. Тененбаум

ГЛУБОКАЯ ДЕАРОМАТИЗАЦИЯ ЖИДКИХ ПАРАФИНОВ СМЕШАННЫМ РАСТВОРИТЕЛЕМ

К жидким парафинам состава $C_{10}-C_{20}$, являющимся сырьем для синтеза белково-витаминных концентратов (БВК) предъявляются жесткие требования в отношении чистоты. Согласно перспективным нормам, содержание *n*-парафинов в сырье для БВК должно быть не менее 99%, остаточное содержание ароматических углеводородов не должно превышать 0,01%.

Сернокислотная очистка, являющаяся в настоящее время основным промышленным методом деароматизации жидких парафинов, не обеспечивает получения парафинов такой высокой чистоты. Более перспективным является метод жидкостной экстракции ароматических углеводородов полярными селективными растворителями [1--3].

Более было показано преимущество применения в процессе экстракции смешанных растворителей [4--5], что позволяет коррелировать свойства отдельных компонентов.

В данной работе нами исследовалась возможность глубокой деароматизации жидких парафинов с использованием смеси диметилсульфоксида (ДМСО) и тетрагидрофурурилового спирта (ТГФС). Преимущество ДМСО как экстрагента показано в ряде работ [6--7], существенным же недостатком его является умеренная растворяющая способность. Поэтому для ее повышения была использована добавка ТГФС, который отличается чрезвычайно высокой растворяющей способностью и в чистом виде не может быть использован. Физико-химические свойства растворителей представлены в табл. 1.

При изучении условий фазового равновесия в бинарных и тройных системах в качестве моделей были использованы типичные углеводороды, входящие в состав жидких парафинов [8]: алканы (три-, пента- и гептадекан) и ароматические углеводороды (дурол, нафталин, α -метилнафталин).

Таблица 1. Физико-химические свойства растворителей

Показатели	ДМСО	ТГФС
Температура кипения при 760 мм рт. ст., °С	189 (С разложением)	177—178
Плотность ρ_4^{20}	1,1000	1,0568
Показатель преломления n_D^{20}	1,4783	1,4529
Вязкость при 20°C, спз	2,49	6,16
Поверхностное натяжение при 20°C, дин/см	46,20	36,90
Мольный объем при 20°C, см ³ /моль	71,03	96,69

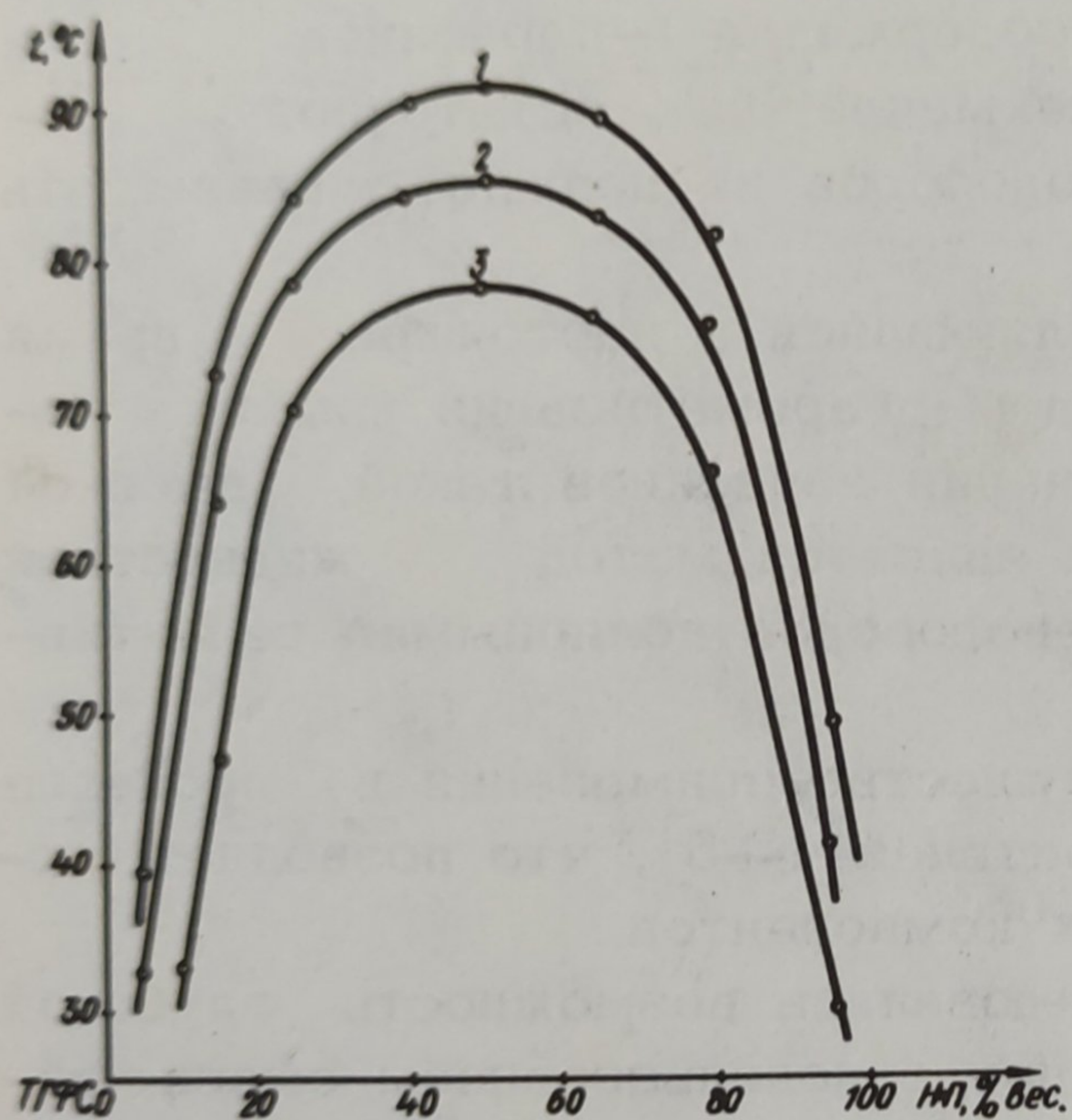


Рис. 1. Растворимость n-парафинов в ТГФС: 1,2,3 -- гепта-, пента- и тридекан соответственно.

На рис. 1 приведены политермы растворимости алканов в ТГФС. Сравнительно низкие критические температуры растворения (КТР) указывают на очень высокую растворяющую способность этого растворителя. При использовании ДМСО величины КТР значительно выше: для бинарной системы, содержащей 5 вес. % алкана, КТР возрастает до 138—144°C.

Добавка к ДМСО 30 вес. % ТГФС приводит к снижению КТР на 30—40°C.

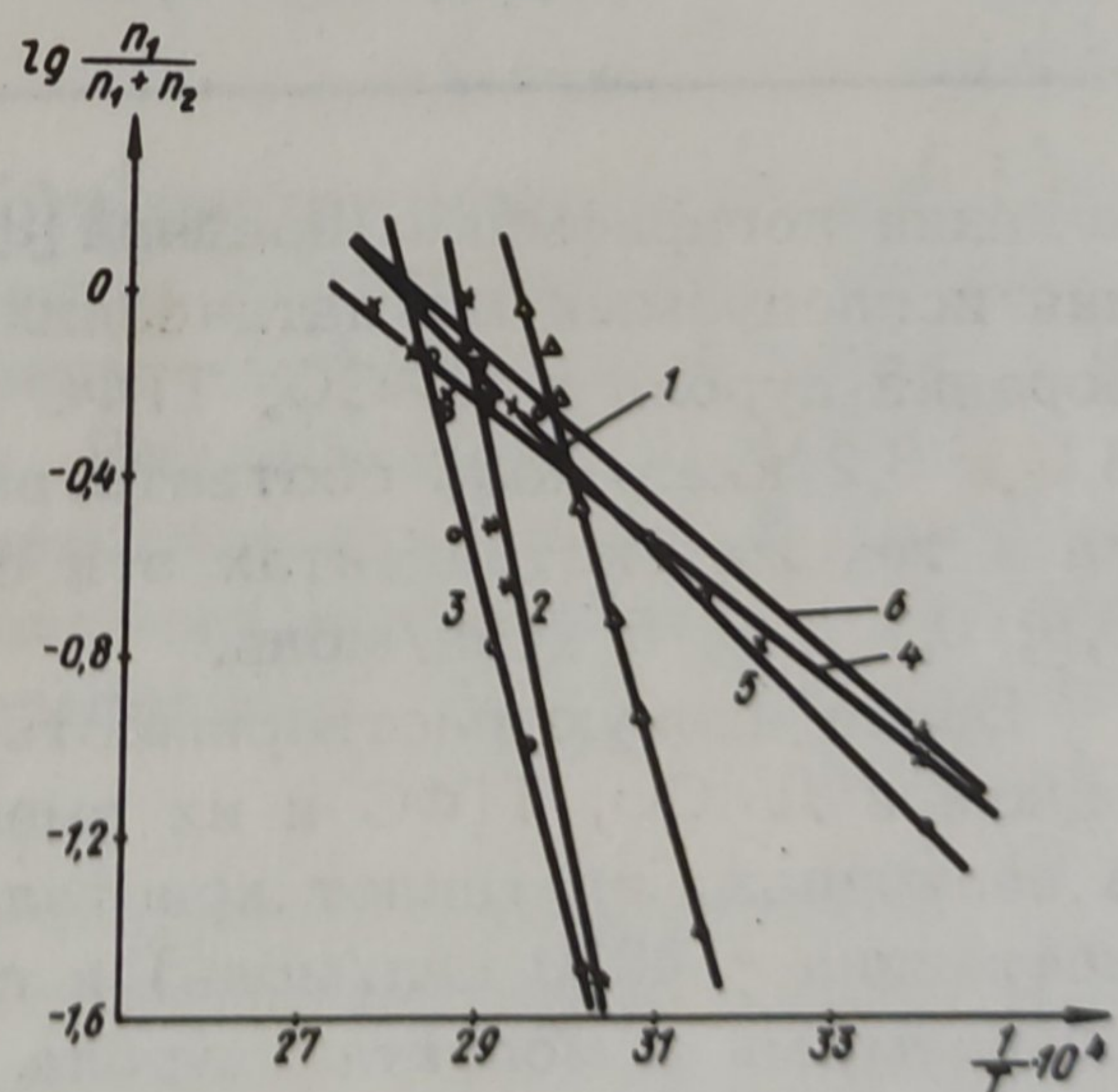
При 20°C α -метилнафталин смешивается с ТГФС, ДМСО и их смесью в любых соотношениях. Растворимость дурола и нафталина ограничена (табл. 2).

Таблица 2. Растворимость ароматических углеводородов в ТГФС, ДМСО и их смеси

Углеводород	ТГФС		ДМСО		30%ТГФС+70% ДМСО	
	содержание углеводорода, % вес.	температура, °С	содержание углеводорода, % вес.	температура, °С	содержание углеводорода, % вес.	температура, °С
Дурол	5	44	5	56	5	58
	15	52	15	62	15	65
	25	55	33,4	68	25	71
	40	59	43,3	70	40	76
	65	61	70,5	72	65	77
	80	63,5	87,4	74	80	79
	95	66,5			95	82
Нафталин	11,7	21,3	10	21,3	15	21,5
	25	42	25	38,5	30	40,0
	40	57	40	51	45	52,0
	65	76,5	65	64,5	65	67,6
	80	82,0	80	72,5	80	74,0
	95	89	95	83,0	95	82,5

Рис. 2. Зависимость логарифма растворимости ароматических углеводородов в ДМСО, ТГФС и их смеси от обратной температуры:

$\frac{n_1}{n_1 + n_2}$ --- мольная доля растворенных веществ; T --- температура (°К); 1,2,3 --- дурол, 4,5,6 --- нафталин в ТГФС, ДМСО и их смеси соответственно.



На рис. 2 показана зависимость логарифма мольной доли растворенных ароматических углеводородов от обратной величины абсолютной температуры. По этой зависимости на ос-

Таблица 3. Фазовое равновесие при 50°C систем $n-C_{15}H_{32}$

Состав рафинатной фазы, % вес.			Состав экстрактивной	
x_A	x_{II}	x_S	y_A	y_{II}
Система $n-C_{15}H_{32}$ -- дурол -- смесь			ДМСО (70% вес)	
3,09	95,54	1,37	0,44	0,36
4,47	93,43	2,10	1,21	0,79
7,18	90,08	2,74	1,62	0,68
8,59	88,15	3,26	2,40	0,05
Система $n-C_{15}H_{32}$ -- нафталин -- смесь			ДМСО (70% вес)	
0,66	97,92	1,42	1,02	0,18
0,86	97,53	1,61	1,72	0,28
1,35	96,73	1,92	2,54	0,36
1,98	95,88	2,14	3,73	0,47
Система $n-C_{15}H_{32}$ - α -метилнафталин - метилнафталин-смесь				
0,64	96,68	2,68	0,87	0,23
1,55	94,21	3,24	1,74	0,26
2,39	94,02	3,59	2,29	0,26
3,12	92,98	3,90	2,92	0,28
			Система $n-C_{15}H_{32}$ ---	
0,72	96,66	2,62	0,81	0,19
2,14	94,66	3,20	1,88	0,22
2,41	94,13	3,46	2,64	0,36

новании логарифмики Шредера [9] вычислены теплоты растворения исследуемых ароматических углеводородов. Теплоты растворения дурола в ДМСО, ТГФС и их смесях составляют: 4,1; 3,0 и 3,2 ккал/моль соответственно. При растворении нафталина в тех же экстрагентах эти величины равны соответственно: 0,9; 0,7 и 0,75 ккал/моль.

Более низкую растворимость дурола по сравнению с нафталином в ДМСО, ТГФС и их смеси можно объяснить разницей в величинах их теплот кристаллизации (λ дурола = 5100; λ нафталина = 4610 ккал/моль) и стерическими затруднениями, создаваемыми в молекуле дурола четырьмя метильными заместителями.

Для трехкомпонентных систем условия фазового равновесия определяли по известной методике Альдерса [10] при темпера-

(П) -- ароматический углеводород (А) -- растворитель (S)

фазы, % вес.	$K_A = \frac{y_A}{x_A}$	$K_{II} = \frac{y_{II}}{x_{II}}$	$lg\beta$
--------------	-------------------------	----------------------------------	-----------

и ТГФС (30 % вес)

99,2	0,14	0,0038	1,58
98,0	0,27	0,0085	1,51
97,7	0,23	0,0075	1,48
97,6	0,28	0,0096	1,46

и ТГФС (30% вес)

98,8	1,55	0,0018	2,93
98,0	1,99	0,0029	2,84
97,1	1,88	0,0036	2,71
95,8	1,89	0,0049	2,59

ДМСО (70% вес) и ТГФС (30% вес)

98,9	1,36	0,0024	2,76
98,0	1,12	0,0027	2,61
97,5	0,96	0,0028	2,54
96,8	0,94	0,0030	2,49

α-метилнафталин -- ДМСО

99,0	1,12	0,0020	2,75
97,9	0,88	0,0023	2,57
97,0	1,10	0,0038	2,46

туре 50°C, постоянной кратности растворителя к сырью 500% вес. и концентрации ароматических углеводородов в сырье от 5 до 20% вес. Состав смешанного растворителя оставался постоянным и содержал 70% вес. ДМСО и 30% вес. ТГФС.

В табл. 3 приведены составы равновесных фаз в трехкомпонентных системах, а также значения коэффициентов распределения ароматических (K_a), парафиновых (K_{II}) углеводородов и групповой избирательности (β).

Групповая избирательность смешанного растворителя по отношению к ароматическим углеводородам ряда нафталина выше, чем к углеводородам ряда бензола. Так, при сравнении величин $lg\beta$ при извлечении дурола и нафталина из их смесей с пентадеканом видно, что в первом случае значения $lg\beta$ примерно в два раза ниже (см. табл. 3).

Известно, что среднее изменение групповой избирательности при увеличении длины радикала углеводорода на один атом углерода характеризует избирательность растворителя по молекулярному весу [11]. Так, при переходе от нафталина к его ближайшему гомологу α -метилнафталину избирательность растворителя по молекулярному весу составляет 0,1 -- 0,23 (см. табл. 3).

Следует отметить, что значения коэффициента распределения ароматических углеводородов в системе $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$ -- α -метилнафталин -- растворитель для смеси ДМСО и ТГФС выше, чем для чистого ДМСО. Так, коэффициент распределения α -метилнафталина при наличии приблизительно одинаковых значений групповой избирательности для смешанного растворителя в 1,2 раза выше, чем для чистого ДМСО.

Таким образом, добавка ТГФС в количестве 30% вес. к ДМСО, не снижая высокой избирательности последнего, повышает его растворяющую способность.

В качестве промышленного сырья была использована фракция жидких парафинов с пределами кипения $200\text{--}320^\circ\text{C}$. Данная фракция была выделена путем вакуумной перегонки на лабораторной колонке эффективностью 30 теоретических тарелок из жидких парафинов, полученных на установке карбамидной депарафинизации Ново-Горьковского НПЗ. Фракция $200\text{--}320^\circ\text{C}$ имела следующие показатели: плотность $\rho_4^{20} = 0,7976$, показатель преломления $n_D^{20} = 1,4470$, содержание ароматических 7,92% вес. (ГОСТ 10245-62), содержание серы 0,0644 % вес. (ГОСТ 1771-48).

Процесс многоступенчатой экстракции осуществляли по ступенчато-непрерывному методу [10] в термостатированных смесителях-отстойниках. Определение микроколичеств ароматических углеводородов в очищенных парафинах проводилось на спектрофотометре марки СФ-4.

В условиях 12-ступенчатой экстракции при температуре процесса 50°C и кратности смешанного растворителя к сырью 700% вес. был получен жидкий парафин с остаточным содержанием ароматических углеводородов 0,1--0,2% вес. При этом рафинат и экстракт имели соответственно следующие показатели: выход 89,2 и 10,8% вес. на сырье; плотность $\rho_4^{20} = 0,7877$ и 0,8393; показатель преломления $n_D^{20} = 1,4406$ и 1,4795; содержание ароматических углеводородов 0,01 и 73,1% вес.

Ввиду близости температур кипения жидких парафинов и смешанного растворителя его регенерацию осуществляли пу-

тем реэкстракции ароматических углеводородов бензином "Ка-лоша".

В результате 6-ступенчатой экстракции при кратности бензина к экстрактному раствору 100% вес. и температуре 30° С было достигнуто практически полное удаление из растворителя ароматических углеводородов.

Л и т е р а т у р а

1. Ледяшова Г.Е., Байбурская Э.Л. Деароматизация жидкого парафина диметилформамидом. -- "Химия и технология топлив и масел", 1968, № 4, с. 21.
2. Бондаренко М.Ф., Руднева О.Н. Глубокая деароматизация жидких парафинов. -- "Химия и технология топлив и масел", 1971, № 11, с. 18.
3. Силищев Н.Н., Биккулов А.З. Исследование возможности увеличения ресурсов жидких парафинов. -- "Нефтепереработка и нефтехимия", 1973, № 11, с. 23.
4. Биккулов А.З., Грошев Б.М. К вопросу использования смешанных растворителей при экстракции углеводородов. -- "Изв. вузов. Серия Нефть и газ", 1966, № 9, с. 57.
5. Щербина Е.И., Тененбаум А.Э., Башун Т.В. Изучение селективных и растворяющих свойств смешанных растворителей. -- "Химия и технология топлив и масел", 1973, № 3, с. 25.
6. Щербина Е.И. и др. Диметилсульфоксид как растворитель для экстрагирования низших ароматических углеводородов. -- "Изв. вузов. Серия "Нефть и газ", 1969, № 1, с. 57.
7. Маркова Е.В., Макарова З.В. Исследование экстракции ароматических углеводородов диметилсульфоксидом методом факторного планирования эксперимента. -- "Химическая промышленность", 1974, № 1, с. 16.
8. Варфоломеев Д.В. Исследование состава n-алканов и ароматических углеводородов жидких парафинов, выделенных методом карбамидной депарафинизации. -- "Химия и технология топлив и масел", 1974, № 3, с. 16.
9. Герасимов Я.И. Курс физической химии. М.--Л., 1964, с. 230.
10. Альдерс Л. Жидкостная экстракция (Пер. с англ. под ред. В.А. Левина). М., 1962, с. 145.
11. Бондаренко М.Ф. и др. Равновесие жидкость -- жидкость в тройных системах, образованных углеводородами C₆-C₁₅ с ацетонитрилом и фурфуролом. -- "Химия и технология топлив и масел", 1972, № 4, с. 8.