

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

К ВОПРОСУ О МЕТОДИКЕ ОЦЕНКИ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ

При подборе новых эффективных экстрагентов для извлечения ароматических углеводов одним из основных критериев оценки является избирательность растворителя. Однако это понятие часто носит неопределенный характер, в различных работах трактуется по-разному, и унифицированного метода оценки избирательности растворителя до настоящего времени не существует.

В литературе опубликовано лишь несколько работ, посвященных этому вопросу [1—5]. Особый интерес представляют работы А. З. Биккулова и др. Авторы справедливо отмечают, что избирательность растворителя — свойство физико-химического порядка, т. е. такое же индивидуальное свойство для каждого данного вещества, как плотность, вязкость и другие параметры.

Избирательность растворителя зависит в первую очередь от строения его молекулы и определяется такими индивидуальными свойствами вещества, как скрытая теплота испарения, молярный объем, величина дипольного момента и др. Кроме того, избирательность растворителя зависит от строения молекул растворяемого в нем вещества. Например, в основе экстракционного извлечения ароматических углеводов из смесей с парафино-нафтеновыми компонентами лежит различная поляризуемость молекул углеводов. Наконец, на избирательность, как и на любое другое свойство вещества, влияет изменение температуры. При повышении температуры наблюдается падение избирательности растворителя, вследствие того, что усиливается тепловое движение молекул, приводящее к неупорядоченному растворению.

В работе [3] справедливо отмечено, что понятие «избирательность растворителя» часто смешивается с понятием «избирательность разделения». Последнее относится не столько к свойствам растворителя, сколько к эффективности процесса экстракции и зависит от технологических факторов процесса: температуры, кратности растворителя к сырью, числа ступеней экстракции и др. Избирательность растворителя также является одним из факторов, влияющих на избирательность процесса разделения.

Однако и в этом вопросе, в подборе условий экстракции и в оценке избирательности разделения, не существует полного единодушия. В частности, выбор температуры экстракции осуществляется на основе величины критической температуры растворения системы, чаще всего на 20—25°C ниже КТР [1]. Иногда температуру процесса принимают равной температуре практического применения растворителя. Это приводит к тому, что при оценке избирательности разделения различными растворителями не учитывается растворяющая способность растворителей.

С ростом температуры, как правило, возрастает растворимость всех компонентов экстрагируемой смеси, как целевых, так и нежелательных.

При постоянной температуре избирательность разделения в основном определяется расходом растворителя.

В связи с вышеуказанным авторами настоящей работы была поставлена серия опытов по экстракционному извлечению ароматических углеводородов с помощью диметилсульфоксида. Об эффективности использования этого нового растворителя сообщалось ранее [6—7].

Углеводородным сырьем служили искусственные смеси, состоящие из равных объемов ароматического (бензола, толуола, о-ксилола) и неароматического (н-гексана, н-гептана, н-октана) компонентов.

Предварительно были определены критические температуры растворения диметилсульфоксида с перечисленными углеводородными смесями при различных кратностях растворителя (табл. 1).

Таблица 1

Критические температуры растворения диметилсульфоксида с углеводородными смесями

Углеводородные смеси	Соотношение растворитель : сырье		
	1:1	3:1	5:1
Бензол—н-гексан	97	86	66
Толуол—н-гептан	110	95	84
О-ксилол—н-октан	120	111	100

Относительно высокие значения КТР определяются в первую очередь незначительной растворимостью парафиновых углеводородов в диметилсульфоксиде. Так, при температуре 20°C растворимость н-гексана в растворителе составила 2,6; н-гептана — 1,5; г-октана — 0,8 и н-нонана—0,5 об. %. Что касается ароматических углеводородов состава C₆—C₉, то растворимость их в диметилсульфоксиде неограниченна уже при комнатной температуре. Даже при температурах, близких к 0°C, не наблюдается образования двухфазной системы.

Экстракция ароматических углеводородов проводилась в одну ступень по известной методике. Состав экстрактного раствора, выход и состав экстракта определялись по результатам анализа рафинатного раствора и рафината.

Результаты опытов приведены в табл. 2—4.

На рис. 1 графически изображена зависимость величины коэффициента избирательности от расхода растворителя при постоянной температуре.

Как показывают табличные и графические данные, с ростом температуры изменение избирательности разделения и растворяющей способности растворителя носит антибатный характер.

Таблица 2

Результаты экстракции смеси бензол—н-гексан диметилсульфоксидом

Температура, °C	Соотношение растворитель : сырье	Выход экстракта E, об. %	Содержание бензола, об. %		Коэффициент избирательности
			в рафинате	в экстракте	
20	1:1	44,5	25,5	81,5	12,9
20	2:1	57,3	16,5	75,0	15,2
20	3:1	63,7	12,5	71,3	17,3
20	5:1	67,1	8,7	70,2	24,7
40	1:1	52,2	25,7	72,6	7,8
40	2:1	65,2	17,3	67,0	9,7
40	3:1	74,3	12,7	62,6	11,5
40	5:1	82,0	8,9	60,0	15,4

Таблица 3

Результаты экстракции смеси толуол—н-гептан диметилсульфоксидом

Температура, °С	Соотношение растворитель : сырье	Выход экстракта, Е, об. %	Содержание толуола, об. %		Коэффициент избирательности
			в рафинате	в экстракте	
20	1:1	29,8	33,9	87,5	13,7
20	2:1	44,6	24,4	82,4	14,5
20	3:1	50,3	18,8	78,9	16,0
20	5:1	61,4	13,0	73,4	18,5
40	1:1	37,5	33,4	81,5	8,8
40	2:1	51,3	23,4	75,5	10,1
40	3:1	57,0	18,4	73,2	12,1
40	5:1	66,2	12,0	69,4	16,7
60	1:1	43,6	32,3	73,0	5,6
60	2:1	60,5	22,8	67,8	7,1
60	3:1	67,2	18,0	65,6	8,7
60	5:1	81,4	12,0	59,2	12,0

Таблица 4

Результаты экстракции смеси о-ксилол—н-октан диметилсульфоксидом

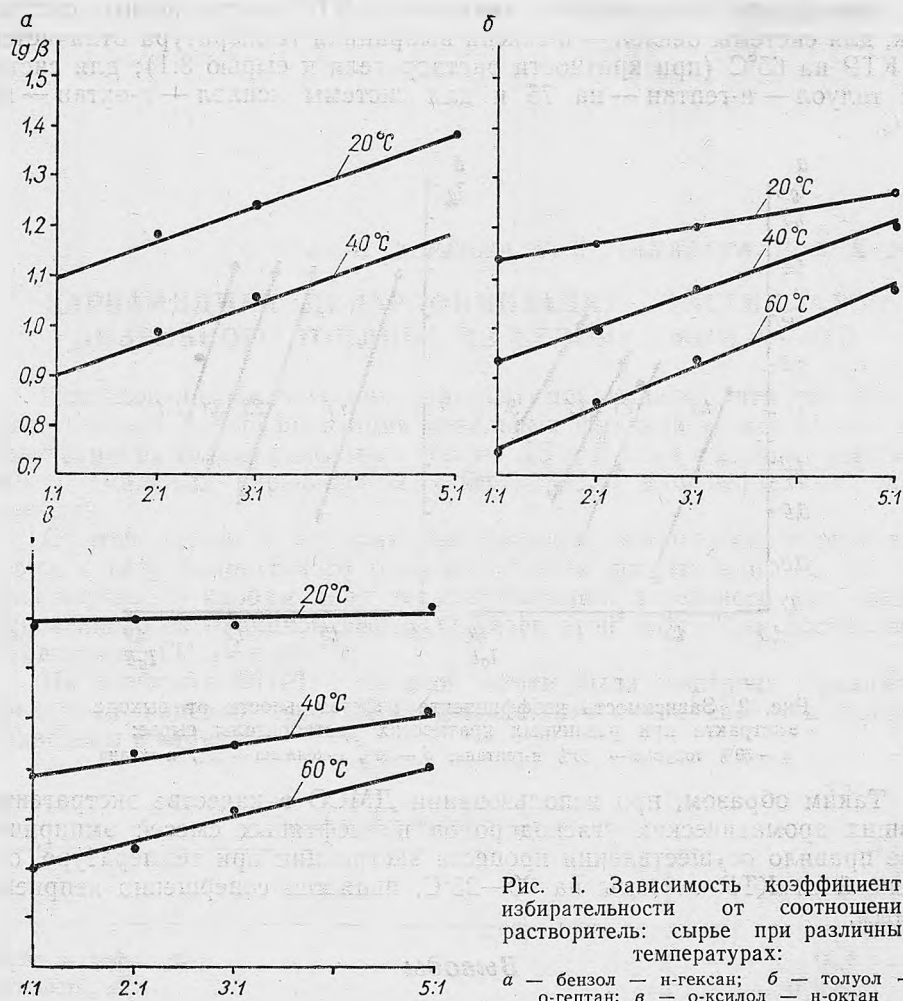
Температура, °С	Соотношение растворитель : сырье	Выход экстракта, Е, об. %	Содержание о-ксилола, об. %		Коэффициент избирательности
			в рафинате	в экстракте	
20	1:1	23,3	36,8	93,5	24,8
20	2:1	33,8	29,0	91,1	25,1
20	3:1	40,3	23,5	88,8	25,4
20	5:1	49,4	17,0	83,0	26,2
40	1:1	28,8	36,2	87,2	12,0
40	2:1	40,4	27,3	83,5	13,5
40	3:1	49,0	22,0	79,6	13,9
40	5:1	58,0	15,5	75,4	16,7
60	1:1	32,3	35,2	81,2	8,0
60	2:1	48,3	26,5	75,2	8,7
60	3:1	55,0	21,2	73,3	10,2
60	5:1	61,8	14,5	67,9	12,5

При температуре 20°C избирательность разделения с повышением кратности растворителя к сырью (от 1 до 5) заметно возрастает для смеси бензол — н-гексан от 12,9 до 24,7. С повышением молекулярного веса извлекаемого компонента увеличение избирательности становится гораздо менее ощутимым и для смеси ксилол — н-октан коэффициент избирательности изменяется от 24,8 до 26,2 (табл. 3).

С повышением температуры процесса влияние расхода растворителя на избирательность разделения становится более ощутимым: угол наклона линий заметно увеличивается.

В работе [2] отмечена следующая закономерность: при температурах, далеких от КТР, с увеличением кратности растворителя коэффициент разделения уменьшается. С приближением температуры экстракции к КТР такая зависимость сглаживается, а для фурфурола и ДЭГа наблюдается заметное возрастание коэффициента разделения.

В нашем случае при использовании диметилсульфоксида во всем интервале исследованных температур наблюдается монотонное возрастание коэффициента разделения с увеличением кратности растворителя, хотя температуры 20, 40 и 60°C сравнительно далеки от КТР перечисленных тройных систем.



Как показано в работе [2], при изменении температуры экстракции (приближение к КТР или удаление от нее) можно устранить влияние кратности растворителя на избирательность разделения. Это положение применительно к нашему растворителю иллюстрируется графическими данными (рис. 2).

Табличные и графические данные позволяют установить взаимосвязь между избирательностью разделения и растворяющей способностью растворителя. Последняя оценивается по выходу экстракта.

На рис. 2 показана зависимость коэффициента избирательности от выхода экстракта в двойной логарифмической шкале при изменении кратности растворителя к сырью от 1:1 до 5:1. Линии, полученные при различных значениях кратности для систем толуол — н-гептан и ксилол — н-октан, почти параллельны, а расстояние между ними уменьшается с увеличением кратности растворителя к сырью. Наиболее высокие значения коэффициента избирательности при достаточно высоких выходах экстракта наблюдаются при температуре 20°C. Таким образом, на основании всех показателей процесса экстракции ДМСО мы считаем наиболее приемлемой температурой процесса 20°C. Следует отметить, что

эта температура значительно отличается от КТР рассмотренных систем. Так, для системы бензол — н-гексан выбранная температура отличается от КТР на 65°C (при кратности растворителя к сырью 3:1); для системы толуол — н-гептан — на 75 и для системы ксилол — н-октан — на 90°C.

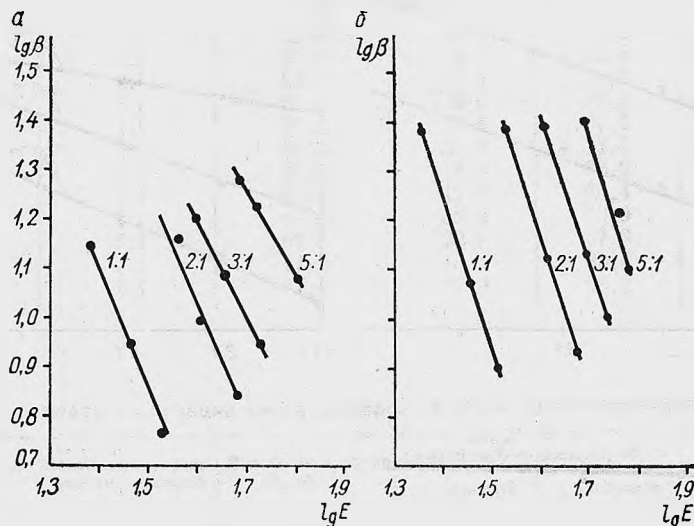


Рис. 2. Зависимость коэффициента избирательности от выхода экстракта при различных кратностях растворитель: сырье: а — 50% толуола — 50% н-гептана; б — 50% о-ксилола — 50% н-октана

Таким образом, при использовании ДМСО в качестве экстрагента низших ароматических углеводородов из нефтяных смесей эмпирическое правило осуществления процесса экстракции при температуре, отстоящей от КТР системы на 20—25°C, является совершенно неприемлемым.

Выводы

1. Изучена взаимная растворимость углеводородов и ДМСО в широком интервале температур. Определены КТР тройных систем: ароматический углеводород — неароматический компонент — ДМСО.
2. Выявлена зависимость избирательности разделения от изменения кратности растворителя к сырью при различных температурах. Установлено, что во всем интервале исследованных температур при увеличении кратности растворителя к сырью величина коэффициента избирательности возрастает.
3. Установлена взаимосвязь между избирательностью разделения и растворяющей способностью растворителя при различных значениях кратности растворителя к сырью.

Литература

- [1] М. Ф. Бондаренко, Г. Л. Кодымская. Процессы жидкостной экстракции и сорбции. М., 1966, 357. [2] А. З. Биккулов, Б. М. Грошев, Н. И. Черножуков. Технология нефти и газа. М., 1967, 83. [3] А. З. Биккулов. Нефтепереработка и нефтехимия. Тр. конф. вузов Поволжья. Уфа, 1968, 251. [4] А. З. Биккулов, Б. М. Грошев, В. А. Попов. Нефть и газ, 6, 67—72 (1965). [5] А. З. Биккулов, Б. М. Грошев. Нефть и газ, 9, 57—61 (1966). [6] В. Choffe a. o. Hydrocarbon Process Petrol. Refiner, 45, 5, 188 (1966). [7] Е. И. Щербина, А. Э. Тененбаум, З. В. Макарова. Изв. вузов, Нефть и газ, 1, 69—71, (1969).