

*Е. И. Щербина, А. Э. Тененбаум,
О. П. Дмитриева, Е. И. Грушова*

К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

Свойства диметилсульфоксида (ДМСО) как полярного селективного растворителя для извлечения низшей ароматики из нефтяных фракций достаточно хорошо изучены [1—5]. Он обладает высокой плотностью, точкой кипения, достаточно высокой термической стойкостью, не токсичен, не является коррозионным агентом. Но самое главное достоинство ДМСО — высокая растворяющая способность, что позволяет проводить процесс экстракции при низких кратностях растворителя к сырью и температурах (30°C).

К недостаткам ДМСО следует отнести высокую точку замерзания растворителя (+18,4°C) и сравнительно низкую избирательность разделения: безводный растворитель в условиях одноступенчатой экстракции обеспечивает получение экстрактов 80—85%-ной чистоты. При этом остаточное содержание ароматики в рафинатах также довольно велико (до 30—35%).

Один из распространенных методов повышения избирательности — добавка воды к растворителю. Это приводит к увеличению общей полярности раствора и одновременно уменьшает растворимость углеводородов в растворителе за счет образования водородных связей. Однако снижение общей растворяющей силы обводненного растворителя значительно, что вызывает необходимость увеличения количества циркулирующего в системе экстрагента. Отгон воды при регенерации экстракционного раствора связан со значительными энергетическими затратами. Кроме того, некоторые экстрагенты (пропиленкарбонат, диметилформамид и др.) обладают низкой гидролитической стабильностью.

Таким образом, использование водных растворов экстрагентов не является идеальным вариантом регулирования избирательности процессов жидкостной экстракции. Один из путей решения этой проблемы — смешение полярных селективных экстрагентов, причем добавляемые к основному растворителю экстрагенты должны либо обладать высокой избирательностью разделения, либо, подобно воде, должны при смешении повышать общую степень ассоциации раствора за счет образования мостиковых водородных связей.

С этой точки зрения интересно смешение ДМСО с гликолями различного молекулярного веса. ДМСО — диполярный апротонный растворитель образует с гликолями водородные связи, причем прочность этих ассоциатов зависит от молекулярного веса гликолей, состава смешанного растворителя и температуры. Это положение было описано нами ранее при изучении энтальпийных эффектов смешения растворителей калориметрическим методом [6].

Цель настоящей работы — изучение селективных и растворяющих свойств смешанных растворителей на основе ДМСО с добавкой 30% этиленгликоля (ЭГ), диэтиленгликоля (ДЭГ) и триэтиленгликоля (ТЭГ)

и возможности полной или частичной замены воды гликолем в составе смешанного растворителя.

Физико-химические свойства использованных растворителей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства растворителей

Показатели	ДМСО	ЭГ	ДЭГ	ТЭГ
Молекулярный вес	78,13	62,07	106,12	150,18
Показатель преломления, n^{20}_D	1,4785	1,4318	1,4468	1,4518
Плотность, ρ^{20}_4	1,1	1,1088	1,177	1,1274
Температура кипения, °С	189	195	247	287
Температура застывания, °С	+18,4	-69,0	-8,0	-5,0
Вязкость, спз (при 25°C)	2,0	19,9	31,84	—
Теплоемкость, кал/г °С	0,49	0,219	0,57	0,43
Поверхностное натяжение, эрг/см ² (при 25°C)	43,0	46,1	45,4	—
Дипольный момент, дебаи	4,3	2,3	2,31	2,99
Теплота испарения, кдж/моль	51,2	56,9	53,6	71,4

Сырьем экстракции служил катализат риформинга Полоцкого НПЗ, содержащий 27,3 вес. % ароматических углеводородов, в том числе 10,8% бензола, 15,2 толуола и 1,3% ксилолов. Экстракция проводилась в термостатированных делительных воронках в одну ступень по методике Альдерса [7]. Анализ сырья и продуктов экстракции осуществлялся на хроматографе ХЛ-4 при следующих условиях: длина колонки — 4,8 м; твердый носитель — сферохром-1 (крупность зерен 0,2—0,3 мм); жидкая фаза — 15% эфира этиленгликоля и янтарной кислоты; скорость пропускания сырья — 10 мл/12 сек; температура — 80°C.

В первой серии опытов были изучены растворяющие и селективные свойства смешанных растворителей при температуре 20°C (табл. 2, рис. 1).

Сравнивая свойства смешанных экстрагентов с 95%-ным ДМСО, можно сделать следующие выводы.

1. Вода является более мощным регулятором селективности процесса, нежели гликоли, за исключением этиленгликоля. Только при добавке ЭГа получают сопоставимые по чистоте экстракты. Однако степень извлечения целевых компонентов на 4—10% ниже, чем при использовании 95%-ного ДМСО.

2. Добавка ди- и триэтиленгликолей не дает ожидаемого эффекта повышения избирательности разделения. В то же время наблюдается возрастание растворяющей способности смешанного растворителя, особенно при добавке ТЭГа. Выходы экстракта, коэффициенты разделения и степень извлечения ароматики при использовании растворителя ДМСО+ТЭГ выше, чем для 95%-ного ДМСО, особенно в области высоких кратностей.

Очевидно, рост растворяющей силы растворителя можно объяснить прежде всего значительным увеличением длины неполярного алкильного радикала. Кроме того, вследствие пространственных затруднений уменьшается возможность образования мостиковых водородных связей, степень ассоциации раствора оказывается невысокой и улучшения избирательности разделения не наблюдается.

3. Наиболее интересен результат использования обводненного смешанного растворителя (ДМСО+ЭГ+5% H₂O). Чистота экстрактов и величина коэффициентов избирательности в этом случае максимальна и даже при высоких кратностях достигает 83—85% и 42—46% соответст-

венно. При этом степень извлечения целевых компонентов несколько ниже, чем для системы ДМСО+5%Н₂О, но выше, чем для системы ДМСО+ЭГ.

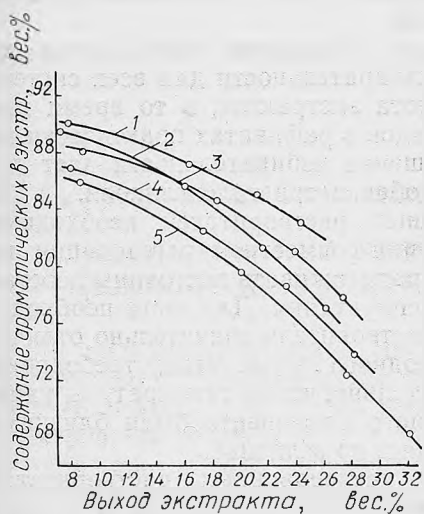


Рис. 1. Сравнительная характеристика селективных и растворяющих свойств растворителей при 20°C:
1 — ДМСО + ЭГ + 5% Н₂О; 2 — ДМСО + ЭГ; 3 — ДМСО + 5% Н₂О; 4 — ДМСО + ДЭГ; 5 — ДМСО + ТЭГ.



Рис. 2. Оценка избирательности разделения при различных температурах:
1 — ДМСО+ЭГ; 2 — ДМСО+ДЭГ; 3 — ДМСО + ТЭГ. — температура, °С; — коэффициент избирательности.

Таблица 2

Результаты одноступенчатых экстракций при 20°C

Состав растворителя	Соотношение растворитель:сырье	Выход, вес. %		Содержание ароматических, вес. %		Степень извлечения ароматических, вес. %	Коэффициент избирательности, β	Коэффициент распределения, К _р
		экстракта	рафината	в экстракте	в рафинате			
ДМСО— ЭГ (система 1)	1:1	7,3	92,7	89,5	22,3	23,8	29,6	0,27
	3:1	16,3	83,7	85,4	16,1	50,6	30,4	0,273
	5:1	21,8	78,2	81	12,2	64,6	30,7	0,278
	7:1	26,2	73,8	76,8	9,7	74	30,9	0,285
ДМСО— ДЭГ (система 2)	1:1	8	92	87	22	25,4	24	0,292
	3:1	17,7	82,3	82,6	15,3	53,8	26,3	0,30
	5:1	23,4	76,6	78,5	11,5	67	27,3	0,306
	7:1	28,2	71,8	73,4	9,0	73,5	27,8	0,314
ДМСО— ТЭГ (система 3)	1:1	9,0	91	86	21,4	28,4	22,5	0,331
	3:1	20,2	79,8	79,5	14	59,0	23,7	0,358
	5:1	27,6	72,4	72	10,1	72,2	23,8	0,372
	7:1	32,2	67,8	67,7	8,0	80,4	24,1	0,384
ДМСО+ 5% Н ₂ О	1:1	9,25	90,75	88	21	29,9	27,6	0,354
	3:1	18,7	81,3	84,5	14	57,9	33,6	0,357
	7:1	27,5	72,5	77,6	8,2	78,2	38,8	0,358
ДМСО— ЭГ+5% Н ₂ О	1:1	7,8	92,2	90	22	25,7	31,9	0,296
	3:1	16,6	83,4	87,1	15,4	53,1	37,3	0,297
	7:1	24,4	75,6	82,9	9,4	75,4	46,7	0,298

В следующей серии опытов проведено сравнение избирательных свойств смешанных растворителей в зависимости от температуры по методике А. З. Биккулова [8]. Температуру процесса изменяли от 20 до 50°C при постоянной кратности (3:1). Сравнение избирательности смешанных растворителей показано на рис. 2.

Как показывают графические данные, повышение температуры до 50°C вызывает падение коэффициента избирательности для всех систем. При этом существенно снижается чистота экстрактов, в то время как концентрация ароматических углеводородов в рафинатах практически не изменяется. Наибольший эффект повышения избирательности дает добавка этиленгликоля, наименьший — добавка триэтиленгликоля.

При подборе компонентов смешанных растворителей необходимо учитывать возможности их отдельной или совместной регенерации из экстрактного раствора и необходимость поддерживать постоянный состав смешанного растворителя в процессе эксплуатации. Для этого необходимо, чтобы точки кипения компонентов растворителя значительно отличались от температуры кипения углеводородного сырья. Этому требованию отвечают все гликоли. Кроме того, желательно, чтобы температуры кипения основного экстрагента и добавляемого компонента были близкими (или равными) или значительно отличались по величине.

В свете всего сказанного из числа исследованных растворителей наибольший интерес представляет этиленгликоль. Водные растворы ДМСО с этиленгликолем обеспечивают хорошую избирательность при достаточно высокой растворяющей способности. Отделение этих растворителей от углеводородов осуществляется обычной отгонкой с водяным паром.

Выводы

1. Изучены селективные и растворяющие свойства смешанных растворителей на основе ДМСО с добавками этилен-, диэтилен- и триэтиленгликолей.

2. Показано, что при температуре 20°C в условиях одноступенчатой экстракции и при изменении кратности растворителя к сырью от 1:1 до 7:1 растворяющая способность смешанных растворителей уменьшается в следующем ряду: ДМСО + ТЭГ > ДМСО + ДЭГ > ДМСО + ЭГ + 5% Н₂О > > ДМСО + ЭГ.

3. В тех же условиях наиболее высокую избирательность разделения обеспечивает система ДМСО + ЭГ + 5% Н₂О.

Литература

- [1] J. Lauter. a. o. Rev inet Franc Petrol, 20, 1, 181 (1965). [2] A. Waksmundzki, K. Ptelmach, T. Wolski. Przem. Chem. 43, 4, 8 (1964). [3] Е. И. Щербина, А. Э. Тененбаум, З. В. Макарова. Изв. вузов, сер. «Нефть и газ», 1 (1969). [4] Е. И. Щербина, А. Э. Тененбаум, З. В. Макарова. В сб.: Синтез органических соединений. Минск, 1970. [5] Е. И. Щербина, А. Э. Тененбаум, З. В. Макарова. Химия и технология топлив и масел, 10 (1970). [6] Е. И. Щербина, Л. Л. Гурарий, А. Э. Тененбаум, Т. В. Башун. См. в этом сб. [7] Л. Альдерс. Жидкостная экстракция. М., 1962. [8] А. З. Биккулов, Б. М. Грошев. Изв. вузов, сер. «Нефть и газ», 6 (1965).