

Е.И. Щербина, Т.В. Башун

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Между двумя важнейшими свойствами полярного растворителя — избирательностью и растворяющей способностью — чаще всего существует обратная связь. Удовлетворительного сочетания этих свойств можно достичь за счет добавки к промышленным экстрагентам органических растворителей различного строения и степени полярности, что позволяет коррелировать свойства смешанных экстрагентов.

К числу таких растворителей относятся диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), N-метилпирролидон (N-МП) и пропиленкарбонат (ПК), экстракционные свойства которых широко освещены в отечественной литературе [1-6].

Все перечисленные соединения относятся к растворителям апротонного типа и обладают высокой полярностью. Однако энергия взаимодействия полярных молекул между собой невелика, так как она обусловлена только проявлением ориентационного эффекта. Следствием этого является сравнительно низкая степень ассоциации молекул апротонного растворителя, низкая вязкость и более высокая, по сравнению с ДЭГом, растворяющая способность. Данные по фазовому равновесию в тройных системах позволяют утверждать, что в одинаковых условиях растворяющая сила указанных растворителей уменьшается в следующем ряду: N-МП > ДМФА > ДМСО > ПК. Однако при смешении апротонных растворителей с гликолем не следует ожидать аддитивного возрастания растворяющей способности смешанного растворителя. Последняя, очевидно, будет зависеть от характера межмолекулярных взаимодействий в бинарном растворе.

Исходя из особенностей молекулярного строения исследуемых соединений, можно сделать ряд априорных предположений.

Известно, что молекулы ДЭГа, как и других гликолей, содержат как протоно-, так и электронодонорные группы, что приводит к образованию объемной трехмерной сетки водородных связей. Благодаря довольно высокой степени ассоциации, вещества, подобные ДЭГу, имеют высокую диэлектрическую проницаемость, точку кипения, вязкость и т.д. Растворимость углеводородов в таких растворителях чаще всего ограничена вследствие сильного взаимодействия между однородными молекулами растворителя. Очевидно, понижение степени ассоциации между молекулами ДЭГа равносильно повышению растворяющей способности экстрагента.

ДМСО, ДМФА и N-МП, будучи электронодонорными соединениями, должны энергично ассоциировать с молекулами гликоля за счет образования разнотипных водородных связей, причем этому процессу должен предшествовать разрыв связей типа ДЭГ—ДЭГ. Проч-

ность вновь образующихся ассоциатов и степень ассоциации, очевидно, будут зависеть от основности второго компонента. Как известно [7], основность сульфоксидов значительно превышает основность соединений, включающих карбонильную группу, в том числе и лактонов. Можно предположить, что и растворяющая способность смешанного растворителя будет изменяться в указанном порядке.

Основные свойства пропиленкарбоната почти полностью подавлены [8], поэтому между молекулами ПК и гликоля возможно только электростатическое взаимодействие. Добавка ПК также сопровождается частичным разрывом водородных связей типа ДЭГ—ДЭГ и снижением степени ассоциации раствора.

Влияние второго компонента на избирательность смешанного растворителя пока не может быть предсказано, ввиду отсутствия корреляционных зависимостей между свойствами раствора экстрагента и избирательностью разделения.

В настоящей работе излагаются результаты исследования экстракционных свойств смешанных растворителей на основе ДЭГа с добавками ДМСО, ДМФА, N—МП и ПК. Для удобства сравнения все исследуемые бинарные растворители имели одинаковый состав: 70% ДЭГа + 30% второго компонента (% об.).

Сырьем экстракции служил катализат риформинга Полоцкого НПЗ, содержащий 23,9% ароматических углеводородов, в том числе: 10,8% бензола, 12,5% толуола и 0,67% ксилолов.

Экстракцию проводили в термостатированных делительных воронках в одну ступень по известной методике. Анализ сырья, рафинатов и экстрактов осуществляли на хроматографе ХЛ-4.

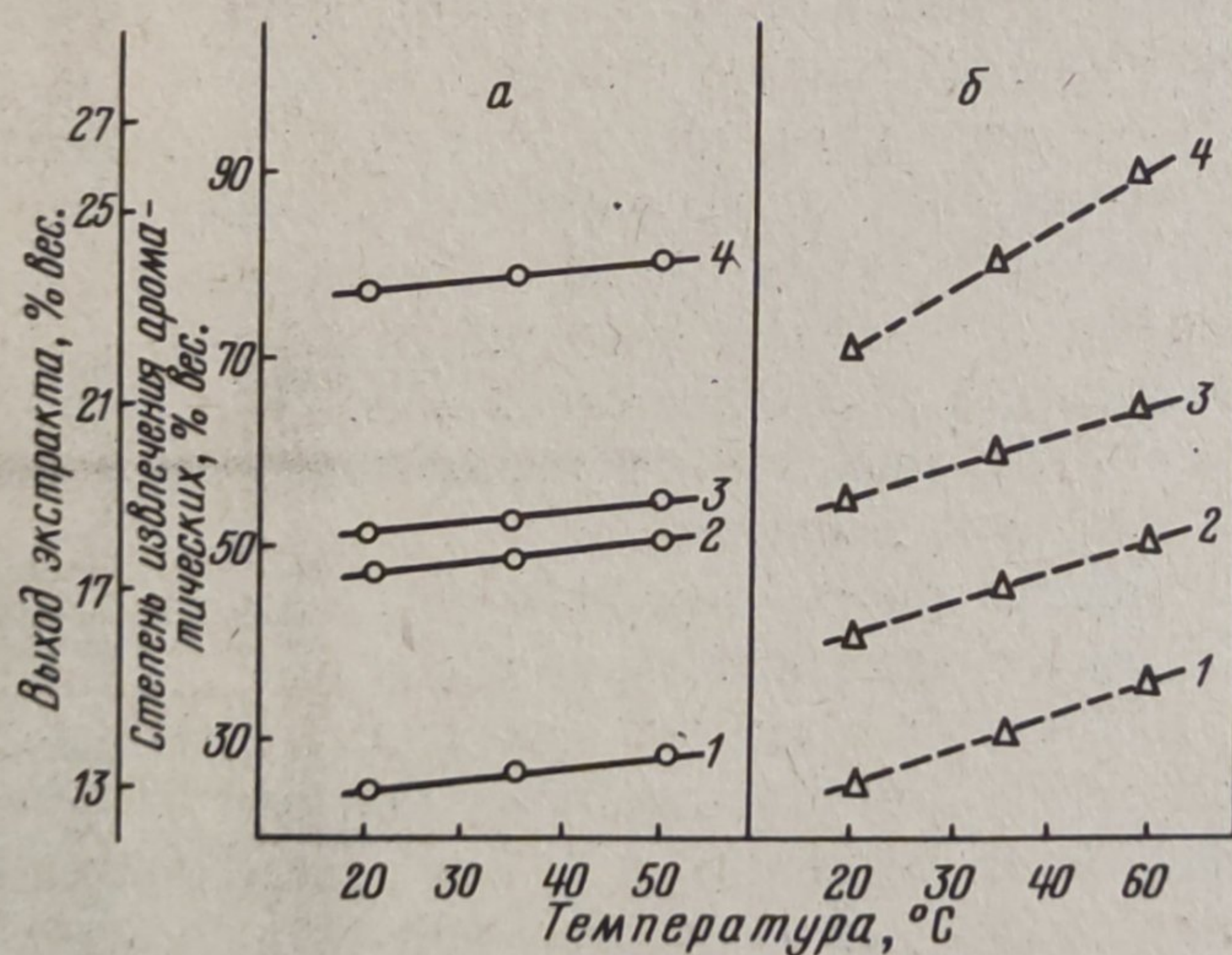


Рис. 1. Влияние температуры на растворяющие свойства смешанного растворителя: 1 — ДЭГ+ДМСО; 2 — ДЭГ+ПК; 3 — ДЭГ+ N — МП; 4 — ДЭГ+ДМФА; а — степень извлечения ароматических, % вес; б — выход экстракта, % вес.

В процессе работы нами было изучено влияние кратности и температуры на показатели экстракции смешанными растворителями. Результаты опытов приведены в табл. 1 и на рис. 1—2.

В табл. 1 сравниваются результаты одноступенчатых экстракций смешанными растворителями при 20°C и диэтиленгликолем при температуре его промышленного использования. Все исследуемые смешанные растворители, даже при таком неблагоприятном для них

Табл. 1. Результаты одноступенчатых экстракций при 20°C

Состав растворителя	Соотношение растворитель сырье	Выход, % вес		Содержание ароматических, %вес		Степень извлечения ароматических, %вес	Коэффициент разделения, β	Коэффициент распределения, К
		экстракта	рафината	в экстр.	в рафин.			
ДЭГ+ДМСО	1:1	5,0	95,0	84,2	20,8	17,6	20,2	0,19
	3:1	12,8	87,2	74,0	16,5	39,6	14,4	0,18
	5:1	19,6	80,4	70,1	14,6	57,5	13,7	0,18
	8:1	25,2	74,8	61,4	11,2	64,3	12,9	0,17
ДЭГ+N-МП	1:1	8,15	91,85	72,5	19,6	24,7	10,8	0,28
	3:1	19,0	81,0	63,5	14,7	50,5	10,1	0,26
	5:1	29,6	70,4	52,0	11,6	64,4	8,3	0,25
	8:1	39,2	60,8	46,6	10,2	76,4	7,7	0,22
ДЭГ+ДМФА	1:1	8,71	91,29	70,2	19,5	25,6	9,75	0,29
	3:1	22,0	78,0	58,5	14,8	54,0	8,4	0,28
	5:1	34,0	66,0	47,1	10,8	67,0	7,4	0,27
	8:1	42,9	57,1	43,1	9,5	77,3	7,2	0,23
ДЭГ+ПК	1:1	6,5	93,5	80,4	21,2	20,4	15,25	0,23
	3:1	16,3	83,7	74,2	16,2	47,2	14,9	0,24
	5:1	21,0	78,4	69,9	13,5	59,0	14,8	0,22
	8:1	28,6	71,4	63,6	10,6	71,1	14,7	0,21
ДЭГ+7% Н ₂ O (8:1, 150°C)		22,5	79,5	61,0	15,3	57,2	9,8	0,11

сравнении, обеспечивают более высокую степень извлечения ароматических углеводородов по сравнению с ДЭГом.

Наибольший эффект повышения растворяющей силы ДЭГа наблюдается при добавке ДМФА. Остальные растворители по повышению растворяющей способности располагаются в следующей последовательности: N-метилпирролидон, пропиленкарбонат, диметилсульфоксид. Одинаковая степень извлечения ароматики (~57%) достигается для ДЭГа при кратности 8 : 1 (150°C) и для смешанных растворителей с добавками ДМФА, N-МП, ПК и ДМСО при кратностях 3,5 : 1, 4 : 1, 4,5 : 1, 5,0 : 1 соответственно.

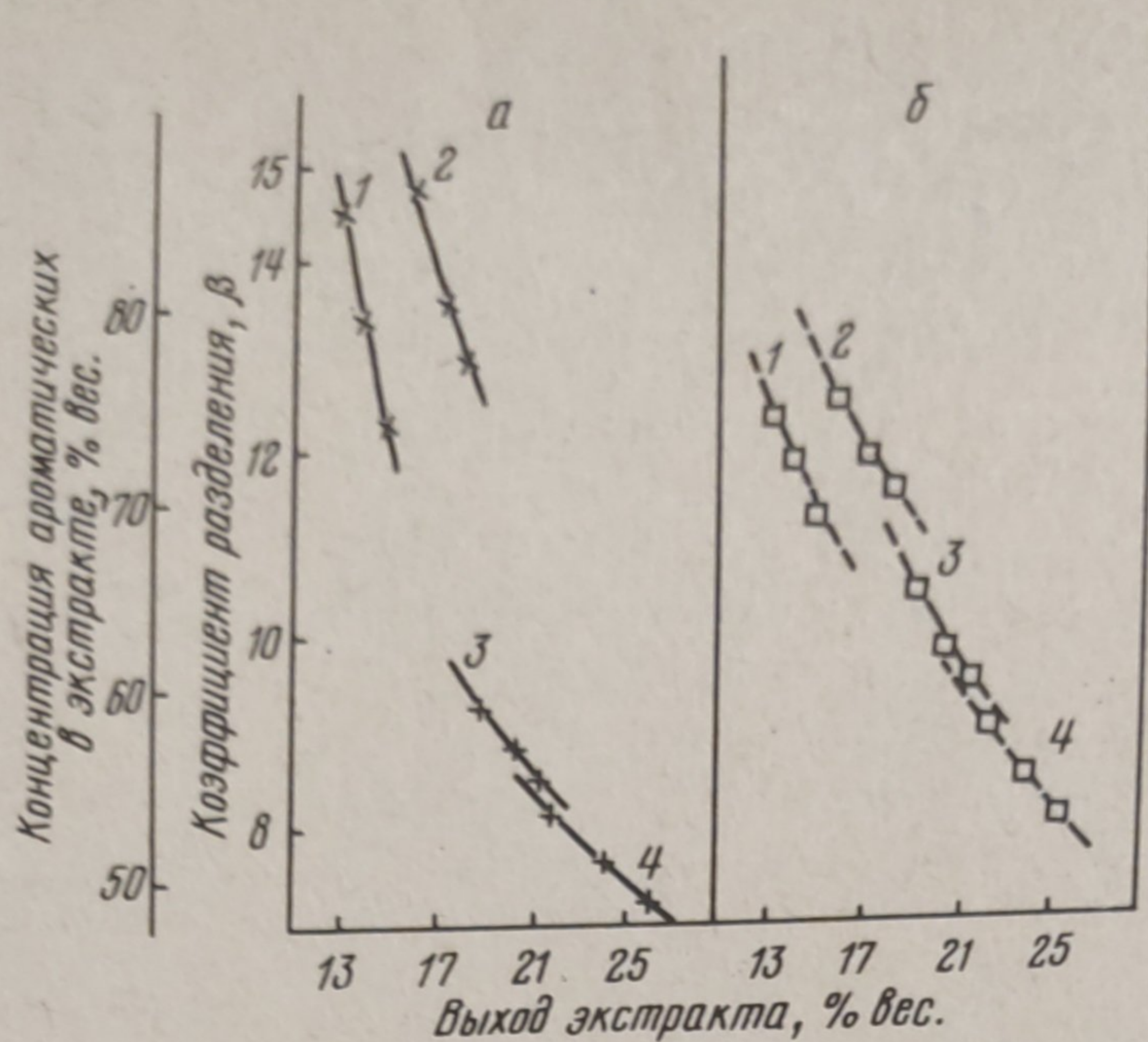


Рис. 2. Сравнительная характеристика избирательных свойств смешанных растворителей: 1— ДЭГ+ДМСО; 2—ДЭГ+ПК; 3—ДЭГ+N—МП; 4 — ДЭГ+ДМФА; а — коэффициент разделения β ; б — концентрация ароматических в экстракте, % вес.

Таким образом, опытные данные подтверждают приведенное ранее предположение о зависимости экстракционных свойств смешанного растворителя от характера межмолекулярных взаимодействий и степени ассоциации раствора.

Влияние температурного фактора было изучено в сравнительно узком интервале (от 20 до 50°C) в целях проведения процесса при атмосферном давлении. Однако даже такое незначительное повышение температуры положительно влияет на растворяющую способность смешанного растворителя, особенно при низких кратностях. Так, при увеличении температуры до 50°C степень извлечения при использовании растворителей ДЭГ + ДМФА и ДЭГ + N—МП возрастает примерно на 3—4%, в то время, как для системы ДЭГ + ДМСО характерно более резкое возрастание растворяющей силы растворителя — до 9—10% вес. Очевидно, прочность водородных связей в системе ДЭГ + ДМСО меньше, и они легче распадаются при повышении температуры.

Избирательность смешанных растворителей оценивалась по методике, описанной в работе [9].

В интервале изученных температур при постоянной кратности растворителя к сырью (3 : 1) наибольшей избирательностью обладают системы ДЭГ + ПК и ДЭГ + ДМСО, остальные смешанные растворители значительно уступают двум первым. Необходимо отметить, что не только растворяющие, но и селективные свойства системы ДЭГ + ДМСО в большей степени зависят от колебаний температуры: наклон кривых на рис. 1—2 иллюстрирует это положение.

При подборе компонентного состава смешанного растворителя следует также учитывать возможность его регенерации. Совершенно ясно,

что в процессе эксплуатации должна сохраняться постоянной концентрация компонентов в составе смешанного растворителя. Оптимальным вариантом, на наш взгляд, является близость физико-химических свойств обоих компонентов, в частности близость температур кипения и значительной летучести.

В свете всего сказанного из числа исследованных растворителей более перспективны N-метилпирролидон и диметилсульфоксид. Добавка этих растворителей к ДЭГу обеспечивает эффект повышения растворяющей способности и избирательности, а регенерация смешанного растворителя осуществима по принятой в промышленности схеме: перегонкой в присутствии водяного пара.

Опыты показали, что после многократного использования в процессе экстракции указанные смешанные растворители незначительно отличаются по цвету и составу от свежеприготовленных. Кроме того, добавка N-МП и ДМСО к ДЭГу положительно сказывается на таких свойствах последнего, как вязкость, температура застывания и теплоемкость. Именно это позволяет осуществлять процесс экстракции при невысоких температурах (30—40°C).

Пропиленкарбонат и диметилформамид также обеспечивают повышение растворяющей способности экстрагента при удовлетворительной избирательности. Однако известно, что в присутствии воды при повышении температуры оба растворителя подвергаются частичному гидролизу, а продукты разложения вызывают коррозию аппаратуры. Обычный вариант регенерации в данном случае неприемлем. Проблема регенерации может быть решена только при использовании вторичного растворителя, например, пентана.

Выводы

1. Изучены растворяющие и селективные свойства смешанных растворителей состава ДЭГ + ДМСО, ДЭГ + ДМФА, ДЭГ + N-МП, ДЭГ + ПК.
2. Показана целесообразность добавки N-МП и ДМСО к ДЭГу с точки зрения показателей экстракции, регенерации и улучшения физико-химических свойств экстрагента.

Литература

1. Е.И. Щербина, А.Э. Тененбаум, З.В. Макарова. Химия и технология топлив и масел, № 10, 17 (1970).
2. Е.И. Щербина, З.В. Макарова, В.Н. Станишевский, А.Э. Тененбаум. ДАН БССР, серия хим. вып. 2, 43 (1973).
3. М.М. Прокопец, А.М. Зелизный. Изв. вузов. Серия: нефть и газ, 1, 47 (1964).
4. К.Л. Путилова, Р.А. Виробянец. Химия и технология топлив и масел, №3, 21, (1971).
5. А.З. Биккулов, Р.Х. Хазипов. Химия и технология топлив и масел, № 10, 15 (1971).
6. Н.Ф. Грищенко, В.Н. Покорский, М.Н. Яблочкина. Сб. Процессы жидкостной экстракции и хемосорбции. М.-Л., 1966, 319.
7. Современные проблемы физической органической химии. М., 1967, 265.
8. К.Д. Неницеску. Органическая химия, т. 1. М., 1963, 628.
9. А.З. Биккулов, Б.М. Грошев. Изв. вузов. Серия: нефть и газ, № 6, 54 (1965).