

Е.И. Шербина, А.Э. Тененбаум, А.В. Комлева

## РАСТВОРИМОСТЬ ИЗОМЕРНЫХ КСИЛОЛОВ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Изомерные ксилолы извлекают из нефтяных фракций методом жидкостной экстракции с использованием полярных селективных растворителей. Одним из наиболее распространенных промышленных экстрагентов является диэтиленгликоль (ДЭГ). Растворимость ксилолов в ДЭГе ограничена, поэтому промышленные установки экстракции являются низкопроизводительными и работают со значительными эксплуатационными энергетическими затратами.

В связи с этим замена ДЭГа на более эффективный экстрагент является актуальной проблемой. Одним из перспективных полярных растворителей является диметилсульфоксид (ДМСО). Авторами ранее показаны высокие возможности ДМСО, как экстрагента, и в чистом виде, и в качестве добавки к ДЭГу [1-2].

Предварительная оценка эффективности того или иного экстрагента основывается на результатах изучения растворимости углеводородов в растворителе. О растворимости изомерных ксилолов в полярных растворителях в литературе имеются отрывочные сведения [3].

Целью данной работы является изучение растворимости четырех изомеров ксилола в полярных растворителях различного состава: в ДЭГе и ДМСО (безводных и обводненных) и в смешанном растворителе ДЭГ+ДМСО, содержащем 30% второго компонента.

Определение растворимости проводили по методике Алексеева В.Ф. [4]: в пробирках – при нормальной температуре и в запаянных ампулах, помещенных в масляный термостат, – при повышенных температурах. Колебания температуры не превышали  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . Температура растворения рассчитывалась на основании нескольких параллельных измерений при доверительном интервале 0,05.



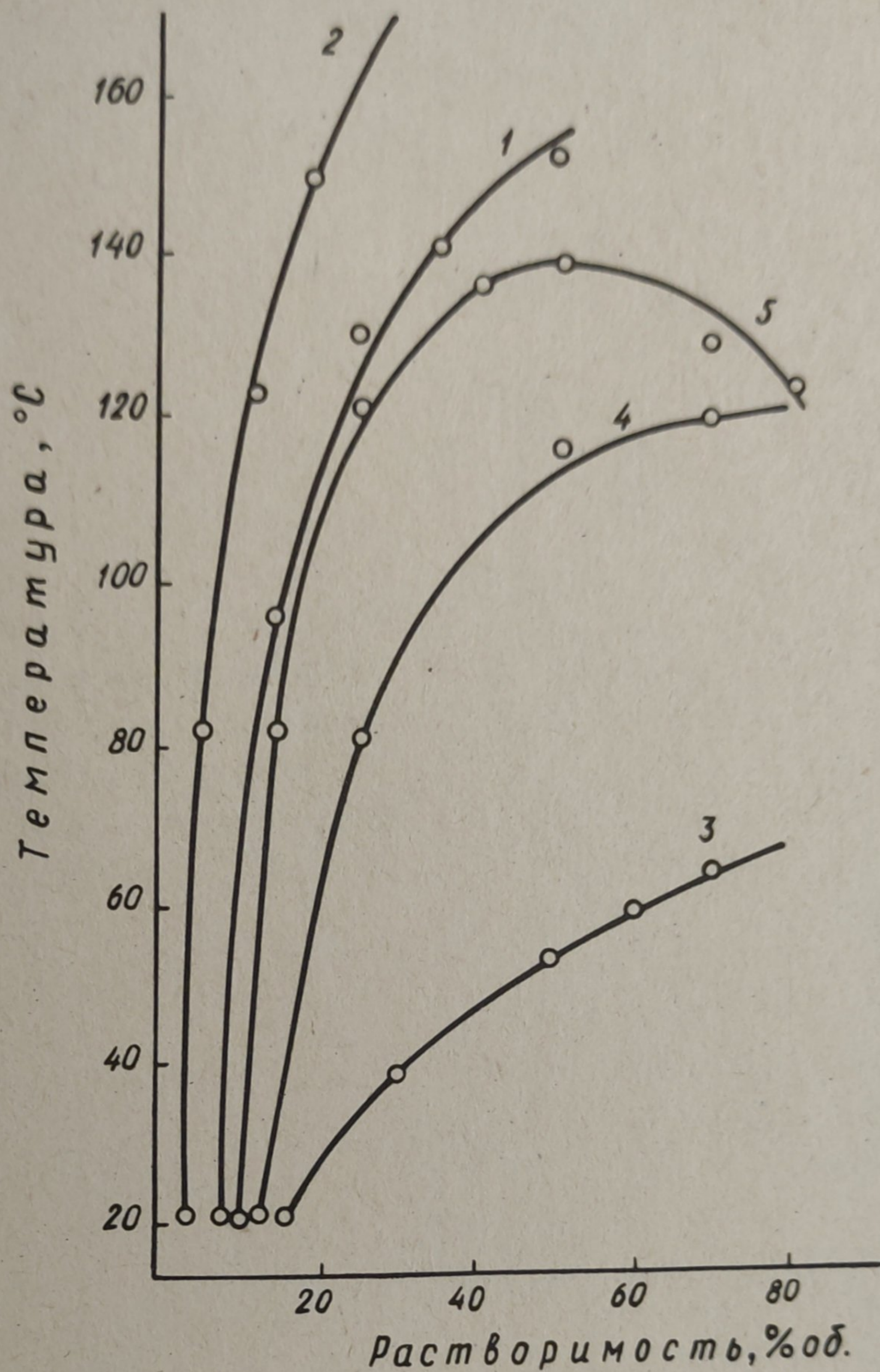


Рис. 1. Растворимость этилбензола в полярных растворителях: 1 - ДЭГ; 2 - ДЭГ + 7% воды; 3 - ДМСО + 5% воды; 4 - ДЭГ + ДМСО; 5 - ДЭГ + ДМСО + 5% воды.

В работе использовались реактивы марки "х.ч." и "ч.д.а.". Растворители дополнительно очищались фракционированием в условиях вакуума и осушались на цеолитах.

Результаты опытов приведены на рис. 1 - 4. Анализ графических данных позволяет сделать ряд выводов.

Диэтиленгликоль, безводный и особенно обводненный (7% воды), хуже всего растворяет ксилольные углеводороды. При 20°С растворимость углеводородов в безводном ДЭГе умень-



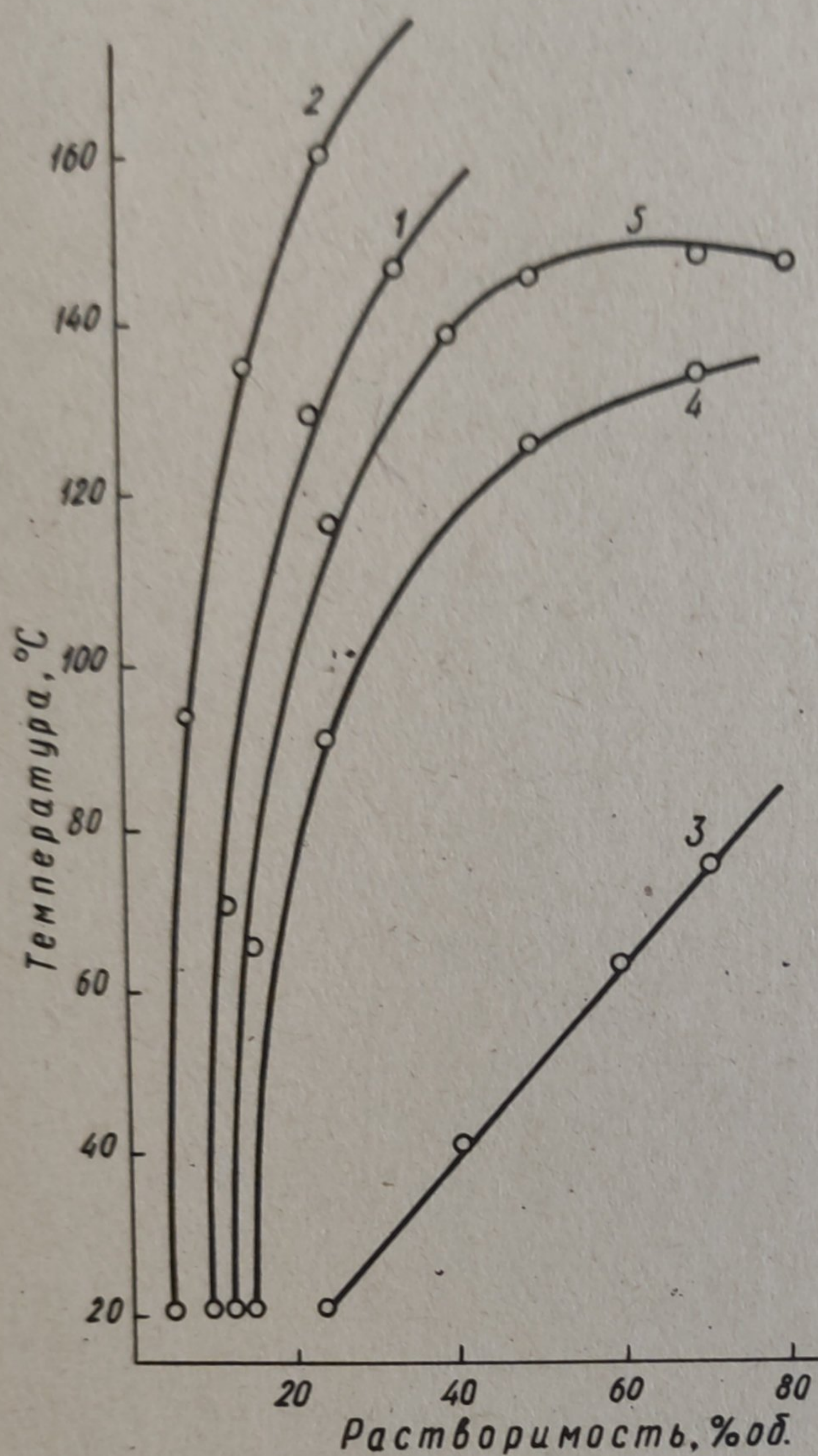


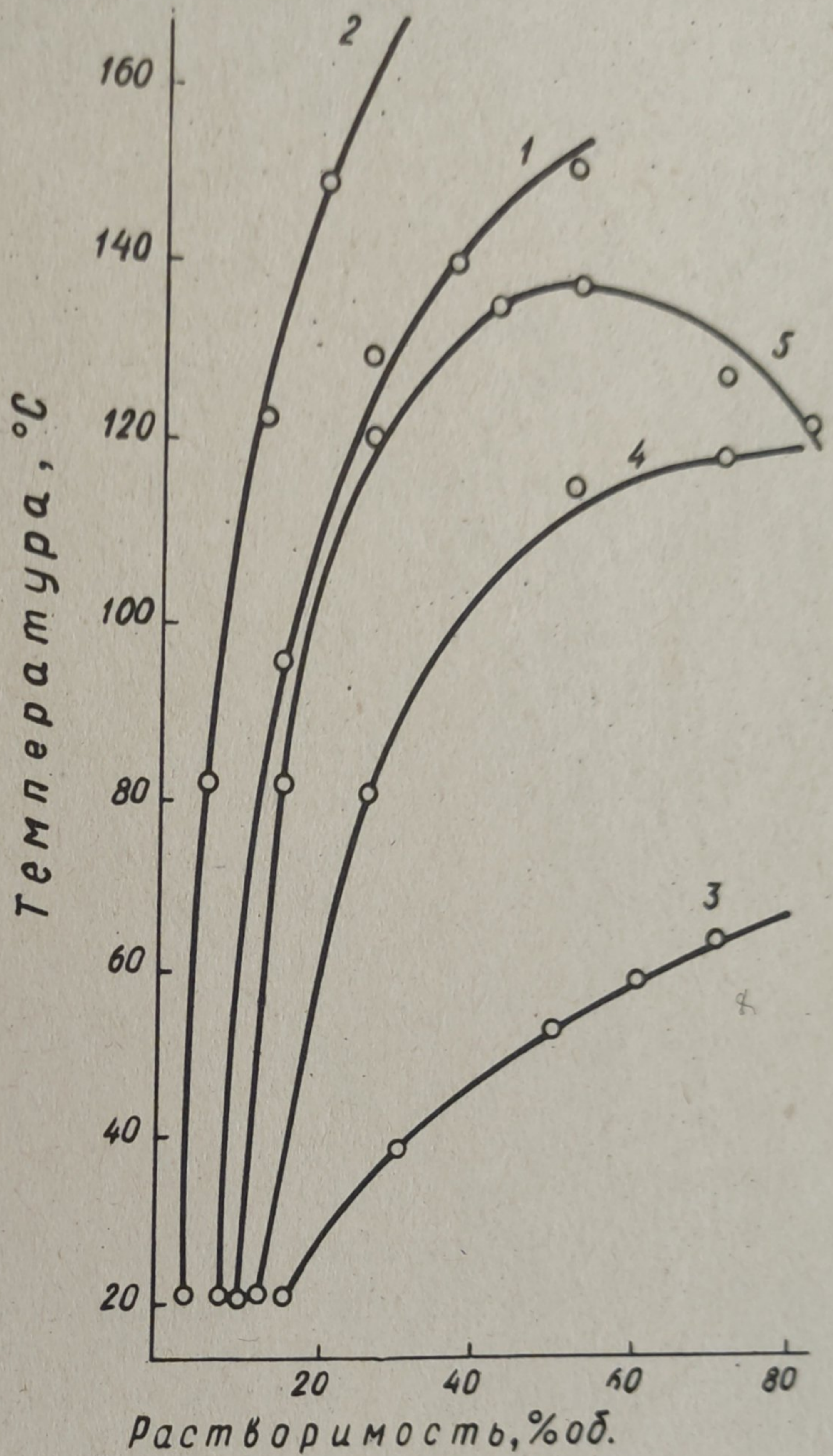
Рис. 2. Растворимость *p*-ксилола в полярных растворителях: 1 - ДЭГ; 2 - ДЭГ + 7% воды; 3 - ДМСО + 5% воды; 4 - ДЭГ + ДМСО; 5 - ДЭГ + ДМСО + 5% воды.

шается в следующем ряду: этилбензол > *p*-ксилол > *o*-ксилол > *m*-ксилол и составляет 12,0; 11,5; 8,3 и 7,4% об. соответственно. Ощутимое возрастание растворимости не наблюдается даже при температурах, превышающих 100°C, и критическая температура растворения находится за пределами 180°C.

Ранее нами сообщалось, что растворимость ксилолов в ДМСО неограничена при 20°C и даже при температурах ниже +10°C не наблюдалось образования гетерогенной системы. Добавка 5% воды приводит к резкому снижению растворимости: до 25,4% - для этилбензола и до 14,9% - для *o*-ксилола. Повышение температуры резко сказывается на растворимости углеводородов не только количественно, но и качественно. При температурах 60 - 70°C наряду с растворимостью этилбензола возрастает растворимость *m*-изомера и заметно снижается



Рис. 3. Растворимость о-ксилола в полярных растворителях: 1 - ДЭГ; 2 - ДЭГ + 7% воды; 3 - ДМСО + 5% воды; 4 - ДЭГ + ДМСО; 5 - ДЭГ + ДМСО + 5% воды.



растворимость п-ксилола. В этом случае наблюдается уменьшение растворимости в следующем ряду: этилбензол > м-ксилол > п-ксилол. В целом повышение температуры до 60°C приводит к 2<sup>x</sup> - 3<sup>x</sup> кратному увеличению растворимости ксилольных углеводородов.

Смешанный растворитель на основе ДЭГа с добавкой 30% ДМСО проявляет более высокую растворяющую способность по отношению к ксилолам, особенно в сравнении с водным ДЭГом. Необходимо отметить также определенную универсальность этого растворителя: растворимость всех изомеров в смешанном экстрагенте при 20°C примерно одинакова (13 - 15%). Наиболее растворим этилбензол, наименее - м-ксилол. Однако с повыше-



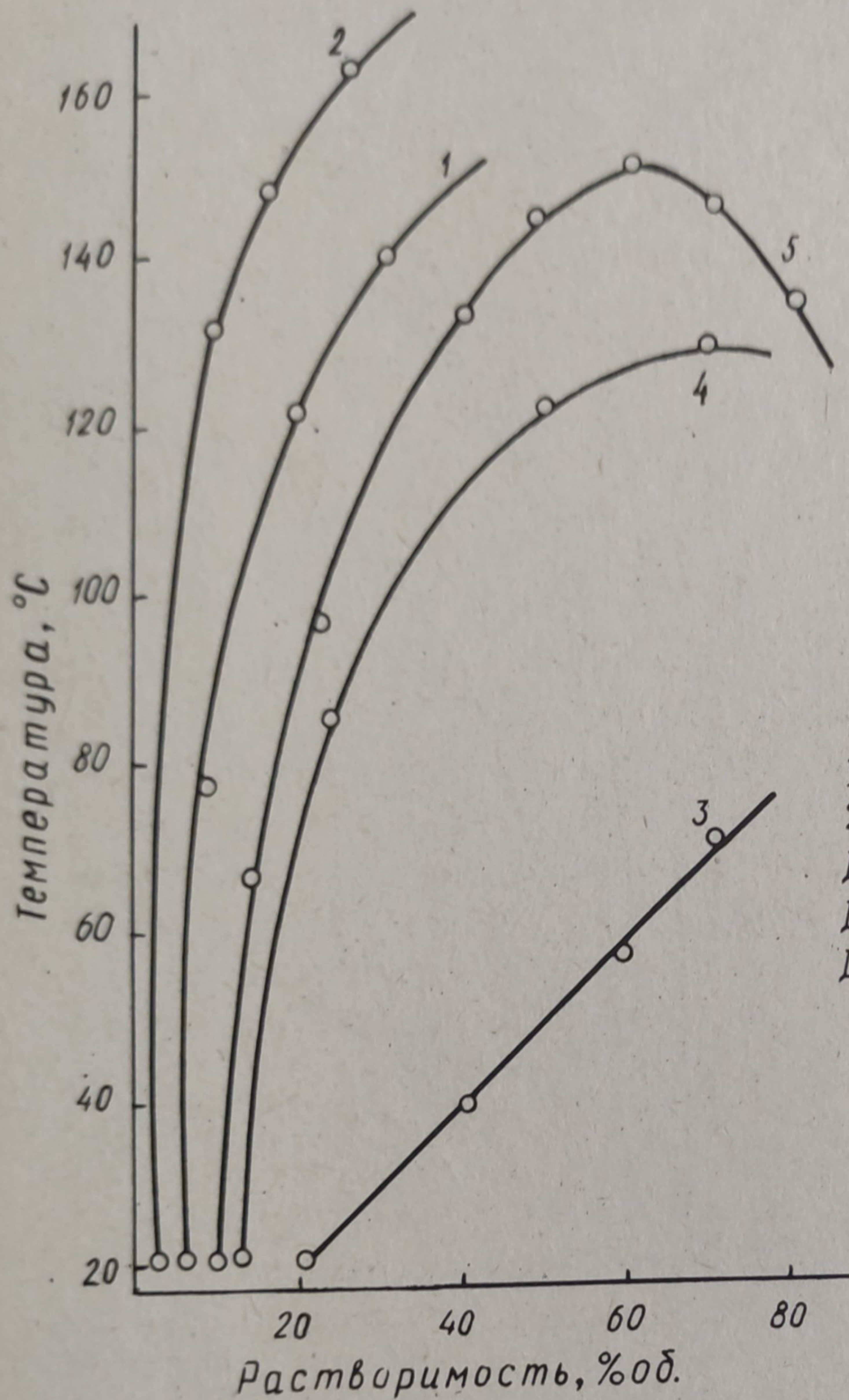


Рис. 4. Растворимость м-ксилола в полярных растворителях: 1 - ДЭГ; 2 - ДЭГ + 7% воды; 3 - ДМСО + 5% воды; 4 - ДЭГ + ДМСО; 5 - ДЭГ + ДМСО + 5% воды.

нием температуры порядок растворения углеводородов изменяется. Самое низкое значение КТР характерно для системы растворитель - о-ксилол ( $120^{\circ}\text{C}$ ), самое высокое ( $130^{\circ}\text{C}$ ) - для системы, содержащей п-ксилол.

Добавка 5% воды к смешанному растворителю приводит к естественному снижению растворимости углеводородов: критические температуры растворения возрастают на  $15 - 20^{\circ}\text{C}$ . Но даже обводненный смешанный растворитель обладает более высокой растворяющей способностью по сравнению с безводным ДЭГом.

Представляет интерес изучение взаимной растворимости полярных растворителей и парафино-нафтеновых углеводородов,



так как последние являются основной составной частью сырья для экстракции ароматических углеводородов. Растворимость неароматических компонентов (октана, нонана) в смешанном растворителе наиболее низкая, следовательно, он должен быть наиболее селективным экстрагентом ароматических углеводородов. Однако с повышением температуры кривая повышения растворимости парафинов в смешанном растворителе имеет более крутой характер. Следовательно, применение этого растворителя при повышенных температурах нецелесообразно в связи с резким падением селективности.

Опытные данные указывают на чрезвычайно сложный характер межмолекулярного взаимодействия исследуемых растворителей с изомерными ксилолами, в значительной степени зависящей от изменения температуры. Наибольшей растворяющей способностью по отношению к ксилолам обладает безводный и обводненный ДМСО. Добавка ДМСО к диэтиленгликолю также положительно сказывается на растворимости ксилолов. Это объясняется особенностями молекулярного строения растворителя. Молекулы ДМСО, будучи донорами электронов, взаимодействуют между собой только по электростатическому принципу. Следствием этого является низкая степень ассоциации молекул и низкая вязкость ДМСО, что в значительной степени облегчает условия массообмена. С другой стороны, для ДМСО характерно наличие высокого положительного заряда на электрофильном центре, что приводит к образованию стабильных  $\pi$ -комплексов растворителя с ароматическими углеводородами.

Гораздо труднее объяснить различную растворимость изомерных ксилолов в отдельных растворителях. Попытка связать особенности процесса растворения с поляризационными свойствами углеводородов не увенчалась успехом: корреляции между диэлектрической проницаемостью и растворимостью ксилолов не обнаружено.

#### В ы в о д ы

1. Изучена растворимость изомерных ксилолов в безводных и обводненных диэтиленгликоле, диметилсульфоксиде и смешанном растворителе ДЭГ+ДМСО.
2. Показано, что во всех исследованных экстрагентах растворимость этилбензола выше по сравнению с метилированными изомерами ксилола.



## Л и т е р а т у р а

1. Е.И. Щербина, А.Э. Тененбаум, З.В. Макарова. Химия и технология топлив и масел, 10, 17 (1970).
2. Е.И. Щербина, А.Э. Тененбаум, Т.В. Башун. Химия и технол. топлив и масел, 3, 25 (1973).
3. Н.Ф. Грищенко, В.Н. Покорский, М.Н. Яблочкина. Процессы жидкостной экстракции и хемосорбции. М., 4, 319 1966.
4. Практические работы по физической химии. М., 116, 1967.