

В
D
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

МЕЛЬСИТОВА ИННА ВЛАДИМИРОВНА

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕЖФАЗНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИИ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ С
ПОЛЯРНОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗОИ

(специальность 02.00.04. - физическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

МИНСК - 1993

544
930.2

№. 36.491

Работа выполнена в Белорусском государственном университете

Научный руководитель:

ЛННБ України ім.В.Стефаника



Официальные оппоненты:

профессор ЩЕРБИНА Л.С.
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
ЕГОРОВ В.В.

Ведущая организация:

Институт физико-органической
химии АН РБ

Защита состоится 1993 года в часов на
заседании специализированного Совета Д 056.03.04. при
Белорусском государственном университете (220050, г.Минск,
пр.Ф.Скорины, 4, Белгосуниверситет, гл. корпус, ауд.206)

Автореферат разослан

1993 г.

Ученый секретарь
специализированного Совета,
доктор химических наук

КРУЛЬ Л.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Сераорганические соединения (СОС) находят самое широкое применение в химической промышленности и в органическом синтезе. Один из природных источников СОС - нефть и нефтепродукты. Потребность в некоторых классах СОС обуславливает в ряде случаев острую необходимость разработки неразрушающих и эффективных методов их извлечения из углеводородного сырья, а также их разделения и концентрирования. Вместе с получением СОС при этом решается и другая важная задача - обессеривания углеводородного сырья. В настоящее время, в большинстве случаев, обессеривание проводится методом гидроочистки. Однако, СОС при этом разрушаются. Перспективным путем обессеривания углеводородного сырья и выделения из него СОС различных классов является экстракция. Между тем, экстракция СОС изучена недостаточно. Практически отсутствуют данные о сравнительной характеристике экстрагируемости различных классов СОС, очень мало данных по экстракции СОС полярными органическими растворителями и их смесями с водой, наконец, они практически не систематизированы и не обобщены. Поэтому актуальными являются получение систематизированной информации об экстракционном поведении СОС различных классов в системах углеводород - водно-органические смеси и разработка методик эффективного извлечения и концентрирования некоторых классов СОС из углеводородного сырья.

Цели работы. 1. Изучить экстракционное поведение СОС различных классов в системах типа алифатический углеводород - полярные органические растворители и углеводород - водно-органические смеси. Используя принцип аддитивности свободной энергии распределения, рассчитать величины инкрементов функциональных групп в логарифм константы распределения. На основании полученных значений инкрементов объяснить изотермы распределения сераорганических соединений различных классов и зависимости их констант распределения от природы и состава полярной фазы; провести сравнение экстрагируемости представителей различных классов сераорганических соединений.

2. Оценить методом химического моделирования влияние растворимости полярных органических растворителей в углеводороде на величины инкрементов функциональных групп сераорганических соединений с целью получения корректных данных о средстве их к



полярной фазе экстракционной системы.

3. Оценить свободные энергии сольватации октаном СОС различных классов и на основании их значений и данных по межфазному распределению определить свободные энергии сольватации веществ полярной фазой.

4. Изучить возможности применения диссоциативной экстракции в системах типа углеводород - полярные органические растворители для эффективного извлечения и концентрирования некоторых классов сераорганических веществ из углеводородных растворов.

5. Разработать на основе полученных данных конкретные экстракционные методики выделения, очистки и концентрирования некоторых классов сераорганических соединений как синтетического, так и природного происхождения из углеводородных растворов.

Научная новизна работы. Впервые проведено систематическое исследование распределения СОС различных классов в экстракционных системах типа углеводород - полярные органические растворители и углеводород - водно-органические смеси в широком диапазоне изменения их состава и дана сравнительная характеристика экстрагируемости различных классов сераорганических веществ.

Впервые проведена количественная оценка фактора сольватации веществ в октановой фазе и рассчитаны свободные энергии сольватации сераорганических веществ полярной фазой, представляющие собой свободные энергии переноса веществ из газовой фазы в полярную, а также впервые предпринята попытка разделить их на сольвофобную и сольватационную составляющие.

На основе полученных данных разработаны новые высокоэффективные методики извлечения меркаптанов и сульфоксидов из углеводородных растворов, что позволило впервые выделить в чистом виде и исследовать сульфоксиды наиболее высококипящих нефтяных фракций (вакуумного газойля).

На защиту выносятся. I. Экспериментальные данные по распределению сераорганических соединений различных классов в системах углеводород - полярные органические растворители и углеводород - водно-органические смеси и их интерпретация на основе принципа аддитивности свободной энергии распределения (метода инкрементов).

2. Оценка влияния на распределение сераорганических соединений взаимной растворимости компонентов фаз экстракционных систем.

3. Метод оценки свободных энергий сольватации и данные по свободным энергиям сольватации сераорганических веществ октаном и полярной органической или смешанной водно-органической фазами.

4. Результаты, полученные при изучении диссоциативной экстракции сераорганических соединений в системах углеводород - полярные органические растворители.

5. Экстракционные методики извлечения, разделения, очистки и концентрирования сераорганических соединений, разработанные на основании полученных данных.

Апробация работы. Основные результаты доложены на IX Всесоюзной конференции по экстракции (Адлер, 1991), Международной конференции по экстракции органических соединений (Воронеж, 1992).

Публикации. По теме диссертации опубликовано пять научных статей и получено два авторских свидетельства.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, списка цитируемой литературы, включающего 112 ссылок, выводов и приложения. Работа изложена на 193 страницах машинописного текста, включая 6 рисунков, 57 таблиц и 3 копии актов испытания и внедрения разработанных методик.

В первой главе кратко рассмотрены литературные данные по экстракции органических соединений, движущие силы, экстракционного процесса, а также основные способы экстракционного извлечения некоторых классов сераорганических соединений из углеводородных растворов.

Во второй главе описана методика эксперимента и охарактеризованы вещества, использованные при выполнении работы.

В третьей главе полученные экспериментальные данные обобщены с позиций принципа аддитивности свободной энергии распределения, оценено влияние взаимной растворимости компонентов фаз экстракционных систем и сольватации сераорганических соединений октановой фазой на распределение сераорганических соединений.

В четвертой главе обсуждаются возможности применения метода инкрементов для выбора оптимальных экстракционных систем для извлечения, разделения и концентрирования СОС.

Пятая глава посвящена изучению закономерностей диссоциативной экстракции модельных СОС в системах октан - полярные органические растворители и применимости полученных результатов для извлечения, разделения и концентрирования сераорганических соеди-

нений. Здесь обсуждаются также некоторые аспекты использования диссоциативной экстракции в системах углеводород - полярные органические растворители для извлечения, разделения и концентрирования различных классов сераорганических соединений из природных объектов. В этой главе даются также прописи разработанных методов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Распределение СОС в системах октан - полярные органические растворители и октан - водно-органические смеси. Влияние взаимной растворимости компонентов фаз на процесс распределения.

Величины констант распределения СОС, как видно из рис.1,2, сложным образом зависят от природы и состава полярной фазы. Вообще, константы большинства сераорганических соединений, как правило, монотонно возрастают при переходе от органического растворителя к воде, но этот рост неодинаков для представителей различных классов СОС, а также для гомологов. Так, экстрагируемость октаном малополярных сераорганических соединений (гексилмеркаптан, диэтилсульфид, диметил- и дипропилдисульфиды и др.) монотонно возрастала с уменьшением объемной доли органического компонента (φ) полярной фазы. Ряд полярных сераорганических соединений, например сульфоксиды, обнаруживали экстремумы на изотермах распределения (рис.2). Изотерма распределения диамилсульфоксида в системах октан - смеси диметилсульфоксида (ДМСО) с водой имеет максимум, а в системах с участием ацетонитрила - минимум. При переходе от диамилсульфоксида к диоктилсульфоксиду экстремумы на изотермах распределения исчезают.

При изучении распределения СОС в системах октан - полярные органические растворители, как и в случае систем октан - водно-органические смеси, была обнаружена неоднозначная зависимость констант распределения от природы полярной фазы. Значения констант распределения одного и того же вещества, в зависимости от природы полярного растворителя, при фиксированной объемной доле органического компонента смешанной фазы, могут изменяться в 10-20 раз, причем, константы распределения веществ основной природы в системах с участием апротонных и протофильных растворителей оказываются в ряде случаев ниже, чем в системах с участием растворителей амфотерного и кислотного характера.

Данные, полученные при изучении распределения модельных СОС, однако, однозначно интерпретируются с позиций принципа аддитивности свободной энергии распределения. Это позволяет сравнивать между собой различные экстракционные системы по величинам сольвофобного и сольватационного взаимодействия, мерой которых служат инкременты метиленовой и полярной групп

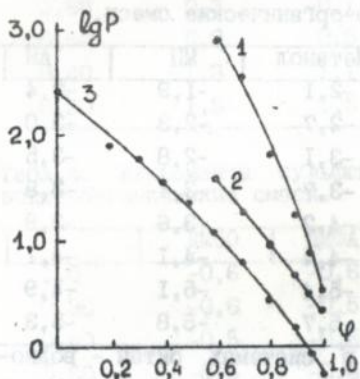


Рис 1. Зависимость констант распределения дипропилди-сульфида (1-ДМСО, 2-ацетонитрил) и диметилдисульфида (3-ДМСО) от состава полярной фазы при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

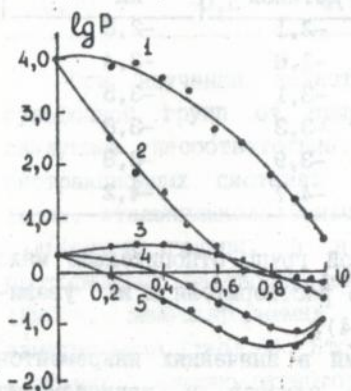


Рис 2. Зависимость констант распределения диоктилсульфоксида (1-ДМСО, 2-ацетонитрил) и диамилсульфоксида (3-ДМСО, 4-метанол, 5-ацетонитрил) от природы и состава полярной фазы при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

соответственно. Кроме того, по известным инкрементам групп в изученных экстракционных системах можно рассчитать константы распределения гомологов или веществ других классов, экстракция которых не изучалась, но известны инкременты групп, входящих в

состав этого вещества.

Было найдено, что во всех изученных экстракционных системах инкременты сильнополярных групп, таких как сульфоксидная и сульфонная, растут (табл. 1,2), а слабополярных и гидрофобных (дисульфидная, метиленовая, тиофеновое кольцо) падают с ростом объемной доли органического растворителя (табл.3).

Табл.1. Инкременты сульфоксидной группы (для алифатических сульфоксидов) в системах октан - водно-органические смеси.

φ	ДМСО	ДМФА	Метанол	МЦ	АН
1,0	-2,6	-2,1	-2,1	-1,9	-2,4
0,95	-2,9	-2,4	-2,7	-2,3	-3,0
0,90	-2,9	-2,8	-3,1	-2,8	-3,5
0,80	-3,1	-3,2	-3,7	-3,1	-3,8
0,70	-3,7	-4,0	-4,2	-3,6	-3,9
0,50	-4,9	-4,5	-4,4	-4,1	-4,1
0,30	-5,4	-5,1	-5,4	-5,1	-4,9
0,20	-6,0	-5,6	-5,7	-5,8	-5,3

Табл.2. Инкременты сульфонной группы в системах октан - водно-органические смеси.

φ	ДМСО	ДМФА	Метанол	АН
1,0	-3,1	-2,3	-2,1	-2,8
0,90	-3,4	-3,1	-2,6	-3,4
0,80	-3,3	-3,2	-3,1	-3,5
0,60	-3,6	-3,5	-3,3	-3,8
0,40	-4,7	-4,0	-3,9	-3,8
0,20	-5,1	-4,4	-4,7	-4,2

Инкременты сульфгидрильной и сульфидной групп относительно мало зависят от объемной доли органического растворителя и их увеличение с ростом φ незначительно (табл. 4).

В работе дано объяснение различий в значениях инкрементов функциональных групп СОС различных классов и зависимости инкрементов от природы и состава полярной фазы, а также от заряженности атомов в группах. Вид изотерм распределения во всех случаях однозначно объясняется наложением различных скоростей изменения инкрементов функциональных групп и углеводородного радикала изученных веществ.

Табл.3. Инкременты тиофенового кольца в системах октан - водно-органические смеси.

φ	ДМСО	ДМФА	Метанол	МЦ	АН
1,0	-0,4	-0,5	-0,2	-0,1	-0,4
0,95	-0,3	-0,3	-0,1	0,1	-0,2
0,90	0,0	-0,2	0,0	0,2	-0,2
0,80	0,3	-0,1	0,2	0,4	0,0
0,60	0,8	0,5	0,7	0,9	0,4
0,40	1,3	1,1	1,2	1,2	0,9
0,20	1,5	1,5	1,5	1,5	1,4

Табл.4. Инкременты сульфгидрильной группы в системах октан - водно-органические смеси.

φ	ДМСО	ДМФА	Метанол	МЦ	АН
1,0	-0,6	-0,6	-0,3	-0,4	-0,6
0,90	-0,6	-0,5	-0,3	-0,3	-0,6
0,80	-0,5	-0,5	-0,3	-0,3	-0,5
0,60	-0,5	-0,5	-0,4	-0,3	-0,4
0,40	-0,6	-0,5	-0,5	-0,4	-0,4
0,20	-0,6	-0,5	-0,5	-0,6	-0,5

При изучении завестимостей инкрементов сульфоксидной и сульфонной групп от природы полярной фазы было установлено следующее несоответствие. Инкременты сульфоксидной группы в экстракционных системах с участием протогенных растворителей (вода, этиленгликоль) значительно ниже, чем значения инкрементов сульфонной группы, а в системах с участием апротонных и прототфильных растворителей (ацетонитрил (АН), диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформаид (ДМФА)) инкременты сульфонной группы заметно ниже (табл.5). Это объясняется, вероятно, тем, что в этих системах донорно-акцепторные взаимодействия с растворителем сульфоксидной группы, имеющей, благодаря наличию неподеленных электронных пар на атомах кислорода, основной характер и сульфонной, основной характер которой выражен очень слабо из-за делокализации электронных пар на атомах кислорода, слабее электростатических. Однако, в системе октан - метанол инкременты сульфоксидной и сульфонной групп оказываются примерно одинаковыми и равными -2,1 (табл.5). Это кажущееся несоответствие обусловлено

Табл. 5 . Инкременты групп в системах октан - полярные органические растворители.

Растворитель	I_{CH_2}	I_{SH}	I_S^{al}	I_{S-S}	I_{SO}^{al}	I_{SO_2}	I_S^{ap}	I_{SO}^{ap}	I_{U}
Этиленгликоль	0,27	-0,3	-0,3	-0,02	-3,6	-2,4*	-0,33	-2,4	0,5
Нитрометан	0,17	-0,4	-0,7	-0,54	-2,7	-3,2*	-0,16	-	0,1
Формамид	0,31	-0,2	-0,2	-0,16	-3,5	-3,3*	-	-	0,8
Моноэтанол-амин	0,26	-0,7	-0,4	-0,36	-2,9	-2,9*	-	-	0,3
Вода	0,61	-0,7	-0,9	0,25	-6,4	-5,2	0,0	-3,1	1,6

Примечание: * - литературные данные.

большой растворимостью метанола в октане. С целью корректной оценки сродства групп к полярной фазе методом химического моделирования было установлено влияние взаимной растворимости компонентов фаз на распределение сульфоксидов и сульфонов. (Растворимость компонентов фаз не оказывает существенного влияния на инкременты слабополярных групп СОС).

Оценка влияния моделирующих добавок различной природы в реперной системе октан - вода на экстракцию сульфоксидов и сульфонов позволила установить, что сульфоксидную группу наиболее сильно сольватируют спирты, затем нитрилы и наименее сильно - сульфоксиды и амиды. В случае сульфонной группы наиболее сильное влияние на инкременты оказывают сульфоксиды, в меньшей степени амиды и, наконец, нитрилы и спирты. Инкременты сульфоксидной и сульфонной групп в системе октан - метанол, исправленные с учетом растворимости метанола в октане, составили -3,6 и -2,6 соответственно. Таким образом, подтверждено, что в соответствии с ярко выраженными основными свойствами сульфоксидная группа имеет более высокое сродство к протонным растворителям, а сульфонная группа, практически лишенная основных свойств, - к полярным апротонным растворителям. Аналогичные результаты получены для систем с полярной водно-органической фазой с высокими φ .

В работе предпринята попытка оценить влияние сольватации функциональных групп СОС октаном на их кажущееся сродство к полярной фазе. Свободные энергии сольватации веществ октаном рассчитывались по формуле :

$$\Delta G_{\text{окт}}^{\circ} = \Delta G_{\text{гидр}}^{\circ} + \Delta G_{\text{распр}}^{\circ} \quad (1)$$

где $\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}$ и $\Delta G_{\text{распр}}^{\circ}$ — свободные энергии гидратации и распределения соответственно. $\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}$ сераорганических соединений рассчитывались на основе констант распределения веществ между водой и газовой фазой по формуле :

$$\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ} = -2,3RT \lg P \quad (2)$$

а $\Delta G_{\text{распр}}^{\circ}$ определяли на основе данных по межфазному распределению в системе октан — вода. Поскольку $\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}$, $\Delta G_{\text{распр}}^{\circ}$ и $\Delta G_{\text{окт}}^{\circ}$ носят аддитивный характер, по полученным данным рассчитывали инкременты групп в свободную энергию распределения веществ между октаном и паром. Погрешности в величинах ΔG° составляли $\pm 0,05-0,15$ ккал/моль, а в величинах инкрементов групп — $\pm 0,1-0,3$ ккал/моль.

Величины свободных энергий гидратации и сольватации органических веществ изменяются в широких пределах (табл.6). Для алифатических и циклопарафиновых углеводородов, в виду их низкой склонности к гидратационным взаимодействиям и сильного выталкивания их пространственной сеткой водородных связей воды, $\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}$ больше нуля. Сераорганические соединения, имеющие в своих молекулах полярные группы, склонные к электростатическим взаимодействиям с молекулами воды, характеризуются отрицательными значениями $\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}$. Все приведенные значения $\Delta G_{\text{окт}}^{\circ}$ меньше нуля, поскольку октан, в отличие от воды не склонен к выталкиванию полярных молекул ввиду отсутствия у него пространственной сетки водородных или иных связей. Полученные данные позволили сделать вывод, что величина $\Delta G_{\text{окт}}^{\circ}$ в первую очередь определяется не полярностью вещества, а размером его молекулы, что свидетельствует об определяющем вкладе в $\Delta G_{\text{окт}}^{\circ}$ не диполь-дипольных, а дисперсионных взаимодействий.

Табл. 6. Растворимость веществ в воде, октане; давления их насыщенных паров, $\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}$, $\Delta G_{\text{распр}}^{\circ}$, $\Delta G_{\text{окт}}^{\circ}$ (ккал/моль).

Вещество	SH_2O , % мас.	$p_{\text{пара}}$ мм.рт.ст.	$\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}$	$\Delta G_{\text{распр}}^{\circ}$	$\Delta G_{\text{окт}}^{\circ}$
Циклогексан			1,23*	-5,03	-3,80
Циклопентан			1,21*	-4,36	-3,15
Гексан			2,55*	-	-3,42
Диэтилсульфид	0,22	54	-1,23	-2,88	-4,11
Этилмеркаптан	1,5	420	-1,40	-1,13	-2,53
Диметилдисульфид	0,21	23	-1,70	-2,70	-4,40
Тиофен	0,32	63	-1,41	-2,55	-3,96
Полярные раство- рители, несмешивающиеся с октаном	$\text{S}_{\text{окт}}$, моль/л	P мм.рт.ст.	$\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}$	$\Delta G_{\text{распр}}^{\circ}$	$\Delta G_{\text{окт}}^{\circ}$
Вода	$3,7 \cdot 10^{-3}$	23	-6,23	5,60	-0,63
Сульфолан	0,010	0,019			-5,36
ДМСО	0,034	0,45	-8,66	4,66**	-4,23

Примечание: * - литературные данные. В величины растворимости органических растворителей в октане введены поправки на самоассоциацию. ** - величины $\Delta G_{\text{распр}}^{\circ}$ рассчитаны с использованием инкрементов.

С целью выяснения вклада групп различной природы и полярности в $\Delta G_{\text{окт}}^{\circ}$ были рассчитаны инкременты групп (G_X°) (табл.7). Величины инкрементов групп, рассчитанные на основании значений $\Delta G_{\text{окт}}^{\circ}$ и их аддитивности, и по групповым рефракциям в единицах рефракции метиленовой группы, удовлетворительно согласуются. Для сильнополярных групп (сульфоксидной и сульфонной) наблюдаются заметные отрицательные отклонения от величин, рассчитанных на основе рефракций, что может быть объяснено усилением индукционного эффекта с увеличением полярности группы.

Полученные значения $\Delta G_{\text{окт}}^{\circ}$ позволили вычислить поправки к

Табл.7. Величины инкрементов групп в $\Delta G_{\text{ОКТ}}^{\text{O}}$, рассчитанные по их рефракциям в единицах рефракции метиленовой группы (I) и рассчитанные на основании значений $\Delta G_{\text{ОКТ}}^{\text{O}}$ (II).

Группа	$\Delta G_{\text{X}}^{\text{O}}$	
	I	II
	-3,15	-3,0
-SH	-1,24	-1,24
-S-	-1,12	-1,27
-S-S-	-2,26	-2,98
	-3,34	-3,81
S		
S=O	-1,19	-2,80
S		
0	-1,25	-2,41*
0		

инкрементам групп для систем полярный органический растворитель - газовая фаза ($\Delta G_{\text{X}}^{\text{O}}$), что, в свою очередь, позволило рассчитать инкременты групп в константу распределения веществ между их идеальными растворами в полярной фазе и газовой фазой ($I_{\text{X пол}}$), являющиеся более строгими характеристиками сравнительного сродства групп к полярной фазе, чем инкременты групп в константу распределения вещества между октаном и полярной фазой (I_{Φ}). Значения $I_{\text{X пол}}$ рассчитывались по формуле:

$$I_{\text{X пол}} = -I_{\Phi} + I_{\text{X окт}} \quad (3)$$

где I_{Φ} - значение инкремента группы в константу распределения вещества между октаном и полярной фазой, исправленное с учетом растворимости полярного органического растворителя в октане. Значения $I_{\text{X пол}}$ для всех функциональных групп СОС и для CH_2 -

группы больше нуля (табл.8), что свидетельствует о термодинамической выгоде их переноса из газовой в полярную фазу. Инкре-

Табл. 8. Инкременты групп для расчета констант распределения веществ между водно-метанольными смесями и газовой фазой.

ρ	I_{CH_2}	I_S	I_{SH}	I_{S-S}	I_{SO}	I_{SO_2}	$I_{\left[\begin{smallmatrix} S \\ S \end{smallmatrix} \right]}$
1,0	0,39	1,3	1,2	2,6	5,7	4,4	2,9
0,90	0,31	1,4	1,3	2,5	6,1	4,6	2,7
0,80	0,25	1,5	1,3	2,4	6,5	5,0	2,5
0,60	0,16	1,5	1,3	2,2	6,9	5,2	1,9
0,40	0,08	1,5	1,3	2,0	7,2	5,7	1,6
0,20	-0,05	1,6	1,4	1,9	8,0	6,5	1,3
0,00	-0,12	1,8	1,5	1,9	8,5	7,0	1,2
октан	0,49	0,9	0,9	2,2	2,1	1,8	2,8

менты сильнополярных функциональных групп СОС по абсолютной величине растут при переходе от I_{Φ} к $I_{Хпол}$. Однако, учет фактора сольватации октаном сильнополярных групп не вносит принципиальных изменений в ряды средства этих групп к полярной фазе. А для некоторых слабополярных групп, различающихся размером, учет сольватации октаном приводит к обращению рядов их сравнительного средства к полярной фазе. Так, дисульфидная группа имеет большее средство к полярной фазе, чем сульфидная, хотя в большинстве систем типа октан - полярная фаза имеет место обратная картина.

Значения $I_{Хпол}$ для тиофенового кольца во всех системах положительны (табл.8). Из табл. 3. следует, что тиофеновое кольцо носит ярко выраженный двойственный характер: оно способно как участвовать в сольвофобных взаимодействиях, так и сольватироваться полярной фазой. В связи с этим была предпринята попытка оценить сольватационную и сольвофобную составляющие свободной энергии сольватации тиофенового кольца полярными органическими растворителями и водно-органическими смесями.

Вопрос о сольватационной и сольвофобной составляющих

свободной энергии сольватации групп рассматривался на примере метиленовой группы. С привлечением литературных данных и ряда допущений было получено приближенное уравнение (4) для расчета свободной энергии образования полости в полярном растворителе для размещения CH_2 -группы:

$$\Delta G_{\text{пол}}^{\circ} \sim 1,05 \frac{I_{\text{CH}_2 \text{ solv}}}{I_{\text{CH}_2 \text{ H}_2\text{O}}} \quad (4)$$

где $I_{\text{CH}_2 \text{ solv}}$ и $I_{\text{CH}_2 \text{ H}_2\text{O}}$ - инкременты CH_2 -группы в системах

октан - полярный органический растворитель и октан - вода соответственно. Учитывая, что величина сольвофобного эффекта определяется помимо прочности структуры растворителя, площадью поверхности полости, создаваемой в нем частицей, и используя величины поверхностей молекул и групп в единицах площади поверхности метиленовой группы (S), для частицы X было предложено уравнение:

$$\Delta G_{\text{пол X}}^{\circ} \sim 1,05S \frac{I_{\text{CH}_2 \text{ solv}}}{I_{\text{CH}_2 \text{ H}_2\text{O}}} \sim 1,75I_{\text{CH}_2 \text{ solv}} \quad (5)$$

Величина $\Delta G_{\text{пол X}}^{\circ}$ может быть представлена как сольвофобная составляющая свободной энергии сольватации. Сольватационная составляющая свободной энергии сольватации слабополярных групп или свободная энергия сольватации деструктурированной полярной фазой рассчитывалась по уравнению:

$$\Delta G_{\text{сольв. дестр X}}^{\circ} \sim \Delta G_{\text{сольв X}}^{\circ} - 1,75I_{\text{CH}_2} \quad (6)$$

Сольвофобные составляющие больше нуля и определяются размером группы и величиной I_{CH_2} (табл.9). Сольватационные составляющие меньше нуля и, кроме того, они заметно меньше свободных энергий сольватации групп октаном. Это свидетельствует о наличии дополнительных взаимодействий групп с полярной фазой по сравнению с октаном.

Табл. 9. Сольвофобная (I) и сольватационная (II) составляющие свободной энергии переноса (ккал/моль) тиофенового кольца и метиленовой группы из газовой фазы в полярные растворители и водно-органические смеси.

Полярная фаза	S		CH ₂	
	I	II	I	II
Октан*	-	-3,8	-	-0,7
Вода	4,1	-5,8	1,0	-0,9
Метицеллозольв	0,6	-4,5	0,15	-0,8
Диметилформамид	0,7	-5,2	0,2	-0,8
Метанол				
φ = 1,0	0,7	-4,8	0,2	-0,8
0,95	1,0	-4,9		
0,90	1,2	-5,0		
0,60	2,2	-5,1		
0,20	3,6	-5,4		
Диметилсульфоксид				
φ = 1,0	1,3	-5,6	0,3	-0,8
0,95	1,5	-5,7		
0,90	1,7	-5,5		
0,60	2,7	-5,4		
0,20	3,9	-5,7		

Примечание: * - данные приводятся с целью сравнения сольватирующей способности октана и полярных органических растворителей (водно-органических смесей).

Применение экстракции полярными органическими растворителями и водно-органическими смесями для извлечения и концентрирования СОС из углеводородных растворов.

Экстракционные системы типа углеводород - водно-органические смеси могут быть с успехом использованы для выделения, разделения и концентрирования СОС различных классов. Выбрать наиболее подходящую для конкретной цели экстракционную систему можно используя значения инкрементов функциональных групп СОС в реальных системах, полученные при изучении распределения СОС в

системах УВ – полярные органические растворители и углеводород – водно-органические смеси (см. выше). Метод инкрементов позволяет априори рассчитывать константы распределения, факторы разделения СОС, а также необходимое для эффективного разделения соотношение объемов фаз экстрационной системы, что позволяет выбрать систему, удовлетворяющую условиям оптимального разделения. На основании полученных данных предложено использовать экстракцию полярными органическими растворителями и водно-органическими смесями в следующих целях:

- 1) для разделения алифатических и ароматических сульфидов и сульфоксидов; для разделения сульфидов и сульфонов;
- 2) для разделения алифатических сульфидов и дибензотиофена, присутствующих совместно в высококипящих нефтяных фракциях;
- 3) для разделения близки кипящих СОС некоторых классов (сульфиды, дисульфиды) и ароматических СОС;
- 4) для фракционирования соединений одного класса путем многократной экстракции, основанного на росте констант распределения веществ с увеличением молекулярной массы.

Для разделения высокогидрофобных веществ, характеризующихся схожей экстрагируемостью, но различающихся по кислотно-основным свойствам, оказывается эффективным применение диссоциативной экстракции.

Извлечение меркаптанов из углеводородных растворов. В качестве высокоэффективных (табл.10) экстрагентов меркаптанов, обладающих кислотными свойствами, предложены растворы щелочей в смеси полярных органических растворителей основной (ДМСО, ДМФА) и кислотной (метанол) природы. Основной растворитель способствует повышению активности гидроксид-ионов и благоприятствует образованию меркаптидов. Поскольку щелочи практически нерастворимы в указанных основных растворителях, использовали их смеси с метанолом (не более 20% метанола). Указанные экстрагенты были применены для очистки бензиновых фракций нефти, содержащих меркаптаны с числом атомов углерода от 3 до 5. Степень извлечения меркаптанов составляла 99,8–99,9% за одну ступень экстракции при объемном соотношении углеводородное сырье – экстрагент 20–10:1, что позволяет концентрировать меркаптаны в соответствующее число раз. Избыток щелочи по отношению к меркаптанам составляет 10–30%. Очищенное углеводородное сырье выдержало испытание на медную



Табл. 10. Коэффициенты распределения додецилмеркаптана в системах октан - растворы КОН в смесях ДМСО и ДМФА с метанолом.
(Исходная концентрация ДДМ - 0,039 м/л. Соотношение объемов полярной и неполярной фаз 1:5)

Об.доля метанола φ	мольное соотношение КОН:ДДМ 1,2:1				мольное соотношение КОН:ДДМ 1,4:1			
	ДМСО		ДМФА		ДМСО		ДМФА	
	D	R, %	D	R, %	D	R, %	D	R, %
0,10	0,005	98	0,009	96	0,002	99,0	0,005	98
0,20	0,016	93	0,023	90	0,005	98	0,021	95
0,30	0,039	84	0,060	77	0,023	90	0,029	87
0,40	0,071	74	0,090	69	0,067	75	0,066	75
0,60	0,17	53	0,17	53	0,21	49	0,16	55
1,0	0,64	24	-	-	0,67	23	-	-

пластинку согласно ГОСТ.

Извлечение сульфоксидов из углеводородных растворов. В качестве эффективных экстрагентов сульфоксидов, характеризующихся основными свойствами, были предложены растворы серной кислоты в ацетонитриле. Указанные экстрагенты позволяют количественно извлекать из углеводородных растворов сульфоксиды синтетического (табл.11) и нефтяного (табл.12) происхождения небольшим количеством кислотного экстрагента при невысоком мольном соотношении кислота - сульфоксид. Высокое соотношение объемов фаз углеводород-экстрагент позволяет концентрировать сульфоксиды и способствует повышению чистоты выделенных продуктов.

Табл. 11. Распределение дигексилсульфоксида в системах октан - растворы серной кислоты в ацетонитриле. (Исходная концентрация ДГСО 0,085м/л.Соотношение объемов неполярной и полярной фаз 10:1)

мольное соотношение кислота-сульфоксид	D, (P)	R, %
0,00	0,20	33
0,50	0,037	73
1,0	0,011	90
1,5	0,009	92
2,0	0,006	94

Табл. 12. Экстракция сульфоксидов нефтяных дистиллятов ($t_{\text{выкип}} 160-360^{\circ}\text{C}$) в системах октан - растворы серной кислоты в ацетонитриле. (Соотношение объемов неполярной и полярной фаз 10:1. Исходная концентрация сульфоксидов 0,1 м/л.)

мольное соотношение кислота-сульфоксиды	D	R, %
0,00	0,28*	26
0,50	0,019	84
1,0	0,0067	94
1,5	0,0033	97
2,0	0,0011	99

Примечание: * - соотношение объемов неполярной и полярной фаз 10:1,2.

Предложенный кислотный экстрагент позволил впервые выделить и исследовать сульфоксиды тяжелого вакуумного газойля ($t_{\text{выкип}} 300-500^{\circ}\text{C}$). Выделенные сульфоксиды являются более удобными для использования в качестве экстрагентов металлов, органических веществ по сравнению с сульфоксидами дизельных дистиллятов. Сульфоксиды вакуумного газойля характеризуются более высокой молекулярной массой. Так, средняя молекулярная масса сульфоксидов дизельных дистиллятов составляет 220-235, а сульфоксидов вакуумного газойля - 290. Сульфоксиды вакуумного газойля меньше экстрагируются водой. Так, коэффициенты распределения- сульфоксидов дизельных дистиллятов в системе октан - вода - 0,4-30, сульфоксидов вакуумного газойля - 170-250. Указанные факты приводят к тому, что меньше меняется концентрация экстрагента в процессе экстракции, чище сточные воды. Сульфоксиды вакуумного газойля характеризуются, кроме того, более низким давлением паров.

ВЫВОДЫ

I. Систематически изучено распределение различных классов сераорганических соединений в системах углеводород - полярные органические растворители и углеводород - водно-органические смеси. Даны сравнительная характеристика экстрагируемости различных классов сераорганических соединений и объяснение зависимости экстрагируемости от природы и состава полярной фазы.

Показано огромное влияние природы полярной фазы на кислотно-основные свойства сераорганических соединений. Изучение этого влияния позволило, в свою очередь, разработать эффективные методики разделения сераорганических соединений различных классов. Показана также эффективность применения принципа аддитивности свободной энергии распределения для объяснения вида изотерм распределения сераорганических соединений и априорной оценки их экстрагируемости.

2. Методом химического моделирования проведена оценка влияния растворимости полярных органических растворителей в углеводородах на инкременты сульфоксидной и сульфонной групп. Показано, что растворимость полярных органических растворителей в углеводородах ведет к росту констант распределения полярных сераорганических соединений. Следствием этого нежелательного процесса является снижение факторов разделения веществ различной полярности и степеней извлечения полярной фазой.

3. Впервые проведена оценка фактора сольватации экстрагируемых веществ октановой фазой. Рассчитаны инкременты функциональных групп веществ в свободную энергию их сольватации октаном. Показана возможность оценки свободной энергии сольватации октаном различных классов сераорганических соединений на основании легко получаемых величин свободных энергий распределения. В свою очередь, наличие свободных энергий сольватации октаном и данных по межфазному распределению позволяют рассчитывать свободные энергии сольватации веществ полярной фазой, а в ряде случаев – труднодоступные экспериментальному определению величины свободных энергий гидратации.

4. Показана возможность применения экстракционных систем типа углеводород – полярные органические растворители и углеводород – водно-органические смеси для разделения молекулярных форм малополярных и полярных сераорганических соединений, а также извлечения полярных их представителей из углеводородных растворов.

5. На основании полученных данных по диссоциативной экстракции в системах углеводород – полярные органические растворители и их смеси разработаны новые методики эффективного извлечения сульфоксидов и меркаптанов как синтетического, так и природного происхождения из углеводородных растворов.

Указанные методики позволили впервые выделить в чистом виде и исследовать сульфоксиды тяжелого вакуумного газойля. Предложенные методики защищены авторскими свидетельствами и их эффективность подтверждена испытаниями в условиях Белорусского ГПЗ и Уфимского НПЗ.

6. Предложена универсальная схема экстракционного обессеривания нефтепродуктов с одновременным получением сераорганических соединений.

7. Показано, что полученные в работе результаты могут быть использованы в аналитических целях, например, для снижения предела обнаружения меркаптанов и сульфоксидов, путем их концентрирования. Большие кратности концентрирования достигаются благодаря высокой эффективности извлечения меркаптанов и сульфоксидов растворами щелочей и кислот в полярных органических растворителях и их смесях.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах.

1. Лещев С.М., Мельситова И.В. Экстракция сераорганических неэлектролитов полярными органическими растворителями и их смесями с водой// Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1991. -Т.34.№.10. -С.65-68.
2. Лещев С.М., Фурс С.Ф., Мельситова И.В. Способ очистки углеводородного сырья от меркаптанов. А.с. 1694625 СССР, С 10 G 19/00.
3. Лещев С.М., Фурс С.Ф., Рахманько Е.М., Румянцев И.Д., Мельситова И.В. Способ выделения нефтяных сульфоксидов из углеводородных растворов. А.с. 1729104 СССР, С 07 С 315/06//С II D 3/34.
4. Лещев С.М., Мельситова И.В., Фурс С.Ф. Влияние растворимости полярных органических растворителей в октане на межфазное распределение сульфоксидов и сульфонов// Ж. физ.химии. -1993. Т.67.№.5. -С7962-965.
5. Лещев С.М., Мельситова И.В. Новые экстрагенты для высокоэффективного извлечения меркаптанов из углеводородного сырья// Нефтехимия. -1993. -Т.33.№.2. -С.185-190.

6. Лещев С.М., Мельситова И.В. Факторы, влияющие на взаимную растворимость алифатических углеводов и полярных органических растворителей, а также их смесей с водой// Ж.прикл.химии. -1992. -Т.65.N.12. В печати.
7. Лещев С.М., Мельситова И.В., Онищук В.И. Оценка свободных энергий сольватации и гидратации органических неэлектролитов// Ж.физ.химии. -1993. -Т.67.N.12. В печати.
8. Мельситова И.В., Лещев С.М. Новые щелочные экстрагенты для эффективного извлечения меркаптанов из углеводородного сырья// Тез. докладов 9-ой Всесоюзной конференции по экстракции. Адлер - Москва, 1991. -С.246.
9. Leshcev S.M., Melsitova I.V., Denisenko Yu.I.// Extraction of sulfurorganic nonelectrolytes of different classes in the systems based on polar organic solvents//International organic substances solvent extraction conference.: Conf.papers. -Voronezh. 1992. -Vol.1. -P.165-166.
10. Leshcev S.M., Melsitova I.V., Rummyantsev I.Yu., Furs S.F., Rakhmanko E.M. Chemical modeling method and its use in the estimation of mutual phase solubility influence on the extraction of organic substances // International organic substances solvent extraction conference.:Conf.papers. -Voronezh. 1992. -V.1.-P.318.
11. Leshcev S.M., Denisenko Yu.I., Melsitova I.V., Furs S.F. Selective extraction of sulfoxides and sulfides from high-boiling oil distillates.// International organic substances solvent extraction conference.: Conf.papers. -Voronezh. 1992. -V.2. -P.42-43.
12. Leshcev S.M., Melsitova I.V., Denisenko Yu.I. Dissociation extraction use for the mercaptans and sulfoxides extraction from oil distillates.//International organic substances solvent extraction conference.: Conf.papers. -Voronezh. 1992. -v.2. -P.44-45.

У. Вил

Мельситова Инна Владимировна. Некоторые закономерности межфазного распределения сераорганических соединений в экстракционных системах с полярной органической или водно-органической фазой.



Подписано к печати 20.09.93г. Формат 60х80/16. Объем I уч.-изд.л.
Тираж 100 экз. Заказ N 395 . Бесплатно. Отпечатано на
ротапринте БГУ (220050, г.Минск, ул.Бобруйская, 7).

AB 36.491

AB 36.491