

УДК 665.55:547.21-145+547.514-145.575.4 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Академик АН ТуркмССР С. Р. СЕРГИЕНКО, Д. Н. ЭРНЕПЕСОВ,
Х. Н. ЭРНЕПЕСОВ, А. Г. КОРОТКИЙ, Л. Д. МЕЛИКАДЗЕ

ТЕРМОДИФфуЗИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ИЗОПАРАФИНОВЫХ И ГИБРИДНЫХ ПАРАФИНОЦИКЛОПЕНТАНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Применение комплекса современных физических и физико-химических методов разделения и исследования сложных смесей высокомолекулярных углеводородов позволило выделить и охарактеризовать парафиновые углеводороды неразветвленной структуры, а также гибридные формы молекул, в парафиновой цепи которых один или несколько атомов водорода заменены изолированными или конденсированными шестичленными кольцами (бензольными или циклогексановыми). Метод термической диффузии позволяет разделить смеси органических соединений, близких по молекулярным весам, но различающихся заметно по типу строения молекул. Мы решили воспользоваться этим методом, построив высокоэффективную термодиффузионную колонну вертикального типа, состоящую из двух коаксиальных труб с проволочной спиралью в кольцевом межтрубном зазоре, для разделения разветвленных парафиновых и гибридных парафиноциклопентановых углеводородов, выделенных из фракции 350—450° Челекенской морской нефти.

При создании нашей модификации колонны мы учли опыт работы (1, 2). Высота колонны 1000 мм, отшлифованный внутренний диаметр внешней трубы 50,0 мм, отшлифованный внешний диаметр внутренней трубы 49,2 мм, при составлении колонны образовался рабочий зазор 0,4 мм, в котором помещено несколько витков спирали.

Внешняя труба снабжена пятью пробоотборными игольчатыми клапанами, расположенными через каждые 200 мм, обогрев колонны осуществляется двумя электрическими спиралями. Расход охлаждающей воды (от 0—5000 мл в 1 мин.) контролировался при помощи поплавкового ротаметра; регистрация температуры воды на входе и выходе колонны производилась при помощи вмонтированных температурных датчиков. Легкая компактная трубчатая конструкция обеспечивала стабильность напора охлаждающей воды. При аппаратурном оформлении колонны была применена специальная схема автоматической защиты и сигнализации, предотвращающая аварийные режимы работы. Примененная схема автоматики намного облегчает проведение термодиффузионного разделения в различных условиях и при разной продолжительности.

Эффективность разделения колонны определялась на искусственной смеси углеводородов (цетана и декалина) в равных объемных соотношениях при продолжительности процесса разделения 8, 10 и 12 часов. Первая и последняя термодиффузионная фракции состояли из чистых компонентов смеси. Последняя фракция, представлявшая собой чистый декалин, характеризовалась более высоким показателем преломления, чем исходный декалин. Это объясняется тем, что декалин начал разделяться на цис-транс-

изомеры. Эффективность колонны для 8-, 10- и 12-часового разделения была соответственно 99,1; 100,2 и 105,4%.

Изучение зависимости эффективности термодиффузионного разделения нефтяной углеводородной смеси от продолжительности разделения показало, что в пределах от 12 до 48 час. полученные результаты мало различаются (рис. 1). Продолжительность загрузки колонны 10 мин. Температура горячей стенки 125°, холодной стенки 27°, температурный градиент 98°, отбор фракций производился в течение 15—20 мин. После 10-часового разделения было отобрано 12 фракций. Объем каждой отбираемой фракции около 6 мл.

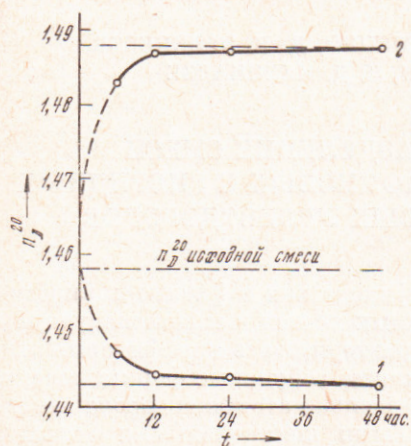


Рис. 1. Изменение показателя преломления фракций в зависимости от времени термодиффузионного разделения: показатель преломления фракций, отобранных сверху (1) и снизу (2) колонки

Из данных табл. 1 видно, что даже после 12-часового термодиффузионного процесса достигнут значительный эффект разделения. Показатели преломления первой и 10 фракций сильно различаются. Резко возрастает различие в свойствах и цикличности у фракций 8—10, заметно увеличивается в этих фракциях доля циклических С-атомов. Если в первой фракции, состоящей преимущественно из изопарафинов, содержание алифатических С-атомов составляет 90,5%, а циклических 9,5%, то в десятой фракции содержание алифатических С-атомов составляет 21,5%, а циклических 78,5%.

Термическая диффузия, как показывает расчет, делит смесь в соответствии с числом колец. Так, исходная изопарафино-парафиноциклопентановая смесь имеет 1,2 цикла на усредненную молекулу, а полученные из нее термодиффузионные фракции 0,3 (первая) и 3,6 (последняя фракция) кольца.

Молекулярные веса всех 10 полученных термодиффузионных фракций колебались в сравнительно узких пределах (от 260 до 300).

Молекулярные веса всех 10 полученных термодиффузионных фракций колебались в сравнительно узких пределах (от 260 до 300).

Изучение и.к. спектров поглощения (в области 700—2000 см⁻¹) углеводородов, полученных в результате термодиффузионного разделения фракции изопарафино-парафиноциклопентановых углеводородов, показало, что при переходе от первой фракции к 10-й происходит уменьшение содержания алифатических СН₂-групп, входящих в длинные парафиновые цепи.

Минимальным числом метильных групп (3,4) характеризуется первая термодиффузионная фракция. В последующих фракциях наблюдается некоторое увеличение (3,9—4,7 группы), а в остальных фракциях (6—10) число метильных групп остается практически постоянным (4,8—5,0).

Отношение групп СН₃/СН₂ увеличивается от первой фракции (0,25) к 10-й (4,0) в 16 раз (табл. 1). Начиная с третьей фракции, в спектрах углеводородов наблюдается перегиб 735 см⁻¹, характеристичный для парафиновой цепи из трех метиленовых групп, и проявляющийся в 6-й фракции в форме пика. В спектрах поглощения 3—6 фракций более четким становится плечо 1365 см⁻¹, возрастает интенсивность полос 920, 1170 см⁻¹, что свидетельствует об увеличении содержания метильных групп, входящих в изопропильный радикал. Интенсивность полос полиметиленовых структур увеличиваются от первой к 10-й, причем в 10-й фракции наиболее интенсивной является полоса 975 см⁻¹. Это свидетельствует о преобладании в ней конденсированных гибридных парафиноциклопентановых структур, что хорошо согласуется с данными, полученными расчетами структурно-группового состава фракции. В этой фракции содержится 3,6 кольца, на

Состав и свойства термодиффузионных фракций

№ фракций	nD^{20}	d_4^{20}	Мол. вес	K_0	Салиф	Сцикл	Число структурных групп	
							CH_2	CH
Исходная смесь	1,4585	0,8303	280	1,2	65,0	35,0	4,4	6,9
1	1,4438	0,7939	261	0,3	90,5	9,5	3,4	13,6
2	1,4456	0,7930	283	0,4	88,8	11,2	3,9	11,6
3	1,4479	0,8061	285	0,6	85,0	15,0	4,4	11,4
4	1,4504	0,8102	286	0,7	82,0	18,0	4,7	10,2
5	1,4499	0,8146	287	1,0	75,0	25,0	4,6	9,2
6	1,4552	0,8261	286	1,2	68,5	31,5	5,0	8,1
7	1,4591	0,8426	287	1,7	58,0	42,0	4,9	6,3
8	1,4645	0,8634	280	2,3	44,0	56,0	5,0	4,4
9	1,4705	0,8821	295	2,9	35,5	64,5	5,0	3,3
10	1,4840	0,9139	296	3,6	21,5	78,5	4,8	1,2

долю которых приходится 15 углеродных атомов. Следовательно, на одно кольцо приходится в среднем 4,2 C-атомов, что может быть только в случае наличия конденсированных систем.

Для достижения более четкого разделения изопарафиновых углеводородов и гибридных парафиноциклопентановых структур были проведены повторные термодиффузионные разделения смесей, полученных при объединении фракций 2, 3, 4 от первого разделения. В результате удалось получить фракции, практически состоящие из парафинов разветвленного строения. Так, первая фракция в усредненной молекуле содержит 0,1 кольца, 9 фракция состоит преимущественно из углеводородов моноциклического строения. Расчет S_{II} и S_{III} также подтверждает, что две первые фракции представляют собой наиболее чистый изопарафиновый концентрат (доля парафиновых C-атомов составляет 91—92%, а цикличность 0,1—0,2).

Институт химии
Академии наук ТуркмССР
Ашхабад

Поступило
19 VIII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. A. Washall, F. W. Melpolder, Ind. Eng. Chem. Process. Desing Development, 1, 26 (1962). ² С. Гала, М. Кураш, С. Ланда, Сборн. Химико-технологического института в Праге, 1964; S. Hála, M. Kurás, S. Landa, Sborn. Vysoké školy chem., Praha, Technologie paliv., 7, 1964, S. 45.