ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ, 2020, том 54, № 5, с. 623–628

УДК 542.61

О ВЛИЯНИИ ДОБАВОК ПОЛИМЕРА, НИТРАТА НАТРИЯ И 1-МЕТИЛ-2-ПИРРОЛИДОНА НА ЭКСТРАКЦИЮ ТИОФЕНА В СИСТЕМЕ *н*-ГЕКСАН–ВОДА

© 2020 г. В. О. Соловьев[a], Ю. А. Заходяева[a, *], А. А. Вошкин[a, b]

[a]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

[b]*МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*

**e-mail: yz@igic.ras.ru*

Поступила в редакцию 25.05.2020 г.
После доработки 26.05.2020 г.
Принята к публикации 28.05.2020 г.

Изучено влияние индивидуальных и многокомпонентных добавок – водорастворимых полимеров (полиэтиленгликоля 400, полипропиленгликоля 425 и поливинилпирролидона 3500), нитрата натрия и 1-метил-2-пирролидона на извлечение тиофена в системе *н*-гексан–вода. Установлено, что в большинстве случаев введение незначительного количества добавок в экстракционную систему приводит к существенному увеличению степени извлечения тиофена из *н*-гексана в водную фазу в сравнении с индивидуальными компонентами.

Ключевые слова: равновесие жидкость–жидкость, экстракция, тиофен, водорастворимые полимеры, нитрат натрия, 1-метил-2-пирролидон, *н*-гексан, легкие углеводородные фракции

DOI: 10.31857/S0040357120050188

ВВЕДЕНИЕ

Традиционным методом обессеривания легких углеводородных фракций является гидроочистка [1]. Данный процесс позволяет эффективно удалять алифатические соединение серы, при этом требует высокой температуры, повышенного давления, дорогостоящих катализаторов и постоянного использования большого количества водорода [1, 2]. Использование этого процесса для извлечения полициклических серосодержащих соединений является экономически и энергетически невыгодным. Для решения подобных задач были разработаны альтернативные методы обессеривания легких углеводородных фракций, такие как адсорбция [3, 4], окисление [5] и экстракция [6–8], среди которых экстракция является наиболее перспективной. Этот метод подходит для извлечения широкого класса серосодержащих соединений, в том числе для выделения тиофена и его производных. К преимуществам экстракции можно отнести минимальные энергетические и экономические затраты за счет простоты оборудования и проведения процесса при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Среди растворителей, используемых в процессах экстракционной десульфуризации, наиболее часто используют N,N-диметилформамид, ацетонитрил и сульфолан. Одним из традиционных экстрагентов, применяемых в процессе обессеривания легких углеводородных фракций, является 1-метил-2-пирролидон [9–11]. Еще в середине XX века он зарекомендовал себя как эффективный экстрагент, обладающий высокой селективностью по отношению к серосодержащим соединениям. Было доказано, что 1-метил-2-пирролидон извлекает тиофен и его производные на 99.4%. Тем не менее, ввиду токсичности и легковоспламеняемости, его использование негативно влияет на окружающую среду и здоровье человека. Решение этих проблем может быть реализовано за счет применения более экологичных экстрагентов.

Наряду с традиционными экстрагентами в процессе обессеривания легких углеводородных фракций можно применять водорастворимые полимеры. К настоящему времени проведено значительное количество исследований по синтезу экстракционных систем на основе водорастворимых полимеров и их применению для решения задач экстракции органических веществ [6, 7, 12–21], в том числе и для обессеривания лёгких углеводородных фракций. Их основными преимуществами являются нетоксичность, низкая стоимость и экологическая безопасность. Авторами работы [21] было изучено влияние природы введенного полимера в систему *н*-гексан–вода на

экстракционное поведение тиофена. Получена зависимость эффективности извлечения тиофена в полимерную фазу от концентрации полиэтиленгликоля 400 (ПЭГ-400), полипропиленгликоля 425 (ППГ-425) и поливинилпирролидона 3500 (ПВП-3500), которая показала, что с увеличением концентрации полимера в системе *н*-гексан–вода наблюдается рост коэффициента распределения тиофена. Так, при концентрации ПЭГ-400 и ППГ-425 более 80% степень извлечения тиофена экспоненциально увеличивается. Было отмечено, что использование исследуемых полимеров в системе *н*-гексан–вода перспективно в процессе очистки легких углеводородных фракций от серосодержащих соединений.

В качестве эффективных и экологически безопасных реагентов был рассмотрен ряд неорганических солей [22, 23]. В статье [22] изучали влияние хлорида натрия и хлорида кальция на экстракцию ряда гетероциклических соединений серы, в том числе тиофена и его производных. В результате проведенных экспериментов было установлено, что с ростом содержания солей в растворе увеличивается экстрагируемость тиофена. Авторами работы [23] было показано, что эффективность экстракции тиофена и его производных в системе изооктан–вода может быть значительно увеличена за счет введения органических и неорганических кислот, щелочей и неорганических солей. Так, введение в систему изооктан–вода 15 мас. % серной кислоты позволяет извлекать тиофен на 52.6%, 10 мас. % соляной кислоты – 50%, 3.5 мас. % азотной кислоты – 47.2%, 3.5 мас. % уксусной кислоты – 44.4%, 10 мас. % хлорида натрия – 40%, 10 мас. % гидроксида аммония – 36% и 10 мас. % гидроксида натрия – 30.8%. Также авторы статьи [23] отметили, что экстракционные системы, содержащие нитрат натрия, перспективны в процессе обессеривания легких углеводородных фракций.

Хорошо известно, что зачастую применение смесей экстрагентов может приводить к значительному увеличению коэффициентов распределения по сравнению с аддитивными значениями, что может быть применено для повышения эффективности экстракционного извлечения и концентрирования. Вероятно, что применение смесей экстрагентов в гетерогенных системах на основе водорастворимых полимеров также может дать положительный эффект. Таким образом, целью настоящей работы явилось изучение влияния введения индивидуальных и многокомпонентных добавок различной природы – полиэтиленгликоля 400, полипропиленгликоля 425, поливинилпирролидона 3500, нитрата натрия и 1-метил-2-пирролидона в систему *н*-гексан–вода, моделирующую раствор лёгких углеводородных фракций, на эффективность извлечения тиофена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении экспериментальных исследований использовали следующие реактивы: тиофен (Biochem Chemopharma, ≥99.0%), *н*-гексан (ХИММЕД, квалификация х.ч.), полиэтиленгликоль 400 (Clariant), полипропиленгликоль 425 (Acros Organics), поливинилпирролидон 3500 (Acros Organics, ≥99%), нитрат натрия (ХИММЕД, квалификация х.ч.), 1-метил-2-пирролидон (Acros Organics, 99%). Все реактивы применялись без дополнительной очистки.

Исходный раствор, моделирующий легкие углеводородные фракции, готовили растворением тиофена с концентрацией 0.05 мас. % в *н*-гексане. Раствор экстрагента готовили растворением точной навески гидрофильного полимера, нитрата натрия и 1-метил-2-пирролидона, взвешенной на аналитических весах (OHAUS Explorer) в дистиллированной воде.

Для изучения процесса экстракции тиофена использовали градуированные пластиковые пробирки и делительные воронки с пришлифованными пробками. Экстракцию проводили смешением равных объемов водного раствора экстрагента и раствора тиофена в *н*-гексане, далее полученную смесь перемешивали в термостатированном шейкере Enviro-Genie (Scientific Industries, Inc.) при температуре 25°C при скорости вращения 45 об/мин в течение 1 ч для достижения термодинамического равновесия системы. Далее смесь центрифугировали в течение 10 мин при 2500 об/мин (центрифуга CM-6MT, SIA ELMI), после чего измеряли объемы фаз. Концентрацию тиофена в органической фазе определяли спектрофотометрическим методом (спектрофотометр Cary-60, Agilent) при длине волны 228 нм в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 мм относительно *н*-гексана. Концентрацию тиофена в водной фазе определяли по разности между его концентрацией в исходном растворе и в органической фазе после экстракции.

Степень извлечения тиофена E рассчитывали по формуле

$$E = \frac{C^{\text{т}}_{\text{н.ф}} V_{\text{н.ф}}}{C^{\text{т}}_{\text{в.ф}} V_{\text{в.ф}} + C^{\text{т}}_{\text{н.ф}} V_{\text{н.ф}}} \times 100\ \%,$$

где $C^{\text{т}}_{\text{н.ф}}$ – молярная концентрация тиофена в нижней фазе, моль/л; $C^{\text{т}}_{\text{в.ф}}$ – молярная концентрация тиофена в верхней фазе, моль/л; $V_{\text{н.ф}}, V_{\text{в.ф}}$ – объемы нижней и верхней фазы соответственно, мл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально изучено влияние введения индивидуальных и многокомпонентных добавок 1-метил-2-пирролидона, нитрата натрия и водо-

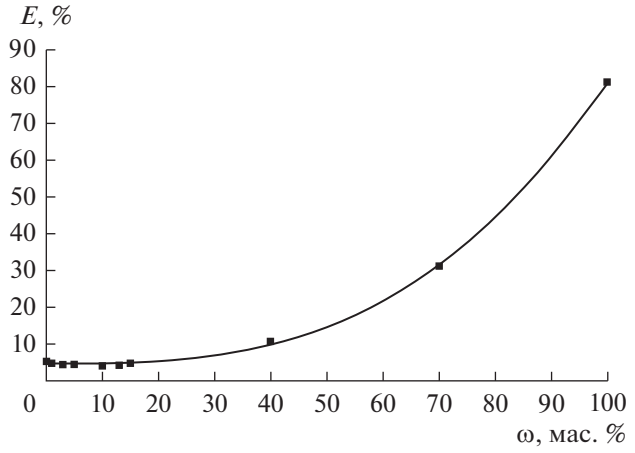

Рис. 1. Зависимость степени извлечения тиофена от концентрации 1-метил-2-пирролидона в системе *н*-гексан–вода (объемное соотношение фаз 1 : 1).

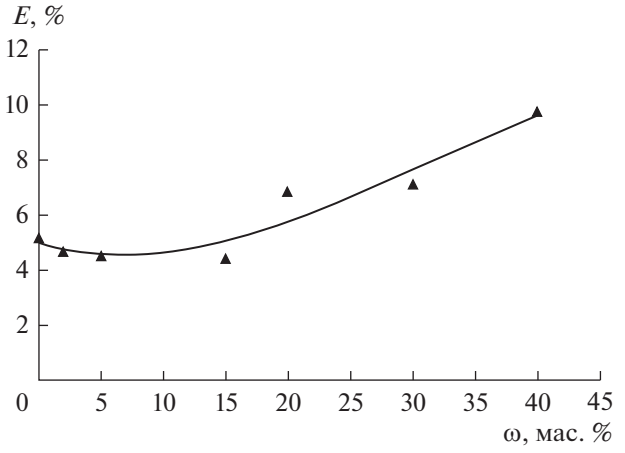

Рис. 2. Зависимость степени извлечения тиофена от концентрации нитрата натрия в системе *н*-гексан–вода (объемное соотношение фаз 1 : 1).

растворимых полимеров (полиэтиленгликоля 400, полипропиленгликоля 425, поливинилпирролидона 3500) в модельную систему *н*-гексан–вода на эффективность извлечения тиофена в водную фазу.

Получены зависимости эффективности экстракции тиофена из *н*-гексана в воду при добавлении 1-метил-2-пирролидона в систему. На рис. 1 представлена зависимость степени извлечения тиофена из *н*-гексана ($\omega_{т\ (исх)}$ = 0.05 мас. %) от содержания 1-метил-2-пирролидона при объемном соотношении водной и органической фаз 1 : 1. Установлено, что с повышением содержания 1-метил-2-пирролидона в системе *н*-гексан–вода наблюдается экспоненциальный рост степени извлечения тиофена. Использование чистого 1-метил-2-пирролидона приводит к извлечению тиофена из *н*-гексана на 81% за одну ступень экстракции, что в полной мере согласуется с данными других авторов [9–11].

На рис. 2 представлена зависимость степени извлечения тиофена из *н*-гексана от содержания нитрата натрия в аналогичных условиях. Как видно, введение в систему нитрата натрия и увеличение его концентрации до 40 мас. % приводит к увеличению эффективности экстракции тиофена в солевую фазу в 2 раза.

Следующим этапом исследований стало изучение экстракционного поведения тиофена в системе *н*-гексан–вода при введении двухкомпонентных добавок – полимера и неорганической соли. При этом содержание полимера было постоянным и составляло 15 мас. %. При таком содержании полимера влияние дополнительных реагентов проявляется наиболее ярко и обеспечивается максимально возможный диапазон варьирования количества введенных в экстракционную систему добавок. Ранее в работе [21] были установлены значения степени извлечения тиофена в системе *н*-гексан–вода при введении 15 мас. % водорастворимого полимера (табл. 1).

Наибольшее значение степени извлечения тиофена наблюдается при введении поливинилпирролидона 3500, что может быть объяснено наличием пирролидонового кольца в структуре полимера, за счет которого образуется π–π-взаимодействие с тиофеновым кольцом. Вследствие этого тиофен легко поляризуется и благодаря наличию дискретных π-связей переходит в полярный растворитель.

На рис. 3 представлены результаты экспериментального исследования влияния совместного введения в систему *н*-гексан–вода 15 мас. % водорастворимого полимера (ПЭГ-400, ППГ-425, ПВП-3500) и нитрата натрия в диапазоне концентраций от 0 до 20 мас. % на степень извлечения тиофена при объемном соотношении фаз 1 : 1. Полученные экспериментальные данные показывают, что введение ПЭГ-400 (или ППГ-425) и нитрата натрия позволяет эффективнее извлекать тиофен по сравнению с системами в отсутствие нитрата натрия [21], введение же в систему ПВП-3500 и нитрата натрия, напротив, приводит к значительному ухудшению экстракции – степень извлечения уменьшается в 3 раза. Наибольший эффект от совместного введения полимера и соли имеет си-

Таблица 1. Значения степени извлечения тиофена в системе *н*-гексан–вода при введении 15 мас. % водорастворимого полимера [21]

Полимер	*E*, %
Полиэтиленгликоль 400	3.32
Полипропиленгликоль 425	12.67
Поливинилпирролидон 3500	14.91

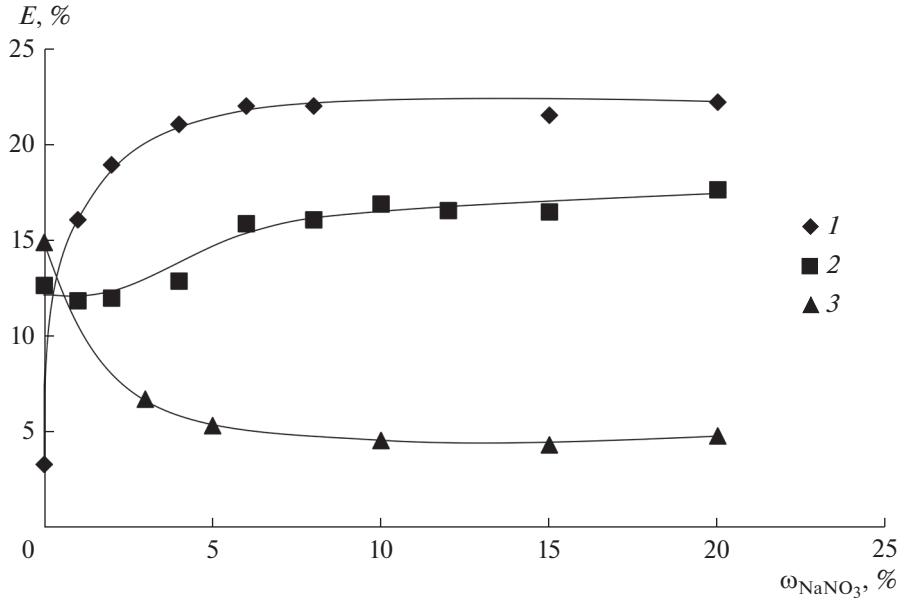

Рис. 3. Влияние введения в систему *н*-гексан–вода смеси нитрата натрия и ПЭГ-400 (*1*), ППГ-425 (*2*), ПВП-3500 (*3*) на степень извлечения тиофена.

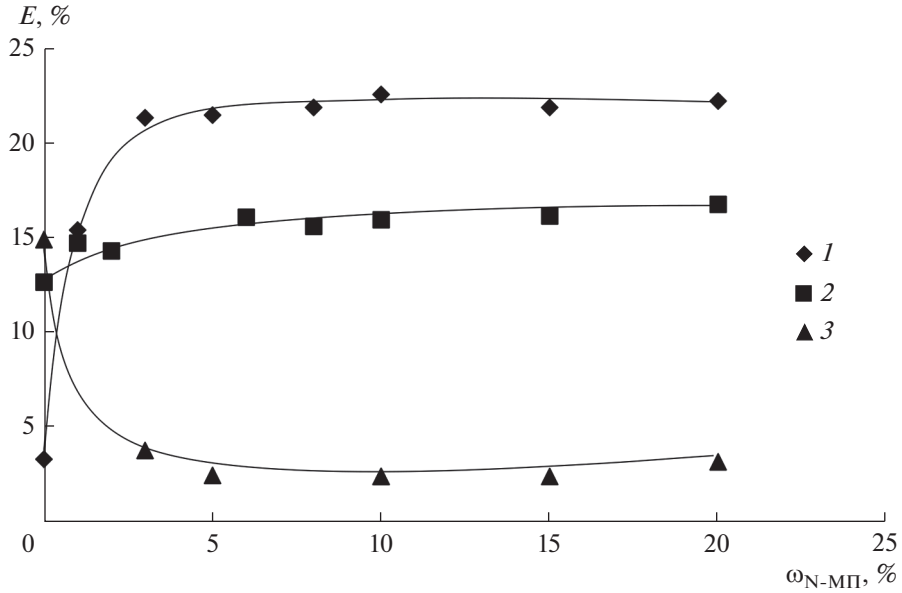

Рис. 4. Влияние введения в систему *н*-гексан–вода смеси 1-метил-2-пирролидона и ПЭГ-400 (*1*), ППГ-425 (*2*), ПВП-3500 (*3*) на степень извлечения тиофена.

стема на основе ПЭГ-400 и нитрата натрия, которая позволяет увеличить эффективность экстракции тиофена в 7 раз. При введении в систему полипропиленгликоля 425 наблюдается незначительное увеличение степени извлечения тиофена. Следует отметить, что увеличение концентрации нитрата натрия до 10 мас. % и более не приводит к существенному изменению степени извлечения тиофена.

Аналогичные зависимости эффективности экстракции тиофена от содержания введенного компонента были получены для смеси водорастворимого полимера (ПЭГ-400, ППГ-425, ПВП-3500) и 1-метил-2-пирролидона (рис. 4). Для исследуемых полимеров при введении 1-метил-2-пирролидона прослеживаются те же тенденции, что и при введении нитрата натрия. Одновременное введение ПЭГ-400 и 1-метил-2-пирролидона повышает экстрагируемость тиофена с 3 до 22%, ис-

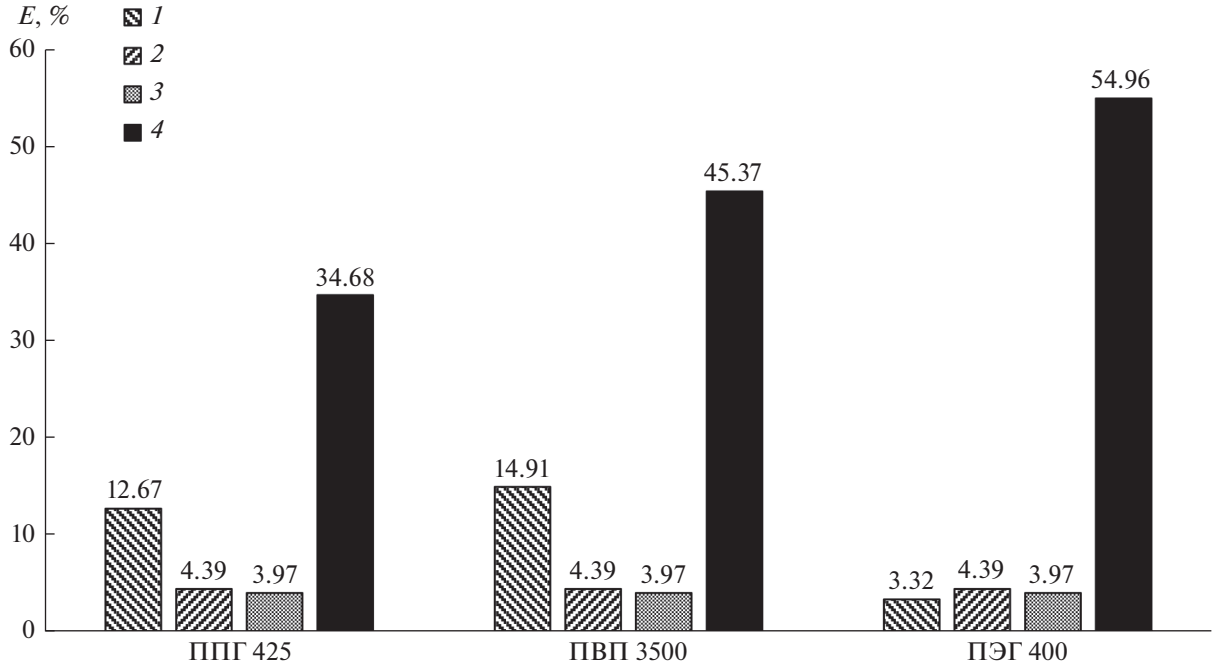

Рис. 5. Степень извлечения тиофена из *н*-гексана при введении 15 мас. % полимера (*1*), 10 мас. % нитрата натрия (*2*), 5 мас. % 1-метил-2-пирролидона (*3*) и смеси полимера (15 мас. %), нитрата натрия (10 мас. %) и 1-метил-2-пирролидона (*4*).

пользование ППГ-425 и 1-метил-2-пирролидона слабо влияет на экстрагируемость тиофена, увеличивая ее всего на 3% [21], введение ПВП-3500 и 1-метил-2-пирролидона снижает эффективность экстракции с 15 до 3%.

Анализ представленных на рис. 1–4 зависимостей показывает, что природа полимера играет определяющую роль при экстракции тиофена. Введение в экстракционную систему *н*-гексан–вода полиэтиленгликоля 400 приводит к значительному увеличению степени извлечения тиофена как в присутствии нитрата натрия, так и 1-метил-2-пирролидона по сравнению с аддитивными значениями. При экстракции тиофена в присутствии полипропиленгликоля 425 степень извлечения сопоставима с аддитивной величиной. Введение поливинилпирролидона 3500, наоборот, приводит к значительному снижению эффективности экстракции.

Исследовано влияние совместного введения в систему *н*-гексан–вода трехкомпонентной смеси – водорастворимого полимера, нитрата натрия и 1-метил-2-пирролидона на степень извлечения тиофена. Результаты представлены на рис. 5. Из полученных данных видно, что одновременное введение 15 мас. % полимера (ПЭГ-400, ППГ-425, ПВП-3500), 10 мас. % нитрата натрия и 5 мас. % 1-метил-2-пирролидона приводят к значительному увеличению степени извлечения тиофена в сравнении с аддитивной величиной, причем наибольший положительный эффект наблюдается при введении полиэтиленгликоля 400.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведён цикл систематических исследований влияния индивидуальных и многокомпонентных добавок – полиэтиленгликоля 400, полипропиленгликоля 425, поливинилпирролидона 3500, нитрата натрия и 1-метил-2-пирролидона на экстракционное извлечение тиофена в системе *н*-гексан–вода. Установлено, что введение незначительного количества добавок в водную фазу приводит к существенному увеличению степени извлечения тиофена из *н*-гексана в водную фазу в сравнении с индивидуальными компонентами. Проведенное исследование открыло новые возможности в управлении эффективностью процесса экстракции тиофена из легких углеводородных фракций, что имеет большое практическое значение. Дальнейшие исследования в этом направлении будут ориентированы на оптимизацию условий проведения процесса экстракции серосодержащих компонентов из легких углеводородных фракций с использованием перспективных экологически безопасных систем на основе водорастворимых полимеров (полиэтиленгликоля 400 и др.) с целью повышения ее эффективности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных ис-

следований в рамках научного проекта № 18-29-06070.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	концентрация, моль/л
E	степень извлечения, %
V	объем, мл
ω	концентрация, мас. %

ИНДЕКСЫ

в.ф	верхняя фаза
исх	исходное значение
н.ф	нижняя фаза
т	тиофен

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jaf Z.N., Altarawneh M., Miran H.A., Jiang Z.T., Dlugogorski B.Z.* Hydrodesulfurization of thiophene over γ-Mo_2N catalyst // Mol. Catal. 2018. V. 459. P. 21.
2. *Krolikowski M., Lipinska A.* Separation of thiophene, or benzothiophene from model fuel using glycols. Liquid–liquid phase equilibria and oxidative desulfurization study // Fluid Phase Equilib. 2019. V. 482. P. 11.
3. *Zhang X.-F., Wang Z., Feng Y., Zhong Y., Liao J., Wang Y., Yao J.* Adsorptive desulfurization from the model fuels by functionalized UiO-66(Zr) // Fuel. 2018. V. 234. P. 256.
4. *Kim J.H., Ma X., Zhou A., Song C.* Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism // Catal. Today. 2006. V. 111. P. 74.
5. *Anisimov A.V., Tarakanova A.V.* Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Raw Materials // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. № 6. P. 1264.
6. *Lima F., Gouvenaux J., Branco L.C., Silvestre A.J.D., Marrucho I.M.* Towards a sulfur clean fuel: Deep extraction of thiophene and dibenzothiophene using polyethylene glycol-based deep eutectic solvents // Fuel. 2018. V. 234. P. 414.
7. *Gao J., Zhu S., Dai Y., Xiong C., Li C., Yang W., Jiang X.* Performance and mechanism for extractive desulfurization of fuel oil using modified polyethylene glycol // Fuel. 2018. V. 233. P. 704.
8. *Królikowski M.* Liquid–liquid extraction of sulfur compounds from heptane with tricyanomethanide based ionic liquids // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 131. P. 460.
9. *Li F., Wu B., Liu R., Wang X., Chen L., Zhao D.* An inexpensive N-methyl-2 pyrrolidone-based ionic liquid as efficient extractant and catalyst for desulfurization of dibenzothiophene // Chem. Eng. J. 2015. V. 274. P. 192.
10. *Li F., Kou C., Sun Z., Hao Y., Liu R., Zha D.* Deep extractive and oxidative desulfurization of dibenzothiophene with $C_5H_9NO \cdot SnCl_2$ coordinated ionic liquid // J. Hazard. Mater. 2012. V. 205–206. P. 164.
11. *Бурмистрова Д.А., Кузьмин В.В., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т.* N-метилпирролидон – селективный растворитель окислительной сероочистки легких бензиновых фракций // Изв. высш. учебн. завед. Хим. хим. технол. 2019. Т. 62. № 12. С. 57.
12. *Zakhodyaeva Y.A., Rudakov D.G., Solov'ev V.O., Voshkin A.A., Timoshenko A.V.* Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase system composed of poly(ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate // J. Chem. Eng. Data. 2019. V. 64. № 3. P. 1250.
13. *Zakhodyaeva Y.A., Rudakov D.G., Solov'ev V.O., Voshkin A.A., Timoshenko A.V.* Liquid–Liquid Equilibrium in an Extraction System Based on Polyvinylpyrrolidone-3500 and Sodium Nitrate // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 2. P. 159.
14. *Voshkin A.A., Zakhodyaeva Yu.A., Zinov'eva I.V., Shkinev V.M.* Interphase distribution of aromatic acids in the polyethylene glycol–sodium sulfate–water system // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 5. P. 890.
15. *Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А.* Межфазное распределение кофеина и кумарина в экстракционных системах с полиэтиленгликолем и сульфатом натрия // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 6. С. 647.
16. *Kostenko M.O., Pokrovskiy O.I., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A., Lunin V.V.* Unusual effect of flow rate on retention in analytical supercritical fluid chromatography exemplified by polyethylene glycol separation // J. Chromatogr. A. 2019. V. 1602. P. 460513.
17. *Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* Extraction of monocarboxylic acids from diluted solutions with polyethylene glycol // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 5. P. 871.
18. *Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* Data on the extraction of benzoic, salicylic and sulfosalicylic acids from dilute solutions using PEG-based aqueous two-phase systems // Data Brief. 2020. V. 28. P. 105033.
19. *Chen Y., Song H., Meng H., Lu Y., Li C., Lei Z., Chen B.* Polyethylene glycol oligomers as green and efficient extractant for extractive catalytic oxidative desulfurization of diesel // Fuel Process. Technol. 2017. V. 158. P. 20.
20. *Wang J., Zhao R., Han B., Tang N., Li K.* Extractive and oxidative desulfurization of model oil in polyethylene glycol // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 35071.
21. *Заходяева Ю.А., Соловьев В.О., Зиновьева И.В., Рудаков Д.Г., Тимошенко А.В., Вошкин А.А.* Межфазное распределение тиофена, толуола и *о*-ксилола в экстракционной системе гексан–полимер–вода // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 4. С. 452.
22. *Burant A., Lowry G.V., Karamalidis A.K.* Measurement of Setschenow constants for six hydrophobic compounds in simulated brines and use in predictive modeling for oil and gas systems // Chemosphere. 2016. V. 144. P. 2247.
23. *Saha B., Sengupta S.* Extraction of Thiophenic Sulfur Compounds from Model Fuel Using a Water-Based Solvent // Energy Fuels. 2017. V. 31. № 1. P. 996.