

二甲亚砜重芳烃抽提的初步研究*

王 强 徐丽莲 朱慎林 费维扬 汪家鼎
(清华大学化学工程系 北京 100084)

关键词：二甲亚砜、多环芳烃、重芳烃抽提

1 概述

芳烃抽提是溶剂萃取在石油化工中的重要应用之一。在各种芳烃抽提的溶剂中，二甲亚砜以其对芳烃的溶解能力大、选择性高、适合于常温下操作并能采用反萃进行溶剂回收等优点而得到了广泛的应用。目前文献中关于二甲亚砜芳烃抽提的液液平衡数据主要是针对苯、甲苯一类轻芳烃的^[1-3]，对 C_8 以上的重芳烃，特别是多环芳烃的研究报导很少^[4]。为此，本文测定了 25℃ 时模拟体系中多环芳烃的分配系数，并进行了三级错流萃取实验，对二甲亚砜抽提多环芳烃的特性进行了研究。

2 萃取平衡实验研究

2.1 实验所用的试剂

实验中所用的各种试剂如表 1 所示。

2.2 分析仪器及操作条件

实验的主要分析仪器是美国惠普公司生产的毛细管气相色谱—质谱联用仪(GC-MSD)。它采用质谱仪作为毛细管气相色谱柱的检测器，其结构如图 1 所示^[5]。

分析样品中的各组份经过毛细管气相色谱柱的分离后，

进入质谱仪的离子源（电子电离源）被电离成离子，离子经过质量分析器（四极滤质器）和检测器（电子倍增器）而产生质谱信号。质量分析器的作用是将离子源产生的离子按其质荷比（离子的质量与其电荷量之比）的大小分开，使得在一定条件下只有具有某种质荷比的离子被检测。若随着时间的变化调节质量分析器的条件，则可以实现在一定质量范围（质谱仪所测定的离子质荷比的范围）内的离子扫描检测。毛细管气相色谱—质谱联用(GC-MS)分析的优点在于可以同时进行定性和定量分析，并且能够排除试剂中杂质的干扰。

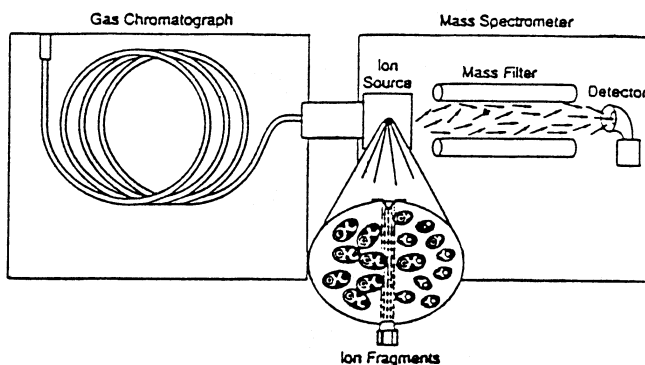
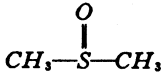

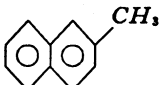
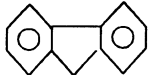
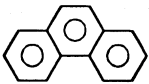
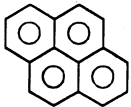
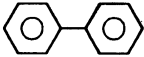


图 1 毛细管气相色谱—质谱联用仪的结构示意图

* 国家自然科学基金资助项目。

此项工作在国家重点化学工程联合实验室—萃取分离实验室进行，李惟梓、温晓明等参加了部分工作。

表1 实验中所用的试剂

试剂名称	结构式	分子量	熔点(°C)	沸点(°C)	试剂规格
二甲亚砜		78.13	18.45	189	分析纯 化学纯
萘		128.16	80.2	217.9	分析纯
2-甲萘		142.20	34.58	241	Fluka 试剂 >97%(GC)
芴		166.21	116~117	295	SIGMA 试剂
菲		178.22	100	340	SIGMA 试剂 >96%(HPLC)
芘		202.24	156	404	SIGMA 试剂
联苯		154.20	69~71	254	色谱标准
正辛烷	$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	114.22	-56.8	125.6	化学纯

实验中，色谱条件为：

色谱柱类型：HP-1 12m×0.2mm×0.33 μ m

汽化温度：350°C

载气流量：氦气 1ml/min

进样量：0.1~0.2 μ l

柱温升温程序：初温 80°C 停留时间 2min

升温速率 10°C/min

终温 250°C 停留时间 20min

质谱条件为：

电离电压：70eV

扫描速度：1.9次/sec

质量范围：33~300

2.3 定量分析方法

采用内标法定量，选择联苯为内标物。

对于平衡两相样品，芳烃组份*i*在两相样品中的质量分率分别为：

$$x_{wi} = \frac{C_{wi}^L}{\rho^L} \quad (1)$$

$$y_{wi} = \frac{C_{wi}^V}{\rho^V} \quad (2)$$

式中： x_{wi} 和 y_{wi} 分别为芳烃组份*i*在萃余相和萃取相样品中的质量分率； C_{wi}^L 和 C_{wi}^V 分别为芳烃组份*i*在萃余相和萃取相样品中的质量浓度(mg/ml)； ρ^L 和 ρ^V 分别为萃余相和萃取相样品的密度(mg/ml)。分配系数 K_i 定义为：

$$K_i = \frac{y_{wi}}{x_{wi}} \quad (3)$$

为了避免杂质的干扰，同时便于定性分析，选择质量色谱图作为组份定量的依据^[6]。根据各个芳烃组份的标准质谱图，选择其中强度最大的离子峰作为相应的特征离子，如表2所示。

表2 芳烃组份的特征离子

组份	萘	2-甲萘	联苯	芴	菲	蒽
特征离子 m/z	128	142	154	166	178	202

图2为某个加了内标物（联苯）的混合芳烃（萘、2-甲萘、芴、菲和蒽）/二甲亚砜溶液样品的质量色谱图，其中的色谱峰依次为相应芳烃的特征离子峰。

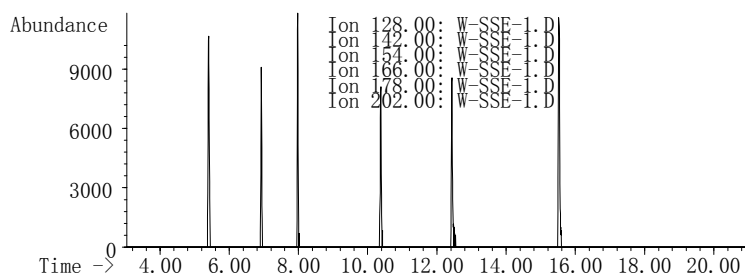


图2 混合芳烃 / 二甲亚砜溶液样品的质量色谱图

2.4 平衡实验及数据处理

配制了混合芳烃 / 正辛烷溶液作为模拟原料，在磨口大试管中将模拟原料和二甲亚砜按不同的体积比进行混合，然后将大试管放在恒温水浴振荡器中，水浴的温度恒定在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ，经过一定时间的振荡和静置后，对两相迅速取样。

在平衡实验中，振荡时间的长短决定了两相能否充分接触以达到相平衡，而静置时间的长短则决定了两相能否彻底分层以保证取样的准确性，足够的振荡和静置时间是保证平衡实验结果准确的前提。为此，通过预平衡实验对所需的振荡和静置时间进行了研究，确定出振荡时间在50分钟以上（振荡频率约为120转 / 分钟）、静置时间在90分钟以上，可以完全满足平衡实验的需要。

对取得的两相样品用称量瓶和电子天平进行密度测定，然后向样品中加入一定量的内标物，并进行适当的稀释，使其中的各芳烃组份浓度满足毛细管气相色谱柱的柱容量限制（低于1mg/ml），再进行GC-MS分析。根据质量色谱图的积分结果计算出各芳烃组份与内标物的面积比，并由相应的标准曲线得出样品中各芳烃组份的质量浓度。最后计算出各芳烃组份在平衡两相样品中的质量分率，并进行线性回归，得到各芳烃组份在实验条件下的分配系数。

2.5 25°C下各芳烃组份的分配系数

通过平衡实验测定了25°C下各芳烃组份（萘、2-甲萘、芴、菲、芘）在二甲亚砜 / 正辛烷中的分配系数。多环芳烃的分配曲线如图3所示，分配系数见表3。

表3 25°C时多环芳烃在二甲亚砜 / 正辛烷体系中的分配系数

萘	2-甲萘	芴	菲	芘
1.42	0.908	1.75	3.69	3.77

由表3中的数据可以看出：

(1) 重芳烃的分配系数大体上随着环数的增加而增大，双环芳烃的分配系数明显高于单环芳烃（异丙苯的分配系数为0.248^[7]），三环和四环芳烃的分配系数明显高于双环芳烃。即二甲亚砜具有优先抽提多环芳烃的特性。

(2) 芳环上的烷基侧链将减小多环芳烃的分配系数。

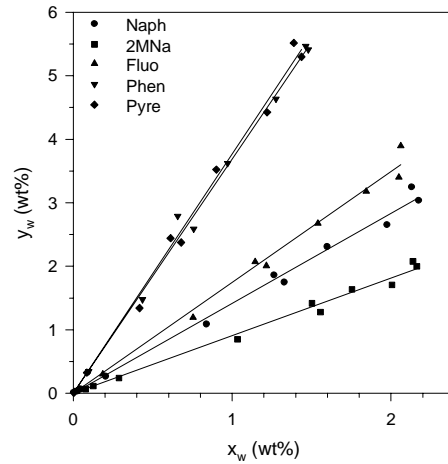


图3 25°C时多环芳烃在二甲亚砜 / 正辛烷之间的分配曲线

3 错流萃取实验

在25°C下，以二甲亚砜为萃取剂，对模拟原料进行了溶剂比（溶剂体积 / 原料体积）分别为1.5/1和2/1的三级错流萃取实验。实验中轻相的各芳烃组份浓度沿各级的变化分别如图4和图5所示，实验结果如表4和表5所示。

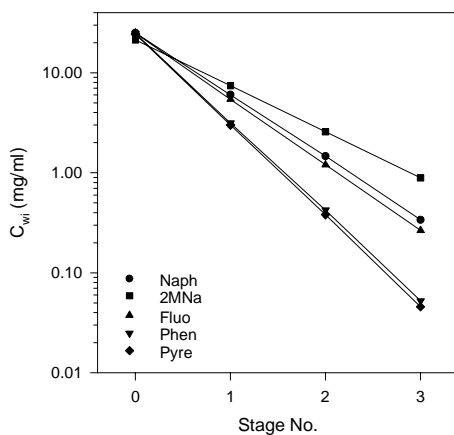


图4 25°C下溶剂比为1.5/1的三级错流萃取实验中轻相的各芳烃组份浓度沿各级的变化

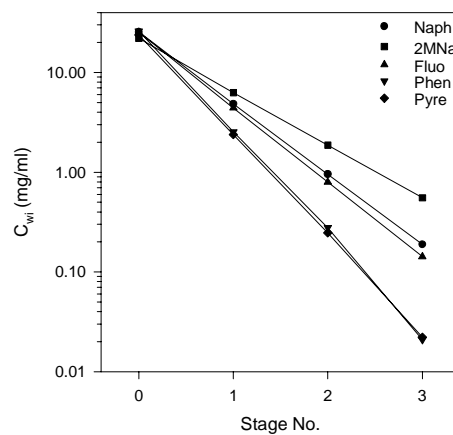


图5 25°C下溶剂比为2/1的三级错流萃取实验中轻相的各芳烃组份浓度沿各级的变化

从表中可以看出：经过三级错流萃取，多环芳烃的萃取率分别达到了95.8%和97.4%以上。错流萃取实验的结果表明：二甲亚砜对多环芳烃具有良好的萃取性能，在较小溶剂比和较少级数的情况下，就可以抽提出模拟原料中绝大部分的多环芳烃。由于错流实验和逆流实验存在着一定的关系，因此错流实验的结果在一定程度上说明了二甲亚砜重芳烃抽提工艺的可行性。

表4 25℃下溶剂比为1.5/1的3级错流萃取实验的结果

	轻相芳烃浓度 (mg/ml)				萃取率
	模拟原料	第一级出口	第二级出口	第三级出口	
萘	25.12	6.032	1.465	0.3380	98.65%
2-甲萘	21.31	7.440	2.571	0.8887	95.83%
芴	25.00	5.427	1.204	0.2653	98.94%
菲	24.71	3.143	0.4244	0.0524	99.79%
芘	24.47	3.001	0.3803	0.0457	99.81%

表5 25℃下溶剂比为2/1的3级错流萃取实验的结果

	轻相芳烃浓度 (mg/ml)				萃取率
	模拟原料	第一级出口	第二级出口	第三级出口	
萘	25.49	4.842	0.9551	0.1884	99.26%
2-甲萘	22.04	6.274	1.862	0.5541	97.49%
芴	25.37	4.411	0.7974	0.1424	99.44%
菲	26.07	2.547	0.2784	0.0209	99.92%
芘	23.79	2.390	0.2471	0.0221	99.91%

4 结论

(1) 本文通过多元液液平衡实验测定了25℃下多环芳烃（萘、2-甲萘、芴、菲、芘）在二甲亚砜 / 正辛烷体系中的分配系数。结果表明：重芳烃的分配系数大体上随着环数的增加而增大，即二甲亚砜具有优先抽提重芳烃的特性；芳环上的烷基侧链将减小多环芳烃的分配系数。

(2) 二甲亚砜对多环芳烃具有良好的萃取性能。以二甲亚砜为溶剂，经过三级错流萃取，可以去除模拟原料中95%以上的多环芳烃。

符号说明

A	色谱峰面积	ρ	密度 mg/ml
C_w	质量浓度 mg/ml	ξ	置信概率
K	分配系数		
n	重复分析次数	上标	
P	事件发生的概率	L	萃余相
r	芳烃组份与内标物的色谱峰面积之比	V	萃取相
\bar{r}	重复分析得到的芳烃组份与内标物的色谱峰面积之比的算术平均值	*	真值
s	样本标准差	下标	
x_w	芳烃组份在萃余相中的质量分率	i	芳烃组份编号
y_w	芳烃组份在萃取相中的质量分率	j	重复分析次数编号
γ_t	t分布的置信系数	s	内标物

参考文献

- [1] Hanson, C. et al., Journal of Applied Chemistry, 1969, 19(11), 320
- [2] Heinrich, J. et al., Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1975, 40(8), 2221
- [3] Rawat, B.S. et al., Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 1976, 26(8), 429
- [4] 陆九芳等, 二甲亚砷萃取芳烃体系平衡数据的测定、关联和预测, 全国第三届溶剂萃取会议论文集, 济南, 1995, 9, 152
- [5] HP G1034B Software for MS ChemStation (DOS series) Workbook, HEWLETT PACKARD, 1990
- [6] 邓勃等, 仪器分析, 1991, 清华大学出版社
- [7] 柯佳雄, 清华大学硕士学位论文, 1993

A Preliminary Study on Heavy Aromatics Extraction by DMSO

Qiang Wang, Weiyang Fei and Jiading Wang
(Dept. of Chem. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract

The distribution ratios of polycyclic aromatics (naphthalene, 2-methyl naphthalene, fluorene, phenanthrene and pyrene) in DMSO/n-Octane system at 25 °C were determined by multicomponent liquid-liquid equilibrium experiment. Three-stage crosscurrent extraction experiments were also carried out. The characteristic that DMSO has priority to extract polycyclic aromatics was studied. The result of liquid-liquid equilibrium experiment showed that the distribution ratios of heavy aromatics increase primarily as the number of aromatic rings increases, while the alkyl side chain on aromatic ring decreases the distribution ratios of heavy aromatics. The crosscurrent extraction experiments showed that DMSO has high extraction performance to polycyclic aromatics.

Keywords: DMSO, Polycyclic aromatics, Heavy aromatics extraction