

Е.И. Щербина, канд. техн. наук,
А.Э. Тененбаум, канд. техн.
наук, Л.Л. Гурарий, Л.М. Ка-
поровский

ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ ЖИДКОСТЬЮ И ПАРОМ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ ТИПА ПОЛЯРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ -- АРОМАТИЧЕСКИЙ УГЛЕВОДОРОД

Интенсификация процесса жидкостной экстракции -- одного из методов получения ароматических углеводородов из нефтяных фракций -- требует применения новых эффективных экстрагентов. Исследования последних лет указывают на необходимость прогнозирования технологических свойств новых растворителей, основанного на глубоком изучении физико-химических и термодинамических свойств жидкофазной системы. С точки зрения теории и практики экстракции особый интерес представляет получение данных по равновесию жидкость -- пар.

Целью настоящей работы явилось исследование равновесия жидкость -- пар в бинарных системах типа полярный растворитель -- ароматический углеводород.

Объектами исследования послужили уже применяющиеся растворители, для которых ранее [1, 2, 3] был изучен комплекс физико-химических и экстракционных свойств: диметилформамид (ДМФА), тетрагидрофуруриловый спирт (ТГФС); монометиловый эфир этиленгликоля (м.м.э. ЭГа). В качестве ароматической модели выбран о-ксилол.

Все исследуемые растворители марки "х.ч." подвергались многократной вакуумной перегонке и осушке на цеолитах NaA до совпадения их физических параметров с показателями, имеющимися в литературе.

Исследование равновесия между жидкостью и паром в названных системах проводилось на циркуляционном приборе конструкции И.Н. Бушмакина [4]. Прибор соединялся с вакуумной установкой, включающей маностат и позволяющей поддерживать постоянное давление с точностью ± 1 мм рт.ст. Анализ сосуществующих фаз проводился на рефрактометре ИРФ-22 с точностью $\pm 0,5$ мол.%,

Результаты эксперимента по равновесию жидкость — пар для трех исследованных бинарных систем приведены в табл. 1--3.

На основании полученных экспериментальных данных по известным формулам были рассчитаны коэффициенты активности компонентов в жидкой фазе и избыточные свободные энергии смешения (ΔG^E), зависимости которых от концентраций представлены на рис. 1.

При вычислении коэффициентов активности допускалось, что к паровой фазе применены законы идеальных газов. Учет не-

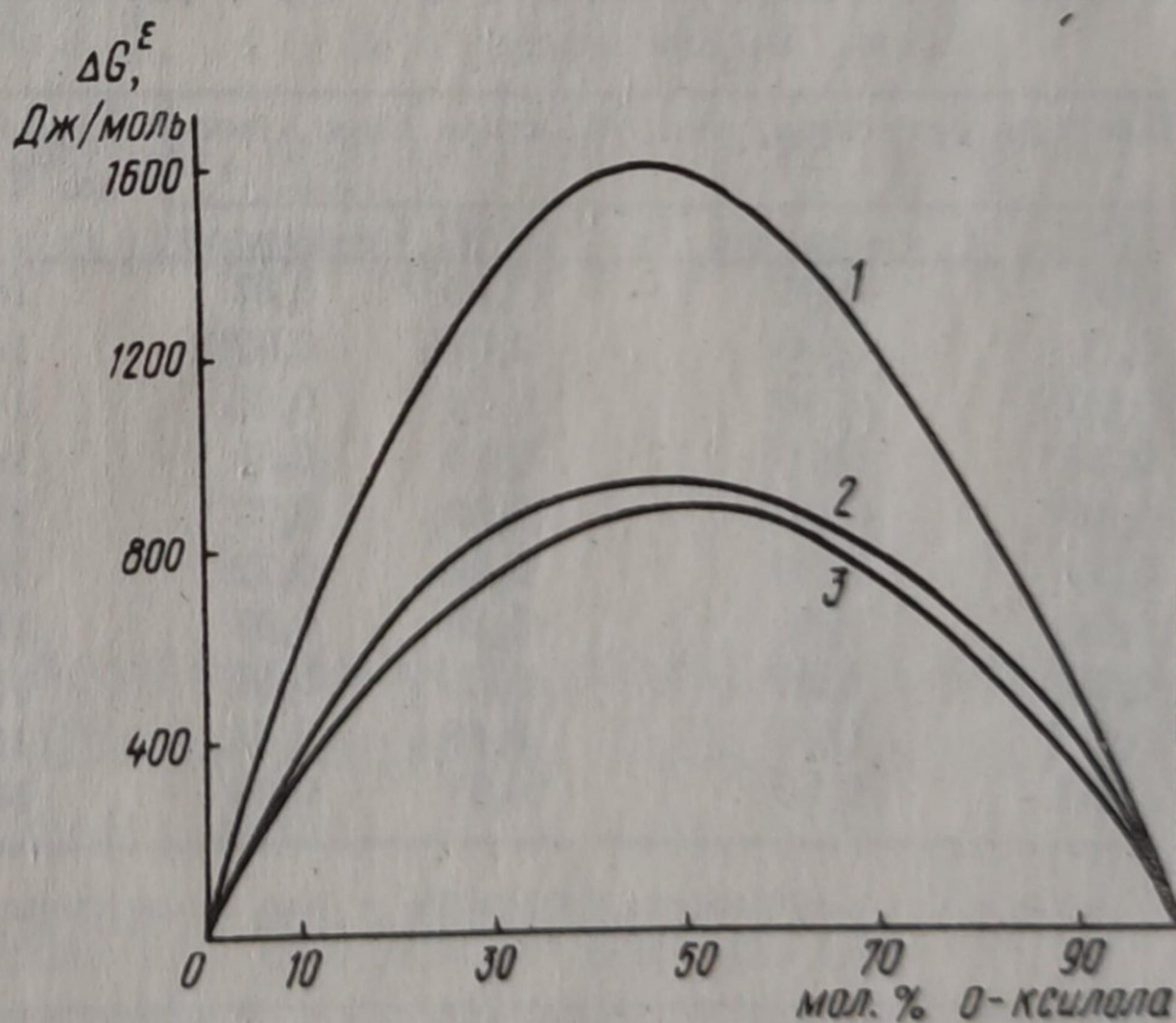


Рис. 1. Зависимость ΔG^E от концентрации в системах полярный растворитель — о-ксилол: 1 — монометилловый эфир этиленгликоля + о-ксилол; 2 — диметилформамид + о-ксилол; 3 — тетрагидрофуруриловый спирт + о-ксилол.

идеальности паровой фазы не проводился, так как в литературе отсутствуют данные о вторых вириальных коэффициентах изучаемых систем. Проверка термодинамической согласованности полученных данных, проведенная по методу Редлиха — Кистера и Херингтона [5,6], дала положительные результаты.

Характер зависимостей $\Delta G^E(x)$ свидетельствует о наличии положительных отклонений от идеального поведения во всех изученных системах.

Из рис. 1 видно, что максимум на кривых $\Delta G^E(x)$ уменьшается в следующем ряду: метилформиловый эфир этиленгликоля + о-ксилол < диметилформамид + о-ксилол < тетрагидрофуруриловый спирт + о-ксилол. Можно предположить, что именно в такой последовательности будет увеличиваться емкость растворителя по отношению к ароматическим углеводородам при разделении промышленного сырья. Это подтверждают экспериментальные данные по экстракции.

Табл. 1. Равновесие жидкость - пар в системе метилформиловый эфир этиленгликоля - о-ксилол при 760 мм рт.ст.

Состав раствора, мол.		Состав пара, мол.		Температура, °C	Коэффициенты активности компонентов	
М.М.Э. ЭГл	о-ксилол	М.М.Э. ЭГл	о-ксилол		М.М.Э. ЭГл	о-ксилол
0,10	0,90	0,32	0,68	132,5	2,4979	1,0467
0,20	0,80	0,47	0,53	125,5	2,3555	1,1238
0,30	0,70	0,56	0,44	121,0	2,0832	1,2202
0,40	0,60	0,60	0,40	118,0	1,8443	1,4180
0,50	0,50	0,64	0,36	116,3	1,6634	1,6146
0,60	0,40	0,69	0,31	115,5	1,5341	1,7816
0,70	0,30	0,72	0,28	115,0	1,3949	2,1798
0,80	0,20	0,77	0,23	118,3	1,1717	2,4237
0,90	0,10	0,85	0,15	121,5	1,0540	2,9118

Табл. 2. Равновесие жидкость - пар в системе тетрагидрофуруриловый спирт - о-ксилол при 760 мм рт.ст.

Состав раствора, мол.		Состав пара, мол.		Температура, °C	Коэффициенты активности компонентов	
ТГФС	о-ксилол	ТГФС	о-ксилол		ТГФС	о-ксилол
0,04	0,96	0,03	0,97	144,0	2,0415	1,0213
0,10	0,90	0,075	0,925	144,5	2,0084	1,0252
0,20	0,80	0,14	0,86	145,0	1,8440	1,0581
0,30	0,70	0,19	0,81	145,7	1,6312	1,1181
0,40	0,60	0,23	0,77	147,0	1,4197	1,2142
0,50	0,50	0,28	0,72	149,0	1,2961	1,2770
0,60	0,40	0,33	0,67	151,3	1,1834	1,4004
0,70	0,30	0,39	0,61	154,0	1,1012	1,5875
0,80	0,20	0,49	0,51	158,0	1,0691	1,8027
0,90	0,10	0,67	0,33	163,5	1,0236	2,0024

Табл. 3. Равновесие жидкость - пар в системе диметилформамид-о-ксилол при 760 мм рт.ст.

Состав раствора, мол.		Состав пара, мол.		Температура, °C	Коэффициенты активности компонентов	
ДМФА	о-ксилол	ДМФА	о-ксилол		ДМФА	о-ксилол
0,10	0,90	0,145	0,855	141,6	1,9535	1,0238
0,20	0,80	0,25	0,75	140,6	1,7386	1,0409
0,30	0,70	0,34	0,66	140,0	1,5140	1,0611
0,34	0,66	0,35	0,65	139,9	1,4544	1,1083
0,40	0,60	0,36	0,64	140,0	1,3852	1,2004
0,50	0,50	0,44	0,56	140,3	1,2213	1,2400
0,60	0,40	0,51	0,49	141,2	1,1612	1,3345
0,70	0,30	0,58	0,42	142,5	1,1025	1,4728
0,80	0,20	0,69	0,31	146,0	1,0511	1,5257
0,90	0,10	0,80	0,20	147,6	1,0123	1,8199

В ы в о д ы

1. Изучено равновесие жидкость - пар в трех бинарных системах типа полярный растворитель - ароматический углеводород.
2. Установлено, что во всех изученных системах имеются положительные отклонения от идеального поведения.
3. Выяснено, что системы ДМФА - о-ксилол и м.м.э. ЭГ-о-ксилол образуют азеотропы состава 64,5%-мольных о-ксилола и 29,0% мольных о-ксилола соответственно.

Л и т е р а т у р а

1. Тененбаум А.Э., Грушова Е.И., Башун Т.В. Физико-химический анализ бинарных систем диэтиленгликоль - эфиры этиленгликоля. - В сб.: Химия и химическая технология, вып. 8. Минск, 1975, с. 118.
2. Щербина Е.И., Тененбаум А.Э., Башун Т.В. Физико-химический анализ бинарных систем диэтиленгликоль - апротонный растворитель. - ДАН БССР, 1974, 18, с. 521.
3. Щербина Е.И., Тененбаум А.Э., Гурарий Л.Л. Калориметрическое исследование бинарных систем: о-ксилол -- ДМСО, о-ксилол-ДМФА. - ЖФХ, 1975, 49, №3, с. 768.
4. Бушмакин И.Н. Прибор для определения равновесия жидкость - пар. - ЖЛХ, 1959, №4, с. 812.
5. Redlich O., Kister A.K. - Ind. Eng. Chem., 1948, 40, p. 345.
6. Herington E.F.G., Nature (L.), 1947, 260, p. 610.