

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ – ЖИДКОСТЬ В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ
 БИНАРНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ТЕТРАМЕТИЛЕНСУЛЬФОНА
 (СУЛЬФОЛАНА)

Ранее нами было изучено фазовое равновесие в тройных системах, содержащих бинарные растворители на основе гликолей и ДМСО [1], гликолей и эфиров этиленгликоля [2]. В данной работе в качестве биэкстрагентов использованы смеси сульфолана с добавками N-метилпирролидона (N-МП), N-метилкапролактама (N-МКЛ), диметилформамида (ДМФА) и тетрагидрофурурилового спирта (ТГФС) (системы 1–4 соответственно).

Растворители и углеводороды очищали до удовлетворительного совпадения важнейших физико-химических констант с литературными данными. Построение бинальных кривых и линий сопряжения проводили по методике Л. Альдерса [3] при температуре 20°C. Результаты эксперимента отражены в табл. 1 и на рис. 1. Ниже приводятся данные, характеризующие бинальные кривые в системах углеводороды – индивидуальные растворители.

Табличные данные показывают, что для сильно структурированного сульфолана характерна максимальная область расслаивания (78,4% об.), для ТГФС – минимальная (4,8% об.). ДМФА и N-МП занимают промежуточное положение, а N-МКЛ вообще не образует гетерогенной области с н-гексаном и бензолом, так как неограниченно смешивается с углеводородами ароматического и алифатического рядов [4].

В системах, содержащих бинарные растворители, добавка второго компонента оказывает сильное гомогенизирующее действие, степень которого зависит как от количественного соотношения компонентов бинарной смеси, так и от природы смешиваемых компонентов. Так, добавка к сульфолану апротонных (N-МП, N-МКЛ, ДМФА) растворителей в количестве до 50% дает примерно одинаковые результаты: изотермы растворимости мало разли-

Табл. 1. Характеристика структурных элементов фазовых диаграмм, % об.

Растворители	Размер гетерогенной области	Содержание бензола в максимальной точке бинодали	Растворимость	
			н-гексана в растворителе	растворителя в н-гексане
Сульфолан	78,40	62,3	2,5	1,4
ДМФА	24,06	23,2	12,8	6,4
N-МП	16,08	18,5	16,7	13,1
ТГФС	4,80	4,6	22,5	13,4
N-МКЛ	–	–	–	–

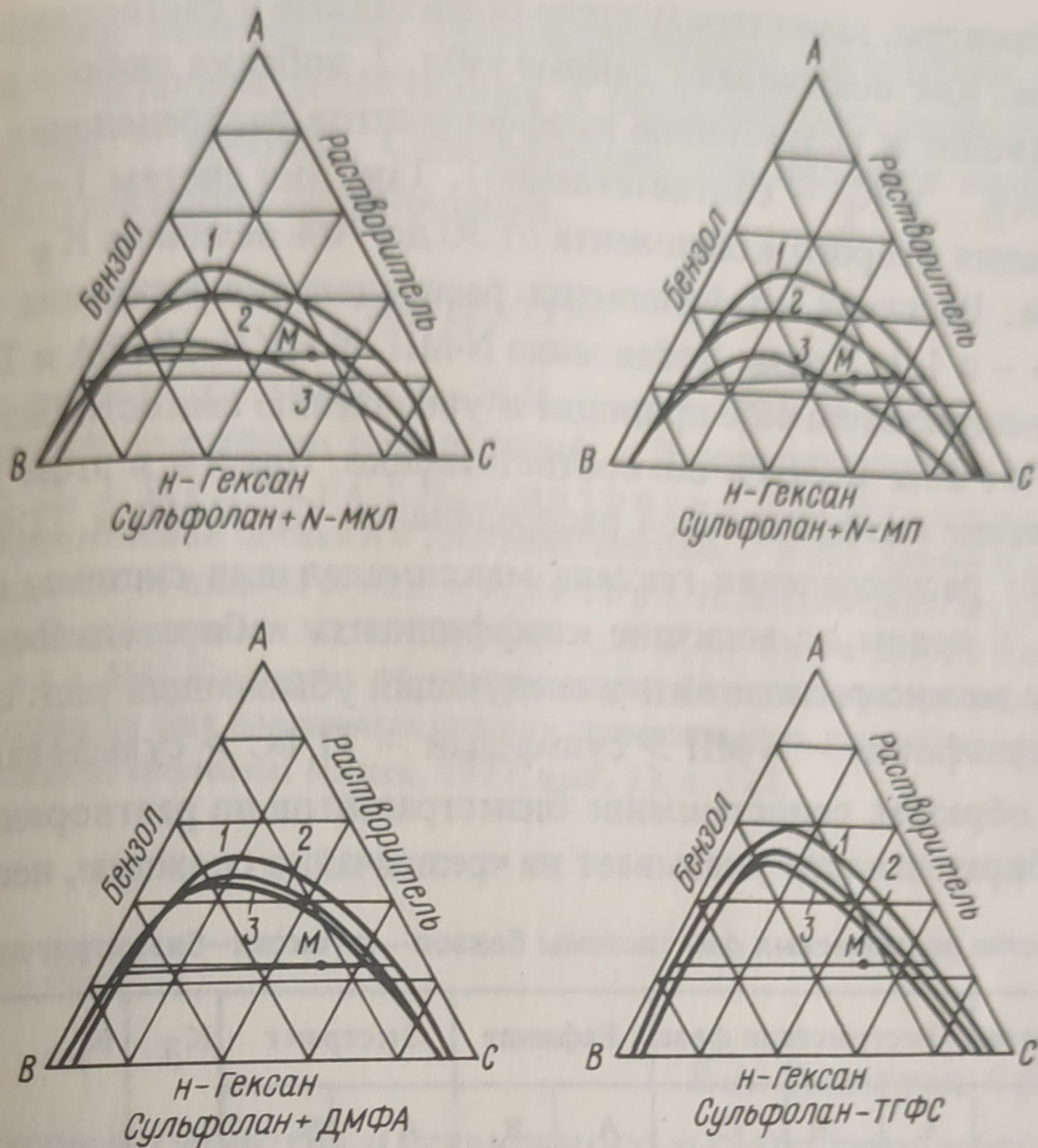


Рис. 1. Фазовое равновесие в системах бензол – н-гексан – банарный растворитель при 20°C; 1,2,3 – сульфолан, содержащий 30, 50, и 70% об. второго компонента соответственно.

чаются как по форме, так и по основным характеристикам. И только 50–70%-ная добавка второго компонента оказывает более сильное гомогенизирующее действие. Проведенный нами ранее физико-химический анализ бинарных растворителей на основе сульфолана хорошо объясняет это положение: определяющим при смешении компонентов является процесс разрушения кристаллической решетки сульфолана, интенсивность которого возрастает с увеличением содержания второго компонента в смеси и достигает максимума примерно при эквимолярном соотношении компонентов.

Для системы сульфолан – ТГФС область расслаивания несколько больше, чем для трех других систем (содержание бензола в критической точке смешения составляет 59,0; 55,6; 52,0% об. для 30,50 и 70%-ного содержания ТГФС в смеси соответственно). Взаимодействие молекул базового растворителя и второго компонента носит специфический характер, однако интенсивность его существенно выше для смеси [4]. Именно этим можно объяснить больший размер гетерогенной области и соответственно меньшую растворяющую способность биекстрагента сульфолан – ТГФС по отношению к бензолу.

На основе полученных бинодальных кривых для сырьевой точки (М) постоянного состава (25% бензола, 25 н-гексана и 50% растворителя) были рас-

считаны параметры, характеризующие селективные и растворяющие свойства экстрагентов. Как показывают данные табл. 2, добавка любого второго компонента приводит к возрастанию коэффициентов распределения и бензола, и н-гексана (K_{δ} и K_{Γ} — соответственно). Так, для систем 1–4 при увеличении содержания второго компонента от 30 до 70% величина K_{δ} возрастает в 1,2–1,5 раза. Величина коэффициента распределения н-гексана повышается более резко — в 1,2–2 раза. Добавление N-МП, N-МКЛ, ДМФА и ТГФС к сульфолану в количестве до 50% приводит к увеличению емкости биэкстрагентов до 26,8; 27,5; 25,2 и 24,9% об. соответственно. Причем в этом ряду наблюдается снижение коэффициентов распределения (от N-МП к ТГФС). Однако коэффициент распределения гексана максимален для системы сульфолан + 50%N-МКЛ. В целом по величине коэффициента избирательности (β) биэкстрагенты можно расположить в следующий убывающий ряд: сульфолан — ДМФА > сульфолан — N-МП > сульфолан — ТГФС > сульфолан — N-МКЛ.

Таким образом, сопоставление биэкстрагентов по растворяющей способности и избирательности указывает на чрезвычайно сложную, неоднозначную

Табл. 2. Состав равновесных фаз системы бензол—н-гексан—биэкстрагент при 20°C

Рафинатная фаза			Экстрактная фаза			Рафинат		Экстракт		K_{δ}	K_{Γ}	β
A	B	C	A	B	C	A	B	A	B			
70% сульфолана + 30% N-МП												
20,8	75,8	3,4	26,3	6,7	67,0	20,5	79,5	76,2	23,8	1,26	0,09	12,4
50% сульфолана + 50% N-МП												
19,1	77,0	3,9	26,8	11,4	61,8	20,2	79,8	69,4	30,6	1,40	0,15	9,0
30% сульфолана + 70% N-МП												
Полная смешиваемость												
70% сульфолана + 30% N-МКЛ												
23,5	72,4	4,1	26,0	11,3	62,7	24,1	75,9	70,5	29,5	1,11	0,16	7,6
50% сульфолана + 50% N-МКЛ												
22,0	74,0	4,0	27,5	17,2	55,3	23,0	77,0	60,5	39,5	1,25	0,23	5,1
30% сульфолана + 70% N-МКЛ												
Полная смешиваемость												
70% сульфолана + 30% ДМФА												
25,0	72,6	2,4	24,8	8,0	67,2	25,2	74,8	76,8	23,2	0,99	0,11	9,8
50% сульфолана + 50% ДМФА												
22,3	75,8	1,9	25,2	9,2	65,6	23,7	76,3	73,8	26,2	1,13	0,12	9,2
30% сульфолана + 70% ДМФА												
22,0	76,2	1,8	25,4	11,2	64,2	22,5	77,5	67,3	32,7	1,15	0,15	7,1
70% сульфолана + 30% ТГФС												
23,7	73,3	3,0	24,4	7,7	67,9	24,0	86,0	80,0	20,0	1,02	0,11	14,3
50% сульфолана + 50% ТГФС												
23,3	73,1	3,6	24,9	8,5	66,6	23,7	76,3	71,1	28,9	1,07	0,12	7,3
30% сульфолана + 70% ТГФС												
23,0	72,5	4,5	25,2	11,7	63,1	23,4	76,6	65,2	34,8	1,10	0,16	6,9

связь между этими важнейшими экстракционными свойствами. Наиболее благоприятным сочетанием селективных и растворяющих свойств обладает система сульфолан — N-МКЛ. Следовательно, она является наиболее перспективной в экстракционном отношении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Щербина Е.И., Тененбаум А.Э., Башун Т.В. Изучение селективных и растворяющих свойств смешанных растворителей. — Химия и технология топлив и масел, 1973, № 3, с. 25.
2. Щербина Е.И., Дмитриева О.П., Ласкова Т.И. Эфиры гликолей — эффективные добавки к диэтиленгликолю. — В сб.: Химия и химическая технология. — Минск, 1975, вып. 8, с. 111.
3. Альдерс Л. Жидкостная экстракция/Под ред. В.Н. Левина: Пер. с англ. — М., 1962. — 258 с.
4. Щербина Е.И., Тененбаум А.Э., Герфанова Н.Р. К вопросу об использовании бинарных экстрагентов N-метил-капролактама — гликоли для извлечения низших ароматических углеводородов. — В сб.: Химия и химическая технология. Минск, 1977, вып. 12, с. 122.