

УДК 543.544

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИЭКСТРАГЕНТОВ ПРИ
РАЗДЕЛЕНИИ СЛОЖНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

Тененбаум А.Э., Грушова Е.И., Щербина Е.И.

Технологический институт, г. Минск

Эффект разделения сложных углеводородных смесей методами жидкостной экстракции, экстрактивной и азеотропной ректификации, определяется, в первую очередь, селективными и растворяющими свойствами разделяющих агентов. Поэтому работы направленные на совершенствование и разработку научных принципов подбора эффективных растворителей являются весьма актуальными.

Задача настоящей работы состояла в изучении характера и степени взаимодействия углеводородов, входящих в состав низкокипящих нефтяных фракций, - бензола, н-гексена, циклогексана, н-гексана с биэкстрагентами переменного состава типа гликоль (этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль и тетраэтиленгликоль - ЭГ, ДЭГ, ТЭГ, ТетраЭГ соответственно) + N-метилпирролидон (N-МП) с целью оценки селективных и растворяющих свойств последних.

В качестве метода исследования была использована газожидкостная хроматография, которая с успехом применяется в настоящее время как самостоятельный метод в области физико-химических измерений.

Исследование проводили на модифицированном хроматографе ЛХМ-7А с детектором по теплопроводности, по методике Адларда, Кона и Уитхема. Перечисленные биэкстрагенты выполняли роль неподвижных жидких фаз. Они наносились на силинизированный хроматон N-11W HMDS в количестве 25%-от веса твердого носителя. Сорбентами служили углеводороды, удерживание которых жидкими фазами определяли при 40, 50, 60 и 70°C. Обработка результатов эксперимента проводилась по методу наименьших квадратов. Относительная погрешность в определении абсолютных удельных удерживаемых объемов не превышала 1%.

На основании характеристик удерживания были рассчитаны предельные коэффициенты активности углеводородов в бинарных рас-

творителях и параметры характеризующие селективные и растворяющие свойства биэкстрагентов.

Анализ экспериментальных данных показал, что растворимость углеводородов всех классов в бинарных растворителях характеризуется положительными отклонениями от закона Рауля, максимальными для *n*-гексана и минимальными для бензола. Это свидетельствует о том, что взаимодействие в системе углеводород-растворитель уступает по величине взаимодействию в системе растворитель-растворитель. Однако с повышением температуры коэффициенты активности неароматических углеводородов уменьшаются, что подтверждает основные положения молекулярной теории растворов.

К уменьшению предельных коэффициентов активности приводит и увеличение концентрации *N*-МП в бинарном растворителе. Это можно объяснить нарушением упорядоченности структуры гликолей в связи с уменьшением доли участвующих в ассоциативных взаимодействиях активных гидроксильных групп. В результате снижения энергетического барьера облегчается внедрение молекул углеводородов в среду растворителя.

Структурные изменения биэкстрагентов определяют их селективные и растворяющие свойства. Так с увеличением концентрации *N*-МП в составе бинарного растворителя наблюдается монотонное возрастание емкости биэкстрагента, которая оценивается как обратная величина предельного коэффициента активности бензола. Емкость биэкстрагентов существенно различна в области высоких концентраций гликолей и сопоставима в области высоких концентраций *N*-МП.

Селективность бинарных растворителей оценивалась по величине отношения предельных коэффициентов активности *n*-гексана и бензола, циклогексана и бензола, *n*-гексана и бензола. Изменение селективности бинарных растворителей находится в обратной зависимости от величины емкости. Так бинарный растворитель ЭГ+*N*-МП, обладающий минимальной емкостью, является наиболее селективным при содержании *N*-МП до 40%. Оптимальным сочетанием селективных и растворяющих свойств имеют растворители, содержащие *N*-МП в количестве от 20 до 50%.

Таким образом, из простого по технике и непродолжительного по времени хроматографического эксперимента получена количественная оценка эффективности действия новых бинарных растворителей для разделения сложных углеводородных смесей.