

60. А.с. 1268556 СССР. МКИ³ С07С7/08. Экстрагент для выделения ароматических углеводородов C₅-C₇/ Долинская Р.И., Щербича А.Э., Щербина Е.И. // Б.И. - 1986. - № 41.

Щербича

М-24144. 22.05.87 г. Зак.513-100. Бесплатно
РТП ЛТИ им. Ленсовета, Московский пр., 26

665
Щ64

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ имени ЛЕНСОВЕТА

665.662

На правах рукописи

ЩЕРБИНА АДА ЭМАНУИЛОВНА

УДК 665.662.3:536.7

СЕЛЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ
БИНАРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

05.17.04. Технология продуктов основного
(тяжелого) органического синтеза

02.01.04. Физическая химия

А в т о р е ф е р а т

диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Ленинград
1987

Работа выполнена в Белорусском ордена Трудового Красного Знамени технологическом институте им. С. М. Кирова.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор

ГАЙДЕ

Александр Александрович

доктор технических наук,
профессор

БИККУЛОВ

Ақдес Закирович

доктор химических наук,
профессор

ВИДЕРГАУЗ

Марк Соломонович

Ведущее предприятие:

Казанский ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени Государственный университет имени В. И. Ульянова-Ленина.

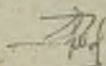
Защита состоится 6 октября 1987 года на заседании Специализированного Совета Д 063.25.07 при Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета.

Отзывы и замечания по работе в одном экземпляре, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 198015, Ленинград, Загородный пр., 49, ЛТИ им. Ленсовета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЛТИ им. Ленсовета.

Автореферат разослан 31 августа 1987 г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета
кандидат химических наук



ГРОМОВА В. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Промышленность нефтехимического и основного органического синтеза потребляет миллионы тонн углеводов, необходимых для производства синтетических смол пластмасс, каучуков и волокон. Растущие требования к качеству целевых продуктов вызывают необходимость производства мономеров повышенной чистоты. В связи с этим особое значение приобретает разработка эффективных методов разделения, на долю которых приходится около 70% затрат в общем балансе современных химических производств.

Существующие процессы разделения многокомпонентных смесей громоздки, энергоемки и экологически несовершенны. В связи с этим в настоящее время создается принципиально новая технология, основанная на совмещении реакционных и массообменных процессов, что приводит к увеличению выхода и повышению качества целевых продуктов при меньших затратах энергии. Достижения практики в этой области опережают развитие теории: научные основы реакционно-разделительных процессов, включающих стадии экстракции, экстрактивной и азеотропной ректификации сложных углеводородных смесей, практически не разработаны.

Важной составной частью проблемы интенсификации процессов разделения является переход на смешанные растворители. Преимущество последних связано с возможностью варьирования в широком диапазоне физико-химических и экстракционных свойств растворителей при изменении состава углеводородного сырья. Применение смешанных растворителей выдвигает на первый план задачу исследования молекулярных взаимодействий в растворах, учет и регулирование которых является мощным технологическим способом интенсификации химических производств. Универсальным методом для изучения молекулярных взаимодействий в растворах является термодинамический метод. Смеси полярных органических растворителей и растворы углеводов в них характеризуются сложностью молекулярных взаимодействий и являются термодинамически малоизученными объектами физико-органической химии. Термодинамические данные необходимы также для разработки молекулярно-статистических моделей растворов, расчета фазовых равновесий, изучения механизмов реакций, протекающих в полярных и неполярных средах.

БИБЛИОТЕКА ВК
ИТЛ. С. М. Кирова

Современное состояние теории растворов неэлектролитов не позволяет в полной мере решить все перечисленные проблемы. Строгие расчеты термодинамических свойств возможны только для сравнительно простых систем. Дальнейшее развитие теории для ассоциированных растворов тормозится ввиду отсутствия параметров энергии молекулярных взаимодействий в этих системах и огромных математических трудностей задачи. В связи с этим актуально накопление и обобщение термодинамических параметров, описывающих в наиболее общем виде совокупность процессов сольватации, растворения, смешения, испарения и вязкого течения, составляющих физико-химическую основу совмещенных экстракционно-разделительных процессов.

Экспериментальное определение термодинамических параметров растворобразования — трудоемкий и длительный процесс. Поэтому актуальным является развитие и совершенствование методов расчета и прогнозирования термодинамических свойств на основе молекулярно-статистических теорий и обобщении экспериментальных данных. Весьма важной является возможность термодинамического описания многокомпонентных систем на основе ограниченной информации для соответствующих бинарных систем. Для малорасследованных классов соединений особо привлекает возможность расчета свойств сложных систем по сведениям только об индивидуальных веществах.

В целом актуальность проблемы определяется необходимостью совершенствования теории экстракционно-разделительных процессов и базируется на накоплении и обобщении термодинамических данных, сочетании методов эксперимента, расчета и прогнозирования термодинамических и экстракционных характеристик растворов углеводородов в бинарных селективных растворах телых.

Работа выполнялась в соответствии с Координационными планами НИР АН СССР по проблеме "Нефтехимия" на 1976-1980 и 1981-1985 гг., раздел 2.9.1.3.

Цель работы — разработка научных основ методов разделения и очистки углеводородных смесей бинарными растворителями, включая решение следующих задач:

I) получение полного термодинамического описания процессов сольватации, смешения, испарения, вязкого течения и молекулярного взаимодействия для широкого круга растворов углеводородов в полярных растворителях как в разбавленном, так и в концентрированном состоянии;

2) разработка методов прогнозирования энергетики молекулярных взаимодействий, эффектов растворимости и селективности разделения на основе корреляционных зависимостей между физико-химическими, термодинамическими и экстракционными свойствами растворов и чистых жидкостей;

3) совершенствование методов расчета термодинамических свойств и парожидкостных характеристик в системах углеводорода - растворители по ограниченному объему экспериментальных данных и на основе модельных теорий.

Автор защищает:

- описание закономерностей, связывающих термодинамические функции процессов смешения, растворения, испарения и вязкого течения с макроскопическими свойствами растворов и чистых жидкостей и составом биэкстрагентов;

- новые представления о процессах π -комплексобразования в системах углеводорода - растворители и методы оценки энергетики молекулярных взаимодействий;

- методы прогнозирования эффектов растворимости, селективности разделения и термодинамических свойств растворов на основе принципов корреляционного анализа.

Научная новизна. Предложен и теоретически обоснован новый метод выбора бинарных растворителей для процессов разделения углеводородного сырья. Разработана шкала для количественной оценки селективности разделения и прогнозирования состава биэкстрагентов, основанная на зависимости между разностью избыточных свободных энергий смешения разделяемых углеводородов и параметром Горштейндера, характеризующим напряженность молекулярного силового поля растворителей.

Селективность разделения углеводородов определяется соотношением вкладов энергии дисперсионного и специфического взаимодействия (преимущественно π -комплексобразования) в величину парциальной молярной свободной энергии сольватации.

Определена энергия связей между молекулами растворителей и их степень ассоциации и установлена возможность регулирования селективности разделения за счет изменения структурных и энергетических характеристик биэкстрагентов.

Разработана совокупность полуэмпирических методов расчета равновесных и термодинамических параметров смесей растворителей с углеводородами по ограниченному объему экспериментальных данных и получены методические подходы для расче-

та характеристик парожидкостного равновесия, коэффициентов активности, тепловых эффектов и свободных энергий смешения в трехкомпонентных системах растворители – углеводороды.

Практическая ценность. Накопленный банк термодинамических свойств растворов, совокупность зависимостей, связывающих термодинамические функции процессов растворобразования, испарения, вязкого течения с результатами разделения углеводородных смесей, позволили осуществить целенаправленный поиск новых высокоэффективных биэкстрагентов. Предложены новые способы экстракционного разделения катализаторов риформинга и очистки масляных дистиллятов различного фракционного состава, защищенные восемнадцать авторскими свидетельствами СССР. Проведены промышленные испытания бинарного растворителя Фенол-ЭГ для интенсификации процесса селективной очистки масел на ПО "Горькнефтеоргсинтез", "Пермнефтеоргсинтез", "Новополоцкнефтеоргсинтез". Реальный экономический эффект на ПО "Горькнефтеоргсинтез" составил 138,4 тыс. рублей в год. Ожидаемый экономический эффект на типовой установке 37/10 превышает 200 тыс. рублей в год. Разработан метод селективной очистки масел, предусматривающий полную замену высокотоксичного Фенола на бинарный растворитель Тетрагидрофуруриловый спирт – Пропиленгликоль. Проведены пилотные испытания нового биэкстрагента на ПО "Горькнефтеоргсинтез". Ожидаемый экономический эффект на установке типа 37/1 составляет 112 тыс. руб. в год. Банк термодинамических и физико-химических свойств растворителей передан институту Гипрокаучук как часть математического обеспечения автоматизированных систем расчета свойств газов и жидкостей.

Публикации и апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 42 научные работы, получено 18 авторских свидетельств. Всего в этой области автором опубликовано 85 работ. Результаты работы докладывались на III и IV Всесоюзных конференциях по термодинамике органических соединений (Горький, 1982; Куйбышев, 1985), УШ, X и XI Всесоюзных конференциях по калориметрии (Иваново, 1980; Москва, 1984; Новосибирск, 1986), Всесоюзных конференциях по применению хроматографии в нефтепереработке и нефтехимии (Пермь, 1981; Куйбышев, 1984), III и V Всесоюзных конференциях по аналитической химии (Минск, 1979; Таллин, 1982), III и V Всесоюзных школах "Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий" (Новосибирск, 1980, 1985), IX Международном

симпозиуме по химии органических соединений серы (Рига, 1980), XIV Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Иваново, 1981), V и VI Всесоюзных совещаниях по комплексам с переносом заряда (Черноголовка, 1981, 1984), Всесоюзной конференции "Химия внешнесферных комплексных соединений" (Красноярск, 1983), VI Менделеевской дискуссии "Результаты экспериментов и их обсуждение на молекулярном уровне" (Харьков, 1983), VI Всесоюзном совещании "Физико-химический анализ жидких систем" (Киев, 1983), Всесоюзной конференции "Перспективы переработки нефтехимического сырья" (Тобольск, 1984) и были представлены на международные конференции в г. Будапеште (1981), Осаке (1982), Лондоне (1982), Хале (ГДР, 1983), Гамильтоне (Канада, 1984), Лисбоя (Португалия, 1986).

Объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, литературы из 459 наименований и приложения, содержащего первичные экспериментальные данные. Работа изложена на 201 странице машинописного текста, содержит 82 рисунка, 53 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Растворы ассоциированных полярных растворителей и их смеси с углеводородами являются сложными физико-химическими объектами, изучение которых требует применения принципов системного подхода. К ним относятся разработка плана исследования по основным этапам и направлениям, параллельно-последовательное продвижение по всему комплексу взаимосвязанных этапов, принцип нисходящей иерархии анализа и восходящей иерархии синтеза в решении основных задач.

В данной работе системный подход реализован в виде детализированной схемы (рис. I) комплексного исследования растворов с разбивкой на отдельные этапы – подсистемы и с указанием методов исследования. Подсистема I суммирует методические основы работы; подсистема II является обобщением результатов исследования разбавленных растворов; реализация всех этапов подсистемы III приводит к накоплению банка термодинамических свойств, характеризующих равновесие жидкость-жидкость и жидкость-пар в нецентрированных растворах; подсистемы IV и V сводят все многообразие физических и химических процессов растворобразования к комплексу математических зависимостей, позволяющих количественно определять растворимость и

Структурная схема комплекса по исследованию растворов неэлектролитов
на химико-технологических системах и детализация ее отдельных этапов (подсистем)

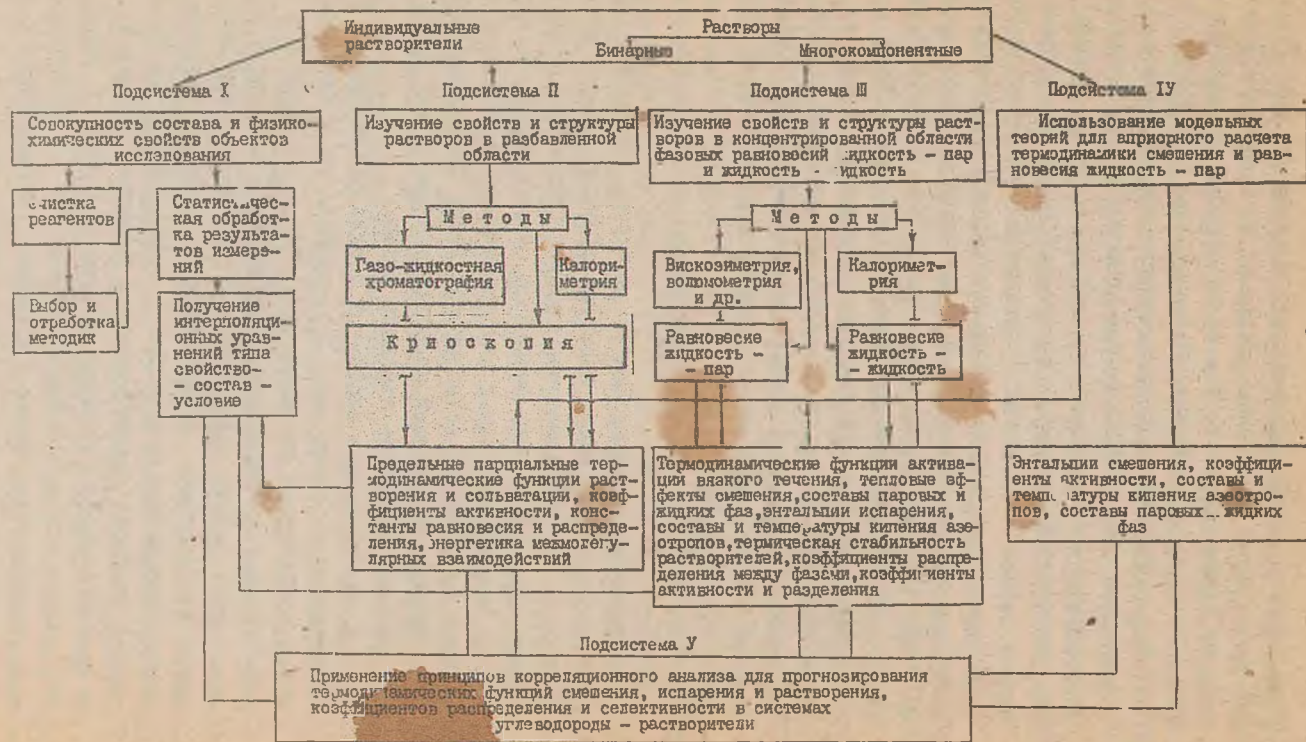


Рис. 1

селективность разделения, параметры фазовых равновесий.

В качестве растворителей использовались кислород-, азот-, серу- и фосфорсодержащие соединения, их бинарные и тройные смеси с углеводородами различных классов состава C_6-C_{10} : диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), диметилсульфоксид (ДМСО), N-формилморфолин (N-МФ), тиодипропионитрил (ТДПО), оксидипропионитрил (ОДПН), тетраметилсульфон (ТМС), пропиленкарбонат (ПК), N-метилкапролактан (N-МКЛ), ацетонитрил (АЦ.), гексаметилфосфортриамид (ГМФТА), трибутилфосфат (ТБФ), N-метилпирролидон (N-МП), цианэтиловые эфиры этиленгликоля (МЦЭЭГ, ДЦЭЭГ) и тетрагидрофуффурилового спирта (ЦЭЭТГЭС), γ -бутиролактон (γ -БЛ), диметилвый и диэтиловый эфиры диэтиленгликоля (ДМЭДЭГ, ДЭЭДЭГ), моно-, ди-, три- и тетраэтиленгликоли (ЭГ, ДЭГ, ТЭГ, ТЕТРА), метиловый и этиловый эфиры ЭГ (ММЭЭГ, МЭЭЭГ), тетрагидрофуффуриловый спирт (ТГФС), фенсл, пропиленгликоль (ПГ), диацетоновый спирт (ДАС), 4-оксиметил-1,3-диоксолан (ОМДО) и др.

Часть I. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА, ИСПАРЕНИЯ И СМЕШЕНИЯ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ

I. Термодинамические функции активации вязкого течения полярных растворителей

Анализ вязкостных свойств 22 индивидуальных и 210 составов бинарных растворителей позволил выявить соотношения, связывающие свободную энергию ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$), энтальпию ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$) и энтропию ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) активации вязкого течения с температурой и составом биэкстрагентов и интерпретировать найденные зависимости на основе фундаментальных положений молекулярно-кинетической теории Френкеля, концепции "активированного комплекса" Эйринга и теории Панченкова.

Свободная энергия активации вязкого течения линейно снижается с ростом температуры и нелинейно - с увеличением концентрации второго компонента в биэкстрагентах, что свидетельствует о возрастающей энергетической выгодности вязкого течения. Характер этих зависимостей определяется соотношением энтальпийной и энтропийной составляющих свободной энергии.

Для ассоциированных соединений величина $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ (гражд. эт суммарный эффект образования и перемещения "активированного комплекса" в работе, затраченной на разрыв водородных или донорно-акцепторных связей при создании "полости" молекулярных размеров. Высокие значения энтальпии активации вязкого тече-

ния (до 45 кДж/моль) указывают на то, что энергетические затраты на создание "активированного комплекса" и его перемещение велики в области высоких концентраций базового растворителя. Снижение положительных значений $\Delta H_{\eta}^{\#}$ с ростом температуры и концентрации второго компонента свидетельствует о разрушении первичной жесткой структуры базовых растворителей и о формировании более подвижной, рыхлой структуры раствора. Значения $\Delta H_{\eta}^{\#}$ отражают степень структурированности апротонных и протонно-донорных растворителей: различия достигают 10-35 кДж/моль. Однако свободные энергии различаются не столь сильно, что обусловлено различными по величине положительными значениями энтропии активации вязкого течения.

На монотонно-убывающих кривых $\Delta S_{\eta}^{\#} = f(X)$ можно выделить две области: 1) область более "жесткой" структуры базового растворителя с вероятным включением в "полости" молекул второго компонента; 2) область более "подвижной" структуры, где оба компонента находятся в виде сольватных комплексов, свободных молекул или остатков первичной структуры. Границы этих областей индивидуальны для каждой системы и, в частности, для систем на основе гликолей простираются до их 50-70%-ного содержания. При положительных значениях $\Delta S_{\eta}^{\#}$ энтальпийная составляющая свободной энергии препятствует процессу вязкого течения, а энтропийная — благоприятствует, что проявляется в наличии "компенсационного эффекта" (1):

$$\Delta H_{\eta}^{\#} = (0,41 \pm 0,05) \Delta S_{\eta}^{\#} + (19,2 \pm 1,36); \quad |r| = 0,9 \quad (1)$$

На основе парожидкостных характеристик были рассчитаны функции межмолекулярного взаимодействия (F, \hat{U}, \hat{S}), которые, в отличие от других формальных термодинамических величин, являются абсолютными мерами молекулярных взаимодействий. Зависимость $\hat{U} = f(\hat{S})$ (2) указывает на наличие пропорциональности в изменении структурных и энергетических характеристик апротонных растворителей в процессе испарения:

$$\hat{U} = (0,526 \pm 0,055) \hat{S} + (7,433 \pm 0,547); \quad |r| = 0,97 \quad (2)$$

Таким образом, увеличение концентрации второго компонента в составе биэкстрагентов приводит к облегчению процессов вязкого течения и испарения вследствие двух возможных причин: а) уменьшения энергии молекулярных взаимодействий; б) снижения степени ассоциации бинарных растворов. Энергия молекулярного взаимодействия (ϵ_{CB}) оценивалась по уравнению Панченкова, основанному на законе сохранения количества дви-

жения, как величина, складывающаяся из разности энергии связи между одно- и разнотипными молекулами. Порядок этой величины (20–30 кДж/моль) и концентрационный характер ее изменения указывает на сильное электроно-донорно-акцепторное взаимодействие в растворах и на возможность его регулирования за счет изменения состава биекстрагента. На основе функциональной зависимости между ΔG_{η}^H и молярным объемом алканов была рассчитана степень ассоциации ($g_{асс}$) растворителей путем сравнения экспериментального и условного молярного объема растворителей в предположении об отсутствии ассоциации. Величины $g_{асс}$ для апротонных растворителей и спиртов коррелируют с криоскопическими факторами ассоциации и позволяют сделать следующие выводы: тенденция растворителей к ассоциации, препятствующая вязкому течению, возрастает с концентрацией полярных функциональных групп в объеме раствора; $g_{асс}$ уменьшается с повышением молекулярной массы и зависит также от конфигурации углеводородной части молекулы, уменьшаясь в следующей последовательности: "кресло" > ароматическое кольцо > гибкий алифатический стержень.

В целом полученные данные по энергетике молекулярных взаимодействий и структурированности растворов являются основой для априорного создания бинарных композиций растворителей, пригодных для решения конкретных практических задач.

2. Равновесие жидкость-пар и термодинамика процессов испарения в системах растворители-углеводороды

С целью получения данных, необходимых для разработки методов разделения углеводородных смесей, изучены парожидкостные характеристики бинарных и тройных систем растворители-углеводороды. Экспериментальные данные обрабатывались по уравнению Вильсона (табл. I, 2) и проверялись на термодинамическую согласованность по методу Херингтона и Редлиха-Кистера. Углеводороды с растворителями образуют смеси с различными по величине положительными отклонениями от идеальности. Смеси растворителей характеризуются как положительной, так и отрицательной неидеальностью; в последнем случае зависимости $\alpha_{ij} = f(x)$ имеют возрастающий характер и разделение таких систем может быть осуществлено методом ректификации со сравнительно малым числом контактов. Определены составы и условия образования не описанных в литературе азеотропных смесей (табл. 2). Линейная корреляция (3), связывающая состав азео-

ТАБЛИЦА 1

ПЕРЕЧЕНЬ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ИССЛЕДОВАННЫХ ДИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СИСТЕМ, ОБРАБОТАННЫХ ПО УРАВНЕНИЯМ РЕДЛИКА-КУСТЕРА И ВИЛЬСОНА

РАВНОВЕСИЕ ТИПА	№ СИСТЕМ	СИСТЕМЫ: ДИНАРНЫЕ (1-26); ТРОЙНЫЕ (27-35)	ДИАПАЗОН КОНЦЕНТРАЦИЙ	УСЛОВИЯ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ОПЫТОВ, К
ЖИДКОСТЬ- ЖИДКОСТЬ	1	МЭЭЭГ - О-КСИЛОЛ	РАЗБАВЛЕННАЯ ОБЛАСТЬ	303,15; 308,15; 313,15
	2	МЭЭЭГ - О-КСИЛОЛ		303,15; 308,15; 313,15
	3	ТМС - О-КСИЛОЛ		303,15; 308,15; 313,15
И ЖИД- КОСТЬ-ПАР	4	Н-МКЛ - О-КСИЛОЛ	ПОЛНЫЙ КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ДИАПАЗОН	303,15; 308,15; 313,15
	5	ДМФА - О-КСИЛОЛ		288,15; 298,15; 308,15
ЖИДКОСТЬ- ЖИДКОСТЬ	6	ТМС - О-КСИЛОЛ	ПОЛНЫЙ КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ДИАПАЗОН	303,15; 308,15; 313,15
	7	ДАС - О-КСИЛОЛ		298,15; 303,15; 308,15
	8	ДМЭЭГ - О-КСИЛОЛ		298,15; 303,15; 308,15
	9	У-Л - О-КСИЛОЛ		298,15; 303,15; 308,15
	10	ДМСО - О-КСИЛОЛ		298,15; 298,15; 308,15
	11	О-КСИЛОЛ - Н-ОКТАН		303,15; 308,15; 313,15
	12	МЭЭЭГ - Н-ОКТАН		303,15; 308,15; 313,15
	13	Н-МКЛ - Н-ОКТАН		303,15; 308,15; 313,15
	14	ДАС - Н-ОКТАН		303,15; 308,15; 313,15
	15	ДМЭЭГ - Н-ОКТАН		303,15; 308,15; 313,15
ЖИДКОСТЬ- ЖИДКОСТЬ	16	МЭЭЭГ - Н-ОКТАН	РАЗБАВЛ. ОБЛ. ПОЛНЫЙ КОН- ЦЕНТРАЦИОННЫЙ ДИАПАЗОН	298,15; 308,15
	17	ФЕНОЛ - ЭГ		318,15; 323,15
	18	Н-МКЛ - ММЭЭГ		303,15; 308,15; 313,15
	19	ТМС - ДАС		298,15; 303,15; 308,15
	20	ТМС - ТМС		303,15; 308,15; 313,15
	21	ТМС - ДМФА		303,15; 308,15; 313,15
	22	ТМС - Н-МКЛ		303,15; 308,15; 313,15
	23	ТМС - ММЭЭГ		303,15; 308,15; 313,15
	24	ЭГ (I); ДЭР (II); ТЭГ (III); ТЭРА (IV) - - ДМСО		298,15; 303,15; 308,15
	25	И, П, Ш, IV - Н-МКЛ		303,15; 308,15; 313,15
ЖИДКОСТЬ- ЖИДКОСТЬ	26	И, П, Ш, IV - ДМФА	РАЗБАВЛЕННАЯ ОБЛАСТЬ	281,15; 298,15; 303,15; 308,15
	27	МЭЭЭГ - О-КСИЛОЛ - Н-ОКТАН		308,15
	28	ДМЭЭГ - О-КСИЛОЛ - Н-ОКТАН		308,15
	29	Н-МКЛ - ММЭЭГ - О-КСИЛОЛ		308,15
	30	ТМС - ДАС - О-КСИЛОЛ		308,15
	31	ТМС - ДМФА - О-КСИЛОЛ		308,15
	32	ТМС - МЭЭЭГ - О-КСИЛОЛ		308,15
	33	ТМС - Н-МКЛ - О-КСИЛОЛ		308,15
	34	Н-МКЛ - О-КСИЛОЛ - Н-ОКТАН		308,15
	35	ДАС - О-КСИЛОЛ - Н-ОКТАН		308,15

ТАБЛИЦА 2

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАРОВИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ В ДИНАРНЫХ СИСТЕМАХ РАСТВОРИТЕЛИ - УГЛЕВОДОРОДЫ

НОМЕРА ДИНАР- НЫХ СИСТЕМ	УСЛОВИЯ ОПЫТОВ: Т, К° Р, гПа	ПАРАМЕТРЫ УРАВНЕНИЯ ВИЛЬСОНА И ОШИБКА АППРОКСИМАЦИИ			ПРЕДЕЛЬНЫЕ КОЭФФИ- ЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ		СОСТАВ И ТЕМПЕРА- ТУРА КРИТИЧЕСКИХ АЗЕОТРОПОВ	
		Λ_{12}	Λ_{21}	σ_F	γ_1^∞	γ_2^∞	КОЛЬЧАТА ДОЛЯ НОМ. I	Т, К
1	1013,25	0,5325	0,3425	0,90	3,624	4,660	0,7150	397,95
1	308,15 ^x	0,3039	0,4696	0,04	5,502	4,250	0,6834	308,15
2	308,15 ^x	0,0537	1,5000	0,17	11,284	1,717	0,2675	308,15
3	13,33	0,1062	0,3507	0,77	17,923	6,966	-	-
3	33,33	0,1227	0,2867	0,90	16,632	8,386	-	-
3	66,67	0,0722	0,2816	0,55	28,409	8,981	-	-
3	308,15 ^x	0,1469	0,3356	0,65	13,229	6,993	-	-
4	308,15 ^x	0,3734	1,0993	0,05	2,425	1,702	-	-
5	133,3	0,6542	0,6046	0,57	2,270	2,337	0,3000	357,6
5	533,3	0,6458	0,6400	0,44	2,219	2,227	0,3300	390,95
5	1013,25	0,5296	0,6462	0,52	2,690	2,477	0,3700	412,85
5	308,15 ^x	0,6450	0,7514	0,32	1,988	1,898	0,1990	308,15
6	133,3	0,4000	0,6775	0,87	3,451	2,689	-	-
6	533,30	0,5450	0,5750	0,76	2,807	2,741	-	-
6	1013,25	0,5950	0,6000	0,51	2,507	2,499	-	-
6	308,15 ^x	0,5000	0,3650	0,46	3,774	4,517	-	-
7	308,15 ^x	1,1250	4,9990	1,08	0,116	0,177	0,8900	308,15
8	308,15 ^x	1,3225	0,8350	0,23	0,892	0,668	-	-
11	308,15 ^x	1,2500	0,6600	0,06	1,124	1,180	-	-
12	308,15 ^x	0,1725	0,1925	0,34	12,998	11,884	0,2700	308,15
12	323,15 ^x	0,1825	0,2125	0,46	12,043	10,658	0,2910	323,15
12	348,15 ^x	0,2075	0,2450	0,65	10,264	9,016	0,3810	348,15
15	308,15 ^x	0,7202	1,0598	1,00	1,308	1,248	-	-
17	13,33	1,4562	1,8030	0,41	0,310	0,350	0,0590	363,85
17	33,33	3,4120	0,3200	0,42	0,578	0,281	-	-
17	66,66	2,9000	0,3363	0,47	0,670	0,440	-	-
17	318,15 ^x	1,1120	4,4360	0,02	0,229	0,202	0,2060	318,15
18	308,15 ^x	0,8645	0,5120	1,00	1,884	2,367	-	-
19	333,15 ^x	4,9992	3,0307	0,55	0,226	0,206	-	-
21	13,33	0,5607	0,9489	0,64	1,877	1,635	-	-
21	33,33	0,7333	0,7689	0,66	1,718	1,698	-	-
21	66,66	0,5356	0,9215	0,80	2,020	1,727	-	-
21	308,15 ^x	0,8348	0,7074	0,16	1,605	1,667	-	-
22	308,15 ^x	5,0000	3,4500	0,90	0,227	0,205	0,7779	308,15
23	13,33	1,0000	0,7881	0,02	1,269	1,236	-	-
23	33,33	1,1667	0,4304	0,03	1,267	1,511	-	-
23	66,66	1,1667	0,6104	0,03	1,387	1,265	-	-
23	308,15 ^x	1,0000	0,7952	0,02	1,227	1,258	-	-

* ДАННЫЕ ПОЛУЧЕНЫ В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

тропов (X) с температурами кипения компонентов позволяет с погрешностью в 2-4% предсказывать состав азеотропных смесей углеводородов с апротонными растворителями:

$$y = 73,266 + 41,339; \quad |r| = 0,902 \quad (3)$$

где $y = (T_y - T_p) / (T_y + T_p) \cdot T_p \cdot 10^{-3}$; T_y, T_p - температуры кипения (K) углеводорода и растворителя соответственно.

Для ряда систем (ТМС-ДМФА, ТМС-ММЭЭГ, ТМС - о-Ксилол), компоненты которых обладают существенно различной летучестью, была применена методология расчета равновесных характеристик, основанная на сочетании экспериментальных изобарических данных, методов экстра-(интер-)поляции и использовании уравнения Вильсона. Среднеквадратичные ошибки расчета (0,01-0,3) указывают на то, что расчетные составы паровых фаз отличаются от экспериментальных не более, чем на 1%, что может служить критерием корректности проведенных расчетов.

Значительный практический интерес представляет совершенствование методов исследований парожидкостного равновесия по ограниченному массиву экспериментальных данных. Возможность такого подхода проиллюстрирована на примере системы МЭЭЭГ-н-Октан. Для различных составов этой системы тензиметрическим методом были получены p - t -зависимости, на основе которых по уравнению Вильсона были рассчитаны составы паровых и жидких фаз, коэффициенты активности и составы азеотропных смесей. Расчетные данные сопоставлены с экспериментально полученными на приборе Бушмакина в интервале температур 308,15-348,15 К. Проверка на термодинамическую согласованность дала положительные результаты: сочетание тензиметрического и расчетных методов позволяет получить полные равновесные характеристики для бинарных систем с положительной и отрицательной неидеальностью при существенном сокращении объема эксперимента.

По данным для бинарных систем рассчитаны характеристики парожидкостного равновесия в шести тройных системах, содержащих как один, так и два полярных ассоциированных компонента (табл.3). Установлено, что в изученных системах отсутствуют тройные азеотропы, системы 29, 31-33 содержат один бинарный азеотроп, а в системе 27 образуется два бинарных азеотропа. Системы с азеотропами характеризуются наличием одного семейства дистилляционных линий, предельными точками которых являются азеотроп и вершина высококипящего компонента.

Параметры уравнения Вильсона (Λ_{ij}) для тройных систем при 308,15 К

№ системы по табл. I	Λ_{12}	Λ_{13}	Λ_{21}	Λ_{23}	Λ_{31}	Λ_{32}
27	0,0537	0,1725	1,5000	1,2500	0,1921	0,6600
28	1,3225	0,7202	0,8350	1,2500	0,0598	0,6600
29	0,2250	0,3734	4,7000	0,3089	1,0993	0,4696
31	0,7074	0,1469	0,8348	0,6450	0,3356	0,7514
32	1,0000	0,1469	0,7952	0,3089	0,3356	0,4696
33	5,0000	0,1469	3,4500	0,3734	0,3356	1,0993

Значительный интерес для практики представляют закономерности влияния состава бинарного растворителя на составы и границы существования азеотропных смесей. Установлено, что регулируя состав биекстрагента, один из компонентов которого образует азеотроп с ароматическими углеводородами, можно добиться получения предельно чистого ароматического компонента. Так, возрастание содержания в жидкости ТМС и N-МКИ в количестве более 50-60% приводит к смещению составов азеотропов и полному их исчезновению в системах 29,31,32, что позволяет рекомендовать ТМС и N-МКИ в качестве эффективных разделяющих агентов для процессов экстрактивной ректификации.

Определение термодинамических функций испарения по данным парожидкостного равновесия. Анализ литературы по энергетике испарения растворителей показывает, что такие данные ограничены и противоречивы: расхождения в величинах энтальпий испарения достигают 8-32 кДж/моль, а политермические зависимости практически отсутствуют. С технологической точки зрения данные по энтальпиям испарения должны обладать высоким качеством, вследствие чего необходима дальнейшая разработка термодинамических методов их проверки. В связи с этим ставилась задача определения отсутствующих и уточнения имеющихся в литературе данных по функциям испарения на основе обработанных по уравнению Антуана парожидкостных характеристик при различных температурах (табл.4). Одновременно решалась задача предсказания величины энтальпий испарения для бинарных растворителей или для термически нестабильных соединений на основе вискозиметрических характеристик растворов. Процесс вязкого течения и образования "полоски" по Эйрингу сопровождается разрывом химических связей и до определенной степени

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ИСПАРЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ*
ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ПО РАВНОВЕСИЮ К. ДЖОСТЬ-ПАР

РАСТВОРИТЕЛИ	КОНСТАНТЫ УРАВНЕНИЯ АУТМАНА			ТЕМПЕРАТУРА, °С	$\Delta H_{исп.}^E$, кДж/моль	$\Delta S_{исп.}^E$, Дж/моль·К	ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ ПО $\Delta H_{исп.}^E$
	А	В	С				
ЭГ	7,7605	1836,62	179,1	25,0	72,51	243,3	61,92
				65,0	66,17	195,8	67,4 ⁴⁰
ДЭГ	6,5472	1446,37	134,73	197,4	54,36	114,7	57,07; 52,46
				27,0	96,48	323,7	ОТСУТСТВИЕ
				40,0	91,20	290,7	91,02
ТЭГ	8,5243	2793,08	213,38	95,0	71,10	195,1	65,94 ¹⁰⁰
				245,0	51,39	99,2	57,3; 54,3 ⁹
				25,0	93,0	312,0	79,2 ^{±7,9}
ТЕТРА	10,866	4640,0	273,15	40,0	83,65	297,8	94,2
				120,0	74,35	179,2	81,58
				281,5	64,3	117,1	71,4; 62,6
ПГ	8,9363	2776,99	270,50	25,0	98,70	331,4	98,74
				307,6	88,70	152,7	89,21; 89,1 ²⁰
				25,0	63,70	209,9	62,5 ^{±2,1}
ММЭЭГ	8,0377	2157,0	273,15	50,0	54,04	167,3	ОТСУТСТВИЕ
				188,1	52,69	114,3	54,09
				25,0	45,46	152,5	45,17
МЗЭЭГ	8,4160	2135,0	253,0	124,4	41,60	103,9	41,30
				25,0	48,12	161,4	48,21
				134,8	43,7	107,2	ОТСУТСТВИЕ
ТТЭС	8,2470	2426,2	273,15	25,0	55,5	186,0	66,5 ^{±2,1}
				180,0	46,4	102,6	ОТСУТСТВИЕ
				166,0	45,29	102,0	44,79
ДАС	8,0910	2188,0	253,0	25,0	48,12	161,5	ОТСУТСТВИЕ
				166,0	45,29	102,0	44,79
				180,0	46,4	102,6	ОТСУТСТВИЕ
ОМДО	7,5099	1759,8	198,92	25,0	56,92	191,0	ОТСУТСТВИЕ
				190,6	47,13	101,7	ОТСУТСТВИЕ
				190,6	47,13	101,7	ОТСУТСТВИЕ
МЦЭЭГ	7,6687	2570,0	273,15	25,0	78,4	175,0	ОТСУТСТВИЕ
				261,6	54,4	101,7	54,4
				25,0	52,89	177,4	52,87; 88,95
ДМСО	7,7399	2246,0	273,15	189,0	43,10	100,0	57,2
				100,0	62,86	168,2	62,7
				287,8	55,20	97,5	46,86
ТМС	8,0426	2895,6	273,15	25,0	47,68	159,6	47,57
				152,0	42,60	100,0	43,0
				25,0	55,23	185,3	62,2
ДМФА	8,1000	2218,6	273,15	167,0	53,22	120,9	53,22
				241,7	49,79	96,7	49,79; 31,38
				25,0	53,02	177,8	ОТСУТСТВИЕ
Н-МП	8,2910	2572,7	273,15	202,4	49,40	103,9	52,67
				25,0	51,60	173,2	ОТСУТСТВИЕ
				60,0	50,79	152,5	ОТСУТСТВИЕ
Н-МКЛ	7,6343	2331,6	252,6	238,0	46,27	90,5	ОТСУТСТВИЕ
				25,0	61,89	207,6	ОТСУТСТВИЕ
				161,6	48,07	90,3	ОТСУТСТВИЕ

эквивалентен процессу испарения. На основе экспериментальных данных получено соотношение (4) между энтальпией испарения ($\Delta H_{исп.}$) и энтальпией активации вязкого течения:

$$\Delta H_{исп.} = (1,419 \pm 0,19) \Delta H_{\eta}^{\#} + (28,02 \pm 5,04); [r] = 0,92 \quad (4)$$

Приближенный расчет $\Delta H_{исп.}$ для широкого круга растворителей по уравнению (4) дает значения, отклоняющиеся от экспериментальных на 0,2-8% (до 5 кДж/моль), что сопоставимо с погрешностью термохимического эксперимента. Особый интерес представляет уравнение (4) для оценки трудно определяемой энтальпии испарения бинарных растворителей.

3. Термодинамическое описание процессов смешения в системах растворители - углеводороды

Термодинамика смешения в бинарных системах. Структуру диаграмм избыточных функций смешения определяет сочетание двух условий: знак S^E и соотношение между H^E и TS^E (табл.5).

Таблица 5

Классификация бинарных систем по соотношению термодинамических функций смешения

И. бинарных систем по табл. I	Отклонения от идеальности	Соотношения избыточных функций	Термодинамические условия, определяющие природу разрывов	Тип систем
1	$G^E > 0$	$H^E > G^E > TS^E$	$S^E > 0; H^E > TS^E$	II
2	$G^E > 0$	$H^E > G^E > TS^E$	$S^E > 0; H^E > TS^E$	II
3	$G^E > 0$	$H^E \approx G^E > TS^E$	$S^E \approx 0; H^E > TS^E$	I-II
4	$G^E > 0$	$G^E > H^E > TS^E$	$S^E < 0; H^E > TS^E$	I
5	$G^E > 0$	$H^E > G^E > TS^E$	$S^E > 0; H^E > TS^E$	II
6	$G^E > 0$	$H^E \approx G^E > TS^E$	$S^E \approx 0; H^E > TS^E$	I-II
7	$G^E < 0$	$TS^E > H^E > G^E$	$S^E > 0; TS^E > H^E$	IV
8	$G^E < 0$	$TS^E > H^E > G^E$	$S^E > 0; TS^E > H^E$	IV
II	$G^E \approx 0$	$H^E > TS^E > G^E$	$S^E > 0; H^E > TS^E$	III
12	$G^E > 0$	$H^E \approx G^E > TS^E$	$S^E \approx 0; H^E > TS^E$	I-II
15	$G^E > 0$	$H^E > TS^E > G^E$	$S^E > 0; H^E > TS^E$	V
17	$G^E < 0$	$TS^E > G^E - H^E$	$S^E \approx 0; TS^E > H^E$	VI
18	$G^E < 0$	$TS^E > H^E \approx G^E$	$S^E \approx 0; TS^E > H^E$	IV-VI
21	$G^E > 0$	$G^E > H^E > TS^E$	$S^E < 0; H^E > TS^E$	I
22	$G^E < 0$	$TS^E > H^E > G^E$	$S^E > 0; TS^E > H^E$	IV
23	$G^E > 0$	$H^E > TS^E > G^E$	$S^E > 0; H^E > TS^E$	II

Растворы углеводородов в растворителях характеризуются положительными отклонениями от идеальности ($G^E = 150-1300$ Дж/моль).

однако природа их различна. Можно выделить I и IV типы систем (N-МЦ - о-Ксилол, ДАС - о-Ксилол и ДМЭДЭГ - о-Ксилол), где знак G^E полностью определяется энтропийным фактором. Смеси арена с эфирами ЭГ и ДМЭА имеют "энтальпийную" природу: отклонения от идеальности определяются знаком H^E . Растворы о-Ксилола в ТМС и ТГМС являются переходными от I ко II типу, так как увеличение концентрации о-Ксилола вызывает глубокое разрушение структур ури этих растворителей, что сопровождается значительным изменением энтальпии, свободной энергии и переменной знака энтропийного члена. Причиной этих изменений является возрастание роли ЭДА-взаимодействия между молекулярными растворителями и углеводорода.

К переходному типу относится и система МЭЭЭГ - н-Октан, для которой характерна S-образная зависимость $T\Delta^E(x)$ и своеобразный ход кривой $G^E(x)$, имеющий близкий к прямолинейному участок в интервале концентраций н-Октана от 30 до 70% мол. Для других систем с н-Октаном скомпенсированный вклад энтальпийного и энтропийного членов в избыточную свободную энергию смешения указывает на приближение к идеальному состоянию (тип II). К этому же типу может быть отнесена система ТМС - МЭЭЭГ, несмотря на наличие электронсцепторных и протонно-донорных центров в молекулах и образование межмолекулярных Н-связей. Однако сильно эндотермические энтальпии смешения в совокупности с высокими положительными значениями $T\Delta S^E$ свидетельствуют о преобладающей роли процессов разрушения первичных структур растворителей.

Аномально высокий вклад энтропийного фактора в величину G^E характерен для системы ТМС - N-МЦ (тип IV). Энтропийную природу этой системы можно объяснить небольшой ролью ЭДА-взаимодействий из-за пространственных препятствий, возникающих при смешении гетероциклов, содержащих объемистые заместители.

Особый интерес представляет термодинамическая характеристика системы Фенол-ЭГ, относящейся к редко встречающемуся в литературе типу VI. Увеличение концентрации ЭГ вызывает значительное возрастание отрицательных значений H^E и G^E и приводит к перемене знака энтропийного члена, что свидетельствует об интенсивном образовании Н-связей между разнотипными молекулами. В литературе имеется очень мало данных для систем подобного типа. В качестве примера можно привести только смеси $H_2O_2-H_2O$ и $H_2O-DMCO$.

Анализ диаграммы $\Phi^E(x)$ позволяет предсказать возможность расслаивания в бинарных системах. Условия для появления верхней критической температуры раствора (ВКТР) могут выполняться для систем типа II и III ($H^E > 0$ и $S^E \geq 0$). Для систем типа I и I-II возможно появление нижней КТР. Об этом свидетельствует в форма зависимостей $G^E(x)$ в системах ТЭС - о-Ксилол, ТЭС - о-Ксилол, МЭЭГ - н-Октан. В системах типа IV и VI явление расслаивания практически невозможно, поскольку для них $G^E < 0$ и соответственно $\partial^2 G^E / \partial x_2^2 > 0$.

Термодинамика смешения в трехкомпонентных системах.

Массив экспериментальных данных по бинарным системам позволил перейти к более сложным моделям, учитывающим экстракционное равновесие - к тройным системам, содержащим индивидуальный растворитель или биэстрагент. Существующие интерполяционные уравнения не содержат параметров тройного взаимодействия. Этот недостаток отсутствует в использованном нами с успехом -результатом методе планирования эксперимента. Поверхности энthalпий смешения $H^E(x_1, x_2, x_3)$ адекватно описаны уравнениями третьего порядка (5) для шести тройных систем при 308,15 К. Отклонения рассчитанных значений H^E в контрольных точках от экспериментальных не превышали 1-2%. Коэффициенты уравнения (5) приведены в таблице 6.

$$H^E = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + d_{12} x_{12} (x_1 - x_2) + d_{13} x_{13} (x_1 - x_3) + d_{23} x_{23} (x_2 - x_3) + \beta_{123} x_{123} \quad (5)$$

Таблица 6

Параметры уравнения (5) для расчета H^E в тройных системах

№ систем по табл. I	β_{12}	β_{13}	β_{23}	d_{12}	d_{13}	d_{23}	β_{123}
27	3523	5681	1739	-1823	-709	128	5427
28	71	6759	1771	-18	-1168	149	234
29	-2429	648	5670	-914	-477	-1350	-1239
30	4149	3881	4493	40	-305	-1843	-1.36
34	648	7178	1779	-477	-1689	128	1.90
35	4482	855	1727	-1928	1674	128	722

Поверхности энthalпий смешения в системах, содержащих МЭЭГ (27), ДЭЭГ (28), N-МД (34) и ДС (35) в смеси с углеводородами, имеют сравнительно простое вид и значительное сходство: а) тепловые эффекты смешения положительны по всему полю диаграммы; б) отсутствуют линии нулевых значений; в) а-

случаи изолиний либо симметричны, либо незначительно смещены в сторону одного из компонентов. Значительно более сложный вид имеют поверхности H^E при использовании бинарных растворителей. Для системы (29) характерно изменение знака кривизны поверхности и наличие линии нулевых значений тепловых эффектов. При любом соотношении МЭЭГ : о-Ксилол добавка N-МЦ приводит к изменению знака кривизны поверхности, что связано с увеличением роли процессов \mathcal{F} -комплексобразования. Бинарный растворитель, обогащенный N-МЦ, проявляет максимальную способность к образованию \mathcal{F} -комплексов с о-Ксилолом, а для биэкстрагента на основе МЭЭГ низкая эндотермичность смешения, очевидно, связана с компенсацией процессов комплексобразования и разрушения первичных структур растворителей. Система (30) характеризуется большими положительными значениями эндозффектов и наличием экстремума при составе, разном: ТМС — 30%, ДМС — 30%, К.двола — 40% мол., что связано с преобладанием процессов дестабилизации структур полярных растворителей, достигающих максимума при их эквимолярном соотношении.

На основании данных по паровидностному равновесию бинарных систем при изотермических условиях были рассчитаны с погрешностью в 2-4% по уравнению Вильсона для трехкомпонентных систем избыточные и полные свободные энергии смешения:

$$G^E/RT = \sum_{i=1}^N x_i \ln \left[\sum_{j=1}^N \Lambda_{ij} x_j \right] \quad (6)$$

где Λ_{ij} — параметры уравнения Вильсона для соответствующих бинарных систем; x_1, x_2, x_3 — концентрации компонентов тройной системы, связанные соотношениями:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1; \quad x_2 \leq 1 - x_1 \quad (7)$$

На поверхностях G^E наблюдается максимумы, прилегающие к бинарным системам с ограниченной смешиваемостью или близким к расслаиванию (рис.2). Для системы (28) наличие трех экстремальных областей как с положительными, так и с отрицательными отклонениями от идеальности, свидетельствует о разнонаправленности молекулярных процессов, протекающих при образовании тройных растворов. Поверхность TS^E представлена плавными кривыми с максимумом, прилегающим к стороне бинарной системы растворитель — алкан. Именно в этой области наблюдается максимальное возрастание энтропии смешения при примерно равном соотношении ДМЭДГ : Октан.

Система N-МЦ — МЭЭГ — о-Ксилол (29) характеризуется по-

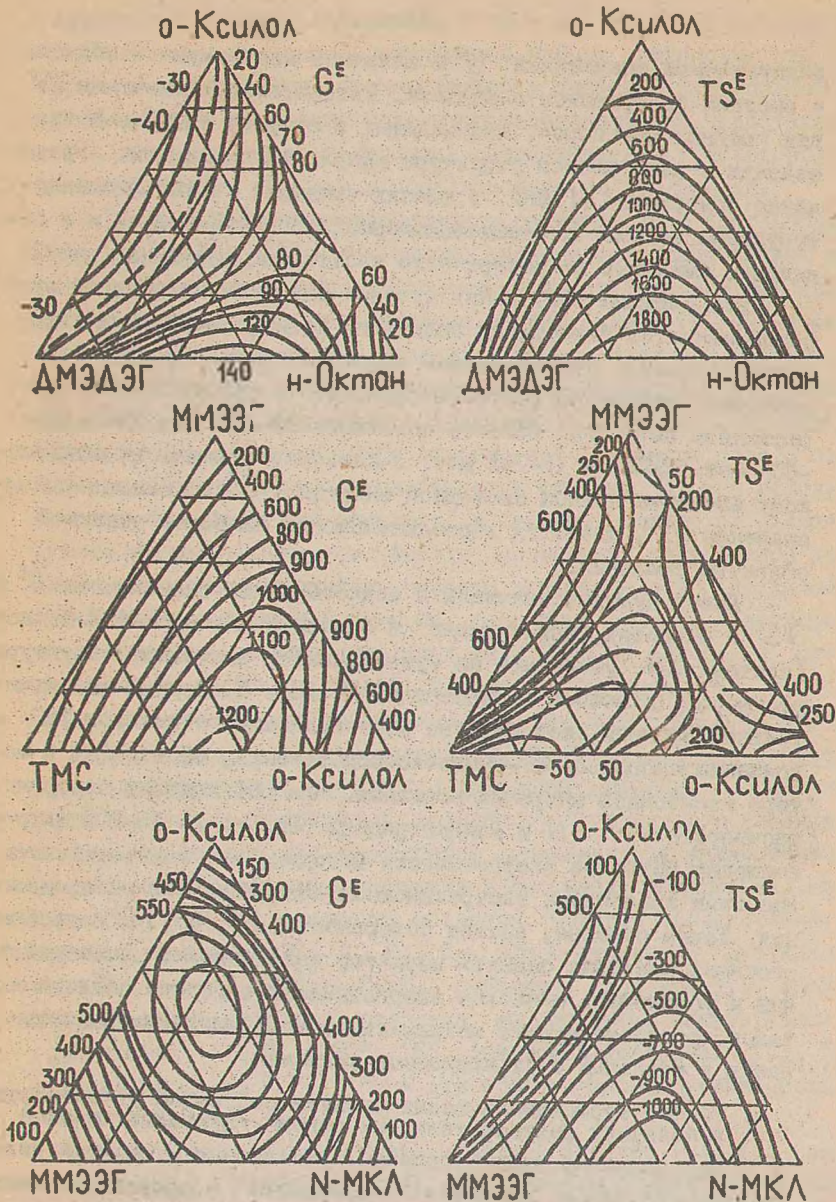


Рис.2. Изолинии поверхностей избыточной свободной энергии (G^E) и энтропии (TS^E) смешения в трехкомпонентных системах при 308,15 К.

положительными значениями G^E и наличием экстремума в области с высоким содержанием о-Ксилола. Положительные значения TS^E для тройных растворов, примыкающих к стороне ММЭЭГ-о-Ксилол, связаны с разрушением структуры эфира этиленгликоля. Увеличение содержания N-MCI в смесях приводит к упорядочению структуры за счет π -комплексобразования и H-связей и к появлению минимума на поверхности избыточной энтропии (рис.2).

Для системы (32) линия нулевых значений избыточной энтропии является следствием наложения разнонаправленных процессов (рис.2). Преобладающим является процесс разрушения первичной структуры растворителей, что сопровождается возрастанием энтропии. Область составов: 35-40% мол. ТМС, 35-40% мол. ММЭЭГ и 15-20% мол. о-Ксилола, отвечающая минимальному значению полной свободной энергии (G^M) и максимальному значению TS^M , является термодинамически наиболее выгодной областью смешения.

Линия нулевых значений и седлообразные зависимости G^E и TS^E в областях, примыкающих к бинарной смеси N-MCI-Ксилол (система 33), указывают на существенное изменение структуры растворов с ростом концентрации N-MCI. Последний в значительной степени способствует дестабилизации структуры ТМС и усилению процессов π -комплексобразования, приводящих к потере избыточной энтропии смешения. При соотношении полярных растворителей 1:1 и концентрациях Ксилола до 15-20% процесс смешения наиболее энергетически выгоден, что подтверждается высокими значениями экстракционных коэффициентов распределения. Таким образом, анализ поверхностей H^E , G^E , TS^E в тройных системах позволил оценить характер молекулярных взаимодействий и установить наиболее энергетически выгодные области составов, соответствующие максимальным коэффициентам распределения в реальных экстракционных системах.

4. Расчет термодинамических свойств растворов углеводородов в полярных растворителях на основе групповых моделей

При проектировании процессов разделения и очистки углеводородного сырья возникает потребность в ориентировочных оценках термодинамических параметров растворообразования и фазовых переходов при отсутствии данных о бинарных системах или при наличии отрывочной информации о них. В этом случае особую ценность приобретают методы прогнозирования термодинамических свойств растворов на основе групповых моделей. Они

позволяют получать информацию о системах с различным числом компонентов на основе ограниченного набора групповых структурных характеристик. Применительно к системам растворители-углеводороды групповые модели исследованы крайне недостаточно, а для растворов, содержащих ароматические углеводороды, квазихимическая групповая модель вообще не применялась.

Предсказание парожидкостных характеристик с использованием метода UNIFAC. На основе экспериментальных данных по равновесию базовых смесей рассчитаны характеристики парожидкостного равновесия для бинарных систем алканы (C_5-C_7)-*n*-алканола (кетоны) и алканы (арены) - эфиры Этилен- и Диэтиленгликоля. Изучена возможность предсказания равновесных характеристик при: 1) изменении в пределах гомологического ряда одного из компонентов - либо алкана, либо растворителя; 2) при изменении обоих компонентов бинарной системы; 3) при использовании бензола и его гомологов в качестве одного из компонентов исследуемой смеси. Анализ полученных результатов показал, что средняя ошибка расчета коэффициентов активности по модулю составляет 0,02-0,04, расчетные составы азеотропов отличаются от экспериментальных на 0,01-0,03 мол.д., а отклонения температур кипения азеотропов не превышают 0,5-4 градуса, что является приемлемым для технологических расчетов.

Применение групповой квазихимической модели для расчета парожидкостных характеристик и энтальпий смешения. В работе решалась задача расширения возможностей группового квазихимического метода для совместного описания пар жидкостного равновесия и энтальпий смешения в системах, содержащих как линейные, так и циклические молекулы. Объекты исследования: *n*-алканола состава C_3-C_4 , C_6 , C_8 , эфиры Этилен- и Диэтиленгликоля, алканы состава C_5-C_8 , *o*-Ксилол. Для молекул всех классов была проведена разбивка на следующие структурные группировки: " CH_3 ", " CH_2 ", " H ", спиртовой кислород - " $O_{сп.}$ ", эфирный кислород - " $O_{эф.}$ ", а для ароматического углеводорода - группа " $C \leq H$ ".

Три групповых параметра модели - энергия (\bar{w}_{st}), энтальпия (\bar{h}_{st}) и теплоемкость (\bar{c}_{pst}) взаимнообмена определены по экспериментальным данным для систем МЭЭЭГ - *n*-Октан, ДМЭДЭГ - *n*-Октан и *o*-Ксилол - *n*-Октан (табл.7).

Сравнение экспериментальных и расчетных данных показало, что средняя ошибка расчета коэффициентов активности со -

тавляет 1-6%, энтальпий смешения - 5-10%. В системе МЭОГ-н-Октан с удовлетворительной точностью рассчитан состав азеотропа и его изменение в интервале температур 308,15 - 348,15 К. Проведенные расчеты позволяют сделать вывод о перспективности использования квазикимической модели для технологических расчетов по разделению углеводородных смесей, содержащих не только линейные, но и циклические молекулы.

Таблица 7

Значения приведенных энергетических параметров взаимодействия

Типы групп	$\bar{\omega}_{st}$	\bar{h}_{st}	\bar{c}_{pst}
"CH ₂ " - "O _{эф.} "	0,1750	2,3679	6,0491
"CH ₂ " - "O _{сп.} "	0,4860	0,6956	2,1194
"CH ₂ " - "H"	0,4860	0,6956	2,1194
"O _{эф.} " - "O _{сп.} "	0	0	0
"O _{эф.} " - "H"	-4,2000	0,9121	-7,0949
"O _{сп.} " - "H"	-4,2000	-3,9634	-21,0790
"CH ₃ " - "-C<H"	0,0931	0,1193	0,1559

Часть II. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ СОЛЬВАТАЦИИ, РАСТВОРЕНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

I. Термодинамические функции сольватации и растворения

Несмотря на ведущую роль сольватационных эффектов в процессах разделения и синтеза, термодинамические параметры сольватации и растворения растворов углеводородов во многих индивидуальных растворителях изучены крайне недостаточно, а в бинарных экстрагентах - практически не исследовались.

На основе хроматографических измерений рассчитаны парциальная молярная свободная энергия (ΔG^M), энтальпия (ΔH^M) и энтропия (ΔS^M) сольватации для растворов углеводородов различных классов в 42 индивидуальных и 31 бинарном растворителе (всего около 700 растворов) в полном концентрационном интервале при температурах 313,15-343,15 К. Исследованы три серии растворителей, где в качестве базового компонента использованы гликоли (ЭГ, ДЭГ, ТЭГ, ТЕТРА), ТМС и ОМДО. Относительная ошибка в определении ΔG^M не превышала $\pm 1,0\%$, ΔH^M - $\pm (5,0-6,0\%)$.

Для всех изученных систем наблюдается общая закономерность: с ростом температуры, поляризуемости, молекулярной массы углеводородов и концентрации второго компонента в составе

бинарного растворителя возрастают отрицательные значения ΔG^M . Зависимости $\Delta G^M(x)$ имеют слабую кривизну, а $\Delta G^M(1/T)$ — линейны. В целом изменение свободной энергии сольватации определяется характером изменения энтальпийного и энтропийного факторов. Для растворов n-алканов и алкилбензолов в индивидуальных растворителях указана возможность расчета энтальпий сольватации и растворения (ΔH_p^0) на основе линейной зависимости этих величин от молекулярной рефракции углеводородов. Разветвление и размеры молекул алканов мало влияют на величины ΔH_p^0 , что позволяет оценивать угловой коэффициент зависимости $\Delta H_p^0 = f(MR)$ на основе молекулярной рефракции двух сравниваемых углеводородов: $A \cong MR_I / MR_{II}$.

Концентрационный характер изменения энтальпийной составляющей свободной энергии сольватации является чрезвычайно сложным и не поддающимся однозначной интерпретации. Энтальпия сольватации складывается из двух энергетических термов — энтальпии взаимодействия типа растворитель — углеводород и работы, затраченной на образование полости молекулярных размеров. Очевидно, сложный ход кривых $\Delta H^M(x)$ можно объяснить проявлением обоих эффектов: их частичной компенсацией или преобладанием одного из энергетических термов.

Для растворов насыщенных углеводородов в бинарных растворителях наблюдаются общие закономерности: с ростом температуры и поляризуемости углеводородов, а также концентрации II компонента, увеличение абсолютных значений ΔG^M определяется возрастающим вкладом энтропийного члена в парциальную молярную свободную энергию сольватации. Уменьшение отрицательных величин ΔS^M свидетельствует о том, что молекулы насыщенных углеводородов в меньшей степени затормаживаются и легче перемещаются в более рыхлой, подвижной структуре биэкстрагента, обогащенного вторым компонентом.

Характер сольватационных процессов при растворении аренов и алкенов значительно сложнее и обусловлен когезионными силами в фазе растворителя и соотношением специфических и неспецифических взаимодействий между молекулами растворителя и растворяемых соединений.

2. Избыточные термодинамические функции смешения

Концентрационные и температурные зависимости коэффициентов активности описаны интерполяционным уравнением (8):

$$\lg \gamma^\infty = [\alpha_0 + \alpha_1(1/T) + \alpha_2(1/T)^2] + [b_0 + b_1(1/T)]x_2 + [c_0 + c_1(1/T) + c_2(1/T)^2]x_2^2 \quad (8)$$

где $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, b_0, b_1, c_0, c_1, c_2$ — экспериментально найденные константы; T — температура, К; x_2 — мольная доля второго компонента в составе биекстрагента.

Анализ экспериментальных значений γ^∞ и избыточных функций смешения ($\Delta H^E, \Delta G^E, \Delta S^E$) позволил выявить ряд закономерностей растворобразования: а) положительная неидеальность при растворении алканов возрастает с ростом их молекулярной массы, уменьшается с увеличением концентрации второго компонента и слабо зависит от температуры; б) растворы Циклогексана и н-Гексена имеют меньшие значения γ^∞ по сравнению с алканами при близких значениях избыточных энтальпий смешения; в) растворы Бензола обладают минимальной положительной неидеальностью и только в чистом N-МКЛ имеют значения γ^∞ близкие к единице. Меньшие по размерам и более склонные к ассоциации молекулы растворителей (ЭГ, биекстрагенты ЭГ-ДМСО, ЭГ-ДМФА, обогащенные этиленгликолем) имеют неоптимальную упаковку, вследствие чего молекулы бензола сильнее затормаживаются и отрицательные значения избыточной энтропии возрастают. Для растворов Бензола в биекстрагентах на основе ТМС, ОМДО и высших гликолей значения γ^∞ невелики, тепловой эффект смешения в ряде случаев близок к нулю, а с ростом концентрации второго компонента уменьшаются отрицательные значения избыточной энтропии смешения. Как показано ниже, в этих системах растворение Бензола в большей степени обусловлено специфическим взаимодействием.

Значительный интерес для практики представляет возможность использования теории термодинамического подобия (ТДП) для расчета коэффициентов активности и избыточных функций смешения. Для случая предельного разбавления существует подобие (idem) частного от деления логарифмов отношения коэффициентов активности алифатических углеводородов (i, z, j): алканов и алкенов в растворителях:

$$\ln(\gamma_i^\infty/\gamma_j^\infty) / \ln(\gamma_z^\infty/\gamma_j^\infty) = \text{idem} = K_{i-z} \quad (9)$$

где K_{i-z} представляет собой константу общего термодинамического подобия. Расчет констант ТДП для растворов линейных и циклических углеводородов в 16 растворителях показал, что соотношение (9) выполняется с точностью достаточной для технологических целей и представлено семейством прямых, сходящих-

ся в начале координат (рис.3) в соответствии с условием (10):

$$\lim [\ln(\gamma_i^\infty/\gamma_j^\infty)] = \lim [\ln(\gamma_z^\infty/\gamma_j^\infty)] = 0 \quad (10)$$

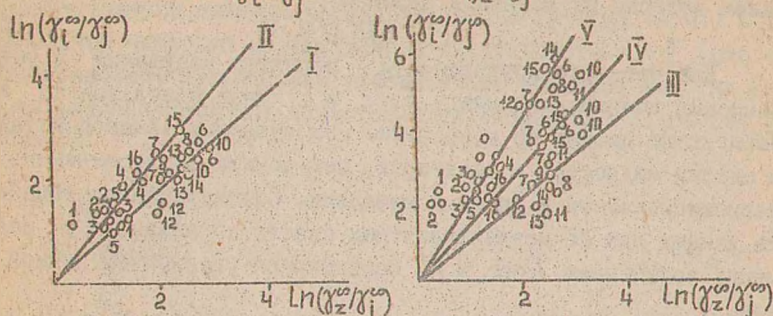


Рис.3. Корреляция значений $\ln(\gamma_i^\infty/\gamma_j^\infty)$ и $\ln(\gamma_z^\infty/\gamma_j^\infty)$.
 Z - Гептан; j - Бензол; L : I - Пентан; II - Гексан;
 III - Октан; IV - Гексен-1; V - Циклоhexан.

Использование уравнений теории термодинамического подобия позволило осуществить расчет коэффициентов активности (и избыточных функций смешения) для членов гомологических рядов по данным для одного члена ряда с точностью приемлемой для технологических расчетов.

3. Определение характера молекулярных взаимодействий в системах растворители - углеводороды на основе сольватационных характеристик

Оценка ассоциативного состояния растворителей по данным ГЛХ.

Жесткость структурной решетки растворителей, их ассоциативное состояние определяют конечный результат растворения и селективного разделения углеводородных смесей. В связи с этим в работе решалась задача оценки специфического взаимодействия между молекулами растворителя при использовании алкана (н-Гексана) в качестве молекулы-зонда, с помощью которого изучалась структура полярных жидкостей.

По характеристикам удерживания определяли коэффициенты активности н-Гексана (γ^∞) в некоторых полярных растворителях и в гипотетических фазах, для которых величины (γ^∞) были получены экстраполяцией на бесконечное разбавление. На их основе были рассчитаны константы диссоциации ($K_{дисс.}$) и энергия ассоциативного взаимодействия между молекулами растворителя ($E_{асс.}$). Основываясь на понятии "обобщенного момента", введенного В.К.Семенченко и М.И.Шахпароновым, можно предположить, что энергия связи (E') при взаимодействии одно- и разнотипных молекул будет пропорциональна сумме квад-

ратов дипольных моментов и обратно пропорциональна произведению величин их молярных объемов:

$$E' = (\mu_i^2 + \mu_j^2) / V_i \cdot V_j \quad (II)$$

Для проверки корректности принятых допущений и установления взаимосвязи между $E_{асс.}$ и E' были использованы литературные данные по энергетике молекулярных взаимодействий в чистых жидкостях и растворах, полученные спектральными, термохимическими и другими методами. Статистическая обработка данных для 25 неэлектролитных систем показала, что связь между величинами $E_{асс.}$ и E' описывается уравнением прямой линии.:

$$E_{асс.} = 0,46 E' + 14,1; \quad |r| = 0,93 \quad (I2)$$

Данная корреляция применима также к гомологическому ряду гликолей: рассчитанные по уравнению (I2) величины $E_{асс.}$ для гликолей пропорциональны их степени ассоциации (f^A), полученной криоскопическим методом (I3):

$$E_{асс.} = 0,35 f^A + 15,71; \quad |r| = 0,986 \quad (I3)$$

Найденные корреляционные зависимости могут быть рекомендованы для априорной оценки когезионных сил и жесткости структурной решетки бинарных растворителей в тех случаях, когда применение хроматографического или любого другого метода не представляется возможным.

Оценка энергетики π -комплексобразования в системах растворители - углеводороды. Энтальпия (энергия) π -комплексобразования была определена по разности энтальпии (энергии) сольватации углеводорода - донора π -электронов и его насыщенного аналога с равной молекулярной рефракцией в полярном и инертном растворителях, соответственно. Для большинства исследованных растворителей величины ΔH^{π} бензола лежат в интервале от 6 до 15 кДж/моль, что составляет ~ 20-50% от общей величины энтальпии сольватации. За пределами этого интервала оказывался ряд растворителей, которые относятся к низко- или умеренно полярным и обеспечивают низкую селективность разделения. Несмотря на существенные различия в строении, они обладают рядом сходных признаков: содержат эфирные группировки и массивные неполярные радикалы. Для систем растворитель - алкен значения ΔH^{π} не превышают 2-9 кДж/моль (14-23% от величины ΔH^M), а для таких растворителей как ДМФА, N-МЖЛ и П. вклад ΔH^{π} в суммарный процесс сольватации алкена составляет всего 6-10%.

Энтальпии $\Delta H_{\text{Г}}$ -комплексобразования удовлетворительно коррелируют с "параметром взаимобмена" по Гильдебранду ($\delta_p - \delta_d$), с акцепторными числами растворителей по Гутману (А.ч.) и со свободной энергией молекулярного взаимодействия $-F$ (рис.4), что позволяет приближенно рассчитывать величины $\Delta H_{\text{Г}}$ на основе макроскопических характеристик чистых жидкостей или растворов.

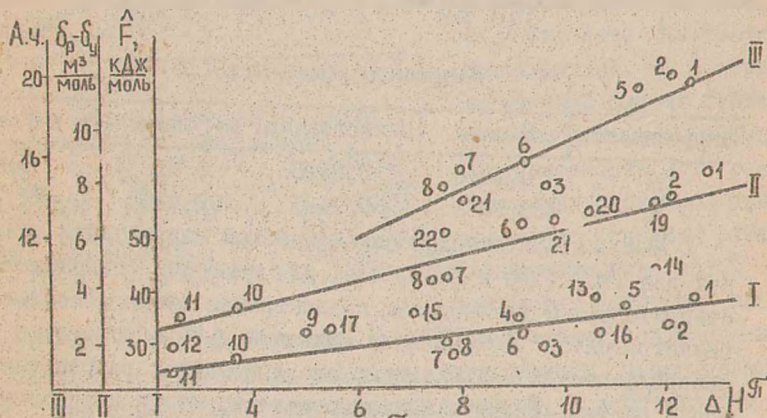


Рис.4. Зависимость величины $\Delta H_{\text{Г}}$ (кДж/моль) от макроскопических характеристик растворителей.

I - ТМС; 2 - ДМСО; 3 - ПК; 4 - N-ММЛ; 5 - АНН; 6 - ГМЭТА; 7 - ДМФА; 8 - N-МП; 9 - ТВФ; 10 - ЦОМС; 11 - ДМЭДЭГ; 12 - ДЭЭДЭГ; 13 - ЭГ; 14 - ДЭГ; 15 - Ш; 16 - ТГЭС; 17 - МЦЭЭГ; 18 - ДДН; 19 - ОДН; 20 - ДЦЭЭГ; 21 - Пиридин; 22 - Фурфурол.

Вклад энергии $\Delta H_{\text{Г}}$ -комплексобразования в суммарную величину свободной энергии сольватации для большинства апротонных растворителей с бензолом составляет 36-52% и только для ДМФА и эфиров гликолей - 18-24%. Для ТМС, ОМДО и ДМСО величина $\Delta G_{\text{Г}}$ максимальна, что и определяет их выбор в качестве базовых компонентов бинарных растворителей или добавок, способствующих повышению селективности разделения, так как последняя линейно связана с величиной $\Delta G_{\text{Г}}/\Delta G^{\text{M}}$:

$$\lg S_1 = 0,015 \Delta G_{\text{Г}}/\Delta G^{\text{M}} + 0,319; \quad |r| = 0,945 \quad (14)$$

$$\lg S_2 = 0,005 \Delta G_{\text{Г}}/\Delta G^{\text{M}} + 0,178; \quad |r| = 0,937 \quad (15)$$

где $S_1 = \frac{\chi^{\infty}_{\text{циклогексана}}}{\chi^{\infty}_{\text{бензола}}}$; $S_2 = \frac{\chi^{\infty}_{\text{н-Гексана}}}{\chi^{\infty}_{\text{н-Гексана-I}}}$.

Определенный вклад в энергетику растворобразования вносит неспецифическое взаимодействие. Оценку неспецифической сольватации осуществляли по инкременту свободной энергии

сольватации, приходящейся на метиленовое звено n -алкана (ΔG^{CH_2}). Произведение величины ΔG^{CH_2} на молекулярную реакцию (MR) можно рассматривать как меру неспецифической сольватации для углеводородов любого строения. Роль неспецифической сольватации иллюстрируется уравнением (16) и данными табл.8.

$$MR \cdot \Delta G^{CH_2} = A \cdot \Delta G^M + B \quad (16)$$

Таблица 8

Константы уравнения (16)

Коэффициенты	Бензол	Циклогексан	n -Гексен-1	n -Гексан
A	0,4210	0,8926	0,5181	0,5765
B	-58,9733	-60,0441	-69,5762	-71,2839

Минимальный вклад неспецифической сольватации характерен для ТМС, ОМДО и ДМСО, т.е. для наиболее селективных растворителей. С увеличением концентрации второго компонента в биекстрагентах возрастание величины ΔG^M обусловлено ростом неспецифической сольватации, что приводит к возрастанию емкости растворителей и снижению селективности разделения. Соотношение между величинами энергий специфического и неспецифического взаимодействия и определяет конечный эффект селективного разделения в каждом конкретном биекстрагенте.

4. Термодинамическая оценка селективности разделения углеводородных смесей

Поскольку селективность разделения отражает различие в способности растворителей к взаимодействию с растворенными веществами, то она может быть выражена разностью их избыточных энергий смешения $\delta(\Delta G_{ij}^E)$. Линейная зависимость между величиной $\delta(\Delta G_{ij}^E)$ и параметром Роршнейдера (ρ), характеризующим напряженность молекулярного силового поля растворителя, реализуется для широкого круга индивидуальных и бинарных экстрагентов: может быть предложена в качестве шкалы селективности (рис.5) при заданной температуре для конкретной разделяемой смеси. Для стандартных систем Бензол- n -Гексан (I) и Бензол-Циклогексан (II) при 313,2 К имеем соответственно:

$$\delta(\Delta G^E) = 0,089\rho - 0,203; \quad \rho = 96; \quad |r| = 0,999 \quad (17)$$

$$\delta(\Delta G^E) = 0,074\rho - 0,76; \quad \rho = 96; \quad |r| = 0,998 \quad (18)$$

Данная шкала позволяет количественно оценить селективность разделения, выразив ее в энергетических единицах. К высоко-селективным относятся растворители, для которых величина

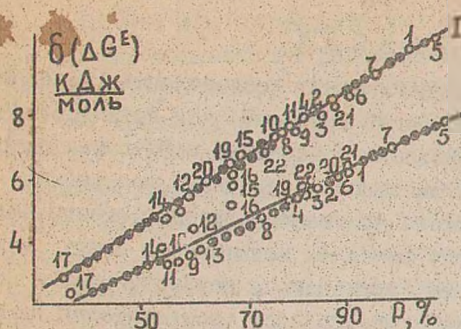


Рис. 5. Термодинамическая шкала селективности разделения.

I - ЭГ; 2 - ДЭГ; 3 - ТЭГ; 4 - ТЕТРА;
5 - ТМС; 6 - ОМДО; 7 - ДМСО; 8 - ДМСА;
9 - ММЭДЭГ; 10 - ДМЭДЭГ; 11 - ДЭЭДЭГ;
12 - N-МКЛ; 13 - ПГ; 14 - ТМС; 15 - ЦОМС;
16 - ЦЭЭГТМС; 17 - ТВЭ; 18 - ПК;
19 - N-МЛ; 20 - МЦЭЭГ; 21 - ДЦЭЭГ;
22 - N-ФМ.

$\delta(\Delta G^E)$ превышает 9 кДж/моль. При значениях $\delta(\Delta G^E)$ в интервале от 5 до 9 кДж/моль достигается оптимальное соотношение между растворяющими и селективными свойствами, что позволяет приближенно установить не только компонентный, но и количественный состав биекстрагентов. Установленные закономерности для разбавленных растворов пригодны для описания экстракционных равновесий в растворах конечных кон-

центраций: с ростом величины $\delta(\Delta G^E)$ возрастают коэффициенты селективности (β) и уменьшаются коэффициенты распределения (K) для модельных углеводородных связей в соответствии с уравнениями (19) и (20), коэффициенты которых приведены в таблице 9.

$$\lg \beta = A_0 + A_1 \delta(\Delta G_{ij}^E) \quad (19)$$

$$\lg K = B_0 + B_1 \delta(\Delta G_{ij}^E) \quad (20)$$

Таблица 9

Константы уравнения (19) и коэффициенты селективности (β)

Состав бинарных растворителей, мол. доли	Константы уравнения (19)		r	Значения коэффициентов селективности		
	A_0	A_1		рас-четные	экс-перимен-тальные	рас-хождение, %
ТМС(0,7)-ДМЭДЭГ	0,6675	0,0268	0,97	7,66	7,59	0,92
ТМС(0,85)-N-МКЛ	-1,0300	0,2629	0,98	10,74	10,44	2,87
ТМС(0,8)-N-МЛ	-1,2690	0,2918	0,99	18,00	18,16	0,88
ОМДО(0,9)-ДМЭДЭГ	0,6645	0,0273	0,99	7,92	7,97	0,63
ДМСО(0,5)-ЦЭЭГТМС	0,5374	0,1093	0,99	12,80	12,87	0,54
ДМСО(0,8)-N-МКЛ	0,2028	0,1015	0,98	9,17	9,41	2,55
МЦЭЭГ(0,7)-ТМС	0,7518	0,0398	0,99	10,80	10,50	2,78

1. На основе термодинамических исследований предложен универсальный термодинамический критерий для количественной оценки селективности разделения — разность избыточных парциальных свободных энергий смешения разделяемых соединений ($\delta \Delta G_{ij}^E$). Разработана шкала для количественной оценки селективности разделения, основанная на зависимости между величиной $\delta \Delta G_{ij}^E$ и параметром Рорштейндера, характеризующим напряженность молекулярного силового поля растворителей. Данная зависимость позволяет прогнозировать количественный и компонентный состав биекстрагентов: в интервале значений $\delta \Delta G_{ij}^E$ от 5,0 до 9,0 кДж/моль достигается оптимальное соотношение между селективностью разделения и растворяющей способностью биекстрагентов заданного состава.

2. В процессе сольватации углеводов растворителями селективность разделения определяется соотношением вкладов дисперсионного и специфического взаимодействия (преимущественно π -комплексобразования) в величину парциальной молярной свободной энергии сольватации (ΔG^1). При растворении Бензола и *n*-Гексена вклад энергии π -комплексобразования в суммарную величину ΔG^M составляет 36–52 и 15–20% соответственно. Энергия π -комплексобразования уменьшается с ростом температуры и концентрации второго компонента в составе биекстрагента и коррелирует с селективностью разделения не только в разбавленных растворах, но и в реальных экстракционных системах.

3. Определены энергия связи между молекулами индивидуальных и бинарных растворителей и их степень ассоциации установлена возможность регулирования экстракционных свойств растворителей за счет изменения их структурных и энергетических характеристик.

4. Разработана совокупность полуэмпирических методов расчета парожидкостных характеристик для смесей углеводов с растворителями, содержащих компоненты существенно различные по летучести, по ограниченному объему экспериментальных данных. Установлена корреляция составов азеотропов с температурами кипения углеводов и растворителей, позволяющая рассчитывать составы бинарных азеотропов с погрешностью в 2–4% масс.

5. Получены математические модели для расчета характеристик парожидкостного равновесия, коэффициентов активности, тепловых эффектов и свободных энергий смешения в трехкомпонентных системах растворители - углеводороды. Концентрационные зависимости этих величин в треугольных координатах Гиббса позволяют определить характер отклонения растворов от идеальности, выявить энергетически выгодные области смешения и возможность расслаивания реальных смесей, границы существования азеотропов и влияние третьего компонента на азеотропию.

6. Показана возможность прогнозирования характеристик парожидкостного равновесия с использованием метода UNIFAC при изменении в пределах гомологических рядов углеводородов и растворителей. Средняя абсолютная ошибка расчетов коэффициентов активности не превышает 0,02-0,04, расчетные составы азеотропов отличаются от экспериментальных на 0,01-0,03 мол. д., а температуры кипения - на 0,5-4 градуса, что является приемлемым для технологических расчетов.

Рассчитаны энергетические параметры взаимодействия, позволяющие впервые использовать квазихимический групповой метод для предсказания парожидкостного равновесия и энтальпий смешения в системах, содержащих ароматические углеводороды.

7. Определены константы термодинамического подобия (ТДП) и получена корреляция, позволяющая рассчитывать предельные коэффициенты активности и избыточные функции смешения в системах углеводороды - растворители в пределах гомологических рядов углеводородов по данным для одного члена ряда.

8. Определены отсутствующие и уточнены имеющиеся в литературе данные по энтальпиям испарения растворителей при различных температурах. Для широкого круга биэкстрагентов показана возможность приближенного расчета энтальпий испарения по данным об энтальпиях активации вязкого течения растворов.

9. На основе выполненных исследований и расчетов проведен целенаправленный поиск экстракционных систем с заданными свойствами и рекомендованы к внедрению новые бинарные растворители (ТМС- N-MCII, OMDO-ТМС, OMDO-DMЭЭДЭГ и др.) для разделки катализаторов риформинга, пироконденсатов, дистиллятных и остаточных масляных фракций. Проведены промышленные испытания бинарного растворителя Фенол-Этиленгликоль для интенсификации процесса омылостойкой очистки масел на ПО "Торькнефтеоргсинтез", "Пермьнефтеоргсинтез", "Новополоцкийнефтеоргсин-

тез". Результаты испытаний показали, что выход целевого продукта возрастает на 3-6% масс.; реальный экономический эффект на ПО "Горькнефтеоргсинтез" составил 138,4 тыс.рублей в год. Ожидаемый экономический эффект на типовой установке 37/10 превышает 206 тыс.рублей в год.

10. С целью полной замены токсичного и низкопроизводительного Фенола предложен новый биэкстрагент Тетрагидрофуруриловый спирт - Пропиленгликоль, удовлетворяющий экологическим требованиям. Проведенные на ПО "Горькнефтеоргсинтез" пилотные испытания показали, что замена Фенола на новый растворитель при очистке фракции 380-500°C позволяет увеличить выход рафината на 5-6% масс. Ожидаемый экономический эффект на типовой установке 37/1 составляет 112 тыс.рублей в год.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Грушова Е.И., Тененбаум А.Э., Щербина Е.И. Исследование ассоциативного состояния полярных растворителей методом ГЖХ// Журн.физ.химии. - 1979. - Т.53, №6. - С.1546-1549.

2. Капоровский Л.М., Тененбаум А.Э., Щербина Е.И. Определение и расчет теплот смешения в бинарных и тройных системах сульфолан-N-метилкапролактан-о-ксилол// Журн.физ.химии. - 1979. - Т.53, № 4. - С.1023-1024.

3. Тененбаум А.Э., Капоровский Л.М., Щербина Е.И. Определение и расчет теплот смешения в бинарных и тройных системах сульфолан-монометиловый эфир этиленгликоля - о-ксилол// Журн.физ.химии. - 1979. - Т.53, № 4. - С.1044-1045.

4. Щербина Е.И., Тененбаум А.Э. Равновесие жидкость-пар в системе триэтиленгликоль-N-метилпирролидон// Журн.прикл.химии. - 1979. - Т.52, № 3. - С.689-691.

5. Тененбаум А.Э., Щербина Е.И., Долинская Р.М. Газохроматографическое исследование структуры и экстракционных свойств бинарных растворителей гликоли - диметилсульфоксид// Журн.физ.химии. - 1979. - Т.53, № 10. - С.2688-2689.

6. Тененбаум А.Э., Гурарий Л.Л. Термодинамические свойства тройной системы сульфолан-диметилформамид - о-ксилол// Журн.физ.химии. - 1980. - Т.54, № 2. - С.478-479.

7. Тененбаум А.Э., Грушова Е.И., Щербина Е.И. Термодинамика растворения углеводородов в бинарных растворителях на основе сульфолана и цианэтиловых эфиров// Нефтехимия. - 1980. - Т.20, № 2. - С.297-300.

8. Тененбаум А.Э., Долинская Р.М. Газохроматографическое исследование экстракционных свойств бинарных растворителей гликоли - диметилформамид// Нефтехимия. - 1980. - Т.20, № 4. - С.632-636.

9. Тененбаум А.Э., Капоровский Л.М., Щербина Е.И. Термодинамическое исследование процесса смешения в бинарных и тройных системах N-метилкапролактан - о-ксилол - н-октан// Журн.физ.химии. - 1980. - Т.54, № 5. - С.1273-1275.

10. Гурарий Л.Л., Щербина А.Э. Сопоставление физико-химических и термодинамических характеристик при исследовании структуры неводных растворителей// Проблемы сольватации и комплексобразования. - Иваново, 1980. - С.167-171.

11. Тененбаум А.Э., Щербина Е.И., Долинская Р.М. Изучение экстракционных свойств бинарных растворителей на основе сульфолана газохроматографическим методом. Сообщение III// Журн.прикл.химии. - 1981. - Т.54, № 5. - С.1169-1170.

12. Щербина А.Э., Долинская Р.М., Щербина Е.И. Определение коэффициентов активности углеводородов в бинарных растворителях гликоли - диметилсульфоксид методом ГЖХ. - Минск, 1981. - 9 С. Деп. в ОНИТЭХИМе 23.07.81, № 635XII-Д81.

13. Щербина А.Э., Капоровский Л.М. Равновесие жидкость-пар и термодинамические функции смешения в бинарной системе тетраметилсульфон - монометиловый эфир этиленгликоля// Журн.физ.химии. - 1981. - Т.55, № 6. - С.1573-1574.

14. Тененбаум А.Э., Гурарий Л.Л., Капоровский Л.М. Термодинамические свойства бинарной системы сульфолан - о-ксилол// Журн.прикл.химии. - 1981. - Т.54, № 2. - С.437-439.

15. Shcherbina E.I., Shcherbina A.E., Dolinskaya R.M. Gas chromatographic study of competing equilibrium of complex formations in hydrocarbon - binary polar solvent system // Pure and Applied Chemistry. - 1982. - Vol.54, №8. - P.1505.

16. Щербина А.Э., Гурарий Л.Л., Щербина Е.И., Капоровский Л.М. Свойства I, I-диоксотиофана и биэкстрагентов на его основе// Нефтехимия. - 1982. - Т.22, № 1. - С.144-149.

17. Капоровский Л.М., Гурарий Л.Л., Щербина А.Э., Щербина Е.И. Применение математических методов для расчета термодинамических функций бинарных и тройных растворов неэлектролитов// Математические методы химической термодинамики. - Новосибирск: Наука, 1982. - С.55-63.

18. Щербина А.Э., Капоровский Л.М., Щербина Е.И. Термо-

динамические свойства тройной системы тетраметилсульфон - монометиловый эфир этиленгликоля - о-ксилол// Журн. физ. химии. - 1932. - Т. 56, № 10. - С. 2558-2559.

19. Щербина Е.И., Щербина А.Э. О возможности применения моноэфиров этиленгликоля для селективной очистки масел// Нефтяная и газовая промышленность - 1932, № 3. - С. 40-42.

20. Щербина А.Э., Грушова Е.И., Щербина Е.И. Использование параметра Горшнейдера для оценки селективных и растворяющих свойств биэкстрагентов состава гликоли - N-метилпирролидон// Нефтехимия. - 1982. - Т. 22, № 1. - С. 141-143.

21. Щербина А.Э., Долинская Р.М., Щербина Е.И. Газохроматографическое определение коэффициентов активности углеводородов в бинарных растворителях триэтиленгликоль (тетраэтиленгликоль) - диметилсульфоксид. - Минск, 1981. - 8 С. Деп. в ОНИИТЭХИМЪ 29.03.82, № 1204 ХП - Д82.

22. Щербина Е.И., Пименов Н.И., Щербина А.Э. и др. Селективная очистка масляных дистиллатов смешанным растворителем фенол - этиленгликоль// Нефтепереработка и нефтехимия. - 1982, № 2. - С. 15-16.

23. Щербина Е.И., Щербина А.Э. Очистка масляного сырья из смеси сернистых нефтей тетрагидрофуффуриловым спиртом// Нефтепереработка и нефтехимия. - 1982, № 5. - С. 14-15.

24. Щербина А.Э., Щербина Е.И., Башун Т.В. Физико-химическое исследование бинарных систем гликоли - N-метилпирролидон// Журн. физ. химии. - 1983. - Т. 57, № 4. - С. 946-949.

25. Виноградова Л.М., Щербина А.Э. Растворимость в системах n-алканы - полярные растворители// Журн. физ. химии. - 1983. - Т. 57, № 5. - С. 1268-1269.

26. Капоровский Л.М., Щербина А.Э., Гурарий Л.Л. Избыточные термодинамические функции смешения системы тетрагидрофуффуриловый спирт - о-ксилол// Журн. физ. химии. - 1983. - Т. 57, № 5. - С. 1294-1295.

27. Щербина А.Э., Капоровский Л.М., Башун Т.В. Применение симплекс-решетчатого планирования для количественного определения состава тройной смеси фенол - этиленгликоль - вода// Журн. прикл. химии. - 1983. - Т. 56, № 11. - С. 2642-2644.

28. Щербина Е.И., Щербина А.Э., Гурарий Л.Л. Сопоставление структурных, термодинамических и экстракционных свойств полярных растворителей на основе методов корреляционного анализа// Тез. докл. У Международной конференции по смесям

неэлектролитов и межмолекулярным взаимодействиям. - Хале, ГДР, 1983. - С. 128-130.

29. Белоусов В.П., Щербина А.Э., Капоровский Л.М. Об интерпретации на молекулярном уровне термодинамических свойств растворов углеводов - растворители на основе квазихимической теории// Тез. докл. Менделеевской дискуссии "Результаты экспериментов и их обсуждение на молекулярном уровне". - Харьков, 1983. - С. 222.

30. Щербина А.Э., Грушова Е.И., Щербина Е.И. Оценка термодинамических параметров сольватации и π -комплексобразования с применением данных по энтальпиям растворения. - Там же, с. 52.

31. Щербина А.Э. Физико-химическое исследование процессов π -комплексобразования в апротонных растворителях// Тез. докл. VI Всесоюзного совещания по физико-химическому анализу. - М.: Наука, 1983. - С. 184-185.

32. Щербина А.Э., Грушова Е.И. Газохроматографическое исследование энергетики π -комплексобразования в системах углеводов - полярные растворители// Нефтехимия. - 1984. - Т. 24, № 1. - С. 145-149.

33. Щербина А.Э., Грушова Е.И. Сольватирующая комплексобразующая способность растворителей по отношению к углеводородным мономерам различной степени ненасыщенности// Тез. докл. VI Всес. совещания по проблеме "Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли". - Черногоровка, 1984. - С. 226.

34. Щербина А.Э., Капоровский Л.М., Щербина Е.И., Азизбекия О.П. Изучение термодинамики растворения, сольватации и взаимодействия в системах растворители - углеводороды на основе калориметрических данных// Тез. докл. X Всесоюзной конференции "Проблемы калориметрии и химической термодинамики". - Черногоровка, 1984. - С. 307.

35. Shcherbina A.E., Kaprowski L.M., Shcherbina E.I. Calorimetric study of thermodynamic function of mixing, dissolution and solvation in binary hydrocarbons - solvents systems // The 39-th Annual Calorimetric Conferens and the IUPAC Conference of Chemical Thermodynamic. - Hamilton, Canada, 1984.

36. Щербина А.Э., Капоровский Л.М. Термодинамические свойства тройной системы монометиловый эфир этиленгликоля - о-ксилол - n-октан// Журн. общей химии. - 1984. - Т. 54, № 9.

-- С. 1951-1957.

37. Щербина А.Э., Капоровский Л.М., Щербина Е.И. Исследование не процесса испарения тетраметилсульфона и N-метилкапролактама тензиметрическим методом// Журн.гр.х.химии. - 1984. - Т.57, № 8. - С.1910-1912.

38. Щербина А.Э., Щербина Е.И., Вадун Т.В. Физико-химическое исследование бинарных растворителей гликоли - диметилсульфоксид// Журн.общей химии. -1984. - Т.54, №4. - С.728-733.

39. Щербина А.Э., Вадун Т.В., Щербина Е.И. Физико-химическое исследование бинарных растворителей гликоли - диметилформамид// Журн.общей химии. - 1985. - Т.55, №9. - С.1955-1959.

40. Щербина А.Э., Щербина Е.И., Долинская Р.М. и др. 4-оксиметил-1,3-диоксолан-растворитель для извлечения ароматических углеводородов из нефтяных фракций// Нефтехимия. - 1985. - Т.25, № 2. - С.249-254.

41. Капоровский Л.М., Меерсон Л.А., Щербина А.Э., Пиотровская Е.М. Применение квазикимического группового подхода для априорной оценки термодинамики смешения и фазовых равновесий в системах растворители - углеводороды// Тез.докл. У Всесоюзной школы "Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий. - Новосибирск, 1985, ч.Ш. - С.124-127.

42. Азизбекии О.П., Щербина А.Э., Капоровский Л.М., Щербина Е.И. Определение и расчет энтальпий смешения в бинарных и тройных системах состава диэтиловый спирт - о-ксилол - н-октан// Журн.физ.химии. - 1986. - Т.60, №3. - С.762-764.

43. А.с. 757509 СССР. МКИ³ С07С7/10. Способ выделения ароматических углеводородов из их смесей с неароматическими/ Щербина Е.И., Грушова Е.И., Тененбаум А.Э.// Б.И. - 1980. - №31.

44. А.с. 789467 СССР. МКИ³ С07С7/10. Способ выделения ароматических углеводородов из их смесей с неароматическими/ Грушова Е.И., Щербина Е.И., Тененбаум А.Э.// Б.И. - 1980. - №47.

45. А.с. 802252 СССР. МКИ³ С07С7/10. Способ выделения ароматических углеводородов из их смесей с неароматическими/ Щербина Е.И., Тененбаум А.Э., Кондратьев В.Ф., Грушова Е.И. // Б.И. - 1981. - № 5.

46. А.с. 827531 СССР. МКИ³ С10С21/16. Способ очистки масляных фракций нефти/ Щербина Е.И., Егшин Т.В., Тененбаум А.Э., Власенко В.Е., Сыресин А.Ч., Пименов Н.И., Кондратьев В.Ф.// Б.И. - 1981. - № 17.

47. А.с. 859344 СССР. МКИ³ С07С7/10. Способ выделения ароматических углеводородов из их смесей с неароматическими/ Щербина Е.И., Грушова Е.И., Тененбаум А.Э.// Б.И. - 1981. - №32.
48. А.с. 876631 СССР. МКИ³ С07С7/10. Способ выделения ароматических углеводородов из их смесей с неароматическими/ Щербина Е.И., Долинская Г.М., Щербина А.Э.// Б.И. - 1981. - №40.
49. А.с. 882983 СССР. МКИ³ С07С7/10. Способ выделения ароматических углеводородов из их смесей с неароматическими/ Щербина Е.И., Долинская Р.М., Щербина А.Э.// Б.И. - 1981. - №43.
50. А.с. 883150 СССР. МКИ³ С10G21/16. Способ очистки минеральных масел/ Щербина Е.И., Башун Т.В., Щербина А.Э.// Б.И. - 1981. - № 43.
51. А.с. 895975 СССР. МКИ³ С07С7/10. Способ выделения ароматических углеводородов из их смесей с неароматическими/ Щербина А.Э., Долинская Р.М., Щербина Е.И.// Б.И. - 1982. - №1.
52. А.с. 891605 СССР. МКИ³ С07С7/10. Способ выделения ароматических углеводородов из их смесей с неароматическими/ Щербина А.Э., Грушова Е.И.// Б.И. - 1981. - № 47.
53. А.с. 960150 СССР. МКИ³ С07С7/10. Способ выделения ароматических углеводородов из их смесей с неароматическими/ Грушова Е.И., Щербина А.Э., Капоровский Л.М.// Б.И. - 1982. - №35.
54. А.с. 979308 СССР. МКИ³ С07С7/10. Растворитель для экстракции ароматических углеводородов/ Щербина А.Э., Щербина Е.И., Грушова Е.И.// Б.И. - 1982. - № 45.
55. А.с. 1002347 СССР. МКИ³ С10G21/16. Способ очистки минеральных масел/ Щербина Е.И., Башун Т.В., Щербина А.Э., Капоровский Л.М.// Б.И. - 1983. - № 9.
56. А.с. 1004329 СССР. МКИ³ С07С7/10. Экстрагент ароматических углеводородов/ Щербина А.Э., Долинская Р.М., Щербина Е.И., Багаев С.И., Веснин Ю.К.// Б.И. - 1983. - № 10.
57. А.с. 1049462 СССР. МКИ³ С07С7/10. Способ выделения моноциклических ароматических углеводородов из их смесей с неароматическими/ Грушова Е.И., Щербина А.Э., Щербина Е.И., Карт И.Ф., Капоровский Л.М.// Б.И. - 1983. - № 39.
58. А.с. 1074851 СССР. МКИ³ С07С7/10. Растворитель для экстракции ароматических углеводородов/ Грушова Е.И., Щербина А.Э., Щербина Е.И.// Б.И. - 1984. - № 7.
59. А.с. 1169043 СССР. МКИ³ С10G21/16. Способ очистки минеральных масел/ Грушова Е.И., Башун Т.В., Щербина А.Э., Орлов В.С., Щербина Е.И., Коробцова Л.Л.// Б.И. - 1985. - № 21.