

Е.И. Щербинина, А.Э. Тененбаум, В.К. Матвеев, Т.А. Ефимова

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ РАСТВОРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

К полярным растворителям, применяемым для извлечения ароматических углеводородов в нефтепереработке и нефтехимии, предъявляется комплекс жестких требований в отношении химической и термической стабильности, экстракционных, эксплуатационных и других свойств. Практически ни один из известных экстрагентов не сочетает в себе всех требуемых положительных качеств. Это заставляет исследователей продолжать поиски новых, более эффективных растворителей.

В большинстве случаев подбор новых растворителей осуществляется чисто эмпирически, так как современная молекулярная теория растворов пока еще не в состоянии дать строгую количественную характеристику явлениям, протекающим в растворах полярных, сильно ассоциированных веществ.

В последние годы наметилась тенденция использования газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) для изучения характера межмолекулярных явлений в растворах. ГЖХ можно рассматривать как предельный случай экстракции, когда экстракт представляет собой индивидуальные углеводороды, бесконечно разбавленные чистым растворителем, а рафинат-газовую смесь углеводородов [1].

Метод ГЖХ дает возможность экспрессного определения ряда физико-химических характеристик разбавленных раствором, в том числе: коэффициента распределения, коэффициента активности сорбата в растворе, термодинамических функций испарения из раствора и избыточных термодинамических функций смещения [2 стр. 11] исходя из предложенного Литтлвудом с сотр. [3] удельного удерживаемого объема. Целью настоящей работы является определение указанных физико-химических величин.

В качестве неподвижных жидких фаз были использованы следующие полярные селективные растворители: диэтиленгликоль (ДЭГ), диметилсульфоксид (ДМСО), сульфолан и N-метилпирролидон (N-МП)

В качестве элюируемых компонентов использовались: гексан, гептан, нонан, гексен-1, гептен-1, циклогексан, циклогексен, бензол, толуол, этилбензол, м-ксилол, п-ксилол и о-ксилол. Известно, что эти углеводороды являются основой катализаторов риформинга и пироконденсаторов — сырья экстракции в нефтепереработке.

Все растворители тщательно очищались методом многократной перегонки под вакуумом. Индивидуальные углеводороды марки "ХЧ" подвергались многократной атмосферной перегонке и тщательной осушке. Чистота реагентов контролировалась по плотности, показателю преломления и температуре кипения.

Исследования проводились на хроматографе ЛХМ-8М по известной методике [4] на твердом носителе „CHROMATON -N-AWc” размерами частиц 0,250-0,315 мм. Расход газа-носителя (водорода) измерялся пленочным расходомером. Дозировка пробы осуществлялась с помощью микрошприца. При этом ряд опытов показал, что изменение скорости газа-носителя в пределах 15-130 мл/мин и размера пробы в пределах 0,2-5,0 мкл не приводит к изменению величины удерживаемого объема, что говорит об устойчивой работе аппарата и об отсутствии перегрузки колонки по парам. Температурный интервал исследований был выбран в пределах 40-80°C. Регулирование температуры процесса осуществлялось с точностью  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ .

Определение ошибки измерения величин абсолютных удельных удерживаемых объемов, проведенное по методике [5], показало, что она находится в пределах  $\pm 0,14-0,53\%$ , причем ни одно из опре-

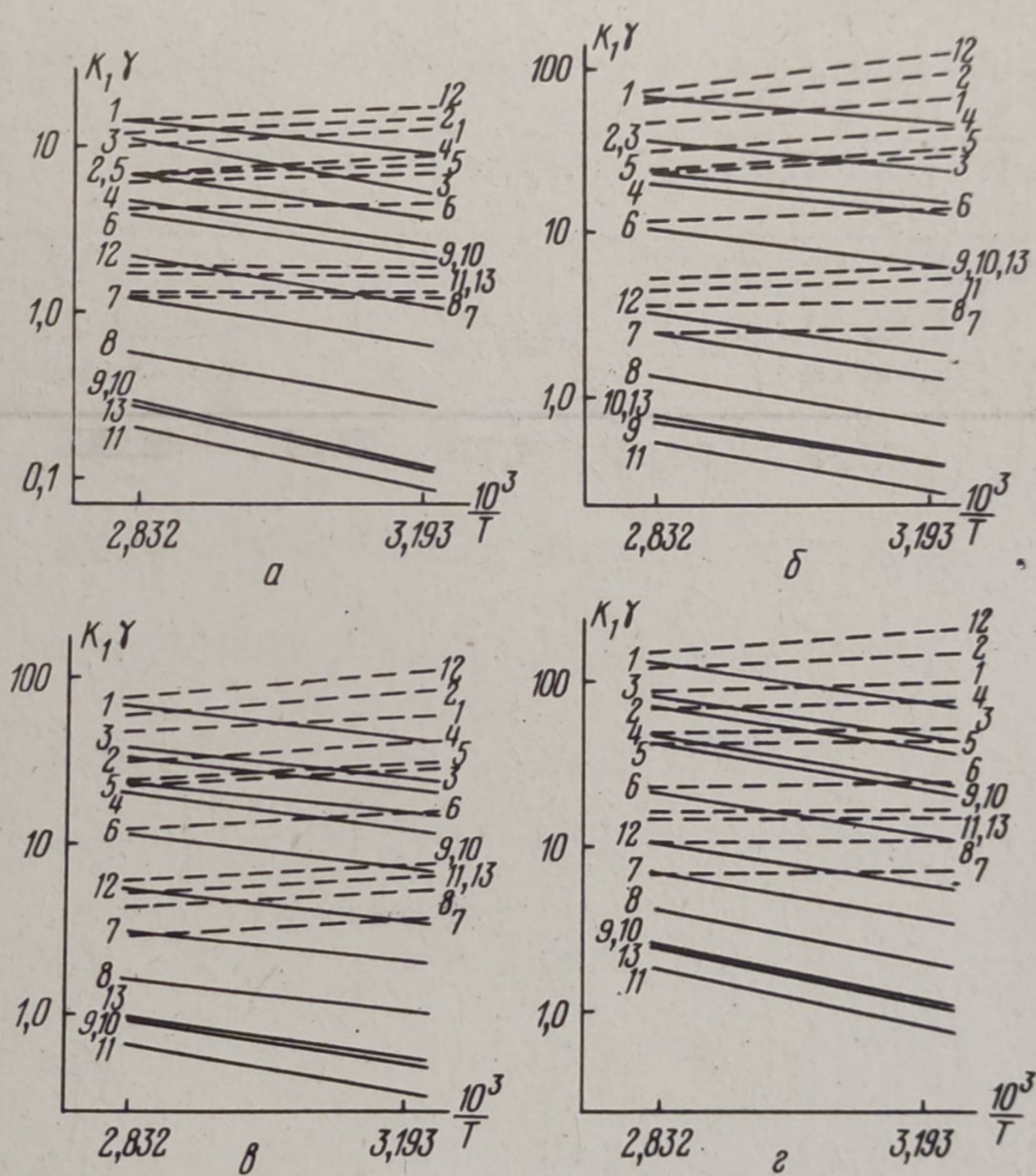


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения и коэффициентов активности от обратной температуры: Растворители: а — N —МП; б — ДМСО; в — сульфолан; г — ДЭ  
Углеводороды: 1 — гексан; 2 — гептан; 3 — гексен-1; 4 — гептен-1; 5 — циклогексан; 6 — циклогексен; 7 — бензол; 8 — толуол; 9 — метансилол; 10 — парасилол; 11 — артоксилол; 12 — нонан; 13 — этилбензол ( $K_1$  — коэффициенты распределения;  $\gamma$  — коэффициенты активности)

делений не попало в разряд промахов. Такая ошибка в пересчете на энтальпию испарения дает отклонение  $\pm (16-62)$  ккал/моль [2 стр. 141].

Полученные величины коэффициентов распределения  $K_1$  и коэффициентов активности  $\gamma$  представлены на рис. 1.

На основании логарифмической зависимости коэффициентов распределения и коэффициентов активности от обратной температуры рассчитаны термодинамические функции испарения углеводородов из разбавленных растворов (табл. 1) и избыточные термодинамические функции смешения (табл. 2).

Оценка растворяющей способности исследованных экстрагентов, произведенная исходя из величин  $K_1$  и  $\gamma$ , согласно методике [6],

показала, что наиболее высокой растворяющей способностью должен обладать N-МП, а наиболее низкой — ДЭГ. ДМСО и сульфолан занимают промежуточное положение, причем последний должен лучше,

Табл. 1. Термодинамические функции испарения из раствора

Растворители	N-МП		Сульфолан		ДМСО		ДЭГ	
	$\Delta H_v^L$ , ккал/моль	$\Delta S_v^L$ , э. ед.	$\Delta H_v^L$ , ккал/моль	$\Delta S_v^L$ , э. ед.	$\Delta H_v^L$ , ккал/моль	$\Delta S_v^L$ , э. ед.	$\Delta H_v^L$ , ккал/моль	$\Delta S_v^L$ , э. ед.
Гексан	5,38	20,0	4,73	21,4	3,80	18,5	5,41	24,4
Гептан	6,35	21,2	5,58	22,5	4,50	19,2	6,29	25,7
Нонан	8,37	23,9	7,44	25,4	6,25	21,7	8,33	29,4
Гексен-1	5,87	20,7	5,37	22,0	4,31	18,8	5,68	24,3
Гептен-1	6,88	22,0	6,22	23,2	5,16	20,0	6,41	25,2
Циклогексан	5,95	20,0	5,45	21,2	4,67	18,9	5,77	23,1
Циклогексен	6,76	21,2	6,41	22,4	5,65	20,3	6,32	23,4
Бензол	8,65	24,6	7,98	24,1	7,19	22,3	7,55	24,8
Толуол	9,00	24,0	8,93	25,7	7,95	23,2	8,64	26,9
Этилбензол	9,61	24,4	9,71	26,8	8,38	23,3	9,42	28,2
п-Ксилол	9,82	24,8	9,68	26,8	9,04	25,2	9,56	28,5
м-Ксилол	9,68	24,5	9,73	26,8	8,95	24,9	9,59	28,5
о-Ксилол	10,05	25,0	10,07	27,1	9,69	26,4	9,86	28,7

Табл. 2. Избыточные термодинамические функции смешения

Растворители	N - МП		Сульфолан		ДМСО		ДЭГ	
	$\Delta H_M,$ ккал моль	$\Delta S_M,$ э. ед.	$\Delta H_M,$ ккал моль	$\Delta S_M,$ э. ед.	$\Delta H_M,$ ккал моль	$\Delta S_M,$ э. ед.	$\Delta H_M,$ ккал моль	$\Delta S_M,$ э. ед.
Гексан	-2,01	-1,6	-2,66	-0,3	-3,58	-3,2	-1,98	2,80
Гептан	-2,09	-1,5	-2,85	-0,2	-3,94	-3,6	-2,14	3,0
Нонан	-2,28	-1,6	-3,22	-0,1	-4,40	-3,9	2,32	3,8
Гексен-1	-1,32	-0,7	-1,82	0,6	-2,89	-2,5	-1,51	2,9
Гептен-1	-1,35	-0,5	-2,01	0,7	-3,07	-2,4	-1,82	2,7
Циклогексан	-1,72	-1,7	-2,22	-0,5	-3,00	-2,8	-1,90	1,4
Циклогексен	-1,02	-0,6	-1,36	0,6	-2,12	-1,5	-1,45	1,6
Бензол	0,84	2,4	0,15	2,0	-0,64	0,1	-0,28	2,7
Толуол	0,22	1,1	0,15	2,7	-0,83	0,2	-0,13	4,0
Этилбензол	-0,12	0,4	-0,02	2,8	-1,35	0,7	-0,31	4,2
п-Ксилол	0,04	0,9	-0,10	2,8	-0,74	1,2	-0,22	4,6
м-Ксилол	-0,15	0,4	-0,12	2,7	-0,90	0,7	-0,26	4,4
о-Ксилол	0,004	0,7	0,02	2,8	-0,37	2,0	-0,18	4,4

чем ДМСО, растворять олефиновые, циклические и ароматические углеводороды.

Следует отметить, что по величинам коэффициентов активности можно сравнивать растворимость различных углеводородов в каждом растворителе, исходя из степени отклонения образованных растворов от идеальности. Такая оценка, произведенная для всех растворителей, показала, что растворимость углеводородов должна возрастать в следующем ряду: нонан < гептан < гексан < гептен-1 < циклогексан < гексен-1 < циклогексен < м-ксилол < п-ксилол < этилбензол < о-ксилол < толуол < бензол. Исключением из этого правила является только ДЭГ, в котором циклогексан должен растворяться лучше, чем гексен-1.

Известно, что в трехкомпонентной системе растворитель - вещество 1 - вещество 2 для коэффициента разделения веществ 1 и 2 при

экстрактивной дистилляции в случае бесконечного разбавления имеет место зависимость [7]:

$$\alpha_{1,2} = \frac{P_1^0}{P_2^0} \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{V_{g2}}{V_{g1}},$$

где  $\alpha_{1,2}$  — коэффициент разделения при экстрактивной дистилляции;  $P^0$  — давление насыщенных паров чистого компонента;  $\gamma$  — коэффициент активности компонента в растворе;  $V_g$  — абсолютный удельный удерживаемый объем. Расчет коэффициента разделения для пары гексан-бензол представлен в табл. 3.

Табл. 3. Зависимость коэффициента разделения от температуры

Растворители	Температура, °С						
	40	45	50	55	60	70	80
N-МП	19,2	17,7	16,6	15,1	14,0	12,0	10,6
ДЭГ	24,9	23,6	22,4	21,3	20,3	18,4	16,9
ДМСО	34,0	31,2	28,7	26,5	24,5	21,1	18,3
Сульфолан	45,1	41,5	38,4	35,5	33,0	28,6	25,0

Табличные данные показывают, что высокая растворяющая способность N-МП является, в некоторой степени, его недостатком, так как он имеет наиболее низкую селективность. О последней можно судить по величине коэффициента разделения. Селективность исследованных растворителей возрастает в ряду: N-МП < ДЭГ < ДМСО < сульфолан.

#### Выводы

1. Определены коэффициенты распределения и активности при бесконечном разведении для растворов углеводородов в полярных растворителях при различных температурах.

2. Определены термодинамические функции испарения из растворов и избыточные термодинамические функции смешения для разбавленных растворов углеводородов.

3. Произведено сравнение растворимости углеводородов в ряде растворителей. При этом показано, что наиболее высокой растворяющей способностью должен обладать N-МП, а наиболее низкой — ДЭГ.

4. Сравнение селективности исследованных растворителей показало, что в исследованном интервале температур наибольшей селективностью должен обладать сульфолан.

### Литература.

1. C.H. Deal et E.L. Derr. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 3, 394 (1964).
2. М.С. Вигдергауз, Р.И. Измайлов. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. М., 1970.
3. A.V. Littlewood, C.S.G. Phillips, D.F. Price. *J. Chem. Soc.* 1480 (1955);
4. Г.А. Куркчи, А.В. Иогансен. *ДАН СССР*, 145, 1085 (1962);
5. В.Б. Алесковский, В.В. Бардин, Е.С. Бойчкова и др. Физико-химические методы анализа. М., 1964, 24.
6. А.Н. Генкин, С.К. Огородников, М.С. Немцов. *Нефтехимия*, 2, 837 (1962).
7. H. Rock. *Chem. Eng. Techn.*, 28, 489 (1956).