

Е.И. Щербина, А.Э. Тененбаум, Т.В. Башун
КРИОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СМЕШАННЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ

При использовании бинарных растворителей [1 - 3, 9] для извлечения ароматических углеводородов их экстракционные свойства зависят от степени ассоциации молекул. Однако в литературе практически отсутствуют данные об ассоциативном состоянии наиболее известных нефтяных экстрагентов. С целью восполнения этого пробела нами проведено криоскопическое исследование растворов индивидуальных и бинарных экстрагентов в бензоле.

Объектами исследования служили следующие бинарные смеси: 1) на основе диэтиленгликоля (ДЭГ) с добавками дипольных апротонных и протонодонорных растворителей: диметилсульфоксида (ДМСО), диметилформамида (ДМФА), N-метилпирролидона (N-МП), пропиленкарбоната (ПК), N-метилкапролактама (N-МКЛ), тетрагидрофурфурилового спирта (ТГФС), монометилового и моноэтилового эфиров этиленгликоля (ММЭЭГ, МЭЭЭГ); 2) на основе триэтиленгликоля (ТЭГ) с добавками N-МП и ДМСО; 3) на основе тетраметилсульф-

фона (сульфолана) с добавками ДМФА, ТГФС и N-МКЛ; 4) на основе ДМСО с добавками ТГФС, ММЭЭГ, МЭЭЭГ и N-МКЛ.

Все названные вещества подвергались многократной вакуумной перегонке и осушались на цеолитах марки NaX до совпадения основных физико-химических параметров с литературными данными (табл. 1). Бензол очищали перегонкой над металлическим натрием; при этом отбиралась фракция, выкипающая в пределах $80 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Температура замерзания очищенного бензола составляла $5,6^\circ\text{C}$.

Криоскопические измерения проводились на приборе Бекмана с точностью $\pm 0,003^\circ\text{C}$. Растворы для анализа приготавливались с точностью $\pm 0,0003 \pm 0,0005$ вес. ед.

Криоскопическое исследование проводили в соответствии с рекомендациями Н.А. Измайлова [8]. В ходе эксперимента были проведены две серии измерений. В первом случае определялась депрессия температуры замерзания бензола при растворении индивидуальных соединений в количестве 10 – 100% от $m_{\text{общ}} = 0,8$. Во второй серии опытов определяли депрессию

Таблица 1. Физико-химические свойства экстрагентов

Растворитель	Литература	Плотность ρ_4^{20}		Показатель преломления n_D^{20}		Вязкость (спз) при 20°C	
		литературная	экспериментальная	литературный	экспериментальный	литературная	экспериментальная
ДЭГ	[4]	1,1167	1,1160	1,4475	1,4476	38,00	36,55
ТЭГ	[4]	1,1254	1,1250	1,4578	1,4576	-	-
ДМСО	[5]	1,1000	1,1002	1,4785	1,4784	2,22	2,20
N-МП	[5]	1,0300	1,0298	1,4703	1,4706	1,02	1,85
ДМФА	[4]	0,9530	0,9532	1,4290	1,4293	0,89	0,90
ПК	[5]	1,2000	1,1996	1,4209	1,4210	2,48	2,73
ММЭЭГ	[5]	0,9663	0,9679	1,4017	1,4020	-	1,67
МЭЭЭГ	[5]	0,9311	0,9310	1,4075	1,4090	-	2,21
Сульфолан*	[6]	1,2610	1,2644	1,4810	1,4815	10,3	9,90
ТГФС	[7]	1,0495	1,0490	1,4520	1,4520	-	6,16
N-МКЛ	-	-	1,0120	-	1,4820	-	5,34

* Физико-химические свойства сульфолана приведены при температуре 30°C .

температуры замерзания растворов бинарных экстрагентов, состав которых изменяли от 0 до 100% от $m_{\text{общ}} = 0,8$. Полученные экспериментальные данные позволили рассчитать кажущийся молекулярный вес и степень ассоциации (f^{Δ}) исследуемых веществ.

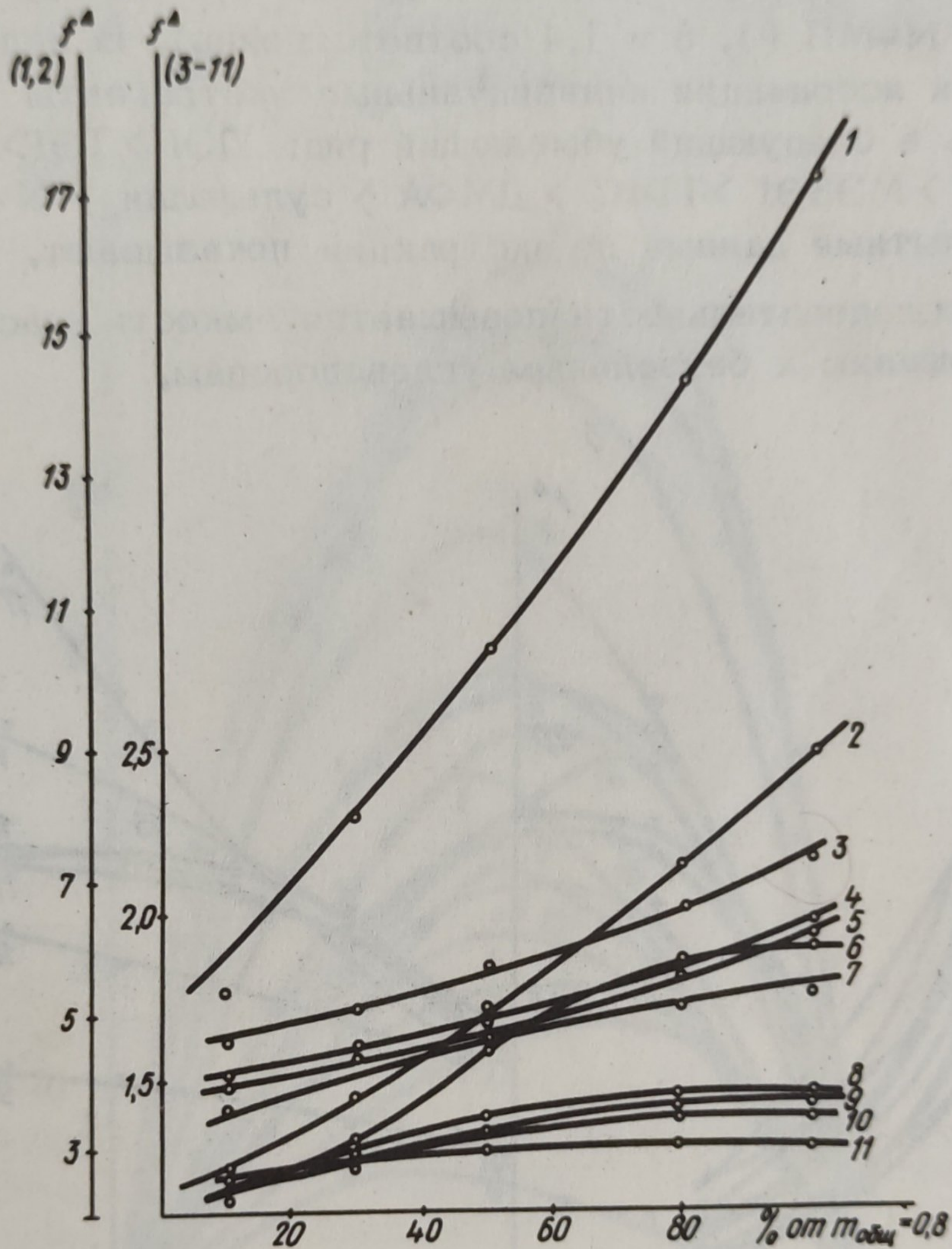


Рис. 1. Диаграмма степень ассоциации – состав растворов индивидуальных экстрагентов:

- 1 – ДЭГ; 2 – ТЭГ, 3 – ММЭЭГ, 4 – ДМСО,
- 5 – ПК, 6 – МЭЭЭГ, 7 – ТГФС, 8 – ДМФА,
- 9 – сульфолан, 10 – N-МП, 11 – N-МКЛ.

На рис. 1 представлена зависимость степени ассоциации от концентрации индивидуальных экстрагентов в криоскопическом растворителе. Наиболее высокие значения f^{Δ} характерны для ДЭГ: при 100%-ной концентрации его в растворе от $m_{\text{общ}} = 0,8$ f^{Δ} достигает 17,3, что соответствует значению молекулярного веса – 1838. Таким образом, ДЭГ является олигомерным ве-

ществом. Это можно объяснить тем, что ДЭГ, будучи полифункциональным соединением, образует жесткую пространственную сетку водородных связей.

Сравнительно высокие значения f^{Δ} (> 2) характерны для ТЭГ и ММЭЭГ. Наиболее низкой степенью ассоциации обладают N-МКЛ и N-МП (1, 3 и 1,4 соответственно). В целом по склонности к ассоциации индивидуальные экстрагенты можно расположить в следующий убывающий ряд: ДЭГ $>$ ТЭГ $>$ ММЭЭГ $>$ ДМСО $>$ ПК $>$ МЭЭЭГ $>$ ТГФС $>$ ДМФА $>$ сульфолан $>$ N-МП $>$ N-МКЛ. Опытные данные по экстракции показывают, что в такой же последовательности повышается емкость растворителей по отношению к бензольным углеводородам.

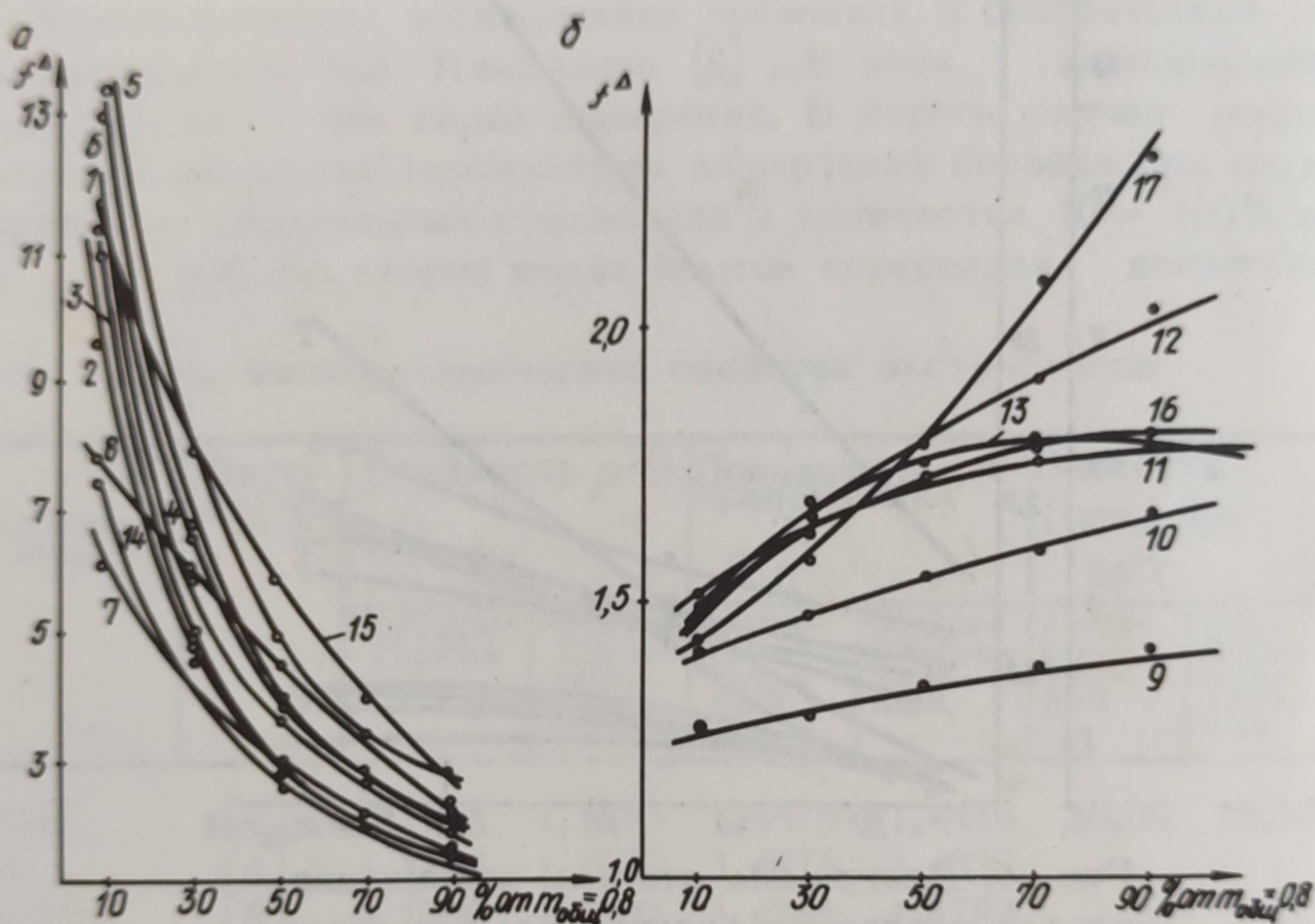


Рис. 2. Диаграмма степень ассоциации - состав смешанных экстрагентов: 1 - ДЭГ+ДМСО; 2 - ДЭГ+N-МП; 3 - ДЭГ+ДМФА; 4 - ДЭГ+ПК; 5 - ДЭГ+ММЭЭГ; 6 - ДЭГ+МЭЭЭГ; 7 - ТЭГ+N-МП; 8 - ТЭГ+ДМСО; 9 - сульфолан+ДМФА; 10 - сульфолан+ТГФС; 11 - ДМСО+ТГФС; 12 - ДМСО+ММЭЭГ; 13 - ДМСО+МЭЭЭГ; 14 - ДЭГ+N-МКЛ; 15 - ДЭГ+ТГФС; 16 - сульфолан+N-МКЛ; 17 - ДМСО+N-МКЛ. (На оси абсцисс указано содержание второго компонента в смеси.)

На рис. 2 представлена зависимость ассоциативного состояния смешанных растворителей от их состава. Ход кривых пока-

зывает, что все исследуемые бинарные системы можно разделить на две группы: 1) система на основе ди- и триэтиленгликоля с добавками диполярных апротонных и протонодонорных компонентов (системы 1 - 9, 13 - 16); 2) системы на основе ДМСО и сульфолана с добавками N-МКПЛ, ТГФС и эфиров этиленгликоля (системы 10 - 12 и 14 - 17).

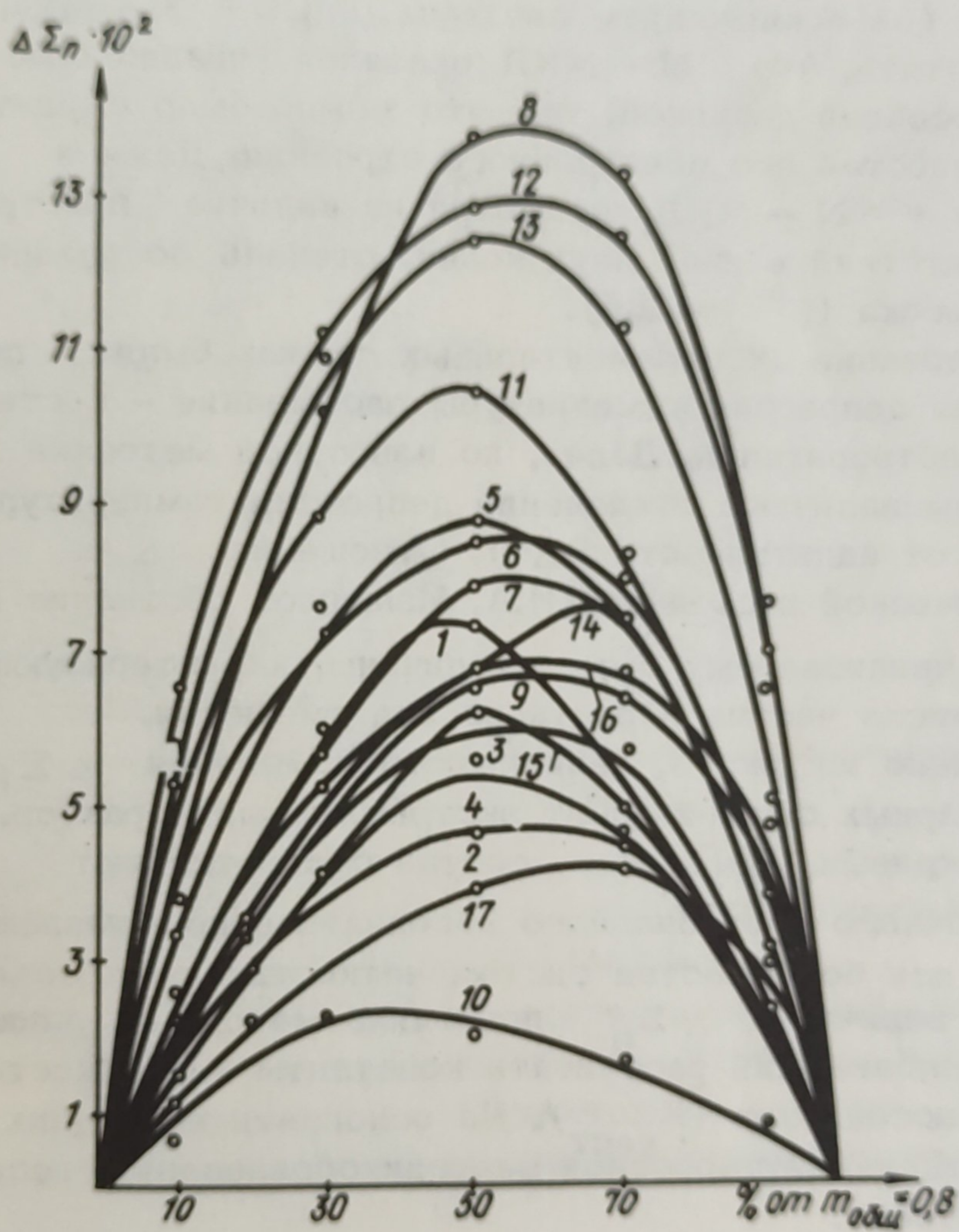


Рис. 3. Зависимость $\Delta \Sigma_n$ от состава смешанного растворителя. Кривые 1 - 17 на рис. 3 имеют те же обозначения, что и на рис. 2.

Как и следовало ожидать, наиболее ассоциированными являются смеси гликолей (особенно ДЭГ) с протонодонорными добавками - эфирами этиленгликоля и ТГФС. Из апротонных растворителей максимальную склонность к ассоциации с гликолями проявляет ДМСО, минимальную - N-МП.

Общим для систем I группы является резкое уменьшение степени ассоциации (в 3 - 7 раз) при возрастании концентрации второго компонента в составе бинарного растворителя.

По отношению к системам второй группы наблюдается не-большое увеличение степени ассоциации с ростом содержания второго компонента в смеси. Причем значение f^{Δ} не превышает 2 (за исключением системы ДМСО + N - МКЛ). Следует отметить, что N - МКЛ оказался гораздо более реакционноспособной добавкой, чем это можно было ожидать исходя из особенностей его электронного строения. Даже в системе сульфолан + N - МКЛ, несмотря на наличие пространственных препятствий в виде двух колец, степень ассоциации довольно высока ($f^{\Delta} \approx 2,5$).

На основании экспериментальных данных были построены диаграммы депрессия температуры застывания - состав смешанных растворителей. Далее, по известной методике [8] были рассчитаны величины отклонения депрессии температуры замерзания от аддитивности (Δ). Отношение Δ к величине криоскопической постоянной $N.A.$ Измайлоз обозначил индексом $\Delta \Sigma_n$ и приписал ему смысл величины, характеризующей изменение числа частиц в растворе при смешении.

Как видно из рис. 3, зависимость изменения $\Delta \Sigma_n$ от состава бинарных смесей носит экстремальный характер. Экстремумы на кривых $\Delta \Sigma_n$ - состав соответствуют составу промежуточного нестабильного ассоциативного комплекса и отличаются для большинства систем четкостью расположения.

Знание величин $\Delta \Sigma_n$ позволило методом последовательных приближений рассчитать константы нестойкости образующихся ассоциатов ($K_{\text{нест}}$). На основании последних были получены значения свободной энергии образования ассоциативных комплексов:

$$\Delta G_{ac} = -RT \ln K \quad (1)$$

По величине ΔG_{ac} можно судить о прочности связей образующихся ассоциатов [8].

Расчетные данные (табл. 2) показывают, что системы на основе гликолей характеризуются образованием прочных водородных связей (от 3 до 8 ккал/моль). В эту же группу входят системы на основе ДМСО и сульфолана с добавками N - МКЛ и ММЭЭГ. Значительно меньше величина ΔG_{ac} в системах, расположенных в табл. 2 под № 12 - 17. В этом случае имеет

Таблица 2. Свободные энергии образования ассоциатов

№ п.п.	Растворители	$K_{\text{нест}}$	$\Delta G_{\text{ас}}$, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
1.	ДЭГ + ТГФС	$1,9 \cdot 10^{-7}$	8,6
2.	ДЭГ + ММЭЭГ	$2,0 \cdot 10^{-6}$	7,7
3.	ТЭГ + ДМСО	$1,6 \cdot 10^{-6}$	7,7
4.	ДЭГ + ДМСО	$2,7 \cdot 10^{-5}$	6,1
5.	ДЭГ + МЭЭЭГ	$6,3 \cdot 10^{-5}$	5,6
6.	ТЭГ + N-МП	$8,7 \cdot 10^{-4}$	4,3
7.	ДМСО + ММЭЭГ	$1,6 \cdot 10^{-3}$	4,0
8.	ДЭГ + N-МКЛ	$6,6 \cdot 10^{-3}$	3,8
9.	ДЭГ + ПК	$1,9 \cdot 10^{-3}$	3,6
10.	сульфолан + N-МКЛ	$2,6 \cdot 10^{-3}$	3,2
11.	ДМСО + N-МКЛ	$4,2 \cdot 10^{-3}$	2,8
12.	ДМСО + МЭЭЭГ	$3,1 \cdot 10^{-2}$	2,0
13.	ДЭГ + N-МП	$3,3 \cdot 10^{-2}$	2,0
14.	сульфолан + ТГФС	$3,4 \cdot 10^{-2}$	1,9
15.	ДМСО + ТГФС	$3,7 \cdot 10^{-2}$	1,9
16.	ДЭГ + ДМФА	$6,5 \cdot 10^{-2}$	1,6
17.	сульфолан + ДМФА	$2,7 \cdot 10^{-1}$	0,8

место образование слабых водородных связей. Следует ожидать, что именно эти бинарные растворители должны обладать наиболее высокой растворяющей способностью.

Экспериментальные данные подтверждают найденные закономерности: растворяющая способность бинарных растворителей непосредственно зависит от концентрации второго компонента в смеси и от прочности образующихся межмолекулярных ассоциатов.

Л и т е р а т у р а

1. Щербина Е.И., Тененбаум А.Э., Башун Т.В. Изучение селективных и растворяющих свойств смешанных растворителей. - "Химия и технология топлив и масел", 1973, № 10, с. 25.
2. Бикулов А.З., Хазипов Р.Х., Богданов В. С. Экстракция ксилолов из платформата смешанным растворителем. - "Химия и технология топлив и масел", 1973, № 7, с. 13.
3. Зелизный А.М. и др. Сравнение экстракционных свойств фурфурола и этиленацетала (этиналя) фурфурола в присутствии

метилового спирта. - „Изв. вузов. Серия "Нефть и газ", 1974, № 10, с. 47. 4. Краткая химическая энциклопедия, т. 1, У. М., 1967. 5. Вайсбергер Л. и др. Органические растворители. М., 1958. 6. Авдей Г.М. и др. Экстракция ароматических углеводородов сульфоланом. - В сб.: Процессы жидкостной экстракции и хемосорбции. М. - Л., 1966, с. 329. 7. Черняева Г.Н. и др. Сравнительная оценка стабильности различных соединений фуранового ряда в условиях медленного окисления кислородом воздуха. - В сб.: Общая и прикладная химия. Минск, 1969, с. 232. 8. Измайлов Н.А. Избранные труды. Киев, 1967. 9. Plummer M.A., Pouska G.A. Tying two extractor together.-- "Hydrocarbon Processing", 52, N6, 1973, p.91.