

рокое применение находят экстракция, абсорбция, экстрактивная и азеотропная ректификация. Общим для всех этих процессов является использование селективных растворителей, взаимодействующих с разделяемыми углеводородами с различной энергией.

При введении полярного растворителя в смесь углеводородов система становится неидеальной, и значение коэффициента относительной летучести разделяемых компонентов в присутствии разделяющего агента (α_p) выразится следующим образом:

$$\alpha_p = \gamma_1 P_1^0 / \gamma_2 P_2^0,$$

где γ_1 и γ_2 - коэффициенты активности компонентов.

Изменение относительной летучести компонентов определяется селективностью или избирательностью растворителя S:

$$S = \alpha_p / \alpha = \gamma_1 / \gamma_2.$$

Значения коэффициентов активности зависят прежде всего от энергий межмолекулярных взаимодействий:

$$\lg \gamma_A = K(E_{AA} + E_{CC} - 2E_{AC}),$$

где γ_A - коэффициент активности углеводорода A в растворителе C;

K - константа, зависящая от отношения объёмов молекул углеводорода и растворителя; E_{AA} , E_{CC} , E_{AC} - энергии взаимодействия молекул углеводорода, растворителя и молекул углеводорода с молекулами растворителя.

Значения коэффициентов активности углеводородов различных гомологических рядов (при одинаковом числе углеродных атомов в молекулах) в полярных растворителях, как правило, изменяются в такой последовательности:

алканы > циклоалканы > алкены > алкадиены > алкины > арены

Характер изменения коэффициентов активности в зависимости от природы углеводородов объясняется в соответствии с тем, что именно в такой последовательности возрастают силы притяжения между молекулами углеводородов и растворителя.

Чем больше различаются энергии взаимодействия

разделяемых углеводородов с молекулами растворителей, тем выше селективность растворителя. Селективность увеличивается при понижении температуры и при увеличении концентрации растворителя в системе. Максимальное значение селективности при данной температуре достигается при бесконечном разбавлении углеводородов:

$$S_{\max} = \gamma_1^0 / \gamma_2^0,$$

где γ_1^0 и γ_2^0 — коэффициенты активности углеводородов при бесконечном разбавлении растворителем.

Величину S_{\max} удобно использовать для сравнения селективности различных растворителей в процессах экстракции, абсорбции, экстрактивной и азеотропной ректификации.

Так, в табл.5.1 приведены значения селективности ряда наиболее эффективных разделяющих агентов, применяющихся в промышленности, по отношению к системе «гексан-бензол».

Таблица 5.1
Коэффициенты активности гексана (γ_G^0), бензола (γ_B^0) и селективность растворителей при 60 °C

Растворитель	γ_G^0	γ_B^0	$S = \gamma_G^0 / \gamma_B^0$
1	2	3	4
Ацетон	5,1	1,6	3,2
Метиловый спирт	19	5,8	3,3
Ацетонитрил	15,8	2,6	6
Фенол	12	2,5	4,8
Фурфурол	18	2,6	6,9
Диметилформамид	11,5	1,4	8,3
N- Метил-2-пирролидон	8,6	1	8,6
N-Формилморфолин	37,8	1,95	19,4
Этиленгликоль	300	20	15
Диэтиленгликоль	64	6,5	9,8
Триэтиленгликоль	40,5	4,2	9,6
Диметилсульфоксид	39	3,05	12,8
Сульфолан	48	2,45	19,6