

УДК 544.344.3

ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРИДА *N*-БЕНЗИЛХИНОЛИНИЯ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ АЗЕОТРОПНОЙ СИСТЕМЫ МЕТАНОЛ–БЕНЗОЛ

© 2022 г. А. Н. Евдокимов^{а,*}, А. В. Курзин^а, А. А. Таразанов^а, С. О. Шорникова^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: eanchem@mail.ru

Поступила в редакцию 11.12.2021 г.

После доработки 30.12.2021 г.

Принята к публикации 04.01.2022 г.

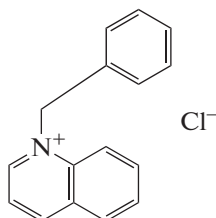
Исследована возможность применения хинолиниевой соли в качестве разделяющего агента двойных азеотропных смесей в процессе экстрактивной дистилляции. Газохроматографическим методом анализа изучено равновесие жидкость–пар в системе метанол–бензол–хлорид *N*-бензилхинолиния при 101.3 кПа и различных концентрациях органической соли. Установлено, что для разрушения азеотропы и разделения смешанного растворителя на компоненты необходима концентрация (в мольных долях) хлорида *N*-бензилхинолиния 0.25 и более.

Ключевые слова: равновесие жидкость–пар, метанол–бензол, хлорид *N*-бензилхинолиния, азеотропные системы, экстрактивная дистилляция

DOI: 10.31857/S004445372208009X

Хинолиниевые соли применяются в различных отраслях промышленности. Например, являясь биологически-активными веществами, они используются в качестве фармакокомпонентов. Кроме того, известно об использовании хинолиниевых солей и их производных в качестве ингибиторов кислотной коррозии [1]. Мы обнаружили лишь несколько статей о влиянии хинолиниевых солей на равновесие жидкость–пар и об их использовании для разделения двойных азеотропных смесей. Так, в [2] моделировано влияние солей с 1-октилхинолиниевым катионом и различными анионами на парожидкостное равновесие в системах 1-пропанол–вода и 2-пропанол–вода. В [3] для разделения смеси 1-гексен–гексан была использована ионная жидкость с *N*-алкилхинолиниевым катионом – бис(трифторметилсульфонил)амид 1-октилхинолиния.

Цель работы – изучение возможности применения хинолиниевой соли, на примере хлорида *N*-бензилхинолиния



для разделения азеотропной смеси метанол–бензол. В [4] собраны литературные данные о равновесии жидкость–пар в тройных системах метанол–бензол–соль, а также о применении различных неорганических и органических солей, в том числе ионных жидкостей, для разделения азеотропной системы метанол–бензол. В дополнение к информации, опубликованной в [4], следует также упомянуть недавние результаты по применению ионных жидкостей для разделения указанной азеотропной системы [5–7]. Выбор хлорида *N*-бензилхинолиния продиктован, с одной стороны, его доступностью в качестве коммерческого реактива (Sigma–Aldrich), с другой – возможностью его синтезировать по относительно простой опубликованной методике. Смесь метанола и бензола (содержащая 61.6% метанола, $T_{\text{кип}} = 331.11$ К при 101.32 кПа [8]) выбрана нами из числа азеотропных систем, состоящих из полярного и неполярного компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензол (“ч.д.а.”, 99.6%) выдерживали над натрием и перегоняли. Метанол (“х.ч.”, 99.6%) сушили кипячением в присутствии магния и йода с последующей перегонкой и хранением над молекулярными ситами. Хлорид *N*-бензилхинолиния синтезировали по следующей методике [1]:

Таблица 1. Равновесие жидкость–пар в системе метанол (1)–бензол (2)–хлорид *N*-бензилхинолиния (3) при 101.3 кПа

x_3	x'_i	y_1	T, K	x_3	x'_i	y_1	T, K
0	0.000	0.000	353.25	0.151	0.714	0.717	334.55
0	0.013	0.192	346.95	0.152	0.807	0.784	336.45
0	0.084	0.431	337.20	0.252	0.173	0.215	345.35
0	0.144	0.500	334.25	0.253	0.237	0.317	343.55
0	0.275	0.543	332.55	0.251	0.280	0.423	342.65
0	0.363	0.572	331.55	0.251	0.320	0.459	341.85
0	0.456	0.588	331.30	0.252	0.399	0.523	341.65
0	0.524	0.598	331.15	0.252	0.475	0.568	340.85
0	0.598	0.612	331.15	0.251	0.550	0.613	340.30
0	0.638	0.619	331.15	0.252	0.621	0.688	339.65
0	0.680	0.633	331.20	0.251	0.720	0.760	339.15
0	0.708	0.642	331.20	0.252	0.821	0.846	338.85
0	0.777	0.670	331.60	0.355	0.101	0.149	356.35
0	0.839	0.710	332.15	0.355	0.160	0.162	353.35
0	0.900	0.775	333.35	0.356	0.201	0.263	352.15
0	0.995	0.980	337.35	0.355	0.282	0.360	351.75
0	1.000	1.000	337.75	0.355	0.331	0.411	351.25
0.151	0.106	0.187	345.60	0.356	0.412	0.473	350.95
0.150	0.180	0.254	340.05	0.355	0.475	0.539	350.55
0.151	0.260	0.378	337.55	0.355	0.527	0.586	350.25
0.150	0.316	0.443	336.85	0.356	0.580	0.619	349.85
0.152	0.355	0.518	335.65	0.355	0.610	0.636	349.15
0.151	0.455	0.566	335.25	0.356	0.750	0.777	348.90
0.151	0.545	0.612	334.90	0.356	0.830	0.830	348.65
0.151	0.626	0.673	334.65				

Примечание. $u(x') = u(y) = 0.001$.

смесь хинолина и бензилхлорида нагревали на водяной бане в течение 2 ч, по окончании образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Температура плавления синтезированного хлорида *N*-бензилхино-

линия 157–158°C (с разложением), что соответствует литературным данным [1]. Перед использованием хинолиниевую соль дополнительно сушили при 75°C в вакууме в течение 2 ч. Смеси метанола, бензола и хинолиниевой соли соответствующих составов готовили гравиметрическим методом, погрешность измерения массы не превышала 1 мг. Парожидкостное равновесие изучали при 101.3 кПа в модифицированном приборе Отмера, использованном нами ранее при определении фазового равновесия и давления пара в двойных и тройных системах, содержащих нитрат тетрабутиламмония [9]. Точность определения температуры 0.05 К (Hewlett-Packard Quartz Thermometer 2804A). Температуру фазового равновесия в системе снимали после 60 минут ее постоянства. Мольные доли растворителей в жидкой (x'_i , без учета содержания соли) и паровой фазах (y_i) определяли с помощью газовой хроматографии на хроматографе Agilent 7890A (условия: пламенно-ионизационный детектор, капиллярная колонка DB-WAX (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм); температура испарителя, камеры и детектора 160, 120 и 250°C соответственно. Газ-носитель – аргон, скорость потока 30 см³ мин⁻¹. Калибровку газового хроматографа проводили по приготовленным гравиметрически смесям метанола и бензола).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице 1 и на рисунке 1 приведены экспериментальные данные о парожидкостном равновесии в тройной системе метанол–бензол–хлорид *N*-бензилхинолиния при 101.3 кПа и различных концентрациях органической соли.

Содержание метанола в паровой фазе увеличивается с ростом концентрации хинолиниевой соли в жидкой смеси метанол–бензол. Хлорид *N*-бензилхинолиния обладает высаливающим эффектом и его добавление приводит к разрушению азеотропы в рассматриваемой системе. Как видно из рисунка 1, для разделения азеотропной системы метанол–бензол необходима концентрация хлорида *N*-бензилхинолиния (в мольных долях) 0.25 и более: при содержании соли 0.25 и 0.35 кривые x'_i – y_1 расположены выше пунктирной линии на всем их протяжении, что характеризует отсутствие азеотропы. Таким образом, впервые для разделения компонентов азеотропной смеси метанол–бензол был использован хлорид *N*-бензилхинолиния, кото-

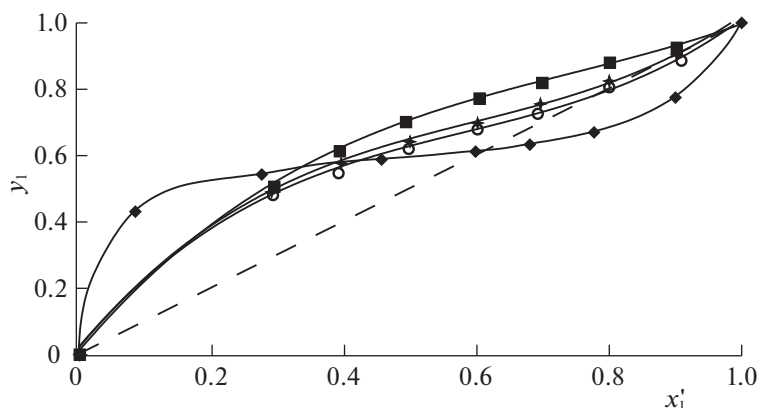


Рис. 1. Равновесие жидкость–пар в системе метанол (1) – бензол (2) – хлорид *N*-бензилхиолина (3) при 101.3 кПа: -◆-, $x_3 = 0$; -○-, $x_3 = 0.15$; +- , $x_3 = 0.25$; -■-, $x_3 = 0.35$. Мольная доля метанола (x_1) в пересчете на бессолевую основу. Пунктирная линия приведена для идентификации азеотропной смеси.

рый может быть рекомендован к применению в промышленном процессе экстрактивной дистилляции других азеотропных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang Z., Zhan F., Pan Y. et al. // *Corros. Sci.* 2015. V. 99. P. 281. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.07.023>
2. Janakey Devi V.K.P., Sai P.S.T., Balakrishnan A.R. // *Chem. Eng. Commun.* 2018. V. 205. № 6. P. 772. <https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1418738>
3. Lei Z., Arlt W., Wasserscheid P. // *Fluid Phase Equilib.* 2007. V. 260. № 1. P. 29. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.06.009>
4. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B., Feofanova M.A. // *J. Chem. Eng. Data.* 2016. V. 61. № 3. P. 1131. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00770>
5. Li W., Yin H., Guo H. et al. // *Fluid Phase Equilib.* 2019. V. 492. P. 80. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.03.022>
6. Li W., Zhang Y., Wang L. et al. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2020. V. 95. № 4. P. 1100. <https://doi.org/10.1002/jctb.6294>
7. Ding Z.H., Li W.X., Zhang T. // *Huaxue Gongcheng (Chem. Eng. (China))*. 2021. V. 49. № 3. P. 28. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1005-9954.2021.03.006>
8. Tochigi K., Inoue H., Kojima K. // *Fluid Phase Equilib.* 1985. V. 22. № 3. P. 343. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(85\)87030-8](https://doi.org/10.1016/0378-3812(85)87030-8)
9. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B. et al. // *J. Chem. Eng. Data.* 2008. V. 53. № 1. P. 207. <https://doi.org/10.1021/je700512a>