

УДК 543.544.45

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ БИНАРНЫХ АГЕНТОВ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2020 г. В. И. Жучков^а, В. М. Раева^{а, *}, А. К. Фролкина^а

^аМИРЭА – Российский технологический университет
(Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия

*e-mail: raevalentina1@gmail.com

Поступила в редакцию 16.07.2019 г.

После доработки 26.08.2019 г.

Принята к публикации 09.09.2019 г.

Проведено сравнение селективных свойств индивидуальных и бинарных агентов по данным, полученным методом газожидкостной хроматографии; рекомендованы агенты для экстрактивной ректификации 12 гомогенных бинарных систем различного типа, образованных веществами различной химической природы.

Ключевые слова: газожидкостная хроматография, приведенное время удерживания, бесконечное разбавление, селективность, индивидуальный и бинарный разделяющий агент

DOI: 10.31857/S0040357120010248

ВВЕДЕНИЕ

При разработке процессов экстрактивной ректификации необходим этап предварительного отбора (скрининга) потенциальных разделяющих агентов (РА), избирательно меняющих фазовый портрет и свойства базовой системы. При разделении бинарных смесей РА должны повышать относительную летучесть компонентов

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2}, \quad (1)$$

где x , y – равновесные составы жидкой и паровой фаз. Для сравнения действия тестируемых агентов также используют селективность:

$$S = \frac{\alpha_{12}^{(PA)}}{\alpha_{12}}. \quad (2)$$

Скрининг агентов, состоящих из двух и более веществ, проводится, как правило, для фиксированного состава смешанного агента по данным парожидкостного равновесия (1) при атмосферном давлении [1–14]. Наибольшее число исследований посвящено поиску смешанных селективных агентов для разделения бинарных смесей углеводородов [1, 2, 15–19].

Скрининг проводится для выявления составов смешанных агентов, обеспечивающих наибольшее увеличение относительной летучести разделяемых веществ. Далее будем рассматривать бинарные агенты. Под синергетическим эффектом (СЭ) бинарного агента понимаем наличие макси-

мального значения относительной летучести разделяемых веществ (1, 2) в присутствии бинарного агента (3–4) по сравнению с аналогичными величинами для индивидуальных растворителей (3, 4) [20]:

$$\alpha_{12}^{(3-4)} > \alpha_{12}^{(3)}, \alpha_{12}^{(3-4)} > \alpha_{12}^{(4)}. \quad (3)$$

Синергетический эффект трактуется также как проявление максимальных значений относительной летучести разделяемых веществ при оптимальном сочетании селективности и растворяющей способности при смешении двух растворителей [17].

Синергетический эффект смешанных агентов по отношению к бинарным смесям углеводородов зафиксирован в натурном эксперименте [16–19]. Учет СЭ позволяет снизить число тарелок в колонне экстрактивной ректификации и расход агентов в сравнении с индивидуальными РА [16]. При замене индивидуальных высококипящих РА их бинарными смесями составов, обеспечивающих синергетический эффект, снижение энергозатрат на разделение, согласно расчетным данным, составляет 5–36% [20–22].

Асинергетический эффект бинарных РА, напротив, характеризуется минимальной относительной летучестью бинарного агента:

$$\alpha_{12}^{(3-4)} < \alpha_{12}^{(3)}, \alpha_{12}^{(3-4)} < \alpha_{12}^{(4)}, \quad (4)$$

т.е. является нежелательным.

Для выявления синергетического (3) и асинергетического (4) эффектов необходимо анализиро-

Таблица 1. Селективность S_{12}^{∞} (6) индивидуальных агентов при 345 К [26]

№ группы	Бинарная система 1–2	Тип азеотропа	S_{12}^{∞}		
			ДМСО	1,2-ЭД	N-МП
I	Ацетон–метанол	min T	5.77	4.50	3.43
	Ацетон–этанол	–	6.44	5.19	5.99
	ЦГ–бензол	min T	6.93	8.55	7.2
	ТГФ–метанол	min T	6.44	3.85	3.03
	ТГФ–этанол	min T	7.19	4.45	4.67
	ПФБ–бензол	min T, max T	2.62	6.71	2.99
II	Хлороформ–метанол	min T	1.40	9.07	0.573
	Хлороформ–этанол	min T	1.55	10.5	0.885
	Хлороформ–ацетон	max T	0.24	2.02	0.17
	Хлороформ–ТГФ	max T	0.22	2.35	0.21
III	Метанол–этанол	–	1.12	1.155	1.54
	Ацетон–ТГФ	min T	0.90	1.17	1.13

вать зависимости относительной летучести базовых компонентов от состава и расхода смешанного агента, поэтому скрининг агентов даже в расчетном эксперименте является весьма трудоемким.

Газожидкостная хроматография (ГЖХ) является эффективным экспресс-методом скрининга высококипящих растворителей, тестируемых в качестве разделяющих агентов [17, 19, 23]. В условиях ГЖХ растворитель (тестируемый РА) наносится на сорбент в качестве неподвижной жидкой фазы (НЖФ). При большом избытке НЖФ по сравнению с величиной вводимой пробы разделение проходит в условиях, подобных бесконечному разбавлению компонентов пробы в НЖФ.

Селективность агентов обычно рассчитывается по коэффициентам активности при бесконечном разбавлении ($\gamma_1^{\infty}, \gamma_2^{\infty}$):

$$S^{\infty} = \frac{\gamma_1^{\infty}}{\gamma_2^{\infty}}. \quad (5)$$

При скрининге методом ГЖХ селективность агентов определяется по приведенным временам удерживания веществ (t_{R1}, t_{R2}):

$$S_{12}^{\infty} = \frac{t_{R2}}{t_{R1}}. \quad (6)$$

Соотношение (6) характеризует степень различия взаимодействия НЖФ (тестируемого в качестве потенциального разделяющего агента вещества) с исходными компонентами. Подробное обоснование вывода формулы (6) приведено в [24, 25]. Качественные результаты оценки селективных свойств индивидуальных агентов по формулам (5) и (6) совпадают [26].

Цель исследования – сравнение селективных свойств индивидуальных и бинарных агентов различного состава методом ГЖХ для экстрактивной ректификации смесей разного типа.

Для 12 бинарных смесей, образованных ацетоном, метанолом, этанолом, хлороформом, бензолом, циклогексаном (ЦГ), перфторбензолом (ПФБ) и тетрагидрофураном (ТГФ), по данным [26] сформированы бинарные агенты диметилсульфоксид (ДМСО)–1,2-этандиол (1,2-ЭД), ДМСО–N-метилпирролидон (N-МП). Индивидуальные РА проявляют высокую селективность в отношении большинства обсуждаемых бинарных систем. Значения селективности при бесконечном разбавлении приведены в табл. 1.

Для группы I влияние индивидуальных РА однонаправленно, а для группы II противоположно. Индивидуальные РА практически не влияют на фазовое равновесие систем метанол–этанол и ацетон–ТГФ (группа III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали реактивы производства Merck с чистой вещью более 99.5%. Навески готовили на аналитических весах Adventurer AR2140 (OHAUS COMP, США) с точностью измерений 0.0001 г.

Методика и условия проведения ГЖХ аналогичны описанным в [26]. Использовали хроматограф Хромос-1000. Носитель НЖФ – промытый инертный сорбент (Chromosorb P 60/80 mesh, Johns Manville Products), НЖФ – тестируемый растворитель в количестве $\approx 20\%$ от массы носителя. Данные приведены в табл. 2, 3.

Таблица 2. Составы бинарного агента ДМСО–1,2-ЭД

Масса НЖФ, г		Масса носителя, г	НЖФ*, мас. %	Состав агента (ДМСО; 1,2-ЭД) мас. %
ДМСО	1,2-ЭД			
0.6192	–	3.1015	19.96	100; 0
–	0.5850	2.9200	20.03	0; 100
0.4535	0.1512	3.0099	20.09	75.1; 24.9
0.2865	0.2871	2.8753	19.95	50; 50
0.1495	0.4509	2.9872	20.10	24.9; 75.1

* От массы носителя.

Таблица 3. Составы бинарного агента ДМСО–N-МП

Масса НЖФ, г		Масса носителя, г	НЖФ*, мас. %	Состав агента (ДМСО; N-МП) мас. %
ДМСО	N-МП			
0.6192	–	3.1015	19.96	100; 0
–	0.6194	3.0970	20.00	0; 100
0.4148	0.1383	3.0246	18.29	75.0; 25.0
0.2944	0.3039	2.9818	20.07	49.2; 50.8
0.1507	0.4564	3.0355	20.04	24.8; 75.2

* От массы носителя.

Приготовленные сорбенты помещали в стандартные стеклянные спиральные колонки круглого сечения длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм. Колонки стабилизировали в токе гелия в течение 4 ч при 353.15 К, в результате чего НЖФ полностью очищалась от легкокипящих примесей.

Условия проведения ГЖХ: температура колонки 345 К, температура испарителя 453.15 К, температура детектора 423.15 К; сила тока детектора 140 мА. Газ-носитель – гелий. Объем проб 0.5–2 мкл.

Измерение величин времен удерживания веществ проводили по схеме: в стабильном режиме хроматографа (скорость газа-носителя 50 мл/мин) в

колонку вводили пробы воздуха и тестируемых агентов. Времена удерживания веществ t_i и воздуха t_0 измеряли секундомером от момента ввода пробы вещества до максимума его пика на хроматограмме. Проводили от 3 до 5 опытов. Погрешность в определении значений t_i для каждого из тестируемых агентов не превышала 5 отн. %.

На основании полученных данных определяли приведенное время удерживания t_R :

$$t_R = t_i - t_0. \quad (7)$$

Средние значения t_R представлены в табл. 4, 5.

Таблица 4. Средние приведенные времена удерживания веществ (t_R , с) при 345 К (НЖФ – диметилсульфоксид–1,2-этандиол)

НЖФ	Состав агента (ДМСО; 1,2-ЭД), мас. %					
	Вещества	0; 100	24.9; 75.1	50; 50	75.1; 24.9	100; 0
Этанол		623.0	806.0	880.0	1278.0	1333.5
Метанол		539.5	688.0	736.0	992.5	1195.0
ТГФ		140.0	180.0	185.5	226.0	185.5
Ацетон		120.0	166.0	178.5	228.5	207.0
Хлороформ		59.5	153.0	275.0	465.0	851.5
Бензол		47.0	109.0	157.0	241.0	280.5
ПФБ		7.0	31.0	44.0	76.0	107.0
Циклогексан		5.5	25.0	29.0	39.0	40.5

Таблица 5. Средние приведенные времена удерживания веществ (t_R , с) при 345 К (НЖФ – диметилсульфоксид–N-метилпирролидон)

НЖФ Вещества	Состав агента (ДМСО; N-МП), мас. %				
	0; 100	24.8; 75.2	49.2; 50.8	75.0; 25.0	100; 0
Этанол	1007.7	1394.1	1677.0	1650.0	1333.5
Метанол	653.2	921.1	1077.9	1155.3	1195.0
ТГФ	215.7	227.85	221.4	167.3	185.5
Ацетон	190.2	196.6	198.1	202.4	207.0
Хлороформ	1139.2	1260.1	1180.8	1009.3	851.5
Бензол	455.2	417.2	328.0	265.3	280.5
ПФБ	152.2	151.0	129.0	104.8	107.0
Циклогексан	63.2	71.1	60.7	45.2	40.5

Таблица 6. Селективность бинарного агента ДМСО–1,2-ЭД при 345 К

Бинарная система 1–2	Состав агента (ДМСО: 1,2-ЭД), мас. %				
	0; 100	24.9; 75.1	50; 50	75.1; 24.9	100; 0
Ацетон–метанол	4.50	4.145	4.12	4.34	5.77
Ацетон–этанол	5.19	4.86	4.93	5.59	6.44
ЦГ–бензол	8.55	4.36	5.41	6.18	6.93
ТГФ–метанол	3.85	3.82	3.97	4.39	6.44
ТГФ–этанол	4.45	4.48	4.74	5.65	7.19
ПФБ–бензол	6.71	3.52	3.57	3.17	2.62
Хлороформ–метанол	9.07	4.45	2.68	2.135	1.40
Хлороформ–этанол	10.47	5.27	3.20	2.75	1.55
Хлороформ–ацетон	2.02	1.08	0.66	0.49	0.24
Хлороформ–ТГФ	2.35	1.18	0.67	0.49	0.22
Метанол–этанол	1.15	1.17	1.20	1.29	1.12
Ацетон–ТГФ	1.17	1.08	1.04	0.99	0.90

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Значения селективности (6) для бинарных систем приведены в табл. 6, 7.

Наличие экстремальных значений на зависимостях S_{12}^{∞} –состав бинарного РА свидетельствует о проявления синергетического и асинергетического эффектов. Далее обсуждаются данные табл. 6 и 7.

Большее селективное действие в сравнении с индивидуальными растворителями зафиксировано для бинарных агентов ДМСО–1,2-ЭД (3 : 1) в отношении пары метанол–этанол, ДМСО–N-МП (1 : 1) в отношении пары ацетон–этанол и ДМСО–N-МП (3 : 1) для пары ТГФ–этанол.

Асинергетический эффект зафиксирован в нескольких случаях: в отношении пары ЦГ–бензол при использовании бинарных агентов ДМСО–1,2-ЭД (1 : 3) и ДМСО–N-МП (1 : 1); в отношении пар ацетон–метанол, ацетон–этанол в случае ДМСО–1,2-ЭД (1 : 1, 1 : 3); в отношении пары

ПФБ–бензол при использовании ДМСО–N-МП (3 : 1).

По данным ГЖХ также можно зафиксировать инверсию селективности бинарного агента, которая нежелательна в процессе экстрактивной ректификации. Инверсия возможна при разнонаправленном селективном действии индивидуальных агентов: $S_{12}^{\infty} > 1$ для одного агента и $S_{12}^{\infty} < 1$ для другого. Инверсия селективности при бесконечном разбавлении означает возможность инверсии и в области конечных концентраций, т.е. в условиях протекания реального разделительного процесса.

Инверсия селективности бинарных агентов зафиксирована в случае ДМСО–1,2-ЭД для пар хлороформ–ацетон, хлороформ–ТГФ и ацетон–ТГФ (табл. 6), а в случае ДМСО–N-МП для пар хлороформ–метанол, хлороформ–этанол, ацетон–ТГФ (табл. 7). Для ЭР этих смесей следует выбирать индивидуальный агент с большей селективностью.

Таблица 7. Селективность бинарного агента ДМСО–N–МП при 345 К

Бинарная система 1–2	Состав агента (ДМСО: N–МП), мас. %				
	0; 100	24.8; 75.2	49.2; 50.8	75.0; 25.0	100; 0
Ацетон–метанол	3.43	4.68	5.44	5.71	5.77
Ацетон–этанол	5.30	7.09	8.46	8.15	6.44
ЦГ–бензол	7.20	5.87	5.40	5.87	6.93
ТГФ–метанол	3.03	4.04	4.87	5.77	6.44
ТГФ–этанол	4.67	6.12	7.57	8.24	7.19
ПФБ–бензол	2.99	2.76	2.54	2.53	2.62
Хлороформ–метанол	0.57	0.73	0.91	1.14	1.40
Хлороформ–этанол	0.88	1.11	1.42	1.63	1.57
Хлороформ–ацетон	0.17	0.16	0.17	0.20	0.24
Хлороформ–ТГФ	0.19	0.18	0.19	0.20	0.22
Метанол–этанол	1.54	1.51	1.56	1.43	1.12
Ацетон–ТГФ	1.13	1.16	1.12	0.99	0.90

Формирование селективных бинарных агентов по данным (6) значительно сокращает трудоемкость исследований. Скрининг по временам удерживания веществ при ГЖХ позволяет дискриминировать бинарные агенты, для которых будет проявляться асинергетический эффект и выбрать селективные растворители, для которых вероятно проявление синергетического эффекта в условиях конечных концентраций веществ.

При отсутствии экстремальных значений на зависимостях (S_{12}^{∞} –состав бинарного РА) предпочтение следует отдавать наиболее селективному индивидуальному растворителю.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам скрининга S_{12}^{∞} (6) для экстрактивной ректификации смесей ацетон–этанол и ТГФ–этанол можно рекомендовать бинарный агент ДМСО–N–МП состава (1 : 1) и (3 : 1) соответственно.

Индивидуальные агенты являются более селективными для смесей:

хлороформ–метанол, хлороформ–этанол, ЦГ–бензол, ПФБ–бензол – 1,2-этандиол; ацетон–метанол, ацетон–этанол, ТГФ–метанол – диметилсульфоксид; хлороформ–ацетон, хлороформ–ТГФ–N–метилпирролидон.

Сравнение S_{12}^{∞} для индивидуальных и бинарных агентов показывает, что требуется дальнейший поиск селективных агентов или применение альтернативных методов для разделения смесей метанол–этанол и ацетон–ТГФ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00620).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

S^{∞}	селективность при бесконечном разбавлении вещества растворителем
t_0	время удерживания воздуха, с
t_i	время удерживания вещества в колонке, с
t_R	приведенное время удерживания вещества, с
x	равновесный состав жидкой фазы
y	равновесный состав паровой фазы
α	относительная летучесть веществ
γ^{∞}	коэффициент активности вещества при бесконечном разбавлении

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berg L., Kober P.J. The separation of ethylbenzene from *p*- and *m*-xylene by extractive distillation using mixtures of polychloro compounds // *AIChE J.* 1980. V. 26. № 5. P. 862.
2. Berg L. Separation of ethylbenzene from *p*- and *m*-xylene by extractive distillation using mixtures of oxygenated organic compounds // *AIChE J.* 1983. V. 29. № 4. P. 694.
3. Berg L., Yeh A. The separation of isopropyl ether from methyl ethyl ketone by extractive distillation // *Chem. Eng. Commun.* 1984. V. 29. № 1–6. P. 283.
4. Berg L., Yeh A., Ratanapuech P. The recovery of ethyl acetate by extractive distillation // *Chem. Eng. Commun.* 1985. V. 39. № 1–6. P. 193.
5. Berg L., Vosburgh M.G. Separation of *n*-propanol from 2-butanol by extractive distillation. Patent 44715933 USA. 1987.

6. *Berg L.* The recovery of methyl *t*-butyl ether from close boiling impurities by extractive distillation // *Chem. Eng. Commun.* 1987. V. 52. № 1–3. P. 105.
7. *Berg L., Vosburgh M.G., Christensen R.W., Shanahan M.J.* The separation of lower boiling alcohols by extractive distillation // *Chem. Eng. Commun.* 1988. V. 66. № 1. P. 1.
8. *Yeh A., Berg L., Warren K.J.* The separation of acetone–methanol mixture by extractive distillation // *Chem. Eng. Commun.* 1988. V. 68. № 1. P. 69. <https://doi.org/10.1080/00986448808940398>
9. *Berg L.* Dehydration of acetic acid by extractive distillation. Patent 4729818 USA. 1988.
10. *Berg L. et al.* Separation of isopropyl acetate from isopropanol by extractive distillation. Patent 4826576 USA. 1989.
11. *Berg L., Szabados R.J., Wendt K.M., Yeh A.* The dehydration of the lower fatty acids by extractive distillation // *Chem. Eng. Commun.* 1990. V. 89. № 1. P. 113.
12. *Yeh A., Berg L.* The dehydration of ethanol by extractive distillation // *Chem. Eng. Comm.* 1992. V. 113. № 1. P. 147. <https://doi.org/10.1080/00986449208936009>
13. *Fischer K., Gmehling J.* Influence of water on the vapor–liquid equilibria, activity coefficients at infinite dilution and enthalpies of mixing for mixtures of *N*-methyl-2-pyrrolidone with C5 or C6 hydrocarbons // *Fluid Phase Equilib.* 2004. V. 218. P. 69.
14. *Zhang X., Liu H., Yang W. et al.* Experimental isobaric (vapor–liquid) equilibrium data for the binary system *N,N*-dimethyl formamide–dimethyl sulfoxide and the quaternary system *sec*-butyl alcohol–*sec*-butyl acetate–*N,N*-dimethyl formamide–dimethyl sulfoxide at 101.3 kPa // *Fluid Phase Equilib.* 2016. V. 409. P. 78.
15. *Yin W., Ding S., Xia S. et al.* Cosolvent selection for benzene–cyclohexane separation in extractive distillation // *J. Chem. Eng. Data.* 2010. V. 55. P. 3274. <https://doi.org/10.1021/je100081v>
16. *Jeon Y., Row S.W., Lee G. et al.* Solvent screening for the separation of ethylbenzene and *p*-xylene by extractive distillation // *Korean J. Chem. Eng.* 2014. V. 31. № 10. P. 1824.
17. *Гайле А.А., Залищевский Г.Д.* *N*-Метилпирролидон. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: Химиздат, 2005.
18. *Гайле А.А., Залищевский Г.Д., Ерженков А.С., Колдобская Л.Л.* Выделение бензола из бензольной фракции риформата экстрактивной ректификацией со смесями *N*-метилпирролидон–сульфолан // *Ж. прикл. хим.* 2008. Т. 81. № 8. С. 1296.
19. *Гайле А.А., Сомов В.Е.* Сульфолан. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: Химиздат, 2014.
20. *Raeva V.M., Sazonova A.Yu., Frolkova A.K.* Synergetic effect of binary separating agents in extractive rectification of homogeneous mixtures // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2013. V. 47. № 5. P. 649. [*Раева В.М., Сазонова А.Ю., Фролкова А.К.* Синергетический эффект бинарных разделяющих агентов при экстрактивной ректификации гомогенных смесей // *Хим. технол.* 2012. № 8. С. 482.]
21. *Сазонова А.Ю., Раева В.М., Фролкова А.К.* Сравнение эффективности экстрактивных агентов при разделении смеси акрилонитрил–вода // *Изв. высш. учебн. завед. Хим. хим. технол.* 2013. Т. 56. № 11. С. 50.
22. *Sazonova A.Yu., Raeva V.M., Chelyuskina T.V., Frolkova A.K.* Choice of extractive agents for separating benzene–perfluorobenzene biazotropic mixture based on thermodynamic criterion // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. № 2. P. 148. [*Сазонова А.Ю., Раева В.М., Челюскина Т.В., Фролкова А.К.* Выбор экстрактивных агентов для разделения биазеотропной смеси бензол–перфторбензол на основе термодинамического критерия // *Теор. осн. хим. технол.* 2014. Т. 48. № 2. С. 163.]
23. *Lei Z., Li C., Chen B.* Extractive distillation: A review // *Sep. Purif. Rev.* 2003. V. 32. № 2. P. 121.
24. *Коган В.Б.* Азеотропная и экстрактивная ректификация. Л.: Химия, 1971.
25. *Румянцев П.Г., Жучков В.И., Фролкова А.К., Анисимов А.В.* Выбор разделяющих агентов с помощью газожидкостной хроматографии для экстрактивной ректификации биазеотропной смеси бензол–перфторбензол // *Вестн. МИТХТ.* 2010. Т. 5. № 3. С. 3.
26. *Zhuchkov V.I., Raeva V.M., Frolkova A.K.* The choice of selective agents for extractive distillation by gas–liquid chromatography // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. № 6. P. 1047. [*Жучков В.И., Раева В.М., Фролкова А.К.* Выбор селективных агентов для экстрактивной ректификации методом газожидкостной хроматографии // *Теор. осн. хим. технол.* 2017. Т. 51. № 6. С. 704.]