

ВЫБОР РАЗДЕЛЯЮЩИХ АГЕНТОВ С ПОМОЩЬЮ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ БИАЗЕОТРОПНОЙ СМЕСИ БЕНЗОЛ – ПЕРФТОРБЕНЗОЛ

П. Г. Румянцев, старший научный сотрудник, В. И. Жучков, старший научный сотрудник, А. К. Фролкова, профессор, А. В. Анисимов, доцент
кафедра Химии и технологии основного органического синтеза
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: frolkova@mitht.ru

Из ряда потенциально эффективных разделяющих агентов для процесса экстрактивной ректификации биазеотропной смеси бензол – перфторбензол с помощью газожидкостной хроматографии проведен отбор максимально селективных разделяющих агентов, которые обеспечивают два теоретически возможных варианта разделения смеси на компоненты.

Gas-liquid chromatography was used for estimating the selectivity of solvents for the separation of biazetropic benzene – perfluorobenzene mixture based on extractive rectification. The selected optimal solvents enable two theoretically feasible variants of the mixture separation.

Ключевые слова: экстрактивная ректификация, разделяющий агент, газожидкостная хроматография, неподвижная жидкая фаза, селективность, время удерживания.

Key words: extractive rectification, separating agent, gas-liquid chromatography, stationary liquid phase, selectivity, retention time.

1. Введение

При разделении многокомпонентных смесей обычно ставится задача выделения из нее целевого продукта (или продуктов) заданного качества. Наличие термодинамических ограничений фазового равновесия (азеотропия и разделяющие многообразия областей ректификации) делает невозможным использование обычной ректификации для разделения смеси на индивидуальные компоненты, и в частности, биазеотропной смеси бензол (Б) – перфторбензол (ПФБ). В таких случаях требуются специальные методы разделения [1], и в том числе, экстрактивная ректификация (ЭР) [2], располагающая эффективным инструментом воздействия на равновесные соотношения в азеотропных смесях – большим набором экстрактивных агентов с различными физико-химическими свойствами.

Добавление третьего компонента (экстрактивный или разделяющий агент, РА) в бинарную смесь 1-2 изменяет межмолекулярное взаимодействие (ММВ) исходных компонентов бинарной смеси, что, соответственно, вызывает изменение их относительной летучести ($\alpha_{1,2}$). При этом, чем выше величина относительной летучести компонентов 1,2 в присутствии РА ($\alpha_{1,2,РА}$) по сравнению с таковой в отсутствие РА ($\alpha_{1,2}$), тем эффективнее процесс экстрактивной ректификации. Иначе говоря, разделяющий агент должен быть селективным, то есть избирательно взаимодействовать только с одним из компонентов исходной смеси, чтобы обеспечить максимальное значение величины селек-

тивности S :

$$S = \alpha_{1,2(РА)} / \alpha_{1,2} \quad (1)$$

Из двух основных факторов действия разделяющего агента – селективного межмолекулярного взаимодействия с одним из компонентов (I) и разбавления исходной смеси (II), фактор I является определяющим, как, соответственно, и все мероприятия, связанные с поисками селективного разделяющего агента. В монографии [2] изложены основные методы выбора разделяющих агентов, которые условно могут быть разделены на две группы.

Методы первой группы основаны на анализе имеющихся экспериментальных данных о свойствах растворов, образованных компонентами заданной смеси и потенциальными разделяющими агентами. Это данные о парожидкостном равновесии (ПЖР) (в том числе и полученные расчетным путем), температурах кипения, азеотропии, растворимости. Необходимо отметить и новую методологию подбора разделяющих агентов и прогноза результатов разделения [3], основанную на экспериментальных или расчетных данных по ПЖР и анализе хода различных изо-многообразий в производной диаграмме (многообразий единичной относительной летучести, псевдоидеальных многообразий, температурных складок, изотермоизобар Банкрофта, изотермо-изобар инверсии парциальных молярных теплот испарения). Использование таких методов осложняется необходимостью получения большого объема экспериментальных данных по ПЖР (высокие финансовые и трудовые затраты, отсутствие чистых веществ и др.) или соответствующего

объема расчетных данных по ПЖР (проблемы адекватности математических моделей, часто необходимость в экспериментальных данных по ПЖР). Эти трудности наиболее заметно проявляются при необходимости разработки технологий разделения смесей малоизученных или новых веществ.

Вторая группа включает методы, использующие данные об индивидуальных свойствах как исходных компонентов, так и потенциальных разделяющих агентов. Это данные о структуре молекул, наличии функциональных групп, способности к специфическим ММВ и др., применение которых позволяет на качественном уровне [4,5] оценить возможность селективного взаимодействия РА с компонентами и выбрать группу потенциально эффективных разделяющих агентов. Однако для выбора наиболее селективного агента и в этом случае нужны данные о ПЖР в системах 1-2 и 1-2-РА.

Выбор оптимального РА может быть существенно упрощен, если для определения величин селективности разделяющих агентов из отобранной группы использовать экспериментальный метод на базе газожидкостной хроматографии [2]. Этот метод позволяет количественно оценивать селективность реального РА в условиях бесконечного разбавления компонентов разделяемой смеси в РА, то есть когда оцениваются только взаимодействия «РА – компонент 1» и «РА – компонент 2», а вкладом ММВ типа «1 – 1», «2 – 2», «1 – 2» в величину $\alpha_{1,2(РА),\infty}$ можно пренебречь. Привлекательность метода ГЖХ для выбора оптимального РА основывается на доступности метода (используются отработанные технологии и техника ГЖХ), малых затратах времени и материалов, воспроизводимости и надежности результатов. Кроме того, обширный справочный материал в литературе по ГЖХ может эффективно использоваться на этапе формирования группы потенциальных РА для разделения заданных смесей методом ЭР (например, таблицы констант Мак-Рейнольдса [6], индексов Ковача [5], удельных или относительных объемов удерживания [5]).

Использование метода ГЖХ при оценке селективности разделяющих агентов для ЭР основано на физико-химическом единстве процессов, лежащих в основе ЭР и ГЖХ: разделяющий агент в ЭР (или неподвижная жидкая фаза (НЖФ) в ГЖХ) должны обеспечить существенное отличие в растворимости компонентов 1 и 2 в жидкой фазе парожидкостной системы 1-2-РА (или 1-2-НЖФ). Последнее выразится в разной величине среднего времени пребывания молекул веществ 1 и 2 в жидкой фазе и, соответственно, в разных их концентрациях в паровой фазе и далее в разных их скоростях продвижения по колонке в случае ГЖХ

или в разной степени перераспределения легколетучего и тяжелолетучего компонентов между противоточными фазами в ЭР. Таким образом, для разделения компонентов заданной смеси 1-2 в ГЖХ и в ЭР требуется одно и то же: РА в ЭР (или НЖР в ГЖХ) должны обеспечить значимое увеличение относительной летучести компонентов 1-2 в системе 1-2-РА (или 1-2-НЖФ) по сравнению с относительной летучестью в исходной смеси 1-2. Технология ГЖХ при использовании разделяющего агента в качестве НЖФ позволяет быстро количественно оценить его пригодность для разделения конкретной смеси благодаря расчету селективности РА на основе легкодоступных измерений.

В ГЖХ при большом избытке НЖФ по сравнению с величиной пробы (смесь разделяемых компонентов) разделение проходит в условиях бесконечного разбавления компонентов пробы в НЖФ. В этих условиях коэффициент распределения компонента между подвижной газовой фазой и НЖФ линейно связан с параметрами удерживания компонента уравнением [7]:

$$V_R = V_0 + V_{жс} \cdot K_R, \quad (2)$$

где: V_R – объем удерживания компонента, V_0 – «мертвый» объем хроматографической системы, $V_{жс}$ – объем НЖФ, K_R – коэффициент распределения компонента.

Соответствующий коэффициент распределения K_R можно вычислить из легко измеряемых параметров удерживания и тем самым определить условия фазового равновесия для низких концентраций компонента R :

$$K_R = V_V^T = \frac{(V_R - V_0)j}{V_{жс}}, \quad (3)$$

где: V_V^T – объемный удерживаемый объем (при температуре колонки), j – фактор градиента давления газа в колонке, $(V_R - V_0)j$ – эффективный удерживаемый объем, $V_{жс}$ – объем неподвижной жидкости в колонке [7].

Коэффициент распределения вещества R между газовой и жидкой фазами связан с коэффициентом активности этого вещества в растворе уравнением:

$$K_R = \frac{RTN_{жс}}{p_R^0 \gamma_R^\infty}, \quad (4)$$

где: $N_{жс}$ – число молей НЖФ на сорбенте (в единице объема сорбента), γ_R^∞ – коэффициент активности компонента при бесконечном разбавлении, p_R^0 – упругость паров компонента в нормальных условиях.

Приравняв выражения (3) и (4), можно рассчитать величину коэффициента активности компонента R в бесконечно разбавленном растворе γ_R^∞ :

$$\gamma_R^\infty = \frac{RTN_{\text{ж}}V_{\text{ж}}}{p_R^o(V_R - V_o)j} \quad (5)$$

В этом уравнении величину приведенного удерживаемого объема $(V_R - V_o)$ компонента R можно выразить через приведенное время удерживания t'_R :

$$V'_R = (t_R V_{\text{гн}} - t_o V_{\text{гн}}) = t'_R V_{\text{гн}},$$

где: V'_R – приведенный удерживаемый объем компонента R ; $V_{\text{гн}}$ – объемная скорость газаносителя при температуре колонки; t_R – время удерживания компонента R ; t_o – время удерживания несорбирующегося компонента.

Уравнение для γ_R^∞ , выраженное через приведенное время удерживания компонента R , будет иметь вид:

$$\gamma_R^\infty = \frac{RTN_{\text{ж}}V_{\text{ж}}}{p_R^o j t'_R V_{\text{гн}}} \quad (6)$$

Таким образом, по полученным экспериментально с помощью ГЖХ параметрам удерживания можно рассчитывать коэффициенты активности компонентов в бесконечно разбавленных растворах. Ясно, что при этих измерениях должно быть максимально устранено влияние адсорбционной активности носителей на параметры удерживания хроматографируемых веществ с использованием всех имеющихся способов.

Для выбора разделяющих агентов нет необходимости в определении коэффициента активности каждого компонента. Достаточно найти отношение их коэффициентов активности, поскольку в соответствии с уравнением

$$\alpha_{1,2} = \frac{p_1^o \gamma_1}{p_2^o \gamma_2} \quad (7)$$

оно определяет значение коэффициента относительной летучести рассматриваемых двух компонентов при их взаимодействии с НЖФ. При использовании хроматографических данных по удерживанию компонентов 1 и 2 на НЖФ, представляющей собой потенциальный разделяющий агент для экстрактивной ректификации, γ_1 и γ_2 – коэффициенты активности веществ 1 и 2 в системах «1 – НЖФ» и «2 – НЖФ», а величина $\alpha_{1,2}$ отражает относительную летучесть компонентов 1 и 2 в присутствии большого избытка разделяющего агента.

Используя выражение (6), получаем через приведенное время удерживания t'_R простое уравнение, которое выражает предельно возможную селективность НЖФ (РА) S^∞ :

$$S^\infty = \frac{\gamma_1^\infty}{\gamma_2^\infty} = \frac{t'_2 p_2^o}{t'_1 p_1^o} \quad (8)$$

где: t'_2 и t'_1 – приведенные времена удерживания веществ 1 и 2 на рассматриваемой НЖФ в заданных условиях.

Соотношение (8) и лежит в основе применения ГЖХ для выбора оптимального разделяющего агента для процесса ЭР. Из простого по технике, малозатратного и непродолжительного по времени эксперимента получаем количественную оценку селективности разделяющих агентов. Следует, однако, помнить, что в условиях реальной экстрактивной ректификации избыток разделяющего агента не может быть очень большим из-за затруднений с его регенерацией. Кроме того при конечных концентрациях компонентов в смеси 1-2-РА могут проявиться свойства, связанные, например, с наличием бинарных и тройных азеотропов, а также с расслаиванием жидкой фазы. Поэтому необходимо или тщательно изучить парожидкостное равновесие в системе 1-2-РА, или собрать надежные литературные данные по ПЖР.

2. Экспериментальная часть

2.1. Хроматографический эксперимент. Аналитическое обеспечение.

При испытании потенциальных разделяющих агентов технология приготовления сорбентов, колонок и методика измерения параметров удерживания исходных компонентов полностью совпадают с приемами обычной аналитической газожидкостной хроматографии и проводятся на обычном газовом хроматографе. Сорбенты готовятся по общепринятой методике выпаривания в керамической чашке [5]. Надежная оценка селективности методом ГЖХ сопряжена с выполнением двух важных требований к сорбенту: применение высокоинертных диатомитовых носителей для максимального снижения адсорбционного действия поверхности носителя на молекулы растворенных в НЖФ компонентов 1 и 2 и использование предельного для данного носителя количества НЖФ. В настоящей работе использовался инертный диатомитовый носитель Хроматон N-Супер [6], допускающий нанесение до 15% НЖФ (от веса носителя), а также полимерный носитель Полихром-1 [6] (гранулированный полиперфторэтилен), допускающий нанесение до 20% НЖФ.

Все девять рабочих сорбентов для рассматриваемой группы разделяющих агентов готовились из Хроматона N-Супер (0.16-0.2 мм) с 15% НЖФ. Сорбенты помещали в стандартные стеклянные колонки длиной 1 м (диаметр 5/3 мм). Колонки кондиционировали в токе гелия в течение четырех часов при температуре 100°C. Поскольку коэффициент относительной летучести зависит от температуры, хроматографирование необходимо проводить при тем-

пературе, близкой к температуре проведения экстрактивной ректификации. При испытании ряда разделяющих агентов все хроматографические определения должны проводиться при одной температуре. Измерения проводили на хроматографе Цвет-100 с катарометром при температурах: колонка – 80°C, испаритель – 150°C, катарометр – 170°C. Газ-носитель – гелий (40 мл/мин), объем пробы – 0.2-0.4 мкл.

Для измерения относительного удерживания компонентов рассматриваемой пары веществ (бензол-перфторбензол) на испытуемом образце разделяющего агента (колонка с соответствующим сорбентом) определяют время удерживания (в секундах) перфторбензола (t_1), бензола (t_2) и несорбирующегося газа (воздух, t_0). Далее вычисляют приведенные времена удерживания $t'_1 = (t_1 - t_0)$ и $t'_2 = (t_2 - t_0)$ и селективность $S^\infty = t'_2/t'_1 (p_2^0/p_1^0) = const$ при закрепленной температуре).

Для проведения измерений в ГЖХ необходимы высокочистые образцы бензола и перфторбензола, а также отобранных разделяющих агентов. Особенно высоки требования к содержанию в образцах воды. Оценка содержания воды и примесных компонентов в образцах рассматриваемых веществ производилась с помощью ГЖХ. Использовался хроматограф Цвет-550М с катарометром и стеклянная спиральная колонка длиной 3.5 метра (диаметр 5/3.5 мм), заполненная полихромом-1 с 5% полидиметилсилоксана SE-30. Содержание воды в образцах определяли методом внутреннего стандарта (абсолютный *n*-бутанол). В использованных образцах бензола ч.д.а. и высокочистого перфторбензола вода практически отсутствовала.

Следует отметить, что при хроматографических испытаниях потенциальных разделяющих агентов нет особых требований к их чистоте, так как при стабилизации колонн с приготовленными сорбентами при повышенных температурах в токе гелия происходит удаление из основного вещества всех летучих примесей (включая воду), причем этот процесс легко контролируется катарометром хроматографа. Таким образом, располагая незначительным количеством исследуемого РА для приготовления сорбента, получаем данные по его селективности при бесконечном разбавлении на высокочистом РА. Это обстоятельство позволяет значительно экономить время и средства при оценке больших групп разделяющих агентов.

Оценку содержания примесей в двух образцах коммерческого перфторбензола и в бензоле ч.д.а. проводили на хроматографе Цвет-500М с капиллярной колонкой (0.32 мм; 100 м; 0.52 мкм; иммобилизованный полидиметилсилоксан).

Высокочистый перфторбензол (99.89%) содержит незначительное количество примесей, что позволяет использовать его в модельных смесях перфторбензол-бензол. Оценка качественного состава примесей в образцах перфторбензола проводилась на хроматомасс-спектрометре Agilent 5973N с капиллярной колонкой HP-1 (0.32 мм; 50 м; 0.52 мкм; иммобилизованный полидиметилсилоксан) и на основе данных банка масс-спектров NIST-98. Примеси в очищенном (99%) перфторбензоле состоят из недофторированных бензолов (три-, пента-, хлорпентафторбензолы) и остатков растворителей, использованных вероятнее всего в процессах фторирования и выделения конечного продукта (хлористый метилен, тетрагидрофуран, бензол и 1-гептен). В высокочистом перфторбензоле основной примесью является пентафторбензол. В следовых количествах отмечены тетрагидрофуран, бензол и хлорпентафторбензол.

В использованном бензоле ч.д.а. примеси практически отсутствовали.

2.2. Выбор разделяющего агента.

Влияние разделяющего агента на относительную летучесть компонентов подлежащей разделению смеси определяется свойствами растворов «компонент – разделяющий агент», которые обусловлены физическими свойствами веществ и соответствующими межмолекулярными взаимодействиями. Ясно, что значительное изменение относительной летучести компонентов возможно только при сильном селективном взаимодействии РА с одним из них.

Разделяющий агент помимо его способности изменять относительную летучесть компонентов исходной смеси в желаемом направлении должен удовлетворять требованиям общего технологического характера, а именно: легко регенерироваться из смесей с исходными компонентами (в частности, не образовывать азеотропов с ними), быть безопасным в обращении, доступным, дешевым, инертным в отношении компонентов разделяемой смеси и оборудования и др.

В рассматриваемом случае мы имеем дело с двумя ароматическими соединениями – бензолом и перфторбензолом. Хотя наличие двух бинарных азеотропов и свидетельствует о специфических межмолекулярных взаимодействиях в этой смеси, в то же время известно об аномально низкой температуре кипения ПФБ, не соответствующей большой молекулярной массе этого соединения, что свидетельствует о слабом взаимодействии молекул в жидком перфторбензоле. Имеются данные, свидетельствующие об аномально слабом удерживании перфторированных соединений, и в том числе перфторбензола, на полярных НЖФ различной природы [11].

С другой стороны, известно о сильном удерживании бензола многими полярными НЖФ с нитрильными, фенильными, нитро, гидроксильными и другими функциональными группами, обладающими электрооакцепторными свойствами [5, 6]. Это объясняется тем, что электронное облако π -электронов бензола легко деформируется и взаимодействует с электрооакцепторными функциональными группами растворителя, что приводит к высокой растворимости бензола в таком растворителе. Перфторбензол – фторированный аналог бензола – не проявляет таких свойств и аномально слабо растворяется в таких растворителях, что, вероятно, связано с экранирующим эффектом объемных заместителей – атомов фтора.

Очевидно, в качестве разделяющего агента для ЭР смеси Б-ПФБ следует выбрать полярные жидкости, молекулы которых обладают

функциональными группами с электрооакцепторными свойствами. Выбор таких веществ широк, причем можно использовать справочные данные как непосредственно из источников по экстрактивной ректификации [2], так и данные хроматографических источников, касающиеся оценки разделительных свойств и выбора НЖФ [5, 6].

В настоящей работе из девяти растворителей пять были определены из анализа данных по удерживанию бензола на различных НЖФ в рамках констант Мак-Рейнольдса [6] (№ 3-7, табл. № 1) с учетом требований к разделяющим агентам в ЭР, два (№ 1, 2) – из таблиц смесей, разделяемых с помощью ЭР [2], один (№ 8) – для проверки из работы [8] и один (№ 9) – по результатам собственного поиска растворителей, селективно удерживающих перфторбензол.

Таблица 1. Селективность при бесконечном разбавлении – $S_{1,2(РА)}^\infty$ ряда растворителей для разделения смеси бензол - перфторбензол.

№ п.п.	Растворители (РА)	Время удерживания, сек					
		t_0	t_1	t_2	t'_1	t'_2	t'_2/t'_1
1	Циклогексанон	28.5	34.3	37.4	5.8	8.9	1.5
2	Циклогексанол	28.4	43.0	58.7	14.6	30.3	2.1
3	Трисцианэтоксипропан	26.5	31.5	44.5	5.0	18.0	3.6
4	Полифенилметилсилоксан-4	32.0	70.0	85.0	38.0	53.0	1.4
5	Диэтиленгликоль	27.0	45.0	147.0	18.0	120.0	6.6
6	Этиленгликоль	35.3	42.4	64.3	7.1	29.0	4.1
7	Глицерин	33.0	39.0	64.2	6.0	31.2	5.2
8	Диметилсульфоксид	33.4	53.6	75.8	20.2	42.4	2.1
9	Kel-F-10	28.9	198.3	125.5	169.4	96.6	0.57
10	Полихром-1	18.0	53.0	45.0	35.0	27.0	0.77

При оценке селективности разделяющих агентов в качестве инертного носителя применялся тефлоновый носитель Полихром-1. Было установлено, что этот носитель обладает высокой селективной удерживающей способностью в отношении перфторбензола: на колонке с чистым носителем Полихром-1 перфторбензол удерживается в 1.2 раза сильнее, чем бензол. В связи с этим его нельзя применять в качестве носителя в работах по измерению параметров удерживания в режиме ГЖХ в смесях, содержащих перфторбензол, из-за большого вклада в величину удерживания ПФБ со стороны носителя Полихром-1. Это означает, что селективность для пары Б-ПФБ, полученная на сорбенте «НЖФ + Полихром-1», не будет соответствовать истинной величине селективности, формируемой только действием НЖФ (разделяющим агентом).

Однако в факте установления сильной сорбционной активности Полихрома-1 в отношении ПФБ есть и положительный аспект, поскольку становится ясно, какова должна быть

химическая природа разделяющего агента для обеспечения селективного растворения ПФБ. Селективную абсорбцию ПФБ должны обеспечивать жидкие перфторированные углеводороды с подходящей температурой кипения.

Этот вывод был проверен с помощью жидкого фторированного масла (олигомеры политрифторхлорэтилена) марки Kel-F-10 [6] с предельной температурой применения в ГЖХ – 100°C. Результат оценки селективности масла в отношении разделения смеси Б-ПФБ приведен в табл.1 (№ 9).

2.3. Обсуждение результатов.

Из табл. 1 видно, что разделяющие агенты № 1-8 изменяют относительную летучесть смеси бензол – перфторбензол в направлении снижения летучести бензола, поскольку во всех случаях приведенные времена удерживания бензола выше величин этих параметров для перфторбензола. При этом наиболее селективны гликоли: этиленгликоль (ЭГ) и диэтиленгликоль (ДЭГ) и глицерин. Поскольку глицерин при нагревании в присутствии примесей разлага-

ется, нет смысла его использовать, даже несмотря на высокое значение селективности. РА должен хорошо растворять один из компонентов смеси, чтобы обеспечить эффективный массообмен при определенном расходе разделяющего агента в условиях реальной ректификации. В связи с этим растворяющая способность конкурирующих агентов в отношении компонентов разделяемой смеси также является важным фактором выбора оптимального агента. В случае ЭГ и ДЭГ по данным температурных зависимостей растворимости бензола в ЭГ и ДЭГ [9] предпочтительнее использование ДЭГ (растворимость бензола при 60°C – 36.7% масс.), чем ЭГ (растворимость бензола при 60°C – 7.07% масс.). Низкая растворимость бензола в ЭГ может привести к расслаиванию жидкой фазы в нижней части колонны и получению гетерогенного кубового продукта при ЭР смеси бензол – перфторбензол с использованием ЭГ.

Необходимо с осторожностью подходить к большим величинам селективности, определяемым методом ГЖХ для полярных разделяющих агентов и нейтральных разделяемых компонентов, поскольку в подобных случаях большие величины удерживания компонентов в ходе хроматографирования формируются не столько за счет растворения в НЖФ, сколько за счет доминирующей адсорбции разделяемых компонентов на поверхности НЖФ [5]. При этом фактическая растворимость компонентов в РА может быть незначительной даже и при рабочей температуре ректификации. Например, для трисцианэтоксипропана (ТЦЭП, №3) низкие значения приведенных времен удерживания для ПФБ и бензола свидетельствуют о слабом межмолекулярном взаимодействии этих компонентов с ТЦЭП и, соответственно, об их низкой растворимости в ТЦЭП. Относительно высокая величина селективности ТЦЭП по бензолу (3.6) формируется за счет вклада поверхностной адсорбции в величину удерживания бензола и низкой величины удерживания ПФБ. В целом же сорбционная способность ТЦЭП в отношении ПФБ и бензола очень низка, что количественно может быть охарактеризовано величинами коэффициентов емкости k' [7, 12] хроматографической колонки с ТЦЭП по бензолу и ПФБ. Эти величины ($k' = t_i'/t_0$) равны, соответственно, 0.19 и 0.68 для ПФБ и Б, то есть величины удерживания составляют только десятые доли от величины удерживания несорбирующегося вещества (воздух). Выбрав такой РА только по хроматографическим данным о селективности, можно неожиданно столкнуться с низкой эффективностью работы ректификационной колонны вплоть до образования гетерогенного кубового продукта. В связи с этим понятна важность надежных

данных по температурным зависимостям растворимости исходных компонентов в РА для выбора оптимального РА из ряда растворителей, охарактеризованных с помощью ГЖХ-метода.

Циклогексанон (ЦГН) и полиметилфенилсилоксан-4 (ПФМС-4) обладают минимальным значением селективности в рассматриваемом ряду растворителей. При этом, судя по величинам приведенных времен удерживания, растворимость ПФБ и бензола в ЦГН незначительна. Те же величины в случае ПФМС-4 свидетельствуют о существенной растворимости обоих компонентов в ПФМС-4, но при этом не обеспечивается приемлемая величина селективности из-за отсутствия достаточной специфичности взаимодействия молекул полиметилфенилсилоксана с бензолом.

Циклогексанол (ЦГЛ) и диметилсульфоксид (ДМСО) имеют одинаковое значение селективности – 2.1, но из рассмотрения величин удерживания бензола и ПФБ на этих растворителях следует, что ДМСО обеспечивает эту селективность при более высокой растворимости бензола, чем у ЦГЛ, и поэтому он более предпочтителен в качестве РА. Кроме того, ДМСО более доступен в чистом виде и устойчив при регенерации.

Данные по селективности, полученные для ДМСО, и в целом обоснование выбора ДМСО в качестве РА для осуществления экстрактивной ректификации смеси Б-ПФБ с выводом ПФБ в качестве дистиллата согласуются с результатами работы [8]. Селективность ДЭГ как разделяющего агента для вывода ПФБ в качестве дистиллата втрое выше, чем у ДМСО, и его следует применять, но сильное удерживание бензола диэтиленгликолем может осложнить процесс регенерации разделяющего агента.

Результат оценки селективности разделения пары Б-ПФБ на масле Kel-F-10 (№ 9) показывает, насколько велика селективность взаимодействия перфторированных углеродных цепей масла с перфторбензолом – при практически равных температурах кипения Б и ПФБ удерживание ПФБ в 1.7 раза выше удерживания бензола. Снижение летучести ПФБ в присутствии перфторированного масла позволяет использовать масло в качестве разделяющего агента для изменения точки вывода компонентов по сравнению с вариантом применения ДЭГ или ДМСО: в дистилляте будет выводиться бензол, в кубовом продукте – ПФБ и масло. При этом, судя по величинам приведенного времени удерживания для ПФБ и Б, масло обеспечивает высокую степень растворимости как ПФБ, так и Б (коэффициент емкости на колонке с Kel-F-10 составляет для ПФБ – 5.8, для бензола – 3.3). Эти результаты означают, что для осуществления ЭР с этим РА для получения чистого бен-

зола в дистилляте понадобится высокоэффективная колонна. Для оптимизации этого варианта имеет смысл оценить селективность индивидуальных перфторуглеродов, например, C_9F_{20} ($T_{кип}=125^{\circ}C$) и $C_{10}F_{22}$ ($T_{кип}=238-240^{\circ}C$) [10].

Таким образом, чрезвычайно трудная для ректификационного разделения биазеотропная смесь компонентов с практически равными температурами кипения может быть разделена на компоненты по двум предельным вариантам разделения бинарной смеси благодаря использованию экстрактивной ректификации с двумя селективными разделяющими агентами разной природы.

3. Выводы

В результате оценки селективности газохроматографического разделения смеси бензол – перфторбензол на девяти образцах потенциальных разделяющих агентов показано:

1. Для разделения смеси бензол-перфторбензол на компоненты в режиме экстрактивной ректификации с выводом перфтор-

бензола в качестве дистиллата пригодны диэтиленгликоль и диметилсульфоксид (в порядке снижения эффективности).

2. Показана селективная (по сравнению с бензолом) сорбция перфторбензола как полимерным тефлоновым сорбентом Полихром-1, так и политрифторхлорэтиленовым маслом Kel-F-10. Величина селективности масла Kel-F-10 в отношении удерживания перфторбензола позволяет использовать масло в качестве разделяющего агента и реализовать разделение смеси бензол-перфторбензол с выводом бензола в качестве дистиллата и перфторбензола в качестве кубового продукта (в смеси с маслом).

3. Полученные данные в части, касающейся диметилсульфоксида, хорошо согласуются с выводами авторов работы [8] о возможности выделения перфторбензола в качестве дистиллата при экстрактивной ректификации смеси бензол-перфторбензол в присутствии диметилсульфоксида и с нашими экспериментальными данными о паро-жидкостном равновесии в системе бензол-перфторбензол-диметилсульфоксид.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Серафимов, Л. А. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения как основа создания технологических комплексов / Л. А. Серафимов, А. К. Фролова // Теор. основы хим. технологии. – 1997. – Т. 31, № 2. – С. 193–201.
2. Коган, В. Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация / В. Б. Коган. – Л. : Химия, 1971. – 432 с.
3. Челюскина, Т. В. Подбор экстрактивных агентов при разделении биазеотропных бинарных смесей экстрактивной ректификацией / Т. В. Челюскина, Л. А. Серафимов, А. К. Фролова // Теор. основы хим. технологии. – 2009. – Т. 43, № 6. – С. 648–657.
4. Киселев, А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А. В. Киселев. – М.: Высшая школа, 1986. – 239 с.
5. Король, А. Н. Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии / А. Н. Король. – М. : Химия, 1985. – 239 с.
6. Лурье, А. А. Хроматографические материалы : справочник / А. А. Лурье. – М. : Химия, 1978. – 440 с.
7. Вигдергауз, М. С. Расчеты в газовой хроматографии / М. С. Вигдергауз. – М. : Химия, 1978. – 247 с.
8. Разделение смеси бензол-перфторбензол экстрактивной ректификацией / М. И. Зарецкий [и др.] // Хим. технология. – 2004. – № 5. – С. 9–11.
9. Коган, В. Б. Справочник по растворимости : в 3 т. / В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров. – Т. 1, кн. 2. – М. – Л. : Изд. АН СССР, 1962. – 502 с.
10. Краткая химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 5. – М. : Сов. энциклопедия, 1967. – 595 с.
11. Руководство по газовой хроматографии : пер. с нем. / Под ред. А. А. Жуховицкого. – М. : Мир, 1989. – 503 с.
12. Аналитическая хроматография / К. И. Сакодынский [и др.]. – М. : Химия, 1993. – 464 с.