

10. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Николенко Д.В., Акулов А.И., Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбовской области. Тезисы докладов международной научно-практической конференции «Проблемы экологии в современном мире в свете учения В.И. Вернадского». Тамбов. Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина. 2010. С 338.

11. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия. 1970. 360 с.

Вигдорович Владимир Ильич – д.х.н., заслуженный деятель науки и техники РФ, проф. Кафедры «Химия» Тамбовского технического университета, Тамбов.

Цыганкова Людмила Евгеньевна – д.х.н., проф., зав кафедрой аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов.

Акулов Антон Иванович – аспирант кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

Николенко Денис Валериевич – аспирант кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

Vigdorovich Vladimir I. – doctor of chemical sciences, professor of department “Chemistry” in Tambov State Technical University, Tambov.

Tsygankova Lyudmila E. - doctor of chemical sciences, professor, chief of analytic and inorganic chemistry department in Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov.

Akulov Anton I. – post-graduate student in Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov.

Nikolenko Denis V. – post-graduate student in Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov.

УДК 541.183

Использование катионообменника КУ-2×8 для выделения алкансульфонатов натрия

Перистый В.А., Перистая Л.Ф.

Белгородский государственный университет, Белгород

Поступила в редакцию 7.12.2009

Аннотация

При синтезе органических веществ – алкансульфонатов натрия C_4-C_8 образуется реакционная смесь (алкансульфонаты натрия, бромид натрия, сульфит натрия). Проведенные эксперименты показали, что выделение хроматографически чистых алкансульфонатов натрия возможно при помощи ионообменного катионита КУ-2×8. Экспериментальные данные были использованы при разработке технологии получения алкансульфонатов – ионпарных реагентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Ключевые слова: ионообмен, алкансульфонаты, хроматография, алканбромиды, катионит

In the synthesis of sodium alkane sulfonates C_4-C_8 homologues the reaction mixture (alkane sulfonates, sodium bromide and sulfite) is formed. The experiments carried out approved that the of cromatographic pure alkane sulfonates can be isolated with the aid of the cation exchanger KU-2×8. The experimental results is used in the development of production technology of cromatographic pure sodium alkane sulfonates that are ion-pair reagents for high performance liquid chromatography.

Keywords: ion exchange, alkane sulfonates, chromatography, alkane bromides, cation exchanger

Введение

В лаборатории химической технологии Белгородского государственного университета был разработан способ получения гомологического ряда (C_4 , C_5 , C_6 , C_7 и C_8) алкансульфонатов натрия – анионных ионпарных реагентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии, который заключается в бромировании соответствующих первичных спиртов с последующим замещением в полученных бромалканах атомов брома на сульфонатную группу согласно усовершенствованному Перистым методу Шреккера [1]. Однако для получения высококачественных хроматографически чистых реагентов необходимо было решить вопрос, связанный с выделением алкансульфонатов из конечной реакционной смеси, содержащей кроме основных компонентов алкансульфонатов натрия также реакционный бромид натрия и непрореагировавшие исходные продукты алканбромиды и сульфит натрия. Поставленную задачу удалось решить путем ионного обмена с применением катионита КУ-2×8. Но при переходе к промышленному производству потребовалось более углубленное изучение закономерностей ионного обмена.

Поэтому целью и задачей данного исследования является получение научно обоснованных экспериментальных данных по основным условиям процесса ионного обмена, к которым относятся:

- предельно допустимое объемное соотношение неочищенный сульфонатный раствор, поступающий на ионный обмен : влажный катионит КУ-2×8;
- динамическая обменная емкость КУ-2×8.

Актуальность же работы заключается в том, что эти экспериментальные данные будут служить основой при разработке научно обоснованной отечественной технологии производства ионпарных реагентов для ВЭЖХ.

Методы анализа и способы расчета

В процессе исследовательских работ выполнялись анализы химического состава продуктов реакции алканбромидов с водным раствором сульфита натрия (табл. 1). При этом содержание бромида натрия определялось аргентометрическим методом Фольгарда; сульфита натрия – методом обратного иодометрического титрования [2]; алканбромидов – весовым методом путем их экстракции петролейным эфиром фр. 40-70 °С [3]. Содержание алкансульфонатов натрия рассчитывалось по разности между сухим остатком анализируемых образцов и суммой выше названных ингредиентов. В свою очередь сухой остаток определялся весовым методом путем высушивания навески (3-5 г) образца при температуре 80-85°С до постоянной массы. Причем с целью ускорения процесса сушки к навеске образца предварительно приливалось 10 мл этанола при перемешивании.

При изучении динамики снижения обменной емкости катионита КУ-2×8 (табл. 2) приготавливались модельные растворы с применением химически чистых (ХЧ) бромида и сульфита натрия. Пробы элюата на выходе из ионообменной колонки анализировались на величину кислотного числа методом кислотно-основного титрования гидроокисью тетрабутиламмония [4, 5]. Однако гомологических рядов алкансульфонатов натрия C_4 , C_5 , C_6 , C_7 и C_8 как реактивов не было. Поэтому они были получены методами направленного многостадийного препаративного синтеза [6], несколько усовершенствованного авторами: соответствующие ректифицированные первичные спирты, после превращения их в

алканбромиды и ректификационной очистки, конденсировались с тиомочевинной; полученные алканмеркаптаны окислялись азотной кислотой до алкансульфокислот, которые нейтрализовались до натровых солей и перекристаллизовывались из смешанного растворителя.

Таблица 1. Химический состав продуктов реакции, образующихся при взаимодействии алканбромидов с водным раствором сульфита натрия

№ п/п	Алкансульфонат	Содержание, % масс.				
		Алкансульфонат натрия	Бромид натрия	Сульфит натрия	Алканбромид	Вода
1.	Бутилсульфонат натрия	20.1	10.2	1.1	0.15	68.45
2.	Пентилсульфонат натрия	24.2	9.3	1.3	0.16	64.04
3.	Гексилсульфонат натрия	28.1	11.1	1.0	0.21	59.59
4.	Гептилсульфонат натрия	31.1	10.8	1.2	0.29	56.71
5.	Октилсульфонат натрия	34.1	12.2	1.4	0.35	51.95

Таблица 2. Динамика снижения обменной емкости катионита КУ-2×8 при элюировании модельного раствора состава, масс.‰: алкансульфонат натрия - 10,0; бромид натрия – 5,0; сульфит натрия – 0,5 (при температуре 35°С)

№ п/п	Наименование алкансульфоната натрия, содержащегося в модельном растворе	Расчетное кислотное число модельного раствора, г КОН/литр	Изменение кислотных чисел через время элюирования, минут									
			5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
1.	Бутилсульфонат натрия	67.2	68	66	69	67	67	66	68	67	66	50
2.	Пентилсульфонат натрия	64.4	64	65	65	63	64	62	65	65	49	30
3.	Гексилсульфонат натрия	62.0	61	63	62	64	63	63	62	48	31	20
4.	Гептилсульфонат натрия	59.9	60	61	58	59	60	60	37	28	11	9
5.	Октилсульфонат натрия	58.0	57	59	58	56	58	57	38	31	9	7

Расчетное кислотное число (К.Ч.расчет) (таблица 2) вычислялось при априорном предположении, что перевод в Н-форму всех ингредиентов модельного раствора будет 100%-ным. Расчет производится по формуле:

$$K.Ч._{расчет.} = \frac{56100 \cdot 0,1}{M(RSO_3Na)} + \frac{56100 \cdot 0,05}{M(NaBr)} + \frac{56100 \cdot 0,005 \cdot 2}{M(Na_2SO_3)},$$

где: 56100 – молярная масса едкого кали, умноженная на 1000;

$M(\text{RSO}_3\text{Na})$, $M(\text{NaBr})$, $M(\text{Na}_2\text{SO}_3)$ – молярные массы сульфоната, бромида и сульфита натрия, соответственно; 0,1; 0,05; 0,005 – массовая доля сульфоната, бромида и сульфита натрия, соответственно; 2 – основность сернистой кислоты.

Допустимое объемное соотношения модельный раствор алкансульфонатов натрия : влажный катионит КУ-2×8 (таблица 3) рассчитывалось по формуле:

$$V_{\text{доп.}} = \frac{\tau_{\text{пред.}} \cdot \omega_{\text{об.}}}{60} \cdot \left[\frac{\text{л}}{\text{л}} \right]$$

где $\tau_{\text{пред.}}$ – время полного ионного обмена до начала проскока натриевых солей (см. таблицу 2), то есть до снижения кислотного числа, мин; 60 – число перевода минут в часы, мин/час; $\omega_{\text{об.}}$ – объемная скорость подачи модельного раствора на ионообмен, час⁻¹. $\omega_{\text{об.}}$ рассчитывается по формуле:

$$\omega_{\text{об.}} = \frac{V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{КУ-2}\times\text{8}} \cdot \tau_{\text{р}}} \cdot \left[\frac{\text{л}}{\text{л} \cdot \text{час}} = \text{час}^{-1} \right]$$

где $V_{\text{р-ра}}$ – объем испытуемого раствора, прошедшего через слой катионита за время $\tau_{\text{р}}$ (часы), литры; $V_{\text{КУ-2}\times\text{8}}$ – объем катионита в колонке, литры.

Во всех опытах $\omega_{\text{об}}$ составляла 2 час⁻¹.

Примечание: $\omega_{\text{об}}$ – величина обратная среднему времени пребывания (контактирования) испытуемого раствора с катионитом:

$$\tau_{\text{к}} = \frac{1}{\omega_{\text{об}}} \cdot [\text{час}]$$

При $\omega_{\text{об}} = 2 \text{ час}^{-1}$; $\tau_{\text{к}} = \frac{1}{2 \text{ час}^{-1}} = 0,5 \text{ час}$.

Динамическая обменная емкость вычислялась по формуле:

$$K = \frac{\tau_{\text{пред.}} \cdot K_{\text{Ч.расчет.}} \cdot \omega_{\text{об.}}}{60 \cdot 56,1} \cdot \left[\frac{\text{моль} - \text{экв}}{\text{л}} \right]$$

где $K_{\text{Ч.расчет.}}$ – расчетное кислотное число модельного раствора, $\frac{\text{г}(\text{КОН})}{\text{л}}$ (табл. 2);

56,1 – молярная масса КОН, г/моль; $\tau_{\text{пред.}}$ – время полного ионного обмена до начала проскока натриевых солей, мин. (см. табл.2); $\omega_{\text{об.}}$ – объемная скорость подачи модельного раствора на ионообмен, час⁻¹.

Во всех опытах $\omega_{\text{об}}$ составляла 2 час⁻¹; 60 – число перевода минут в часы, $\frac{\text{мин}}{\text{час}}$.

Эксперимент

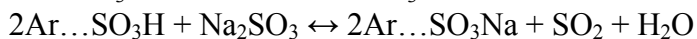
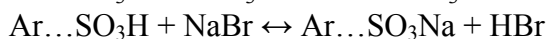
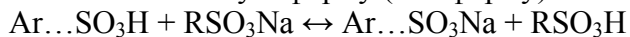
Исследования по применению катионита КУ-2×8 производились в процессе разработки метода синтеза гомологического ряда органических веществ – алифатических алкансульфонатов натрия С₄ – С₈, применяемых в качестве анионных ионпарных реагентов для ВЭЖХ.

Метод получения алкансульфонатов натрия заключался во взаимодействии исходных реагентов - алканбромидов с водным раствором сульфита натрия (реакция Штреккера, усовершенствованная Перистым [1]). Из полученной реакционной массы необходимо было выделить алкансульфонаты натрия, то есть очистить их от алканбромидов и минеральных солей – бромида и сульфита натрия. Химический состав продуктов реакции Штреккера-Перистого приведен в табл. 1.

Если непрореагировавший алканбромид легко удалялся путем его экстракции петролейным эфиром [7], то очистка от минеральных солей явилась трудной задачей. В результате поисковых работ было установлено, что подобрать условия

для кристаллизации алкансульфонатов натрия проблематично ввиду практически одинаковой растворимости (как в индивидуальных, так и в смешанных растворителях) алкансульфонатов, бромида и сульфита натрия.

Из множества различных вариантов очистки алкансульфонатов наиболее эффективным и технологичным методом оказался метод перевода названных натриевых солей в кислую форму (Н – форму).



В этом случае при успешном осуществлении данного процесса дальнейшее удаление бромоводорода и остаточной сернистой кислоты является довольно легкой технической задачей. А именно, при вакуумировании и нагревании до 100°C как бромоводород, так и примеси оксида серы (IV) (образуется при термическом разложении сернистой кислоты) легко десорбируются, так как в отличие от алкансульфокислот являются летучими соединениями. Очищенная таким образом алкансульфокислота из Н-формы путем нейтрализации гидроксидом натрия переводится в натриевую соль и после перекристаллизации из смешанного растворителя может успешно применяться как хроматографически чистый реагент для ВЭЖХ.

Для изучения принципиальной возможности перевода сульфонатной реакционной массы в Н- форму были проведены предварительные опыты на модельных смесях. Для этой цели были приготовлены модельные растворы с применением химически чистых реагентов. При этом соотношение между алкансульфонатами, бромидом и сульфитом натрия практически соответствовало реальной сульфонатной реакционной массе, а концентрация составляющих ингредиентов была примерно в 2 раза ниже ввиду того, что вязкость 20,1 – 34,1 масс.% - ного раствора алкансульфонатов была очень высокой (особенно для гептил – и еще больше для октилсульфоната натрия). Так для 34,1 масс.%-ного реакционного раствора октилсульфоната натрия (табл. 1, №8) коэффициент кинематической вязкости при 35°C составлял 41,2 сантистокса, а при снижении температуры до 20 - 25°C наблюдалось сильное загущение раствора и даже беспорядочная кристаллизация смеси октилсульфоната с примесью бромида натрия. Поэтому для снижения гидравлического сопротивления ионообменной колонки и предотвращения ее забивки применялись более низкие концентрации модельных растворов алкансульфонатов C₄ – C₈. С этой же целью температура при проведении ионного обмена составляла 35°C. Как показали дальнейшие опыты, эти меры были приняты правильно.

Промышленный катионит КУ-2×8 подготавливали к работе и кондиционировали по общепринятым методикам [8, 9]. На подготовленном катионите была определена динамическая обменная емкость при объемной скорости подачи ($\omega_{об}$) исследуемого раствора 2 час⁻¹. На выходе из колонки отбирались пробы элюата через каждые 5 минут и анализировались на величину кислотного числа. Экспериментальные данные приведены в табл.2.

Обсуждение результатов

Анализируя экспериментальные данные табл. 2, обращает на себя внимание, казалось бы, противоречивый факт – снижение обменной емкости катионита КУ-2×8 при снижении мольной доли алкансульфонатов натрия в модельных растворах, то

есть при снижении расчетного априорного кислотного числа. Однако этот факт становится понятным и закономерным, если учесть, что при увеличении молекулярной массы алкансульфонатов они труднее диссоциируют на ионы и поэтому равновесие устанавливается более медленно и, следовательно, способность вступать в ионообменное взаимодействие с более крупными молекулами уменьшается. Также на снижение подвижности молекул и ионов, по-видимому, влияет более высокая вязкость алкансульфонатов натрия с большей молекулярной массой. Этот факт был замечен и ранее [1].

На основании экспериментальных данных табл. 2 была рассчитана основная техническая характеристика катионита КУ-2×8 применительно к данному конкретному ионообмену, а именно: допустимое объемное соотношение раствор алкансульфонатов натрия : влажный катионит КУ-2×8 (в литрах на литр влажного катионита, при котором имеет место полный перевод в Н-форму алкансульфонатов натрия и минеральных солей). Также была рассчитана динамическая емкость КУ-2×8. Данные приведены в табл. 3.

Таблица 3. Техническая характеристика катионита КУ-2×8 при ионообменном переводе в Н-форму модельных растворов алкансульфонатов натрия состава, масс. %: алкансульфонат натрия - 10,0; бромид натрия – 5,0; сульфит натрия – 0,5

№ п/п	Наименование алкансульфоната натрия, содержащегося в модельном растворе	Допустимое объемное соотношение модельный раствор алкансульфонатов натрия: влажный катионит КУ-2×8 $V_{\text{доп.}}$, л/л	Динамическая обменная емкость катионита КУ-2-8 $K, \frac{\text{моль-экв}}{\text{л}}$
1.	Бутилсульфонат натрия	1,50	1,80
2.	Пентилсульфонат натрия	1,34	1,52
3.	Гексилсульфонат натрия	1,17	1,28
4.	Гептилсульфонат натрия	1,00	1,07
5.	Октилсульфонат натрия	1,00	1,03

Данные табл. 3 соответствуют экспериментальным данным табл. 2. А именно, с увеличением молекулярной массы алкансульфонатов натрия уменьшается как допустимый объемный расход сульфонатного раствора, так и динамическая емкость.

Заключение

На основании полученных экспериментальных данных о величинах предельно допустимых объемных соотношений $V_{\text{доп.}}$ и величинах динамических обменных емкостей катионита КУ-2×8 была разработана технология ионообменного перевода в Н-форму сульфонатных растворов, образующихся при реакции Штреккера-Перистого. Данная технология была успешно применена при получении гомологического ряда органических веществ – хроматографически чистых алкансульфонатов натрия $C_4 - C_8$ (анионных составляющих ионпарных реагентов для ВЭЖХ), которые успешно применяются в Российской Федерации.

Список литературы

1. Перистый В.А., Голдовская – Перистая Л.Ф., Везенцев А.И. Синтез анионных реагентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. - Т. 8, вып. 5. – С. 881 – 884.
2. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Кн. 2. - М.: Химия, 1965. – 376 с.
3. Тютюнников Б.Н. Химия жиров. - М.: Пищевая промышленность, 1966. – 632 с.
4. Крешков А.П., Быкова Л.Н., Казарян Н.Л. Кислотно – основное титрование в неводных средах. – М.: Химия, 1967. – 153 с.
5. Бухштаб З.И., Гасюк Л.В., Гаевой Г.М., Перистый В.А. Применение метода потенциометрического титрования для анализа моющих средств на основе алкенсульфонатов // Вестник Харьковского политехнического института. – 1973. - №71, вып. 5. - С. 56 – 60.
6. Вейганд – Хильгетаг Методы эксперимента в органической химии / Пер. с нем. - М.: Химия, 1968. - 944 с.
7. Перистый В.А., Семенов А.А., Гаевой Г.М., Бухштаб З.И. Определение алкенсульфонатов // Научно – технический сборник. Серия «Нефтепереработка и нефтехимия». - М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1972. - С. 30 – 31.
8. Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. – М., 1960. – 335 с.
9. Ионообменные методы очистки веществ. Учебное пособие / Под ред. Г.А. Чикина, О.Н. Мягкого. – Воронеж.: Изд. ВГУ, 1984. – 372 с.

Перистый Владимир Александрович – к.т.н., доцент кафедры общей химии Белгородского государственного университета, Белгород, тел. (4722) 30-11-50

Перистая Лидия Федотовна – Доцент кафедры общей химии Белгородского государственного университета, Белгород

Peristy Vladimir A. – Cand. of Science (Engeneering), docent of the chair of general chemistry, Belgorod State University, Belgorod, e-mail: ekolesnikova@bsu.edu.ru

Peristaya Lidiya Ph. – docent of the chair of general chemistry, Belgorod State University, Belgorod, e-mail: peristaya@bsu.edu.ru

УДК 577.121

Применение ионообменной хроматографии для получения высокоочищенных препаратов аконитатгидратазы

Альнассер А., Зайчикова М.В., Стольников Ю.А., Епринцев А.Т.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 10.07.2010 г.