

Ульянов Борис Александрович,  
д.т.н., профессор, Ангарский государственный технический университет  
Немцов Андрей Сергеевич,  
аспирант, Ангарский государственный технический университет

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ  
2-МЕТИЛПРОПЕНА И БУТАДИЕНА-1,3 МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ  
ХРОМАТОГРАФИИ**

Ulyanov B.A., Nemtsov A.S.

**DETERMINATION OF THE LIMITING ACTIVITY COEFFICIENTS OF  
2-METHYLPROPENE AND BUTADIENE-1,3 BY THE METHOD  
OF GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY**

**Аннотация.** Рассмотрено газохроматографическое определение предельных (Раулевских) коэффициентов активности 2-метилпропена (изобутена) и бутадиена-1,3.

**Ключевые слова:** газожидкостная хроматография, бутадиен-1,3.

**Abstract.** The gas chromatographic determination of the limiting (Raulev) activity coefficients of 2-methylpropene (isobutene) and butadiene-1,3 is considered.

**Keywords:** gas-liquid chromatography, butadiene-1,3.

Бутадиен-1,3 представляет собой один из ценнейших продуктов промышленности органического синтеза, он является основным мономером для производства синтетических каучуков общего и специального назначения [1].

Для производства бутадиена-1,3 применяется два основных процесса: пиролиз углеводородного сырья и дегидрирование углеводородных фракций  $C_4$ , выделяемых из продуктов переработки нефти. Из продуктов пиролиза бутадиен выделяется в виде бутен-дивинильной фракции (БДФ), имеющей сложный состав (табл. 1).

Для выделения бутадиена из углеводородных смесей используют два основных процесса: экстрактивную ректификацию и хемосорбцию. Экстрактивная ректификация, проводимая в присутствии разделяющих агентов и позволяющая получать бутадиен высокой степени чистоты (до 99,5 % масс.) имеет наибольшее распространение. Это связано с близкими температурами кипения разделяемых компонентов.

Влияние разделяющих агентов на относительную летучесть компонентов смеси определяется свойствами образующихся растворов, которые обусловлены свойствами чистых компонентов. Одним из важнейших параметров, позволяющих выбрать наиболее эффективный экстрагент для извлечения бутадиена, является предельный (Раулевский) коэффициент активности, который может быть определен методом газожидкостной хроматографии [2].

В рамках представленной работы нами была оценена возможность использования этого метода для определения предельных коэффициентов активности бутадиена-1,3 и 2-метилпропена (изобутена), входящих в состав БДФ

продуктов пиролиза установки ЭП-300 АО «АЗП». Эксперименты проводились на газовом хроматографе «Хромос ГХ-1000» при температуре  $20 \pm 25$  °С, твердый носитель – Chromosorb, Carbowax, Porapak; газ-носитель – гелий. В качестве разделительного агента (неподвижной жидкой фазы) впервые предложено использовать метил-трет-бутиловый эфир и метанол.

Таблица 1

Средний состав БДФ

Наименование	Содержание, % масс.	$t_{\text{кип}}$ , °С
Углеводороды $C_4$ , не менее, в том числе:	98,0	
бутадиен-1,3, не менее	40,0	– 4,4
изобутен	-	– 6,6
Углеводороды $C_{1-3}$ , не более	0,7	
Углеводороды $C_5$ и выше, не более	0,5	

Расчет коэффициентов активности проводили по формуле:

$$\gamma_i^\infty = \frac{R \cdot T_c}{V_g^T \cdot M_L \cdot p_i^o}$$

где:  $T_c$  – температура колонки, К;  $p_i^o$  – давление насыщенного пара сорбата при  $T_c$ , Па;  $M_L$  – молекулярная масса неподвижной жидкой фазы, г/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $V_g^T$  – удельный удерживаемый объем, м<sup>3</sup>/г.

$$V_g^T = \frac{(t_R - t_M) \cdot F_{pi, Ta}}{g} \cdot \frac{T_c}{T_a} \cdot \frac{3 \cdot (P_i/P_a)^2 - 1}{2 \cdot (P_i/P_a)^3 - 1} \cdot \frac{P_a - P_w}{P_a}$$

где:  $t_R$  – время удерживания адсорбата, мин;  $t_M$  – время удерживания несорбирующегося вещества, мин;  $P_i$  – давление газа-носителя на входе в колонку, атм;  $P_a$  – атмосферное давление, атм;  $T_a$  – комнатная температура, К;  $T_c$  – температура колонки, К;  $F_{pi, Ta}$  – объемная скорость газа-носителя при давлении  $P_i$  и температуре  $T_a$ , см<sup>3</sup>/мин;  $g$  – масса НЖФ в колонке, г,  $P_w$  – давление паров воды при  $T_a$ , атм.

В заключении можно сделать вывод: метод газожидкостной хроматографии позволяет с большей точностью вычислить значения предельного коэффициента активности в сравнении с расчетными данными.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения / Ю. Д. Семчиков. – Москва : Издательский центр «Академия», 2003. – 368 с.
2. Кудашева, Н.В. Газохроматографическое определение предельных коэффициентов активности производных адамантана в полимерных неподвижных фазах различной полярности / Н. В. Кудашева, С. Н. Яшкин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9. – № 5. – С. 726-738.