

ЭКСТРАКЦИЯ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ, КОФЕИНА И ТИОФЕНА СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ CO₂ ИЗ ЖИДКИХ ФАЗ НА ОСНОВЕ ПЭГ-400 И ПЭГ-1500

В.О. Соловьев — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID 0000-0001-5820-600X. Эл. почта: svo@igic.ras.ru

М.О. Костенко — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия. ORCID 0000-0002-7151-678X. Эл почта: kostenko@supercritical.ru

И.В. Зиновьева — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID 0000-0002-2428-4621. Эл почта: iz@igic.ras.ru (для переписки)

А.А. Вошкин — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия; МИРЭА Российский технологический университет, Москва, Россия. ORCID 0000-0002-7453-9477. Эл почта: aav@igic.ras.ru

Ю.А. Заходяева — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID 0000-0002-5719-2061. Эл почта: 0000-0002-5719-2061

©2021 г. Поступила в редакцию 24.08.2020 г. Прошла рецензирование 10.09.2020 г. Принята к публикации 10.09.2020 г.

Приведены результаты выделения бензойной кислоты, кофеина и тиюфена из жидких фаз на основе водорастворимых полимеров ПЭГ-400 и ПЭГ-1500 методом сверхкритической флюидной экстракции. Получены зависимости эффективности экстракции исследуемых соединений от условий существования флюида — температуры и давления. Показано, что степень извлечения бензойной кислоты, кофеина и тиюфена за одну ступень составляет 43; 48,5 и 84 % соответственно.

К л ю ч е в ы е с л о в а: водорастворимые полимеры, сверхкритический диоксид углерода, экстракция, степень извлечения, бензойная кислота, кофеин, тиюфен.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проблема выделения и концентрирования целевых веществ из многокомпонентных растворов интенсивно развивается путем применения «зеленой» жидкостной экстракции [1–4]. С недавних пор в процессах разделения и очистки широкого круга органических веществ особую актуальность приобрели двухфазные водные системы (ДВС) [5–10]. На основании диаграммы, представленной Sen K. и др. полиэтиленгликоль (ПЭГ) является самым распространенным соединением, которое используется для формирования ДВС [11]. ПЭГ с различной молекулярной массой нашли широкое применение в экстракции благодаря биологической безопасности, дешевизны, доступности и большой экстракционной емкости [12]. В ДВС в верхнюю фазу могут извлекаться как нейтральные, так и заряженные формы соединений, что дает таким системам еще одно преимущество перед органическими растворителями. Уникальные свойства и преимущества ДВС на основе ПЭГ позволяют применять эти системы при концентрировании веществ для аналитических целей, восстановлении карбоновых кислот из растворов ферментации, решении задач гидрометаллургии, и в других областях

[13–20]. Так, Viego A.W. и др. представили исследование экстракции салициловой и ацетилсалициловой кислот в системах типа полимер–соль–вода, которое показало возможное использование ДВС как инструмента в развитии новых аналитических методов для мониторинга и количественного определения кислот в водных растворах [21]. Извлечение карбоновых кислот микробиологическим методом было рассмотрено рядом исследователей. Masoumi H. и др. провели экстракцию яблочной кислоты в системах ПЭГ (4000 и 8000)/гидрофосфаты [22]. Carneiro-da-Cunha M.N. и др. предложили использовать систему ПЭГ-20000 (30 мас. %) / цитрат натрия (15 мас. %) для экстракции клавилановой кислоты из водного раствора, которая переходит в полимерную фазу с коэффициентом распределения 5,92 [23]. Было подтверждено, что биологически активные соединения (например, кофеин, никотин, витамины, гормоны) эффективно извлекаются в полимерную фазу в системах на основе ПЭГ [24–26]. Широта использования ДВС в процессах экстракции показывает перспективу их применения в создании «зеленых» технологий.

Сверхкритическая флюидная (СКФ) экстракция как метод выделения ценных компонентов применяется для проведения самых разнообразных процессов: от хроматографического разделения и формирования частиц необходимой морфологии до экстракции компонентов из различных типов сырья [27, 28]. Наиболее распространенным флюидом, используемым в СК-процессах, является диоксид углерода, поскольку он обладает низкими критическими параметрами, нетоксичен, малоактивен, дешев и легкодоступен [29]. Первым примером масштабного практического применения СКФ-экстракции было удаление кофеина из кофейных зерен (декофеинизация) [30]. В настоящее время показана возможность применения такого метода для экстракции жиров и других важных компонентов из растительного и животного сырья, а также экстракционной очистки полимеров, тканей, сточных вод [31]. В литературе представлены примеры экстракции компонентов из водных растворов, в том числе и с целью очистки при помощи периодической и непрерывной сверхкритической экстракции [32–36].

Ранее нами была изучена экстракция органических веществ, которые имеют важное значение в пищевой, фармацевтической, химической промышленности и медицине, в ДВС на основе полимеров [37, 38]. В работах [39–41] рассматривали применение ПЭГ в процессе экстракции серосодержащих органических соединений из *n*-гексана, что перспективно с экологической точки зрения. Бензойная кислота, кофеин и тиофен обладают высокими значениями растворимости в сверхкритическом CO₂ (СК-CO₂) [42–44], поэтому его применение в качестве экстрагента может решить задачу извлечения веществ из растворов, содержащих ПЭГ. Таким образом, цель настоящей работы — изучение эффективности метода СКФ-экстракции в процессе выделения бензойной кислоты, кофеина и тиофена из растворов на основе ПЭГ различной молекулярной массы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовали полиэтиленгликоль 400 (Clariant), полиэтиленгликоль 1500 (Fluka), сульфат натрия (квалификация «х.ч.»), бензойную кислоту (Sigma-Aldrich, ≥99,0 %), кофеин (квалификация «ч.д.а.»), тиофен (Biochem Chemopharma, ≥99,0 %) и диоксид углерода пищевой чистоты (Линде Газ Рус, ≥99,8 %). Дистиллированную воду для приготовления растворов получали с помощью лабораторного дистиллятора Liston A 1104 (Liston, Жуков, Россия).

Метод приготовления растворов

В качестве исходных растворов были выбраны полученные после жидкостной экстракции водно-полимерные растворы, содержащие бензойную кислоту и кофеин, и полимерный раствор, содержащий тиофен [37–39]. В случае с бензойной кислотой и кофеином исходный раствор состоял из ПЭГ-1500 (26,74 мас. %) и сульфата натрия (4,09 мас. %), растворенных в воде. Раствор тиофена готовили путем его растворения в ПЭГ-400. Концентрация бензойной кислоты, кофеина и тиофена в исходных растворах составляла 0,015; 0,013 и 0,003 моль/л соответственно. Все приготовленные исходные растворы были гомогенными.

Установка периодической СК-экстракции

Экстракцию целевых компонентов из жидких фаз проводили в статическом режиме с использованием СК-СО₂. В экспериментах использовали самостоятельно созданную установку, схема которой приведена на рис. 1.

В работе использовали автоклав объемом 96 мл со встроенными сапфировыми окнами (не указаны на схеме) для визуального контроля состояния среды. Перед проведением опыта игольчатые краны (7) и (8) закрывали и в автоклав помещали 15 мл жидкой фазы (б), представленной одной из модельных систем. Далее открывали баллон с СО₂ и после выравнивания давления в системе и баллоне включали мешалку (3) и термостатирование автоклава при помощи цифрового измерителя-регулятора Овен ТРМ500 (Овен, Москва, Россия). После выхода установки на температурный режим в автоклав при помощи плунжерного насоса Supercritical-24 (SSI, США) со скоростью 20 мл/мин подавали диоксид углерода для достижения необходимого давления в системе. Процесс экстракции проводили в течении 30 мин при интенсивном перемешивании. По окончании процесса останавливали перемешивание, прекращали нагрев и подачу СО₂ в систему, после чего жидкую фазу объемом 3–5 мл отбирали для дальнейшего анализа в химический стакан через кран (7). Далее в сосуде сбрасывали давление, открывая кран (8).

Количественное определение бензойной кислоты, кофеина и тиофена в исходном растворе и в водно-полимерной фазе после экстракции определяли спектрально (спектрофотометр Cary-60, Agilent) в УФ-области спектра при длинах волн 225, 272 и 228 нм в кварцевых кюветках $l=1$ мм. Содержание веществ в фазе СК-СО₂ определяли по разности между концентрацией в исходном растворе и в полимерной фазе после экстракции.

Степень извлечения (E , %) рассчитывали по формуле:

$$E = \frac{C_{н.ф.}^n \cdot V_{н.ф.}}{C_{в.ф.}^n \cdot V_{в.ф.} + C_{н.ф.}^n \cdot V_{н.ф.}} \cdot 100, \%,$$

где $C_{н.ф.}^n$ — молярная концентрация экстрагируемого соединения (бензойная кислота, кофеин или тиофен) в нижней фазе, моль/л; $C_{в.ф.}^n$ — молярная

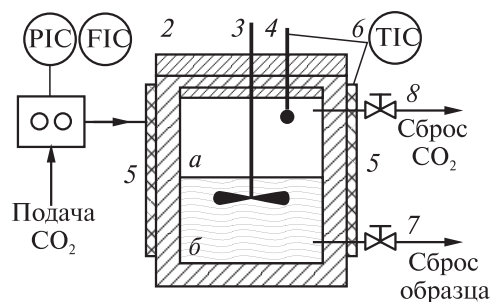


Рис. 1. Принципиальная схема установки для статической СК-СО₂ экстракции из жидкой фазы

1 — насос СО₂ с возможностью контроля давления и потока; 2 — автоклав; 3 — мешалка; 4 — термометр; 5 — электрическая нагревательная рубашка; 6 — измеритель-регулятор температуры; 7 — игольчатый кран для отбора жидкой пробы; 8 — игольчатый кран для сброса СО₂, а — фаза СК-СО₂; б — жидкая фаза

концентрация перешедшего в верхнюю фазу соединения, моль/л; $V_{н.ф.}$, $V_{в.ф.}$ — объемы нижней и верхней фазы соответственно, мл.

Для количественного определения бензойной кислоты, кофеина и тиофена методом абсолютной калибровки были построены градуировочные зависимости по пяти точкам по соответствующим длинам волн для каждого модельного объекта; при этом квадрат коэффициента корреляции R^2 составлял 0,999; 0,999 и 0,979 соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены результаты зависимости степени извлечения бензойной кислоты, кофеина и тиофена из модельных растворов в фазу СК-CO₂ от условий существования флюида в диапазоне давлений 10,0—30,0 МПа и температур 308,15—348,15 К.

Согласно фазовым диаграммам рассматриваемых экстракционных систем [45], с повышением температуры гетерогенная область расслаивания смещается в сторону низких концентраций реагентов. В нашем случае был обнаружен интересный факт, заключающийся в отсутствии расслаивания исходных растворов при нагревании под давлением. Это было показано визуальным наблюдением через смотровое окно автоклава при проведении процесса экстракции. Во всех рассмотренных условиях нижняя полимерная фаза оставалась прозрачной, гомогенной, без видимой опалесценции. Помимо этого, в большинстве опытов наблюдалось существенное увеличение объема нижней фазы за счет набухания в CO₂.

Как видно из представленных зависимостей, степень извлечения бензойной кислоты и кофеина растет с увеличением давления флюида, в то же время повышение температуры ведет к падению количества перешедших во флюидную фазу веществ очевидно из-за падения плотности флюида и, как следствие, его растворяющей способности. Эффективность извлечения бензойной кислоты и кофеина из водно-полимерного раствора методом СКФ-экстракции может достигать 43 и 48,5 % за одну ступень экстракции соответственно. Экстракция тиофена из раствора в ПЭГ-400 характеризуется несколько отличающейся зависимостью. При повышении температуры от 308,15 до 328,15 К наблюдается рост степени извлечения при всех изученных давлениях. Так, эффективность экстракции тиофена в данном случае может достигать 84 % за одну ступень. Однако последующее увеличение температуры до 348,15 К приводит к ее уменьшению. Такого рода эффекты при экстракции СК-флюидами часто возникают за счет конкурирующих процессов: с увеличением температуры летучесть экстрагируемых веществ растет, что положительно сказывается на их переходе в СК-фазу, но, как указывалось ранее, растворяющая способность флюида снижается.

Следует отметить, что суммарный объем раствора, извлекаемый из автоклава после экстракции, отличался от исходного в меньшую сторону не более, чем на 16 %. Таким образом, с учетом остатков раствора на стенках сосуда и в его мертвых зонах, а также уноса части жидкости при сбросе давления, можно говорить о минимальных экстракционных потерях компонентов регенерируемого экстрагента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена экстракция бензойной кислоты, кофеина и тиофена из водно-полимерных растворов на основе ПЭГ-400 и ПЭГ-1500 с использованием СК-CO₂ при изменении температуры и давления. Установлено, что макси-

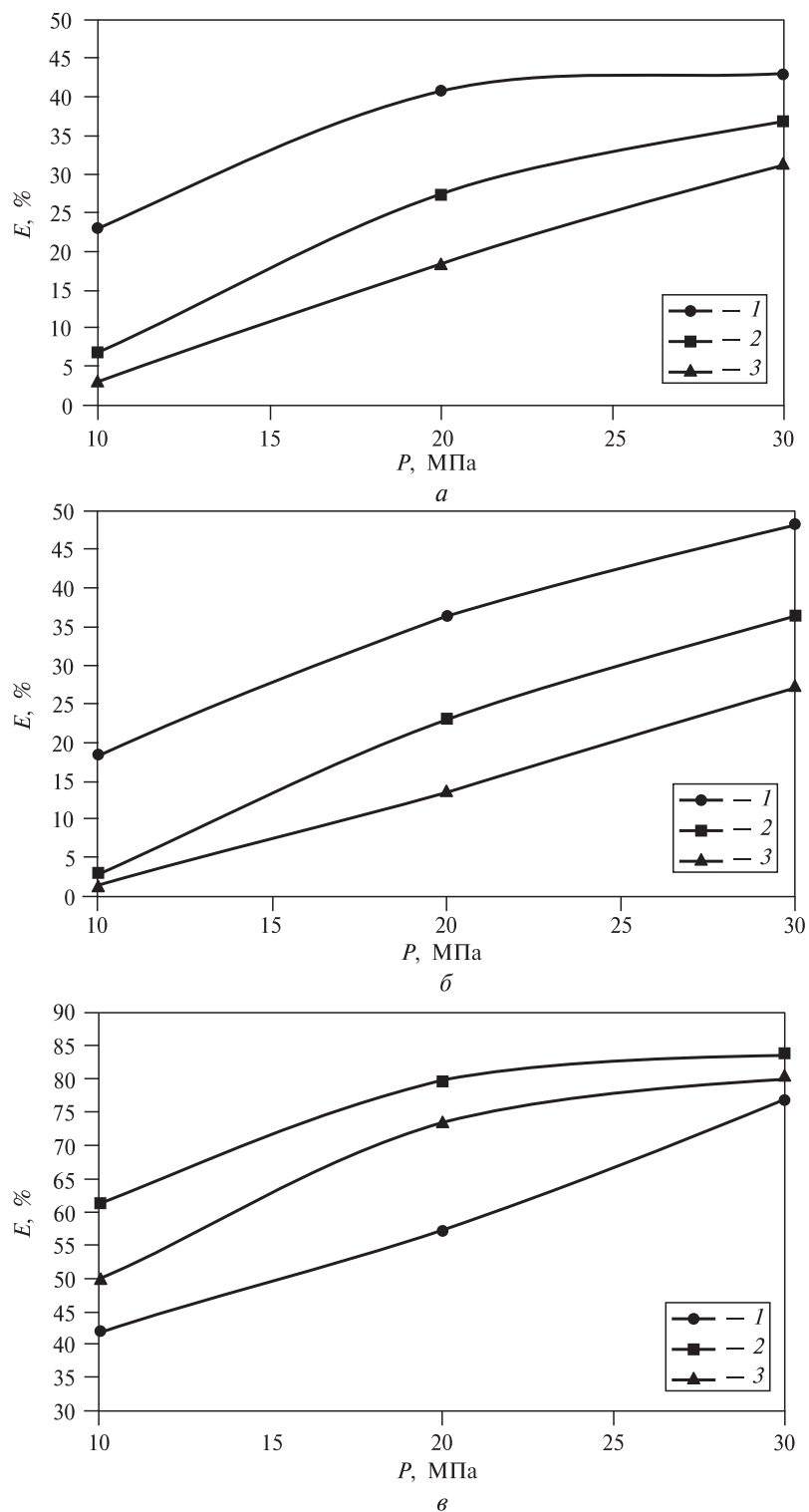


Рис. 2. Зависимость степени извлечения от давления для различных веществ при разных температурах, К:

a — бензойной кислоты; *б* — кофеина; *в* — тиофена; 1 — 308,15; 2 — 328,15; 3 — 348,15

мальная эффективность экстракции бензойной кислоты и кофеина достигается при 308,15 К и 30 МПа, а тиофена — при 328,15 К и 30 МПа.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-06070

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Da Cruz Silva K., Abreu C.S., Vieira A.W., Mageste A.B., Rodrigues G.D., de Lemos L.R.* // Fluid Phase Equilib. 2020. P. 112664.
2. *Zakhodyaeva Y.A., Rudakov D.G., Solov'ev V.O., Voshkin A.A., Timoshenko A.V.* // J. Chem. Eng. Data. 2019. Vol. 64. No 3. P. 1250.
3. *Kee P.E., Ng T.C., Lan J.C.W., Ng H.S.* // Crit. Rev. Biotechnol. 2020. Vol. 40. No 4. P. 555.
4. *Zakhodyaeva Y.A., Rudakov D.G., Solov'ev V.O., Voshkin A.A., Timoshenko A.V.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. Vol. 53. No 2. P. 159.
5. *Phong W.N., Show P.L., Chow Y.H., Ling T.C.* // J. Biosci. Bioeng. 2018. Vol. 126. No 3. P. 273.
6. *Wang Z., Pei Y., Zhao J., Li Z., Chen Y., Zhuo K.* // J. Phys. Chem. B. 2015. Vol. 119. No 12. P. 4471.
7. *Sun D., Wang R., Li F., Liu L., Tan Z.* // Processes. 2018. Vol. 6. No 11. P. 212.
8. *Eggersgluess J., Wellsandt T., Strube J.* // Chem. Eng. Technol. 2014. Vol. 37. No 10. P. 1686.
9. *Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. Vol. 53. No 5. P. 871.
10. *Voshkin A.A., Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Shkinev V.M.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. Vol. 52. No 5. P. 890.
11. *Karmakar R., Sen K.* // J. Mol. Liq. 2019. Vol. 273. P. 237.
12. *Baskaran D., Chinnappan K., Manivasagan R.* // Chem. Data Collect. 2018. Vol. 15—16. P. 143.
13. *Murari G.F., Penido J.A., da Silva H.M., Bãeta B. E.L., de Aquino S.F., de Lemos L.R., Rodrigues G.D., Mageste A.B.* // J. Environ. Manage. 2017. Vol. 198. P. 43.
14. *Fedorova M.I., Levina A.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. Vol. 54. No 4. P. 604.
15. *Assis R.C., Mageste A.B., de Lemos L.R., Orlando R.M., Rodrigues G.D.* // J. Mol. Liq. 2020. Vol. 301. Article 112411.
16. *Fedorova M.I., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. Vol. 54. No 3. P. 425.
17. *Wu X., Li G., Yang H., Zhou H.* // Fluid Phase Equilib. 2015. Vol. 403. P. 36.
18. *Fedorova M.I., Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Voshkin A.A.* // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. No 7. P. 1344.
19. *Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Tokar E.S., Voshkin A.A.* // Molecules. 2019. Vol. 24. No 22. P. 4078.
20. *Vieira A.W., Molina G., Mageste A.B.* // J. Mol. Liq. 2019. Vol. 296. Article 111775.
21. *Fedorova M.I., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. Vol. 54. P. 313.
22. *Masoumie H., Penchah H.R., Gilani H.G., Shaldehi T.J.* // Results in Chemistry. 2019. Vol. 1. Article 100009.
23. *Carneiro-da-Cunha M.N., Souza K.P.S., Mota A.M.O., Teixeira J.A., Porto C.S., Porto T.S., Porto A.L.* // Fluid Phase Equilib. 2014. Vol. 375. P. 104.
24. *Lu C., Gao L., Chen A., Li D., Zhou Y.* // J. of Chemistry. 2020. Vol. 2020. P. 1.
25. *Sánchez-Rangel J.C., Jacobo-Velázquez D.A., Benavides J.* Aqueous two-phase systems for bioprocess development for the recovery of biological products. Food Engineering Series. Springer. Chem., 2017. P. 79.
26. *De Araujo Sampaio D., Mafra L.I., Yamamoto C.I.* // J. Chem. Thermodyn. 2016. Vol. 98. P. 86.
27. *Henry M C., Yonker C.R.* Anal. Chem. 2006. Vol. 78. No 12. P. 3909.
28. *Brunner G.* // Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2010. Vol. 1. P. 321.
29. *Yousefi M., Rahimi-Nasrabadi M., Pourmortazavi S. M., Wysokowski M., Jesionowski T., Ehrlich H., Mirsadeghi S.* // Trends Anal. Chem. 2019. Vol. 118. P. 182
30. Patent US No 3806619A, 1974.

31. *Manjare S.D., Dhingra K.* // *Materials Science for Energy Technologies*. 2019. V. 2. P. 463.
 32. *Jan H.S., Wang W.C.* // *Sep. Purif. Technol.* 2020. P. 116781.
 33. *Sugimoto Y., Ota M., Sato Y., Smith Jr. R.L., Inomata H.* // *J. Supercrit. Fluids*. 2020. Vol. 166. P. 105013.
 34. *Cooper A.I., Londono J.D., Wignall G., McClain J.B., Samulski E.T., Lin J.S., Dobrynin A., Rubinstein M., Burke A.L.C., Frechet J.M.J., DeSimone J.M.* // *Nature*. 1997. Vol. 389. P. 368.
 35. *Houng P., Murakami Y., Shimoyama Y.* // *J. Supercrit. Fluids*. 2020. Vol. 163. P. 104885.
 36. *Djas M., Henczka M.* // *Sep. Purif. Technol.* 2018. Vol. 201. P. 106.
 37. *Zinov'eva I. V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* // *Data in Brief*. 2020. Vol. 28. P. 105033.
 38. *Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. Vol. 53. No 6. P. 996.
 39. *Zakhodyaeva Y.A., Solov'ev V.O., Zinov'eva I.V., Rudakov D.G., Timoshenko A.V., Voshkin A.A.* // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. Vol. 4. No 53. P. 550.
 40. *Gao J., Zhu S., Dai Y.* // *Fuel*. 2018. Vol. 233. P. 704.
 41. *Solov'ev V.O., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. Vol. 54. No 5. P. 894.
 42. *Belomoina N.M., Bulycheva E.G., Elmanovich I.V., Buzin M.I., Begunov R.S., Chaschin I.S., Wasserman L.A.* // *J. Supercrit. Fluids*. 2019. Vol. 148. P. 148.
 43. *Gupta R.B., Shim J.J.* *Solubility in supercritical carbon dioxide*. CRC press, 2006.
 44. *Santana A.L., Queirós L.D., Martínez J., Macedo G.A.* // *Food Bioprod. Process.* 2019. Vol. 117. P. 194.
 45. *Martins J.P., de Paula Carvalho S., da Silva L.H.M., Coimbra J.S.R., da Silva M.C.H., Rodrigues G.D., Minim L.A.* // *J. Chem. Eng. Data*. 2008. Vol. 53. No 1. P. 238.
-
-

EXTRACTION OF ORGANIC SUBSTANCES WITH SUPERCRITICAL CO₂ FROM LIQUID PHASES BASED ON WATER-SOLUBLE POLYMERS

V.O. Solov'ev — Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia. ORCID 0000-0001-5820-600X. E-mail: svo@igic.ras.ru

M.O. Kostenko — Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia; Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Moscow, Russia. ORCID 0000-0002-7151-678X. E-mail: kostenko@supercritical.ru

I.V. Zinov'eva — Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia. ORCID 0000-0002-2428-4621. E-mail: iz@igic.ras.ru (*for correspondence*).

Y.A. Zakhodyaeva — Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia. ORCID 0000-0002-5719-2061. E-mail: yz.igic@gmail.com

A.A. Voshkin — Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia; MIREA — Russian Technological University, Moscow, Russia. ORCID 0000-0002-7453-9477. E-mail: aav@igic.ras.ru

This work presents the experimental study results of the benzoic acid, caffeine, and thiophene recovery from polymer phases by supercritical fluid extraction. The extraction efficiency dependences of the studied compounds on the conditions of fluid existence — temperature, and pressure were obtained. It has been shown that benzoic acid, caffeine, and thiophene are extracted in one step into supercritical CO₂ with the extraction degree of 43, 48.5, and 84 % respectively.

Key words: water-soluble polymers, supercritical carbon dioxide, extraction, recovery, benzoic acid, caffeine, thiophene.

ACKNOWLEDGEMENTS

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-29-06070.
