

630<sup>x8</sup>  
Б.79

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РСФСР

Ленинградская ордена Ленина лесотехническая академия  
имени С.М.Кирова

На правах рукописи

БОЛТОВСКИЙ ВАЛЕРИЙ СТАНИСЛАВОВИЧ

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО  
АНАЛИЗА НА ПРИМЕРЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА ПРОДУКТОВ  
ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

05.21.03. "Химия и технология древесины, целлюлозы и  
бумаги"

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Ленинград 1978

Работа выполнена на кафедрах гидролизных и лесохимических производств Белорусского технологического института имени С.М.Кирова и Ленинградской лесотехнической академии имени С.М.Кирова.

Научный руководитель -

доктор технических наук,  
профессор

ХОЛЬКИН Ю.И.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
профессор

САКОДЫНСКИЙ К.И.

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник

КОСТЕНКО В.Г.

Ведущая организация

Институт химии  
древесины АН Латвийской ССР.

Защита диссертации состоится "25" марта 1978 г.  
в 11 часов на заседании специализированного совета  
К.068.50.03 по химической переработке древесины лесотехнической академии им.С.М.Кирова (Институтский пер.,5, второе учебное здание, ауд.253).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке академии.

Автореферат разослан "15" марта 1978 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета

ТУМАНОВА Т.А.



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В X пятилетке предусматривается дальнейшее интенсивное развитие химической переработки древесины. Планируется увеличение выработки целлюлозы, бумаги, картона, кормовых дрожжей, фурфурола, ксилита и других продуктов, имеющих большое народнохозяйственное значение.

Большое внимание уделяется повышению качества продукции. "Решительно улучшить качество всех видов выпускаемой продукции ..." - такая задача поставлена в принятых XXV съездом КПСС "Основных направлениях развития народного хозяйства СССР на 1976-1980 гг."

Необходим тщательный контроль состава полупродуктов и продуктов производства на всех стадиях технологического процесса. Используемые для этой цели химические методы анализа часто не могут удовлетворить высоким требованиям, предъявляемым к ним современной промышленностью. Актуальным является вопрос применения для анализа высокоточных, чувствительных и экспрессных методов. К таким методам относятся газо-жидкостная хроматография (ГЖХ).

Одной из причин, снижающих эффективность применения ГЖХ, является отсутствие строгих теоретических методов комплексного расчета условий анализа. Задача нахождения математического описания процесса ГЖХ разделения и его оптимальных условий является актуальной.

Целью работы является исследование эффективности применения методов планирования эксперимента для нахождения оптимальных условий и математического описания процесса газохроматографического разделения многокомпонентных смесей, определение качественного и количественного состава ряда полупродуктов и продуктов фурфурольно-дрожжевого производства и применение разработанных методов для химико-технического контроля производства.

Научная новизна. Впервые изучен процесс газохроматографического разделения многокомпонентных смесей с применением статистических методов планирования эксперимента, выделены доминирующие факторы процесса и получено его математическое описание. Выбрана система методов планирования эксперимента для исследования процесса ГЖХ. Получены оп-

4840 ар

ХНХ



оптимальные условия разделения анализируемых смесей. С помощью графических зависимостей распределения величин удерживания компонентов при найденных оптимальных условиях анализа впервые идентифицирован ряд компонентов легколетучей фракции технического фурфурола некоторых заводов, уточнен состав легколетучих соединений в полупродуктах дрожжевого производства.

**П р а к т и ч е с к а я   ц е н н о с т ь.** Результаты исследования позволили рекомендовать систему методов планирования эксперимента для практического применения при разделении многокомпонентных смесей методом ГЖХ. Эта система может применяться при исследовании состава продуктов химической переработки древесины. В частности, найдены оптимальные условия анализа примесей технического фурфурола и фурфурола-сырца заводов, перерабатывающих растительное сырье различного состава (Краснодарского гидролизного завода, Ферганского химического завода фурановых соединений, Шумерлинского химического завода, Верхне-Днепровского крахмалопаточного комбината, Кропоткинского химического завода). Идентифицированы и определены количественно легколетучие компоненты в техническом фурфуроле и фурфуроле-сырце этих заводов, в полупродуктах и сточных водах фурфурольно-дрожжевых производств, что позволило сделать ряд практических выводов о влиянии режимов работы отдельных технологических операций производства фурфурола на состав получаемых полупродуктов и товарного фурфурола.

Разработанные методики анализа продуктов используются при выполнении научно-исследовательских работ и в учебном процессе.

**А п р о б а ц и я   р а б о т ы.** Основные положения диссертации доложены и обсуждены на Всесоюзном научном семинаре "Хроматография в химии древесины" в 1972 г. в Минске, на I Всесоюзной конференции по биохимии и физиологии древесных растений в 1974 году в Красноярске, на заседании Всесоюзного Ученого Совета по проблеме использования пентозаносодержащего сырья в 1976 г. в Риге.



П у б л и к а ц и и. По результатам диссертации опубликовано 6 статей.

О б ъ е м р а б о т ы. Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения. Изложена на 168 страницах, содержит 22 рисунка, 23 таблицы, библиографию из 133 названий и приложение.

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

При выборе оптимальных условий разделения смесей методом ГХХ возникает необходимость экспериментального подбора большого числа параметров, влияющих на процесс. В связи с отсутствием строгих теоретических методов комплексного расчета этих параметров, хроматографический анализ часто проводится в области факторного пространства, далекой от оптимальной. Условия анализа выбираются, как правило, эмпирически, нахождением значений каждого параметра в отдельности.

Анализ работ по методам оценки разделительной способности газохроматографической колонки, исследованию влияния параметров анализа на процесс разделения смесей в ГХХ показал, что простым преобразованием известных теоретических зависимостей трудно получить математическую модель, полно и количественно характеризующую процесс разделения. В настоящее время в литературе нет описания подобной многофункциональной зависимости.

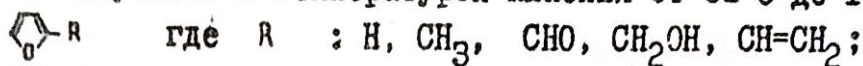
Рядом исследователей показано преимущество применения методов планирования эксперимента, по сравнению с однофакторным экспериментом, для решения указанных задач при ГХХ разделении двухкомпонентных систем.


При анализе методом ГХХ продуктов фурфурольно-дрожжевого производства, помимо прикладных исследований по определению их состава, возникла необходимость математически обоснованного выбора доминирующих параметров газохроматографического анализа, нахождения оптимальных условий и математического описания процесса разделения многокомпонентных смесей и разработки общих рекомендаций по применению системы методов планирования эксперимента в ГХХ.

Рассмотренные вопросы определили основное содержание настоящей работы.

#### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

При проведении исследований по выбору системы математического планирования эксперимента в ГХХ в качестве моделей применяли смеси соединений фуранового и тетрагидрофуранового ряда, содержащие хроматографически чистые вещества различной летучести с температурой кипения от 32°C до 178°C:



 , где R' : H, CH<sub>2</sub>OH. Анализ смесей подобного состава важен при исследовании и контроле процессов химической переработки фурфурола методом гидрирования.

Кроме модельных смесей, в качестве объектов исследования использовали технический фурфурол, фурфурол-сырец и легколетучие фракции. Исследовался также состав легколетучих примесей в промежуточных полупродуктах и сточных водах фурфурольно-дрожжевых производств: гидролизате, последродожжевой бражке, конденсате паров самоиспарения гидролизата, общезаводских сбросах.

Эксперименты проводились на хроматографах марок "Цвет-4" и "Цвет-102" при использовании детекторов с ионизацией в пламени и стальных насадочных колонок диаметром 3 и 4 мм.

#### ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СТАТИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ ГХХ.

Методы планирования эксперимента позволяют получать оптимальные условия и математическое описание исследуемого процесса планомерной реализацией многофакторного эксперимента, стратегия которого изменяется, согласно получаемым результатам.

При планировании эксперимента количество варьируемых факторов не должно превышать 6-7. В противном случае эксперимент должен включать непомерно большое число опытов.



Возникает необходимость в предварительном отсеивании несущественных параметров процесса и математически обоснованном выборе доминирующих факторов.

Для проведения отсеивающего эксперимента целесообразно осуществлять планирование по методу случайного баланса, позволяющего включать большое число переменных параметров и обладающего способностью при небольшом числе экспериментов выделить существенные факторы и ранжировать их по степени влияния на процесс.

#### Определение доминирующих факторов

При выделении доминирующих факторов газохроматографического анализа на примере разделения модельной смеси отсеивающий эксперимент планировался по методу случайного баланса, предложенного Саттерзвайтом. При этом проводилось ранжирование степени влияния 10 факторов (табл. I) и 45 парных взаимодействий.

Таблица I.

Независимые переменные и их уровни.

№ пп	Независимые переменные	Обозначение фактора	Нижний уровень ! (-I)	Верхний уровень ! (+I)
1.	Природа неподвижной жидкой фазы (НЖФ)	X <sub>1</sub>	ПЭГА	СКТЭ
2.	Количество НЖФ в % от массы твердого носителя	X <sub>2</sub>	10	20
3.	Природа твердого носителя	X <sub>3</sub>	хромосорб Р	хроматон N
4.	Зернение твердого носителя, меш	X <sub>4</sub>	60-80	120-140
5.	Температура колонки, °C	X <sub>5</sub>	170	190
6.	Длина колонки, м	X <sub>6</sub>	2,00	3,00
7.	Температура испарителя, °C	X <sub>7</sub>	180	200
8.	Температура хранения смеси, °C	X <sub>8</sub>	0	20
9.	Расход газа-носителя ( N <sub>2</sub> ), мл/мин	X <sub>9</sub>	20	30
10.	Остаточное давление при нанесении НЖФ на твердый носитель, мм рт.ст.	X <sub>10</sub>	650-700	760

В качестве выходных величин определялись степень разделения (K) между каждой последующей парой соседних пиков ( $Y_1 - Y_6$ ),  $Y_7$  - время выхода последнего компонента.

$$K = \frac{\Delta l}{M_{0.5h(n)} + M_{0.5h(n+1)}}$$

где  $\Delta l$  - расстояние между максимумами соседних пиков;  
 $M_{0.5h(n)}$ ,  $M_{0.5h(n+1)}$  - ширина пиков  $n$  и  $n+1$  на половине высоты.

Оценка исследуемых факторов проводилась в следующей последовательности - визуальным сравнением величин медиан на диаграммах рассеяния, построением вспомогательных таблиц с тремя входами для количественной оценки выделенных эффектов и проверкой их статистической значимости по  $t$ -критерию (критерию Стьюдента). Факторы выделялись по этапам.

После I этапа выделения существенных факторов проводилась корректировка результатов и все операции повторялись аналогичным образом для новой группы выделяемых эффектов.

Таблица 2.  
 Сводная таблица результатов ранжирования факторов

Этап	Выделенный эффект (по диаграммам рассеяния)	Численное значение выделенного эффекта	Вычисленное значение $t$ -критерия
I	$X_1$	0,43	1,90
	$X_2$	0,73	3,24
	$X_3$	-0,53	2,35
II	$X_5$	-0,43	3,58
	$X_6$	0,41	3,42
	$X_{10}$	-0,14	1,17
III	$X_2 X_5$	0,37	1,95
	$X_2 X_6$	0,18	0,95
IV	$X_6 X_9$	0,24	1,26
	$X_1 X_6$	0,16	0,82
	$X_3 X_5$	0,20	1,02
	$X_5 X_6$	0,14	0,72



Выделены следующие существенные факторы:  $X_1$  (при  $t_{5\%}(8) = 1,85$ ),  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_5$ ,  $X_6$  (при  $t_{2,5\%}(8) = 2,306$ ) и парное взаимодействие  $X_2X_5$ , характеризующее совместное взаимодействие количества НЭФ и температуры колонки (табл.2). Вклады оставшихся эффектов стали примерно одного порядка и незначительны по величине. Эти факторы, как не значимые по  $t$  - критерию, отнесены к " шумовому полю".

При помощи отсеивающего эксперимента на основе 16 опытов выделено из 55 возможных 6 доминирующих эффектов, наиболее сильно влияющих на значение выходной величины. Выделенные эффекты хорошо согласуются с теоретическими представлениями, интерпретированы согласно величинам и знакам факторов и ранжированы по степени их влияния на процесс.

#### Нахождение математической модели и оптимальных параметров анализа

Обсуждение результатов отсеивающего эксперимента позволило для осуществления следующего этапа в качестве переменных параметров выбрать следующие: количество НЭФ от массы носителя ( $Q_{\text{НЭФ}}$ ), длину колонки ( $L$ ) и ее температуру ( $T_K$ ) при стабилизации  $X_1$  на верхнем и  $X_3$  на нижнем уровнях (т.е., использовать СКТЭ на хромосорбе Р), т.к. именно эта комбинация НЭФ и носителя приводит к наилучшим результатам. Варьировался также расход газа-носителя ( $U$ ). Этот эффект, не влияя заметно на степень разделения, оказывает существенное влияние на время выхода компонентов.

В данном случае, как показали эксперименты и обработка результатов, околооптимальная область достигнута уже на стадии реализации матрицы, составленной по методу случайного баланса. Для описания интересующей области факторного пространства полиномом II степени реализовывался план Хартли (на кубе) с генерирующим соотношением  $X_1X_2X_3$  (таблица 3). Обработка полученных экспериментальных данных и расчет коэффициентов регрессии позволили получить уравнения, выражающие зависимость каждого критерия от варьируемых переменных.

$$\begin{aligned}
 Y_2 = & \underline{1,43} - \underline{0,155}X_1 + 0,05X_2 - \underline{0,125}X_3 + 0,074X_4 - \underline{0,26}X_1X_2 - \\
 & - \underline{0,40}X_1X_3 + 0,02X_1X_4 + \underline{0,43}X_2X_3 + \underline{0,15}X_2X_4 + 0,06X_3X_4 - \\
 & - \underline{0,25}X_1^2 + 0,04X_2^2 - 0,05X_3^2 - \underline{0,38}X_4^2
 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned}
 Y_4 = & \underline{3,76} - 0,06X_1 + \underline{0,58}X_2 - \underline{0,865}X_3 - \underline{0,845}X_4 - \underline{0,84}X_1X_2 + \\
 & + \underline{0,71}X_1X_3 - 0,09X_1X_4 + 0,086X_2X_3 + \underline{0,33}X_2X_4 - \underline{0,25}X_3X_4 + \\
 & + \underline{0,30}X_1^2 + \underline{0,40}X_2^2 + \underline{0,30}X_3^2 + 0,08X_4^2
 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned}
 Y_5 = & \underline{1,09} + \underline{0,16}X_1 + 0,10X_2 - \underline{0,15}X_3 - 0,017X_4 - \underline{0,26}X_1X_2 + \\
 & + \underline{0,32}X_1X_3 - 0,01X_1X_4 + \underline{0,30}X_2X_3 + 0,025X_2X_4 + 0,08X_3X_4 - \\
 & - \underline{0,34}X_1^2 + \underline{0,14}X_2^2 - 0,03X_3^2 + \underline{0,22}X_4^2
 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned}
 Y_7 = & \underline{8,42} + 0,39X_1 + \underline{4,30}X_2 - \underline{1,25}X_3 - \underline{2,24}X_4 - 0,63X_1X_2 + \\
 & + \underline{3,0}X_1X_3 - \underline{1,13}X_1X_4 + \underline{1,88}X_2X_3 + 0,43X_2X_4 - \underline{3,16}X_1^2 + \\
 & + 0,27X_2^2 + \underline{1,18}X_3^2 + \underline{1,67}X_4^2
 \end{aligned} \quad (4)$$

Статистическая обработка уравнений 1, 2, 3, описывающих зависимость от переменных факторов коэффициентов разделения наиболее трудно разделяющихся пар компонентов и 4, характеризующего зависимость времени анализа от исследуемых факторов, позволила выделить значимые коэффициенты (они подчеркнуты) и сделать вывод об адекватности полученных уравнений исследуемому процессу.

Математический анализ уравнения 4 показал, что имеется экстремум типа максимум. С целью ускорения выхода последнего компонента уравнение минимизировали с ограничениями по  $Y_1$ - $Y_6$  для получения четкого разделения отдельных компонентов при минимальном времени анализа. Эта задача решена с помощью ЭВМ методом множителей Лагранжа.

Минимальное время выхода последнего компонента смеси при достаточном разделении всех компонентов (рис.1) наблюдается в опыте с условиями эксперимента:  $X_1=0$ ,  $X_2=-1$ ,  $X_3=0$ ,  $X_4=0$  (т.е., разделение на колонке длиной 2 м с 20% НЭФ при 170°C и расходе газа-носителя 30 мл/мин), когда  $Y_7=4,20$  мин, а  $Y_1+Y_6 > 1,0$ .



Таблица 3.

Матрица планирования и результаты экспериментов

№ п/п	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>	Y <sub>5</sub>	Y <sub>6</sub>	Y <sub>7</sub>
1	+	+	+	+	3,79	2,02	2,86	4,83	1,27	1,63	9,50
2	-	-	+	+	1,64	0,00	0,96	2,24	0,00	1,32	2,05
3	-	+	+	+	2,28	1,52	2,09	6,54	1,18	1,56	7,41
4	+	-	-	+	2,08	1,30	2,60	3,94	1,07	1,60	4,95
5	+	+	+	-	2,66	1,33	2,75	4,15	1,23	1,22	15,35
6	-	-	+	-	1,84	0,00	1,00	2,54	0,00	1,54	3,32
7	-	+	-	-	2,31	1,16	1,94	4,50	1,15	1,62	12,46
8	+	-	-	-	2,71	1,48	2,54	3,59	1,20	1,35	10,46
9	0	0	0	0	2,69	1,40	2,21	4,02	0,36	1,64	9,80
10	+	0	0	0	2,55	1,48	1,92	3,63	0,90	1,34	5,80
11	0	0	0	0	2,44	1,79	0,95	3,75	0,58	1,29	5,02
12	0	+	0	0	2,71	1,48	3,00	4,27	1,31	1,67	12,80
13	0	-	0	0	1,75	1,38	2,46	3,51	1,11	1,01	4,20
14	0	0	+	0	2,12	1,21	2,59	3,03	1,04	1,33	8,50
15	0	0	-	0	2,47	1,46	2,82	4,72	1,06	1,50	11,00
16	0	0	0	+	3,84	0,94	2,65	3,64	1,42	1,26	7,89
17	0	0	0	-	2,24	1,07	2,63	3,49	1,19	1,35	12,58

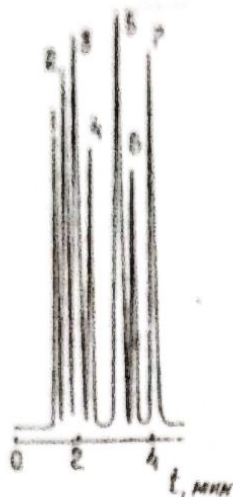


Рис. 1. Хроматографическое разделение модельной смеси при оптимальных условиях.

1 - фуран, 2 - 2-метилфуран, 3 - тетрагидрофуран, 4 - 2-винилфуран, 5 - фурфурол, 6 - фурфуриловый спирт, 7 - тетрагидрофуриловый спирт.

Результаты исследования позволили сделать следующие рекомендации.

При оптимизации ГХ анализа с использованием известных из литературных источников или предварительных экспериментов НЖФ и твердого носителя следует варьировать  $Q_{\text{НЖФ}}$ ,  $T_K$ ,  $L$ ,  $u$ . Методы планирования эксперимента позволяют также осуществлять выбор оптимальных НЖФ и твердого носителя при варьировании дополнительно численных значений хроматографической полярности НЖФ и активности твердых носителей.

При оценке оптимума и получении математического описания процесса ГХ важен правильный выбор критерия оптимизации. При разделении смесей с небольшим числом компонентов возможно применение степени разделения  $K$ . Для оценки раздельного действия многокомпонентных смесей при планировании эксперимента целесообразно применение критериев обобщенного типа  $\lambda_n$  и  $K_n$ .

$$\lambda_n = \frac{n_k \cdot K_{\text{эфф}}^2}{t_{\text{ан}}}; \quad K_n = \frac{\prod_{i=1}^{n-1} K_{ii}}{n_k \cdot t_{\text{ан}}},$$

где  $n_k$  - число пиков на хроматограмме;  $K_{\text{эфф}}$  - коэффициент разделения наиболее плохо разделяющейся пары пиков;  $t_{\text{ан}}$  - общая продолжительность анализа смеси;  $\prod_{i=1}^{n-1} K_{ii}$  - произведение коэффициентов разделения соседних пар пиков. Эти критерии однозначно характеризуют разделение смесей с большим числом компонентов и позволяют оценивать одновременно качество и время разделения компонентов смеси.

Для нахождения оптимальных условий ГХ разделения при текущем анализе, когда нет необходимости в получении математического описания процесса или отсутствует необходимая



для его обработки вычислительная база, достаточно реализации метода крутого восхождения. При необходимости тщательного изучения поверхности отклика и в случаях, когда линейного приближения недостаточно для получения оптимальных условий, необходима реализация планов более высокого порядка. В настоящей работе выяснено, что поверхность отклика процесса газохроматографического разделения многокомпонентных смесей с достаточной степенью точности описывается полиномами II порядка. Для их получения планирование рекомендуется осуществлять с использованием ортогональных композиционных планов II порядка, обладающих хорошими статистическими характеристиками.

Применение методов планирования эксперимента при оптимизации газохроматографического разделения примесей технического фурфурола.

Разработанные рекомендации по применению системы методов планирования в ГЭХ использованы для нахождения оптимальных условий разделения примесей технического фурфурола.

Осуществлялось ортогональное планирование типа  $2^3$  с последующим движением по градиенту методом Бокса-Уилсона. Оценка качества разделения проводилась по  $\lambda_k$ . В качестве НЭФ применялся полиэтиленгликоль (ПЭГ) 1000 на промытом кислотой порохроме З при использовании колонки (2 м x 3 мм), хорошо зарекомендовавшей себя при анализе примесей фурфурола.

На основании полученных данных (табл.4) рассчитано уравнение регрессии:

$$Y = 1,54 - 0,426X_1 + 0,535X_2 + 0,321X_3$$

В уравнении все коэффициенты значимы. Средний результат при нулевом уровне ( $Y=1,46$ ) и среднее по всем значениям  $Y$  факторного эксперимента ( $b_0 = 1,54$ ) отличаются незначительно. Следовательно, интервал варьирования выбран правильно и квадратические члены отсутствуют, т.е., для нахождения оптимальных условий анализа линейного приближения

достаточно. Интерпретация коэффициентов уравнения позволила наметить новые опыты для движения по градиенту, при реализации которых получены оптимальные условия разделения примесей фурфурола (рис.2), соответствующие опыту E 10.

На базе 12 опытов получены оптимальные условия разделения примесей технического фурфурола при изотермическом режиме. При найденных оптимальных условиях осуществлен анализ проб фурфурола и фурфурола-сырца, вырабатываемых рядом заводов.

Рассчитанные оптимальные условия разделения примесей технического фурфурола подтверждают эффективность применения системы методов планирования эксперимента при газохроматографическом анализе многокомпонентных производственных продуктов.

Таблица 4.

Планирование эксперимента и результаты опытов.

Показатели	Факторы			Результаты опытов
	$Q_{нжф}, \%$	$T_k, ^\circ C$	$U, \text{мл/мин}$	$\lambda_k (y)$
1	2	3	4	5
Нулевой уровень	17,5	110	25	
Интервал варьирования ( $\epsilon$ )	2,5	10	5	
Матрица планирования				
Опыт E	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$y$
1	+	+	+	1,76
2	-	+	+	2,54
3	+	-	+	0,76
4	-	-	+	2,38
5	+	+	-	1,34
6	-	+	-	2,16
7	+	-	-	0,58
8	-	-	-	0,80
$b_i$	-0,426	+0,535	+0,321	
Движение по градиенту				
$b_i \cdot \epsilon$	-1,065	+5,350	+1,605	
Расчетный шаг	0,87	4	1,19	
Округленный шаг	1	4	1	



	1	2	3	4	5
Спыт № 9		16,5	114	26	2,19
10		15,5	118	27	2,63
11		14,5	122	28	2,49
12		13,5	126	29	-
13		12,5	130	30	0

КАЧЕСТВЕННАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПОЛУПРОДУКТОВ И ПРОДУКТОВ ФУРФУРОЛЬНО-ПРОЖЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Для качественной идентификации компонентов исследуемых продуктов определены величины удерживания (ВУ) компонентов на НЖФ различной природы при различной температуре анализа соединений следующих классов: n-спиртов, их ацетатов, пропионатов, формиатов, изо-спиртов, альдегидов и кетонов жирного ряда и предельных алифатических кислот.

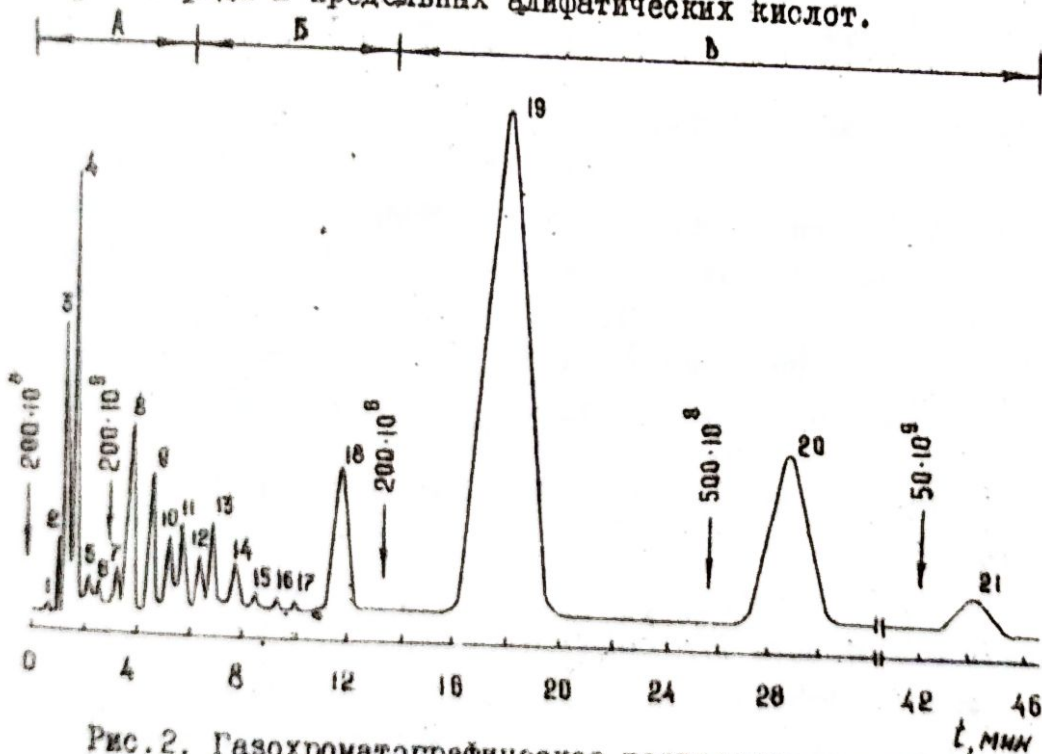


Рис. 2. Газохроматографическое разделение примесей технического фурфурола.

Относительные и приведенные ВУ соединений этих классов определялись при использовании в качестве НКФ ПЭГ 1000 в количестве 15% от массы порошкова З (0,16-0,25 мк) при 95°, 110°, 120° и 130°C; 15% силиконового масла ДС 200 от массы хромосорба W (100-140 меш) при 50°, 60°, 100° и 140°C и 5% полидвинилглицольсукцината от массы порошкова З при 80°, 120°, 160°C.

Для определения групповой принадлежности компонентов построены графики зависимости  $\lg$  ВУ на отличающихся по полярности НКФ. Для дальнейшей идентификации соединений, как химических индивидуумов, получены зависимости вида:  $\lg$  ВУ =  $f(n_c)$ ;  $\lg$  ВУ =  $f(M)$ ;  $\lg$  ВУ =  $f(T_{\text{кип.}})$ .  $n_c$  - число атомов углерода в молекуле вещества;  $M$  и  $T_{\text{кип.}}$  - молекулярные массы и температуры кипения веществ. На рис. 3 в качестве примера приведены графики зависимостей  $\lg t_{\text{отн(ПЭГ)}} = f(\lg t_{\text{отн(ДС)}})$  и  $\lg t_{\text{отн(ПЭГ)}} = f(n_c)$ .

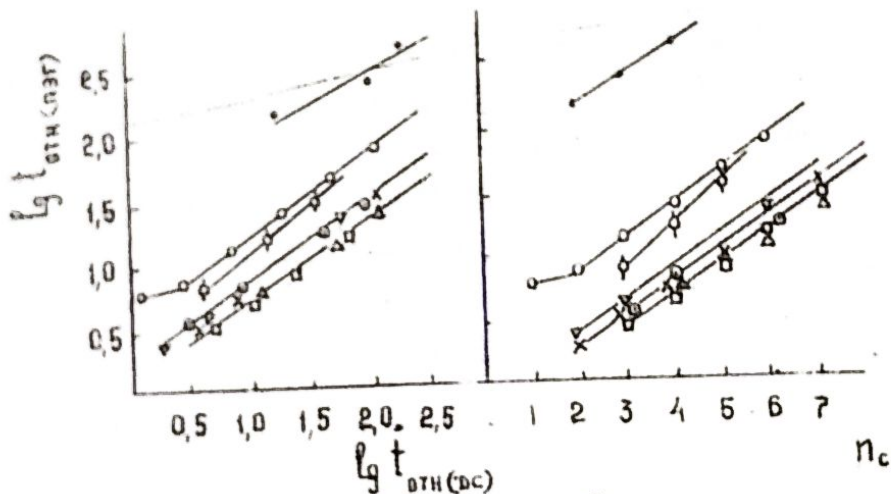


Рис. 3. Относительные значения  $\lg$  ВУ соединений различных классов.  $\circ$  - н-спирты,  $\phi$  - изо-спирты,  $\square$  - ацетаты спиртов,  $\nabla$  - формиаты спиртов,  $\Delta$  - пропионаты спиртов,  $\times$ ,  $\circ$  - альдегиды и кетоны жирного ряда,  $\bullet$  - алифатические предельные кислоты.

Полученные зависимости распределения  $\lg$  ВУ компонентов прямолинейны для всех изученных классов соединений при различных условиях проведения анализа и использованы для идентификации веществ в исследуемых смесях.

Главным и линейным зависимостями вида  $\lg(\lg$  ВУ) =  $f(n_c^{\text{эк}})$  и  $\lg(\lg$  ВУ) =  $f(d_4^{20})$ , которые также использованы для идентификации отдельных компонентов.



С использованием полученных зависимостей распределения ВУ определен качественный состав легколетучей фракции примесей технического фурфурола (зона А на рис. 2 - компоненты с малыми значениями  $t_R$  и  $T_{кип.}$  от  $21^{\circ}\text{C}$  до  $140^{\circ}\text{C}$ ). В порядке выхода на хроматограмме (рис. 2) идентифицированы: ацетальдегид, пропионовый альдегид, ацетон, метанол, бутилформиат, пропилпропионат, бутилацетат, бутилпропионат, пентанол, фурфурол, метилфурфурол. Также обнаружено присутствие незначительных количеств метилацетата, пропанола и этилпропилкетона. Среди идентифицированных легколетучих соединений ряд компонентов обнаружен впервые.

Эффективность применения графических методов идентификации подтверждена при уточнении качественного состава легколетучих компонентов в водных полупродуктах фурфурольно-дрожжевого производства и сточных водах, гидролизате, последрожжевой бражке, конденсате паров самоиспарения гидролизата, общезаводских сбросах. Анализ методом ГХ осуществлен с предварительным обогащением проб путем установления термодинамического равновесия в системе жидкость-пар на колонках с ПЭГ 1000 и ДС 200 при условиях получения графических зависимостей распределения ВУ компонентов. В исследованных пробах обнаружены ацетальдегид, метилформиат, пропионовый альдегид, ацетон, метилацетат, этилацетат, метанол, изопропанол и этанол.

Результаты анализа продуктов фурфурольно-дрожжевого производства показали, что метод ГХ обеспечивает получение точной и экспрессной информации о качественном и количественном составе полупродуктов и товарного фурфурола и позволяет по содержанию в них примесей делать выводы об эффективности работы соответствующих стадий технологического процесса.

#### ВЫВОДЫ

I. При помощи отсепарационного эксперимента установлено, что доминирующими факторами в ГХ являются природа НЭФ и твердого носителя, длина колонки, ее температура, количество НЭФ от массы носителя и совместное взаимодействие

$Q_{нэф}$  и  $T_k$ .



2. Получены уравнения, адекватно описывающие процесс ГЖХ разделения соединений фуранового и тетрагидрофуранового ряда.

3. Рекомендуется для оценки качества разделения многокомпонентных смесей методом ГЖХ при применении методов планирования эксперимента использовать критерии обобщенного типа ( $\lambda_n, K_n$ ). При анализе смесей с небольшим числом компонентов возможно применение степени разделения  $K$ .

4. Установлено, что поверхность отклика процесса ГЖХ разделения многокомпонентных смесей с достаточной степенью точности описывается полиномами II порядка.

5. Рекомендуется для оптимизации ГЖХ разделения применять метод крутого восхождения. Для получения математического описания газохроматографического процесса и тщательного изучения поверхности отклика следует использовать ортогональные композиционные планы II порядка.

6. Экспериментально доказана эффективность применения методов планирования эксперимента в ГЖХ при анализе как модельных, так и производственных продуктов сложного состава.

7. Исследованы зависимости распределения величин удерживания основных классов легколетучих соединений на НЖФ различной полярности при различных температурах анализа. На примере качественного анализа легколетучей фракции примесей технического фурфурола и комплекса летучих компонентов в полупродуктах производства показана эффективность использования графических методов идентификации.

8. Разработана система применения методов планирования эксперимента в ГЖХ и методики анализа продуктов рекомендуются для широкого практического применения в научно-исследовательских и заводских лабораториях предприятий по химической переработке древесины.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Г. Болговский В.С., Холькин Ю.И., Проневич А.Н. Применение статистических методов планирования эксперимента при нахождении оптимальных условий разделения примесей технического фурфурола методом ГЖХ: Известия АН БССР (сер.хим.), № 5, Минск, 1974, с. 115-119.



2. Болтовский В.С., Холькин Ю.И. и др. Применение газожидкостной хроматографии при исследовании состава продуктов метаболизма. "Проблемы биохимии и физиологии древесных растений", вып. I, Красноярск, 1974, с. 9-11.

3. Болтовский В.С., Станишевский В.Н., Холькин Ю.И. Применение математических методов планирования эксперимента при выборе оптимальных параметров разделения смесей методом ГЖХ. Сб. "Хроматографический анализ в химии древесины". "Зинатне", 1975, с. 136-148.

4. Болтовский В.С., Холькин Ю.И., Станишевский В.Н. Оптимизация газохроматографического разделения многокомпонентной смеси. Известия АН БССР (сер.хим.), № I, Минск, 1975, с. 53-57.

5. Болтовский В.С., Холькин Ю.И. Качественный газохроматографический анализ сложных по составу продуктов химической переработки древесины. Сб. "Химия и химическая технология", № 9, "Высшая школа", 1975, с. 94-98.

6. Холькин Ю.И., Ярополова О.М., Болтовский В.С., Лейнин Е.Р., Иванов Ю.П. Применение хроматографических методов для оценки эффективности очистки пентозных гидролизатов при получении ксилита. Сб. "Использование пентозансодержащего сырья". "Зинатне", 1976, с. 59.

Сведения об участии в конференциях приведены в разделе "Апробация работы".

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с заверенными гербовой печатью подписями просим направлять по адресу: 194018, Ленинград, Институтский пер., 5, Лесотехническая академия, Ученый совет.

Валерий Станиславович Болтовский

Математическая оптимизация газохроматографического анализа на примере исследования состава продуктов химической переработки древесины

АТ 15729. Подписано в печать 27.11.1978 г. Формат 60x84/16. Тираж 100 экз. Усл.печ.л. 0,97. Уч.-изд.л. 1,05. Заказ 147. Бесплатно.

Отпечатано на ротапринте БТИ им. С.М.Кирова  
Минск, Свердлова, 13