



УДК 543.544

К вопросу о размывании замыкающей границы зоны в хромадистилляции

Золотарёв П.П., Ревельский А.И.,
Чепелянский Д.А., Ревельский И.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 27.12.2012 г.

Аннотация

Обсуждается проблема размывания замыкающей границы зоны в хромадистилляции. Ввиду важности этой проблемы в хромадистилляции различных видов подробно рассматривается теория указанного процесса. Формулируются некоторые задачи по совершенствованию теории и эксперимента в указанной области. Обсуждаемая теоретическая модель рассматриваемых процессов является более реалистичной, нежели существующая [1, 2]. Она не остаётся в рамках качественных моделей «идеальной хроматографии», а учитывает и размывающие эффекты.

Ключевые слова: хромадистилляция, теоретическая модель

The problem of closing band border broadening in chromadistillation is discussed. The chromadistillation process theory is considered and some tasks about theory improvement is formulated. Discussed theory model is more realistic then the current model, it is not limited by ideal chromatography model only, but take into consideration the broadening effects.

Keywords: chromadistillation, theory model

Введение

Предложенный А.А. Жуховицким метод хромадистилляции обладает целым рядом достоинств как метод разделения, концентрирования и определения. Была показана возможность его использования для анализа смесей, разгонки нефтепродуктов по температурам кипения, препаративного получения чистых веществ [1].

Размывание зоны основного компонента на замыкающем его фронте имеет существенное значение для качества полученных результатов во всех направлениях исследований с использованием хромадистилляции.

Из многих публикаций было известно, а в работе [2] впервые было показано экспериментально (при использовании капиллярной хромадистилляции в сочетании с масс-спектрометрией с электронной ионизацией), что в процессе хромадистилляции (даже капиллярной) наблюдается значимое размывание заднего фронта ступени основного компонента раствора, особенно если основной компонент – среднелетучее вещество, а не летучий растворитель (как это было во всех известных публикациях). На модельных соединениях было показано, что с увеличением разницы в

температурах кипения основного компонента и более высококипящей примеси значительно увеличивается степень отделения примеси (вплоть до полного отделения от основного компонента) и наблюдается увеличение размывания соответствующего пика примеси.

Высказано предположение, что это может быть связано с хроматографией на подвижно-неподвижной фазе, в качестве которой выступает пленка основного компонента на внутренней поверхности капилляра и ее размытая замыкающая граница.

Показано, что в случае основного компонента *n*-нонана ($T_{\text{кип}}=150^{\circ}\text{C}$) и примесей декана ($T_{\text{кип}}=174^{\circ}\text{C}$), додекана ($T_{\text{кип}}=216^{\circ}\text{C}$) и тетрадекана ($T_{\text{кип}}=259^{\circ}\text{C}$) практически полное отделение от ступени *n*-нонана наблюдалось для пика додекана и полное - для тридекана (ширина этих пиков на полувысоте были равны 8,2 и 48 сек., соответственно).

Особенно актуальна проблема размывания замыкающей границы зоны основного компонента при использовании хроматодистилляции для выделения и концентрирования примесей из высокочистых среднелетучих органических веществ и анализа концентрата методом ГХ/МС.

В связи с актуальностью проблемы необходимо подробно рассмотреть теорию этого процесса.

Простейшая теория вариантов хроматодистилляции (ХД) без учёта размывания фронтов обсуждалась в [1] (см. также обзор [3]). Были определены возможности метода для решения задач определения примесей, очистки жидкостей, препаративного разделения веществ, разгонки нефтепродуктов по температурам кипения и т.д. Качественно было оценено размывание в ХД из-за отличия скоростей движения точек с различной концентрацией [4] из-за диффузии на границе между зонами разного состава [5]. Кроме того, в [6] практически без вывода были приведены формулы, описывающие размывание замыкающего фронта полосы чистого компонента. Они были подтверждены там же достаточно большим количеством опытных данных. В то же время форма этого фронта [1, 3, 6] представляет интерес, как для термической, так и для ограничительной ХД. Это связано с тем, что при делении смеси в любом из этих вариантов возникает замыкающая граница между зонами жидкости и газа на слое. На указанной границе происходит, обычно, концентрирование примесей при их определении в воде косвенным методом [7, 3]. Зона размывания замыкающего фронта растворителя в ХД определяет период отбора примесных компонентов на последующий хроматографический анализ [1, 3, 6].

В связи со сказанным возникает необходимость подробного и обстоятельного теоретического исследования данной проблемы, что и делается в данной работе. В свете полученных в работе теоретических формул и выражений ставятся дополнительные задачи в области теории и эксперимента.

Теоретическая часть

Выведем уравнения и условия, описывающие данный процесс.

Пусть на хроматографическую колонку $0 \leq x < \infty$ с шариками инертного твёрдого наполнителя нанесён в жидком виде исследуемый компонент. Концентрацию его в единице объёма колонки обозначим через q_0 . В потоке газ-носителя будет происходить испарение указанного жидкого компонента. В результате этого замыкающая граница между смоченным и сухим участками

колонки будет перемещаться. Поэтому координата этой границы $x=h$ будет подвижной: $x=h(t)$, где t – время. Закон движения указанной границы заранее неизвестен и должен быть найден в процессе решения задачи.

На участке, который смочен жидкостью, концентрация компонента в газовой фазе будет максимальной и равной концентрации насыщенного пара указанной жидкости – C_0 . В области сухих шариков наполнителя $0 \leq x \leq h(t)$ в результате диффузионных и конвекционных процессов возникает распределение паров исследуемого компонента с зависящей от времени t и координаты x концентрацией $C(x,t)$.

Распределение $C(x,t)$, очевидно, должно описываться уравнением конвективной диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad 0 \leq x \leq h(t) \quad (1)$$

Здесь u – линейная скорость газа-носителя, D – эффективный коэффициент продольной диффузии [8 - 10].

На границах $x=0$ и $x=h(t)$ должны выполняться очевидные начальные и краевые условия:

$$C(x,0)=C_0, \quad C(0,t)=0, \quad C(h(t),t)=C_0 \quad (2)$$

Кроме того, на правой границе указанной зоны должно выполняться специфическое условие, следующее из закона баланса массы [11]:

$$q_0 \frac{dh}{dt} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=h(t)}, \quad h(0)=0 \quad (3)$$

Нетрудно показать, что задача (1) – (3) эквивалентна задаче равновесной динамики десорбции с учётом продольной диффузии D [8 - 10] с концентрациями в подвижной и неподвижной фазах $C(x,t)$ и $q(x,t)$ для предельной вогнутой изотермы $q=f(c)$ вида:

$$q=0, \quad 0 \leq C < C_0, \quad q=q_0, \quad C=C_0 \quad (4)$$

Действительно, в общем виде такая задача записывается следующим образом:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad q=f(c), \quad 0 \leq x < \infty \quad (5)$$

$$C(0, t)=0, \quad C(x, 0)=C(\infty, t)=C_0 \quad (6)$$

В случае предельной вогнутой изотермы (4) задача (5), (6) переходит в задачу (1) – (3). Это следует из рассуждений, аналогичных тем, которые проделаны в [11].

Введём вместо $C(x,t)$ и $q(x,t)$ новые зависимые переменные:

$$C_1(x,t)=C_0 - C(x,t), \quad q_1(x,t) = q_0 - q(x,t) \quad (7)$$

Тогда, согласно теореме соответствия [13, 14], которая определяет связь между процессами динамики десорбции и сорбции, указанная задача динамики десорбции (1) – (3) для предельной вогнутой изотермы (4) переходит в задачу равновесной динамики сорбции с учётом D для предельной прямоугольной изотермы:

$$C_1=0, \quad q_1=0, \quad C_1>0, \quad q_1=q_0 \quad (8)$$

При $(q_0/C_0) \gg 1$, $((C_0/q_0) \ll 1)$ хорошим приближением [11, 12, 10] является квазистационарное приближение. Выражения для $C_1(x,t)$ и q_1 в этом случае имеют вид

$$\frac{C_1(\eta, \tau)}{C_0} = 1 - \frac{e^\eta - 1}{e^\rho - 1}, \quad q_1 = q_0, \quad 0 \leq \eta \leq \rho(\tau), \quad C_1/C_0 = q_1 = 0, \quad \eta > \rho(\tau) \quad (9)$$

Здесь, в отличие от [11, 12] использованы другие безразмерные переменные

$$\eta > ux/D, \tau = u^2 t / (q_0 / C_0) D, \rho = uh(t)/D \quad (10)$$

Закон движения границы $h(t)$ в этих переменных запишется следующим образом:

$$\rho - (1 - e^{-\rho}) = \tau \quad (11)$$

Используя соотношения (7), (10) и переходя обратно к переменным $C(\eta, \tau)$ и q_1 для нашей десорбционной задачи получаем:

$$\frac{C(\eta, \tau)}{C_0} = 1 - \frac{e^\eta - 1}{e^\rho - 1}, \quad q = 0, \quad 0 \leq \eta \leq \rho(\tau), \quad C/C_0 = 1, \quad q = q_0, \quad \eta > \rho(\tau) \quad (12)$$

Зависимость $\rho(\tau)$ не изменится. Она будет по-прежнему даваться выражением (11).

Таким образом, искомое приближенное решение нашей задачи даётся достаточно простыми аналитическими выражениями (12) и (11). Они позволяют проследить весь ход рассматриваемого процесса от малых до больших времён и легко вычислять самые различные параметры и их изменения. Например, проследить процесс формирования стационарного фронта концентрации («режима параллельного переноса», как его иногда называют).

Действительно, при $e^{-\rho} \leq 1$ вместо (11) приближенно имеем:

$$\rho = \tau + 1, \quad d\rho/d\tau = 1, \quad \zeta_0 = \rho - \tau = 1 \quad (13)$$

При этом же условии, используя (13), вместо (12) получаем:

$$C/C_0 \approx \exp(\eta - \rho) = \exp(\zeta - \zeta_0), \quad \zeta = \eta - \rho \quad (14)$$

В размерных переменных это даёт:

$$C/C_0 \approx e^{[u(z-z_0)/D]}, \quad z = x - wt, \quad z_0 = h(t) - wt, \quad w \approx uC_0/q_0 \quad (15)$$

Легко проверить, что формулы (12) – (15) совпадают с формулами режима стационарного фронта, найденными непосредственно из дифференциальных уравнений и условий нашей задачи.

Нетрудно показать [11, 12, 6], что указанный режим стационарного фронта с достаточной точностью выполняется при:

$$q \geq 4 \text{ или } t \geq 4q_0 D / C_0 u^2 \quad (16)$$

Следует отметить, что с математической точки зрения указанная задача является существенно нелинейной. Она относится к категории задач с неизвестной подвижной границей. Закон движения этой границы должен быть найден в процессе решения задачи (например, [15]).

Заключение

Проведенный анализ позволяет сделать следующие выводы.

1. Подробный теоретический анализ, сделанный в данной работе, подтверждает формулы, используемые в [6] для обчёта опытных данных. В свою очередь, эти формулы подтверждаются приведёнными в [6] опытными данными.

2. В то же время, этот анализ наглядно показывает, что путь к получению указанных формул весьма сложен. По своей природе, как показано, рассматриваемая задача является задачей динамики десорбции для предельной вогнутой изотермы сорбции. С использованием «теоремы соответствия» между процессами десорбции и сорбции [13, 14] она может быть преобразована в задачу динамики сорбции для предельно выпуклой-прямоугольной изотермы сорбции. В свою очередь, для этой изотермы может быть получено эффективное приближённое аналитическое решение последней задачи. Указанное решение может быть преобразовано (согласно [13, 14])

в решение задачи динамики десорбции для предельной вогнутой изотермы (4), что нам и нужно.

3. Полученное приближенное решение – квазистационарное приближение – выполняется тем лучше, чем меньше величина параметра $\lambda=(C_0/q_0)$. Оценки [11, 12, 10] показывают, что для $\lambda < 10^{-2}$ указанное решение даёт ошибку в определении концентрации C , не превышающую 1%. Этого в подавляющем большинстве случаев достаточно. В то же время, при $10^{-2} < \lambda < 1$ точность указанного решения уменьшается. Поэтому требуется отдельное исследование для определения точности рассматриваемого приближения в указанной области и введения там, где это необходимо, математически обоснованных поправок.

4. Наряду с определением скорости w стоит задача определения эффективного коэффициента продольной диффузии D из опытных данных. Эта задача, на наш взгляд, весьма актуальна.

5. Следует отметить весьма интересный и важный факт. Указанная задача (как и другие задачи ХД) представляет собой специфическую задачу двухфазной (газо-паро-жидкостной) хроматографии и является существенно нелинейной. Это коренным образом отличает её от задач классической «неидеальной» однофазной хроматографии, где при малых концентрациях C указанные задачи линейны. Последнее обстоятельство связано с тем, что при малых концентрациях C мы находимся в линейной области изотермы сорбции [8-10].

6. Дальнейшее развитие теории хромадистилляции должно обязательно учитывать реально существующие размывающие эффекты. Рассмотренная задача является одним из элементов такой теории.

Список литературы

1. Жуховицкий А.А., Яновский С.М. Применение хромадистилляции (Обзор). // Заводская лаборатория. 1981. Т. 47, №2. С. 7-15.
2. Гуляев И.В., Чепелянский Д.А., Ревельский А.И., Ревельский И.А. Капиллярная хромадистилляция - масс-спектрометрия для концентрирования и определения примесей. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 1. С. 66-73.
3. Яновский С.М. Применение хромадистилляции для дозирования больших проб в газовой хроматографии при определении примесей. // Успехи химии. 1986. Т. 55. №7. С. 1162-1197.
4. Яновский С.М., Силаева И.А., Алкснис О.Н., Бирун Г.С. Равновесная хромадистилляция. // Журнал физической химии. 1978. Т. 52. №8. С. 2051-2056.
5. Яновский С.М. Бирун Г.С., Пасторе Г.Л. Неравновесная хромадистилляция. // Журнал физической химии. 1978. Т. 52. № 8. С. 2057-2061.
6. Берман А.М., Золотарёв П.П., Яновский С.М. Размывание замыкающей границы зоны в хромадистилляции. // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. №1. С. 135-139.
7. Яновский С.М., Жуковицкий А.А., Бурова М.О., Алкснис О.Н. Хромадистилляционное определение примесей в воде. // Журнал аналитической химии. 1980. Т. 35. № 10. С. 1965-1970.
8. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат. 1962. 441 С.
9. Шай Г. Теоретические основы хроматографии газов. М.: Изд. Ин. мет. 1963. 382 С.

-
10. Золотарёв П.П. Проблемы теории динамики сорбции и хроматографии. // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. № 6. С. 1342-1351.
11. Золотарёв П.П. О задаче равновесной динамики сорбции для прямоугольной изотермы. // Известия АН СССР. Сер. хим. 1969. № 3. С. 700-702.
12. Золотарёв П.П. Равновесная динамика сорбции в случае прямоугольной изотермы и переменной концентрации сорбтива в потоке. // Журнал физической химии. 1972. Т. 46. №11. С. 2838-2841.
13. Золотарёв П.П. О приближенном расчете процесса равновесной динамики десорбции. // Известия АН СССР. Сер. хим. 1971. № 9. С. 1882-1886.
14. Золотарёв П.П. О задачах динамики сорбции и десорбции и теореме соответствия. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 3. С. 385-388.
15. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: ГИТТЛ. 1953. 679 С.
-

Золотарёв Павел Петрович – д.х.н.,
вед.н.с., проф., химический факультет МГУ
им. М.В.Ломоносова, Москва

Ревельский Александр Игоревич – д.х.н.,
вед.н.с., химический факультет МГУ имени
М.В.Ломоносова, Москва

Чепелянский Дмитрий Александрович –
мл.н.с., химический факультет МГУ им.
М.В.Ломоносова, Москва

Ревельский Игорь Александрович – д.х.н.,
вед.н.с., проф., химический факультет МГУ
им. М.В.Ломоносова, Москва

Zolotarev Pavel P. –Leading Scientist, Doctor
of chemical science, Professor
Chemistry Department, Moscow State University, Moscow,
e-mail: zolot8484@yandex.ru

Revelsky Alexander I. – Leading Scientist
Doctor of chemical science, Chemistry
Department, Moscow State University, Moscow

Chepelyansky Dmitry A. – Researcher,
Chemistry Department, Moscow State University,
Moscow

Revelsky Igor A. – Leading Scientist, Doctor
of chemical science, Professor, Chemistry
Department, Moscow State University, Moscow