

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ЖУХОВИЦКИЙ, Н. М. ТУРКЕЛЬТАУБ и В. А. СОКОЛОВ

К ТЕОРИИ ХРОМАТЕРМОГРАФИИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 17 IV 1952)

Хроматермография (1) представляет собой новый метод разделения сложных смесей, занимающий промежуточное место между хроматографическим методом Цвета и дробной перегонкой. Метод заключается в одновременном воздействии на разделяемую смесь потока растворителя и движущегося температурного поля.

Задача теории хроматермографии заключается в описании динамики процесса, зависимости его от параметров и предсказании оптимальных условий для разделения и умножения концентрации.

Как известно, основные уравнения динамики в отсутствие продольной диффузии имеют вид:

$$-\alpha \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial a}{\partial t} + \kappa \frac{\partial c}{\partial t}, \quad \frac{\partial a}{\partial t} = f(a, c), \quad (1)$$

где α — линейная скорость, c — концентрация, a — количество адсорбированного вещества, t — время, κ — доля свободного сечения, x — расстояние точки от начала трубки.

Для случая внешней диффузии второе уравнение системы (1) перепишем следующим образом:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta (c - y),$$

где β — кинетический коэффициент, y — равновесная концентрация.

Решение системы (1) для линейной изотермы и асимптотического распределения приводит к соотношению:

$$\frac{a'}{a} = \frac{c'}{c} = \frac{p}{w} \left(\frac{1}{\Gamma} - \eta \right). \quad (2)$$

Здесь $a' = da/d\varphi$, где $\varphi = x - wt$; Γ — коэффициент адсорбции.

Если $\beta \rightarrow \infty$, то

$$\frac{1}{\Gamma} = \eta. \quad (3)$$

Уравнение (3) описывает наиболее важную черту хроматермографии, которая заключается в том, что, в отличие от всех других вариантов хроматографии, при движении вещества вдоль слоя адсорбента имеет место не размывание, а сжатие полосы, которое в случае прямолинейной изотермы приводит к математической линии, а в случае криволинейной — к асимптотическому распределению. Сжатие полосы приводит к умножению концентрации (обогащению) вещества.

Отношение максимальной концентрации, получаемой за слоем адсорбента, c_{\max} к начальной концентрации c_0 называется коэффициентом обогащения. Нетрудно показать, что коэффициент обогащения для случая прямолинейной изотермы равен:

$$O = \frac{\Delta_0}{\Delta} \Gamma_0 \eta, \quad (4)$$

где Δ_0 — начальная ширина полосы, Δ — конечная ширина полосы, Γ_0 — коэффициент адсорбции при начальной температуре и η — отношение скорости печи w к линейной скорости растворителя α .

Наиболее интересными точками на асимптоте являются точки с максимальной концентрацией и максимальной адсорбцией. Так как a зависит от φ , то

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{\partial a}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -w \frac{\partial a}{\partial \varphi}. \quad (5)$$

Поскольку в максимуме $\partial c / \partial x = 0$ и $\partial a / \partial \varphi = 0$, то, следовательно, и

$$\frac{\partial a}{\partial t} = 0. \quad (6)$$

При любом законе кинетики соотношение $\partial a / \partial t = 0$ отвечает адсорбционному равновесию. Следовательно, $a_m = \psi(c_m)$; здесь $\psi(c_m)$ — изотерма адсорбции.

Для того чтобы охарактеризовать c_m , обратимся к уравнению баланса. Напишем его для асимптотической области (когда a и c зависят только от φ):

$$-\alpha \frac{\partial c}{\partial \varphi} = -w \frac{\partial a}{\partial \varphi} - \kappa w \frac{\partial c}{\partial \varphi}.$$

Проинтегрируем это уравнение: $-\alpha c = -w a - \kappa w c + B$. Постоянная интегрирования B равна нулю, так как в точках, где $a = 0$, $c = 0$. Таким образом,

$$-\alpha c = -w a - \kappa w c. \quad (7)$$

Отсюда

$$a = \frac{\alpha - \kappa w}{w} c.$$

Из этого уравнения следует, что в точке, где $\partial a / \partial \varphi = 0$, и $\partial c / \partial \varphi = 0$, т. е. максимумы обеих кривых (a и c) совпадают, или

$$a_m = \frac{1 + \kappa}{\eta} c_m. \quad (8)$$

Это уравнение дает возможность просто из хроматографического опыта определять термическое уравнение адсорбции ($a = \psi(c, T)$). Для этого необходимо лишь измерение концентрации и температур в максимуме выходной кривой и вычисление a по формуле (8).

Для малых значений η $a = c / \eta$.

Рассмотрим случай криволинейной изотермы при бесконечной скорости сорбции. Асимптота может быть найдена из решения системы уравнений:

$$\alpha c = a w, \quad a = \psi(c, T). \quad (9)$$

Система (9) приводит к некоторой зависимости $c = f(T)$, которая представляет собой асимптотическое распределение концентраций.

При применении уравнения Лэнгмюра

$$a = \frac{\Gamma c}{1 + b\Gamma c} \quad (10)$$

система (9) приводит к следующему соотношению:

$$c = \frac{1}{b} \left(\eta - \frac{1}{\Gamma} \right). \quad (11)$$

В случае бесконечной скорости установления адсорбционного равновесия, когда $\beta = \infty$, уравнение баланса для хроматографии напишется следующим образом:

$$-\alpha \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t = \left(\frac{\partial a}{\partial c} \right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_x + \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_c \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_x. \quad (12)$$

Уравнение содержит, кроме искомой функции $c(x, t)$, заданную функцию $T(x, t)$.

Уравнение целесообразно преобразовать так, чтобы оно включало лишь изотерму адсорбции. Для этого воспользуемся соотношениями:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_c \left(\frac{\partial T}{\partial c} \right)_a \left(\frac{\partial c}{\partial a} \right)_T = -1, \quad \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_c = - \left(\frac{\partial a}{\partial c} \right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_a.$$

Таким образом,

$$-\alpha \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial a}{\partial c} \left[\frac{\partial c}{\partial t} - \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_a \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_x \right].$$

Но, как известно,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{q}{RT^2},$$

q здесь дифференциальная теплота адсорбции. Отсюда:

$$-\alpha \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial a}{\partial c} \left[\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{cq}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial t} \right]. \quad (13)$$

Это уравнение с начальными и краевыми условиями и заданными функциями $T = f(x, t)$ и $a = f(c, T)$ позволяет найти выходную кривую для случая хроматографии одного вещества при бесконечной скорости адсорбции. Так как температурное поле передвигается с постоянной скоростью w , то оно также описывается уравнением волны

$$T = T(x - wt). \quad (14)$$

При достаточной длине слоя должно установиться асимптотическое распределение. Очевидно, что скорость передвижения волны концентраций не может отличаться от скорости передвижения волны температур, так как в противном случае при очень больших временах эти волны бесконечно удалились бы друг от друга.

Таким образом, следует искать асимптотическое решение в виде:

$$c = c(x - wt) = c(\varphi). \quad (15)$$

Тогда уравнение можно переписать следующим образом:

$$-\alpha c' = \frac{\partial a}{\partial c} \left(-c'w + \frac{cq}{RT^2} T'w \right). \quad (16)$$

После простых преобразований оно приобретает вид:

$$\frac{\partial a}{\partial c} - \frac{1}{\eta} = \frac{\partial a}{\partial c} \frac{cq}{RT^2} \frac{T'}{c}. \quad (17)$$

В случае прямолинейной изотермы получаем:

$$c = \frac{k}{\Gamma - \frac{1}{\eta}}, \quad (18)$$

где k — постоянная.

Решение имеет особую точку при $\Gamma = 1/\eta$. Это означает, что если нанесено конечное количество вещества (проявительный анализ), то оно все сосредоточено в месте, где $\Gamma = 1/\eta$.

Этот результат совпадает с полученным нами выше другими способами (уравнение (3)).

Таким образом, теория хроматермографии показывает, что адсорбат движется вдоль слоя адсорбента со скоростью движения печи; при движении слоя имеет место сжатие полосы адсорбата; в случае линейной изотермы — до математической линии, а в случае криволинейной изотермы — до асимптотического распределения.

При заданных условиях опыта местоположение полосы (температура) каждого вещества строго определено.

Поступило
16 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Жуховицкий, О. В. Золотарева, В. В. Соколов, Н. М. Туркельтауб, ДАН, 77, № 3, 435 (1951).