

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ЖУХОВИЦКИЙ, Н. М. ТУРКЕЛЬТАУБ, Е. В. ВАГИН и В. П. ШВАРЦМАН

О РАЗМЫВАНИИ ПОЛОС ПРИ ХРОМАТЕРМОГРАФИЧЕСКОМ  
И ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗДЕЛЕНИИ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 17 III 1954)

Эффективность адсорбционных методов разделения смесей в значительной степени лимитируется размыванием полос. В хроматермографическом методе (1) разделения это размывание препятствует сжатию полос, в методе термического разделения оно приводит к смешению двух компонентов вблизи линии их соприкосновения (2).

В этой статье будет рассмотрена теория вопроса и эксперимент, относящийся к хроматермографическому и термическому разделению. Будет показано, что при принятых скоростях газовой смеси основным фактором, приводящим к размыванию, является продольная диффузия при больших скоростях — конечность скорости сорбции. Работа содержит данные по проверке теории и вычисление из опытных величин постоянных, характеризующих явление.

Рассмотрим, приняв обычные обозначения, задачу динамики для движения компонента смеси при наличии адсорбционного равновесия и учете продольной диффузии:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (\alpha c_i) = \frac{\partial a_i}{\partial t}.$$

Будем искать стационарное решение в виде волны  $c_i = f(y)$ ,  $y = x - \omega t$ ,  $\omega$  — скорость движения волны, равная скорости движения печи. Тогда

$$\frac{d}{dy} \left( D_i \frac{dc_i}{dy} \right) - \frac{d}{dy} (\alpha c_i) = - \frac{da_i}{dy} \omega.$$

Интегрируя, получим

$$D_i \frac{dc_i}{dy} - \alpha c_i = - \omega a_i + B.$$

Постоянная интегрирования  $B = 0$ , так как в точке, где  $c_i = 0$ ,  $dc_i/dy = 0$ ,  $a_i = 0$ .

Интегрирование полученного уравнения требует знания изотермы. Пусть  $a_i = \Gamma c_i$ . Тогда

$$\frac{dc_i}{c_i} = \frac{\alpha - \Gamma \omega}{D_i} dy. \quad (1)$$

Введем новую систему координат  $z$ , перемещающуюся со скоростью печи. Тогда

$$\frac{dc_i}{c_i} = \frac{\alpha - \Gamma \omega}{D_i} dz.$$

Интегрируя, получим

$$\ln c_i = \frac{\alpha}{D_i} z - \frac{w}{D_i} \int \Gamma dz + K. \quad (2)$$

Интегрирование требует знания закона изменения  $\Gamma$  с  $z$  вблизи интересующей нас температуры  $T_m$  (положения максимума полосы в хроматермографическом методе или положении границы, разделяющей компоненты, в термическом методе ( $z_m$ )).

Пусть  $\Gamma = T_m - \gamma p$ , где  $p = z - z_m$ . Тогда

$$\Gamma = \Gamma_m e^{\sigma p}, \quad (3)$$

где  $\sigma = Q\gamma / RT_m^2$ .

Интегрируя уравнение (2), получим

$$\ln c_i = \frac{\alpha}{D_i} p - \frac{w e^{\sigma p}}{D_i \eta \sigma} + K.$$

Величина концентрации в максимуме полосы

$$\ln c_{m_i} = - \frac{w}{D_i \eta \sigma} + K.$$

Разлагая  $e^{\sigma p}$  в ряд и ограничиваясь двумя членами, получим:

$$c_i = c_{m_i} e^{-\alpha \sigma p^2 / 2 D_i}. \quad (4)$$

Ширина полосы (расстояние между точками с данными значениями концентрации  $c_i$ )

$$\Delta = 2 \sqrt{\frac{2D}{\alpha \sigma} \ln \frac{c_{m_i}}{c_i}}.$$

Уравнение (4) описывает распределение концентраций в хроматографической полосе.

Для решения аналогичного вопроса в термическом анализе целесообразно исключить переменную величину  $\alpha$  из уравнения (2). Напишем уравнение (2) для двух соприкасающихся в слое компонентов и вычтем эти уравнения друг из друга. Тогда:

$$\ln \frac{c_i}{c_{i+1}} = - \frac{w}{D} \int (\Gamma_i - \Gamma_{i+1}) dz + K_i - K_{i+1}.$$

Значения  $D_i$  одинаковы, так как они отвечают диффузии компонентов друг в друге.

Заменив  $\frac{c_i}{c_{i+1}} = \frac{N_i}{N_{i+1}}$  ( $N_i$  — молярная доля) и учтя (2), получим:

$$\ln \frac{N_i}{N_{i+1}} = - \frac{w}{D} \left[ \frac{\Gamma_i}{\sigma_i} - \frac{\Gamma_{i+1}}{\sigma_{i+1}} \right] + K_i - K_{i+1}.$$

Для определения постоянной интегрирования рассмотрим характеристическую температуру в точке, где  $N_i = N_{i+1} = 1/2$ . Тогда

$$\frac{D}{w} \ln \frac{N_i}{N_{i+1}} = - \frac{1}{\sigma_i} (\Gamma_i - \Gamma_i^x) + \frac{1}{\sigma_{i+1}} (\Gamma_{i+1} - \Gamma_{i+1}^x). \quad (5)$$

Здесь  $\Gamma_i^x$  и  $\Gamma_{i+1}^x$  — значения  $\Gamma$  при характеристической температуре.

Теория размывания в хроматермографии проверялась на системе бутан — силикагель в термическом разделении — на системе уголь и гелий — неон (методику см. (2, 3)).

Хроматермографическое измерение показало, что стационарное распределение, отвечающее уравнению (4), устанавливается весьма быстро (на длинах порядка 20 см). Это распределение характеризует суперпозицию размазывающего ( $D$ ) и стягивающего ( $\gamma$ ) эффектов.

На рис. 1 представлено семейство кривых, передающих зависимость  $\ln \frac{c_m}{c}$  от  $v^2 (v - \frac{p}{\eta})$ . Мы видим, что уравнение (4) хорошо выполняется.

Вычисленные из наклона прямых значения  $D$  и характеристика опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Определение коэффициентов диффузии из данных хроматографических опытов

№№ опытов*	$\alpha$ , см/мин	$w$ , см/мин	$d$ , мм	$\gamma$ , °Ц/см	$\Delta T$ , °Ц	$D$ , см <sup>2</sup> /сек
1	100	6,7	0,3—1,0	4,0	16	1,82
2	100	5,6	0,3—1,0	4,7	16	2,03
3	100	4,3	0,3—1,0	5,0	14	1,90
4	100	3,0	0,3—1,0	2,4	5	1,30
5	25	4,3	0,3—0,5	3,8	—	0,45
6	37,5	4,3	0,3—0,5	3,6	—	0,82
7	2,5	4,3	5,0—8,0	4,4	—	2,26
8	37,5	4,3	5,0—8,0	4,2	—	5,20

\* Номера первых четырех опытов отвечают номерам кривых рис. 1.

Мы видим, что значения  $D$  почти на порядок превышают известные величины для диффузии в потоке через гранулированный слой. Мы объяснили это наличием в наших опытах градиента температуры вдоль радиуса трубки.

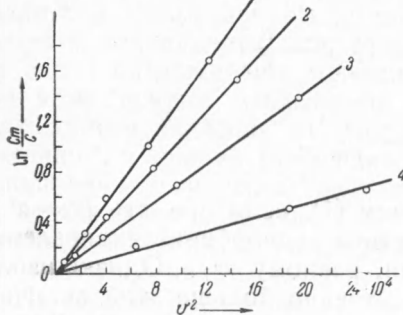


Рис. 1

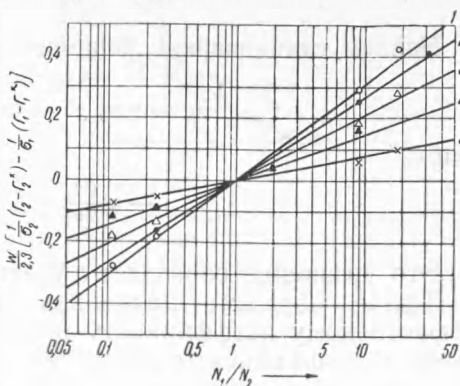


Рис. 2

Специальные опыты с тонкими трубками (диаметр трубки уменьшен с 2 до 0,6 см) привели к уменьшению величины  $D$  на порядок. Это обстоятельство имеет существенное практическое значение, так как указывает основной путь для борьбы с размазыванием полосы.

Проверка уравнения (4), описывающего диффузионное размывание при термическом разделении, дается рис. 2. По выходным кривым гелио-неоновой смеси определялись значения  $N_1/N_2$  и температуры, а по изотермам адсорбции  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  и  $\Gamma_1^x$ ,  $\Gamma_2^x$ . Измерение статистики сорбции неона и гелия позволило определить значения  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ .

Мы видим, что уравнение (5) удовлетворительно выполняется. Отметим, что интегрирование, приведшее к уравнению (5), не является строгим, так как  $D$  не постоянно,  $D$  зависит от скорости  $\alpha$ , кото-

рая меняется на протяжении выходной кривой. Большим концентрациям неона отвечают большие скорости и, следовательно, большие значения коэффициента диффузии. Это приводит к большой размазанности верхней части выходной кривой, отвечающей большим концентрациям неона.

Таблица 2

Определение коэффициентов диффузии по данным термического разделения

№№ опытов	$T^x$ , °К	$w$ , см/мин	$\gamma$ , °Ц/см	$D_{эф.}$ см <sup>2</sup> /сек.
1	95	2,52	0,80	0,310
2	93	2,22	0,62	0,270
3	112	1,86	0,60	0,210
4	116	1,86	1,30	0,150
5	123	1,92	0,80	0,076

В табл. 2 даны характеристические температуры опыта, линейная скорость движения печи (жидкого воздуха), градиент температуры в характеристической точке и вычисленные по наклонам прямых на рис. 2 коэффициенты диффузии. В основном величина  $D$  определяется  $T^x$ , от значения которой зависит линейная скорость  $\alpha$ .

Рассмотрим кратко долю, вносимую в размазывание конечностью кинетики сорбции. Задача динамики запишется следующим образом:

$$-\frac{\partial(\alpha c)}{\partial x} = \frac{\partial a}{\partial t}, \quad \frac{\partial a}{\partial t} = \beta \left( c - \frac{a}{\Gamma} \right).$$

Найдем стационарное решение:

$$\alpha c = \alpha w, \quad -w \frac{da}{dy} = \beta \left( c - \frac{a}{\Gamma} \right)$$

или

$$-\alpha \frac{dc}{dy} = \beta c \left( 1 - \frac{\alpha}{\Gamma w} \right).$$

Это уравнение совпадает с уравнением (1), если принять  $D = \alpha^2 / \beta$ .

Таким образом, медленная кинетика адсорбции эквивалентна эффективному коэффициенту диффузии, равному  $\alpha^2 / \beta$ . Однако наблюдаемые коэффициенты диффузии существенно больше этой величины в случае хроматермографии. Наблюдаемые результаты, таким образом, в основном обязаны продольной диффузии.

Всесоюзный научно-исследовательский  
геологоразведочный нефтяной институт

Поступило  
1 II 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, ДАН, 94, 77 (1954).  
<sup>2</sup> А. А. Жуховицкий, Е. В. Вагин, ДАН, 94, 273 (1954). <sup>3</sup> Н. М. Туркельтауб, В. П. Шварцман и др., ЖФХ, 27, 1827 (1953).