Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ЖУХОВИЦКИЙ, Е. В. ВАГИН и С. С. ПЕТУХОВ

О МЕТОДЕ ФРАКЦИОННОГО ТОРМОЖЕНИЯ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 20 XII 1954)

1. Сочетание адсорбционного и термического факторов позволяет осуществить ряд эффективных вариантов хроматографического разделения смесей, в особенности газовых. Так, в последние годы были разработаны хроматермографический ([1]) и теплодинамический ([2]) методы разделения и анализа смесей, имеющие ряд существенных преимуществ перед другими хроматографическими вариантами. Однако возможность разделения смесей, весьма близких по свойствам компонентов, ограничивается в этих методах диффузионным размыванием полос ([3]) и трудностями развертывания температурного поля на значительные протяжения.

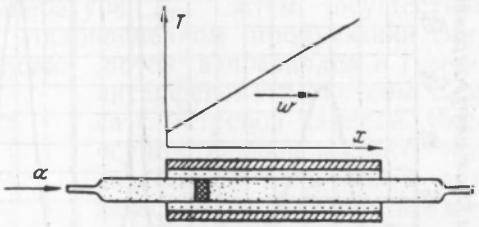


Рис. 1

В этой работе излагается метод, решающий задачу оптимального комбинирования адсорбционного и термического эффектов для получения наибольшей разделительной силы. Для этой цели желательно создать различное воздействие внешнего фактора на отдельные компоненты разделяемой смеси с тем, чтобы каждый компонент поочередно получал импульс в одном направлении в некоторой системе координат, в то время как остальные компоненты получали импульс в обратном направлении. С другой стороны, важно придать процессу лавинный характер. Необходимо, чтобы небольшое отделение компонента влекло увеличение действующего на него импульса. Эти требования осуществляются в изложенном здесь методе, названном нами методом «фракционного торможения».

Пусть на адсорбированную полосу одного вещества (см. рис. 1) действует поток растворителя при одновременном продвижении тормозящего температурного поля, в котором, в отличие от хроматермографии, температура возрастает в направлении потока. Как известно, скорость движения полосы v определяется соотношением

$$v = \frac{\alpha}{\Gamma}, \qquad (1)$$

здесь α — скорость течения растворителя, Γ — коэффициент адсорбции, зависящий от температуры.

Очевидно, что если v будет больше скорости движения печи w, то полоса будет ускоренно продвигаться в сторону более высоких температур. Если $v < w$, полоса будет тормозиться надвигающейся печью и двигаться внутрь ее в сторону низких температур. При $v = w$

будет иметь место неустойчивое равновесие. Следовательно, условие $w = \alpha/\Gamma$ характеризует критическую скорость $\alpha_{кр}$, при которой полоса, находящаяся при заданной температуре, перейдет из режима торможения в режим ускоренного движения. При этом достаточно полосе выйти немного вперед, как Г уменьшится и движение полосы ускорится; если, наоборот, на полосу надвинется печь, то движение ее будет прогрессивно тормозиться.

Пусть на смесь веществ, фиксированных при некоторой температуре, действует в условиях надвигающегося тормозящегося поля поток растворителя при постоянно увеличивающейся скорости α. Компоненты поочередно при достижении соответствующей критической скорости должны отделяться от смеси и ускоренно устремляться вперед.

Нетрудно найти из уравнения (I) и выражения для температурной зависимости адсорбции $\Gamma = Ae^{Q/RT}$ отношение критических скоростей для соседних членов гомологического ряда:

$$\frac{\alpha_{i+1}}{\alpha_i} = e^{(Q_{i+1}-Q_i)/RT} = \beta.$$

Таким образом, критические скорости составляют геометрическую прогрессию со знаменателем, равным коэффициенту Траубе β. Так как значение β для ряда углеводородов на силикагеле и в особенности на угле велико (~ 10), то значения критических скоростей далеки друг от друга, что благоприятно для разделения. Однако это обстоятельство делает в то же время невозможным осуществление метода в описанном виде для многокомпонентных смесей, так как это потребовало бы изменения скорости в практически неосуществимом диапазоне.

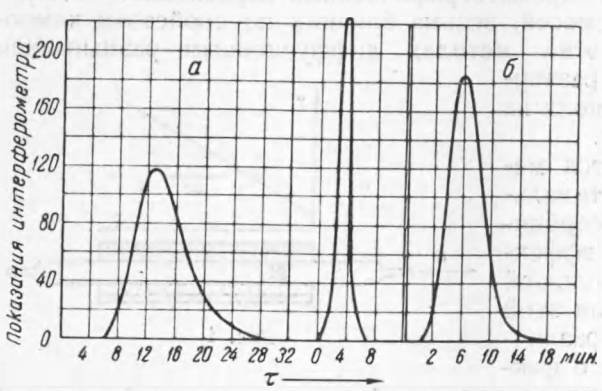


Рис. 2

Поэтому необходимо следующее видоизменение метода. После пропускания растворителя, обеспечивающего выделение одного или поочередно нескольких компонентов, и соответствующего движения печи (первый такт разделения) печь вновь надвигается на оставшуюся смесь. Опыт повторяется при большей начальной температуре (второй такт), что позволяет сохранять или мало изменять скорость.

Недостатком рассмотренных вариантов является однократность лавинного процесса. Если какой-либо компонент частично присоединится к менее адсорбирующемуся при его выделении, то прогрессивное увеличение температуры не дает возможности разделить их при следовании вдоль слоя. Многократность может быть достигнута либо путем повторных остановок печи или потока, либо путем придания печи ускорения.

2. Целью экспериментальной работы было сравнение разделительной силы методов фракционного торможения и хроматермографии.

Для этого было проведено исследование разделения методом торможения близких по адсорбционным свойствам пропилена и бутана на силикагеле КСМ. Одновременно было показано, что хроматермо-

графическое разделение этой системы на примененном образце адсорбента давало отрицательные результаты. Для легко разделяющейся смеси (пропан — бутан) осуществлено фракционное торможение при значительных нагрузках, препятствующих четкому хроматермографическому разделению. Наконец, для иллюстрации возможности разделения многокомпонентных смесей проведено разделение методом фракционного торможения четырехкомпонентной смеси (метан — этилен — пропан — бутан).

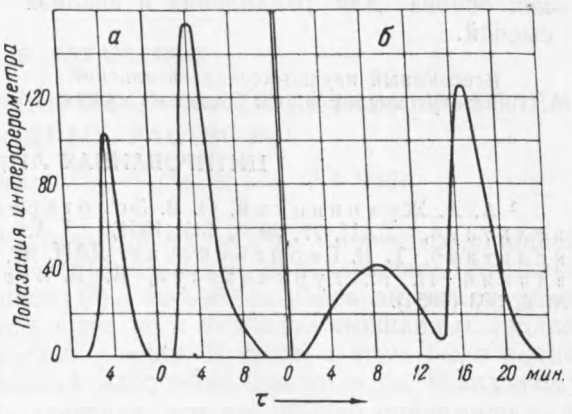


Рис. 3

Трубка ($d = 20$ мм, $l = 350$ мм), заполненная силикагелем марки КСМ, помещалась внутрь печи, свободно двигающейся по вертикали. На протяжении длины печи создавался перепад температуры от 20° внизу до 250° вверху. После нанесения на нижнюю часть слоя (G, мл) разделяемой смеси печь ставилась в нижнее положение так, чтобы смесь находилась при требуемой температуре t_{01}. Затем осуществлялось движение печи вверх при одновременном пропускании снизу тока воздуха. По выходе из колонки поток направлялся в газовый интерферометр системы Цейса с метровой камерой. После осуществления первого такта разделения печь вновь опускалась и устанавливалась в положение, обеспечивающее температуру, необходимую для осуществления второго такта.

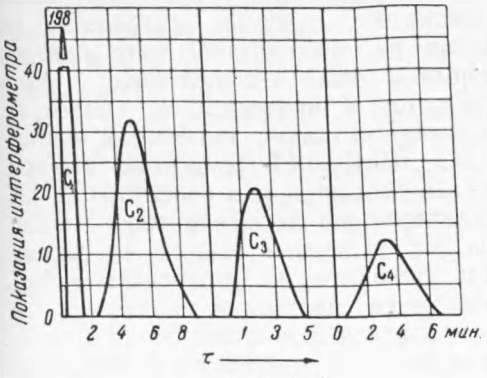


Рис. 4

На рис. 2*а* даны выходные кривые двух тактов фракционного торможения равномолярной смеси бутан — пропилен. $G = 5$ мл, $w = 0{,}8$ см/мин, $\alpha = 40$ см/мин, $t_{01} = 75°$, $t_{02} = 100°$. Анализ показал, что во второй фракции содержится 94% пропилена и 6% бутана, а в первой — 91% бутана и 9% пропилена.

На рис. 2 *б* показана выходная кривая хроматермографического разделения той же смеси ($w/\alpha = 0{,}02$), показывающая практическое отсутствие разделения.

На рис. 3 *а* приведены выходные кривые двух тактов фракционного торможения пропан-бутановой смеси состава C_3 33%, C_4 67% ($G = 25$ мл, $\alpha = 35$ см/мин, $w = 0{,}8$ см/мин, $t_{01} = 70°$, $t_{02} = 100°$). Анализ данных показал, что первая фракция содержит практически чистый пропан, а вторая — практически чистый бутан. Выходная кривая на рис. 3 *б* относится к хроматермографическому разделению той же смеси при нагрузке $G = 25$ мл. Выходная кривая указывает на отсутствие полного разделения.

На рис. 4 представлены выходные кривые, полученные при фракционном торможении метан-этилен-бутан-пропановой смеси состава

(в объемн. %): C_1 64, C_2 23, C_3 8, C_4 5 ($G = 34$ мл, $\alpha = 40$ см/мин, $w = 0{,}8$ см/мин, $t_{01} = 31°$, $t_{02} = 67°$, $t_{03} = 100°$). Анализ отношений площадей, отвечающих выходным кривым, приводит к выводу, что в опыте осуществлено практически полное разделение.

Приведенные данные показывают, что даже в простейшем виде (постоянство α и w) метод фракционного торможения обладает значительной разделительной силой и является весьма перспективным как основа для разделения и анализа сложных трудно разделяемых смесей.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт кислородного машиностроения

Поступило
17 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Жуховицкий, О. В. Золотарева, В. А. Соколов, Н. М. Туркельтауб, ДАН, **77**, № 3, 435 (1951). [2] А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Т. В. Георгиевская, ДАН, **92**, № 5, 987 (1953). [3] А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Е. В. Вагин, К. В. Шварцман, ДАН, **96**, № 2, 303 (1954).