

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ  
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

© 2019 г. В. П. Чижков<sup>а</sup>, В. Н. Бойцов<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup>Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

\*e-mail: boysoft@list.ru

Поступила в редакцию 17.04.2018 г.

Общая теория процессов разделения распространена на область адсорбционной хроматографии с использованием принципа симметричного разделения компонентов бинарной смеси в многоступенчатом каскаде.

*Ключевые слова:* адсорбционная кинетика, хроматографический каскад, бинарные смеси, симметричное разделение

DOI: 10.1134/S0044453719020079

Адсорбционная хроматография получила широкое распространение [1] и может служить основой создания высокоэффективных адсорбционных процессов, предназначенных для тонкого разделения изотопических смесей [1, 2] и ряда изомеров [1]. Адсорбционное разделение, осуществляемое чаще всего [1] в варианте элюентной хроматографии, является сравнительно сложным процессом, включающим в себя разделение и размывание полос компонентов хроматографируемой смеси. Для описания элюентной хроматографии используют различные теории [3–9] и соответствующие модели. Простейшей [4, 9] является модель линейной идеальной равновесной хроматографии. Основные признаки этой модели подробно обсуждаются в [3, 6, 7]. Вариант модели равновесной хроматографии, в котором учитывается влияние продольной молекулярной диффузии, обоснован [3, 7]. Более сложный случай адсорбционной хроматографии, в котором размывание полос является следствием действия продольной диффузии и адсорбционной кинетики, обсуждается в [4, 8].

Основные положения общей теории процессов разделения в каскадах и некоторые особенности адсорбционного разделения рассматривались в [9, 10]. Первая известная нам интересная попытка сравнительной оценки эффективности элюентной хроматографии с привлечением фундаментальных понятий общей теории разделения была предпринята Поповым и сотр. в [10]. Модель многоступенчатого хроматографического разделения развита в [11] применительно к распределительной (экстракционной) хроматографии. В данной модели хроматографическая колонна представляется поделенной на отдельные контактирующие части, соответствующие экс-

тракционным трубкам (ступеням разделения) в каскаде Крэга [12, 13]. Близкая по смыслу теория идеализированного хроматографического процесса обсуждалась в [14]. Дополнительному обоснованию концепции хроматографического каскада применительно к адсорбционной хроматографии посвящается настоящая работа.

В теории процессов разделения [2, 9, 15] под теоретической ступенью подразумевают такой участок колонны, на котором реализуется однократный акт разделения [9]. По данным [11] высоту  $h'$  хроматографической колонны, эквивалентную теоретической ступени разделения в каскаде, подобном экстрактору Крэга, можно определить из уравнения

$$h' = H_B(1 + k_B)/k_B = H_A(1 + k_A)/k_A, \quad (1)$$

где индексы А и В относятся к компонентам разделяемой смеси,  $H$  – высота хроматографической колонны, эквивалентная теоретической тарелке [3, 7] и  $k$  – фактор удерживания. Соответственно

$$n' = L/h' = n_B k_B / (1 + k_B) = n_A k_A / (1 + k_A) = (1 - R_B) n_B = (1 - R_A) n_A, \quad (2)$$

где  $n'$  – число теоретических ступеней разделения,  $n$  – число теоретических тарелок, характеризующее размывание хроматографических полос А и В [3, 7],  $L$  – длина хроматографической колонны и  $R$  – фактор запаздывания [6], определяемый из уравнения

$$R = 1/(1 + k).$$

В [11, 14] предлагается оценивать  $n'$  по основным экспериментальным данным, используя равенства

$$n' = t_{R'} t_{R'}^2 / \sigma^2 \approx 16 t_{R'}^2 / t_w^2.$$

Здесь  $t_R = t_0(1+k)$  – время удерживания пика,  $t'_R = t_R - t_0$  – исправленное время удерживания,  $t_0$  – время удерживания несорбирующегося вещества или мертвое время колонны и  $t_w$  – ширина основания пика на хроматограмме. В общем случае  $n_A \neq n_B$ . При  $k \gg 1$  ( $R \rightarrow 0$ ) возможно записать приближенно справедливые соотношения

$$n' = n_A = n_B = n,$$

где [10, 14]

$$n \approx 16(t_R/t_w)^2.$$

Случай, когда число теоретических тарелок  $n$  принимается одинаковым для обоих компонентов смеси, рассматривался в [10] и служил до некоторой степени основанием для использования в хроматографии представлений о разделительном каскаде и понятия разделительного потенциала или функции Дирака–Пайерлса [2, 9, 15]. Это понятие имеет особое значение в изотопной технологии [2] и технологии получения чистых веществ [10], так как позволяет, не прибегая к сложным расчетам, оценивать эффективность разделения компонентов бинарной смеси. Разделительный потенциал связан с изменением свободной энергии системы фракционирования [16] и является мерой термодинамической работы разделения [16]. Варианты обобщения понятия разделительного потенциала на разделение многокомпонентной смеси даны в [10, 17].

Однократный (элементарный [9]) акт разделения на ступени характеризуют обычно [9, 15] коэффициентом разделения  $\alpha$  и эффективным коэффициентом разделения  $\beta$ . Для ступени рассматриваемого хроматографического каскада эти параметры следуют из уравнений

$$\alpha = \frac{B_1/B_0 \left[ 1 - B_1/B_0 \right]^{-1}}{A_1/A_0 \left[ 1 - A_1/A_0 \right]} = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2} = K_B/K_A = k_B/k_A = t'_{R,A}/t'_{R,B},$$

$$\beta = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} = \alpha(1+k_A)/(1+k_B) = \alpha R_B/R_A = \alpha/\gamma.$$

Здесь  $B_1$  и  $B_2$  – количества моль компонента В в фазе адсорбента (s) и в растворе (m),  $A_1$  и  $A_2$  – количества моль компонента А в фазах s и m. Исходные значения  $A_0$  и  $B_0$  для ступени связаны равенствами

$$\begin{aligned} A_0 &= A_1 + A_2, & B_0 &= B_1 + B_2, \\ A_0 + B_0 &= (A_1 + B_1) + (A_2 + B_2), \\ \Theta &= (A_1 + B_1)/(A_0 + B_0), \\ 1 - \Theta &= (A_2 + B_2)/(A_0 + B_0), \end{aligned}$$

где  $\Theta$  – степень деления фракций [16].

Коэффициенты распределения (коэффициенты Генри) [4]

$$K_B = k_{a,B}/k_{d,B}, \quad K_A = k_{a,A}/k_{d,A},$$

где  $k_a$  и  $k_d$  – константы скоростей адсорбции и десорбции. Факторы удерживания

$$k_B = B_1/B_2 = t'_{R,B}/t_0 = (1 - R_B)/R_B,$$

$$k_A = A_1/A_2 = t'_{R,A}/t_0 = (1 - R_A)/R_A.$$

Из приведенных уравнений следуют равенства

$$\begin{aligned} B_1/B_0 &= (\alpha - \beta)/(\alpha - 1) = k_B/(1 + k_B) = \\ &= 1 - R_B = k_0 \alpha^{1/2}/(1 + k_0 \alpha^{1/2}) = q_B, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B_2/B_0 &= (\beta - 1)/(\alpha - 1) = 1/(1 + k_B) = \\ &= R_B = 1/(1 + k_0 \alpha^{1/2}) = p_B, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_1/A_0 &= (\alpha - \beta)/\beta(\alpha - 1) = k_A/(1 + k_A) = \\ &= 1 - R_A = k_0/(\alpha^{1/2} + k_0) = q_A, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_2/A_0 &= \alpha(\beta - 1)/\beta(\alpha - 1) = 1/(1 + k_A) \\ &= R_A = \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + k_0) = p_A, \end{aligned}$$

где

$$k_0 = (k_A k_B)^{1/2}.$$

Значение  $\beta$  в каскаде всегда меньше, чем  $\alpha$ , и может изменяться в диапазоне [15, 16]:

$$1 < \beta < \alpha.$$

Обозначения  $p$  и  $q$  широко используют в жидкостной экстракции [12, 13]. Смысл этих обозначений определяется равенствами:

$$p_A = 1 - q_A = \varepsilon_A/(1 + \varepsilon_A),$$

$$p_B = 1 - q_B = \varepsilon_B/(1 + \varepsilon_B).$$

Фактор экстракции  $\varepsilon$  связан с  $k$  уравнением [12, 13]

$$\varepsilon = 1/k.$$

В хроматографических системах тонкого разделения [16], когда  $\alpha - 1 \ll 1$  [2, 9, 15]

$$k_0 \approx (k_A + k_B)/2.$$

По данным [4, 5, 8, 18] в хроматографической колонне имеются два пика, движущихся одновременно – один в фазе s и другой в фазе m. Пик в подвижной фазе опережает пик в неподвижной фазе. В варианте адсорбционной хроматографии [4, 8], в котором размывание полос в колонне происходит под действием продольной диффузии и адсорбционной кинетики, формулы для удерживания молекул в подвижной и неподвижной фазах, полученные с привлечением теории моментов, имеют вид [4, 8]:

$$t_u = \frac{L}{u_0} \left( 1 + \frac{1 - \kappa k_a}{\kappa k_d} \right),$$

$$t_u^* = \frac{L}{u_0} \left( 1 + \frac{1 - \kappa k_a}{\kappa k_d} \right) + \frac{1}{k_d} = t_u + t_s,$$

где  $u_0$  – линейная скорость подвижной фазы и  $t_s$  – время жизни молекулы на поверхности адсорбента [4, 19]. По данным [1] для непористых частиц  $\kappa$  колеблется в пределах 0.35–0.5. Обычно поправкой  $t_s$  пренебрегают по сравнению с  $t_u$  [4]. Центр зоны в этом случае считают областью равновесного распределения, а скорость перемещения центра зоны близкой к скорости, определяемой моделью равновесной хроматографии. Размывание хроматографической полосы предполагают симметричным относительно центра зоны [3, 4, 6].

В соответствии с данными [3, 7, 11] имеем:

$$\mu_A = 4(2D_A^* t_0)^{1/2}, \quad \mu_B = 4(2D_B^* t_0)^{1/2},$$

$$\Delta x = u_0 t_0 \left( \frac{1}{1 + k_A} - \frac{1}{1 + k_B} \right).$$

Здесь  $\mu$  и  $\Delta x$  – ширина зон и расстояние между их максимумами в хроматографической колонне (на слое адсорбента [3]),

$$u_0 t_0 = L,$$

и [3, 4, 7, 11, 19]

$$D^* = D_{эфф}/(1 + k) = H \frac{u_0}{2(1 + k)} = \frac{H u_0}{2} \frac{\kappa}{\kappa + (1 - \kappa)K},$$

где  $D_{эфф}$  – эффективный коэффициент диффузии [3, 7]. Соответственно, для  $\mu$  и  $\Delta x$ , выраженных в числах ступеней разделения, найдем [11]

$$\omega_A = \mu_A/h' = 4(tp_A q_A)^{1/2},$$

$$\omega_B = \mu_B/h' = 4(tp_B q_B)^{1/2},$$

$$\Delta n' = \Delta x/h' = n'(p_A - p_B) = t\Delta p.$$

Здесь  $t$  – число стадий или циклов разделения, равное числу  $n'$  [12, 13]. Приведенные уравнения для  $\omega$  и  $\Delta n'$  не отличаются от соответствующих уравнений для каскада Крэга [11–13]. Следовательно, при выполнении равенств (1) и (2), хроматографическую колонну можно представить в виде многоступенчатого каскада, подобно экс-трактору Крэга. Эти равенства справедливы, если выполняются, соответственно, условия:

$$\begin{aligned} H_B/H_A = n_A/n_B = \beta = \alpha(1 + k_A)/(1 + k_B) = \\ = \alpha/\gamma = \alpha R_B/R_A = (1 - R_B)/(1 - R_A). \end{aligned} \quad (3)$$

Рассмотрим модель адсорбционной хроматографии, для которой условия (3) могут быть реализованы. Исключая влияние продольной диффузии и принимая перечисленные в [6] признаки линейной идеальной равновесной хроматографии (за исключением постулата о мгновенном

установлении равновесия) на основании данных [4, 8] для неравновесного процесса имеем:

$$H_B = \frac{\sigma_B^2 L}{t_{u,B}^2} = 2u_0 \left[ \frac{1 - \kappa}{\kappa} k_{a,B} \left( 1 + \frac{k_{d,B}}{\frac{1 - \kappa}{\kappa} k_{a,B}} \right) \right]^2^{-1},$$

$$H_A = \frac{\sigma_A^2 L}{t_{u,A}^2} = 2u_0 \left[ \frac{1 - \kappa}{\kappa} k_{a,A} \left( 1 + \frac{k_{d,A}}{\frac{1 - \kappa}{\kappa} k_{a,A}} \right) \right]^2^{-1},$$

где  $\sigma$  – дисперсия пика, определяемая в [4, 8] через соответствующие члены выражения для моментов. Уравнения в основном подобные записанным, но полученные с позиций модели случайного блуждания, обсуждаются в [6, 11, 19] и имеют вид [6, 19]:

$$H_B/u_0 = \frac{2k_B}{(1 + k_B)^2} \frac{1}{k_{d,B}} = 2R_B(1 - R_B) \frac{1}{k_{d,B}}, \quad (4)$$

$$H_A/u_0 = \frac{2k_A}{(1 + k_A)^2} \frac{1}{k_{d,A}} = 2R_A(1 - R_A) \frac{1}{k_{d,A}}. \quad (5)$$

Из уравнений (4) и (5) нетрудно видеть, что при выполнении равенств

$$\begin{aligned} k_{d,A}/k_{d,B} = t_{s,B}/t_{s,A} = (1 + k_B)/(1 + k_A) = \\ = \gamma = \alpha k_{a,A}/k_{a,B} = \alpha/\beta \end{aligned}$$

справедливы соотношения (3).

При разделении двух компонентов каскад Крэга работает обычно в оптимальном режиме симметричного разделения [12]. По данным [12, 13, 15] желательно, чтобы среднее геометрическое коэффициентов распределения в системе фракционирования не отличалось существенно от единицы. В случае симметричного разделения кривые распределения компонентов по ступеням симметрично располагаются относительно центра каскада и имеют одинаковую ширину [12]. В хроматографическом каскаде этому случаю отвечают соотношения [11, 16, 20]:

$$\begin{aligned} \beta = \alpha^{1/2} = \gamma, \quad k_B = 1/k_A = \alpha^{1/2} = B_1/B_2 = A_2/A_1, \\ t_{s,B}/t_{s,A} = \alpha^{1/2}, \end{aligned}$$

$$H_B/H_A = n_A/n_B = \alpha^{1/2}, \quad D_B^* = D_A^* = D^*$$

и уравнения “идеально симметричной системы” [11, 21]

$$k_{a,B}/k_{a,A} = k_{d,A}/k_{d,B} = (K_B/K_A)^{1/2}.$$

При  $D_B^* = D_A^* = D^*$  имеем

$$\begin{aligned} \mu_A = \mu_B = \mu = 4(2D_A^* t_0)^{1/2} = 4(D_B^* 2t_0)^{1/2} = \\ = 4(2D^* t_0)^{1/2} \end{aligned}$$

и

$$\omega_A = \omega_B = \omega,$$

что согласуется с представлениями о симметричном разделении в каскаде Крэга [12, 13], когда  $p_A q_A = p_B q_B = pq$ . Принимая среднее геометрическое коэффициентов  $K_A$  и  $K_B$  равным единице, получим также равенства

$$K_B = 1/K_A = \alpha^{1/2} = k_B = 1/k_A,$$

$$k_{\partial,A} = k_{a,B}, \quad k_{\partial,B} = k_{a,A}$$

и известные [6, 22] уравнения

$$\sigma_L^2 = LH = 2(1 - R)^2 Lu_0/k_a = 2R(1 - R)Lu_0/k_\partial,$$

где [6]

$$k_a/k_\partial = t_s/t_m = (1 - R)/R.$$

Здесь  $t_m = 1/k_a$  — время, необходимое для адсорбции молекулы растворенного вещества [6, 22].

Таким образом, условие  $H_B/H_A = \beta = \alpha/\gamma = n_A/n_B$  в рассматриваемой идеализированной модели неравновесной адсорбционной хроматографии выполняется точно, поэтому данная модель позволяет представить хроматографическую колонну в виде многоступенчатого каскада и распространить общую теорию разделения [9, 15] на область адсорбционной хроматографии с использованием принципа симметричного разделения компонентов бинарной смеси ( $\beta = \alpha^{1/2} = \gamma$  [20],  $k_0 = 1/\epsilon_0 = 1$  [12, 16] и  $n_A \neq n_B$ ). Возможные способы оценки высоты колонны, эквивалентной теоретической ступени, в реальных хроматографических системах тонкого разделения обсуждались в [23, 24].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В., Яшин Я.И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия, 1979. 288 с.
2. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. 703 с.
3. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат. 1962. 440 с.
4. Рогинский С.З., Яновский М.И., Берман А.Д. Основы применения хроматографии в катализе. М.: Наука, 1972. 376 с.
5. Бельский Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978. 344 с.
6. Жидкостная колоночная хроматография / Под ред. З. Дейла, К. Мацека, Я. Янака. М.: Мир, 1978. Т. 1. 554 с.
7. Айвазов В.В. Основы газовой хроматографии. М.: Высш. школа, 1972. 183 с.
8. Tazaki H. // J. Chromatogr. 1967. V. 27. P. 14.
9. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. 440 с.
10. Методы получения и анализа веществ особой чистоты / Под ред. Г.Г. Девярых, И.М. Коренмана. М.: Наука, 1970. 208 с.
11. Чишков В.П., Стерхов Н.В., Бойцов В.Н. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 1. С. 105.
12. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966, 722 с.
13. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. М.: Химия, 1978. Т. 2. 816 с.
14. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. Т. 1. 479 с.
15. Бенедикт М., Пигфорд Т. Химическая технология ядерных материалов. М.: Атомиздат, 1960. 560 с.
16. Чишков В.П., Бойцов В.Н. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 4. С. 700.
17. Кузнецов П.Г., Соколов В.А., Седин И.П. // Разделение и анализ углеводородных газов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 114–121.
18. Руденко Б.А., Руденко Г.И. Высокоэффективные хроматографические процессы. М.: Наука, 2003. Т. 1. 382 с.
19. Гишон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография. М.: Мир, 1991. Т. 1. 529 с.
20. Сулаберидзе Г.А., Борисевич В.Д. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 7. С. 1392.
21. Dimroth O. // Angew. Chem. 1933. V. 46. S. 571.
22. Перри С., Амос Р., Брюер П. Практическое руководство по жидкостной хроматографии. М.: Мир, 1974. С. 36.
23. Чишков В.П., Бойцов В.Н. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 11. С. 2086.
24. Чишков В.П., Бойцов В.Н. // Там же. 2017. Т. 91. № 3. С. 549.