

УДК 678.012.4

Теоретическая работа разделения в распределительных системах. Варивончик Э.А., Забокрицкий М.П., Ландау В.В., Чижков В.П. // Научное приборостроение. Физика аналитических приборов. Л: Наука, 1989. - С. 22-27.

Разработаны и распространены на распределительные хроматографические системы модель ступени равновесного разделения бинарной смеси и схема идеального каскада, состоящая из ряда ступеней равновесного разделения. Термодинамически обоснованы уравнения теоретической работы разделения ступени и каскада в целом. Лит.-17 назв., ил. - 4.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ РАБОТА РАЗДЕЛЕНИЯ В РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

В настоящее время распределительные системы фракционирования (экстракция и хроматография) служат основой для создания лабораторных аналитических и препаративных установок и высокоэкономичных технологических процессов [1].

Все реальные процессы, в том числе и процессы разделения веществ, являются неравновесными, т.е. необратимыми. По сравнению с равновесными идеализированными реальными неравновесными процессами менее выгодны с точки зрения затраты работы. В связи с этим представляет большой интерес определение теоретической работы в гипотетическом равновесном процессе разделения [2, 3]. Тогда сравнением с минимальной потребной работой можно будет оценивать совершенство тех или иных реальных экстракционных и хроматографических систем, приборов или установок.

На рис.1 показана полоса эквимольной смеси хроматографируемых веществ А и В, движущаяся вдоль неподвижного слоя сорбента. В системе координат с сечением 0-0, точно расположенным в середине расстояния между максимумами хроматографических зон А и В, хроматографическую колонку можно представить в виде противоточного каскада, изображенного в нижней части рисунка [4, 5].

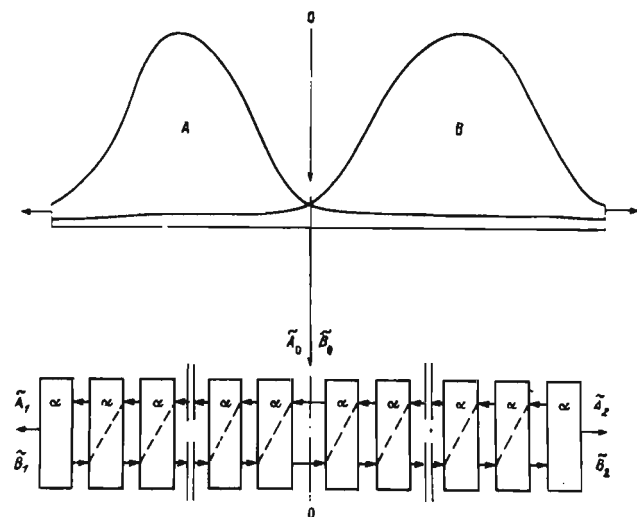


Рис.1. Хроматографический каскад

Она обеспечивает осуществление элементарного процесса разделения. Из исходного количества молей  $A_0 + B_0$  разделяемых веществ получают на ступени две фракции, различающиеся содержанием компонентов ( $A_1, B_1$  - для одной фракции и  $A_2, B_2$  - для другой);

противоточного каскада, изображенного в нижней части рисунка [4, 5].

Высота хроматографической колонки  $h$ , эквивалентная теоретической ступени разделения, при тонком разделении (когда  $\alpha - 1 \ll 1$  [6], а зависимость от коэффициента разделения  $\alpha$  можно пренебречь [4]) определяется из уравнения [4, 5]:

$$h = H \cdot \frac{1+k}{2k},$$

где  $H$  - высота, эквивалентная теоретической тарелке;  $k$  - коэффициент емкости.

Степень каскада для частного случая распределительной хроматографии (или экстракции) изображена на рис.2, а [4, 7].

$C_0$  и  $D_0$  — количества молей растворителей.

Элементарный процесс характеризуют обычно [6]  $\alpha$  и эффективным коэффициентом разделения  $\beta$ , которые в изучаемом случае определяются из уравнений [7]

$$\alpha = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2}; \quad \beta = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} \frac{1-B_1/B_0}{1-A_1/A_0}$$

Примером распределительной хроматографии может служить газожидкостная хроматография. Если паровая фаза — идеальный газ, то  $B_1/(A_1+B_1) = P_B/P$  и  $A_1/(A_1+B_1) = P_A/P$ , где  $P_A$  и  $P_B$  — парциальные давления компонентов ( $P = P_A + P_B$ ). Если раствор в жидкой фазе подчиняется закону Рауля, то  $P_B = P_B^0 B_2/(A_2+B_2)$  и  $P_A = P_A^0 A_2/(A_2+B_2)$ . Следовательно, идеальный  $\alpha$  — это отношение упругостей насыщенных паров чистых веществ, что справедливо не только для газожидкостной хроматографии, но и для ректификации [6].

После осуществления элементарного процесса разделения разница энтропий смешения первоначальной смеси и полученных фракций имеет вид уравнения [7]:

$$\Delta S_{см, \alpha} = R \left\{ B_0 \left[ \frac{B_1}{B_0} \ln \frac{B_1/B_0}{1-\theta} + \left(1 - \frac{B_1}{B_0}\right) \ln \frac{1-B_1/B_0}{\theta} \right] + A_0 \left[ \frac{A_1}{A_0} \ln \frac{A_1/A_0}{1-\theta} + \left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right) \ln \frac{1-A_1/A_0}{\theta} \right] + (\Delta n_B - \Delta n_A) \ln \frac{(B_{0,1} + A_{0,1})/C_0}{(B_{0,2} + A_{0,2})/D_0} \right\}$$

Аналогичное уравнение получено ранее и для классической ступени каскада (рис. 2, б) [8]. Это уравнение имеет вид

$$\Delta S_{см, \alpha} = R \left\{ B_0 \left[ \frac{B_1}{B_0} \ln \frac{B_1/B_0}{\theta} + \left(1 - \frac{B_1}{B_0}\right) \ln \frac{1-B_1/B_0}{1-\theta} \right] + A_0 \left[ \frac{A_1}{A_0} \ln \frac{A_1/A_0}{1-\theta} + \left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right) \ln \frac{1-A_1/A_0}{\theta} \right] \right\}$$

Здесь  $\Delta n_B = B_1 - B_{0,1} = B_{0,2} - B_2$ ;  $\Delta n_A = A_2 - A_{0,2} = A_{0,1} - A_1$ ;  
 $\theta = (A_1 + B_1)/(A_0 + B_0)$ ;  $1 - \theta = (A_2 + B_2)/(A_0 + B_0)$ .

Оба полученных уравнения для  $\Delta S_{см, \alpha}$  приводят к одинаковому результату:

$$\Delta S_{см, \alpha} \cong R \frac{A_0 + B_0}{4} \frac{\sqrt{\alpha} - 1}{\sqrt{\alpha} + 1} \ln \sqrt{\alpha},$$

если  $\alpha - 1 \ll 1$ ,  $\beta = \sqrt{\alpha}$ , и для ступени хроматографического каскада выполняются равенства [7]

$$\frac{C_0}{D_0} = \frac{A_{0,1}}{A_{0,2}} = \frac{B_{0,1}}{B_{0,2}} = \frac{A_{0,1} + B_{0,1}}{A_{0,2} + B_{0,2}} = \frac{A_2 + B_2}{A_1 + B_1} = \frac{1 - \theta}{\theta} \cong 1.$$

В соответствии с законами термодинамики [2, 9] и на основе полученных уравнений работа разделения при равновесном осуществлении элементарного процесса тонкого разделения следует из уравнений

$$\begin{aligned} A_T &= T \Delta S_{см, \alpha} \cong RT \frac{A_0 + B_0}{4} \frac{\sqrt{\alpha} - 1}{\sqrt{\alpha} + 1} \ln \sqrt{\alpha} \cong \\ &\cong RT \frac{A_0 + B_0}{2} \frac{[\sqrt{\alpha} - 1]^2}{[\sqrt{\alpha} + 1]^2} \cong RT \frac{A_0 + B_0}{2} \frac{(\alpha - 1)^2}{16} \cong \\ &\cong \frac{RT}{4} (\Delta n_B + \Delta n_A) \ln \alpha. \end{aligned}$$

Для симметричного разделения, когда точно выполняются равенства  $A_0 = B_0 = 1$  Кмоль,  $\theta = 1 - \theta = 0.5$ ;  $A_1 = B_2$  и  $B_1 = A_2$ , получим уравнение работы [7]:

$$A_T = 2RT \left[ \frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt{\alpha} + 1} \ln \frac{2\sqrt{\alpha}}{\sqrt{\alpha} + 1} + \frac{1}{\sqrt{\alpha} + 1} \ln \frac{2}{\sqrt{\alpha} + 1} \right],$$

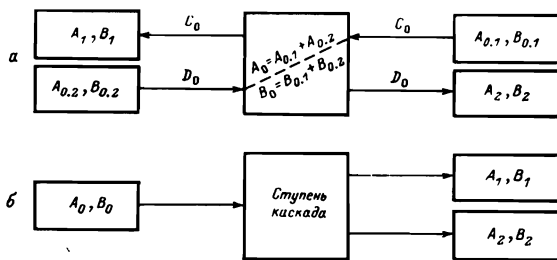


Рис. 2. Ступени разделения каскада: а — хроматографического (экстракционного); б — классического

которое справедливо для любых значений  $\alpha$  ( $1 \leq \alpha < \infty$ ) при равновесном разделении совершенного раствора или идеальной газовой смеси.

На рис.3, а изображена модель ступени равновесного разделения (смешения) идеальных газов при заданных и постоянных температуре и давлении с использованием двух идеализированных полупроницаемых поршней.

Эта модель по достигаемой степени разделения эквивалентна симметричной ступени разделения и поэтому отличается от известной модели, в которой  $\alpha = \infty$  [9, 10], и процесс разделения завершается получением абсолютно чистых веществ А и В (рис. 3, б). Для описываемой модели справедливы равенства

$$A_1 + A_2 = A_0 \neq V_0 = V_1 + V_2 = 1 \text{ К моль};$$

$$A_1 = B_2; A_2 = B_1; A_2/A_1 = B_1/B_2 = \sqrt{\alpha};$$

$$B'_1 = A_1; B'_2 = A'_2; \ell = L/(\sqrt{\alpha} + 1).$$

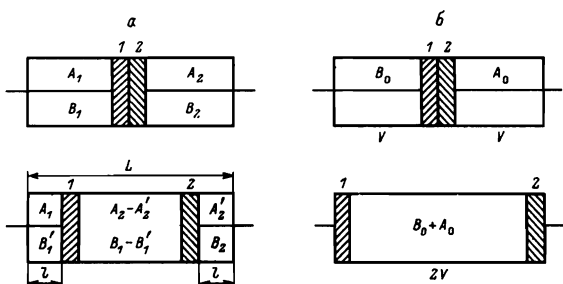


Рис.3. Модели равновесного разделения (смешения) газов с полупроницаемыми поршнями: а - новая модель; б - модель Видебурга. 1 - перегородка, проницаемая для В; 2 - перегородка, проницаемая для А

деления на ступени. Отметим, что принципиально существует возможность перевода совершенного раствора в идеальное газовое состояние с последующей затратой теоретической работы на разделение газовой смеси по описанной модели (см.рис.3, а)[10].

Перейдем теперь к интерпретации теоретической работы разделения хроматографического (экстракционного) каскада в целом.

На рис.4, а показана часть хроматографического каскада со смешением фракции, а на рис.4, б представлена схема имитации процесса разделения одной порции смеси в каскаде, где  $N$  - число ступеней разделения,  $n$  - число стадий равновесного разделения. Принцип работы таких схем хорошо известен, см., например, работы [6, 11-13]. Они нашли применение в теории и практике мембранных процессов разделения, жидкостной экстракции, кристаллизации и других процессов разделения для многократного умножения элементарного акта разделения.

Рациональным (идеальным) считается каскад, в котором составляющие питания ступени равны и при смешении фракций в узлах каскада возрастание энтропии не имеет места [6, 11, 13]. Для ступеней такого каскада справедливо  $\beta = \sqrt{\alpha}$ . Особенностью предлагаемой схемы идеального каскада (рис.4, б) является то, что она содержит ряд ступеней, также работающих при  $\beta = \sqrt{\alpha}$ , но по принципу модели, изображенной на рис.3, а.

Нетрудно видеть, что теоретическая работа разделения эквимольной смеси в рассматриваемой схеме (см.рис.4, б) многостадийного повторения элементарного процесса тонкого равновесного разделения, имитирующей процесс разделения в каска-

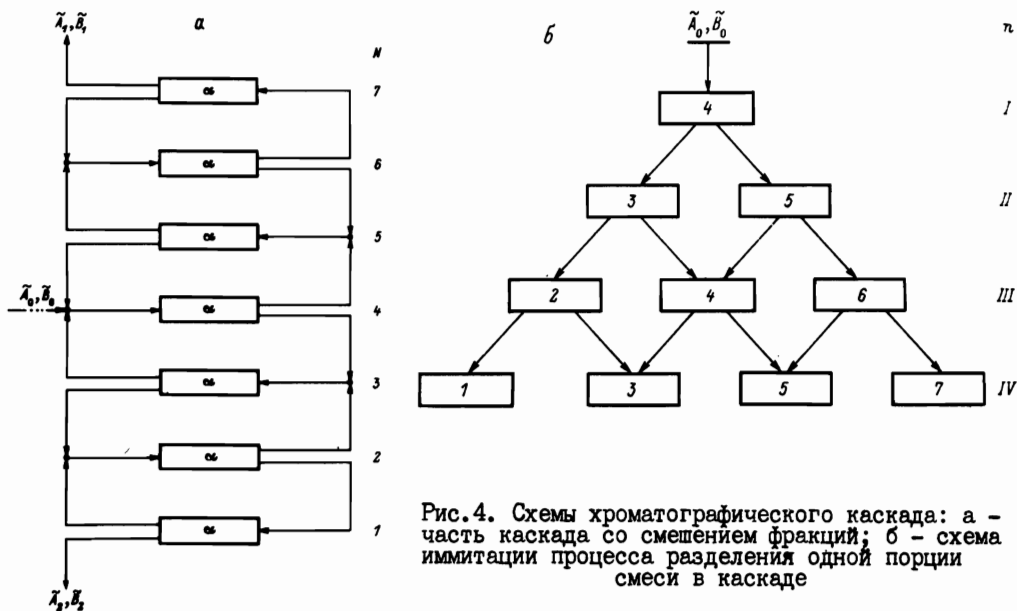


Рис. 4. Схемы хроматографического каскада: а - часть каскада со смещением фракций; б - схема иммитации процесса разделения одной порции смеси в каскаде

де на рис. 4, а, следует из уравнения

$$A_{T,k} \cong n \left[ \frac{RT}{4} (\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0) \frac{\sqrt{\alpha} - 1}{\sqrt{\alpha} + 1} \ln \sqrt{\alpha} \right] = \frac{N+1}{2} \frac{RT}{4} (\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0) \frac{\sqrt{\alpha} - 1}{\sqrt{\alpha} + 1} \ln \sqrt{\alpha}.$$

Это уравнение может быть использовано в теории и на практике для оценки теоретической работы разделения периодического препаративного хроматографического процесса, осуществляемого при конечных значениях  $\alpha$ , и для сравнения на основе термодинамического КПД ( $\eta$ ) степени совершенства реальных неравновесных процессов тонкого хроматографического разделения.

Рассмотрим в качестве примеров две системы препаративной жидкостной хроматографии: циркуляционную схему и эквивалентную ей систему последовательно соединенных колонок относительно большой длины [14].

Длину каждой из колонок, включенных в циркуляционную схему или в систему последовательно соединенных колонок, можно определить из уравнения [16]:

$$L_0 = \frac{32 \gamma_0 R'(R'+1)}{\alpha - 1} h,$$

где  $\gamma_0$  - поправочный множитель (при критерии разделения  $R' = 1$  получим  $\gamma_0 = 1,5$ ).

Число полуциклов или число пройденных колонок следует из уравнения  $m = L/L_0$ , где общая длина  $L$  системы последовательно соединенных колонок определяется из формулы

$$L = \frac{16(R')^2}{(\alpha - 1)^2} H \left( \frac{1+k}{k} \right)^2$$

Из условия равенства объемов сорбента в изучаемых системах получим

$$\left( \frac{\alpha_u}{\alpha_H} \right)^2 = \frac{L}{2L_0} = \frac{m}{2},$$

где  $d_4$  - диаметр двух колонок циркуляционной схемы;  $d_H$  - диаметр колонок в эквивалентной системе последовательно соединенных колонок.

Условие равенства объемов сорбента отвечает соотношение

$$\Delta p_4 \cdot v_4 = \Delta p_H \cdot v_H,$$

где перепад давления в каждой из систем следует из уравнений:

$$\Delta p_4 = \frac{\eta_{np}}{K} 2L_0 u,$$

$$\Delta p_H = \frac{\eta_{np}}{K} L u,$$

а объемная скорость - из соотношений

$$v_4 = \frac{\pi d_4^2}{4} \kappa u,$$

$$v_H = \frac{\pi d_H^2}{4} \kappa u,$$

Здесь  $\eta_{np}$  - вязкость подвижной фазы,  $\kappa$  - доля сечения колонки, занятая подвижной фазой,  $u$  - линейная скорость подвижной фазы и коэффициент проницаемости

$$K = \frac{d_p^2}{180} \cdot \frac{\kappa^3}{(1-\kappa)^2},$$

где  $d_p$  - диаметр частиц насадочной колонки.

Расход подвижной фазы за время разделения  $t_R$  [4, 17] определяется из уравнений

$$v_4^0 = v_4 t_R,$$

$$v_H^0 = v_H t_R.$$

Рассмотрим задачу классического периодического препаративного разделения бинарных смесей с выделением относительно чистых зон компонентов. Принимая  $\alpha = 1,01425$ ,  $R' = 1$ ,  $k = 1$  [4, 17] и  $h = H = 3,71 \cdot 10^{-3}$  см, получим  $L_0 = 25$  см и  $L = 1170$  см. Число теоретических ступеней разделения найдем из уравнения [4, 5]

$$N = \frac{L_0}{h} = \frac{25}{3,71 \cdot 10^{-3}} = 6739.$$

Этому числу ступеней при  $T = 300$  К,  $R = 1,987$  кал/(Кмоль),  $A_0 + B_0 = g$  молей и  $\alpha = 1,01425$  соответствует конечная удельная теоретическая работа разделения:

$$(A_{TK})_{уд} = \frac{A_{TK}}{g} = 12,6 \text{ кал/моль} = 0,5 \text{ л} \cdot \text{атм/моль}.$$

Ясно, что для выделения абсолютно чистых зон разделяемых веществ ( $R' \rightarrow \infty$ ) потребуется каскад бесконечных размеров ( $N \rightarrow \infty$ ), что соответствует бесконечно большим затратам работы ( $A_{TK} \rightarrow \infty$ ). Этот вывод согласуется с существующей теорией и практикой непрерывного разделения веществ в каскадах [6, 13]. Напротив, по известным моделям [2, 9] теоретическая работа полного разделения (смешения) идеальных газов или компонентов совершенного раствора конечна и при  $T = 300$  К следует из уравнений

$$(A_{TP})_{уд} = \frac{A_{TP}}{g} = RT \ln 2 = 413,2 \text{ кал/моль}.$$

В реальных системах препаративной жидкостной хроматографии эксплуатационные расходы связаны, в основном, с работой насоса. При одинаковом объеме используемого сорбента величина пробы, вводимой в циркуляционную систему, будет в  $m/2$  раз больше, чем при вводе в эквивалентную систему последовательно соединенных колонок. Поэтому для изучаемых реальных систем разделения можно написать:

$$\eta_4 \approx \frac{0,5 \frac{m}{2} g}{\Delta p_4 v_4^0},$$

$$\eta_H \approx \frac{0,5 g}{\Delta p_H v_H^0}.$$

Учитывая равенство  $\Delta \rho_{\text{ц}} v_{\text{ц}}^0 = \Delta \rho_{\text{н}} v_{\text{н}}^0$ , справедливое для сравниваемых систем, при  $m = L/L_0 = 47$  получим  $\eta_{\text{ц}}/\eta_{\text{н}} \approx 24$ . Таким образом, термодинамический  $\eta$  паративного циркуляционного хроматографического процесса выделения зон существенно превышает  $\eta$  эквивалентного процесса в системе последовательно соединенных колонок.

Отметим, что на основе данных, приведенных в работах [6, 14, 15], подобный подход был разработан ранее [16] и для оценки эффективности циркуляционного процесса с периодическим отсечением обогащенных концов хроматографической полосы [15] в варианте проявительной полунепрерывной циркуляционной жидкостной хроматографии [14].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев В.П. и др.//Научное приборостроение. Методы и приборы биотехнологии: Сб.научн.тр.-Л.: Наука, 1988. - С.11.
2. Кириллин В.А. и др. Термодинамика растворов. - М.: Энергия, 1980.
3. Кузнецов П.Г. и др.//Разделение и анализ углеводородных газов: Сб.научн.тр. - М., 1963. - С.114.
4. Чижов В.П.//Успехи химии. - 1971. - Т.40. - С.161-175.
5. Стерхов Н.В. и др.//Изв.АН СССР. Сер.Химия, 1985. - № 6. - С.1233-1237.
6. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колонках. - М.: Атомиздат, 1960.
7. Забокрицкий М.П. и др.//Изв.АН СССР. Сер.Химия, 1986. - № 3. - С. 582 - 587.
8. Чижов В.П. и др.//ЖХ, 1984. - Т.58. - С. 1904-1908.
9. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. - М.: Высшая школа, 1974.
10. Голуб А.Е. и др.//Теор.осн .хим.технол.1980. - Т.14. - С.297.
11. Хванг С.-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. - М.: Химия, 1981.
12. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. - М.: Химия, 1966.
13. Девятых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Введение в теорию глубокой очистки веществ. - М.: Наука, 1981.
14. Чижов В.П.//Теор.осн.хим.технол. 1969. - Т.3. - С. 518-528.
15. Чижов В.П., Сяницына Л.А.//Изв.АН СССР. Сер.Химия, 1972. - № 3. - С. 674-678.
16. Чижов В.П. Метод циркуляционной хроматографии. Дис... д-ра хим.наук: М.: ИОХ АН СССР, 1977.
17. Чижов В.П. и др.//ЖАХ. 1982. - Т.37. - С.463-469.