

П. П. ЗОЛОТАРЕВ, А. И. КАЛИНИЧЕВ

О РАЗМЫВАНИИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛОСЫ В СЛУЧАЕ СЛАБО НЕЛИНЕЙНЫХ ИЗОТЕРМ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 21 X 1971)

Размытие хроматографической полосы определяется кинетическими факторами, продольной диффузией D , а также зависит от вида изотермы адсорбции. Уравнения элютивной динамики с учетом всех этих эффектов весьма сложны. Их приближенные решения известны лишь для линейной изотермы (¹⁻³). Между тем на практике изотермы, как правило, нелинейны. Поэтому важной задачей является распространение теории динамики адсорбции (в частности, элютивной динамики) на такие изотермы.

В данной работе предлагается путь приближенного рассмотрения указанной задачи для случая произвольных слабо нелинейных изотерм (как выпуклых, так и вогнутых). Изотермы такого типа весьма часто встречаются на практике (особенно в случае жидкостной хроматографии). Для случая равновесной динамики с учетом D найдены достаточно простые выражения для моментов распределения концентраций и выходных кривых.

1. Элютивная динамика адсорбции одного вещества подчиняется известным уравнениям и условиям

$$\partial a' / \partial t + \partial c' / \partial t + u \partial c' / \partial x = D \partial^2 c' / \partial x^2, \quad \partial a' / \partial t = \psi(a', c'); \quad (1)$$

$$c'(\pm \infty, t) = a'(\pm \infty, t) = 0,$$

$$c'(x, 0) = c_0, \quad |x| \leq x_0; \quad c'(x, 0) = 0, \quad |x| > x_0; \quad a'(x, 0) = f[c'(x, 0)]. \quad (2)$$

Здесь c' , a' — концентрации адсорбтива в подвижной и неподвижной фазах, $a' = f(c')$ — уравнение изотермы, u — средняя скорость потока.

Второе уравнение (1) — уравнение кинетики, которое в общем случае является нелинейным интегро-дифференциальным (⁴).

Будем рассматривать слабоискривленные изотермы как выпуклые, так и вогнутые. Уравнение для них получается (см. также (⁵)) разложением в ряд Тейлора около $c = 0$ общего уравнения изотермы, если оставлять только два члена

$$a' = f(c') \approx \gamma c' + k c'^2, \quad \gamma = (\partial a' / \partial c')_0, \quad k = 1/2 (\partial^2 a' / \partial c'^2)_0. \quad (3)$$

Переходя к безразмерным переменным

$$c = c' / c_0, \quad a = a' / c_0, \quad \varepsilon = k c_0 / \gamma, \quad (4)$$

вместо (3) получаем

$$a(c) \approx \gamma(c + \varepsilon c^2). \quad (5)$$

Для слабоискривленной изотермы ε можно рассматривать как малый параметр ($\varepsilon > 0$ для вогнутой и $\varepsilon < 0$ для выпуклой изотермы). Решение (1), (2) можно приближенно искать тогда, разлагая по ε , в виде

$$c(x, t) \approx c^{(0)}(x, t) + \varepsilon c^{(1)}(x, t); \quad a(x, t) \approx a^{(0)} + \varepsilon a^{(1)}. \quad (6)$$

Подставляя (6) в (1), (2) с учетом (5) и ограничиваясь членами порядка ε , получим для $c^{(0)}(x, t)$, $c^{(1)}(x, t)$, $a^{(0)}$ и $a^{(1)}$ линейные уравнения с линейными граничными условиями.

Рассмотрим в качестве примера приближенное уравнение кинетики

$$\partial a' / \partial t = \beta_* [f(c') - a']. \quad (7)$$

Оно применяется (⁶⁻⁸), если определяющей стадией кинетики является внутренняя диффузия в зернах. Этот случай, по-видимому, наиболее часто встречается на практике. Тогда имеем

$$\partial a^{(0)} / \partial t + \partial c^{(0)} / \partial c + u \partial c^{(0)} / \partial x = D \partial^2 c^{(0)} / \partial c^2, \quad \partial a^{(0)} / \partial t = \beta_* [\gamma c^{(0)} - a^{(0)}]; \quad (8)$$

$$c^{(0)}(\pm \infty, t) = a^{(0)}(\pm \infty, t) = 0, \quad c^{(0)}(x, 0) = 1, \quad |x| < x_0; \quad c^{(0)}(x, 0) = 0, \quad |x| > x_0; \quad (9)$$

$$\frac{\partial a^{(1)}}{\partial t} + \frac{\partial c^{(1)}}{\partial t} + u \frac{\partial c^{(1)}}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c^{(1)}}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial a^{(1)}}{\partial t} = \beta_* [\gamma c^{(1)} - a^{(1)} + \gamma c^{(0)2}]; \quad (10)$$

$$c^{(1)}(\pm \infty, t) = a^{(1)}(\pm \infty, t) = 0, \quad c^{(1)}(x, 0) = a^{(1)}(x, 0) = 0. \quad (11)$$

Учитывая (6) из (8) — (11) получаем приближенно

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial a}{\partial t} \approx \beta_* (\gamma c - a) + \beta_* \gamma c^{(0)2}. \quad (12)$$

Граничные условия для (12) такие же, как (9). Линейные уравнения (8) — (11) можно решать, например, методом преобразования Лапласа (по t) или Фурье (по x) (⁹), которые хорошо разработаны. Однако переход от изображений к оригиналам в общем случае в аналитическом виде невозможен. Необходимо прибегать к численным методам.

Во многих случаях достаточно знать не распределения $c(x, t)$ или $a(x, t)$, а несколько моментов этих распределений по x и t (¹⁻³). Для получения таких моментов по x и t достаточно найти не сами искомые функции c и a (см. (10), (11)), а только их изображения по Фурье (характеристические функции) или Лапласу (^{10, 11}), что существенно облегчает дело. Зная несколько моментов, можно построить приближенные формулы для $c(x, t)$ и $a(x, t)$ (разложение Грама — Шарлье) (^{10, 11}).

Из уравнений (9), (12) легко получить также обыкновенные дифференциальные уравнения для моментов.

Указанные приемы для линейных изотерм достаточно подробно рассмотрены в (¹⁻³). В исследуемом случае, как видно из (9) и (12), для определения моментов необходимо заранее найти выражение для c в нулевом приближении (приближение линейной изотермы).

2. Рассмотрим более подробно случай равновесной динамики (получается из (12) при $\beta_* \rightarrow \infty$). Введем новые переменные

$$\eta = ux/D, \quad \tau = u^2 t/D \quad (13)$$

и умножим (12) на η^k . Интегрируя затем первое уравнение (12) по частям по η с учетом (9), получим уравнения для моментов

$$\alpha_{0\eta} + \alpha_{0\eta}^a = Q, \quad \frac{d}{d\tau} (\alpha_{1\eta} + \alpha_{1\eta}^a) = \alpha_{0\eta}; \quad (14)$$

$$\frac{d}{d\tau} (\alpha_{k\eta} + \alpha_{k\eta}^a) = k(k-1) \alpha_{(k-2)\eta} + k \alpha_{(k-1)\eta}, \quad k \geq 2; \quad (15)$$

здесь

$$\alpha_{k\eta}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \eta^k c(\eta, \tau) d\eta, \quad \alpha_{k\eta}^a(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \eta^k a(\eta, \tau) d\eta. \quad (16)$$

Первое уравнение в (14) выражает закон сохранения вещества в хроматографической колонке, $Q = uQ'/Dc_0$, Q' — количество вещества на единицу площади поперечного сечения колонки. Из второго уравнения (12) при $\beta_* \rightarrow \infty$ имеем

$$\alpha_{k\eta}^a = \gamma \alpha_{k\eta} + \gamma \epsilon \int_{-\infty}^{\infty} \eta^k c^{(0)2}(\eta, \tau) d\eta. \quad (17)$$

Будем считать, что вначале вещество распределено в весьма узком слое колонки. Тогда выполняются условия ($\delta(\eta)$ — дельта функция):

$$a(\eta, 0) + c(\eta, 0) = Q\delta(\eta), \quad a_{k\eta}(0) \approx 0, \quad k \geq 1. \quad (18)$$

Здесь и далее параметр c_0 уже не связан с начальным распределением, из соображений размерности $c_0 \sim Q'u/D$, по физическому смыслу целесообразно принять $c_0 = Q'u/(1+\gamma)D$.

Производя интегрирование уравнения (14), получим для «центра тяжести» хроматографической полосы вещества в неподвижной и подвижной фазах:

$$\frac{a_{1\eta}^a}{a_{0\eta}^a} = \frac{a_{1\eta}}{a_{0\eta}} = \frac{\tau}{1+\gamma} - \kappa \sqrt{\frac{\tau}{1+\gamma}}, \quad \kappa = \frac{\varepsilon\gamma Q}{[1+\gamma(1+\varepsilon)]^2 \sqrt{2\pi}} \approx \frac{\varepsilon\gamma Q}{\sqrt{2\pi}(1+\gamma)^2}. \quad (19)$$

Из выражения (19) следует, что по сравнению со случаем линейной изотермы ($\kappa = 0$) вещество движется быстрее в случае выпуклой изотермы ($\kappa < 0$) и медленнее в случае вогнутой изотермы ($\kappa > 0$). Влияние нелинейности на скорость движения хроматографической полосы пропорционально $\kappa/\sqrt{\tau}$ и убывает с течением времени.

Проинтегрируем уравнения (15). В результате для центральных моментов распределений

$$\mu_{k\eta} = \sum_{l=0}^k A_k^l \left(-\frac{a_{1\eta}}{a_{0\eta}}\right)^l \left(\frac{a_{(k-l)\eta}}{a_{0\eta}}\right) \quad (20)$$

(A_k^l — число сочетаний из k по l) получим соотношения

$$\mu_{2\eta}(\tau) = \frac{2\tau}{1+\gamma} - \frac{3}{2} \kappa \sqrt{\frac{\tau}{1+\gamma}}, \quad \mu_{2\eta}^a = \frac{2\tau}{1+\gamma} - \frac{\kappa(4\gamma+1)}{2\gamma} \sqrt{\frac{\tau}{1+\gamma}}; \quad (21)$$

$$\mu_{3\eta}(\tau) = \mu_{3\eta}^a(\tau) = \kappa [\tau/(1+\gamma)]^{3/2}. \quad (22)$$

Вторые центральные моменты характеризуют размытие полосы. Из формул (21) ясно, что быстрее всего хроматографическая полоса размывается для выпуклой ($\kappa < 0$) изотермы

$$\mu_{2\eta}(\tau)_{(\kappa < 0)} > \mu_{2\eta}(\tau)_{(\kappa = 0)} > \mu_{2\eta}(\tau)_{(\kappa > 0)}. \quad (23)$$

Наличие ненулевого третьего центрального момента (22) свидетельствует о том, что распределение вещества в колонке отличается от гауссовского. Величина $\mu_{3\eta} \sim \kappa$, т. е. она тем больше, чем больше нелинейность изотермы. Максимум концентрации в полосе смещен в сторону движения жидкой (газообразной) фазы для выпуклой изотермы ($\mu_{3\eta} < 0$) и в противоположную сторону — для вогнутой ($\mu_{3\eta} > 0$).

Решая уравнения (12), (13), (18) ($\beta_s \rightarrow \infty$) непосредственно, например с помощью преобразования Фурье, находим

$$c(\eta, \tau) = B \frac{\exp[-1/4(\eta-\tau')^2/\tau']}{2\sqrt{\pi\tau'}} \left[1 - \kappa \sqrt{2\pi} \frac{(\eta+\tau')}{4\tau'} \operatorname{erf}\left(\frac{\eta-\tau'}{2\sqrt{\tau'}}\right)\right],$$

$$B = \frac{Q}{1+\gamma}; \quad \tau' = \frac{\tau}{1+\gamma}. \quad (24)$$

Нетрудно проверить, что из распределения концентраций (24) можно получить те же формулы (19), (21), (22) для моментов.

В заключение отметим два обстоятельства.

1. Если кинетика процесса лимитируется внутренней диффузией, то наряду с (7) при расчетах может быть использовано другое приближенное

уравнение

$$a' = f(c') - \tau_*(df/dc')(\partial c'/\partial t), \quad \tau_* = 1/\beta_*. \quad (25)$$

Оно, как и (7), получается из точного интегро-дифференциального уравнения внутридиффузионной кинетики (⁴, ⁸) при достаточно больших временах.

2. Используемые методы могут быть применены при рассмотрении задач фронтальной динамики для слабоискривленных изотерм.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Туницкий, Диффузия и случайные процессы, «Наука», 1970. ² E. Kušera, J. Chromatography, **19**, 237 (1965). ³ O. Grubner, D. W. Underhill, Separation Sci., **5**, 555 (1970). ⁴ П. П. Золотарев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2408; П. П. Золотарев, Л. В. Радужкевич, ЖФХ, **43**, 754 (1969); П. П. Золотарев, Л. В. Радужкевич, там же, **44**, 1071 (1970). ⁵ П. П. Золотарев, А. И. Калинин, ЖФХ, **45**, № 10 (1971). ⁶ Дж. Перри, Справочник инженера-химика, **1**, Л., 1969. ⁷ П. П. Золотарев, А. И. Калинин, ДАН, **199**, 1098 (1971). ⁸ П. П. Золотарев, Л. В. Радужкевич, Сборн. Тр. III Всесоюзн. конф. по теоретическим вопросам адсорбции, «Наука», 1970. ⁹ И. Снеддон, Преобразование Фурье, ИЛ, 1955. ¹⁰ Г. Крамер, Математические методы статистики, ИЛ, 1948. ¹¹ В. С. Пугачев, Теория случайных функций и ее применение к задачам автоматического управления, М., 1960.