

УДК 544.543.25

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. АВЕРИН, С. А. ВОЛКОВ, В. Д. ЕФИМОВ, К. И. САКОДЫНСКИЙ  
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНН  
РАЗЛИЧНОГО ДИАМЕТРА

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 20 VII 1972)

С увеличением диаметра газохроматографических колонн эффективность, выражаемая высотой, эквивалентной теоретической тарелке, обычно уменьшается. Основной причиной этого считается неравенство в скорости газа-носителя и компонента в разных частях поперечного сечения колонны; предполагается при этом, что скорость убывает от стенок к центру колонны. Составляющая ВЭТТ, обусловленная этим профилем скоростей, выражается соотношением

$$H_{r,1} = \left( \frac{\Delta v}{\bar{v}} \right)^2 \alpha \frac{\bar{v} r^2}{D}, \quad (1)$$

где  $\Delta v$  — разность скоростей газа-носителя в центре и на периферии колонны;  $\bar{v}$  — средняя по сечению скорость газа-носителя,  $r$  — радиус колонны,  $D$  — коэффициент диффузии,  $\alpha$  — численный коэффициент, зависящий от формы профиля скоростей.

На начальном участке колонны, когда радиальная диффузия не успевает проявиться по всему диаметру, составляющая ВЭТТ, обусловленная профилем скоростей, передается уравнением, не зависящим от скорости:

$$H_{r,2} = \left( \frac{\Delta v}{\bar{v}} \right)^2 \frac{x}{16}, \quad (2)$$

где  $x$  — длина пройденного полосой участка колонны. В общем виде составляющая ВЭТТ, обусловленная профилем скоростей, должна определяться комбинацией уравнений (1) и (2), причем вклад, определяемый уравнением (2), для длинных колонн должен быть незначительным.

Можно предположить также, что в хроматографических колоннах наряду с регулярными изменениями скорости газа-носителя при переходе от одной точки сечения к другой могут возникать нерегулярные изменения, вызванные локальной неоднородностью плотности упаковки насадки: в насадке образуются как бы агрегаты с повышенным гидравлическим сопротивлением, причем диаметр агрегатов  $d_k$  должен быть соизмерим с диаметром колонны. Такие агрегаты увеличивают член  $A$  в уравнении Ван-Деемтера, а их вклад определяется соотношением

$$A_1 = \lambda' d, \quad (3)$$

где  $d_0$  — диаметр колонны,  $\lambda'$  — коэффициент равномерности упаковки насадки. Общее выражение для ВЭТТ колонн большого диаметра имеет вид

$$H = A_0 + A_1 + H_{r,2} + \frac{B}{v} + C_1 v + C_2 v, \quad (4)$$

$C_2 v \equiv H_{r,1}$ ,  $C_1 v$ ,  $B/v$ ,  $A_0$  — члены, определяемые сопротивлением массообмену, молекулярной и вихревой диффузией соответственно. Экспериментально было исследовано влияние диаметра колонны на отдельные составляющие уравнения (4).

Работа проводилась на препаративных хроматографах Эталон-1 и Эталон-2 двумя независимыми группами экспериментаторов. В первой серии экспериментов исследовались колонны диаметром 14, 22, 35 и 50 мм и длиной 1,6 и 4,8 м, заполненные твердым носителем ИНЗ-600, пропитанным 15% апиэзопа L. Во второй серии испытывались колонны диаметром 4,35, 53 и 103 мм и длиной 1,6 м, заполненные динохромом-Н фракции 0,315–0,5 мм, пропитанным 15% трикрезилфосфата. В первой серии опытов добивались одинаковой и максимально возможной плотности заполнения. Насадка подавалась в колонны со скоростью 20–100 г/мин при одно-

Таблица 1\*

Значения ВЭТТ по гексану и отдельных ее составляющих в первой серии экспериментов при длине колонны 4,8 м

Диаметр колонны, мм	H, мм	$\Delta H$ , мм	A, мм	$\Delta A$ , мм	$\Delta A$ , %	$C_{2v}$	$C_{2v}$ , %
14	$\frac{1,5}{2,1}$		1,0				
22	$\frac{2,3}{3,0}$	$\frac{0,8}{0,9}$	1,6	0,6	$\frac{75}{67}$	$\frac{0,2}{0,4}$	$\frac{25}{33}$
35	$\frac{3,3}{4,2}$	$\frac{1,8}{2,1}$	2,3	1,3	$\frac{72}{62}$	$\frac{0,4}{0,8}$	$\frac{28}{38}$
50	$\frac{4,2}{5,8}$	$\frac{2,7}{3,7}$	2,5	1,5	$\frac{55}{40}$	$\frac{1,2}{2,2}$	$\frac{45}{60}$

\* Цифры над чертой при  $v = 2$  см/сек, под чертой —  $v = 4$  см/сек.

временной вибрации вдоль оси колонны и постукивании по ее стенке. Вначале заполняли насадкой самую узкую колонну, определяли для нее плотность заполнения и при переходе к колонне большего диаметра заполняли ее до тех пор, пока плотность насадки в ней не приближалась к плотности насадки в узкой колонне. Плотность насадки в этой серии опытов составляла 0,56–0,59 г/см<sup>3</sup>. Во второй серии опытов колонна заполнялась при постукивании ее об пол, причем плотность насадки была ниже, чем в первой серии, составляя 0,48 г/см<sup>3</sup> для всех колонн. Величина дозы во всех экспериментах подбиралась такой, чтобы не вызывать перегрузку колонны. Из полученных зависимостей  $H$  от скорости газа-носителя определяли графическим методом коэффициенты  $A = (A_0 + A_1 + H_{r,2})$  и  $C = (C_1 + C_2)$  уравнения (4). Если предположить, что члены, обусловленные вихревой диффузией и скоростью массообмена, не зависят от диаметра колонны, можно определить величины  $(A_1 + H_{r,2})$  и  $C_2$  как разность

$$\Delta A \equiv (A_1 + H_{r,2}) = (A_0 + A_1 + H_{r,2})_r - (A_0 + A_1 + H_{r,2})_0, \quad (5)$$

$$(C_2)_r = (C_1 + C_2)_r - (C_1 + C_2)_0, \quad (6)$$

$$\Delta H = H_r - H_0, \quad (7)$$

где индекс  $r$  относится к колонне данного диаметра, а 0 — к колонне наименьшего размера (для первой серии это колонна диаметром 14, для второй 4 мм).

Определенные таким образом отдельные составляющие и коэффициенты уравнения (4) приведены в табл. 1 и 2. В первой серии экспериментов составляющие уравнения (4) вычислялись для линейных скоростей газа-носителя 2 и 4 см/сек. Во второй серии опытов вместо линейной скорости применяли расход газа-носителя, приведенный к расходу через аналитиче-

скую колонну. Приведенный расход рассчитывали по формуле

$$w_{\text{пр}} = w_r \frac{d_0^2}{d_r^2}, \text{ л/час,} \quad (8)$$

где  $w_r$  — расход через колонну данного диаметра  $d_r$ ;  $d_0$  — диаметр аналитической колонны диаметром 4 мм. Составляющие уравнения (4) вычисляли при  $w_{\text{пр}} = 0,8$  л/час. Линейные скорости 2 и 4 см/сек, так же как и приведенный расход 0,8 л/час, соответствуют правой ветви кривых Ван-Деемтера. При этих скоростях член  $B/v$  пренебрежимо мал.

Таблица 2

Значения ВЭТТ и отдельных ее составляющих во второй серии экспериментов

Вещество	Диаметр, колонны, мм	$H$ , мм (при $w_{\text{пр}} = 0,8$ )	$\Delta H$ , мм	$A$ , мм	$\Delta A$ , мм	$\Delta A$ , %	$Cv$ , мм	$C$	$C_2v$ , мм	$C_2$	$(C_2w)$ , %
Гексан	4	5,35	—	4	—	—	1,35	1,69	—	—	—
	35	9,3	3,95	6	2	51	3,3	4,12	1,95	2,44	49
	53	11,4	6,05	8,2	4,2	70	3,2	4,0	1,85	2,30	30
	103	22,0	16,65	13,6	9,6	58	8,4	10,5	7,05	8,80	42,0
Гептан	4	3,85	—	2,7	—	—	1,15	1,44	—	—	—
	35	5,6	1,75	3,4	0,7	40	2,2	2,75	1,05	1,31	60
	53	8,15	4,30	4,6	1,9	44	3,55	4,44	2,4	3,0	56
	103	18,4	14,55	8,3	5,6	38	10,1	12,65	8,95	11,2	62

Как видно из данных табл. 1 и 2, с ростом диаметра колонны ВЭТТ заметно увеличивается, причем это увеличение происходит как за счет члена  $A$ , так и члена  $C$  уравнения Ван-Деемтера. Как и следовало ожидать, на основании уравнения (1)  $C_2v$  увеличивается пропорционально  $r^2$ . Это означает, что профили скоростей для разных колонн подобны и коэффициент  $\alpha$  не зависит от радиуса колонны.

Более неожиданно замечное увеличение члена  $A$  с ростом диаметра колонны. Как видно из таблиц, ВЭТТ с ростом диаметра колонны увеличивается на 40—50% именно за счет  $\Delta A$ , причем нет существенной разницы в величинах  $\Delta A$  для колонн разной длины (1,6 и 4,8 м). Это указывает на то, что вклад величины  $H_{r,2}$  в общую величину члена  $A$  в условиях нашего эксперимента был незначительным. Некоторую разницу в характере изменения  $\Delta A$  в первой и второй сериях экспериментов можно объяснить разницей в способе заполнения колонн.

Представляется наиболее обоснованным предположение, что в колоннах большого диаметра существенную роль в размывании полосы играет не только регулярный профиль скоростей, но и локальные колебания плотности упаковки. На ликвидацию этих локальных колебаний необходимо обратить серьезное внимание.

Поступило  
20 VI 1972