

УДК 541.183

## **НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ФРОНТАЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

**А. С. КАМЕНЕВ, Ю. А. ГРОМОВ**

(Кафедра применения изотопов и радиации в сельском хозяйстве)

Рассмотрена задача неравновесной трехкомпонентной динамики сорбции в квазистационарном режиме с учетом продольных факторов размытия при различных значениях статических и кинетических параметров компонентов. На основе анализа поведения фазовых траекторий и колоночных кривых сделано обобщение данной задачи на случай произвольного числа компонентов. Показано, что тенденция к линейризации концентрационных траекторий в пространстве твердой фазы при увеличении числа компонентов, росте их средства и входных концентраций позволяет использовать линейное приближение для описания межкомпонентного соотношения концентраций независимо от параметров относительной подвижности компонентов. Это существенно упрощает решение данной задачи.

В предыдущих сообщениях [1, 2] нами была решена задача трехкомпонентной динамики сорбции при отдельном учете основных факторов межфазного массообмена, приводящих к размытию концентрационных фронтов — внешней и внутренней диффузии и квазидиффузии из потока. В рамках развиваемого метода приближенного решения уравнений динамики сорбции (МАФ) было показано, что межфазные и межкомпонентные соотношения концентраций сорбируемых веществ в смешанной зоне стационарного фронта при действии ленгмюроподобных изотерм сорбции удобно описывать четырехпараметрической аппроксимирующей функцией такого же типа:

$$Y = (k_1 x^2 + k_2 x + k_3)(1 + k_4 x)^{-1}, \quad (1)$$

где параметры  $k_i$  определяются из начальных и граничных условий данной задачи, их число равно количеству последних.

В более общем случае можно рассмотреть задачу неравновесной динамики сорбции с одновременным учетом продольных эффектов, которые при известных условиях могут стать лимитирующей стадией межфазного массопереноса. Постановка этой задачи на основе модельных феноменологических уравнений кинетики [1, 2] в случае 3 компонентов приводит к следующим выражениям (в качестве аргумента выбираем концентрацию 3-го, наиболее сорбируемого, компонента в твердой фазе):

а) внешнедиффузионная кинетика (f)

$$n'_i = \frac{dn_i}{dN_3} = G_{i,g}^{-1} [n_i - n_i^* - h_3(N_i - N_i^*)] R_3^{-1}, \quad (2)$$

$$N'_i = \frac{dN_i}{dN_3} = \xi_{i,g} R_3 R_3^{-1}; \quad R_i = \frac{N_i}{b_i M} - n_i,$$

$$\xi_{i,g} = \frac{\beta_{i,f}}{\beta_{3,f}}; \quad M = N_{\infty} - \sum_{i=1}^3 N_i; \quad (3)$$

б) внутридиффузионная кинетика (g)

$$n'_i = \frac{dn_i}{dN_3} = G_{i,g}^{-1} [n_i - n_i^* - h_3(N_i - N_i^*)] Q_3^{-1}, \quad (4)$$

$$N'_i = \frac{dN_i}{dN_3} = \xi_{i,g} Q_3 Q_3^{-1}; \quad Q_i = \frac{N_i - b_i n_i}{\rho} - N_i, \quad (5)$$

$$\rho = 1 + \sum_{i=1}^3 b_i n_i, \quad \xi_{i,g} = \frac{\beta_{i,g}}{\beta_{3,g}}, \quad \text{где}$$

$$G_{i,f} = D_i^* h_3 \beta_{i,f} v_3^2, \quad G_{i,g} = D_i^* h_3 \beta_{i,g} v_3^2 -$$

безразмерные кинетические и динамические параметры, характеризующие относительный вклад той или иной лимитирующей стадии;  $n^*$ ,  $N^*$  — значения концентрационных скачков [1],  $N_i = f_i = N_{\infty} b_i n_i P^{-1}$ ,  $n_i = F_i = \frac{N_i}{b_i M}$  многокомпонентные изотермы ленгмюровского типа.

Точки  $N_3=0$  и  $N_3=N_{0,3}$  — особые, в которых значения производных находят известным методом предельного перехода. Для определения  $n_{0,3}$  получают весьма громоздкие выражения, которые поддаются только численному решению, тогда как для определения  $n^*_{i,3}$  имеем квадратные уравнения, легко решаемые в радикалах:

$$n'^2_{3,f} + n'^2_{3,g} (1 - G_{3,f} b_3^{-1} M^{-1}) - h_3 = 0, \quad (6)$$

$$n'^2_{3,g} b_3 G_{3,g} \rho^* + n'^2_{3,g} (1 + G_{3,g}) + h_3 = 0. \quad (7)$$

Аналогичным образом выражают производные  $n'_i$  и  $N'_i$  ( $i=1,2$ ), после чего находят параметры  $k_i$  функции (1). Исходя из этих конкретных уравнений фазовых траекторий  $n_i(N_i)$  и  $N_i(N_3)$  и уравнения динамики 3-го компонента

$$(z_3 = x - v_3 t, \quad v_3 = \frac{u h_3}{1 + h_3})$$

$$n_3 - h_3 N_3 = D_3^* v_3^{-1} h_3 dn_3 / dz_3 \quad (8)$$

находят выражение для выходного распределения концентраций данного вещества в смешанной зоне  $z_3(n_3)$ , а с учетом вида фазовых траекторий

$$z_3(n_3) = \frac{D_3^* h_3}{v_3} \left[ \left( 1 - \frac{bk_4}{2a} \right) \delta^{-\frac{1}{2}} \ln \frac{J_1}{J_2} + \frac{k_4}{2a} \ln J_1 J_2 \right] + Const, \quad (9)$$

$$a = k_4 - h_3 k_1, \quad b = 1 - h_3 k_2, \quad c = -h_3 k_3$$

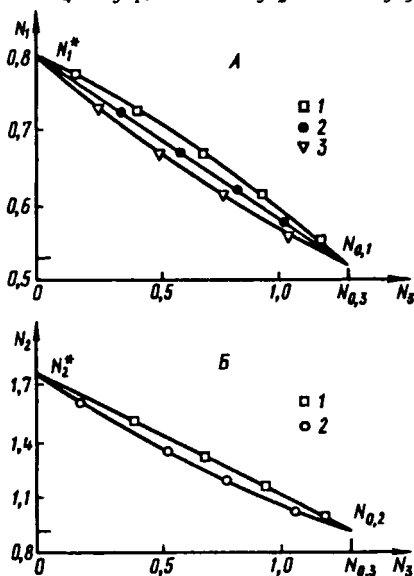


Рис. 1. Межкомпонентные соотношения концентраций в смешанной зоне при внешнEDIффузионной кинетике с учетом продольных эффектов (пояснения в тексте)

А.  $N_1 = f(N_3)$ : 1-  $G_1 = 1, G_2 = 2, G_3 = 1,$   
 $\xi_{1,3} = 0,5, \xi_{2,3} = 1$ ; 2-  $G_1 = \xi_{1,3} = 1$ ; 3-  $G_1 =$   
 $= G_3 = 1, G_2 = 0,5, \xi_{1,3} = 2, \xi_{2,3} = 1.$

Б.  $N_2 = f(N_3)$ : 1-  $G_1 = \xi_{1,3} = 1$ ; 2-  $G_1 = G_3 = 1,$   
 $G_2 = 2, \xi_{1,3} = 0,5, \xi_{2,3} = 1.$

строят и остальные концентрационные профили  $z_3(n_i), z_3(N_i)$ ;

$$J_{1,2} = 2an_3 + b \mp \sqrt{\delta}, \quad \delta = b^2 - 4ac.$$

На рис. 1—3 представлен графический материал, характеризующий поведение хроматографической системы при различных значениях кинетических

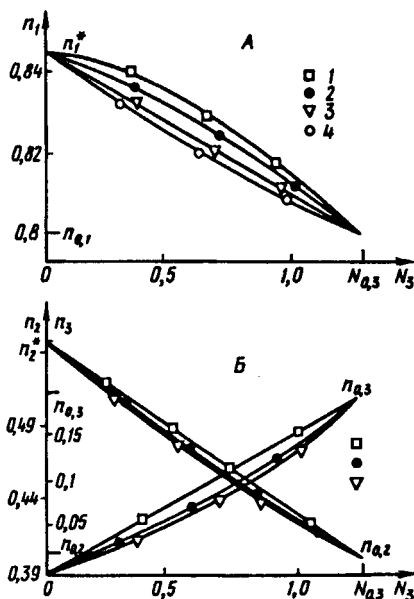


Рис. 2. Межкомпонентные соотношения концентраций для того же случая и при тех же статических условиях, что в рис.1.

А.  $n_1 = f(N_3)$ : 1-  $G_1 = G_2 = 3, G_3 = 0,3,$   
 $\xi_{1,3} = 0,3, \xi_{2,3} = 1$ ; 2-  $G_1 = G_3 = 1, G_2 = 2,$   
 $\xi_{1,2} = 0,5, \xi_{2,3} = 1$ ; 3-  $G_1 = 1, \xi_{1,3} = 1$ ;  
 4-  $G_1 = G_3 = 1, G_2 = 0,5, \xi_{1,3} = 2, \xi_{2,3} = 1.$

Б.  $n_1 = f(N_3)$ : 1-  $G_1 = 1, \xi_{1,3} = 1$ ; 2-  $G_1 =$   
 $= G_3 = 1, G_2 = 0,5, \xi_{1,3} = 1$ ; 3-  $G_1 = G_2 = 1,$   
 $G_3 = 0,3, \xi_{1,3} = 0,3, \xi_{2,3} = 1.$

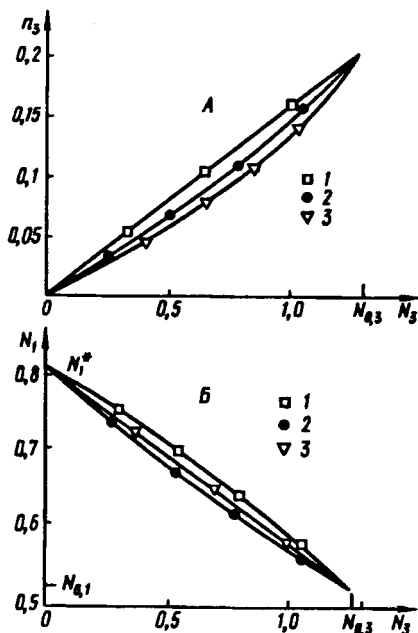


Рис. 3. Некоторые фазовые траектории при внешнедиффузионной кинетике с учетом продольных эффектов при тех же статических условиях, что в рис.1.

- А.  $n_3 = f(N_3)$ :  $1-G_1=1$ ;  $\xi_{1,3}=1$ ;  $2-G_1=1$ ,  $\xi_{1,3}=1, \xi_{2,3}=0,3$ ;  $3-G_1=1, \xi_{1,3}=1, \xi_{2,3}=5$ .
- Б.  $N_1 = f(N_3)$ :  $1-G_1=0,5$ ,  $G_2=G_3=1$ ,  $\xi_{1,3}=1$ ;  $2-G_1=2$ ,  $G_2=G_3=1$ ,  $\xi_{1,3}=1$ .

ких констант и следующих значениях статических параметров:  $b_1=2$ ,  $b_2=7$ ,  $b_3=21$ ,  $n_{0,1}=0,8$ ,  $n_{0,2}=0,4$ ,  $n_{0,3}=0,2$ ,  $N_\mu=3$  (усл. ед.), соответствующих довольно значительному средству компонентов к сорбенту. При сравнении этих результатов с аналогичными в случае динамики сорбции бинарной системы можно отметить меньшую степень кривизны у фазовых траекторий, что

соответствует общей тенденции к их линейризации при увеличении числа компонентов. Межфазные соотношения концентраций при средних значениях динамических параметров ( $G_i \sim 1$ ) также довольно близки к линейным и хорошо описываются МАФ (1).

В целом такое поведение данных динамических систем позволяет обобщить развиваемый подход на случай многокомпонентной фронтальной хроматографии. Естественно, что при этом громоздкость математических выкладок будет сильно возрастать с увеличением числа компонентов, но поскольку они не выходят за пределы алгебраических операций, то применение ПК может существенно ускорить поиск краевых значений и расчет величин скачков концентраций  $n^*_i, N^*_i, i=1,2,\dots$

Очевидно также, что и форма МАФ, описывающих вид фазовых траекторий, в случае любых многокомпонентных систем при ленгмюроподобных изотермах не должна отличаться от используемых в двух- и трехкомпонентных задачах — это четырехпараметрическая дробно-рациональная функция (1) [1].

Уравнения для нахождения фазовых траекторий в зоне  $m$ -компонентной смеси ( $b_m > \dots > b_j > b_i > \dots > b_3 > b_2 > b_1$ ) при внешнедиффузионной кинетике имеют вид

$$\left( \xi_{i,m}^f = \beta_{i,f} / \beta_{m,f} \right)$$

$$\frac{dN_i}{dN_m} = \frac{dn_i}{dn_m} = \frac{n_i - F_i(N_1, N_2, \dots, N_m)}{n_m - F_m(N_1, N_2, \dots, N_m)} \times \xi_{i,m}^f, \quad (10)$$

при внутридиффузионной кинетике

$$\left( \xi_{i,m}^g = \beta_{i,g} / \beta_{m,g} \right)$$

$$\frac{dN_i}{dN_m} = \frac{dn_i}{dn_m} = \xi_{i,m}^g \frac{N_i - f_i(n_1, n_2, \dots, n_m)}{N_m - f_m(n_1, n_2, \dots, n_m)} \quad (11)$$

и при равновесной динамике с продольной квазидиффузионной в качестве лимитирующего фактора

$$(\xi_{i,m}^a = D_m^* / D_i^*)$$

$$\frac{dn_i}{dn_m} = \xi_{i,m}^a \frac{n_i - h_m N_i - B_i}{n_m - h_m N_m}, \quad (12)$$

где  $B_i = n_i - h_m N_i^*$ ,  $f_i((n_i))$ ,  $F_i((N_i))$  — уравнения изотермы в прямом и обратном виде,  $B_m = 0$ .

Уравнения (11) и (12) при рассмотрении задачи в пространстве жидкой фазы позволяют получить одинаковые выражения для определения фазовых траекторий:  $n_i = \psi(n_m)$

$$\frac{dn_i}{dn_m} = K_{i,m} \frac{(n_i - B_i)(1 + \sum_{i=1}^m b_i n_i) - h_m b_i n_i N_m}{n_m (1 + \sum_{i=1}^m b_i n_i - h_m b_m N_m)}, \quad (13)$$

а уравнение (10)

$$\frac{dn_i}{dn_m} = \xi_{i,m}^f \times \frac{b_m}{b_i} \times \frac{(n_i - B_i) - n_i [h_m N_m + \sum_{i=1}^m (B_i - n_i)]}{n_m \{1 - [h_m N_m + \sum_{i=1}^m (B_i - n_i)]\}} \quad (14)$$

Их решение при  $\xi_i, K=1$  описывается линейным соотношением [3] как для жидкой, так и для твердой фаз

$$N_i = N_i^* - \frac{N_i^* - N_{0,i}}{N_{0,m}} N_m; \quad n_i = n_i^* - \frac{n_i^* - n_{0,i}}{n_{0,m}} n_m, \quad (15)$$

откуда выводится рекуррентное соотношение для любой пары компонентов в данной зоне [4, 5]:

$$N_i = \frac{N_{0,i} N_j^* - N_{0,j} N_i^* + (N_i^* - N_{0,i}) N_j}{N_j^* - N_{0,j}}; \quad (16)$$

$$n_i = \frac{n_{0,i} n_j^* - n_{0,j} n_i^* + (n_i^* - n_{0,i}) n_j}{n_j^* - n_{0,j}}. \quad (17)$$

В случае  $\xi_i, K \neq 1$  получить конкретный вид фазовой траектории в форме МАФ для произвольного числа компонентов весьма сложно из-за большой громоз-

дкости выражений, хотя принципиальных трудностей это не представляет. Однако, как показывает анализ решений двух- и трехкомпонентной задач, увеличение числа компонентов при значительном их сродстве к сорбенту резко усиливает тенденцию фазовых траекторий к линеаризации, независимо от величин  $\xi_i, K$ , так что без особой потери точности можно существенно упростить решение многокомпонентной задачи, оперируя с линейными траекториями.

Тогда для случая внешнедиффузионной кинетики будем иметь интеграл

$$z_m(N_m) = \frac{v_m}{\beta_{m,f} h_m} \int \frac{(H_1 h_m^{-1} - H_2 N_m) dN_m}{N_m [(b_m h_m)^{-1} - H_1 h_m^{-1} + H_2 N_m]}, \quad (18)$$

который дает уравнение концентрационного профиля  $m$ -го компонента в смешанной зоне ( $v_m = u h_m / (1 + h_m)$ ,  $h_m = n_{0,m} / N_{0,m}$ ):

$$z_m(N_m) = \frac{v_m}{\beta_{m,f} h_m} \times \frac{\ln(H_0 - N_m) - b_m \ln N_m}{(b_m H_1 - 1)}, \quad (19)$$

где

$$H_0 = (b_m H_1 - 1) / h_m b_m H_2, \quad H_2 = 1 - \sum_{i=1}^m \alpha_i,$$

$$\alpha_i = (N_i^* - N_{0,i}) N_{0,i}^{-1}, \quad H_1 = h_m (N_m - \sum_{i=1}^m N_i^*).$$

Профиль концентрации в твердой фазе (колоночная кривая) в случае равновесной динамики сорбции с продольной квазидиффузией описывается следующим выражением:

$$z_m(N_m) = \frac{D_m^* H_1}{b_m h_m v_m} \times \frac{\ln(H_0 - N_m) - b_m H_1 \ln N_m}{(b_m H_1 - 1)}, \quad (20)$$

что с точностью до множителя совпадает с (19), значения  $H_i$  — те же.

Отсюда можно сделать вывод, что при совместном учете внешнедиффу-

зионной кинетики с факторами продольного массопереноса в условиях, позволяющих использовать линейное приближение, допустимо вводить эффективный параметр размытия фронта аддитивного характера. Задачу целесообразно решать в пространстве твердой фазы, где тенденция к линейаризации концентрационных траекторий  $N_i(N_m)$  в целом проявляется резче, в результате повышается точность приближенного решения. Отмеченное здесь поведение многокомпонентной сорбционной системы объясняет тот факт, что экспериментально трудно определить кривизну фазовых траекторий, и в пределах ошибки опыта их можно считать линейными, откуда и вытекает полуэмпирическое соотношение Янковского (15), используемое в практической хроматографии, хотя, как показано нами в [1, 2] и в данной работе, можно подобрать такие условия хроматографического процесса, когда допущение о линейном характере межкомпонентных соотношений концентраций будет некорректным.

Тогда используется решение в виде МАФ типа (1), а уравнение профилей концентрационных распределений сорбируемых компонентов в смешанной зоне получится в форме, аналогичной (9).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каменев А. С., Громов Ю. А. Решение задачи трехкомпонентной фронтальной хроматографии при внешнедиффузионной кинетике методом МАФ. — Изв. ТСХА, 1992, вып. 3, с. 146—147. — 2. Каменев А. С., Громов Ю. А. Неравновесная фронтальная хроматография трехкомпонентной системы при внутридиффузионной кинетике и равновесная с учетом продольной квазидиффузии из потока. — Изв. ТСХА, 1993, вып. 4. — 3. Калинин А. И. Изотермическая кинетика и динамика нелинейных сорбционных систем при наличии эффектов взаимного влияния компонентов. Автореф. докт. дис. М.: ИФХ АН СССР, 1985. — 4. Классон С. Адсорбционный анализ смесей. М.: Госхимиздат, 1950. — 5. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964.

*Статья поступила 1 апреля 1993 г.*

## SUMMARY

The problem of non-equilibrium three-component sorption dynamics in quasi-stationary regime with due account of longitudinal diffusion factors with different values of static and kinetic parameters of components has been considered. After analysing the behaviour of phase trajectories and column curves the generalization of the problem in case of arbitrary number of components has been made. It is shown that the trend of concentration trajectories in the space of solid phase for linearization with increased number of components, their closer relationship and input concentrations allows to use linear approach for description of intercomponent relation of concentrations, irrespective of parameters of relative component mobility, which will make solution of the problem much simpler.