



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

О. В. Альтшулер, О. М. Виноградова, С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Получение углеводов высокой степени чистоты методом тепловытеснительной хроматографии,
Докл. АН СССР, 1961, том 140, номер 6, 1307–1309

<https://www.mathnet.ru/dan25674>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.83

16 мая 2025 г., 13:22:38



О. В. АЛЬТШУЛЕР, О. М. ВИНОГРАДОВА,
член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ и М. И. ЯНОВСКИЙ

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ ТЕПЛОВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Задача глубокой очистки органических газов и паров делает актуальной разработку методов очистки исходных соединений до уровня, при котором можно пренебречь наличием оставшихся в них примесей и сопоставить, далее, полимеризацию чистых мономеров и мономеров, содержащих строго дозированные количества различных примесей. Для глубокой очистки газов и жидкостей в лабораторной практике последнее время с успехом начинает применяться проявительная хроматография, серьезным недостатком которой является, однако, малая производительность и выделение компонентов в разбавленном виде из-за применения инертного газаносителя.

В настоящей работе на примере выделения и очистки пропилена изучена возможность использования в препаративных целях тепловытеснительного варианта хроматографии, принципиальные особенности которого ранее исследовались в нашей лаборатории (1). Применительно к низкотемпературным смесям благородных газов близкий вариант разделения использован в работе Е. В. Вагина (2). Сущность тепловытеснительного метода, примененного в настоящей работе, состоит в следующем,

Разделяемая смесь подается в адсорбционную колонку до насыщения некоторой части слоя сорбента. Затем вдоль колонки, начиная с насыщенного участка, перемещают тепловое поле. В результате многократно повторяющейся тепловой десорбции и повторной адсорбции газов или паров на холодных участках адсорбционного слоя у границы теплового поля быстро формируется зона, заполненная лучше сорбирующимся компонентом. Перед ней расположен участок, заполненный смесью компонентов и еще ближе к выходу из колонки участок, насыщенный хуже сорбирующимся компонентом смеси. По мере перемещения теплового поля промежуточная зона сокращается и в пределе полностью исчезает. В стационарном состоянии вдоль колонки движутся примыкающие друг к другу зоны чистых компонентов смеси. Формирование зон чистых компонентов и движение их вдоль слоя сорбента протекает по механизму, близкому к механизму вытеснительного анализа.

Экспериментальная часть. Лабораторная установка для тепловытеснительного разделения состояла из соединенных последовательно адсорбционных колонок, заполненных одним и тем же или различными сорбентами. После насыщения определенного участка адсорбционного слоя смесью разделяемых газов колонки постепенно опускались в печь, нагретую до температуры 200—220°. Предварительные опыты показали, что температура ниже 200° не обеспечивает полной десорбции пропилена. Разделение при более высоких температурах может привести к побочным реакциям в нагретой зоне. На выходе из колонки в течение всего опыта отбирались пробы газа, состав которых определялся хроматографически. При анализе легких компонентов использовались адсорбционные, для определения тяжелых — газожидкостные колонки.

В качестве инертного газа-носителя применялся гелий, детектирование компонентов смеси осуществлялось при помощи катарометра или ионизационного детектора с Pt-источником (3).

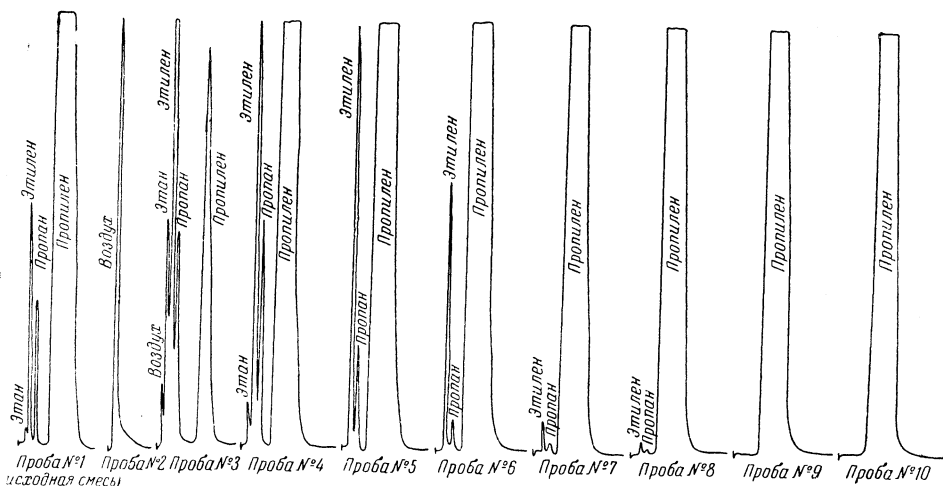


Рис. 1. Изменение состава газа на выходе из колонки по мере увеличения длины горячей зоны; анализ на адсорбционной колонке

Адсорбентами для тепловытеснительного разделения служили крупно- и мелкопористые силикагели и алюмогели различных марок и активированный уголь. За один цикл при объеме сорбента 1 л и температуре холодной части колонки $20 \div -30^\circ$ можно было провести разделение 10—20 л исходной смеси. Состав исходных смесей варьировался в широких пределах. Содержание пропилена составляло 25—98%, кроме пропилена, смеси содержали различное количество этана, пропана, этилена, ацетилен, углеводородов, кипящих выше пропилена,

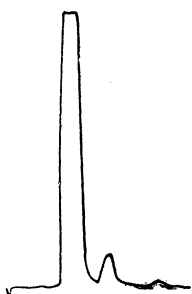


Рис. 2. Состав последних фракций (проба 31), выделяющихся при нагревании конца колонки; анализ на газо-жидкостной колонке

сернистых соединений, H_2O . В начале определялась разделительная способность сорбентов для смеси пропилена и того или другого компонента, которая характеризовалась отношением их удерживаемых объемов $V_{R \text{ комп}} / V_{R \text{ с.н.}}$. Исходя из полученных значений $V_{R \text{ отн}}$, можно было подобрать соответствующие сорбенты и последовательность их расположения при выделении пропилена из смеси данного состава. Функции применявшихся сорбентов в процессе очистки пропилена видны из приводимой табл. 1.

На рис. 1 приведены хроматограммы, полученные в одном из опытов, проводившемся на колонке с силикагелем, которые показывают изменение состава газа на выходе из колонки по мере перемещения печи.

Видно, что хуже сорбирующиеся компоненты — воздух, этан, этилен, пропан — концентрируются в первых фракциях (пробы №№ 2—8), далее на вы-

Таблица 1

Назначение компонентов шихты в адсорбционной колонке	
Сорбент	Удаляемая примесь
Активированный уголь	Тяжелые углеводороды ($t_{\text{кип}}^\circ > 50^\circ$), сероуглерод, меркаптаны, ацетилен, этилен, этан, сероводород
Силикагель	Пропан, сероокись углерода, этан, этилен, сероуглерод
Алюмогель	То же + сероводород и вода

В ходе из колонки обнаруживается только пропилен (пробы №№ 8—30). В самых последних порциях газа, десорбированного при нагреве конца колонки, появляются примеси, сорбирующиеся лучше, чем пропилен (рис. 2).

На рис. 3 процесс изменения содержания примеси в пропилене иллюстрируется кривыми, построенными в координатах: количество газа, выделившееся из колонки в процентах от адсорбированного количества — концентрация примеси в процентах от ее исходной концентрации в смеси.

На рис. 4 сопоставлены хроматограммы, полученные при анализе многокомпонентной смеси углеводородов и выделенного из нее тепловытеснительным методом пропилена. Чувствительность анализа в данном опыте позволяла регистрировать примеси с концентрацией до 0,01%.

Применение высокочувствительного ионизационного детектора для анализа конечного продукта показало, что примесь пропана, отделение которого от пропилена представляет наибольшие трудности, измеряется 0,0003—0,0004%, иначе говоря, при исходной концентрации пропана 75% содержание его удается уменьшить в сотни тысяч раз.

Приведенные результаты говорят о возможности выделения чистого пропилена даже из очень бедных исходных смесей.

Вместе с тем опыты показали, что коэффициенты очистки не ухудшаются при переходе в область очень малых концентраций примесей к пропилену. По-видимому, предлагаемый вариант хроматографического разделения может обеспечить очень высокую степень очистки, что выгодно отличает его от ректификации. Эта особенность, присущая вообще хроматографиче-

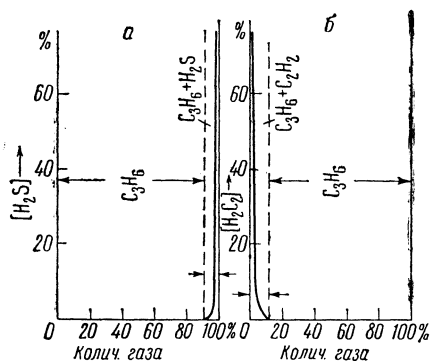
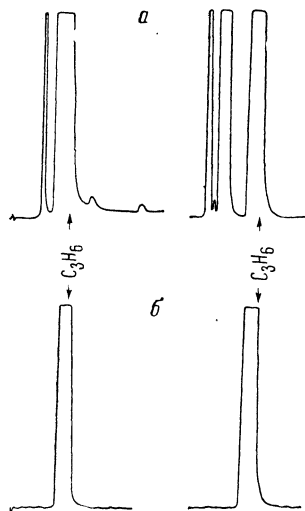


Рис. 3. *a* — разделение пропилена и сероводорода на алюмогеле; *б* — разделение пропилена и ацетилена на активированном угле

Рис. 4. Хроматограмма исходной смеси (*a*) и конечного продукта (*б*) на газо-жидкостной (слева) и адсорбционной (справа) колонке



му разделению, сочетается в тепловытеснительном варианте, в отличие от проявительного, с высокой производительностью процесса и выделением компонентов в неразбавленном виде.

Отметим в заключение, что область применения тепловытеснительного метода не ограничена получением чистого пропилена. В ходе наших опытов попутно в чистом виде выделялись и другие компоненты смеси, например пропан; имеются предварительные данные по успешному разделению смесей высококипящих соединений (бензол — циклогексан).

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
23 VI 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. И. Яновский, С. Н. Озиранер, Лу Пей-чжан, ЖПХ, 33, 1084 (1960). ² Е. В. Вагин, Газовая хроматография, Тр. I Всесоюз. конфер., Изд. АН СССР, 1960, стр. 118. ³ С. Н. Озиранер, Г. А. Газиев и др., Газовая хроматография, Тр. I Всесоюз. конфер., Изд. АН СССР, 1960, стр. 199.