

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

О. В. Альтшулер, О. М. Виноградова, С. З. Рогинский, Ю. Н. Чирков, О возможности хроматографического разделения на газо-жидкостных колонках без применения инертного газа-носителя,
Докл. АН СССР, 1963, том 152, номер 4, 892–895

<https://www.mathnet.ru/dan28662>

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., 13:58:39



О. В. АЛЬТШУЛЕР, О. М. ВИНОГРАДОВА,
член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ, Ю. Н. ЧИРКОВ

О ВОЗМОЖНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НА ГАЗО-ЖИДКОСТНЫХ КОЛОНКАХ БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ ИНЕРТНОГО ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

Для выделения небольших количеств соединений высокой степени чистоты в настоящее время наиболее широкое распространение получил проявительный вариант препаративной хроматографии. Наряду с ним, особенно если стоит задача получения в очень чистом состоянии низкокипящих соединений, например легких углеводородов, целесообразно применять так называемое тепловытеснительное разделение (^{1,2}). В этом процессе действие инертного газа-носителя заменено действием подвижного теплового поля. Однако применение тепловытеснения оказывается невозможным при переходе к высококипящим и реакционноспособным соединениям

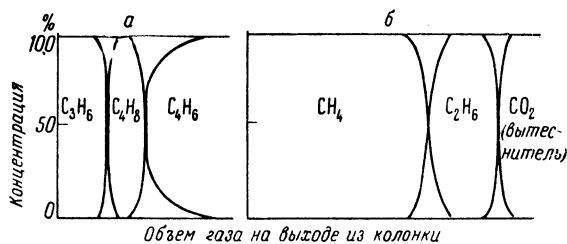


Рис. 1. а — разделение C_3H_6 и C_4H_8 на колонке с дибutilфталатом при подаче C_4H_6 , б — разделение CH_4 и C_2H_6 на силикагеле при подаче CO_2

в связи с необратимостью адсорбции и каталитическим действием сорбентов в отношении разделяемых веществ при повышенных температурах.

В ряде случаев, как показали наши исследования, разделение может быть осуществлено методом вытеснения, особенностью которого является применение вытесняющего агента в концентрированном виде. Отсутствие инертного проявителя обеспечивает выделение всех компонентов смеси также в неразбавленном состоянии. В качестве вытеснителя должно быть использовано достаточно хорошо сорбируемое, но не реакционноспособное соединение, последующая десорбция которого путем нагрева сорбента не приводит к каким-либо побочным реакциям. Еще более радикальным решением, устраняющим все осложнения, связанные и с побочными реакциями и с необратимостью адсорбции, был бы переход от сорбционных колонок к газо-жидкостным. Это расширило бы круг соединений, выделенных в чистом виде также за счет более свободного выбора жидких фаз по сравнению с выбором сорбентов.

В настоящей работе мы попытались применить газо-жидкостные распределительные колонки в препаративных целях, проводя процесс псевдовытеснительного разделения без участия инертного газа-носителя. Агентом, обеспечивающим движение компонентов смеси вдоль колонки, являлось соединение, растворимое лучше любого компонента смеси. Такой способ

разделения должен был иметь некоторые общие черты с методом фронтального анализа неразбавленных смесей на газо-жидкостных колонках, теория которого рассматривается Г. Шаем в его монографии (3). Часть колонки насыщалась разделяемой смесью, затем в нее равномерно подавалось хорошо растворимое в данной пропитке соединение в неразбавленном состоянии; весь процесс проводился без инертного газа-носителя.

На рис. 1 сопоставлены вытеснительное разделение CH_4 и C_2H_6 на колонке с силикагелем (вытеснитель CO_2) и разделение C_3H_6 и C_4H_8 под действием подаваемого в колонку дивинила на инзенском кирпиче, пропитанном трибутилфосфатом. Как видно, в обоих случаях компоненты смеси выделяются из колонок в неразбавленном состоянии, образуя примыкающие друг к другу зоны в последовательности, обратной их удерживаемым объемом.

Аналогичная картина, характерная для вытеснительного

разделения, наблюдалась и при разделении ряда других смесей предельных и непредельных соединений на полярных и неполярных пропитках. Можно было предположить, что в реальных исследованных системах имеют место отклонения от закона Генри, согласно которому растворимость газа есть

функция его парциального давления и не зависит от присутствия других газов.

Однако снятые нами изотермы растворимости изучаемых индивидуальных соединений и тех же соединений в присутствии другого растворимого компонента практически совпадали. Примером являются изотермы растворимости пропана и бутана в вазелиновом масле на инертном носителе, приведенные на рис. 2 (точки — разбавление

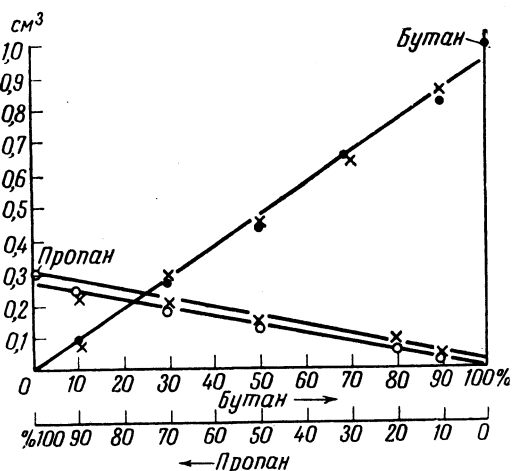


Рис. 2. Изотермы растворимости пропана и бутана в вазелиновом масле. Точки — разбавление воздухом, крестики — разбавление бутаном (пропаном)

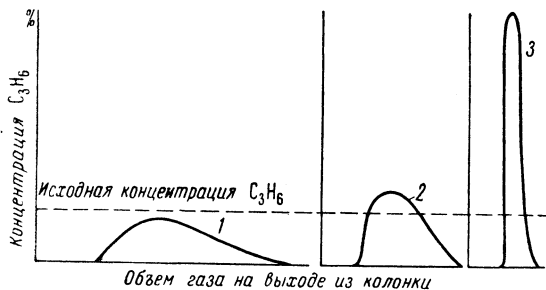


Рис. 3. Выдувание пропилена из колонки с трикрезилфосфатом веществами с различной растворимостью. 1 — воздух, 2 — пропан, 3 — дивинил

разбавление растворимым компонентом смеси). Это отвергает возможность вытеснения по какому бы то ни было механизму. Чтобы окончательно убедиться в том, что механизм разделения на пропитках, приводящий к концентрированию всех компонентов, не связан с вытеснением, был поставлен опыт, в котором одним из компонентов смеси было вещество, практически нерастворимое в пропитке (воздух). И в этом случае, когда заведомо было исключено взаимодействие компонентов в неподвижной фазе, имело место концентрирование «легкого» компонента воздуха и выделение его в чистом состоянии перед появлением на выходе растворимого компонента (бутана).

Из результатов этих опытов можно сделать вывод, что разделение, сопровождающееся в отличие от проявительного разделения концентрированием всех компонентов на газо-жидкостных колонках, связано не с вы-

теснением, а просто с различиями в скоростях движения компонентов, перемещающихся вдоль колонки под действием хорошо растворимого псевдовытеснителя. Истинное вытеснение, имеющее место на сорбентах, сказывается в более резко выраженном концентрировании.

Связь между степенью концентрирования компонента, насыщающего жидкую фазу, и растворимостью подаваемого в колонку псевдовытеснителя иллюстрируется рис. 3.

В колонку с трикрезилфосфатом вводилось определенное количество пропилена, разбавленного воздухом (концентрация $C_3H_6 = 20\%$). Кривая 1 относится к последующему выдуванию пропилена воздухом ($V_{R \text{возд}} < V_{RC_3H_6}$), кривая 2 — к выдуванию пропаном ($V_{RC_3H_8} \approx V_{RC_3H_6}$), кривая 3 — к выдуванию дивинилом ($V_{RC_2H_4} > V_{RC_3H_6}$).

В первом случае концентрация пропилена в максимуме пика близка к исходной, во втором — концентрация на выходе превышает исходную, однако не достигает 100%, и, наконец, при вытеснении дивинилом основная часть пропилена выделяется в неразбавленном виде.

С целью выявления оптимальных условий очистки описанным методом исследовалось влияние на разделение таких факторов, как величина загрузки колонки, длина колонки, концентрация примесей в исходной смеси. При этом в качестве критерия разделения принимался выход выделяемого продукта при заданной степени очистки. Выход рассчитывался как отношение количества продукта, выделенного в чистом виде, к количеству его, содержащемуся в введенной для разделения смеси.

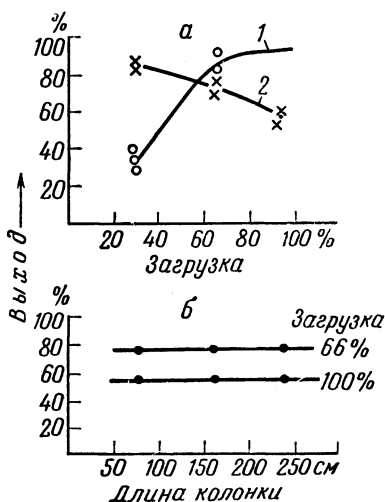


Рис. 4. Зависимость выхода чистого дивинила от загрузки (а) и длины колонки (б). 1 — выход в кубических сантиметрах, 2 — выход в процентах

Опыты показали, что при увеличении загрузки колонки исходной смесью вплоть до насыщения, процентный выход падает, а абсолютный выход вначале растет, а потом остается неизменным (рис. 4).

При сохранении постоянства соотношения между насыщенной и свободной частью слоя выход в процентах не зависит от длины колонки. Оптимальная загрузка колонки для изученных смесей составляла 50—60% емкости колонки. При большей степени загрузки часть смеси, превышающая эту величину, сбрасывалась в неизменном виде.

Концентрация основного продукта в исходной смеси существенного влияния на процентный выход не оказывает, абсолютный же выход, естественно, тем выше, чем богаче исходная смесь.

Время, затрачиваемое на проведение цикла, много меньше чем время, необходимое для проведения разделения на сорбентах. Это связано с тем, что в случае пропиток извлечение вытеснителя не требует нагрева колонки, а может быть осуществлено простым сморачиванием. Таким образом, исключается наиболее длительная операция (нагрев и последующее охлаждение), неизбежная при работе с сорбентами. Сокращение времени цикла в известной степени компенсирует меньшую емкость колонок с пропитками по сравнению с сорбционными колонками.

В результате проведенной работы предложен вариант газо-жидкостной хроматографии без применения инертного газа-носителя, имитирующий вытеснительное разделение на сорбентах.

В случае газо-жидкостных колонок концентрирование компонентов с образованием примыкающих друг к другу зон происходит без взаимодействия компонентов в неподвижной фазе (вытеснение). В отсутствие газа-

носителя для этого достаточно различий в скоростях движения компонентов смеси, передвигающихся вдоль колонки под действием хорошо растворимого соединения (псевдовытеснителя). В случае адсорбционных колонок эффект концентрирования компонентов смеси усиливается в связи с вытеснением веществ с меньшими коэффициентами адсорбции веществами относительно сильнее адсорбируемыми.

Псевдовытеснительное хроматографическое разделение можно рекомендовать для решения препаративных задач. Применение этого метода особенно целесообразно при необходимости очистки высококипящих или реакционноспособных соединений, когда вытеснительное разделение на сорбентах оказывается невозможным. Подача псевдовытеснителя в неразбавленном виде обеспечивает выделение всех продуктов также без разбавления, что, естественно, не может дать обычный проявительный вариант.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
12 VII 1963

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Яновский, С. П. Озиранер, Лу Пей-чжан, ЖПХ, **32**, 1084 (1960).
О. В. Альтшулер, О. М. Виноградова и др., ДАН, **140**, № 6 (1961).
G. S c h a g, Theoretische Grundlagen Goschromatographie, Berlin, 1960.