

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №5, 2009 Химический журнал Армении

**НОВЫЕ ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
И АППАРАТЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ
И СИНТЕТИЧЕСКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

А. Е. КОСТЯНЯН

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991,
Россия, г. Москва, Ленинский пр., 31. kost@igic.ras.ru.

В докладе рассмотрены разрабатываемые в ИОНХ РАН новые методы и аппараты для разделения и очистки веществ, которые могут представлять интерес для предприятий Армении, в частности в процессах получения высокочистых веществ (фармацевтических и других малотоннажных продуктов) и в технологии извлечения и разделения редких, цветных и благородных металлов.

Разделение и очистка веществ методами жидкостной экстракции и хроматографии базируются на различной растворимости отдельных компонентов в двух жидких фазах. Процессы жидкостной экстракции обычно проводятся в противоточном режиме в колонных аппаратах или в каскаде смесительно-отстойных экстракторов. На рис. 1 показаны принцип работы смесительно-отстойного экстрактора и схема противоточного каскада. Для оценки эффективности как экстракционных, так и хроматографических процессов широко используется концепция теоретической ступени (или тарелки). Под теоретической ступенью понимается контактное устройство, из которого потоки фаз уходят с равновесными концентрациями. К такому устройству близок смесительно-отстойный экстрактор. Число теоретических ступеней является количественной характеристикой эффективности массообменного процесса. Эффективность процессов экстракции обычно составляет десятки теоретических ступеней, а эффективность процессов хроматографии – сотни и тысячи теоретических ступеней. В то же время производительность процессов экстракции более чем на два порядка превышает производительность обычных процессов жидкостной хроматографии с твердым носителем неподвижной фазы. Поэтому перспективным представляется создание новых эффективных методов разделения, объединяющих особенности и преимущества жидкость–жидкостной хроматографии и экстракции.

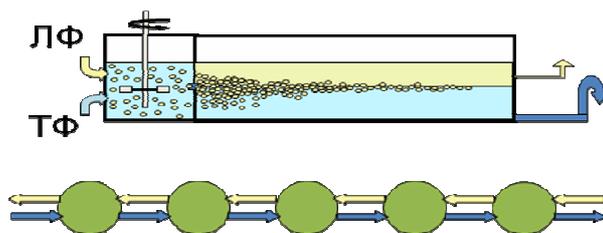


Рис. 1. Принцип работы смесительно-отстойного экстрактора и схема противоточного каскада.

В последнее десятилетие в Японии, США, Китае и ряде европейских стран интенсивно развивается новое направление жидкость – жидкостной хроматографии. В новых процессах разделение компонентов происходит путем их многократного перераспределения между двумя жидкими фазами в спиральной трубке, намотанной на барабан планетарной центрифуги, или в цепочке камер, расположенных на поверхности цилиндра (рис. 2) или дисков, закрепленных на валу центрифуги. Особенностью рассматриваемых процессов жидкостной хроматографии является отсутствие твердого носителя неподвижной фазы, которая находится в колонке в свободном состоянии. Смесь компонентов подают с одной из фаз, которая является подвижной фазой, и прокачивается через другую (неподвижную) фазу, удерживаемую в устройстве в свободном состоянии с помощью центробежных сил. В российской научной литературе [1-4] они получили название жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой. В англоязычных изданиях эти процессы называют противоточной (countercurrent chromatography – CCC) или центробежной хроматографией [5-9].



Рис. 2. Промышленный хроматограф емкостью 25 л Partriton 25, фирма Partus Technologies, Франция.

В настоящее время, ряд фирм за рубежом (США, Великобритания, Франция, Германия, Япония, Китай) выпускает экстракционно-хроматографические аппараты, которые применяются не только в аналитической химии, а, главным образом, в препаративных целях и для разделения и очистки фармацевтических и природных продуктов в полупромышленных и промышленных масштабах. Достоинствами новых методов и аппаратов являются широкий выбор экстракционных систем, легкость замены жидкостных систем в аппарате, исключение загрязнения и потерь компонентов за счет взаимодействия с матрицей сорбента и большая производительность (по сравнению с методами обычной жидкостной хроматографии). Недостатком этих методов является сложность аппаратного оформления и обусловленная этим дороговизна оборудования.

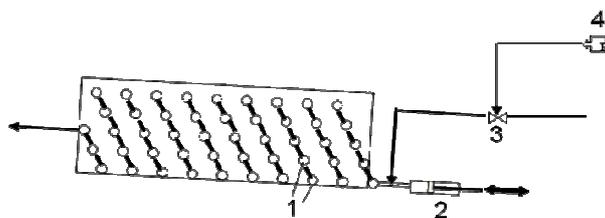


Рис. 3. Схема пульсационно-циклической жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой. Процесс проводится в колонке, выполненной в форме цепочки последовательно соединенных камер, расположенных в виде спирали на боковой поверхности цилиндра: 1 – камеры, 2 – пульсатор, 3 – клапан, 4 – автоматический регулятор.

В ИОНХ РАН разрабатываются пульсационно-циклические методы противоточной жидкостной хроматографии и экстракционно-хроматографические аппараты нового типа [10-16]. Для достижения интенсивного межфазного массопереноса в режиме хроматографии на жидкие фазы в спиралевидной колонке, выполненной в виде цепочки камер, накладываются низкочастотные пульсации, при этом подвижная фаза прокачивается в дискретном (циклическом) режиме. Отличительной особенностью разрабатываемых процессов является дискретно-пульсационный режим продвижения в колонке подвижной фазы (в варианте хроматографии с неподвижной фазой) или обеих фаз в чередующейся последовательности (в варианте противотока двух фаз).

Рассмотрим вариант процесса хроматографии с неподвижной фазой, когда проба вводится в виде импульса в подвижную фазу на входе в колонку, а на выходе из колонки фиксируются концентрации компонентов в виде разделенных во времени концентрационных пиков. На рис. 3 показана схема одного из возможных вариантов аппаратного оформления пульсационно-циклической жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой: процесс проводится в колонке, выполненной в форме каскада последовательно соединенных камер, расположенных в виде спирали на боковой поверхности цилиндра. Проведем теоретический анализ такого процесса. Принимаем допущения:

1. подача подвижной фазы в колонку и ее транспорт из камеры в камеру происходит мгновенно порциями, равными ее объему в одной камере;
2. в каждой камере достигается равновесное распределение компонентов между подвижной и неподвижной фазами.

Принятые допущения и схема процесса иллюстрируются рис. 4. Представленная на рис. 4 модель процесса в определенной степени соответствует схеме метода распределения Крейга [17, 18]. В отличие от схемы Крейга в рассматриваемом процессе одна из жидких фаз постоянно выводится из системы камер и в итоге получается распределение (и разделение) компонентов во времени, а не в пространстве (в цепочке камер), как в методе Крейга.

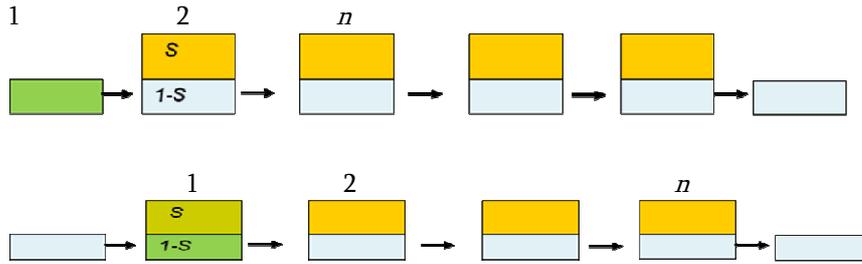


Рис. 4. Схема модели пульсационно-циклической жидкостной хроматографии.

На основе принятых допущений получено следующее математическое описание процесса пульсационно-циклической хроматографии:

$$X(t) = \sqrt{\frac{n}{2\pi(1-S)(t+S-1)}} \left[\frac{nt+S-1}{(n-1)(1-S)} \right]^{n-0.5} \left[\frac{nt+S-1}{n(t+S-1)} \right]^{1-S} [q_1 \lambda_1^n \gamma_1^{\frac{n(t+S-1)}{1-S}} +$$

$$+ q_2 \lambda_2^n \gamma_2^{\frac{n(t+S-1)}{1-S}} + \dots + (1 - q_1 - \dots - q_{j-1}) \lambda_j^n \gamma_j^{\frac{n(t+S-1)}{1-S}}]$$

$$\lambda_1 = \frac{1}{(1+k_1')} \quad \gamma_1 = \frac{k_1'}{(1+k_1')} \quad k_1' = K_{D1}S/(1-S)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{(1+k_2')} \quad \gamma_2 = \frac{k_2'}{(1+k_2')} \quad k_2' = K_{D2}S/(1-S) \quad , \quad (1)$$

$$\lambda_j = \frac{1}{(1+k_j')} \quad \gamma_j = \frac{k_j'}{(1+k_j')} \quad k_j' = K_{Dj}S/(1-S)$$

$$q_1 = Q_1/Q \quad q_2 = Q_2/Q$$

где K_{D1} , K_{D2} , K_{Dj} – коэффициенты распределения компонентов смеси (приняты постоянным, $K_D = y/x = \text{constant}$; x – концентрация в подвижной фазе, y – концентрация в неподвижной фазе); n – общее число камер в колонке; S – доля объема, занимаемая неподвижной фазой (постоянна во всех камерах колонки), $S = V_S / (V_S + V_m) = V_S / V_c$; V_S – объем неподвижной фазы, V_m – объем подвижной фазы, V_c – общий объем колонки; $t = \tau F / V_c$ – безразмерное время с момента ввода пробы в колонку, F – средний расход подвижной фазы, τ – время; Q_1 , Q_2 , ... Q_j – количества отдельных компонентов в пробе.

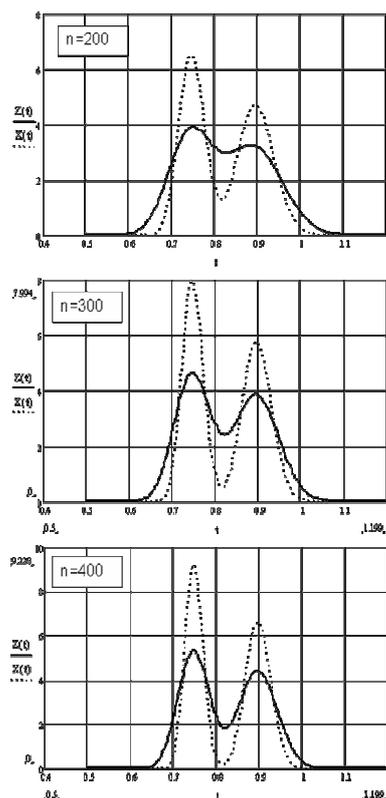


Рис. 5. Расчетные хроматограммы бинарной смеси для циклического (пунктир) и стационарного (сплошная) режимов при различной эффективности хроматографической колонки: $S_1=0.5$, $K_{D1}=0.5$, $K_{D2}=0.8$, $q=0.5$.

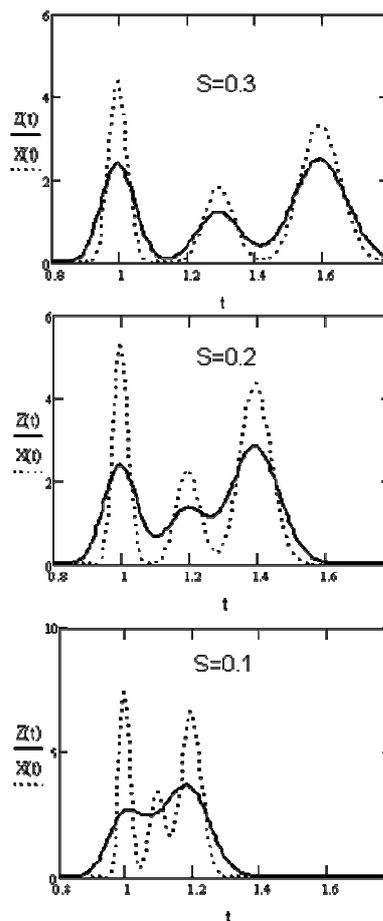


Рис. 6. Расчетные хроматограммы трехкомпонентной смеси для циклического (пунктир) и непрерывного (сплошная) режимов при различном соотношении объемов фаз в хроматографической колонке: $n=400$, $K_{D1}=1$, $K_{D2}=2$, $K_{D3}=3$, $q_1=0.3$, $q_2=0.2$.

В уравнении (1) концентрация компонентов отнесена к их суммарному количеству в пробе: $X = xV_c / Q$; $Q = Q_1 + Q_2 + \dots + Q_j$.

Представляет интерес сравнение циклического и стационарного режимов движения подвижной фазы через хроматографическую колонку. Для стационарного режима движения подвижной фазы теоретическое описание хроматограммы смеси, содержащей j компонентов, можно представить в виде:

$$Z(t) = \frac{n-1}{\sqrt{2\pi(n-1)}} \left(\frac{n}{n-1} \right)^n t^{n-1} [q_1 p_1^n \exp(n-1-np_1 t) + q_2 p_2^n \exp(n-1-np_2 t) + (1-q_1-q_2-\dots-q_j) p_j^n \exp(n-1-np_j t)] \quad (2)$$

$$p_1 = \frac{1}{1-S+SK_{D1}} \quad p_2 = \frac{1}{1-S+SK_{D2}} \quad p_j = \frac{1}{1-S+SK_{Dj}}$$

Для отличия от циклического процесса в уравнении (2) безразмерная концентрация обозначена в виде функции Z(t).

На рис. 5 сопоставлены расчетные хроматограммы бинарной смеси для циклического и стационарного режимов при различной эффективности хроматографической колонки. На рис. 6 сопоставлены расчетные хроматограммы трехкомпонентной смеси для обоих режимов работы хроматографической колонки. Как видно из рисунков, в циклическом режиме достигается более четкое разделение хроматографических пиков. При этом различие между режимами увеличивается с уменьшением фактора удерживания (объема неподвижной фазы в колонке) и коэффициентов распределения компонентов смеси. Повышение эффективности при переходе от стационарного к циклическому режиму определяется зависимостью:

$$n_{ц} = n \frac{1+k'}{k'}$$

где $n_{ц}$ – число теоретических ступеней, достигаемое в циклическом режиме, n – число теоретических ступеней в обычном режиме.

Разрабатываемые экстракционно-хроматографические аппараты могут обеспечить эффективность разделения от сотен до тысяч теоретических тарелок. Они отличаются простотой и будут на порядок дешевле зарубежных аналогов. На основе таких аппаратов могут быть созданы новые высокоэффективные технологии для химической, радиохимической, пищевой и фармацевтической отраслей промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Федотов П.С., Марютина Т.А., Пичугин А.А., Спиваков Б.Я. Влияние кинетических свойств экстракционных систем на разделение некоторых элементов методом жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой. // Журн. неорган. химии. 1993, т. 38, №11, с.1878.
- [2] Марютина Т.А., Федотов П.С., Спиваков Б.Я. Использование метода жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой для концентрирования и разделения неорганических веществ. // Журн. аналит. химии. 1997, т. 52, №12, с. 1263.
- [3] Костянян А.Е. К описанию процессов жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой. // Хим. технология, 2004, №8, с. 39
- [4] Костянян А.Е. Общие закономерности процессов жидкостной хроматографии и противоточной экстракции. // Теор. основы хим. технол., 2006, т.40, №6, с. 627.
- [5] Colway W.D. Countercurrent chromatography: apparatus, theory and applications, VCH Publishers Inc, NY, 1990, 230 p.
- [6] Ito Y., Colway W.D. (Eds.), High-Speed Countercurrent Chromatography, Wiley-Interscience, New York, 1996.

- [7] *Menet J.M., Thiebaut D.* (Eds.), *Countercurrent Chromatography*, (Chromatographic Science Series, vol. 82), Marcel Dekker, New York, Basel, 1999.
- [8] *Ito Y.* Origin and Evolution of the Coil Planet Centrifuge: A Personal Reflection of My 40 Years of CCC Research and Development. // *Separation & Purification Reviews*. 2005, 34, p. 131.
- [9] *Kostanyan A.E.* Modelling counter-current chromatography: a chemical engineering perspective. // *J. Chromatography A*. 2002, 973, p. 39.
- [10] *Artak E. Kostanyan* Controlled-cycle counter-current chromatography. // *J. Chromatography A*. 2008, 1211, p. 55.
- [11] *Kostanyan A.E., Voshkin A.A.* Analysis of new CCC operating modes // *J. Chromatogr. A*. 2007, 1151 (1-2), p. 126.
- [12] *Костанян А.Е., Вошкин А.А.* Пульсационно-циклическая жидкость – жидкостная хроматография. // *Хим. технол.*, 2008, т.9, №11, с. 594.
- [13] *Костанян А.Е.* Анализ циклической колоночной хроматографии. // *Теор. основы хим. технол.* 2008, т.42, №5, с. 1.
- [14] *Костанян А.Е., Вошкин А.А.* Способ экстракционно-хроматографического разделения смеси компонентов. / Патент RU 2 342 971, 2009, Бюл. № 1.
- [15] *Костанян А.Е., Вошкин А.А., Пятовский П.А.* Способ хроматографического разделения смеси компонентов. / Патент RU 2 342 970, 2009, Бюл. № 1.
- [16] *Костанян А.Е.* Способ экстракционного разделения смеси компонентов. / Патент RU 2 304 453. 2007. Бюл. №23.
- [17] *Craig L.C.* Identification of Small Amounts of Organic Compounds by Distribution Studies. Application to Atabrine // *J. Biol. Chem.*, 1943, 150, p. 33.
- [18] *Craig L.C.* Identification of Small Amounts of Organic Compounds by Distribution Studies. II. Separation By Counter-current Distribution. // *J. Biol. Chem.*, 1944, 155, p. 519.