

**1. MODELOWANIE I SYMULACJA PRACY PREPARATYWNEJ KOLUMNY
CHROMATOGRAFICZNEJ I KOLUMNY ADSORPCYJNEJ
PROGRAMEM *Kolumna Chromatograficzna***

opracował: Krzysztof Kaczmarek

I. WPROWADZENIE

Najprostszym modelem umożliwiającym analizę pracy preparatywnej kolumny chromatograficznej jest model Równowagowo – Dyspersyjny (RD) [1,2]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon_t}{\varepsilon_t} \cdot \frac{\partial q_i}{\partial t} + w \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} = D_a \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (1)$$

gdzie:

C_i, q_i – stężenie składnika "i" w fazie ruchomej, mol/cm³ lub na powierzchni adsorbentu, mol/cm³, t – czas, s, w – prędkość liniowa = u/ε_t , cm/s, u – prędkość liczona na pusty przekrój kolumny, cm/s, x – odległość liczona od początku kolumny, cm, D_a – efektywny współczynnik dyspersji, cm²/s, ε_t – porowatość całkowita.

Model RD jest rozwiązywany z użyciem następujących warunków początkowych i brzegowych:

- w chwili początkowej, dla $t=0$ i $0 < x < L$ stężenie substancji rozpuszczonej i adsorbentu w kolumnie jest równe zero, a faza stacjonarna jest w stanie równowagi z fazą ruchomą:

$$C_i(t = 0, x) = 0 \text{ oraz } q_i(t = 0, x) = 0 \quad (2)$$

- z kolei na wlocie i wylocie z kolumny (warunki brzegowe Danckwerts'a):

dla $t > 0$; $x=0$:

$$u \cdot [C_{0i}(t) - C_i(t, 0)] = -\varepsilon_t \cdot D_a \cdot \frac{\partial C_i(t, 0)}{\partial x}; \quad C_{0i}(t) = \begin{cases} C_{0i} & \text{dla } t \in [0, t_{inj}] \\ 0 & \text{dla } t > t_{inj} \end{cases} \quad (3)$$

dla $t > 0$; $x=L$:

$$\frac{\partial C_i(t, L)}{\partial x} = 0 \quad (4)$$

gdzie: t_{inj} – czas trwania impulsu (wprowadzania składnika do kolumny), min, L – długość kolumny, cm, C_{0i} – stężenie wlotowe i – tego składnika, g/cm³.

W zależności od czasu trwania impulsu t_{inj} , kolumna pracuje jako chromatograficzna albo adsorpcyjna.

Bilans masy (1) musi być uzupełniony odpowiednim modelem izoterm adsorpcji – w przypadku najbardziej ogólnym – modelem wieloskładnikowej izoterm konkurencyjnej:

$$q = f(C) \quad (5)$$

W ogólnym przypadku model (1) – (5) może być rozwiązany jedynie metodami numerycznymi. Najczęściej stosowanymi metodami numerycznymi są szybka, ale nie zawsze wystarczająco dokładna metoda różnic skończonych [3], znana pod nazwą metody Rouchona. Drugą metodą jest metoda kolokacji ortogonalnej na elementach skończonych (OCFE), uważana za jedną z najdokładniejszych ale znacząco wolniejsza od metody Rouchona [3]. Trzecia metoda – metoda Craiga jest szczególnie użyteczna przy rozwiązywaniu modeli z izotermami uwikłanymi [1,2].

Model (1) – (5) można rozwiązać programem Kolumna Chromatograficzna, w którym zaimplementowano wymienione wyżej metody numeryczne. Program wraz z opisem dostępny jest na stronie: <http://krzysztof kaczmarski.sd.prz.edu.pl/pl/67/art71.html>.

II. CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest ilustracja pracy preparatywnej kolumny chromatograficznej (adsorpcyjnej) w następujących przypadkach:

1. Chromatografia jednoskładnikowa:

- symulacje ilustrujące kształty pików chromatograficznych dla modeli izoterm idealnych (wyprowadzonych przy założeniu, że faza ciekła i faza stała są idealne), modeli uwzględniających heterogeniczność powierzchni adsorbentu, modeli uwzględniających oddziaływania boczne między zaadsorbowanymi molekułami;
- symulacje ilustrujące wpływ: prędkości przepływu eluentu, czasu wprowadzania surowca, stężenia analitu a także wartości współczynnika dyspersji na kształt pików chromatograficznych;

2. Chromatografia wieloskładnikowa:

- symulacje ilustrujące kształty pików formujące się w wyniku wzajemnej konkurencji o miejsca aktywne;
- chromatografia wykluczania (displacement chromatography);
- symulacje ilustrujące wpływ modyfikatora na czas retencji i kształty pików chromatograficznych,
- chromatografia izokratyczna a gradientowa – symulacje porównawcze.

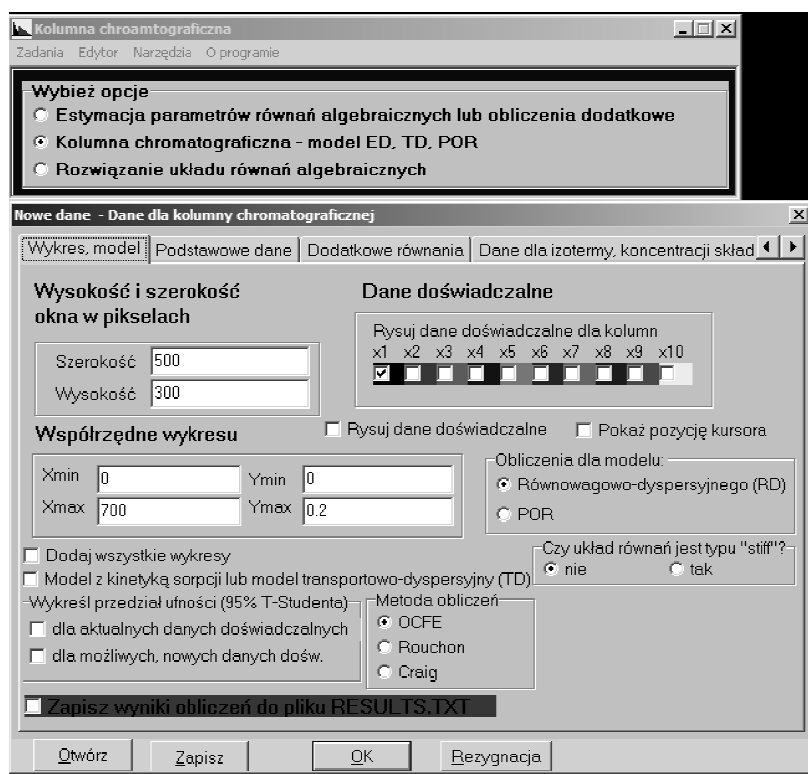
Do wykonania wyżej wymienionych symulacji należy wykorzystać program *Kolumna Chromatograficzna*. Modele izoterm będą podane przez prowadzącego.

III. PRZEBIEG ĆWICZENIA – OPRACOWANIE WYNIKÓW

Zgodnie ze wskazówkami prowadzącego i w oparciu o podany poniżej przykład wykonać symulację wyszczególnioną w punkcie drugim (Cel Ćwiczenia). W sprawozdaniu przedstawić i omówić uzyskane wyniki.

IV. SYMULACJA PRACY KOLUMNY CHROMATOGRAFICZNEJ – PRZYKŁAD WPROWADZANIA DANYCH

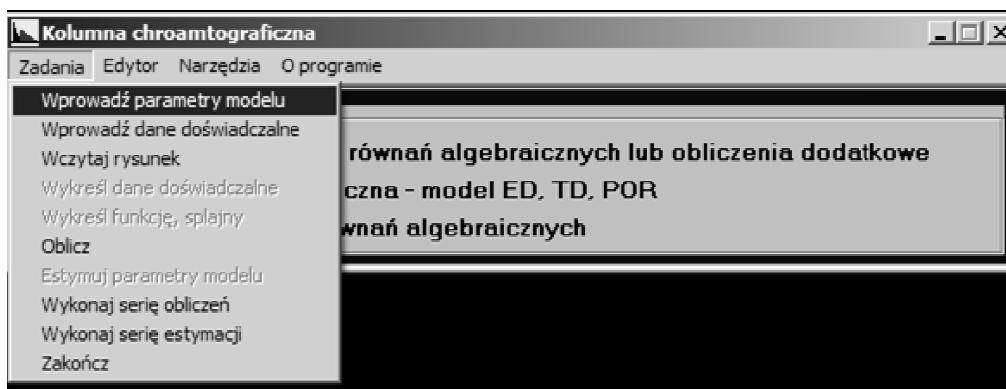
Aby rozwiązać model kolumny chromatograficznej, należy wybrać drugą opcję z głównego okna programu – patrz rys. 1.



Rys. 1. Główne okno programu *Kolumna Chromatograficzna.exe*

Po wybraniu opcji “Wprowadź parametry modelu” (patrz rys. 2.) pojawi się okno przedstawione na rys. 1.

W zależności od wyboru opcji metody obliczeń, model kolumny chromatograficznej rozwiązywany jest metodą OCFE, Rouchona lub Craiga. Na obliczenia algorytmem Rouchona lub Craiga nałożone są pewne ograniczenia omówione na końcu tego opisu.



Rys. 2. Okno wprowadzania danych w programie *Kolumna Chromatograficzna.exe*.

Szerokość i wysokość (patrz rys. 1) wskazują na liczbę pikseli w poziomie i pionie okna, w którym będzie rysowany wykres. X_{min} , X_{max} , Y_{min} , Y_{max} są współrzędnymi okna wykresu.

Opcja “Obliczenia dla modelu” (patrz rys. 1) daje możliwość wyboru rozwiązania modelu RD (równania 1 – 4).

Zaznaczenie opcji “Dodaj wszystkie wykresy” umożliwia wykreślenie sumy wszystkich obliczanych profili stężeńowych.

Opcja “Czy układ równań jest typu stiff?” w typowych przypadkach powinna być ustawiona na “nie”. Ustawienie tej opcji nie ma znaczenia dla metod Rouchona lub Craiga.

Gdy opcja “Zapisz wyniki obliczeń do pliku “Results.txt” jest aktywna to wyniki obliczeń są zapisane do tego pliku, w przeciwnym przypadku do pliku wskazanego przez użytkownika.

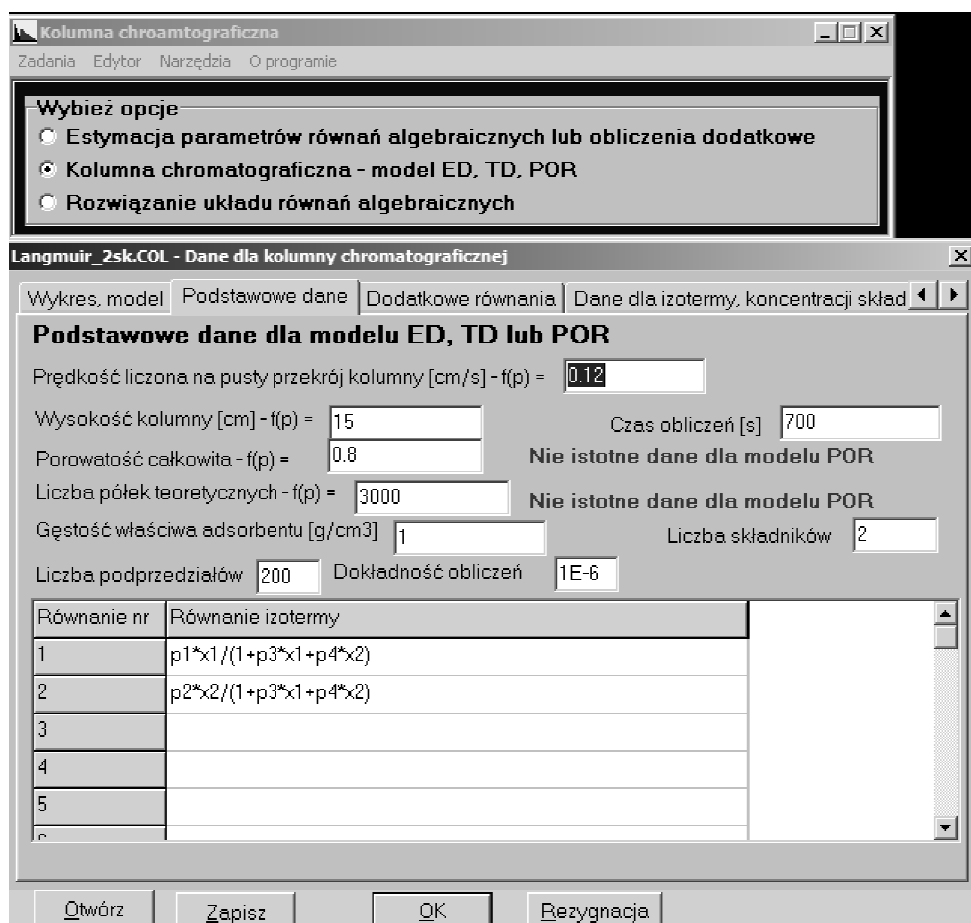
Po wybraniu zakładki “Podstawowe dane” – patrz rys 3 – można wprowadzić dane charakteryzujące warunki prowadzenia procesu. Podane na stronie wymiary należy traktować jako wielkości sugerowane. Użytkownik może stosować dowolny system jednostek. Symbol $f(p)$ oznacza, że dana wartość (np.: prędkość) może być funkcją dowolnego parametru ($p1, \dots, p100$) – patrz niżej.

Liczba podprzedziałów jest typowo równa (liczbie półek teoretycznych)/10. Liczba ta może być jednak większa gdy profile stężeń są bardzo ostre. W praktyce należy tak dobrać liczbę podprzedziałów aby na obliczonym profilu stężeń nie pojawiły się oscylacje.

Podana liczba podprzedziałów nie ma żadnego znaczenia dla metody Rouchona lub Craiga.

Izoterma adsorpcji wprowadzana jest do załączonej na stronie tabeli. W definicji równań izoterm parametry $x1, \dots, x10$ oznaczają koncentracje w fazie ruchomej, $p1, \dots, p100$ są parametrami izotermi. Każdy parametr może być estymowany.

W definicji równania izotermi można wprowadzić równania dodatkowe h_1, \dots, h_{100} – patrz zakładka "Dodatkowe równania".



Rys. 3. Okno wprowadzania danych dla modelu w programie *Kolumna Chromatograficzna.exe*.

Strona “Dane dla izotermi, koncentracji składników i parametrów modelu” umożliwia wprowadzenie stężenia początkowego i wlotowego oraz wartość parametrów modelu izotermi – patrz rys. 4.

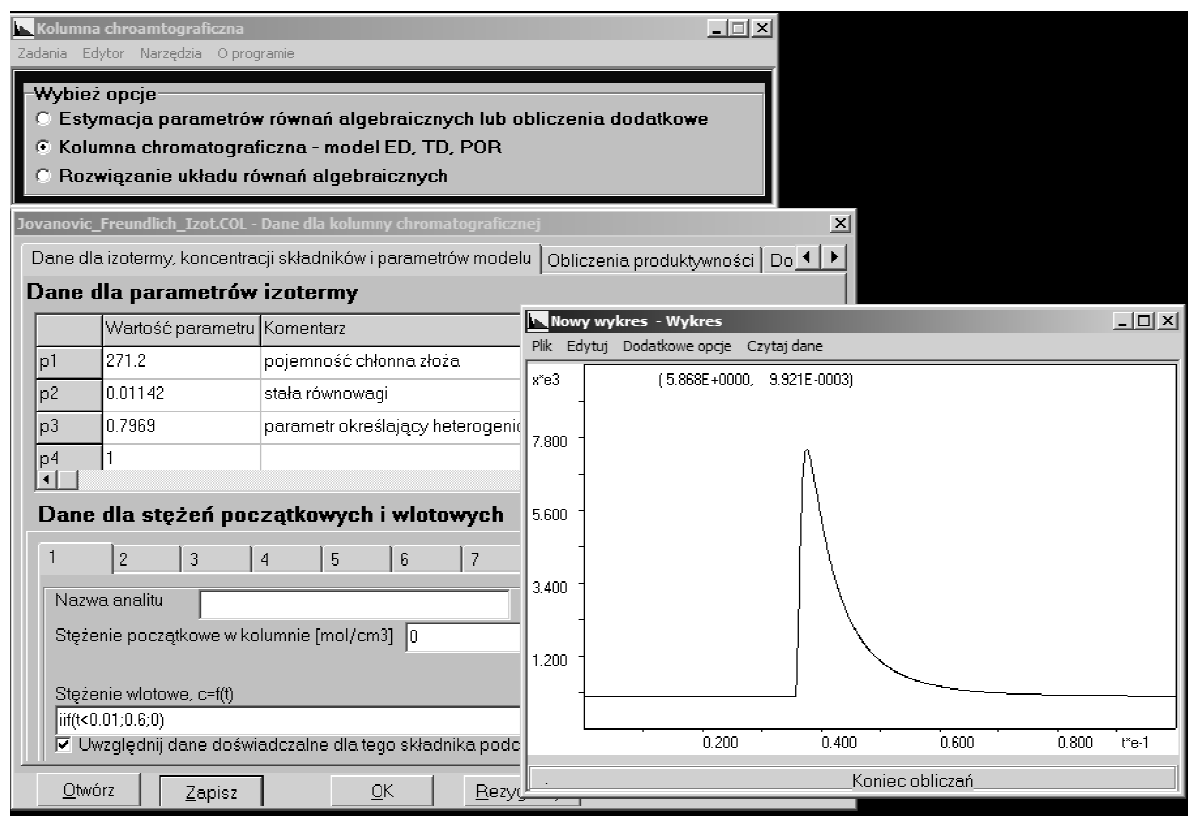
Parametry p_1, \dots, p_{100} mogą być wykorzystane w definicji modelu izotermi, określeniu prędkości przepływu, długości kolumny, porowatości całkowitej, oraz liczby półek teoretycznych. Każdy z parametrów może być estymowany.

Poniżej tabeli wprowadza się stężenia początkowe i wlotowe poszczególnych składników. Stężenie początkowe może być funkcją czasu “ t ”.

Instrukcja $iif(t < 10; 0.5; 0)$ oznacza, że w czasie stężenie na wlocie do kolumny równe jest 0,5. Dla czasu większego od 10, stężenie równa się 0. Instrukcje iif mogą być zagnieżdżane.

Jeżeli jakiś parametr ma być estymowany to należy wskazać, które dane doświadczalne (dane dla którego składnika) mają być uwzględniane podczas estymacji. Służy temu opcja „Uwzględnij dane doświadczalne dla tego składnika...”.

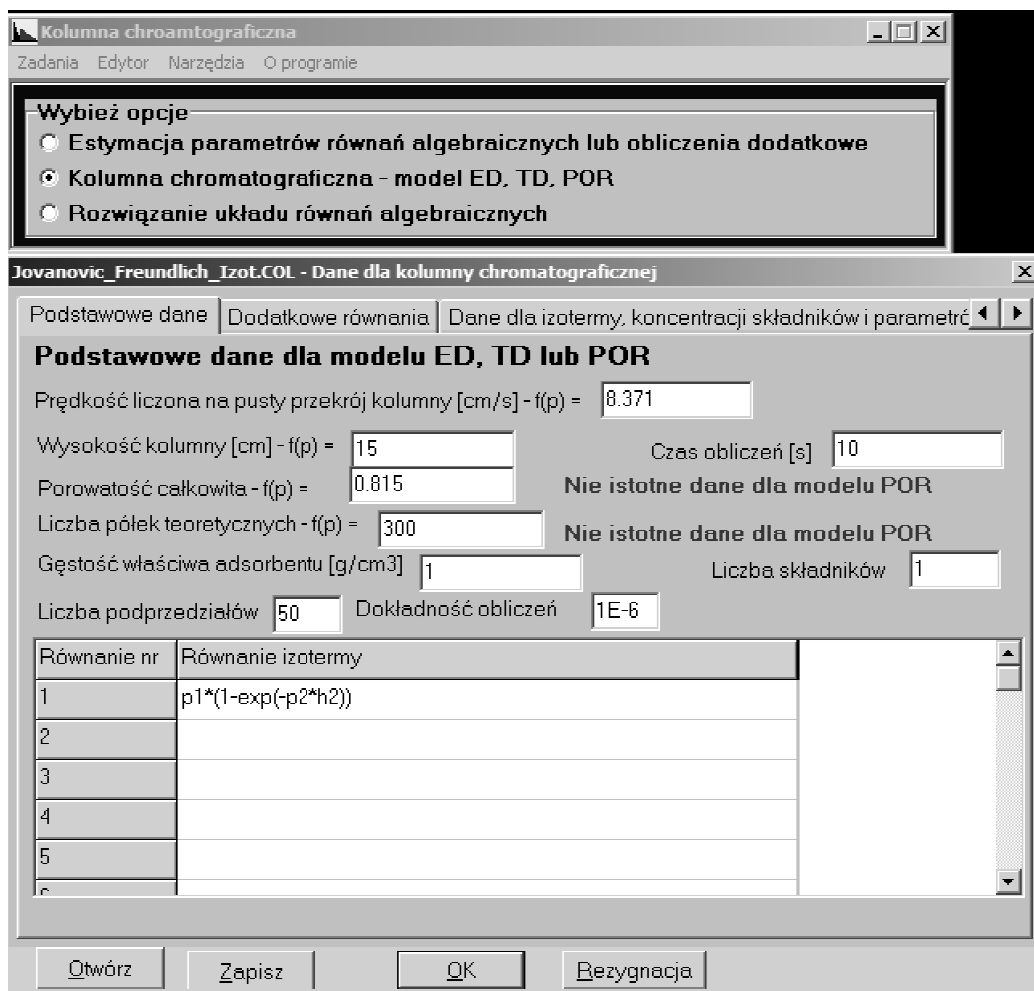
Po wprowadzeniu danych można uruchomić obliczenia. Podczas obliczeń rysowany jest rozkład stężeń na wylocie z kolumny – patrz rys. 4.



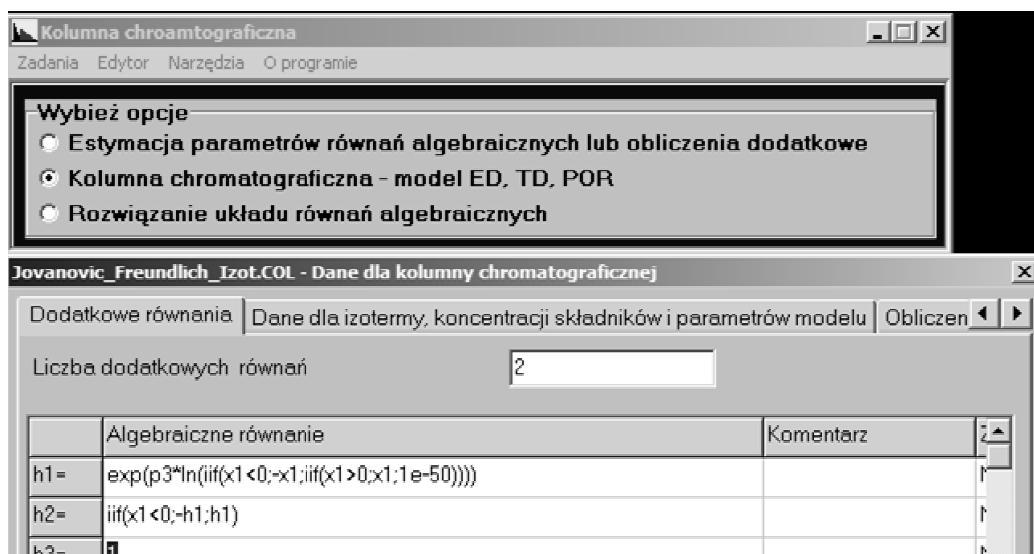
Rys. 4. Okno pracy programu (prowadzenia obliczeń).

Wyniki obliczeń pokazane na rys. 4 dotyczą izotermii Jovanovica–Freundlicha, zdefiniowanej następująco: $c = \frac{p_1}{1 + p_2 c^p}$. Jak wiadomo podnoszenie do potęgi rzeczywistej dowolnej liczby jest realizowane z użyciem funkcji EXP oraz LN i jest możliwe tylko gdy $x1$ jest większe od zera. Jednak, w przypadku zastosowania metody OCFE mogą pojawić się małe oscylacje obliczanego stężenia, prowadzące do pojawienia się ujemnych jego wartości. Aby uniknąć problemów obliczeniowych, należy model izotermii zdefiniować tak jak na rys. 5a i 5b.

a)



b)



Rys. 5. Sposób definiowania modelu izotermy Jovanovica–Freundlicha w programie *Kolumna Chromatograficzna.exe*

Ograniczenia metod Rouchona lub Craiga

- Stężenie na wlocie do kolumny musi mieć stałą wartość;
- Instrukcja *iif* nie może być zagnieżdżana w równaniu określającym stężenie na wlocie do kolumny;
- Model Craiga wymaga wprowadzenia porowatości złoża. Wartość tę wprowadza się na zakładce Dane dodatkowe dla modelu POR. Praktycznie bez straty dokładności obliczeń można wstawić typową wartość porowatości złoża, równą 0,37.

V. LITERATURA

- [1] D. Antos, K. Kaczmarek, W. Piątkowski, „Chromatografia preparatywna jako proces rozdzielania mieszanin”, WNT, Warszawa 2011
- [2] G. Guiochon, A. Felinger, A.M. Katti, D. Shirazi, Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography, Second ed., Elsevier, Amsterdam, 2006
- [3] K. Kaczmarek, Journal of Chromatography A, 1176 (2007), 57