

В. С. ВАСИЛЬЕВА, В. Я. ДАВЫДОВ, А. В. КИСЕЛЕВ

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ ИЗ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 22 XII 1969)

В процессах адсорбционного разделения и очистки жидких смесей чаще всего адсорбция происходит не из бинарных, а из многокомпонентных растворов. Адсорбция на поверхности пигмента в лакокрасочных системах происходит также из многокомпонентного раствора веществ как с малым, так и с большим молекулярным весом. В жидкостной хроматографии даже при хорошем разделении компонентов при применении смешанного растворителя в колонке происходит адсорбция из трехкомпонентного раствора. Накопление экспериментальных данных по адсорбции из многокомпонентных растворов важно и для развития теории адсорбции из растворов, так как при этом можно наблюдать одновременно адсорбцию из раствора молекул разных размеров с разными функциональными группами.

Данных по адсорбции из многокомпонентных растворов очень мало (^{1, 2}). Это в значительной степени связано с тем, что применявшиеся для этой цели методы не позволяли определить одновременно концентрации нескольких компонентов раствора. Однако газовая и жидкостная хроматографии позволяют анализировать многокомпонентные смеси и определить концентрации веществ как с малыми, так и с большими молекулярными весами. В настоящей работе использован метод газовой хроматографии для анализа равновесных с адсорбентом двух- и трехкомпонентных растворов.

Для случая адсорбции из трехкомпонентных растворов были выбраны *n*-гексан, бензол и диоксан, а в качестве адсорбента — силикагель с гидроксильной поверхностью. Используя, кроме того, данные по адсорбции из бинарных растворов бензол — *n*-гексан на таком же силикагеле (³), а также данные по изотермам и дифференциальным теплотам адсорбции чистых паров всех этих веществ на силикагеле (⁴), можно сопоставить величины адсорбции, определенные при помощи хроматографического анализа равновесного раствора, с величинами, полученными другими методами.

Силикагель КСК-2 отмывался от ионов железа многократным кипячением в соляной кислоте и промывался дистиллированной водой до удаления ионов хлора. Его удельная поверхность *s*, определенная по адсорбции азота, составляла 365 м²/г. *n*-Гексан, бензол, диоксан очищали и сушили, как описано в (⁵). В ампулы, содержащие 2,97 г адсорбента, предварительно от-

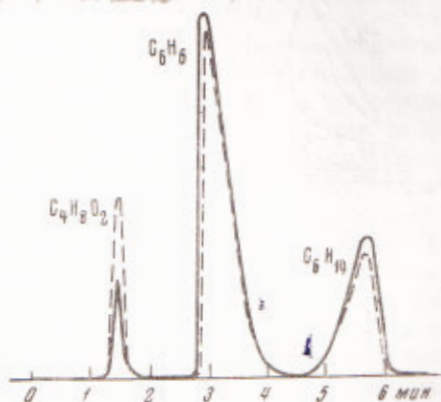
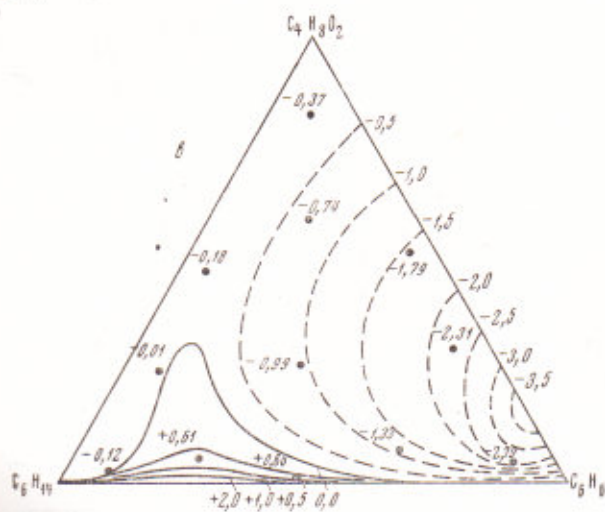
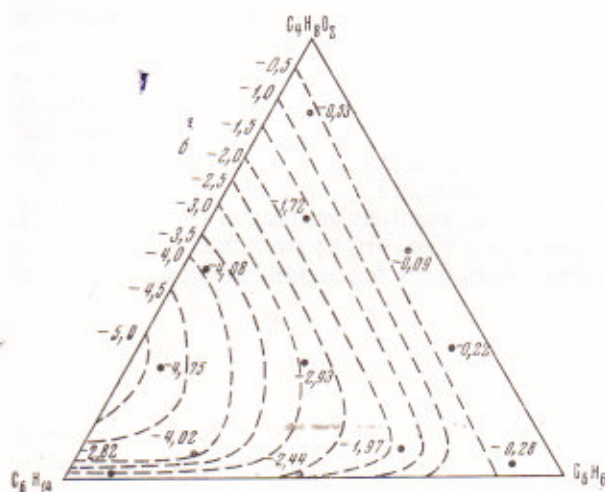
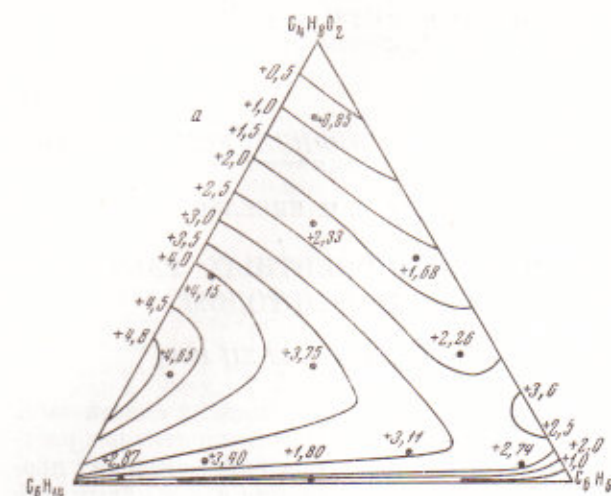


Рис. 1. Хроматограмма разделения исходной (пунктирные линии) и равновесной (сплошные линии) смесей диоксана, бензола и *n*-гексана на графитированной саже при 112° С



качанного при 175° до 10^{-5} мм рт. ст., приливали трехкомпонентные растворы известного состава, ампулы взвешивали, запаивали и встряхивали в воздушном термостате при 20° . Так как для хроматографического анализа требовалось очень мало жидкости, то для увеличения адсорбции в ампулу вводили минимальный объем раствора, необходимый для покрытия всего адсорбента (около 7 мл). Через 10 дней ампулы вскрывали и отбирали пробы для анализа. Анализ проводили при 112° на хроматографе Хром-3 с катарометром. Стеклянная двухметровая колонка была заполнена графитированной термической сажей Sterling MT-3100 ($^{\circ}$). Скорость потока газа-носителя гелия 57 мл/мин.

Для оценки точности измерений адсорбции с использованием газохроматографического метода определения концентрации равновесных растворов были получены изотермы адсорбции диоксана из бинарных растворов в *n*-гексане и в бензоле на том же силикагеле разными ме-

Рис. 2. Проекция линий одинаковой адсорбции на концентрационный треугольник Гиббса: а — диоксана, б — *n*-гексана, в — бензола из их смеси на гидроксиллированном силикагеле. Цифры над точками — величины гиббсовской адсорбции, полученные хроматографическим методом ($\mu\text{мол}/\text{м}^2$)

тодами. Для анализа раствора диоксан — *n*-гексан использовали интерферометр ИТР-2, а для анализа раствора диоксан — бензол — рефрактометр ИРФ-22. Для исследования адсорбции из двухкомпонентных растворов в

ампулы, содержащие 1,485 г откачанного силикагеля, приливали около 3 мл растворов известного состава. Ампулы взвешивали, запаивали и встряхивали при 20° в течение 3 суток, после чего ампулы вскрывали и определяли концентрации растворов. На основе хроматограмм исходных растворов с известным составом были построены калибровочные прямые, выражающие зависимость площади пика каждого компонента от его веса во введенной пробе. Весовой состав равновесного раствора над адсорбентом находили из хроматограмм по этим калибровочным прямым. Относительные средние квадратичные отклонения от величины введенной пробы составляли около 3%. Расчет величины гиббсовской адсорбции $\Gamma_i^{(g)}$ компонента i проводили по формуле

$$\Gamma_i^{(g)} = m (g_i^0 - g_i) / m_0 M_i s \text{ (}\mu \text{ мол/м}^2\text{)},$$

где m_0 — масса адсорбента, m — масса раствора в ампуле, g_i^0 и g_i — весовые доли компонента в исходном и равновесном растворе соответственно, а s — удельная поверхность силикагеля.

На рис. 1 показан пример хроматограмм исходного и равновесного растворов. В исходной смеси было 0,2557, 0,6235 и 0,1207 весовых долей C_6H_{14} , C_6H_6 и $C_4H_8O_2$. В равновесной смеси соответственно 0,2911, 0,6452 и 0,0637 весовых долей этих компонентов. Из хроматограмм виден характер адсорбции этих веществ на гидроксильной поверхности кремнезема. При данной равновесной концентрации гиббсовская адсорбция диоксана положительна, а n -гексана и бензола отрицательна. Такие качественные исследования равновесных растворов разного состава помогают определить область концентраций, где тот или иной компонент раствора адсорбируется положительно или отрицательно.

Изотерма гиббсовской адсорбции компонента i из трехкомпонентного раствора представляет собой поверхность ⁽²⁾ в координатах: величина адсорбции Γ_i — состав равновесного раствора. Эту поверхность можно изобразить в виде проекции линий одинаковой гиббсовской адсорбции на концентрационный треугольник Гиббса. На рис. 2а показана проекция поверхности, выражающей изотерму адсорбции диоксана на гидроксильном кремнеземе из раствора, содержащего n -гексан, бензол и диоксан. На рис. 2б дана соответствующая проекция изотермы адсорбции n -гексана и на рис. 2в — проекция изотермы адсорбции бензола. Сплошные линии выражают одинаковые значения величин положительной гиббсовской адсорбции $\Gamma^{(g)}$, а пунктирные — отрицательной. Во всей области равновесных концентраций адсорбция диоксана положительна, а n -гексана — отрицательна. Адсорбция же бензола меняется от положительной к отрицательной в зависимости от состава равновесного раствора. При малых концентрациях диоксана адсорбция бензола положительна, а при больших — отрицательна. Такой вид изотермы гиббсовской адсорбции качественно соответствует последовательности теплот адсорбции чистых паров этих веществ (диоксан $>$ бензол $>$ n -гексан ⁽⁴⁾), хотя для количественной оценки величин адсорбции из растворов необходимо учесть энергии взаимодействия компонентов как с адсорбентом, так и друг с другом в объемном и поверхностном растворах ⁽⁷⁾. Теплота адсорбции диоксана на гидроксильном кремнеземе при заполнении поверхности приблизительно на половину составляет 16, бензола 10,2 и n -гексана 8,8 ккал/моль. Поэтому адсорбция диоксана, образующего с гидроксильными группами поверхности сильную водородную связь ⁽⁴⁾, положительна при любых его концентрациях в растворе. Адсорбция же n -гексана повсюду отрицательна, так как n -гексан адсорбируется только неспецифически ^(6, 8). Энергия адсорбции бензола больше, чем гексана, но меньше, чем диоксана. Поэтому при малых концентрациях даже очень сильно адсорбирующегося диоксана адсорбция бен-

зола, проявляющего слабое специфическое взаимодействие с гидроксильными группами поверхности силикагеля, положительна. Но по мере увеличения концентрации диоксана адсорбция бензола резко уменьшается. Интересно отметить, что при малых и больших концентрациях бензола в растворе гиббсовская адсорбция бензола становится отрицательной уже при концентрации диоксана 2%.

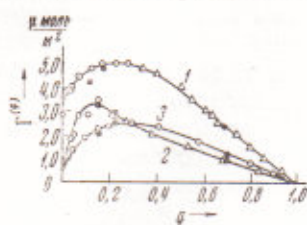


Рис. 3. Изотермы гиббсовской адсорбции диоксана из *n*-гексана (1), диоксана из бензола (2) и бензола из *n*-гексана (3) на гидроксилорированном силикагеле. Черные точки получены газометрическим методом, светлые точки — измерением при помощи интерферометра (кривая 1), рефрактометра (кривая 2) и при помощи интерферометра (кривая 3, взятая из работы (3))

Поверхности изотерм адсорбции, пересекаясь с гранями призмы, имеющей основанием треугольник Гиббса, дают изотермы адсорбции из соответствующих двухкомпонентных растворов. На рис. 3 приведены изотермы адсорбции из бинарных растворов, полученные разными методами. Треугольниками на рис. 3 представлены величины адсорбции, полученные из линий пересечения поверхности адсорбции с гранями призмы. Все эти способы измерения адсорбции удовлетворительно согласуются. Таким образом, используя хроматографический метод анализа растворов, можно изучать адсорбцию из многокомпонентных растворов с точностью, во всяком случае, не меньшей, чем другими методами.

Подобные экспериментально несложные исследования адсорбции на адсорбентах разной природы и структуры помогут создать необходимую основу для развития теории адсорбции и прямой жидкостной хроматографии многокомпонентных растворов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ I. I. Kipling, *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*, London — N. Y., 1965. ² Н. Н. Грязев, А. В. Киселев, *ЖФХ*, **33**, 1581 (1959). ³ А. В. Киселев, Л. Ф. Павлова, *Нефтехимия*, **2**, 862 (1962). ⁴ В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, Б. В. Кузнецов, *ЖФХ*, **44**, 1 (1970). ⁵ А. Вайсбергер, Э. Проскауэр и др., *Органические растворители*, ИЛ, 1958. ⁶ А. В. Киселев, Я. И. Яшин, *Газо-адсорбционная хроматография*, «Наука», 1967. ⁷ A. V. Kiselev, V. V. Khorina, *Trans. Farad. Soc.*, **65**, 1936 (1969). ⁸ А. В. Киселев, *ЖФХ*, **38**, 2753 (1964); **41**, 2470 (1967).