

Piotr M. SŁOMKIEWICZ

Zakład Fizyki Chemicznej, Instytut Chemii,
Uniwersytet Jana Kochanowskiego,
ul. Świętokrzyska 15 G, 25-406 Kielce
e-mail: piotr.slomkiewicz@ujk.edu.pl

**Zastosowanie inwersyjnej chromatografii gazowej
w badaniach koadsorpcji – adsorpcja metanolu
na Amberlyście 15**

The application inverse gas chromatography in coadsorption investigations – the adsorption of methanol on Amberlyst 15

Streszczenie: Opisano aparaturę do dozowania różnej wielkości próbki dwóch adsorbatów do pomiarów koadsorpcji. Pomiarów koadsorpcji wykonano dla metanolu na powierzchni sulfonowanego kopolimeru styrenowo-divinylobenzenowego Amberlyst 15 pokrytej zaadsorbowaną wodą. Wyznaczono stałe równowagi i entalpie adsorpcji.

Słowa kluczowe: aparatura pomiarowa, koadsorpcja, metanol, Amberlyst 15

Abstract: The apparatus for dosage different size of sample of two adsorbates for coadsorption measurements was described. The measurements were executed for methanol coadsorption on the surface of sulfonated styrene-divinylobenzenecopolymer Amberlyst 15 covered with adsorbed water. The equilibrium constants and enthalpies of adsorption were determined.

Key words: measurement apparatus, coadsorption, methanol, Amberlyst 15

**1. Wstęp
(Introduction)**

W artykule [1] opisano dozownik chromatograficzny z dwiema komorami dozometrycznymi do pomiarów koadsorpcji metodą inwersyjnej chromatografii gazowej. Zastosowane rozwiązanie konstrukcyjne dozownika polegało na zmianie długości przewodu gazowego łączącego dwie komory dozometryczne, co umożliwiało wykonanie pomiaru w taki sposób, że pierwszy adsorbat był adsorbowany na adsorbencie w kolumnie chromatograficznej, a następnie na powierzchni adsorbentu pokrytą pierwszym adsorbentem wprowadzano drugi adsorbat w możliwym do wyznaczenia czasie dozowania.

W przypadku silnej adsorpcji jednego z adsorbatów metoda takiego pomiaru może sprawiać trudności z określeniem stopnia pokrycia po-

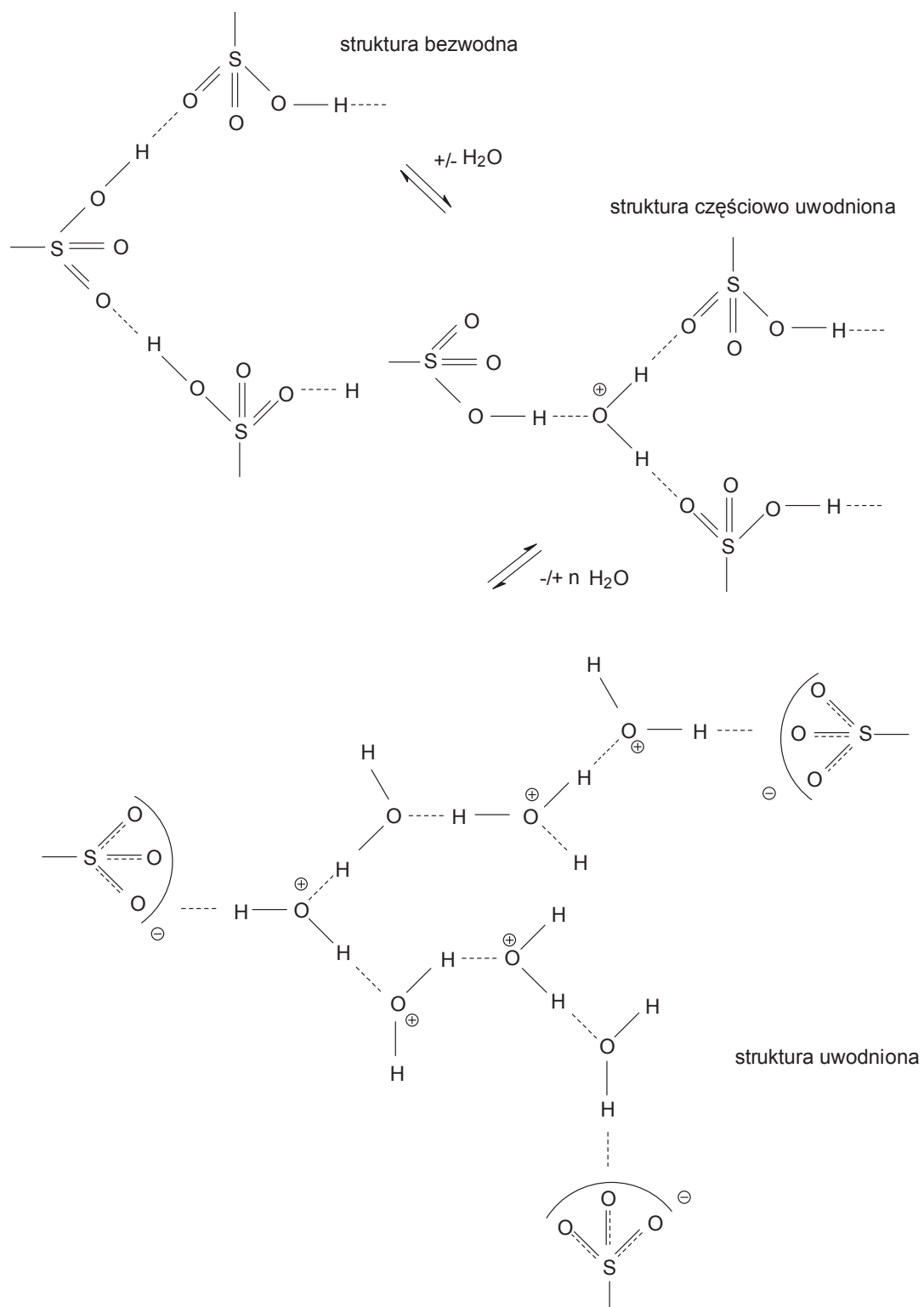
wierzchni adsorbentu zaadsorbowanym związkiem chemicznym. Taki przypadek może zachodzić w trakcie badania adsorpcji silnie polarnych związków chemicznych przez sulfonowane kopolimery styrenowo-diwinyllobenzenowe.

Do grup sulfonowych w kopolimerze mogą się przyłączać różne ilości cząsteczek wody (rys. 1) [2, 3]. W skrajnym przypadku grupy sulfonowe mogą być rozdzielone przez wiele cząsteczek wody, a przy znacznym nadmiarze, woda może wypełniać pory kopolimeru. Woda kondensująca w kapilarach, bezpośrednio nie jest związana z poszczególnymi grupami sulfonowymi. Podobnie może się zachowywać cząsteczka alkoholu. Powstają, bowiem wiązania pomiędzy grupą hydroksylową alkoholu i grupą sulfonową kopolimeru (struktura I, rys. 2), która jest podobna do struktury częściowo uwodnionych grup sulfonowych (rys. 1). Cząsteczka alkoholu może tworzyć poprzez grupę hydroksylową dwa wiązania wodorowe z grupami sulfonowymi natomiast cząsteczka wody może tworzyć trzy takie wiązania [4, 5].

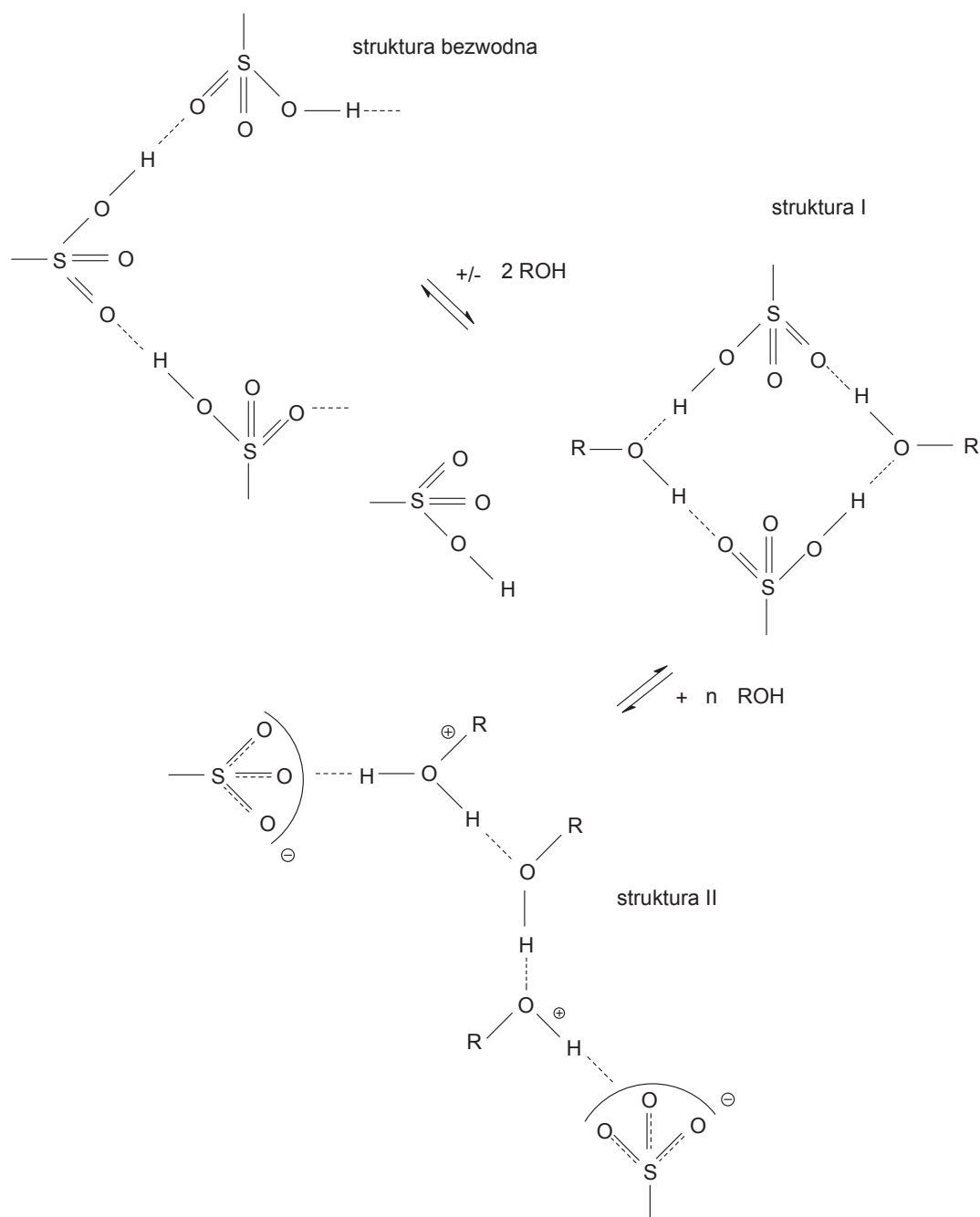
W niniejszym artykule opisano metodę dozowania różnej wielkości próbki dwóch adsorbatów. Jeden z nich jest dozowany metodą przepływową i jest adsorbowany na sorbencie, natomiast drugi wprowadzony w formie impulsu oddziałuje z grupami aktywnymi sorbentu i zaadsorbowanym przez nie pierwszym adsorbatem. Pomiar adsorpcji może być wykonywany na czystej powierzchni adsorbentu jak i na powierzchni adsorbentu pokrytej adsorbentem. Zastosowane rozwiązanie konstrukcyjne wymagające użycia dwóch niezależnie pracujących detektorów, jednego w celu określenia stężenia zaadsorbowanego adsorbentu na powierzchni adsorbentu i drugiego do określenia powierzchni piku chromatograficznego.

Zastosowano metodę obliczania wielkości adsorpcji i ciśnienia parcjnego adsorbatów zmodyfikowaną w pracy [6], tak, aby wzory stosowane do tych obliczeń uwzględniły komputerową metodę określania powierzchni piku chromatograficznego [7].

Pomiary koadsorpcji wykonano dla metanolu na powierzchni adsorbentu pokrytej zaadsorbowaną wodą. Jako adsorbentu użyto sulfonowanego kopolimeru styrenowo-diwinyllobenzenowego o symbolu Amberlyst 15.



Rys. 1. Schemat hydratacji grup sulfonowych kopolimeru
Fig.1. Scheme hydration of sulfonic groups of copolymer



Rys. 2. Schemat wiązania cząsteczek alkoholu przez grupy sulfonowe kopolimeru
 Fig. 2. Scheme of bonding the alcohols molecules by sulfonic groups of copolymer

2. Część eksperymentalna (Experimental)

Opis aparatury (Apparatus)

Na rysunkach 3-5 przedstawiono wybrane elementy aparatury badawczej. Schemat instalacji gazowej i elektrycznej odparownika przedsta-

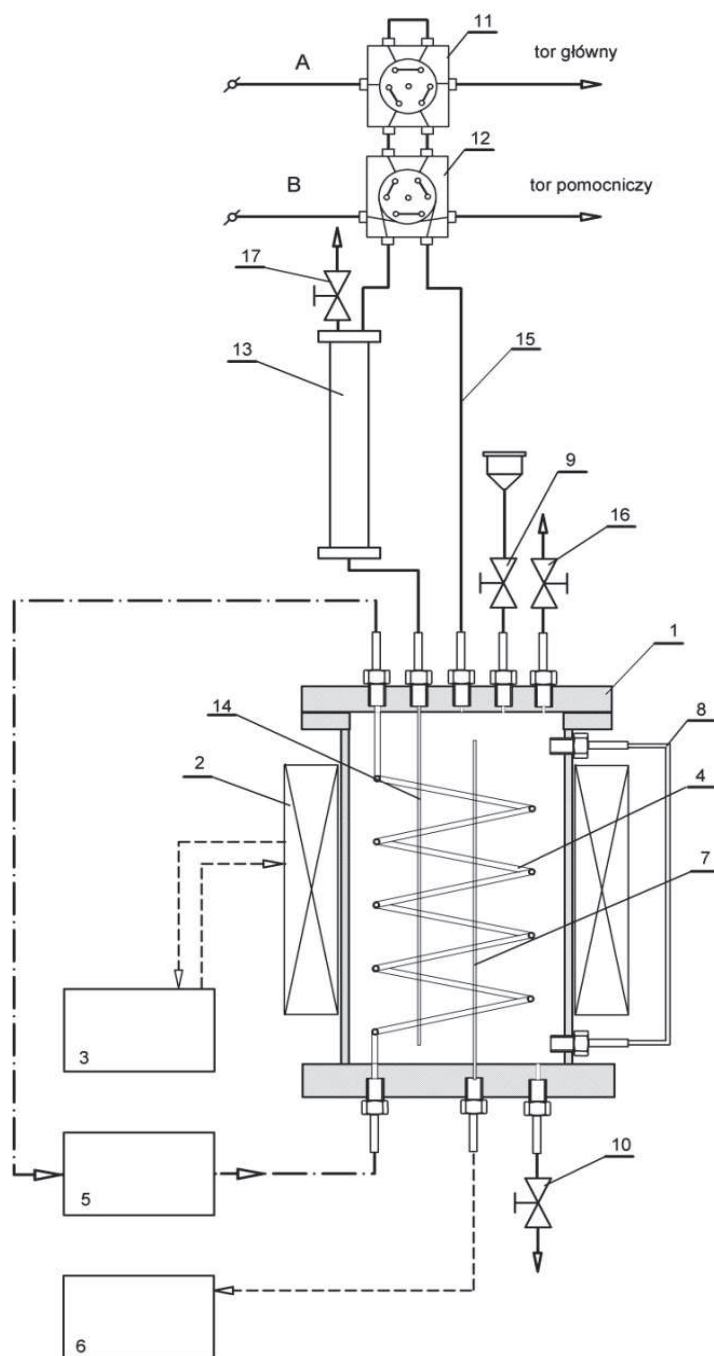
wiono na rysunku 3. Odparowalnik 1 ogrzewa grzałka elektryczna 2, która znajduje się na jego bocznej płaszczyźnie. Grzałka jest zasilana z regulatora temperatury 3. Wewnątrz odparowalnika znajduje się węzownica 4, którą przepływa ciecz ogrzewana i termostatowana przez ultratermostat 5. Taki sposób ogrzewania i termostatowania odparowalnika oraz znajdującego się w nim ciekłego substratu pozwala osiągnąć znaczną stabilność temperaturową układu. Miernik temperatury 6 i termopara 7 służą do pomiaru temperatury cieczy we wnętrzu odparowalnika. Na płaszczyźnie bocznej odparowalnika zamontowano wskaźnik poziomu cieczy 8. Zawór 9 służy do napełniania odparowalnika cieczą, a do jego opróżniania służy zawór 10. Odparowalnik poprzez system dwóch zaworów sześcioprogowych 11 i 12 jest połączony z gazowym torem głównym i gazowym torem pomocniczym. Zastosowane zawory sześcioprogowe mają zmodyfikowaną konstrukcję, której istotą polega na wykonaniu korpusu zaworu sześcioprogowego w postaci prostopadłościanu o kwadratowej podstawie i umieszczeniu gniazd przyłączy gazowych na wszystkich czterech płaszczyznach bocznych. Ułatwia to łączenie zaworów sześcioprogowych w zespoły. Dwa połączone ze sobą zawory sześcioprogowe, umożliwiają wykonywanie następujących czynności:

1. odłączenie odparowalnika od obu torów gazowych,
2. przyłączenie odparowalnika do toru gazu pomocniczego,
3. przyłączenie odparowalnika do głównego toru gazowego.

Zastosowanie toru gazu pomocniczego, z takim samym gazem nośnym jak w torze głównym, pozwala na wykonywanie operacji dodatkowych, na przykład przepłukiwanie odparowalnika czystym gazem nośnym w celu usunięcia powietrza z jego wnętrza, które zwykle dostaje się do niego w trakcie napełniania. Unika się w ten sposób zanieczyszczania toru głównego, który jest bezpośrednio połączony z układem pomiarowym. Gaz nośny (rys. 3) z zaworów sześcioprogowych 11 i 12, przez zbiornik bezpieczeństwa, jest skierowany do wlotu 14 odparowalnika 1 i wraz z parami substratu przez wylot 15 może być skierowany przez zawory 11 i 12 do toru głównego. Wszystkie elementy instalacji gazowej, przez które przepływa gaz nośny z parami adsorbentu, są ogrzewane i termostatowane w celu uniknięcia kondensacji par na ich ściankach wewnętrznych.

Na rys. 4 przedstawiono schemat instalacji do badania koadsorpcji metodą inwersyjnej chromatografii gazowej. W jej skład wchodzi sześć torów gazowych A, B, C, D i E. W każdym z nich, przepływ gazu jest włączany elektrozaworem 1, a jego przepływ reguluje się za pomocą stabilizatora przepływu 2 i zaworu iglicowego 3. Tor gazu A służy do dozowania par ciekłego adsorbentu podłączonej przez zespół trzech zaworów sześcioprogowych 5, 6, 7 i rurki sorpcyjnej 8. Tor gazu B jest torem gazowym pomocniczym, a jego zastosowanie opisano powyżej. Rurka sorpcyjna 8 poprzez zawór sześcioprogowy 8 jest zasilana z toru gazowego C lub z toru gazowego E z komorą dozymetryczną 9. Tory gazowe C i E zasilają dwa detektory cieploprzewodnościowe 10 i 11. Komory porównawcze detektorów 10 i 11 są zasilane gazem z toru D i F. Sygnały elektryczne z detektorów 10 i 11 wzmacniane w zasilaczach detektory cieploprzewodnościowe 12 i 13 są

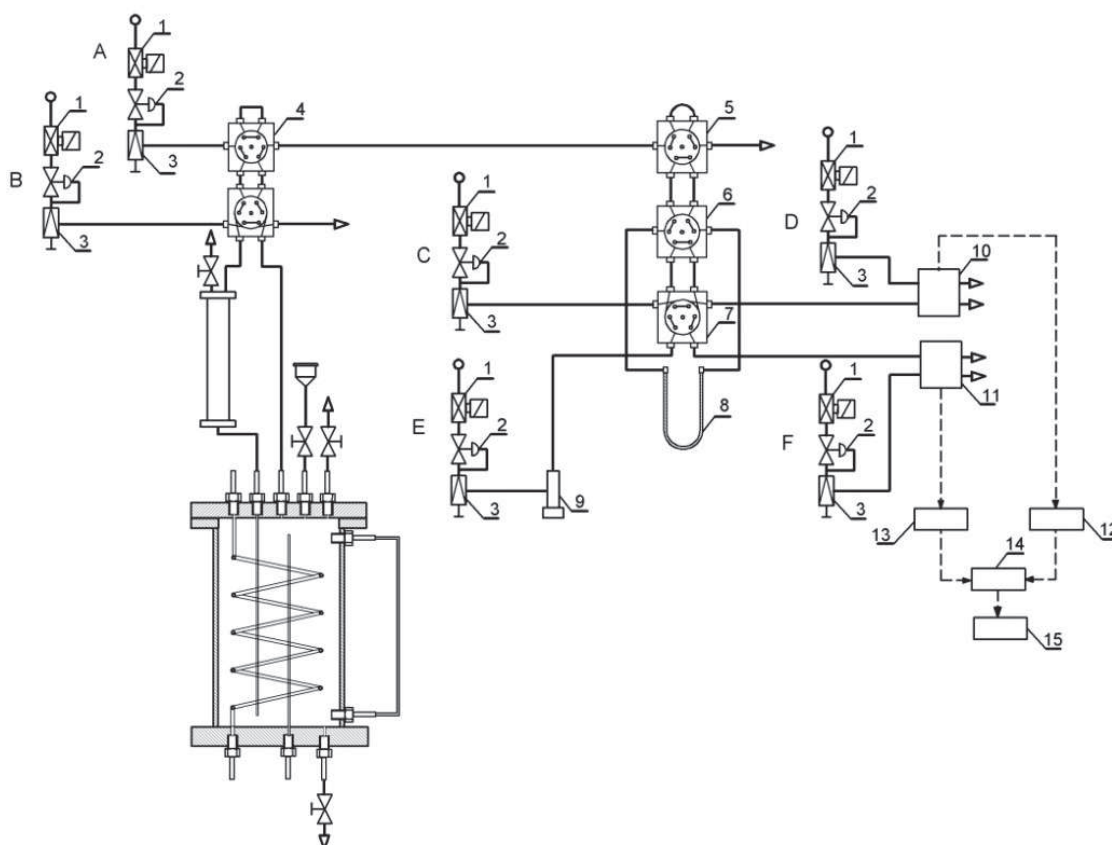
przekształcane w postać cyfrową w przetworniku analogowo-cyfrowym 14 i zapisywane w komputerze 15.



Rys. 3. Schemat połączeń gazowych i elektrycznych odparownika

Fig. 3. Scheme of gaseous and electric connections of evaporator

1 – odparownik, 2 – grzejnik elektryczny, 3 – regulator temperatury, 4 – wężywnica, 5 – ultratermostat, 6 – miernik temperatury, 7 – termopara, 8 – wskaźnik poziomu cieczy, 9 – zawór do napełniania, 10 – zawór spustowy, 11, 12, – zawór sześciodrożny, 13 – zbiornik bezpieczeństwa, 14 – wlot gazu nośnego, 15 – wylot gazu nośnego z parami ciekłego substratu, 16, 17 – zawór odpowietrzający



Rys. 4. Schemat aparatury do pomiarów koadsorpcji metodą inwersyjnej chromatografii gazowej

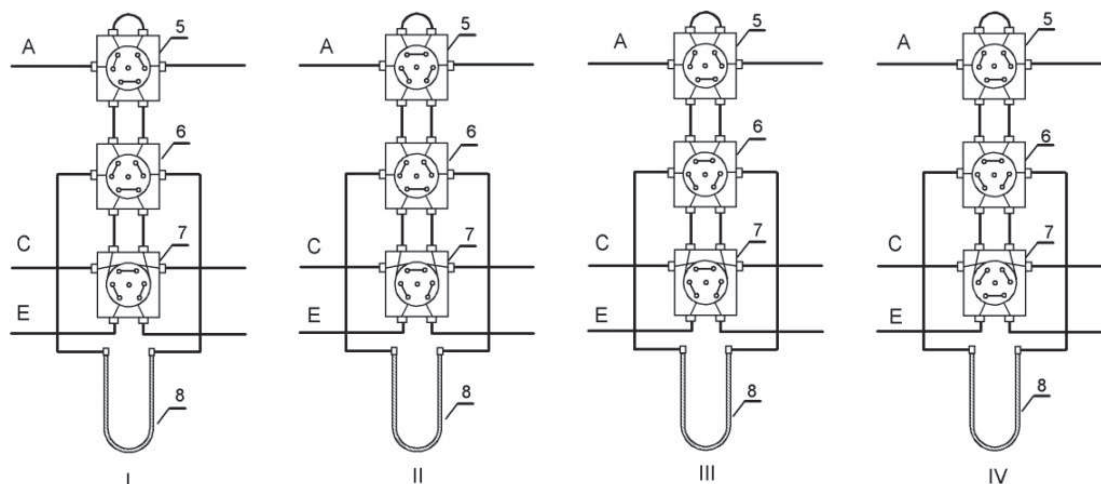
Fig. 4. Scheme of apparatus for coadsorption measurement by inverse gas chromatography method

1 – zawór elektromagnetyczny 2 – stabilizator przepływu, 3 – zawór iglicowy, 4, 5, 6, 7 – zawór sześciopiętrowy, 8 – rurka sorpcyjna, 9 – komora dozownicza, 10, 11 – detektor cieploprzewodnościowy, 12, 13 – wzmacniacz, 14 – przetwornik analogowo-cyfrowy, 15 – komputer

A, B, C, D, E, F – tor gazowy

Zespół zaworów sześciopiętrowych 5, 6, 7 z rurką sorpcyjną 8 ma cztery położenia robocze. W pierwszym (rys. 5 I) tor gazu A doprowadzający pary ciekłego adsorbentu jest odłączony od rurki sorpcyjnej i gazy z toru C i E zasilają detektory cieploprzewodnościowe 10 i 11. W pozycji II przez rurkę sorpcyjną 9 z gazem nośnym przepływają pary adsorbentu. W pozycji III tor gazu E jest połączony z komorą dozymetryczną i rurką sorpcyjną oraz detektorem cieploprzewodnościowym 11. Próbką drugiego adsorbentu wprowadzona do komory dozymetrycznej przepływa przez rurkę sorpcyjną zawierającą czysty adsorbent lub adsorbent z zaadsorbowanym pierwszym adsorbentem. Jest możliwe wykonywanie pomiarów adsorpcyjnych na czystym adsorbencie lub pomiarów koadsorpcji drugiego adsorbentu na adsorbencie z zaadsorbowanym pierwszym adsorbentem. W pozycji IV tor gazu C jest połączony z rurką sorpcyjną i z detektorem cieploprzewodnościowym 10. Wówczas jest możliwe określenie stężenia pierwszego adsorbentu na wylocie rurki sorpcyjnej. Pomiar ten może służyć do określania ilości moli zaad-

sorbowanego adsorbentu w trakcie ogrzewania rurki sorpcyjnej celem jego termodesorpcji.



Rys. 5. Schemat połączeń gazowych zaworów sześciopiętrowych

Fig. 5. Scheme of gas connections between six port valves

Pozycja: I – rurka sorpcyjna odłączona, II – przepływ par adsorbentu przez rurkę sorpcyjną, III - rurka sorpcyjna połączona z torem gazowym E, IV - rurka sorpcyjna połączona z torem gazowym C

5, 6, 7 – zawór sześciopiętrowy, 8 – rurka sorpcyjna,
A, C, E, – tor gazowy

Sposób przeprowadzenia doświadczeń

Właściwości fizykochemiczne sulfonowanego kopolimeru styrenowo-diwinylbenzenowego Amberlyst 15 przedstawiono w tabeli 1 [8]. W pracy [9] zaobserwowano także, że pomiary adsorpcji metanolu na Amberlyście 15 można wykonywać do temperatury 333 K. Powyżej tej temperatury powstający eter dimetylowy może zniekształcać pik adsorpcyjny i powodować błędy pomiarowe. Zgodnie z tymi cytowanymi powyżej faktami, pomiary adsorpcji metanolu wykonano w zakresie temperatur 303 – 333 K.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne sulfonowanego kopolimeru styrenowo-diwinylbenzenowego Amberlyst 15

Table 1. Physicochemical properties of sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer Amberlyst 15

Teoretyczna zdolność jonowymien- na	Zmierzona zdolność jonowymien- na	Powierzchnia wła- ściwa	Stopień usieciowa- nia	Gęstość pozorną*	Gęstość szkieletu polimerowego**	Objętość porów
(mmol/g)	(mmol/g)	(m ² /g)	(%wag. DVB)	(g/cm ³)	(g/cm ³)	(cm ³ /g)
4,85	4,40	45	20	1,012	1,513	0,39

* gęstość wyznaczona metodą ręciową

** gęstość wyznaczona metodą helową

Rurka sorpcyjna o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości 10 cm zawierała 5 g Amberlystu 15. Termostat rurki sorpcyjnej utrzymywał zadaną temperaturę pomiaru $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Wielkość próbki dozowanego metanolu nie przekraczała wartości 0,5 (stosunek ilości milimoli dozowanego metanolu do całkowitej ilości milimoli grup sulfonowych zawartych w próbce). Złoże Amberlystu 15 nasycono parą wodną w strumieniu helu. Stężenie pary wodnej w helu określano za pomocą detektora cieplnoprzewodnościowego. Ilość zaadsorbowanej pary wodnej w złożu Amberlystu 15 określano metodą termodesorpcji.

Sposób obliczeń powierzchni adsorpcyjnej, powierzchni jej poszczególnych segmentów, powierzchni pików adsorpcyjnego i czasu retencji, zastosowano program Komputerowy System Przetwarzania Danych (KSPD) [7]. Program ten umożliwia wybranie liczby segmentów, na jakie może być podzielona powierzchnia adsorpcyjna. Obliczenia prężności parcjnalnej p_{ij} oraz ilość zaadsorbowanego adsorbatu a_{ij} wykonywano na podstawie danych podziału profilu pików zestawionych w bazie danych programu KSPD. Do obliczeń użyto programu Origin Microcal [10].

3. Wyniki i dyskusja (Results and discussion)

W tabeli 2 zestawiono wartości stałych równowagi adsorpcji metanolu na bezwodnym Amberlyście 15, wyznaczone doświadczalnie i z danych literaturowych. W obu przypadkach te wyniki są porównywalne. Stałe równowagi adsorpcji i koadsorpcji metanolu K_M na bezwodnym i uwodnionym sulfonowanym kopolimerze Amberlyst 15 (o stosunku całkowitej liczby milimoli grup sulfonowych w próbce Amberlystu 15 do liczby milimoli zaadsorbowanej wody) przedstawiono w tabeli 3. Wartości stałych równowag koadsorpcji metanolu maleją w miarę wzrostu liczby moli zaadsorbowanej wody. Wynika z niej, że w miarę zwiększania ilości zaadsorbowanej wody przez grupy sulfonowe kopolimeru zmniejsza się jego zdolność sorpcyjna metanolu, co jest zgodne w proponowanymi modelami adsorpcji cząsteczek wody i alkoholu przez grupy sulfonowe (rys. 1 i 2).

Tabela 2. Porównanie wartości stałych równowagi adsorpcji metanolu K_M na bezwodnym sulfonowanym kopolimerze Amberlyst 15 z danymi literaturowymi

Table 2. The comparison the values adsorption equilibrium constants of methanol K_M on anhydrous sulfonic copolymer Amberlyst 15 with literature data

	wyniki pomiarów	dane literaturowe [6]	dane literaturowe [1]
$T(\text{K})$		$10^{-2} \times K_M (\text{kPa}^{-1})$	
303	94,40	95,21	94,22
313	60,81	62,75	60,67
323	37,12	39,29	38,54
333	22,43	25,15	26,01

Na podstawie tych stałych równowagi adsorpcji metanolu i koadsorpcji metanolu z cząsteczkami wody obliczono entalpie adsorpcji (tab. 4). Entalpia adsorpcji metanolu na bezwodnym Amberlyście 15 wynosi $-39,7$ kJ/mol. W miarę zwiększania się ilości zaadsorbowanej wody od 1:0,5 do 1:1,5 mmol_{SO₃H}/mmol_{H₂O} zmniejsza się od $-43,5$ kJ/mol do $-54,2$ kJ/mol. Poprawność wykonanych pomiarów i obliczeń określono stosując reguły Boudarta [11]. Z tego zestawienia wynika, że obliczone z wyznaczonych entalpii adsorpcji, entropia adsorpcji metanolu spełnia wszystkie trzy reguły.

Tabela 3. Stałe równowagi adsorpcji i koadsorpcji metanolu K_M na bezwodnym i uwodnionym sulfonowanym kopolimerze Amberlyst 15

Table 3. The adsorption and coadsorption equilibrium constants of methanol K_M on anhydrous and hydrated sulfonic copolymer Amberlyst 15

	Amberlyst 15 bezwodny	Amberlyst 15 [mmol _{SO₃H} /mmol _{H₂O}] 1:0,5	Amberlyst 15 [mmol _{SO₃H} /mmol _{H₂O}] 1:1	Amberlyst 15 [mmol _{SO₃H} /mmol _{H₂O}] 1:1,5
$T(K)$	$10^{-2} \times K_M$ (kPa ⁻¹)			
303	94,40	73,11	61,37	56,23
313	60,81	52,84	41,97	32,50
323	37,12	31,62	24,54	18,19
333	22,43	15,10	11,40	7,65

Tabela 4. Weryfikacja za pomocą reguł Boudarta wyznaczonych wartości entalpii adsorpcji i koadsorpcji metanolu na kopolimerze Amberlyst 15

Table 4. Verification of adsorption and coadsorption enthalpy for methanol on copolymer Amberlyst 15 using Boudart's Rules

	Amberlyst 15 bezwodny	Amberlyst 15 [mmol _{SO₃H} /mmol _{H₂O}] 1:0,5	Amberlyst 15 [mmol _{SO₃H} /mmol _{H₂O}] 1:1	Amberlyst 15 [mmol _{SO₃H} /mmol _{H₂O}] 1:1,5
Entalpia adsorpcji ΔH_a (kJ/mol)	-39,7	-43,5	-46,6	-54,2
Standardowa entropia adsorpcji ΔS_a^0 (J/mol K ¹)	-92,8	-110,7	-121,8	-150,0
Standardowa entropia ^a S_{298}^0 (J/mol K)	237,4	237,4	237,4	237,4
Reguły Boudarta ^b				
$\Delta S_a^0 < 0$	-22,2 < 0	-26,5 < 0	-29,1 < 0	-35,9 < 0
$ \Delta S_a^0 < S_{298}^0$	-22,2 < 56,8	-26,5 < 56,8	-29,1 < 56,8	-35,9 < 56,8
$ \Delta S_a^0 > 10$	-22,2 > 10	-26,5 > 10	-29,1 > 10	-35,9 > 10

^a - źródło danych Centrum Danych Termodynamicznych, Instytut Chemii Fizycznej, Warszawa,

^b - wartości entalpii adsorpcji obliczono w cal/mol, a wartości entropii adsorpcji w cal/mol K

Wyznaczona entalpia adsorpcji i na jej podstawie entropia adsorpcji mogą wskazywać na poprawność pomiarów, o ile spełniają reguły Boudarta [11]

1. Wartość entropii adsorpcji musi być ujemna: $\Delta S_a^0 < 0$
ponieważ entropia cząsteczki maleje wraz ze zmniejszaniem się liczby stopni swobody w trakcie procesu adsorpcji.
2. Bezwzględna wartość entropii adsorpcji (przeliczona do warunków standardowych) musi być mniejsza niż wartość standardowej entropii tworzenia cząsteczki:

$$|\Delta S_a^0| < S_{298}^0$$

ponieważ podczas adsorpcji, cząsteczka nie może zmniejszyć wartości entropii o więcej niż wynosi wartość bezwzględnej entropii jej tworzenia.

3. Bezwzględna wartość entropii adsorpcji (przeliczona do warunków standardowych) musi być większa niż $10 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$:

$$|\Delta S_a^0| > 10$$

Zależność ta wynika ze zmiany objętości molowej (v_g) cząsteczek w fazie gazowej kondensujących na powierzchni adsorbentu i zajmujących objętość równą objętości krytycznej v_c . Zmiana entropii jest równa:

$$\Delta S_a^0 = -R \ln \left(\frac{v_g}{v_c} \right) \cong -10 \text{ (cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$$

3. Podsumowanie (Conclusions)

Zastosowane rozwiązanie konstrukcyjne aparatury do pomiaru koadsorpcji i opracowana metoda pomiarowa umożliwia wykonywanie pomiarów adsorpcji i koadsorpcji metodą inwersyjnej chromatografii gazowej, co wykazano w niniejszej pracy na przykładzie adsorpcji i koadsorpcji metanolu na bezwodnym i uwodnionym sulfonowanym kopolimerze Amberlyst 15.

Literatura (Literature)

1. P.M. Słomkiewicz, *Zastosowanie inwersyjnej chromatografii gazowej w badaniach koadsorpcji*, Postępy chromatografii, praca zbiorowa red. B. Głód, monografie nr 122, Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, Siedlce 2010.
2. N.G. Polyanskii, K.V. Sapozhnikov, *New Advances in Catalysis by Ion Exchange Resins*, Russ. Chem. Rev., **46**(1977)226-245.
3. E. Knözinger, H. Noller, *IR-Untersuchungen der anlagerung von Ameisensäure an die SO₃H-gruppen des ionenaustauschers polystyrolsulfonsäure*, Z. Phys. Chem. (Frankfurt), **55**(1967)59-71.
4. N. Bothe, F. Doscher, F. Klein, H. Widdecke, *Thermal stability sulpho-nated styrene-divinylbenzene resins*, Polymer, **20**(1979)850-854.

5. P.E. Tulupov, A.M. Butaev, V.P. Greben, A.I. Kasperovich, *Kinetics of the detachment of functional groups from ion exchangers*, Russ. J. Phys. Chem., **47**(1973)81-83.
6. P.M. Słomkiewicz, *Determination of adsorption equilibrium of alcohols and alkenes on a sulfonated styrene divinylbenzene copolymer*, Adsorption Science & Technology, **24/3**(2006)239-256,
7. A. Lech, *Program komputerowy KSPD*, Metroster, Toruń 1999.
8. R. Kunin, E. Meitzner, J. Oline, S.A. Fisher, *Characterization of Amberlyst 15*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res.Dev., **1**(1962)140-144.
9. P.M. Słomkiewicz, *Zastosowanie chromatografii gazowej w badaniach kinetyki katalitycznej syntezy eterów z alkenów i alkoholi*, (monografia) Wydawnictwo Akademii Świętokrzyskiej, Kielce 2007.
10. Origin User`s Manual, Microcal Software. Inc., Northampton MA, USA, 1997.
11. M. Boudart, D.E. Mears, M.A. Vannice, *Kinetics of heterogeneous catalytic reactions*, Ind. Chim. Belge 32 Special No, **1**(1967)281-284.