

Piotr M. SŁOMKIEWICZ

Zakład Fizyki Chemicznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego,
Kielce, ul. Świętokrzyska 15 G, 25-406 Kielce

ZASTOSOWANIE INWERSYJNEJ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ W BADANIACH KOADSORPCJI

Zbudowano dozownik chromatograficzny z dwiema komorami dozymetrycznymi do pomiarów koadsorpcji metodą inwersyjnej chromatografii gazowej. Wykonano pomiary adsorpcji dla metanolu i izobutenu, a koadsorpcji dla izobutenu na powierzchni adsorbenta pokrytej metanolem. Jako adsorbenta użyto sulfonowanego kopolimeru styrenowo-diwinylbenzenowego o symbolu Amberlyst 15. Wyznaczono stałe równowagi adsorpcji i koadsorpcji oraz entalpie adsorpcji i koadsorpcji.

WSTĘP

Inwersyjna chromatografia gazowa jest szybką i dokładną metodą wykonywania charakterystyk adsorpcyjnych. Badania adsorpcji, wykonywane za pomocą tej metody, polegają na wprowadzeniu próbki adsorbentu na adsorbent umieszczony w kolumnie chromatograficznej i analizie otrzymanego chromatogramu. Na podstawie wielkości charakterystycznych dla położenia i kształtu profilu piku chromatograficznego można obliczyć fizykochemiczne parametry procesu adsorpcji. Zwykle do pomiaru wykonywanego metodą inwersyjnej chromatografii używa się typowego chromatografu gazowego wyposażonego w dozownik, kolumnę zawierającą adsorbent oraz detektor. Za pomocą takiego urządzenia można badać układ jeden adsorbent – jeden adsorbent. Nie jest możliwe wykonanie pomiarów adsorpcyjnych z użyciem dwóch adsorbatów, na przykład w celu określenia ich wzajemnego oddziaływania na powierzchni adsorbenta. Należałoby wówczas w krótkim czasie kolejno wstrzykiwać do dozownika dwa adsorbenty, co sprawiłoby trudności z dokładnym określeniem ich czasów retencji. Także nie zawsze jest możliwe sporządzenie mieszanin dwóch adsorbatów ze względu na ich różne właściwości fizykochemiczne, w celu ich równoczesnego dozowania do kolumny chromatograficznej.

W niniejszym artykule opisano metodę dozowania różnej wielkości próbki dwóch adsorbatów o różniących się właściwościach fizykochemicznych (gazowych i ciekłych). Pomiar adsorpcji może być wykonywany na czystej powierzchni adsorbenta, jak i na powierzchni adsorbenta pokrytej adsorbentem. Zastosowane rozwiązanie konstrukcyjne dozownika polegające na zmianie długości przewodu gazowego łączącego dwie komory dozymetryczne, umożliwia wykonanie pomiaru w taki sposób, że pierwszy adsorbent jest adsorbowany na adsorbencie w kolumnie chromatograficznej, a następnie na powierzchnię adsorbentu pokrytą pierwszym adsorbentem zostaje

wprowadzony drugi adsorbent w możliwym do wyznaczenia czasie dozowania.

Pomiary adsorpcji wykonano dla metanolu i izobutenu, a pomiary koadsorpcji dla izobutenu na powierzchni adsorbentu pokrytej metanolem. Jako adsorbent użyto sulfonowanego kopolimeru styrenowo-diwinylbenzenowego o symbolu Amberlyst 15 [1, 2]. Ten sulfonowany kopolimer jest stosowany, jako kwasowy katalizator do syntez eterów (np. eteru metylowo-tert-butyłowego MTBE z metanolu i izobutenu).

PODSTAWY TEORETYCZNE

Metodę obliczania wielkości adsorpcji i ciśnienia parcjalnego adsorbentów opisaną w pracach [3, 4] zmodyfikowano w pracy [5], tak aby wzory stosowane do tych obliczeń uwzględniły komputerową metodę określania powierzchni piku chromatograficznego. Zachowując ich sens fizyczny, modyfikacja polegała na wstawieniu do tych wzorów wartości charakteryzujących powierzchnię piku chromatograficznego w jednostkach iloczynu napięcia (mV) i czasu rejestracji (s) chromatogramu (mVs). Równocześnie usunięto

z tych wzorów wielkości stosowane przy rejestracji chromatogramów na rejestratorach analogowych.

Wielkość adsorpcji a_i substancji i gdy stężenie równowagowe tego adsorbentu w fazie gazowej wynosi c_i może być wyrażona równaniem:

$$\frac{da_i}{dc_i} = \frac{V_R}{m} \quad (1)$$

gdzie:

a_i – ilość moli zaadsorbowanej substancji i (mol/g),

c_i – równowagowe stężenie substancji i w fazie gazowej (mol/cm³),

m – masa adsorbentu (g),

V_R – objętość retencji (cm³).

Równanie (1) można przekształcić do postaci:

$$a_i = \frac{1}{m} \int_0^{c_i} V_R dc_i \quad (2)$$

Objętość retencji V_R może być wyrażona jako:

$$V_R = t_R F \quad (3)$$

gdzie:

F – przepływ gazu nośnego (cm³/s),

t_R – czas retencji (s).

Stałą detektora k ($\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{mV}$) wyraża następujące równanie:

$$k = \frac{c_i}{h} \quad (4)$$

gdzie:

h – wysokość piksu (mV).

Całkowita powierzchnia adsorpcyjna S_s ($\text{mV} \cdot \text{s}$) to powierzchnia zawarta pomiędzy punktami ABCD na rysunku 1 i może być wyrażona równaniem:

$$S_s = \int_0^h (t_D - t_0) dh \quad (5)$$

gdzie:

t_0 – czas retencji substancji nie zatrzymywanej (s),

t_D – czas rejestracji piksu (s).

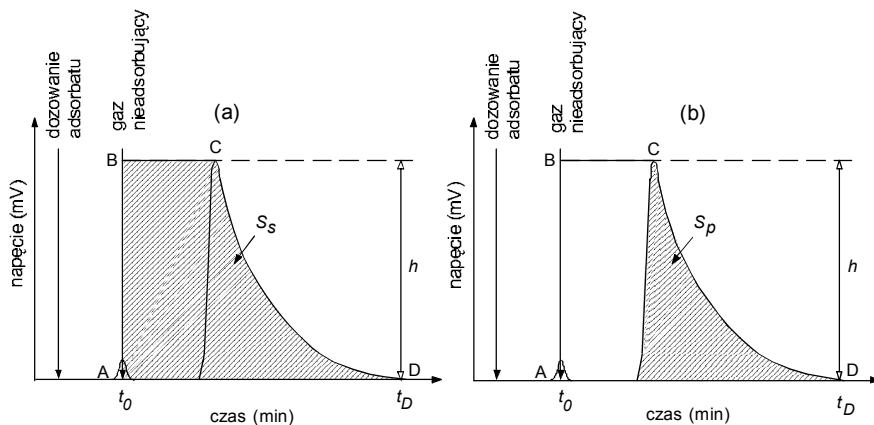
Po wstawieniu równania (3) i równania (4) przekształconego do postaci $dc_i = kdh$ do równania (2) otrzymuje się:

$$a_i = \frac{kF}{m} \int_0^h (t_D - t_0) dh \quad (6)$$

Po scałkowaniu równania (6) i wstawieniu równania (5) otrzymuje się równanie:

$$a_i = \frac{kF}{m} S_s \quad (7)$$

Zależność pomiędzy liczbą moli n dozowanej substancji i a odpowiadającej jej powierzchnią piksu chromatograficznego (rys. 1) jest wyrażona równaniem:



Rys. 1. Wyznaczanie danych adsorpcyjnych z piksu chromatograficznego:

(a) całkowita powierzchnia adsorpcyjna S_s ,

(b) całkowita powierzchnia piksu chromatograficznego S_p .

$$n = kF \int_0^t h dt = kFS_p \quad (8)$$

gdzie:

n – liczba moli dozowanej substancji i na adsorbent (mol),

S_p – całkowita powierzchnia pików chromatograficznego (mV·s).

Wyznaczając stałą detektora k z równania (8) i wstawiając ją do równania (7) otrzymuje się:

$$a_i = \frac{nS_s}{mS_p} \quad (9)$$

Równanie (9) może być stosowane do wyznaczania ilości moli zaadsorbowanej substancji z chromatogramu w określonej temperaturze.

Wyznaczając stałą detektora k z równania (8) i wstawiając ją do równania (4) otrzymuje się:

$$c_i = \frac{nh}{FS_p} \quad (10)$$

które umożliwia obliczenie ciśnienia równowagowego po przekształceniu w postać:

$$p_i = \frac{nh}{FS_p} RT \quad (11)$$

gdzie:

p_i – ciśnienie parcjalne substancji i (Pa),

R – stała gazowa (cm³·Pa/K·mol),

T – temperatura pomiaru (K).

Zastosowanie metody podziału pików wymaga podzielenia całkowitej powierzchni adsorpcyjnej S_s na części równoległe do linii podstawowej chromatogramu (rys. 2) i zmierzenia pola powierzchni każdego segmentu.

Powierzchnie poszczególnych segmentów spełniają zależność:

$$S_s = \sum_1^I S_{Is} \quad (12)$$

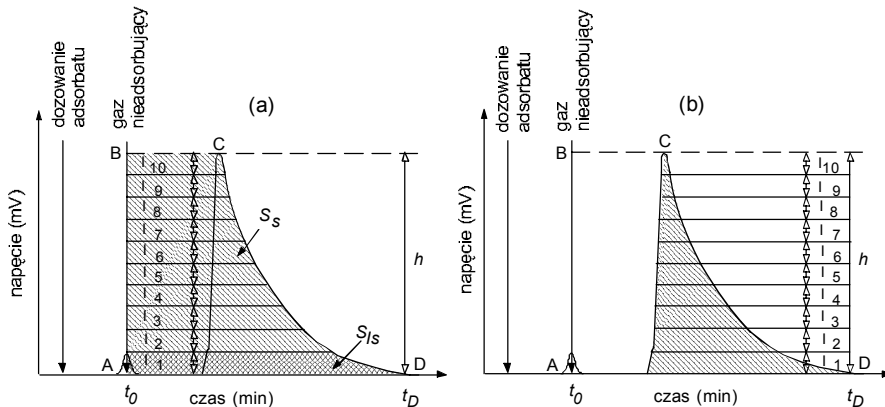
gdzie:

S_{Is} – powierzchnia segmentu I całkowitej powierzchni adsorpcyjnej.

Wielkość adsorpcji a_{ij} substancji i może być obliczona na podstawie równania:

$$a_{i1} = \frac{n \sum_1^l S_{Is}}{m S_p} \quad (13)$$

które otrzymano po wstawieniu równania (12) do równania (9).
Odpowiadające wielkości adsorpcji a_{i1} substancji i ciśnienie parcjalne p_{i1} jest obliczone przez podzielenie wysokości piku chromatograficznego na l części (rys. 2) zgodnie z równaniem:



Rys. 2. Ilustracja sposobu podziału chromatogramu do wyznaczenia izoterm adsorpcji metodą profilu piku.

- (a) dzielenie całkowitej powierzchni adsorpcyjnej S_s na segmenty, gdzie S_{s1} oznacza powierzchnię segmentu l ,
(b) dzielenie całkowitej wysokości h piku adsorpcyjnego na segmenty, gdzie h_1 oznacza wysokość segmentu.

$$h = \sum_1^l h_l \quad (14)$$

gdzie:

h_l – wysokość l części piku (mV).

Po wstawieniu równania (14) do równania (11) otrzymuje się:

$$p_{i1} = \frac{n \sum_1^l h_l}{F S_p} RT \quad (15)$$

Do obliczania powierzchni adsorpcyjnej, powierzchni jej poszczególnych segmentów, powierzchni piku adsorpcyjnego i czasu retencji, zastosowano program Komputerowy System Przetwarzania Danych (KSPD) [6]. Program ten umożliwia wybranie liczby segmentów, na jakie może być podzielona powierzchnia adsorpcyjna. Obliczenia prężności parcjalnej p_{i1} oraz ilość zaadsorbowanego adsorbentu a_{i1} wykonywano na podstawie danych po-

działu profilu piku zestawionych w bazie danych programu KSPD. W rezultacie otrzymano zależność $a_i = f(p_i)$ będącą funkcją izotermy adsorpcji. Liczba punktów określających tę izotermę zależy od wybranej liczby podziału powierzchni adsorpcyjnej na l-segmentów.

Powyżej przedstawione równanie izotermy adsorpcji $a_i = f(p_i)$ można wyrazić w postaci $a/a_s = f(p_i)$, (gdzie: a_s – całkowita liczba moli grup sulfonowych zawartych w sulfonowanym kopolimerze styrenowo-diwinylbenzenowym, mol/g), która odpowiada równaniu adsorpcji Langmuira.

W pracy [7] stwierdzono, że adsorpcja cząsteczki metanolu przez grupy sulfonowe kopolimeru przebiega według jednocentrowego mechanizmu sorpcji i równanie adsorpcji Langmuira ma postać:

$$\frac{a_M}{a_S} = \frac{K_M p_M}{1 + K_M p_M} \quad (16)$$

gdzie:

K_M – stała równowagi adsorpcji metanolu (kPa^{-1}).

Natomiast równanie Langmuira wyrażające adsorpcję izobutenu przez grupy sulfonowe kopolimeru ma postać:

$$\frac{a_{IB}}{a_S} = \frac{2K_{IB} p_{IB}}{\left(1 + \sqrt{1 + 4K_{IB} p_{IB}}\right)^2} \quad (17)$$

gdzie:

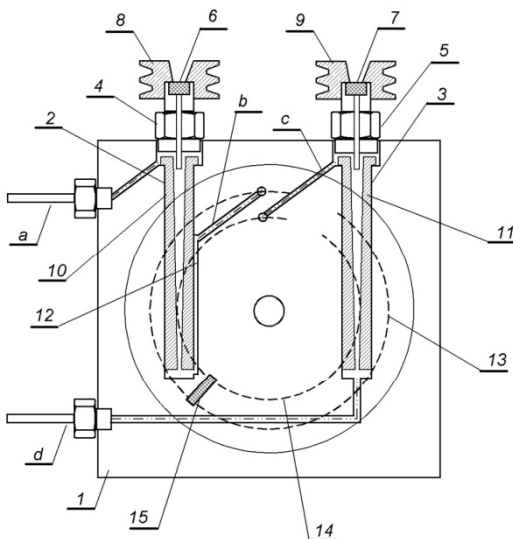
K_{IB} – stała równowagi adsorpcji izobutenu (kPa^{-1}).

Równanie to wyraża adsorpcję cząsteczki izobutenu bez dysocjacji przez dwie grupy sulfonowe kopolimeru.

OPIS DOZOWNIKA

Podstawowym elementem dozownika do pomiarów adsorpcyjnych [8] jest prostopadłościenny korpus 1 wykonany ze stali kwasoodpornej, będący obudową komór dozymetrycznych (rys. 3). Wewnątrz tego korpusu znajdują się dwie cylindryczne komory dozymetryczne 2 i 3. Każda z komór od góry jest zamknięta przez korek 4 i 5, w których są umieszczone membrany z gumy silikonowej 6 i 7. Przez membrany wprowadza się próbki do komór dozymetrycznych za pomocą strzykawek. Membrany są dociśnięte nakrętkami z radiatorem 8 i 9. Wewnątrz każdej z komór dozymetrycznych są zamontowane wymienne wkładki 10 i 11 ze stożkowymi zwężkami. Do dozownika gaz nośny jest doprowadzony wlotem, a następnie przepływa przez komorę dozymetryczną 2. Z boku komory dozymetrycznej pomiędzy jej ścianką boczną a wkładką ze zwężką jest kanałek 12 połączony z wylotem b, który służy do odprowadzenia z niej gazu nośnego. Gaz nośny z wylotu b przepływa do kanałka 13 o kształcie niepełnego okręgu, który jest umieszczony na płaszczyźnie podrotorowej zaworu dozownika. Równoległe do kanałka 13 zaworu jest także umieszczony kanałek 14 o kształcie niepełnego

okręgu. Te dwa kanałiki te są połączone rowkiem 15 znajdującym się w rotorze zaworu. Z kanałika 14 wlotem c gaz przepływa do komory dozymetrycznej 3 i przez wylot d opuszcza dozownik.



Rys. 3. Schemat ideowy dozownika do pomiarów adsorpcyjnych
 1 – prostokątny korpus; 2, 3 – komory dozymetryczne; 4, 5 – korki; 6, 7 – membrany z gumy silikonowej; 8, 9 – nakrętki z radiatorami; 10, 11 – wymienne wkładki; 12, 13, 14 – kanałiki; 15 – rowek w rotorze; a, c – wlot; b, d – wylot.

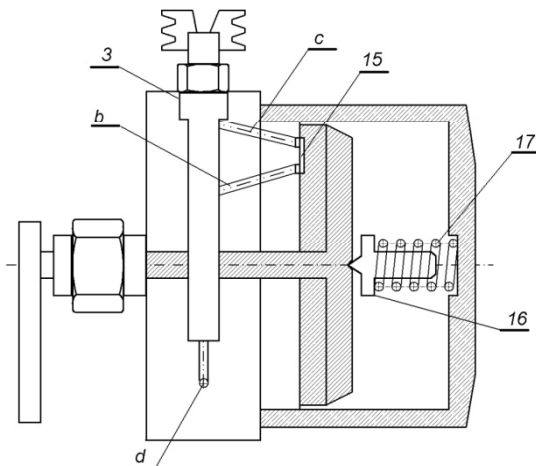
Dozownik w celu odparowywania wstrzykiwanych cieczy oraz w celu uniknięcia wykrapłania pobieranych par cieczy jest ogrzewany i termostatowany grzałką elektryczną /niezaznaczoną na schemacie/.

Zawór jest umieszczony na tylnej ścianie korpusu dozownika (rys. 4). Rotor zaworu do płaszczyzny podrotorowej jest dociskany przez trzpień 16, na który działa sprężyna oporowa 17. Obrót rotora zaworu sprawia, że zmienia się odległość połączenia rowkiem 15 dwóch równoległych kanałików zaworu 13 i 14 (rys. 3). Ze zmianą tej odległości zmienia się długość przewodów gazowych rozdzielających komory dozymetryczne 2 i 3, co sprawia, że zmienia się także czas, po jakim próbka z komory dozymetrycznej 2 po próbce z komory dozymetrycznej 3 zostanie wprowadzona do kolumny chromatograficznej.

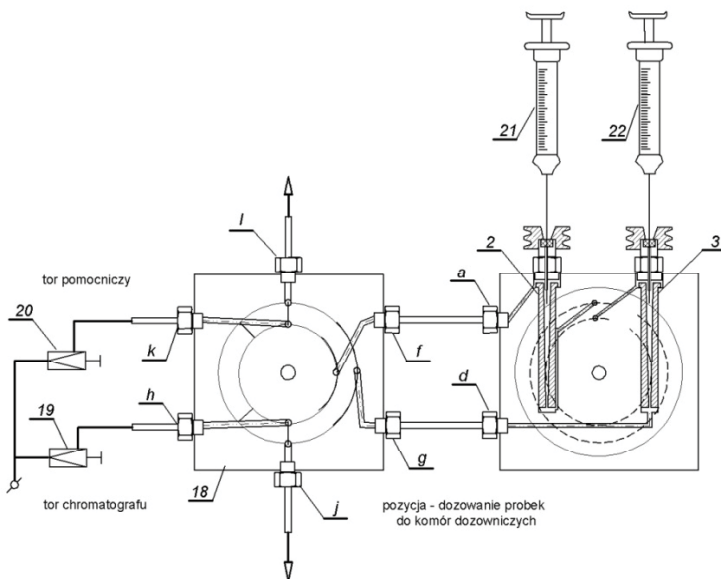
Na schemacie (rys. 5) przestawiono dozownik do pomiarów adsorpcyjnych połączony z trójpozycyjnym zaworem sześciopozycyjnym 18 w pozycji dozowania próbek do komór dozymetrycznych. Wlot a dozownika do pomiarów adsorpcyjnych jest połączony z wylotem f zaworu sześciopozycyjnego i wylot d dozownika z wlotem g tego zaworu.

W tej pozycji gaz nośny chromatografu, którego wielkość przepływu reguluje się zaworem 19, przepływa przez wlot h i przez wylot j jest kierowany do kolumny chromatograficznej. Zaworem 20 reguluje się wielkość prze-

pływu gazu pomocniczego. Gaz ten przepływa przez wlot k i przez wylot l trójpozycyjnego zaworu sześciodrożnego. Dozownik jest odłączony od toru gazu nośnego chromatografu i od toru gazu pomocniczego. Wówczas można za pomocą strzykawk 21 i 22 wprowadzić próbki adsorbatów do komór dozymetrycznych dozownika.

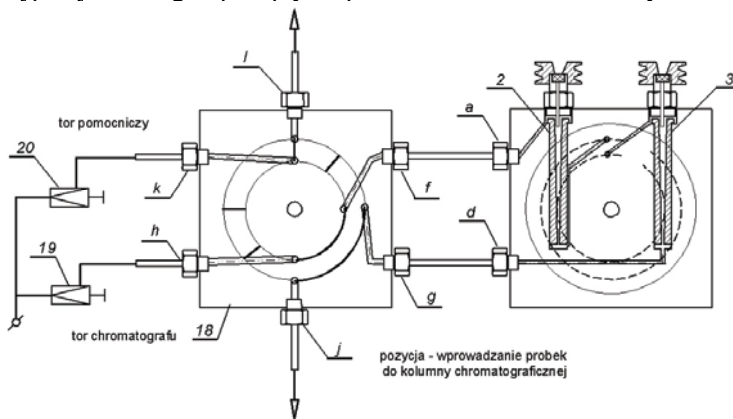


Rys. 4. Zawór umieszczony z tyłu dozownika
3 – komora dozymetryczna; 15 – rowek w rotorze; 16 – trzpień; 17 – sprężyna oporowa;
c – wlot; b – wylot.



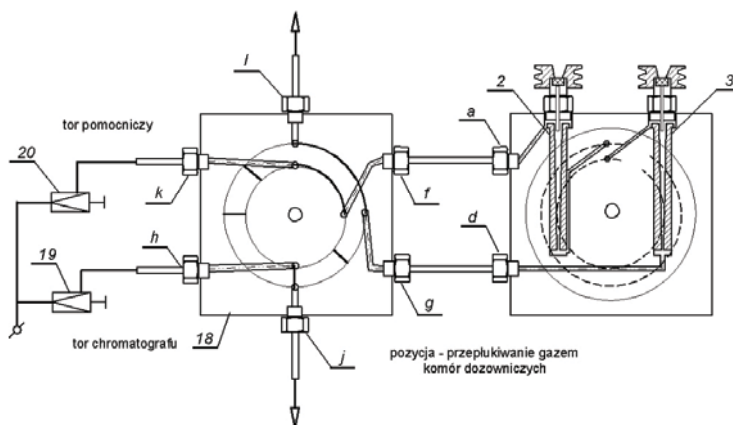
Rys. 5. Dozownik do pomiarów adsorpcyjnych połączony z trójpozycyjnym zaworem sześciodrożnym w pozycji wprowadzania próbek do kolumny chromatograficznej
2, 3 – komory dozymetryczne; 18 – trójpozycyjny zawór sześciodrożny; 19, 20 – zawór;
21, 22 – strzykawka; a, g, h, k – wlot; d, f, j, l – wylot.

Przestawienie zaworu sześciopozycyjnego w pozycję wprowadzania próbek adsorbatów do kolumny chromatograficznej (rys. 6) sprawia, że są połączone wlot h i wylot f oraz wlot g i wylot j. Wówczas gaz nośny jest doprowadzony do wlotu a dozownika i próbki znajdujące się w komorach dozymetrycznych dozownika, przez wylot d, wlot g i wylot j zaworu, wraz gazem nośnym przepływają do kolumny chromatograficznej. Wlot k i wylot l gazu pomocniczego są połączone i gaz przepływa przez zawór sześciopozycyjny.



Rys. 6. Dozownik do pomiarów adsorpcyjnych połączony z trójpozycyjnym zaworem sześciopozycyjnym w pozycji wprowadzania próbek do kolumny chromatograficznej (oznaczenia, jak na rys. 5)

Trzecia pozycja zaworu sześciopozycyjnego służy do przepłukiwania gazem pomocniczym komór dozymetrycznych (rys. 7). Gaz pomocniczy przepływa przez wlot k i wylot f do wlotu a dozownika przepłukując komory dozymetryczne i następnie przez wylot d, wlot g i wylot l. Równocześnie gaz nośny przepływa przez wlot h i wylot j do kolumny chromatograficznej i praca chromatografu nie jest zakłócona.



Rys. 7. Dozownik do pomiarów adsorpcyjnych połączony z trójpozycyjnym zaworem sześciopozycyjnym w pozycji przepłukiwania gazem pomocniczym komór dozowniczych (oznaczenia, jak na rys. 5)

SPOSÓB PRZEPROWADZENIA DOŚWIADCZEŃ

Amberlyst 15 jest aktywnym katalizatorem reakcji dimeryzacji i izomeryzacji alkenów, dlatego w pracy [3] sprawdzano w trakcie pomiaru adsorpcyjnego równocześnie nie przebiega katalityczna dimeryzacja i izomeryzacja alkenów. Pomiary adsorpcji wykonywano wyłącznie w tych temperaturach, w których w składzie gazów po desorpcji nie stwierdzano obecności produktów katalitycznych reakcji lub ich zawartość w gazach nie przekraczała 5%.

W tej pracy [3] 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 a dla izobutenu w zakresie temperatur 273-303 K.

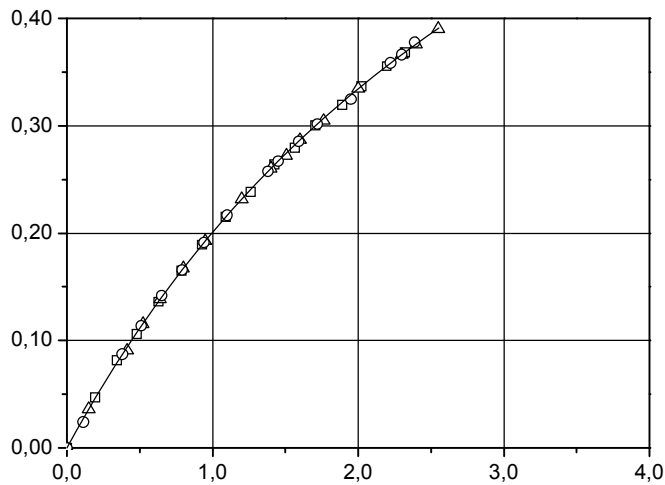
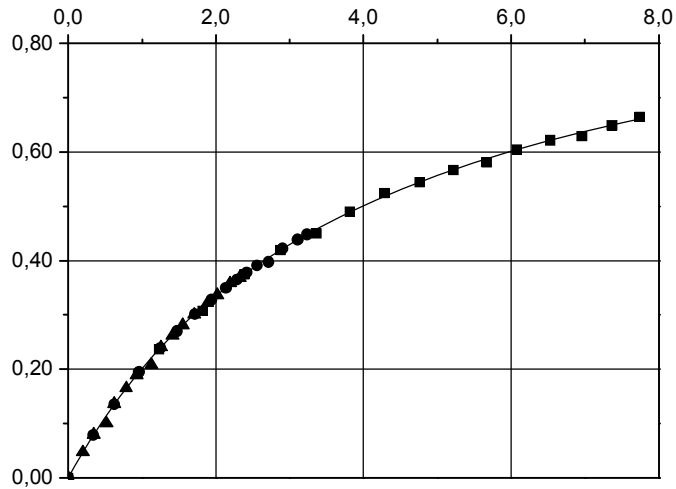
Pomiary adsorpcyjne wykonywano w zmodyfikowanym chromatografie gazowym N-505 INCO z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID), szczegóły rozwiązań aparaturowych opublikowano w [9].

Rurka sorpcyjna o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości 10 cm zawierała 5 g Amberlystu 15. Przed pomiarami adsorpcji złoże suszono w próżni w temp. 115°C przez 12 godzin, a następnie bezpośrednio przed pomiarem w kolumnie chromatograficznej, w strumieniu helu 10 cm³/min, w temp. 115°C przez 24 godziny. Termostat rurki adsorpcyjnej utrzymywał zadaną temperaturę pomiaru ±0,2°C. Wielkość próbki dozowanego metanolu nie przekraczała wartości 0,5 (stosunek ilości milimoli dozowanego metanolu do całkowitej ilości milimoli grup sulfonowych zawartych w próbce), a wielkość próbki dozowanego izobutenu nie przekraczała wartości 0,3 (stosunek ilości milimoli izobutenu do całkowitej ilości milimoli grup sulfonowych zawartych w próbce Amberlystu 15).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

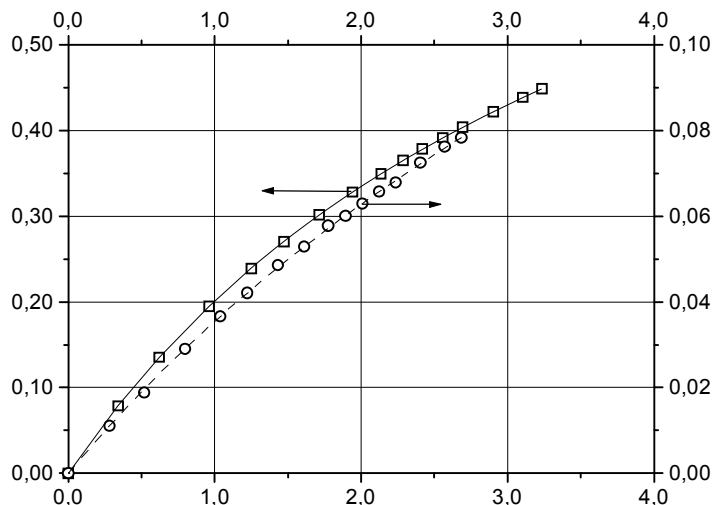
Wykonując serię pomiarów adsorpcyjnych różniących się wielkością przepływu gazu nośnego, wielkością próbek adsorbentu i masą Amberlystu 15 sprawdzono, czy pomiar adsorpcji metodą podziału piku nie jest błędny z powodu wpływu efektów dyfuzyjnych. Punkty wyrażające omawianą powyżej zależność $a/a_s = f(p_i)$, otrzymane w wyniku serii pomiarów adsorpcyjnych (rys. 8) tworzyły jedną izotermę adsorpcji, co potwierdziło, że pomiary adsorpcji nie są zakłócone przez efekty dyfuzyjne.

Przykład dopasowania krzywych wyrażonych równaniami Langmuira do wyników pomiarów adsorpcji metanolu i izobutenu przedstawiono na rys. 9. W tabeli 1 zestawiono porównanie wartości stałych równowagi adsorpcji obliczonych z przybliżenia metodą najmniejszych kwadratów Levenberga-Marquardta równań Langmuira do wyników pomiarów adsorpcji z użyciem programu Origin Microcal [10]. Te dane wskazują na dużą korelację pomiędzy wynikami pomiarów adsorpcyjnych oraz krzywymi opisującymi zastosowane równania Langmuira.



Rys. 8. Izotermi adsorpcji metanolu na Amberystie 15 w temperaturze 333K otrzymane dla:
 A – różnych objętości próbek metanolu i różnych wielkości przepływu gazu nośnego:
 (▲) objętość próbki metanolu $0,3 \text{ mm}^3$, przepływ gazu nośnego $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,
 (●) objętość próbki metanolu $0,8 \text{ mm}^3$, przepływ gazu nośnego $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,
 (■) objętość próbki metanolu $1,2 \text{ mm}^3$, przepływ gazu nośnego $45 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.
 B – różnych średnic ziaren jonitu:
 (□) $0,42\text{-}0,60 \text{ mm}$, (○), $0,25\text{-}0,30 \text{ mm}$, (△), $0,14\text{-}0,16 \text{ mm}$,
 (–) krzywa równanie Langmuira (16) dopasowana do wyników pomiarów adsorpcji metodą najmniejszych kwadratów.

ciśnienie parcjalne izobutenu $p_{iB}(\text{kPa})$



Rys. 9. Obliczanie stałej równowagi adsorpcji metanolu K_M na podstawie równania (16) i stałej równowagi adsorpcji izobutenu K_B na podstawie równania (17) metodą najmniejszych kwadratów:
 □ - pomiar adsorpcji metanolu na Amberlyście 15 w temperaturze 333 K,
 (–) krzywa równania Langmuira (16) dopasowana do wyników pomiarów adsorpcji metodą najmniejszych kwadratów,
 ○ - pomiar adsorpcji izobutenu na Amberlyście 15 w temperaturze 303 K,
 (---) krzywa równania Langmuira (17) dopasowana do wyników pomiarów adsorpcji metodą najmniejszych kwadratów.

Tabela 1. Porównanie wartości stałych równowagi adsorpcji obliczonych z przybliżenia metodą najmniejszych kwadratów Levenberga-Marquardta równań Langmuira do wyników pomiarów adsorpcji

	metanol równanie (16)	izobuten równanie (17)
Stała równowagi adsorpcji K (kPa^{-1})	0,251	0,0821
Błąd	$\pm 0,0013$	$\pm 0,000679$
Przedział ufności	0,0029	0,0014
χ^2 minimalizacja	$1,968 \cdot 10^{-5}$	$1,908 \cdot 10^{-6}$
Poziom ufności	0,95	0,95
Współczynnik regresji	0,998	0,998
Suma różnicy kwadratów między danymi i wartościami obliczonymi	$2,952 \cdot 10^{-4}$	$2,862 \cdot 10^{-5}$

Na rys. 9 zilustrowano sposób wyznaczania powierzchni piku ko-adsorpcyjnego izobutenu z różnicy piku chromatograficznego metanolu i izobutenu i piku metanolu. W tabeli 2 zestawiono wartości stałych równowagi adsorpcji metanolu, wyznaczone doświadczalnie i z danych literaturowych. W obu przypadkach te wyniki są porównywalne. W tabeli 3 porównano wartości stałych równowagi adsorpcji izobutenu na sulfonowanym

kopolimerze Amberlyst 15 z danymi literaturowymi. Także i w tym przypadku dane są zgodne. Interesująco przedstawiają się wartości stałych równowagi koadsorcji izobutenu z metanolem. Metanol jest silnie adsorbowany przez sulfonowany kopolimer, stałe równowagi adsorcpcji izobutenu (tab. 3) są około dziesięć razy mniejsze niż stałe równowagi adsorcpcji metanolu (tab. 2). W przypadku, na powierzchni kopolimeru są obecne zaadsorbowane cząsteczki metanolu adsorcpcja izobutenu jest utrudniona i wartości stałych równowagi są mniejsze niż w przypadku adsorcpcji izobutenu przez czysty kopolimer.

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

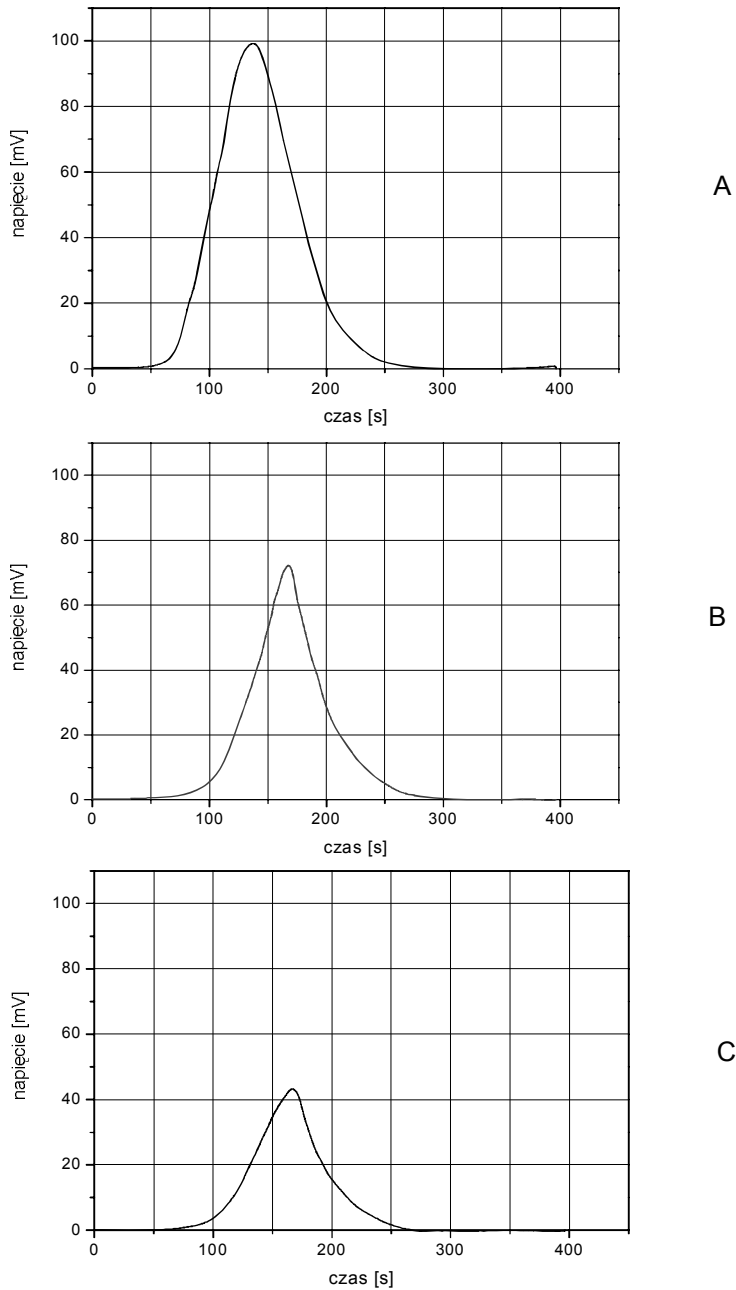
T(K)	wyniki pomiarów	dane literaturowe [3]
	$10^{-2}GK_M$ (kPa ⁻¹)	
303	94,22	95,21
313	60,67	62,75
323	38,54	39,29
333	26,01	25,15

Tabela 3. Porównanie wartości stałych równowagi adsorcpcji izobutenu K_{IB} na sulfonowanym kopolimerze Amberlyst 15 z danymi literaturowymi

T(K)	dane literaturowe [3]	wyniki pomiarów	wyniki pomiarów *
	$10^{-2}GK_{IB}$ (kPa ⁻¹)		
273	111,85	110,12	81,22
283	41,14	43,32	32,07
293	17,55	15,65	11,37
303	8,21	7,45	5,40

* - pomiar koadsorcpcji izobutenu na jonicie z zaadsorbowanym metanolem

Na podstawie tych stałych równowagi adsorcpcji metanolu, izobutenu i koadsorcpcji izobutenu z metanolem obliczono entalpie adsorcpcji (tab. 4). Entalpia adsorcpcji metanolu na Amberlyście 15 wynosi $-39,7$ kJ/mol, izobutenu $-60,2$ kJ/mol, a koadsorcpcji izobutenu z metanolem $-64,2$ kJ/mol (tab. 4). Poprawność wykonanych pomiarów i obliczeń określono stosując reguły Boudarta [11]. Z tego zestawienia wynika, że obliczone z wyznaczonych entalpii adsorcpcji, entropia adsorcpcji metanolu spełnia wszystkie cztery reguły. Natomiast obliczona entropia adsorcpcji izobutenu i koadsorcpcji izobutenu z metanolem spełniają wymagania trzech pierwszych reguł. Jednak nie spełnia czwartej reguły, której spełnienie jako równania empirycznego nie jest ściśle wymagane.



Rys. 10. Wyznaczanie powierzchni pików koabsorbpcyjnego izobutenu z pików chromatograficznych: A – koabsorbpcyjny pik chromatograficzny metanolu i izobutenu, B – pik chromatograficzny metanolu, C – pik chromatograficzny izobutenu wyznaczony z różnicy sygnałów (mV) i czasu rejestracji (s) chromatogramu pików A i pików B.

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

	metanol	izobuten	izobuten*
Entalpia adsorpcji ΔH_a (kJ/mol)	-39,7	-60,2	-64,2
Standardowa entropia adsorpcji ΔS_a^o (J/mol K ¹)	-92,8	-180,6	-194,3
Standardowa entropia ^a S_{298}^o (J/mol K)	237,4	293,4	293,4
Reguły Boudarta ^b			
$\Delta S_a^o < 0$	-22,2 < 0	-43,2 < 0	-46,5 < 0
$ \Delta S_a^o < S_{298}^o$	-22,2 < 56,8	-43,6 < 70,2	-46,5 < 70,2
$ \Delta S_a^o > 10$	-22,2 > 10	-43,2 > 10	-46,5 > 10
$ \Delta S_a^o < 12,2 - 0,0014 \Delta H_a$	-22,2 < 25,4	-43,2 > 32,4	-46,5 > 33,4

* - pomiar koadsorpcji izobutenu

^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:

$$\Delta S_a^o < 0 \quad (18)$$

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:

$$|\Delta S_a^o| < S_{298}^o \quad (19)$$

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 cal mol⁻¹K⁻¹:

$$|\Delta S_a^o| > 10 \quad (20)$$

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:

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

4. Bezwzględna wartość entropii adsorpcji (przeliczona do warunków standardowych) powinna spełniać zależność:

$$|\Delta S_a^0| < 12,2 - 0,0014 \Delta H_a \quad (21)$$

Zależność (21) została wyznaczona jako równanie empiryczne, na podstawie pomiarów adsorpcji oraz pomiarów kinetyki reakcji katalitycznych. Wynika ona z liniowej zależności pomiędzy entalpią, a entropią adsorpcji.

PODSUMOWANIE

Zastosowane rozwiązanie konstrukcyjne dozownika 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 i izobutenu na Amberlyście 15.

LITERATURA

1. Albright R.L., Jakovac I.J.: *Catalysis by Functionalized Porous Organic Polymers*, IE 287-6/1985 Rohm & Haas, Philadelphia, PA.19105.
2. Kunin R., Meitzner E., Oline J., Fisher S.A.: *Characterization of Amberlyst 15*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res.Dev., 1 (1962) 140-144.
3. Paryczak T.: *Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizy*, PWN, Warszawa 1986.
4. Wigdegrauz M.S.: *Raztchety w gazovoj chromatografii*, Izd. Khimija, Moskwa, 1978.
5. Słomkiewicz P.M.: *Determination of adsorption equilibrium of alcohols and alkenes on a sulfonated styrene divinylbenzene copolymer*, Adsorption Science & Technology, 24/3 (2006) 239-256.
6. Lech A.: *Program komputerowy KSPD, Metroster*, Toruń 1999.
7. Słomkiewicz P.M.: *Determination of the adsorption model of alkenes and alcohols on sulfonic copolymer by inverse gas chromatography*, Journal of Chromatography A. 1034 (2004) 169-174.
8. Słomkiewicz P.M.: *Dozownik do pomiarów adsorpcyjnych, szczególnie metodą inwersyjnej chromatografii gazowej*, zgłoszenie patentowe, czerwiec 2010.

9. Słomkiewicz Piotr M.: *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. Boudart M., Mears D.E., Vannice M.A.: *Kinetics of heterogeneous catalytic reactions*, Ind. Chim. Belge 32 Special No, Vol. I (1967) 281-284.

