

den z jego składników przechodził całkowicie do fazy wodnej. Stężenie pozostałych dwóch składników mierzyli interferometrycznie.

Ościk [8] badał adsorpcję aniliny na żelu krzemionkowym z szeregu roztworów trójskładnikowych, stosując dynamiczną metodę pomiaru. Adsorpcja aniliny mierzona była przy stałych stosunkach objętościowych pozostałych dwóch składników roztworu.

Minka i Myers [6] badali adsorpcję z roztworu trójskładnikowego benzen + octan etylu + cykloheksan. Skład równowagowych roztworów dwuskładnikowych określali refraktometrycznie a roztworów trójskładnikowych - przez pomiar gęstości i współczynnika załamania światła.

Kiselew i Dawidow [11] do mierzenia stężeń równowagowych roztworów trójskładnikowych zastosowali metodę chromatografii gazowej, stwierdzając jej przydatność w prowadzonych badaniach.

Przedstawiony przegląd literatury obejmuje w zasadzie wszystkie dotychczasowe liczące się badania, dotyczące procesu adsorpcji z roztworów wieloskładnikowych. Dotychczas brak jednak obszerniejszych i bardziej wszechstronnych badań tego zagadnienia, które byłyby podstawą do pożytecznych uogólnień.

Niniejsza praca, będąca kontynuacją badań Ościka [8,9,10], jest zarazem początkiem planowanych obszerniejszych badań adsorpcji z ciekłych mieszanin trójskładnikowych.

Badania procesu adsorpcji z roztworów dwuskładnikowych są prowadzone już od dawna i dobrze opracowano metody pomiarów oraz sam proces tak od strony teoretycznej, jak i praktycznej. Z tego powodu dużego znaczenia nabiera zagadnienie powiązania procesu adsorpcji z roztworów wieloskładnikowych z danymi otrzymanymi dla odpowiednich roztworów dwuskładnikowych. W ten sposób można uprościć badania adsorpcji z roztworów wieloskładnikowych, określić wpływ poszczególnych jego składników na przebieg izotermy adsorpcji interesującej nas substancji.

Dla roztworów doskonałych termodynamiczne rozważania prowadzą do równania wiążącego stężenie powierzchniowe substancji adsorbowanej z roztworu wieloskładnikowego z jej stężeniami powierzchniowymi, gdy jest ona adsorbowana z odpowiednich roz-

tworów dwuskładnikowych. Okazało się, że w przypadku gdy stosunek ułamków molowych składników roztworu dwuskładnikowego $k+1$ w równowadze adsorpcyjnej jest równy stosunkowi ułamków molowych tych samych składników w roztworze wieloskładnikowym, czyli gdy:

$$\left(\frac{X_k}{X_i}\right)_{i,k} = \left(\frac{X_k}{X_i}\right) \sum_i \quad (1)$$

to takie stosunki ułamków molowych tych substancji w warstwie powierzchniowej są sobie równe, więc

$$\left(\frac{X_k^s}{X_i^s}\right)_{i,k} = \left(\frac{X_k^s}{X_i^s}\right) \sum_i \quad (2)$$

Jeżeli spełniony jest warunek (1), to otrzymamy równanie:

$$\left(X_k^s\right)_{\sum_i} = \left[(2-n) + \sum_{i \neq k}^{n-1} \left(X_k^s\right)_{i,k}^{-1} \right]^{-1} \quad (3)$$

w którym "n" jest liczbą składników roztworu wieloskładnikowego. Dla roztworu trójskładnikowego "1 + 2 + 3" równanie (3) napiszemy w postaci:

$$\left(X_1^s\right)_{\sum_i} = \left[\left(X_1^s\right)_{12}^{-1} + \left(X_1^s\right)_{13}^{-1} - 1 \right]^{-1} \quad (4)$$

W niniejszej pracy przeprowadzono badania procesu adsorpcji benzenu, toluenu i p-ksylenu z roztworów trójskładnikowych o własnościach zbliżonych do roztworu doskonałego. Celem tych badań było:

1. Sprawdzenie, w jakim stopniu równanie (4) może być użyteczne w badaniach procesu adsorpcji z zastosowanych roztworów.
2. Ocena struktury tworzącej się warstwy adsorpcyjnej.
3. Sprawdzenie możliwości zastosowania chromatografii gazowej do oznaczenia stężeń składników roztworów dwu- i trójskładnikowych w równowadze adsorpcyjnej.

CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA

Pomiary adsorpcji benzenu, toluenu i p-ksylenu na żelu krzemionkowym przeprowadzono metodą statyczną, początkowo z roztworów dwuskładnikowych z n-heptanem oraz z cykloheksanem, a następnie z roztworów trójskładnikowych zawierających n-heptan i cykloheksan o stałym stosunku ułamków molowych 3, 1, 1/3.

Składniki roztworów suszono wyprażonym żelem krzemionkowym. Zawartość wody sprawdzona metodą Fischera [3] wynosiła 40-60 ppm,

Adsorbentem był żel krzemionkowy firmy Merck o średnicy ziarna 0,2-0,5 mm i powierzchni właściwej 292 m²/g. Powierzchnię właściwą zmierzono metodą cieplnej desorpcji azotu Nelsena i Eggertsa [7]. Przed użyciem żel krzemionkowy suszono przez 10 godz. w temp. 200°C w atmosferze azotu. Odważano go w specjalnych ampułkach, zalewano odpowiednią ilością roztworu i po szczelnym zamknięciu pozostawiano na 24 godz. w celu ustalenia równowagi adsorpcyjnej, w tym czasie ampułki były kilkakrotnie wstrząsane.

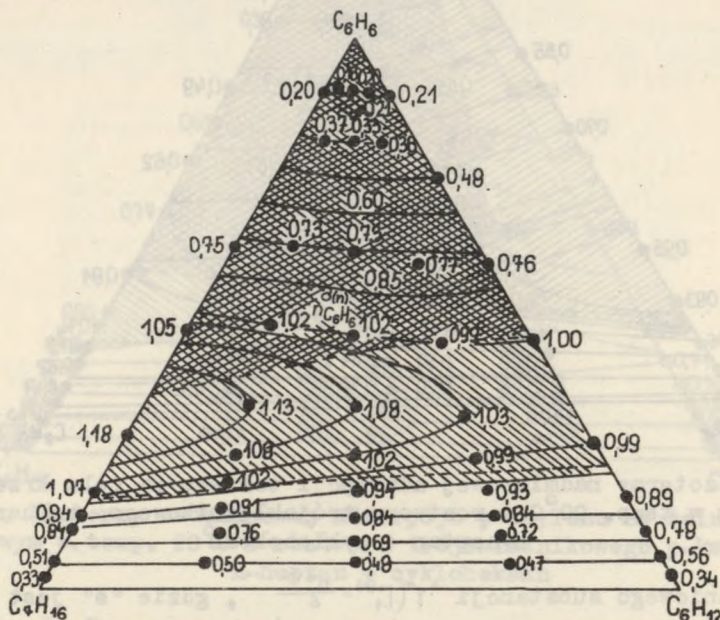
Skład roztworu w równowadze adsorpcyjnej określano metodą gazowej chromatografii podziałkowej. Rozdział prowadzono na kolumnie 1 m x 4 mm, napełnionej Polsorbem B-AW-DMCS o ziarnie 0,15-0,2 mm z naniesionym jako faza olejem silikonowym 10 % i gazem nośnym - wodorem.

Nadmiar powierzchniowy danej substancji obliczono ze wzoru:

$$\sigma_1^{(n)} = \frac{n^{\circ}(x_1^{\circ} - x_1)}{m} \quad (5)$$

w którym n° jest całkowitą liczbą moli składników roztworu wziętego do pomiaru, x_1° i x_1 są ułamiłkami molowymi substancji „1” odpowiednio w roztworze wyjściowym i roztworze równowagowym, m - jest masą adsorbentu. Otrzymane wyniki przedstawiono na trójkącie Gibbsa, którego boki przedstawiają skład odpowiednich dwuskładnikowych roztworów równowagowych, a jego pole - skład równowagowych roztworów trójskładnikowych. Na tym trójkącie kółkami

oznaczono adsorpcję (nadmiary powierzchniowe) benzenu, toluenu lub p-ksyleniu dla odpowiadających im ułankom molowym roztworów równowagowych. Krzywe na trójkącie Gibbisa przedstawiają linie łączące punkty o jednakowej wartości nadmiarowej adsorpcji wymienionych substancji (ryc. 1-3).

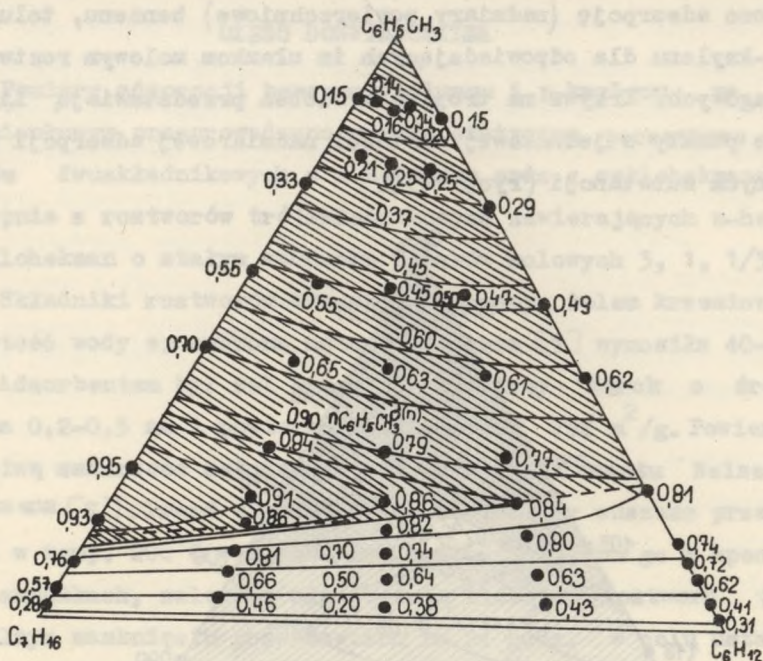


Ryc. 1. Izoterm nadmiarowej adsorpcji benzenu na żelu krzemionkowym w temp. 20°C z roztworu trójskładnikowego benzen + n-heptan + cykloheksan

Jeżeli znane są wartości powierzchni siadania molekuł oraz powierzchnia właściwa adsorbentu, możliwe jest obliczenie liczby monomolekularnych warstw adsorbentu na powierzchni w oparciu o równanie (1):

$$X_1^s = \frac{t \cdot x_1 + a_2 \Gamma_1^{(n)}}{t - (a_1 - a_2) \Gamma_1^{(n)}} \quad (6)$$

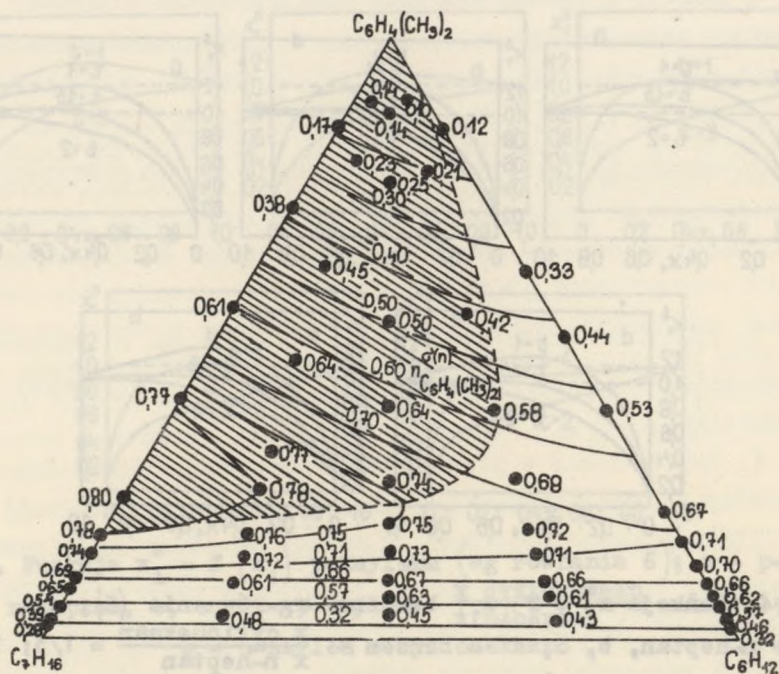
w którym X_1^s jest ułankiem molowym substancji "1" w warstwie powierzchniowej, "t" jest liczbą monomolekularnych warstw tworzących warstwę adsorpcyjną, a_1 i a_2 są wartościami powierzchni zajmowanej przez 1 mol cząsteczek składnika "1" i "2" odpowiednio, w monowarstwie adsorpcyjnej, $\Gamma_1^{(n)}$ jest nadmiarem stężenia



Ryc. 2. Izotermy nadmiarowej adsorpcji toluenu na żelu krzemionkowym w temp. 20°C i roztworu trójskładnikowego toluen + n-heptan + cykloheksan

powierzchniowej substancji "1" ($\Gamma_1^{(m)} = \frac{n_1^d}{s}$, gdzie "s" jest wartością powierzchni właściwej adsorbentu), x_1 jest ułamkiem molowym składnika "1" w równowadze adsorpcyjnej.

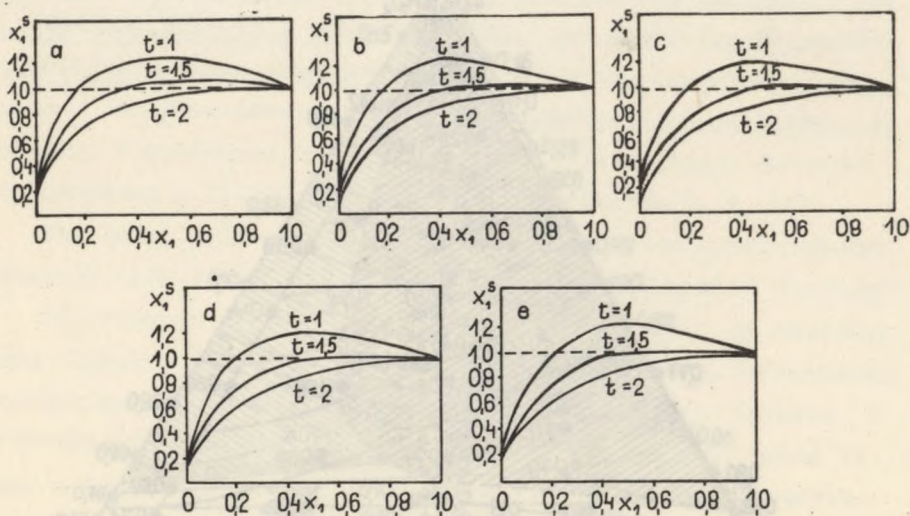
Powszechnie przyjęte wartości powierzchni siadania cząsteczek przy ich płaskiej orientacji do powierzchni wynoszą odpowiednio: benzen - $0,40 \text{ nm}^2$, toluen - $0,46 \text{ nm}^2$, p-ksylen - $0,50 \text{ nm}^2$, n-heptan - $0,56 \text{ nm}^2$, cykloheksan - $0,45 \text{ nm}^2$. Opierając się na podanych wartościach "powierzchni siadania" molekuł [5], obliczono wykorzystując równanie (6) liczbę monomolekularnych warstw tworzących warstwy adsorpcyjne. By móc zastosować równanie (6) do obliczenia X_1^S z roztworów trójskładnikowych a₂ brano średnie arytmetyczne odpowiednich wartości n-heptanu i cykloheksanu, które wynosiły odpowiednio przy stosunkach ułamków molowych cykloheksanu do n-heptanu = 1/3, 1 i 3; $3,24 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{mol}$; $3,06 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{mol}$ i



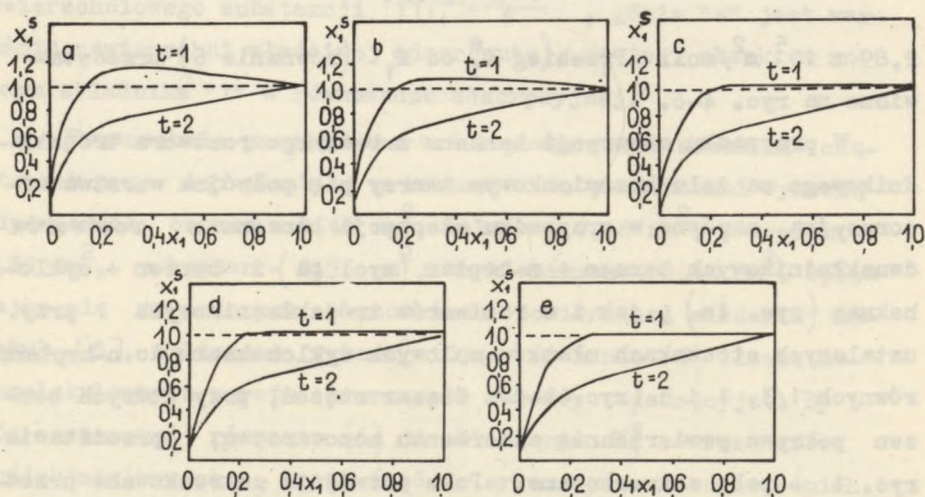
Ryc. 3. Izotermy nadmiarowej adsorpcji p-ksylenu na żelu krzemionkowym w temp. 20°C z roztworu trójskładnikowego p-ksylen + n-heptan + cykloheksan

$2,89 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{mol}$. Przebieg X_1^S od X_1 (równanie 6) przedstawiono na ryc. 4-6.

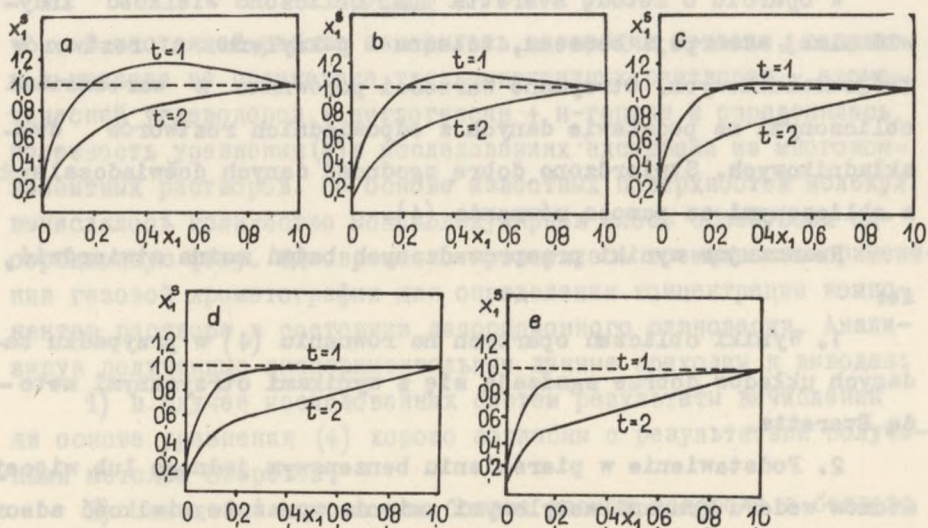
W przypadku adsorpcji benzenu z badanego roztworu trójskładnikowego na żelu krzemionkowym tworzy się podwójna warstwa adsorpcyjna, zarówno w przypadku adsorpcji benzenu z roztworów dwuskładnikowych benzen + n-heptan (ryc. 4a) i benzen + cykloheksan (ryc. 4e), jak i z roztworów trójskładnikowych przy ustalonych stosunkach ułamków molowych cykloheksanu do n-heptanu, równych 1/3, 1 i 3 (ryc. 4b-d). Obszar stężeń, przy których benzen pokrywa powierzchnię adsorbentu monowarstwą, przedstawia ryc. 1 - pole zakreskowane. Pole podwójnie zakreskowane przedstawia obszar stężeń, w którym warstwa adsorpcyjna przekracza średnie biorąc grubość 1,5 molekuly. Podczas adsorpcji toluenu z roztworu trójskładnikowego obserwujemy podobne zjawisko (ryc. 5a-e). Analizując otrzymane wyniki można zaobserwować, że



Ryc. 4. Funkcja $x_1^S = f(x_1)$ benzemu wg równania (6); a - benzen + n-heptan, b, c, d - benzen + $\frac{x \text{ cykloheksan}}{x \text{ n-heptan}} = 1/3; 1; 3$, e - benzen + cykloheksan



Ryc. 5. Funkcja $x_1^S = f(x_1)$ toluemu (wg równania 6); a- toluen + n-heptan, b, c, d - toluen + $\frac{x \text{ cykloheksan}}{x \text{ n-heptan}} = 1/3; 1; 3$. e- toluen + cykloheksan



Ryc.6. Funkcja $x_1^s = f(x_1)$ p-ksylenu (wg równania 6); a - p-ksylen + n-heptan, b, c, d - p-ksylen + $\frac{x \text{ cykloheksan}}{x \text{ n-heptan}} = 1/3; 1; 3$, e - p-ksylen + cykloheksan

szybkość narastania drugiej warstwy jest mniejsza niż w przypadku benzenu. Pokrycie warstwą grubości 1,5 molekuly w tym układzie jest praktycznie nieosiągalne. Obszar pokrycia jedną warstwą powierzchni żeluz przedstawiiony jest na ryc. 2 (zakreskowane pole na trójkącie Gibbsa).

Tworzenie się monowarstwy podczas adsorpcji p-ksylenu z badanych roztworów trójskładnikowych przedstawia ryc. 6 a-e. Zakres stężeń tych składników, przy których żel krzemionkowy pokryty jest monowarstwą p-ksylenu, przedstawia zakreskowane pole na trójkącie Gibbsa (ryc. 3).

DYSKUSJA

Wyniki pomiarów adsorpcji benzenu, toluenu i p-ksylenu z roztworów trójskładnikowych (ryc. 1-3) wykazały, że adsorpcja tych substancji wzrasta wraz ze stężeniem n-heptanu w równowagowym roztworze trójskładnikowym, przy czym wielkość adsorpcji największa dla benzenu maleje wraz ze wzrostem liczby podstawionych grup metylowych.

W oparciu o metodę Everetta [2] obliczono wielkość indywidualnej adsorpcji benzenu, toluenu i p-ksylenu z roztworów trójskładnikowych. Otrzymane wartości porównano z wartościami obliczonymi na podstawie danych z odpowiednich roztworów dwuskładnikowych. Stwierdzono dobrą zgodność danych doświadczalnych z obliczonymi za pomocą równania (4).

Reasumując wyniki przeprowadzonych badań można stwierdzić, że:

1. Wyniki obliczeń opartych na równaniu (4) w przypadku badanych układów dobrze zgadzają się z wynikami otrzymanymi metodą Everetta.

2. Podstawienie w pierścieniu benzenowym jednego lub więcej atomów wodoru grupami metylowymi zmienia wyraźnie wielkość adsorpcji i strukturę warstwy adsorpcyjnej. Powodem tego może być zwiększenie powierzchni siadania cząsteczek adsorbentu oraz "efekt strukturalny" (przeszkody strukturalne) wywołany podstawnikami.

3. W przypadku badanych układów chromatografia gazowa może być stosowana do mierzenia stężeń równowagowych roztworów trójskładnikowych. Oczywiście, jest to uwarunkowane odpowiednim doбором wypełnienia kolumny oraz warunkami prowadzenia pomiarów.

PISMIENICTWO

1. Brown C. E., Everett D.H., Morgan C. J.: *J. C. S. Faraday I* 71, 883 (1975).
2. Everett D.H.: *Trans. Faraday Soc.* 60, 1803 (1964).
3. Fischer K.: *Bull. Soc. Chim. France* 394-399 (1970).
4. Griazew N.N., Kiselew A.W.: *Žurn. Fiz. Chim.* 33, 1581 (1959).
5. McClellan A.L., Harnsberger H.F.: *J. Colloid Interf. Sci.* 23, 577 (1967).
6. Minka C.M., Myers A.L.: *A. I. Ch. E. Journ.* v. 19, No 3 (1973).
7. Nelsen F.M., Eggertsen F.T.: *Anal. Chem.* 30, 1387 (1958).
8. Ościk J.: *Bull. Acad. Sci. Polon. ser. chim.* 99, 29 (1961).
9. Ościk J.: *Bull. Acad. Sci. Polon. ser. chim.* 9, 33 (1961).
10. Ościk J.: *Przemysł Chemiczny* 40, 281 (1961).
11. Васильев В.С., Давидов В.И., Киселев А.В.: *Докл. Акад. Наук СССР* 192, 1299 (1970).

РЕЗЮМЕ

В настоящей работе измерялась адсорбция бензола, толуола и п-ксилола на силикагеле трехкомпонентных растворов - ароматический углеводород + циклогексан + н-гептан и определялась полезность уравнения (4) в исследованиях адсорбции из многокомпонентных растворов. На основе известных поверхностей молекул вычислялось количество мономолекулярных слоев образующих адсорбционную фазу. Одновременно проверялась возможность применения газовой хроматографии для определения концентрации компонентов раствора в состоянии адсорбционного равновесия. Анализируя полученные экспериментальные данные приходим к выводам:

- 1) в случае исследованных систем результаты вычислений на основе уравнения (4) хорошо согласны с результатами полученными методом Эверетта;
- 2) замещение одного или больше атомов водорода в бензоле метильными группами влияет на величину адсорбции и структуру адсорбционного слоя;
- 3) в случае исследованных систем газохроматографический метод пригоден для измерения равновесных концентраций трехкомпонентных растворов.

SUMMARY

In the present paper the measurements of adsorption of benzene, toluene and p-xylene on silica gel from ternary solutions - aromatic hydrocarbon + cyclohexane + n-heptane were performed and the usefulness of eqn (4) in the studies of adsorption equilibria for multicomponent system was investigated. On the basis of known values of "sitting areas" of molecules a number of monomolecular layers on the surface was calculated.

Simultaneously, the possibility of application of gas chromatographic method for evaluation of concentration of components of multicomponent mixture in adsorption equilibrium was tested.

On the basis of the analysis of experimental data we can draw following conclusions:

- 1) in the case of investigated systems results obtained from eqn (4) are in good agreement with results obtained from Everett's method;
- 2) substitution of one or more hydrogen atoms in benzene ring by methyl groups causes the change of adsorption value and the structure of adsorbed layer;
- 3) in the case of investigated systems gas chromatographic method can be used for measurements of equilibrium concentrations of ternary solutions.

