

УДК 543.544:543.51

## АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ АДСОРБЕНТОВ АМБЕРЛИТА ХАД-7 И ХРОМОСОРБА-107

И.А. Бардина, Н.В. Ковалева, Ю.С. Никитин

*(кафедра физической химии)*

Газохроматографическим методом изучены (в области Генри) адсорбционные свойства полимерных адсорбентов амберлита ХАД-7 и хромосорба-107 (полиакриловых эфиров) по отношению к представителям разных классов органических веществ (н-алканов, ароматических углеводородов, н-спиртов, простых и сложных эфиров, кетонов, галогенуглеводородов). Определены зависимости удерживаемых объемов от температуры, из которых рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции ( $\Delta U_1$ ,  $\Delta S_1^0$ ) для изученных систем.

Исследование химии поверхности различных адсорбентов и их межмолекулярных взаимодействий с молекулами, различающимися геометрией и электронной структурой, позволяет оптимизировать выбор адсорбентов для решения различных задач, в частности для концентрирования микропримесей органических соединений из атмосферы, и оптимизировать процессы концентрирования и термодесорбции. С этой целью в настоящей работе продолжено изучение адсорбционных свойств пористых полимеров по отношению к представителям различных классов органических соединений.

### Экспериментальная часть

Характеристики пористых полимеров приведены в табл.1. В качестве адсорбатов были применены веще-

Таблица 1

Характеристики пористых полимеров

Адсорбент	Химический состав	Удельная поверхность $S$ , м <sup>2</sup> /г	Предельная температура термостойкости, °С	Насыпная плотность $d$ , г/см <sup>3</sup>
Хромосорб-107	Полиакриловый эфир	400–500	250	0.28
ХАД-7	Полиакриловый эфир	226	200	0.57

Т а б л и ц а 2

**Коэффициенты корреляции ( $\gamma$ ), коэффициенты уравнения (1) и значения  $V_{m,1}$  при 20, 100 и 200° на хромосорбе-107**

Адсорбат	Температурный интервал, °С	$\gamma$	-А	В	$V_{m,1}$ , л/г (20° С)	$V_{m,1}$ , мл/г (100° С)	$V_{m,1}$ , мл/г (200° С)	$q_{v,1}$ , ккал/моль	$-\Delta S_1^0$ кал/моль·град
<i>n</i> -Пентан	110–150	0.9997	3.9389	2355.4	12.5	236.3	10.9	10.8	18.0
<i>n</i> -Гексан	140–170	0.9999	4.2261	2643.5	61.8	721.6	23.0	12.1	19.3
<i>n</i> -Гептан	160–200	0.9998	4.5159	2938.8	308.0	2206.4	48.1	13.4	20.6
Метанол	80 –120	0.9999	4.1403	2298.1	5.0	104.3	5.2	10.5	18.9
Этанол	110–150	0.9997	4.1785	2482.4	19.5	298.0	11.7	11.3	19.1
Пропанол	130–170	1.0000	4.3200	2721.6	91.9	940.0	27.0	12.4	19.7
Бутанол	160–200	0.9998	4.5810	3011.6	492.6	3089.6	60.8	13.8	20.9
Диэтиловый эфир	120–160	0.9999	4.1952	2496.6	21.0	313.0	12.1	11.4	19.2
Дипропиловый эфир	160–200	0.9995	4.4973	2920.8	291.8	2130.0	47.3	13.3	20.6
Этилацетат	140–180	1.0000	4.4559	2816.2	141.0	1230.0	31.3	12.9	20.4
Пропилацетат	160–200	0.9998	4.6478	3053.4	586.0	3430.0	63.9	14.0	21.2
Ацетон	120–160	0.9999	3.9754	2467.5	27.2	433.9	17.4	11.3	18.2
МЭК	140–180	1.0000	4.2731	2754.2	132.0	1280.0	35.0	12.6	19.5
Хлороформ	140–180	1.0000	4.0893	2632.4	77.7	923.0	29.8	12.0	18.7
Четыреххлористый углерод	140–180	0.9999	3.6938	2461.3	50.0	798.0	32.0	11.2	16.9
Ацетонитрил	120–160	0.9999	3.7000	2361.9	22.7	426.1	19.6	10.8	16.9

ства, молекулы которых имеют различную электронную структуру и относятся к разным группам [1] по их способности к специфическим и неспецифическим взаимодействиям, т.е. *n*-алканы, ароматические углеводороды и их производные.

Газохроматографические исследования проводили на хроматографе «Цвет-106» с пламенно-ионизационным детектором. Применяли колонки из нержавеющей стали длиной 12 см, внутренним диаметром 4 мм, скорость газа-носителя (азота) составляла 30 мл/мин, а масса адсорбента в колонке – 1.25144 и 0.54664 г для амберлита ХАД-7 и хромосорба-107 соответственно.

Для каждого адсорбата все измерения проводили в области Генри. Из температурной зависимости удерживаемых объемов ( $V_{m,1}$ ) были рассчитаны дифференциальные теплоты адсорбции  $q_{v,1} = -\Delta U_1$ , стандартные мольные изменения энтропии адсорбата  $\Delta S_1^0$  [1] и экстраполированные значения  $V_{m,1}$  при 20° (температуре

концентрирования) и  $V_{m,1}$  при 200° (температуре термодесорбции).

Из зависимости  $q_{v,1}$  от общей поляризуемости молекул ( $\alpha$ ) определены вклады величин энергии специфического взаимодействия в общую теплоту адсорбции  $q_{v,1\text{спец}}$  [2]. Для некоторых соединений рассчитаны значения разности изменений свободной энергии по отношению к пентану

$$\Delta F_{\text{отн}} = -RT \ln (V_{m,1} / V_{m,1} C_5H_{12}).$$

**Обсуждение результатов**

Зависимости  $\lg V_{m,1}$  от  $1/T$  для всех адсорбатов в исследованном интервале температур линейны. Коэффициенты корреляции и коэффициенты уравнения

$$\lg V_{m,1} = A + B/T \tag{1}$$

приведены в табл. 2 и 3. Там же приведены значения  $q_{v,1}$  и  $\Delta S_p^0$  а также  $V_{m,1}$  при 20° и  $V_{m,1}$  при 200°.

Таблица 3

Коэффициенты корреляции ( $\gamma$ ), коэффициенты уравнения (I) и значения  $V_{m,1}$  при 20, 100 и 200 ° на ХАД-7

Адсорбат	Температурный интервал, °С	$\gamma$	-А	В	$V_{m,1}$ , л/г (20°С)	$V_{m,1}$ , мл/г (100°С)	$V_{m,1}$ , мл/г (200°С)	$q_{v,1}$ , ккал/моль	$\Delta S_1^0$ , кал/моль·град
<i>n</i> -Пентан	100–150	0.9990	4.9212	2579.8	7.6	98.3	3.4	11.8	22.5
<i>n</i> -Гексан	130–170	0.9993	4.9527	2769.7	31.3	295.0	8.0	12.7	22.6
<i>n</i> -Гептан	160–200	0.9969	4.9563	2923.2	103.6	754.3	16.7	13.4	22.6
<i>n</i> -Октан	170–205	0.9976	4.9439	3041.1	269.2	1606.8	30.4	13.9	22.6
Бензол	130–170	0.9972	4.4069	2618.1	33.4	406.9	13.4	12.0	20.1
Толуол	160–200	0.9978	4.9749	3024.7	218.1	1338.4	25.4	13.8	22.8
Метанол	90–130	0.9992	4.2242	2225.9	2.3	55.1	3.0	10.2	19.3
Этанол	110–150	0.9995	4.6451	2521.9	9.1	129.8	4.8	11.5	21.2
Пропанол	130–170	0.9996	4.8707	2792.4	45.2	409.8	10.7	12.8	22.3
Бутанол	160–200	0.9994	5.2929	3141.7	265.7	1338.6	22.2	14.4	24.2
Диэтиловый эфир	100–150	0.9999	4.9835	2635.3	10.1	119.9	3.9	12.0	22.8
Дипропиловый эфир	150–190	0.9990	4.9873	2920.5	94.5	691.0	15.3	13.4	22.8
Ацетон	110–150	0.9984	3.7077	2195.0	5.9	147.7	8.5	10.0	16.9
МЭК	130–170	0.9998	4.3996	2620.0	34.5	418.7	13.7	12.0	20.1
Этилацетат	130–170	0.9966	5.0789	2890.2	60.3	464.2	10.7	13.2	23.2
Пропилацетат	150–190	1.0000	4.9789	3000.8	180.9	1155.9	23.1	13.7	22.8
Хлороформ	130–170	0.9995	4.0413	2404.6	14.5	252.8	11.0	11.0	18.5
Четыреххлористый углерод	130–170	0.9991	4.0289	2409.3	15.5	267.1	11.6	11.0	18.4
Ацетонитрил	110–150	0.9992	3.8568	2258.4	7.0	156.8	8.3	10.3	17.6

Зависимости  $q_{v,1}$  от числа атомов углерода  $n_C$  в молекулах для гомологических рядов также линейны (рисунок).

При взаимодействии *n*-алканов с поверхностью этих полимеров значения  $V_{m,1}$  и  $q_{v,1}$  увеличиваются с увеличением числа атомов углерода в молекуле и описываются следующими уравнениями (для  $C_5 - C_7$ ):

на хромосорбе-107

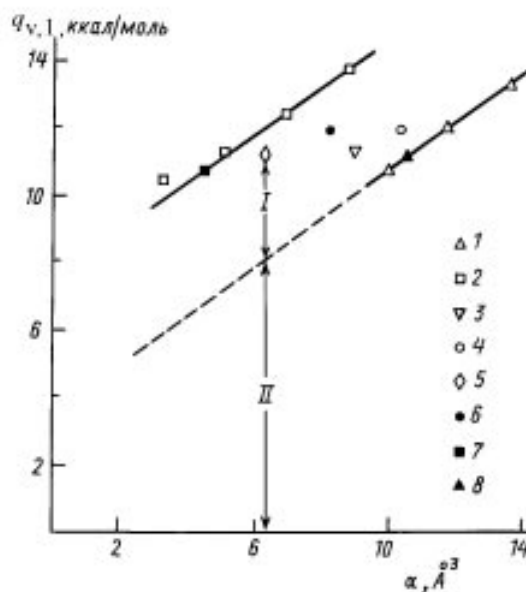
$$\lg V_{m,1} (100^\circ\text{C}) = -0.08 + 0.41 n_C; q_{v,1} = 4.3 + 1.30 n_C,$$

на амберлите ХАД-7

$$\lg V_{m,1} (100^\circ\text{C}) = -0.03 + 0.48 n_C; q_{v,1} = 7.8 + 0.8 n_C.$$

Величины  $V_{m,1}$  для бензола на этих адсорбентах при всех температурах больше, чем для *n*-гексана, и значительно больше, чем для *n*-пентана с близкой общей поляризуемостью молекул.

В табл. 4 сопоставлены термодинамические характеристики адсорбции для тестовых адсорбатов на



Зависимость  $q_{v,1}$  от общей поляризуемости ( $\alpha$ ) на хромосорбе-107: 1 – *n*-алканы, 2 – *n*-спирты, 3 – диэтиловый эфир, 4 – бензол, 5 – ацетон, 6 – хлороформ, 7 – ацетонитрил, 8 – четыреххлористый углерод; I –  $q_{v,1\text{спец}}$ ; II –  $q_{v,1\text{дисп}}$

Таблица 4

**Термодинамические характеристики адсорбции при 100° для тестовых адсорбатов на полимерных адсорбентах и ГТС ( -  $\Delta F_{\text{отн.}}$ , кал/моль,  $q_{v,1}$ , ккал/моль)**

Адсорбат	$\alpha, \text{Å}^3$	$\mu, D$	Хромосорб-107			ХАД-7			ГТС		
			$V_{\text{отн}}$	$-\Delta F_{\text{отн}}$	$q_{v,1}$	$V_{\text{отн}}$	$-\Delta F_{\text{отн}}$	$q_{v,1}$	$V_{\text{отн}}$	$-\Delta F_{\text{отн}}$	$q_{v,1}$
<i>n</i> -Пентан	9.95	0.00	1.00	0.00	10.8	1.00	0.00	11.8	1.00	0.00	8.2
<i>n</i> -Гексан	11.78	0.00	3.04	823.5	12.1	3.01	816.0	12.7	4.2	1062.0	9.7
Бензол	10.2	0.00	5.06	1200.9	12.0	4.14	1052.3	12.0	2.5	678.7	9.1
Диэтиловый эфир	9.02	1.17	1.32	205.6	11.4	1.22	147.0	12.0	0.67	-296.6	8.1
Ацетон	6.32	2.73	1.80	435.4	11.3	1.50	300.0	10.0	0.25	-1026.8	7.6
Ацетонитрил	4.40	3.96	1.80	435.2	10.8	1.60	348.1	10.3	-	-	-
Бутанол	8.72	1.66	13.00	1899.8	13.8	13.60	1993.2	14.4	1.4	-249.2	9.4

Таблица 5

Значения вклада энергии специфического взаимодействия  $q_{v,1\text{спец}}$  (ккал/моль) в величину  $q_{v,1}$  для различных функциональных групп

Адсорбент	—O—	>C=O	>C—OH	CN—
ХАД-7	0.6	0.0	3.1	1.7
Хромосорб-107	1.4	4.4	4.0	4.0

амберлите ХАД-7, хромосорбе-107 и непористом неспецифическом адсорбенте с однородной поверхностью — графитированной термической саже (ГТС).

Наличие  $\pi$ -электронов в молекуле ароматических углеводородов вносит заметный вклад в межмолекулярные взаимодействия этих соединений с функциональными группами на поверхности этих полимеров. Так, в отличие от ГТС, на полимерных адсорбентах значения  $-\Delta F_{\text{отн}}$  для бензола больше, чем для *n*-гексана, что указывает на проявление специфических взаимодействий молекул бензола с поверхностью этих полимеров.

По отношению к простым эфирам эти полимеры мало активны. В значительно большей степени специфические взаимодействия при адсорбции на этих полимерах проявляются к молекулам спиртов. В табл. 5 приведены энергии специфического взаимодействия для различных функциональных групп, вычисленные из зависимости  $q_{v,1}$  от  $\alpha$  (рисунок).

Из табл. 2 – 5 видно, что наибольшие величины  $V_{m,1}$ ,  $\Delta F_{\text{отн}}$ ,  $q_{v,1}$  и  $q_{v,1\text{спец}}$  наблюдаются для спиртов, что обусловлено образованием водородной связи OH-группы молекул спиртов со сложно-эфирными

группами на поверхности этих полимеров, как и в [3], хотя энергия водородной связи невелика (на ХАД-7 – около 3 ккал/моль, а на хромосорбе 107 – около 4 ккал/моль).

Такой же вклад в общую энергию адсорбции вносят диполь-дипольные взаимодействия при адсорбции небольшой, но сильно полярной молекулы  $\text{CH}_3\text{CN}$  (табл. 4, 5).

Хотя хромосорб-107 и амберлит ХАД-7 имеют одинаковую химическую природу, по отношению к полярным соединениям их адсорбционные свойства различны, что, вероятно, обусловлено различным содержанием сложно-эфирных групп на поверхности этих полимеров.

В качестве характеристики адсорбционной способности адсорбентов для концентрирования микропримесей органических веществ могут служить  $V_{m,1}$  при температуре окружающей среды (объемы до проскока) [4]. В табл. 2, 3 приведены экстраполированные значения  $V_{m,1}$  при 20 и 200°. Непосредственное их определение затруднено или невозможно из-за слишком большого времени удерживания при температуре окружающей среды.

Если концентрирование происходит при другой температуре, то  $V_{m,1}$  можно рассчитать по уравнению (1), пользуясь коэффициентами, приведенными в табл. 2 – 3. В табл. 6 сопоставлены значения  $V_{m,1}$  при 30° для некоторых адсорбатов на ХАД-7 и ХАД-2, приведенные в работе [5] и наши данные, рассчитанные по уравнению (1) с использованием коэффициентов А и В (для ХАД-7 см. табл. 3; для ХАД-2 коэффициенты А и В приведены в [6]). Несмотря на то что эти величины получены экстраполяцией из области высоких температур в область низких, совпадение их вполне удовлетворительное.

Таблица 6

Значения  $V_{m,1}$  (л/г) при 30° некоторых адсорбатов на полимерных адсорбентах ХАД-7 и ХАД-2

Адсорбат	ХАД-7		ХАД-2	
	Настоящая работа	[5]	[5]	[6]
Этанол	4.7	4.3	1.2	1.0
<i>n</i> -Гексан	15.4	16.0	15.0	15.4
Диэтиловый эфир	5.1	3.7	3.0	3.0

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В., Яшин Я.И. // Газоадсорбционная хроматография. М., 1967.
2. Barrer R.M. // J. Colloid Interface Sci. 1966. 21. P. 415
3. Сакодынский К.И., Панина Л.И. // Полимерные адсорбенты для молекулярной хроматографии. М., 1977.
4. Новак И. // Количественный анализ методом газовой хроматографии. М., 1978.
5. Figge K., Rabel W., Wieck L. // Fresenius Z. Anal. Chem. 1987. 327. P. 261.
6. Бардина И.А., Ковалева Н.В., Никитин Ю.С. // ЖФХ. 1995. 69. С. 705.