



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Лу Пей-чжан,
Г. А. Газиев, Г. М. Жаброва, Б. М. Каденаци,
В. В. Бражников, Быстрый хроматографический метод измерения изотерм адсорбции газов и паров,
Докл. АН СССР, 1960, том 133, номер 4, 878–881

<https://www.mathnet.ru/dan23885>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.87

16 мая 2025 г., 02:06:28



Член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ, М. И. ЯНОВСКИЙ,
ЛУ ПЕЙ-ЧЖАН, Г. А. ГАЗИЕВ, Г. М. ЖАБРОВА,
Б. М. КАДЕНАЦИ и В. В. БРАЖНИКОВ

БЫСТРЫЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ

Разработка быстрых и надежных методов измерения удельной поверхности твердых тел представляет собой важную в практическом и научном отношении задачу. В гетерогенном катализе величина удельной поверхности весьма существенна для производительности многих технических процессов.

Наибольшее распространение в настоящее время получили вакуумные методы определения удельной поверхности (весовые, волюмометрические, манометрические). Необходимость проведения опытов в сложной вакуумной аппаратуре и длительная откачка образцов перед измерениями (тренировка) являются существенными препятствиями для использования данных методов при широком обследовании большого количества образцов адсорбентов и катализаторов.

Весьма перспективна хроматографическая методика измерения изотерм адсорбции, которая вытекает из работ Вильсона⁽¹⁾, еще в 1940 г. теоретически разобравшего вопрос о зависимости вида хроматографической кривой от формы изотермы при условии отсутствия осложнений, связанных с кинетикой адсорбции и продольной диффузией. Эти условия наиболее полно реализуются в газоадсорбционной хроматографии⁽²⁻⁴⁾.

В настоящей работе проведено сопоставление двух вариантов хроматографического измерения изотерм адсорбции с обычной вакуумной методикой.

Экспериментальная часть

Схема хроматографической установки представлена на рис. 1. Основная часть прибора состояла из динамической трубки 3, заполненной адсорбентом или катализатором,

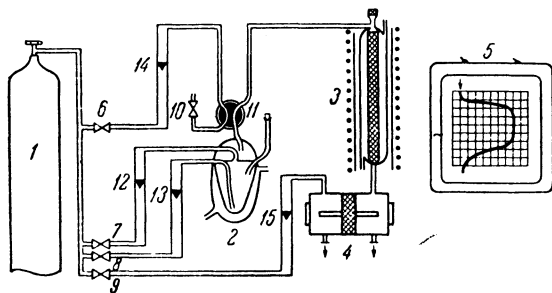


Рис. 1. Схема установки. 1 — баллон с газом-носителем; 2 — барботер с адсорбатом; 3 — хроматографическая колонка; 4 — газоанализатор; 5 — самопишущий потенциометр; 6, 7, 8, 9, 10 — вентили тонкой регулировки; 11 — четырехходовой кран; 12, 13, 14, 15 — реометры

термостатируемого барботера 2 с адсорбатом, чувствительного газоанализатора 4, показания которого автоматически записывались потенциометром 5. В качестве газоанализатора использовался ионизационный детектор на Pm^{147} , конструкция которого описана недавно⁽⁵⁾. В качестве газа-носителя нами обычно использовался азот. В тех случаях, когда требовалась более высокая чувствительность (при определении

небольших поверхностей), применялся аргон, позволявший поднять чувствительность детектора примерно на 2 порядка. При помо-

щи вентиля тонкой регулировки 7 и 8 устанавливалось необходимое соотношение газовых потоков, обеспечивающее необходимую концентрацию адсорбирующегося вещества, определяемую ионизационным детектором 4. В течение времени, необходимого для приготовления требуемой концентрации смеси, колонка и вся коммуникация продуваются инертным газом через вентиль 10 и реометр 14. После установления стационарного состояния поворотом четырехходового крана 11 поток газа-носителя, содержащего пары сорбирующегося вещества, направляют в колонку. Этот момент отмечался на ленте самописца как начало опыта. Записанная на ленте кривая зависимости показаний газоанализатора от времени носит название фронтальной диаграммы (правая ветвь кривой на рис. 2 б). Высота n ступени фронтальной диаграммы соответствует исходной концентрации C_0 адсорбата в потоке. После окончания фронтального опыта кран 11 снова поворачивают в первоначальное положение, и через колонку продувают чистый носитель. Чтобы исключить возможность влияния изменения скорости при мгновенном переключении потока краном 11, во время снятия фронтальной диаграммы ведется параллельная продувка чистого газа-носителя через вентиль тонкой регулировки 10, сопротивление которого устанавливается равным сопротивлению динамической трубки. Только в этом случае при переключении потоков на хроматограмме не отмечается изломов. Момент начала продувки динамической трубки потоком чистого газа-носителя отмечается на хроматограмме как начало десорбционной кривой (левая ветвь кривой на рис. 2 б), соответствующая обработке которой (см. ниже) позволяет определить изотерму адсорбции.

Другой вариант хроматографического определения изотермы еще проще. В этом случае предварительного насыщения слоя не производится, а проба периодически впрыскивается в непрерывно продуваемую газом-носителем колонку через резиновый колпачок при помощи микрошприца. Хроматографическая кривая изображена на рис. 2 а. Время одного опыта 10—15 мин.

Обработка экспериментальных данных

Как известно, из материального баланса хроматографического процесса может быть получено уравнение (2-4)

$$\chi q \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_x + (1 - \chi) \left(\frac{\partial a}{\partial t} \right)_x = \omega \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t. \quad (1)$$

Здесь C — концентрация вещества в потоке газа ($\text{мг}/\text{см}^3$); a — количество адсорбированного вещества (мг на 1 см^3 адсорбента); q — сечение хроматографической колонки (см^2); χ — доля сечения, не занятого адсорбентом; ω — объемная скорость потока газа ($\text{см}^3/\text{мин}$); t — время, отсчитываемое от начала опыта (мин.); x — расстояние, отсчитываемое от входа в колонку по направлению потока (см).

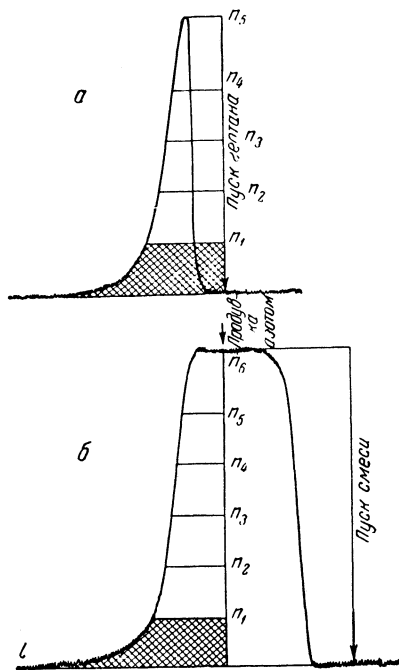


Рис. 2. Выходная кривая. а — провальный вариант, б — фронтальный вариант

Предположим, что адсорбционное равновесие устанавливается мгновенно и продольная диффузия отсутствует, тогда после интегрирования (1) можно получить следующее простое расчетное уравнение для определения изотермы адсорбции

$$f(C) = \frac{\omega k}{ug} S_i; \quad (2)$$

здесь $f(C)$ — количество вещества (ммоль/г), адсорбированного 1 г адсорбента при равновесной концентрации C ; k — постоянная детектора (ммоль/см³·см); u — скорость протяжки ленты самописца (см/мин); g — вес адсорбента (г); S_i — площади под десорбционной кривой (рис. 2 а и б).

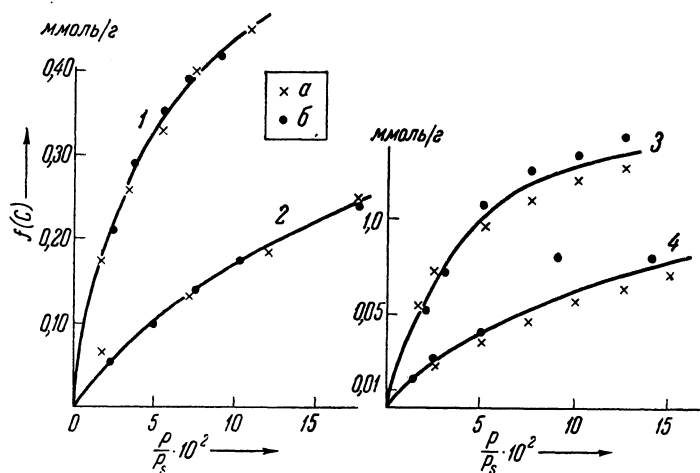


Рис. 3. Изотермы адсорбции гептана, снятые хроматографическим (а), весовым (б) методами. 1 — MgO из $Mg(NO_3)_2$; 2 — силикагель Е, 3 — образец 862; 4 — кирпич

На рис. 3 а и б представлены изотермы гептана на различных катализаторах и адсорбентах, снятые при 23° хроматографическим методом и при помощи кварцевых весов в вакуумной аппаратуре. Расчет удельной поверхности производился по БЭТ. В табл. 1 дана сводка полученных результатов.

Таблица 1

Адсорбент или катализатор	Удельная поверхность, м ² /г		Адсорбент или катализатор	Удельная поверхность, м ² /г	
	снято хроматографически	снято в статических условиях		снято хроматографически	снято в статических условиях
Огнеупорный, диатомовый кирпич	34,2	41,4	Никелевый катализатор	16	20
Силикагель Е	103	97,4	Окись магния из $Mg(NO_3)_2$	220	217
Образец 862 (гель гидроксида никеля)	47,5	61,4	$ZnO + 14,5 ZnSO_4$	6,0	5,3
			Черная сажа	116	95

На рис. 4 показана удовлетворительная воспроизводимость данных, полученных в четырех параллельных опытах на кирпиче. Специальными опытами было показано, что в случае гладких и широкопористых адсорбентов полученные результаты сравнительно мало зависят от скоростей продувания инертного газа, а также от количества адсорбента и катализатора.

Измерение хроматографическим методом поверхностей некоторых адсорбентов с большим числом узких пор (например, активированного угля) не дало удовлетворительных результатов. Для окончательного вывода о границах применимости метода потребуются дальнейшие исследования.

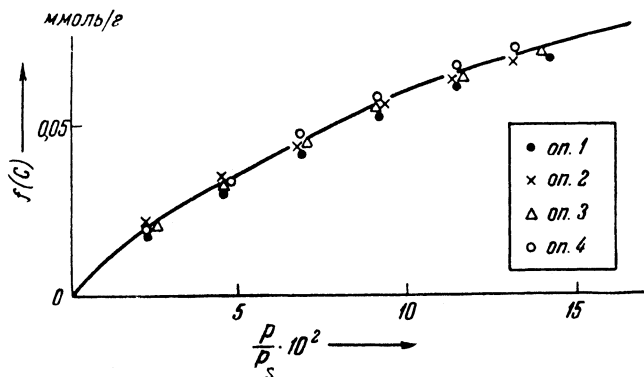


Рис. 4. Изотерма адсорбции гептана на огнеупорном диатомитовом кирпиче, снятая при 4 параллельных хроматографических опытах

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность И. Е. Неймарку и М. А. Пионтовской за приготовление широкопористых образцов силикагеля Е и гидроокиси никеля 862.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
28 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. N. Wilson, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1583 (1940). ² E. Glueckauf, J. Chem. Soc., **1947**, 1302. ³ С. З. Рогинский, М. И. Яновский, ЖФХ, **24**, № 2, 137 (1950). ⁴ а) L. Graf, J. Toth, Acta chim. Acad. Sci. Hungaricae, **13**, № 3—4, 403 (1958); б) S. J. Gregg, R. Stock, Gas chromatography, Amsterdam, 1959, p. 90. ⁵ С. Н. Озиранер, Г. А. Газиев и др., Зав. лаб., № 6, 760 (1959).