

## 在不同复盖度下二组分气体在硅胶上的吸附规律\*

戴闽光 缪蕊平

(福州大学化学系, 福州 350002)

**摘要** 通过测定不同复盖度下的丙酮 - 正己烷、苯 - 正己烷、甲苯 - 正己烷和正戊烷 - 正己烷四个二组分气体在硅胶上的组成吸附等温线, 发现它们有着共同的规律, 随着复盖度的增加, 各体系的组成吸附等温线都逐渐向下靠近它们各自的气液平衡曲线, 因此基本上可以把二组分吸附相看成二组分液相, 其中除了形成最低共沸点的丙酮 - 正己烷体系以外, 其它三个体系的组成吸附等温线基本上都可以通过理想溶液的相对挥发度方程式模拟得到。

**关键词:** 二组分气体吸附, 硅胶, 丙酮 - 正己烷, 甲苯 - 正己烷, 苯 - 正己烷, 正戊烷 - 正己烷, 表面复盖度

我们曾经研究过丙酮 - 正己烷、苯 - 正己烷、甲苯 - 正己烷、正戊烷 - 正己烷二组分气体分别在硅胶<sup>[1]</sup>、硅烷化硅胶<sup>[2]</sup>、灯黑<sup>[3]</sup>上的吸附规律, 发现了如果不考虑复盖度  $\theta$  因素, 虽控制各组分气体分压  $p_1$  和  $p_2$  的比例相同, 但是各组分气体的吸附量  $A_1$  和  $A_2$  的比例随着总压 ( $p_1 + p_2$ ) 的改变却不一样, 为了进一步探讨二组分气体吸附的规律, 本文主要研究在不同复盖度下, 上述四个二组分气体在硅胶上的组成吸附等温线的变化规律。

从理论上可以推测, 随着固体表面上复盖度的增加, 吸附剂表面对各种气体的吸附作用力将逐渐减弱, 因而吸附相表面的性质也逐渐趋于二组分溶液的性质, 所以当复盖度增加到一定程度时, 气相与吸附相的平衡基本上趋于二组分的气液平衡, 为了证实这种情况, 测定了各个二组分的气液平衡相图<sup>[4]</sup>。

### 1 实验部分

所用设备是迎头色谱法快速测定二组分气体吸附系统<sup>[5]</sup>, 其实验方法、条件和所用的试剂与文献<sup>[1]</sup>相同。

### 2 结果与讨论

在 25°C 下, 测得上述四个性质配对各异的二组分气体在硅胶上不同复盖度下的组成吸附等温线, 结果分别列于图 1-4, 各图中的  $y_a$  和  $x_g$  分别为各二组分体系中组分 1 (即丙酮、苯、甲苯、正戊烷) 在吸附相中和气相中的摩尔分数  $y_a = A_1 / (A_1 + A_2)$ ;  $x_g = p_1 / (p_1 + p_2)$ , 各图中都注明了各条曲线的复盖度  $\theta$  和二组分气液平衡曲线。

混合气体在固体表面上的物理吸附与化学吸附不同, 化学吸附时固体表面对各种气体各有其选择性吸附位, 而物理吸附则在每一个吸附位上对两种气体都产生竞争吸附, 这种竞争吸附是决定于各种气体与吸附剂表面的作用力, 这也就是反映它们在第一层上的吸附热  $Q_1$ <sup>[1]</sup>。为了进

1994-11-07 收到初稿, 1995-02-20 收到修改稿, 联系人: 戴闽光, \* 国家自然科学基金资助项目, 本文为二组分气体在固体表面上吸附研究 V。

一步分析问题, 将各种气体在硅胶上吸附的  $Q_1$  值, 并算出各二组分气体在硅胶上的  $\Delta Q_1$  值, 以及各种气体的液化热  $Q_L$ , 均列于表 1.

表 1 单组分气体和二组分气体分别在硅胶上吸附的  $Q_1$  和  $\Delta Q_1$  值  
Table 1 The  $Q_1$  of pure gas and  $\Delta Q_1$  of binary gases adsorption on silica gel

	Ace	Tol	Ben	n-Hex	n-Pen
$Q_1/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	44.2	43.3	38.2	31.4	29.5
$Q_L/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	31.8	38.8	34.6	31.8	27.6
	Ace-n-hex	Tol-n-hex	Ben-n-hex	n-Pen-n-hex	
$\Delta Q_1/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	+12.8	+11.9	+6.8	-1.9	

Ace: Acetone; Tol: Toluene; Ben: Benzene; n-hex: n-hexane; n-Pen: n-pentane

## 2.1 四个二组分吸附体系的共性

仔细分析每一张图中曲线, 可以发现它们有着共同的规律. 在图 1 中曲线 1、2、3 分别为  $\theta=0.8$ 、1.2、1.9 的丙酮-正己烷在硅胶上的组成吸附等温线; 曲线 4 为丙酮-正己烷的气液平衡曲线, 该溶液有个最低共沸点, 所以气液平衡曲线与对角线相交. 从曲线 1、2、3 在图中的位置来看, 随着复盖度的增加, 组成吸附等温线逐渐向下靠近气液平衡曲线. 图 2 中曲线 1、2、3、4 分别为  $\theta=0.6$ 、1.5、2.4、4.5 的苯-正己烷在硅胶上的组成吸附等温线. 曲线 5 为苯-正己烷的气液平衡曲线, 随着  $\theta$  的增加, 组成吸附等温线也是逐渐向下靠近它们的气液平衡曲线. 在图 3 中曲线 1、2、3 分别为  $\theta=0.5$ 、1.2、2.6 的甲苯-正己烷在硅胶上的组成吸附等温线. 曲线 4 为甲苯-正己烷的气液平衡曲线. 同样可以看到随着  $\theta$  的增加, 组成吸附等温线也是逐渐向下靠近它们的气液平衡曲线. 图 4 中曲线 1、2、3 分别为  $\theta=0.4$ 、1.5、3.4 的正戊烷-正己烷在硅胶上的组成吸附等温线, 它们的  $\theta$  差别虽然比较大, 但是三条曲线基本上重叠在一起, 而且也是逐渐地向下靠近它们的气液平衡曲线 4. 这些现象充分揭示了这四个二组分吸附体系的吸附规律存在着一定的共性, 即随着复盖度的增大, 吸附质分子在固体表面的竞争吸附的强度逐渐减弱, 吸附相中二组分吸附质分子之间的相互作用力逐渐上升为主要矛盾, 因此它们的  $y_a \sim x_g$  曲线随着  $\theta$  的增大均逐渐向下靠近各自的气液平衡曲线. 这与上述理论上的推测: 当复盖度增加到一定程度, 气相与吸附相的平衡基本上趋于二组分的气液平衡的论点是一致的. 这说明了二组分气体分子在固体表面竞争吸附的同时, 它们的行为又受到决定二组分吸附质分子间作用力的气液平衡规律的制约. 而各体系的  $y_a \sim x_g$  曲线随  $\theta$  增大, 均逐渐地向下靠近气液平衡曲线. 这就意味着虽然硅胶表面的羟基对极性强的气体吸附的  $Q_1$  值大, 但随着  $\theta$  的增大, 硅胶表面对二组分气体中  $Q_1$  大者的优势吸附却逐渐减弱.

## 2.2 四个二组分吸附体系的个性

在这四个二组分吸附体系中, 随着吸附质分子的结构差异的程度不同, 它们之间相互作用力也不一样, 因而表现出它们的个性. 从表 1 可以看出各种单组分气体  $Q_1$  值的大小按表中所述的次序逐个递减, 二组分气体  $\Delta Q_1$  值的大小也同样按表中所述的次序递减, 这个次序又正好与四张图中  $\theta$  相似的各曲线所表现出的组分 1(按丙酮、甲苯、苯、正戊烷次序) 在体系中竞争吸附强弱程度递减的规律相一致. 其中  $\Delta Q_1$  为正的, 表明各体系中硅胶对组分 1(即丙酮、甲苯、苯) 的吸附量, 比组分 2(正己烷) 的大, 所以组分 1 的竞争吸附都占优势, 因而它们在各种  $\theta$  时的组成吸附等温线均在  $y_a \sim x_g$  坐标对角线的上方. 而  $\Delta Q_1$  为负的, 表明正戊烷比正己烷的吸附占弱势, 所以在各种  $\theta$  时的组成吸附等温线在对角线的下方.

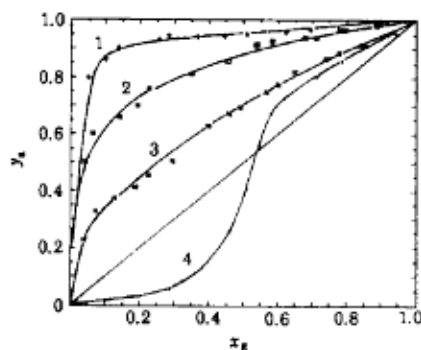


图 1 各种复盖度下丙酮 - 正己烷在硅胶上的组成吸附等温线

Fig.1 Composition isotherms of acetone-*n*-hexane adsorption on silica gel with different surface coverage at 25°C

1)  $\theta=0.8$ ; 2)  $\theta=1.2$ ; 3)  $\theta=1.9$ ; 4) gas liquid equilibrium curve

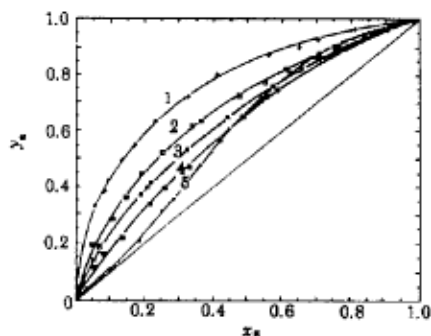


图 2 各种复盖度下苯 - 正己烷在硅胶上的组成吸附等温线

Fig.2 Composition isotherms of benzene-*n*-hexane adsorption on silica gel with different surface coverage at 25°C

1)  $\theta=0.6$ ; 2)  $\theta=1.5$ ; 3)  $\theta=2.4$ ; 4)  $\theta=4.5$ ; 5) gas liquid equilibrium curve

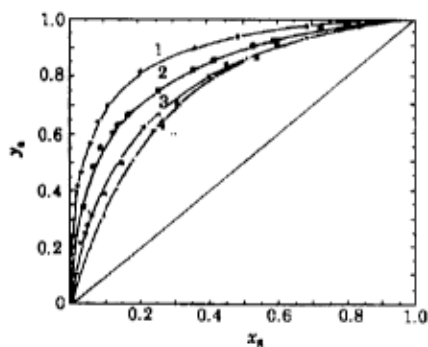


图 3 各种复盖度下甲苯 - 正己烷在硅胶上的组成吸附等温线

Fig.3 Composition isotherms of toluene-*n*-hexane adsorption on silica gel with different surface coverage at 25°C

1)  $\theta=0.5$ ; 2)  $\theta=1.2$ ; 3)  $\theta=2.6$ ; 4) gas liquid equilibrium curve

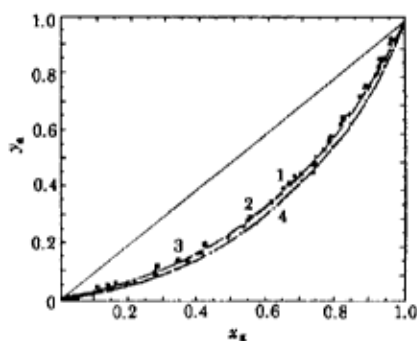


图 4 各种复盖度下正戊烷 - 正己烷在硅胶上的组成吸附等温线

Fig.4 Composition isotherms of *n*-pentane-*n*-hexane adsorption on silica gel with different surface coverage at 25°C

1)  $\theta=0.4$ ; 2)  $\theta=1.5$ ; 3)  $\theta=3.4$ ; 4) gas liquid equilibrium curve

另外从图 1-4 中各双液体体系的气液平衡曲线可以看出, 正戊烷 - 正己烷体系应属于理想溶液, 甲苯 - 正己烷体系基本上是接近理想溶液, 而苯 - 正己烷体系就偏离了理想溶液, 丙酮 - 正己烷体系则是典型的非理想溶液. 这是由于正戊烷与正己烷的结构相似, 只差一个碳链, 性质差异很小. 所以它们组成的溶液基本上可以看作是理想溶液, 不但它们的  $\Delta Q_1$  绝对值最小, 而且它们在硅胶表面上第一层吸附热  $Q_1$  都比较小<sup>[1]</sup>, 同时它们的  $Q_1$  值与各自的  $Q_L$  值基本上相同 (参见表 1). 所以没有明显的竞争吸附, 它们吸附在硅胶表面上与凝聚成液体的性质基本上相似. 因而不同  $\theta$  值的三条组成吸附等温线基本上重叠在一起, 而且与它们的气液平衡曲线非常

靠近. 而另一个极端的情况是丙酮与正己烷体系, 它们的分子结构差别最大, 它们所组成的溶液有一个最低共沸点, 在硅胶表面上的竞争吸附, 丙酮显得很强. 它们各种  $\theta$  值下的组成吸附等温线偏离气液平衡曲线最大. 至于甲苯-正己烷、苯-正己烷两个体系的吸附规律则介于上述两个体系之间.

### 2.3 组成吸附等温线的模拟曲线

上述的实验结果表明, 各个二组分吸附体系的  $y_a \sim x_g$  曲线基本上随着  $\theta$  的增大而逐渐向下靠近它们各自的气液平衡曲线. 因此我们认为可以将吸附相比拟为液相, 以使用气液平衡相对挥发度的概念, 导出二组分的组成吸附等温线模拟方程式, 以资进一步揭示二组分气体吸附的规律.

根据理想溶液的概念, 二组分的理想溶液, 它们之间的相对挥发度可以用它们在相同温度下的饱和蒸气压比来表示:  $\alpha = p_1^\circ/p_2^\circ$ . 从 Raoult 定律  $p_i = p_i^\circ \cdot y_i$ , 和理想气体分压定律  $p_i = p \cdot x_i$ , 可以得到

$$\alpha = x_1 \cdot y_2 / (y_1 \cdot x_2) = x_1(1 - y_1) / y_1(1 - x_1) \quad (1)$$

以上各式中  $p_1^\circ$ 、 $p_2^\circ$ 、 $p_1$ 、 $p_2$ 、 $x_1$ 、 $x_2$ 、 $y_1$ 、 $y_2$  分别为组分 1、2 在一定温度下的饱和蒸气压、分压和它们在气相、液相中的摩尔分数,  $p$  为气相总压.

我们借助这种直观的相对挥发度的概念来描述吸附相与气相吸附平衡的规律. 相应地以组成吸附等温线的吸附相中组分 1 的摩尔分数  $y_a$  和气相中的组分 1 的摩尔分数  $x_g$  表示吸附平衡时两组分的相对挥发度  $\alpha^{[6]}$ .

$$\alpha = (x_g - x_g \cdot y_a) / (y_a - y_a \cdot x_g) \quad (2)$$

整理后得到

$$y_a = x_g / [\alpha + (1 - \alpha)x_g] \quad (3)$$

然后将  $x_g$ 、 $y_a$  各点的测定数据代入 (2) 式, 求出各点的  $\alpha$  值, 并进一步求得各条曲线的平均相对挥发度  $\alpha_m = 1/n(\sum \alpha_i)$ . 最后将  $\alpha_m$  代入 (3) 式, 就可以得到该曲线的模拟方程式. 各曲线的  $\alpha_m$  值列于表 2.

表 2 各组成吸附等温线的平均相对挥发度

Table 2 The mean relative volatility of the composition adsorption isotherms

Binary gas	$\theta$	$\alpha_m$	$\theta$	$\alpha_m$	$\theta$	$\alpha_m$	$\theta$	$\alpha_m$	$\alpha_m(L \sim G)^*$
Ace-n-Hex	0.8	0.050	1.2	0.125	1.9	0.402			3.10
Ben-n-Hex	0.6	0.177	1.5	0.326	2.5	0.422	4.5	0.562	0.604
Tol-n-Hex	0.5	0.059	1.2	0.109	2.6	0.147			0.215
n-Pen-n-Hex	0.4	2.97	1.5	2.95	3.4	2.99			4.03

\* $\alpha_m(L \sim G)$  为液气平衡时的相对挥发度.

从表 2 中数据可以看出, 由于硅胶的吸附作用, 各体系的相对挥发度都比它们的双液体系的相对挥发度小, 而且各体系的  $\alpha_m$  值随着  $\theta$  的增大而增大. 另外甲苯-正己烷、苯-正己烷、正戊烷-正己烷三个体系的  $\alpha_m$  值随着  $\Delta Q_1$  的增大而减小. 这表明  $Q_1$  值越大, 竞争吸附强度越强, 它的相对挥发度越小.

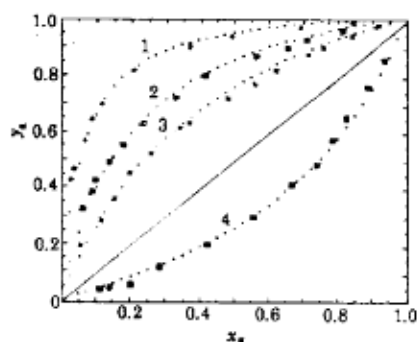


图 5 在硅胶上组成吸附等温线的模拟曲线

Fig.5 Simulated curves of composition adsorption isotherms on silica gel at 25°C

- 1) toluene-*n*-hexane  $\theta=0.5$ ;
- 2) benzene-*n*-hexane  $\theta=0.6$ ;
- 3) benzene-*n*-hexane  $\theta=1.5$ ;
- 4) *n*-pentane-*n*-hexane  $\theta=1.5$

用表中的  $\alpha_m$  值代入方程式 (3), 可以得到各个组成吸附等温线的模拟曲线. 为了节约篇幅, 我们仅列出个别体系的测定数据与模拟方程的对照曲线示于图 5, 图中的点曲线为模拟曲线. 从图可以看出, 所列的各吸附体系在各种复盖度下的组成吸附等温线, 基本上遵循理想溶液相对挥发度方程式 (3), 我们称之为理想溶液式的吸附体系. 对于正戊烷-正己烷这种理想溶液的体系, 它们被吸附后受硅胶表面吸附作用力的影响, 仅仅使相对挥发度变小一些, 属于理想溶液式的吸附体系. 甲苯-正己烷体系也属类似的情况. 至苯-正己烷体系, 它们虽然不是理想溶液, 但是受硅胶表面吸附作用力的影响, 其吸附体系基本上服从理想溶液相对挥发度方程式 (3). 如图 6 中的曲线所示. 总之, 除了丙酮-正己烷体系外, 其它三个二组分吸附体系基本上都是理想溶液式的吸附体系.

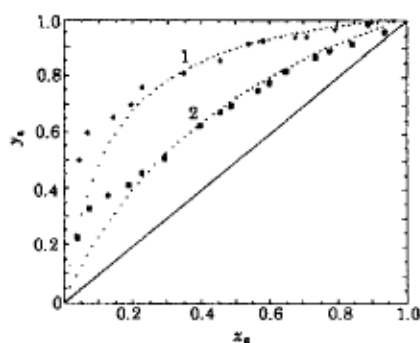


图 6 丙酮-正己烷在硅胶上组成吸附等温线的模拟曲线

Fig.6 Simulated curves of composition adsorption isotherms of acetone-*n*-hexane on silica gel at 25°C

- 1)  $\theta=1.2$ ; 2)  $\theta=1.9$

### 参 考 文 献

- 1 戴闻光, 缪蕊平, 杨 胜. 高等学校化学学报, 1995, 16(2): 197
- 2 戴闻光, 杨 胜. 高等学校化学学报, 待发表
- 3 戴闻光, 缪蕊平. 物理化学学报, 1995, 11(7):596
- 4 罗澄源等编. 物理化学实验, 北京: 高等教育出版社, 1979, 66
- 5 戴闻光, 杨 胜. 高等学校化学学报, 1994, 15(4):495
- 6 Valenzuela P, Myer A L. Adsorption Equilibrium Data Handbook, Department of Chemical Engineering, University of Pennsylvania, Philadelphia Prentic-Hall, Inc., 1989, 207

## Binary Gas Adsorption on Silica Gel with Different Surface Coverage

Dai Minguang Miao Ruiping

(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

**Abstract** The composition adsorption isotherms ( $y_a \sim x_g$  curve) for acetone-*n*-hexane, benzene-*n*-hexane, toluene-*n*-hexane and *n*-pentane-*n*-hexane vapor mixtures on silica gel with different surface coverage ( $\theta$ ) at 25°C were measured. The experimental results indicated that the  $y_a \sim x_g$  curves approached gradually down to corresponding binary liquid-vapor equilibrium curves with increasing of surface coverage. Therefore, the binary adsorbed phases are similarly with the binary liquid phase. Except for acetone-*n*-hexane system, which had a minimum boiling point, the composition adsorption isotherms of the other three binary systems could be simulated by equation of relative volatility.

**Keywords:** Binary gas adsorption, Silica gel, Aceton-*n*-hexane, Toluene-*n*-hexane, Benzene-*n*-hexane, *n*-Pentane-*n*-hexane, Surface coverage