

УДК 514.183.5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. ГРЯЗЕВ, М. Н. РАХЛЕВСКАЯ, Г. А. РУМЯНЦЕВА

АДСОРБЦИЯ ИЗ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 27 XI 1970)

Для развития теоретических вопросов адсорбции интерес представляет изучение адсорбции молекул разной геометрической и электронной структуры из многокомпонентных растворов, установление закономерностей, которым подчиняется селективность адсорбции. Межмолекулярные взаимодействия в поверхностном и объемном растворах между отдельными компонентами адсорбатов и адсорбента значительно затрудняют изучение адсорбции из многокомпонентных растворов [1-6].

В настоящей работе приводятся данные по изучению адсорбции из четырехкомпонентной смеси: уксусная кислота + лауриновая кислота + изопропилбензол + *n*-декан на активированном силикагеле типа АСК при температуре 20°. Физико-химические константы использованных адсорбатов хорошо согласуются с литературными данными. Выбор подобной системы с определенной областью изменения концентраций каждого компонента позволяет моделировать сложные адсорбционные процессы, которые происходят при очистке смазок и других нефтепродуктов.

Для определения концентраций каждого компонента смеси была разработана методика ее анализа и разделения. Определение равновесных концентраций уксусной кислоты проводилось по методике, описанной ранее (2). Равновесные концентрации лауриновой кислоты определялись потенциометрическим титрованием (7). Ошибка в определении равновесных концентраций лауриновой кислоты до 20 ммол/л составляла примерно

Таблица 1

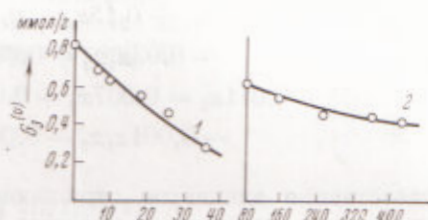
Изучаемый фактор	Исходные концентрации, ммол/л		
	уксусная к-та (C_2^0)	лауриновая к-та (C_3^0)	изопропил- бензол (C_4^0)
Основной уровень	100	100	250
Интервал варьирования	40	50	100
Верхний уровень	140	150	350
Нижний уровень	60	50	150

$\pm 1\%$, при больших концентрациях $\pm 2\%$. Определение равновесных концентраций изопропилбензола проводилось следующим образом: из отдельной порции равновесного раствора удалялись лауриновая и уксусная кислоты путем обработки водным раствором КОН и последующим осаждением насыщенным раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Фильтрат бинарной смеси декан + изопропилбензол исследовался на интерферометре ИТР-2, но так как вода частично растворима в изопропилбензоле, то растворы декан + изопропилбензол для построения калибровочной кривой обрабатывались аналогично. Ошибка в определении равновесных концентраций изопропилбензола составляла ± 1 ммол/л.

С увеличением числа компонентов смеси при изучении адсорбции происходит качественный скачок, т. е. появляется ряд систем, которые надо

анализировать, необходимо проводить большое количество опытов, поэтому четырехкомпонентную смесь практически не представляется возможным изучать используя эмпирические методы исследования. В этом отношении метод планирования эксперимента открывает новые возможности в изуче-

Рис. 1. Изменение величин адсорбции лауриновой кислоты из четырехкомпонентной смеси при постоянных концентрациях изопропилбензола ($C_4^0 = 250$ мМ) (1) и уксусной кислоты ($C_2^0 = 100$ мМ) (2)



нии адсорбции из многокомпонентных систем. Для изучения адсорбции из смеси был использован ротатбельный план II порядка для случая трех факторов (*). В табл. 1 приведены условия проведения опытов.

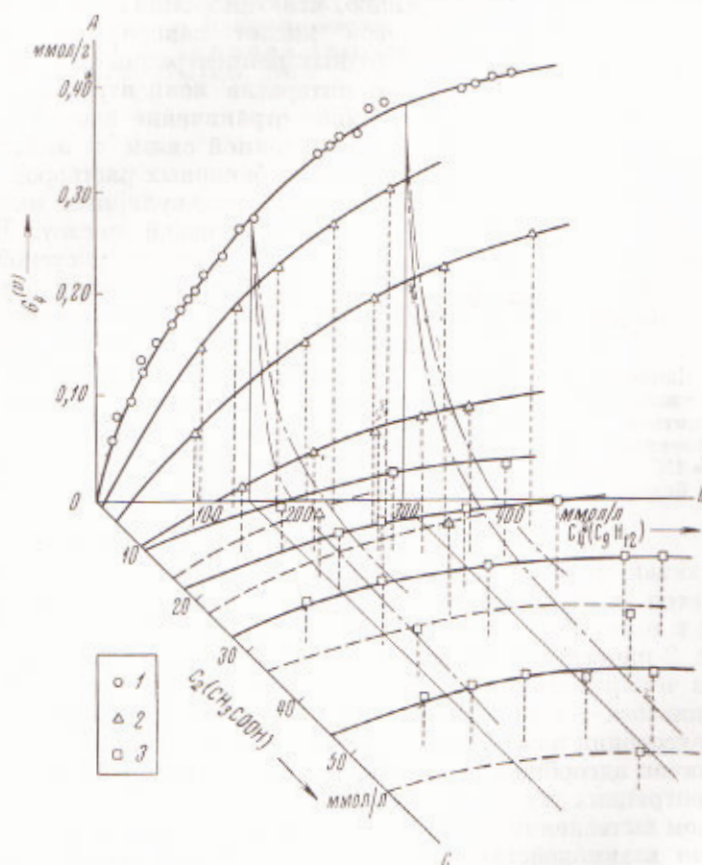


Рис. 2. Пространственная изотерма адсорбции изопропилбензола из четырехкомпонентной смеси. 1 — адсорбция изопропилбензола из бинарных растворов в *n*-декане, 2 — адсорбция изопропилбензола из тройной смеси уксусная кислота + изопропилбензол + *n*-декан, 3 — адсорбция изопропилбензола из четырехкомпонентной смеси

Запланированная область изменения концентраций компонентов обеспечивала образование монослоя поликомпонентов состава адсорбированных молекул уксусной, лауриновой кислоты и изопропилбензола на поверх-

ности силикагеля. Обработка результатов опытов дала уравнения:

$$y_{II} = 0,73 + 0,25x_1 - 0,07x_2 - 0,01x_3 - 0,01x_1^2 + 0,02x_2^2 + 0,01x_3^2 - 0,02x_1x_2, \quad (1)$$

$$y_{III} = 0,55 - 0,09x_1 + 0,15x_2 - 0,02x_3 + 0,01x_1^2 - 0,05x_2^2 - 0,005x_3^2 - 0,03x_1x_2 + 0,006x_1x_3 - 0,02x_2x_3, \quad (2)$$

$$y_{IV} = 0,065 - 0,011x_1 - 0,007x_2 + 0,015x_3 - 0,002x_1^2 - 0,002x_2^2 - 0,005x_3^2 - 0,001x_1x_2 - 0,004x_1x_3 - 0,001x_2x_3, \quad (3)$$

соответственно адекватно отражающие величины адсорбции уксусной кислоты (y_{II}), лауриновой кислоты (y_{III}) и изопропилбензола (y_{IV}) при одновременном изменении исходных их концентраций (x_1, x_2, x_3). По данным уравнениям были рассчитаны и построены пространственные изотермы адсорбции компонентов, отражающие взаимное влияние каждого компонента системы на величину адсорбции другого. Из уравнений (1) и (2)

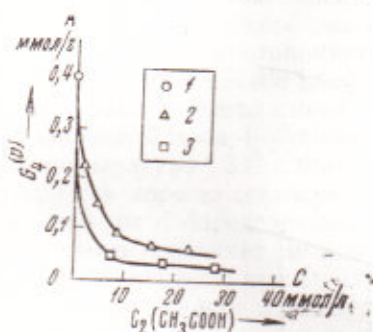


Рис. 3. Изменение величин адсорбции изопропилбензола из трехкомпонентной (2) и из четырехкомпонентной (3) смеси (при $C_1^0 = 150$ ммол/л), 1 — то же из бинарной смеси

видно, что адсорбция уксусной и лауриновой кислот зависит от соотношения исходных концентраций кислот. В изученном интервале концентраций происходит взаимное ограничение адсорбции, находящееся в прямой связи с величинами адсорбции из бинарных растворов, а также с величинами молекулярных площадок уксусной и лауриновой кислот. В соответствии с этим влияние уксусной кислоты на адсорбцию лауриновой проявляется сильнее (см. рис. 1, 1). Влияние изопропилбензола на адсорбцию уксусной и лауриновой (рис. 1, 2) незначительно, что связано с различным характером взаимодействия органических кислот и изопропилбензола с поверхностью силикагеля, так как взаимодействие уксусной и лауриновой кислот с частично протонизированной поверхностью силикагеля носит в

основном характер электростатического взаимодействия; изопропилбензол адсорбируется за счет электронной плотности, сосредоточенной в звеньях молекулы, т. е. за счет π -связи (⁹).

На рис. 2 приведена пространственная изотерма адсорбции изопропилбензола из четырехкомпонентной смеси (3) и трехкомпонентной смеси уксусная кислота + изопропилбензол + *n*-декан (2), на плоскости *AOB* — изотерма адсорбции изопропилбензола из бинарной смеси (1). Резкое снижение величин адсорбции изопропилбензола наблюдается уже при небольших концентрациях уксусной кислоты (сечения *AOC*). Это свидетельствует о сильном вытеснении изопропилбензола с поверхности адсорбента. Так как энергия взаимодействия молекул изопропилбензола с гидроксильными группами поверхности силикагеля значительно слабее энергии электростатического взаимодействия молекул уксусной кислоты, то происходит резкое снижение величин его адсорбции. При этом большое значение имеет также растворимость компонентов смеси, связанная с молекулярным полем объемного раствора. Растворимость уксусной и лауриновой кислот в *n*-декане сравнительно мала, изопропилбензол в *n*-декане растворим неограниченно. Этими факторами, очевидно, объясняется резкий спад адсорбции изопропилбензола. Однако в некотором интервале концентраций адсорбция изопропилбензола становится малочувствительной к изменению концентраций кислот. На рис. 3 приведено сечение, характеризующее влияние уксусной кислоты на

адсорбцию изопропилбензола при $C_1 = 150$ ммол/л (2) и совместного влияния уксусной и лауриновой кислот (3) на степень вытеснения изопропилбензола. Сравнение этих кривых показывает, что введение в смесь лауриновой кислоты также увеличивает степень вытеснения кумола, но в меньшей степени, чем уксусная. Следовательно, компонент, имеющий большую величину адсорбции из бинарного раствора, больше влияет на степень вытеснения изопропилбензола в четырехкомпонентной смеси.

Саратовский политехнический
институт

Поступило
24 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Ф. Ермоленко. Изв. АН СССР, 3, 129 (1949). ² Н. Н. Грязев, ДАН, 118, № 1, 121 (1958). ³ Н. Н. Грязев, А. В. Киселев, ЖХФ, 33, 1581 (1959). ⁴ Н. Ф. Ермоленко, М. И. Яцевская, Докл. АН БССР, 10, № 9 (1966). ⁵ Н. Ф. Ермоленко, М. И. Яцевская, Колл. журн., 28, № 3, 388 (1966). ⁶ Н. Н. Грязев, Ю. П. Адлер и др., Расширенные тез. докл. II Всесоюзн. совещ. по теоретическим вопросам адсорбции, «Наука», М., 1969, стр. 79. ⁷ А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян, Кислотно-основное титрование в неводных средах, 1967. ⁸ В. В. Налимов, Н. А. Чернова, Статистические методы планирования экстремальных экспериментов, «Наука», 1965. ⁹ А. В. Киселев, ЖФХ, 41, № 10 (1967).