

УДК 541.183.5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. П. АДЛЕР, Н. Н. ГРЯЗЕВ, М. Н. РАХЛЕВСКАЯ, Г. А. РУМЯНЦЕВА

О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА СИМПЛЕКСНЫХ РЕШЕТОК
ПРИ ИЗУЧЕНИИ АДсорбЦИИ
ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 25 III 1971)

Существующая теория адсорбции из растворов на твердых сорбентах объясняет процессы адсорбции из бинарных растворов ⁽¹⁾ и вызывает определенные трудности при интерпретации результатов исследования из многокомпонентных систем. В этой связи большое внимание при изучении адсорбции из растворов приобретают методы планирования эксперимента ⁽²⁾, применение которых можно систематизировать на основе математической теории планирования эксперимента ⁽³⁾. Одна из возможностей изучения адсорбции из растворов — применение планов на симплексных решетках ^(4, 5). В данной работе впервые рассматривается такая возможность для описания процесса адсорбции из четырехкомпонентной системы: уксусная кислота + лауриновая кислота + *n*-декан + кумол (соответственно кодированные значения переменных x_1, x_2, x_3, x_4) на активированном силикагеле АСК при температуре 20° С.

Использованные нами адсорбенты по классификации А. В. Киселева относятся к различным группам молекул: А, В, Д и будут по разному взаимодействовать с протонизированной поверхностью силикагеля ⁽¹⁾. Определение величин адсорбции проводили по методике, приведенной в работе ⁽⁶⁾. Максимальные концентрации уксусной и лауриновой кислот в растворе *n*-декана составляли соответственно 126 и 100 ммол/л (или 0,72 и 2,3 об. %). Максимальная концентрация кумола в *n*-декане составляла 374 ммол/л (5,2 об. %). Величины адсорбции для этих концентраций соответственно равны 1,22, 0,84, 0,42 ммол/г. По экспериментальным данным были получены уравнения:

$$y_I = 1,22x_1 - 0,36x_1x_4 + 0,12x_1x_3 - 0,04x_1x_2; \quad (I)$$

$$y_{II} = 0,84x_2 - 0,12x_1x_2 + 0,32x_2x_4 + 0,08x_2x_3; \quad (II)$$

$$y_{IV} = 0,42x_4 - 0,28x_1x_4 + 0,20x_2x_4 - 0,73x_2x_3; \quad (III)$$

адекватно описывающие величины адсорбции уксусной кислоты (y_I) лауриновой (y_{II}) и кумола (y_{IV}) из четырехкомпонентной системы.

Адекватность уравнений (I), (II), (III) проверяли при помощи *t*-критерия по данным опытов в каждой контрольной точке, выбор которых соответствовал симплексной решетке для построения кубического приближения. Экспериментальные значения *t*-критерия рассчитывали по формулам, приведенным в ⁽⁵⁾.

По данным уравнений (I), (II), (III) были построены диаграммы изменения величин адсорбции уксусной кислоты, лауриновой кислоты и кумола при одновременном изменении их концентраций в четырехкомпонентной системе (рис. 1, треугольник $x_1x_2x_4$), а также диаграммы изменения их величин адсорбции в трехкомпонентных системах:

уксусная кислота + лауриновая кислота + *n*-декан ($\Delta x_1x_2x_3$);

лауриновая кислота + кумол + *n*-декан ($\Delta x_2x_4x_3$);

уксусная кислота + кумол + *n*-декан ($\Delta x_1x_2x_4$).

По данным рис. 1 и уравнениям (I), (II), (IV) можно проследить конкурирующее влияние концентраций каждого компонента системы на величину его индивидуальной адсорбции и величины адсорбции других компонентов системы. Это влияние связано с различными видами специфического взаимодействия между звеном молекулы адсорбата и положительным зарядом поверхности силикагеля. При исходной концентрации кумола до 180 ммол/г наблюдается практически полное вытеснение его молекулами уксусной и лауриновой кислот с поверхности силикагеля в объемную фазу. При этом вытесняющее действие молекул уксусной кислоты выражено сильнее: вытеснение кумола начинается при более

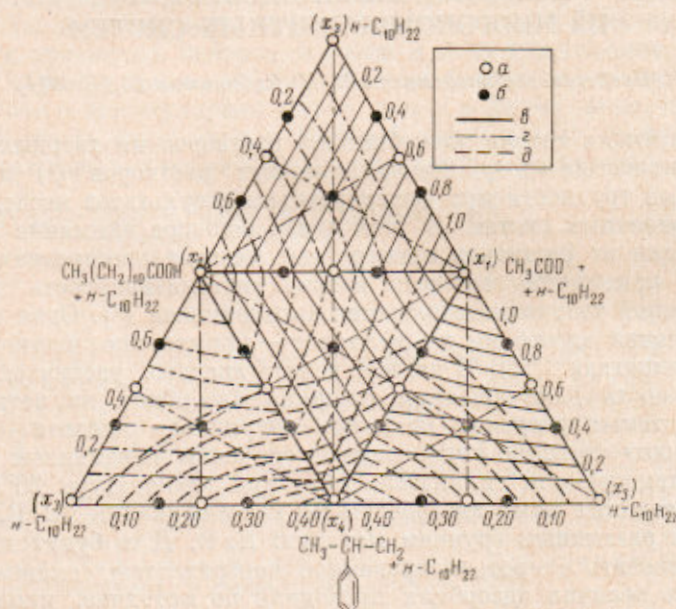


Рис. 1. Диаграмма изменения величин адсорбции уксусной кислоты, лауриновой кислоты, кумола в четырехкомпонентной системе на силикагеле АСК. α — экспериментальные точки, соответствующие матрице планирования; β — экспериментальные точки для проверки адекватности уравнений; ϵ — изотермы адсорбции уксусной кислоты; δ — изотермы адсорбции лауриновой кислоты; θ — изотермы адсорбции кумола

низких концентрациях порядка 100 ммол/г (см. рис. 1). Это, вероятно, обусловлено тем, что специфические взаимодействия за счет π -связей молекул кумола с протонизированной поверхностью силикагеля слабее специфических взаимодействий молекул кислот с сосредоточенной на периферии электронной плотностью. При одинаковых исходных концентрациях уксусной и лауриновой кислот величины адсорбции уксусной кислоты значительно выше — проявляется влияние электронной и геометрической структуры молекул.

Таким образом, применение метода симплексных решеток дает возможность получить адекватное математическое описание процесса адсорбции из многокомпонентной системы при небольшом объеме экспериментальной работы, рассчитать величину адсорбции каждого компонента системы в четырехкомпонентной системе при одновременном изменении концентрации других компонентов, выяснить влияние каждого компонента системы на величину адсорбции других компонентов и наглядно представить результаты исследования.

В связи с отмеченными преимуществами рассмотренного подхода представляется полезным в дальнейших работах: 1) рассмотрение трех-

компонентных систем, в которых один компонент меняется по гомологическому ряду; 2) классификация возникающих поверхностей отклика, попытка построения теории на этой основе и 3) исследование более сложных многокомпонентных систем.

Саратовский политехнический институт
Московский институт повышения квалификации
Министерства химической промышленности СССР

Поступило
24 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Киселев, ЖФХ, 41, № 10, 2470 (1967). ² Н. Н. Грязев, М. Н. Рахлевская, Л. П. Шепелева, ЖФХ, 44, № 2, 491 (1970). ³ Ю. П. Адлер, Введение в планирование эксперимента, М., 1969. ⁴ Н. Н. Грязев, Ю. П. Адлер и др., Расширенные тезисы докладов II Всесоюз. конфер. по теоретическим вопросам адсорбции, в. 1, «Наука», 1969. ⁵ H. Scheffe, J. Roy. Statistikal Soc., Ser. B, 20, № 2, 344 (1968). ⁶ Н. Н. Грязев, А. В. Киселев, ЖФХ, 33, № 7, 1581 (1959).