

Н. Н. ГРЯЗЕВ, Н. П. КУЧЕРОВА, М. Н. РАХЛЕВСКАЯ, И. С. РОДЗИВИЛОВА

**АДСОРБЦИЯ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ
НА КРИСТАЛЛАХ ЦЕОЛИТА СаХ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 21 XII 1973)

При изучении адсорбции из смесей одна из наиболее существенных задач — установление закономерностей, которым подчиняется селективность адсорбции. В связи с широким использованием цеолитов в процессах адсорбционной очистки, хроматографии и др. особый интерес представляет изучение селективной адсорбции на этих микропористых сорбентах.

В настоящей работе впервые приводятся данные по адсорбции из трех- и четырехкомпонентной систем: 1) уксусная кислота+лауриновая кислота+пентадекан; 2) уксусная кислота+изопропилбензол+пентадекан; 3) уксусная кислота+лауриновая кислота+изопропилбензол+пентадекан на кристаллах цеолита СаХ при 20° С. Физико-химические константы адсорбатов хорошо согласуются с литературными данными. Перед опытами цеолит СаХ подвергался термической дегидратации при 500—550° С в течение 5 час. Адсорбционные опыты проводились по методике (1, 2).

Выбор подобных систем с определенной областью изменения концентраций каждого компонента позволяет моделировать сложные адсорбционные процессы, происходящие при адсорбционной очистке смазок и других нефтепродуктов.

Таблица 1

	a_1^0 , ммол/г	Мольный объем v_m^0 , см ³ /ммоль	Предельный адсорбционный объем $-v_a^0 = a_2^0 v_m^0$	Ср. плотность предельно адсорбированного в-ва $-v = v_{BX}/a_2^0$, см ³ /ммоль	Степень заполнения полостей $\frac{v_a}{v_{BX}} \cdot 100\%$	v/v_m^0	Число молекул в большой полости		Величина адсорбции пентадекана в отсутствие второго компонента, ммол/г
							$n_{найд}$	$n_{выч}$	
СН ₃ СООН	5,1	0,057	0,291	0,060	95	1,05	8,3	8,7	1,05
С ₁₁ Н ₂₃ СООН	1,14	0,222	0,253	0,268	83	1,21	1,9	2,2	0,92
С ₆ Н ₅ СН(СН ₃) ₂	2,04	0,139	0,284	0,150	92	1,08	3,3	3,6	1,03

В табл. 1 приведены данные по адсорбции уксусной кислоты, лауриновой кислоты и изопропилбензола из бинарных растворов в пентадекане для цеолита СаХ среднего состава ($n=0,461 \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$) (3).

Из данных табл. 1 видно, что величины предельного сорбционного объема зависят от геометрической и электронной структуры молекул адсорбатов, так как при адсорбции в порах цеолитов, размер которых соизмерим с размерами входящих туда молекул, большое значение имеют размер, форма и упаковка молекул адсорбатов. Отношение средней плотности предельно адсорбированного вещества к ммольному объему характеризует плотность упаковки молекул в полости цеолита. Из приведенных данных видно, что наиболее плотной упаковкой обладают более мелкие молекулы уксусной кислоты, особенно сильно взаимодействующие с образующими стенки каналов пористых кристаллов ионами. Из условия (1)

$$a_1/a_1^0 + a_2/a_2^0 = 1,$$

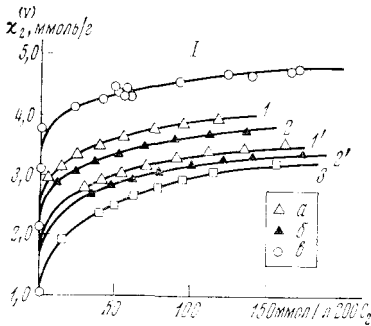


Рис. 1

Рис. 1. Влияние лауриновой кислоты (I) и изопропилбензола (2) на адсорбцию уксусной кислоты. I — начальный участок изотермы адсорбции уксусной кислоты из пентадекана. Адсорбция CH_3COOH при концентрации лауриновой кислоты (C_3^0) 100 (I) и 175 ммоль/л (I'), при концентрации изопропилбензола (C_4^0) 260 (2) и 472 ммоль/л (2'); 3 — адсорбция CH_3COOH при $C_3^0=100$ и $C_4^0=512$ ммоль/л

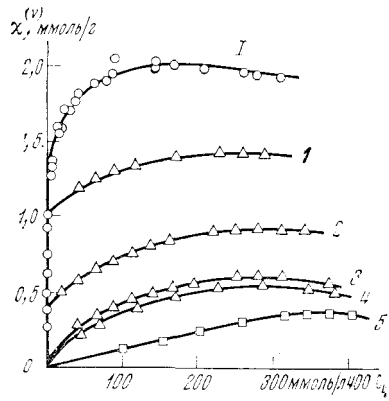


Рис. 2

Рис. 2. Влияние CH_3COOH на адсорбцию $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. I — начальный участок изотермы адсорбции изопропилбензола из пентадекана. Адсорбция изопропилбензола при концентрации CH_3COOH (C_2^0 ммоль/л) 150 (I), 300 (2), 450 (3), 512 (4); 5 — $C_2^0=553$ и $C_3^0=100$ ммоль/л

где a_1 и a_2 — содержание адсорбируемого компонента в каналах цеолита, a_1^0 и a_2^0 — величина предельного содержания в отсутствие другого компонента, рассчитана величина предельной адсорбции растворителя — пентадекана ($v_m \text{C}_{15}\text{H}_{32}=0,276 \text{ см}^3/\text{ммоль}$), $a_1^0=a_2^0 v_2/v_1$.

Близость значений a_1 , полученных из разных бинарных изотерм, свидетельствует о полном вытеснении пентадекана из полостей цеолита.

Таблица 2

Исследуемые факторы	Концентрация, ммоль/л		
	уксусная к-та (система 1,2,3)	лауриновая к-та (система 1,3)	изопропилбензол (система 2,3)
Основной уровень	300	100	260
Интервал варьирования	150	50	150
Верхний уровень	450	150	410
Нижний уровень	150	50	110

Это вытеснение связано с тем, что при адсорбции молекул уксусной, лауриновой кислот и изопропилбензола к дисперсионному взаимодействию со всем остовом цеолита добавляются электростатические взаимодействия, в основном с обменными катионами, тех звеньев молекул,

на периферии которых локально сосредоточена электронная плотность (σ - и π -связи и свободные электронные пары).

Число молекул, приходящееся на одну большую полость цеолита ($n_{\text{выч}}$), рассчитывалось из величины объема большой полости 822 \AA^3 и величины ван-дер-ваальсова объема молекулы. Найденные из опыта количества, приходящие на одну полость ($n_{\text{найд}}$), рассчитывались делением величины адсорбции a_2^0 , выраженной числом молекул, на число элементарных ячеек на 1 г дегидратированного цеолита CaX (⁵) (см. табл. 1).

Поскольку критические диаметры молекул выбранных адсорбатов меньше эффективного диаметра входных окон, они свободно проникают в полости цеолита, поэтому важнейшую роль в этом случае играет электронная структура молекул: симметрия электронной оболочки, наличие σ - и π -связей, наличие или отсутствие свободных электронных пар и т. д.

Для изучения и математического описания процесса адсорбции из многокомпонентных растворов использовано ротатабельное планирование второго порядка (6). В качестве независимых переменных выбраны x_1 , x_2 , x_3 — исходные концентрации уксусной кислоты, лауриновой кислоты, изопропилбензола соответственно, в ммол/л. y_2^I , y_2^{II} , y_2^{III} — соответственно величины адсорбции уксусной кислоты в системах 1, 2, 3, ммол/г; y_3^I , y_3^{II} — величины адсорбции лауриновой кислоты в системах 1 и 3, ммол/г; y_3^{II} , y_4^{III} — величины адсорбции изопропилбензола в системах 2 и 3, ммол/г. В табл. 2 приведены условия проведения опытов.

Запланированная область изменения концентраций компонентов обеспечила полное заполнение адсорбционного объема кристаллов дегидратированного цеолита СаХ.

По экспериментальным данным получены адекватные уравнения.

Система 1

$$y_2^I = 2,96 + 1,09x_1 - 0,10x_2 - 0,29x_1^2 - 0,05x_2^2 - 0,10x_1x_2, \quad (1)$$

$$y_3^I = 0,41 - 0,19x_1 + 0,07x_2 + 0,07x_1^2 - 0,01x_2^2 - 0,04x_1x_2. \quad (2)$$

Система 2

$$y_2^{II} = 2,88 + 1,01x_1 - 0,12x_2 - 0,29x_1^2 - 0,02x_2^2 - 0,08x_1x_2, \quad (3)$$

$$y_3^{II} = 0,85 - 0,39x_1 + 0,16x_2 + 0,10x_1^2 - 0,20x_2^2 - 0,03x_1x_2. \quad (4)$$

Система 3

$$y_2^{III} = 2,61 + 0,96x_1 - 0,07x_2 - 0,10x_3 - 0,20x_1^2 + 0,01x_2^2 + 0,03x_3^2 - \\ - 0,06x_1x_2 - 0,08x_1x_3, \quad (5)$$

$$y_3^{III} = 0,25 - 0,21x_1 + 0,06x_2 - 0,04x_3 + 0,09x_1^2 + 0,01x_2^2 + 0,02x_3^2 - \\ - 0,03x_1x_2 - 0,01x_2x_3, \quad (6)$$

$$y_4^{III} = 0,52 - 0,04x_1 - 0,12x_2 + 0,13x_3 - 0,06x_1^2 + 0,01x_2^2 - 0,07x_3^2 + \\ + 0,03x_1x_2 - 0,01x_1x_3 - 0,01x_2x_3. \quad (7)$$

По уравнениям рассчитаны величины адсорбции уксусной, лауриновой кислот и изопропилбензола при постоянных значениях x_1 , x_2 , x_3 и построены пространственные изотермы адсорбции, отражающие взаимное влияние компонентов на величину адсорбции. В изученном интервале концентраций происходит взаимное ограничение адсорбции, находящееся в прямой связи с величинами мольных объемов адсорбатов. В соответствии с этим, влияние уксусной кислоты на адсорбцию лауриновой кислоты и изопропилбензола сильнее: величины адсорбции лауриновой кислоты и изопропилбензола в трехкомпонентной системе падают до 0,27 и 0,46 ммол/г соответственно. Влияние изопропилбензола на адсорбцию уксусной кислоты в трехкомпонентной системе в изученном интервале концентрации проявляется несколько сильнее, чем лауриновой (см. рис. 1).

В трехкомпонентной системе 1, ввиду изменения растворимости лауриновой кислоты в присутствии уксусной, меняется характер ее изотермы адсорбции. Увеличение концентрации уксусной кислоты в системе 2 смещает максимум на изотерме адсорбции изопропилбензола в сторону больших равновесных концентраций (см. рис. 2). В обеих системах наблюдается взаимное вытеснение компонентов, которое зависит не только от характера адсорбируемых веществ, но и от количественного соотношения их исходных концентраций. С увеличением в растворе концентрации компонента, имеющего меньшую степень адсорбции, процент вытеснения его вторым, сильнее адсорбирующимся компонентом постепенно уменьшается, и величина адсорбции становится примерно постоянной.

Таблица 3

Исходн. конн. уксусн. к-ты C_2^0	Число молекул в большой полости		Исходная конц. компонентов		Число молекул лаурич. к-ты в большой полости	Исходная конц. компонентов		Число молекул изопробилбензола в большой полости	Исходная конц. компонентов		Число молекул уксус. к-ты в большой полости
	лаурич. к-та	изопробил-бензол	уксус. к-та C_2^0	изопробил-бензол C_4^0		уксус. к-та C_2^0	лаурич. к-та C_8^0		лаурич. к-та C_8^0	лаурич. к-та C_8^0	
система 1 и 2	сист. 1	сист. 2	система 3								
0	1,9	3,5	300	260	0,6	300	100	0,9	100	260	5,8
300	0,8	1,5	300	513	0,5	300	184	0,6	100	513	5,3
450	0,5	1,0	450	410	0,3	450	150	0,6	150	410	5,2
513	0,5	0,9	553	260	0,3	553	100	0,6	184	260	5,3

Примечание. Исходные концентрации всех веществ приведены в ммоль.

В четырехкомпонентной системе происходит также взаимное ограничение адсорбции, но лучше адсорбируемая из бинарного раствора уксусная кислота сильнее адсорбируется и из смеси. Вследствие этого суммарный адсорбционный объем, занимаемый компонентами системы, в основном определяется объемом, занимаемым молекулами CH_3COOH . Введение четвертого компонента в трехкомпонентную систему вызывает дополнительное снижение величины адсорбции менее сорбируемого компонента.

На рис. 2 показано изменение величин адсорбции изопробилбензола из трех- и четырехкомпонентной систем при постепенном увеличении концентрации уксусной и лауриновой кислот. Компонент, имеющий большую величину адсорбции из бинарного раствора, сильнее влияет на степень вытеснения изопробилбензола в четырехкомпонентной системе. Аналогичные данные получены для лауриновой кислоты. В табл. 3 приведено количественное изменение числа молекул, приходящихся на одну большую полость цеолита CaX , при постепенном увеличении концентрации второго, а затем третьего компонентов.

Из этих данных следует, что в изученном интервале концентраций в системах 1, 2, 3 не наблюдается полного взаимного вытеснения компонентов из полости дегидратированного цеолита CaX , т. е. при определенных исходных концентрациях адсорбционный объем, занимаемый каждым компонентом, становится постоянным и число молекул, приходящееся на одну большую полость, не меняется. В изученной четырехкомпонентной системе наблюдается увеличение адсорбции в ряду: низкомолекулярные жирные кислоты > ароматические углеводороды > высокомолекулярные жирные кислоты.

В дальнейшем представляет интерес изучение адсорбции и взаимного влияния веществ, более сильно отличающихся друг от друга по характеру взаимодействия с поверхностью полостей цеолита.

Саратовский политехнический институт

Поступило
20 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Грязев, ДАН, т. 118, № 1, 121 (1958). ² Н. Н. Грязев, М. Н. Рахлевская, Г. А. Румянцева, ДАН, т. 198, № 4, 876 (1971). ³ М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, К. О. Мурдман, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 760. ⁴ С. П. Жданов, А. В. Киселев, Л. Ф. Павлова, Кинетика и катализ, т. 3, 445 (1962). ⁵ М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 2113. ⁶ В. В. Налимов, Н. А. Чернова, Статистические методы планирования экстремальных экспериментов, М., 1965.