

3. Уминский М. В., Веренщикова Н. Н., Трунов А. М., Преснов В. А. // Электрохимия. -1971. -7, № 4. -С. 554—556.
4. Кей Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. -М.: Физматгиз, 1962.
5. Фильштин В. Топливные элементы. -М.: Мир, 1964.
6. Софронков А. Н., Магденко Е. И., Разумеев Г. Р. // Журн. прикл. химии. -1968. -59, № 6. -С. 1391—1393.
7. Макордей Р. И., Макордей Ф. В., Уминский М. В. и др. // Электрохимия. -1975. -11, № 12. -С. 1906.
8. Лилсон Г., Шип Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. -М.: Мир, 1972.
9. Американская рентгеновская картотека ASTM, 1957.
10. Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. -1969. -10, вып. 1. -С. 5—21.
11. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц Л. М. Основные термодинамические константы органических и неорганических веществ. -М.: Химия, 1968.

Одесская государственная академия пищевых технологий

Поступила 10.06.98

УДК 541.183

Л. Д. Скрылев, О. В. Перлова

АДСОРБЦИЯ АЛКИЛКАРБОКСИЛАТОВ КАЛИЯ СВЕЖЕОСАЖДЕННЫМИ ГИДРОКСИДАМИ ИТТЕРБИЯ И ПРАЗЕОДИМА

Рассмотрены основные закономерности адсорбции каприната, лаурата, мирилата и пальмитата калия свежоосажденными гидроксидами иттербия и празеодима. Рассчитаны основные термодинамические характеристики — константа адсорбционного распределения, изменение свободной энергии, энтальпии и энтропии — процесса адсорбции. Показано, что адсорбция носит преимущественно химический характер и осуществляется за счет образования координационной и водородной связей между молекулами адсорбента и ионами адсорбата.

В последние годы заметно возрос интерес исследователей к проблеме утилизации редкоземельных элементов (РЗЭ), содержащихся в минерализованных шахтных водах ряда угольных бассейнов Украины, которые рассматриваются в качестве потенциального источника РЗЭ [1—3].

Одним из наиболее простых и перспективных методов выделения РЗЭ, находящихся в минерализованных шахтных водах, является [4] их осадительная флотация [5], основанная на осаждении ионов РЗЭ в форме труднорастворимых гидроксидов и последующей флотации гидроксидов с помощью специально подобранных собирателей [6]. В качестве таких собирателей предположительно могут быть использованы алкилкарбоксилаты щелочных металлов [7]. Однако для окончательного решения вопроса о целесообразности применения алкилкарбоксилатов щелочных металлов в качестве флотационных собирателей гидроксидов РЗЭ необходимы сведения о закономерностях их адсорбции поверхностью свежоосажденных гидроксидов РЗЭ [8], которые, к сожалению, в литературе отсутствуют.

Цель данной работы — изучение основных закономерностей адсорбции алкилкарбоксилатов калия свежоосажденными гидроксидами РЗЭ.

Объектами исследования — адсорбентами служили гидроксиды иттербия и празеодима ($\text{Yb}(\text{OH})_3$ и $\text{Pr}(\text{OH})_3$), полученные взаимодействием стехиометрических количеств 0.01%-х водных растворов хлоридов этих металлов с 0.5%-м водным раствором гидроксида калия. Алкилкарбоксилаты калия — адсорбаты $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOK})$, содержащие в своем составе от 10 до 16 атомов углерода, готовили путем нейтрализации (при нагревании) соответствующих

жирных кислот водным раствором гидроксида калия и последующего подщелачивания полученного раствора (с целью предотвращения гидролиза) до pH 11.6.

Концентрация адсорбатов в полученных растворах была ниже их критической концентрации мицеллообразования [9].

Опыты по адсорбции алкилкарбоксилатов калия на границе раздела их растворов с гидроксидами иттербия и празеодима проводили следующим образом. В стеклянную колбу емкостью 100 мл, содержащую свежоосажденный гидроксид иттербия (pH 10.5) или празеодима (pH 11.2), вводили определенное количество $(1 \cdot 10^{-4} - 20 \cdot 10^{-4}$ моль/л) адсорбата. Колбу закрывали хорошо притертой пробкой и встряхивали в течение 40 мин (этого времени, как показали исследования (рис. 1), было достаточно для установления в системе адсорбционного равновесия). Затем содержимое колбы фильтровали. Фильтрат собирали в отдельную колбу и анализировали на содержание в нем алкилкарбоксилатов калия.

Величину адсорбции алкилкарбоксилатов калия гидроксидами иттербия и празеодима рассчитывали по изменению концентрации алкилкарбоксилата калия в растворе до и после адсорбции. Его концентрацию в растворах определяли методом двухфазного титрования с помощью бромфенолового синего [10]. Хлориды иттербия и празеодима получают растворением (при нагревании) соответствующих оксидов в концентрированной соляной кислоте. Концентрацию металлов в растворах их хлоридов находили трилометрически с использованием в качестве индикатора арсеназо I [11].

Значения рН растворов измеряли с помощью универсального иономера "ЭВ-74" со стеклянным электродом. Изменяли рН с помощью 0.1 М растворов КОН и НСl.

Величину адсорбции алкилкарбоксилатов калия гидроксидами иттербия и празеодима рассчитывали по изменению концентрации алкилкарбоксилата калия в растворе до и после адсорбции. Его концентрацию в растворах определяли методом двухфазного титрования с помощью бромфенолового синего [10]. Хлориды иттербия и празеодима получали растворением (при нагревании) соответствующих оксидов в концентрированной соляной кислоте. Концентрацию металлов в растворах их хлоридов находили трилометрически с использованием в качестве индикатора арсенazo I [11]. Значения рН растворов измеряли с помощью универсального иономера "ЭВ-74" со стеклянным электродом. Изменяли рН с помощью 0.1 М растворов КОН и НСl.

Исследования показали (рис. 2, 3), что изотермы адсорбции алкилкарбоксилатов калия свежесоаженными гидроксидами иттербия и празеодима имеют сложную форму, характер которой зависит не только от природы адсорбента и длины углеводородного радикала адсорбата, но и от температуры. Так, для адсорбции каприната калия гидроксидами иттербия и празеодима характерны изотермы S-типа, а для адсорбции лаурата калия гидроксидом иттербия, миристана и пальмитата калия гидроксидом празеодима — БЭТ. В ряде случаев, например, при адсорбции пальмитата калия гидроксидом иттербия и лаурата калия гидроксидом празеодима при 45 °С, имеют место изотермы L-типа.

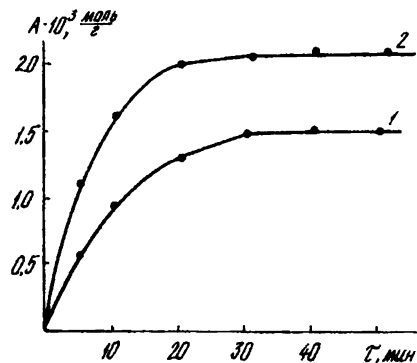


Рис. 1. Кинетика адсорбции миристана калия свежесоаженными гидроксидами иттербия (1) и празеодима (2).

Наблюдаемые явления можно объяснить, исходя из анализа механизма адсорбции алкилкарбоксилатов калия поверхностью гидроксидов иттербия и празеодима [8]. При этом следует учитывать, во-первых, гидрофильный характер поверхности адсорбента, обуславливающий ориентацию адсорбируемых алкилкарбоксилат-ионов полярной группой к поверхности адсорбента, а во-вторых, присутствие

у гидроксидов иттербия и празеодима двух видов активных адсорбционных центров: а) атомов иттербия и празеодима, имеющих вакантные *d* и *f*-орбитали; б) изолированных (не связанных друг с другом водородными связями [12]) гидроксильных групп, являющихся сильными адсорбционными центрами для молекул (ионов), способных к образованию водородных связей [13].

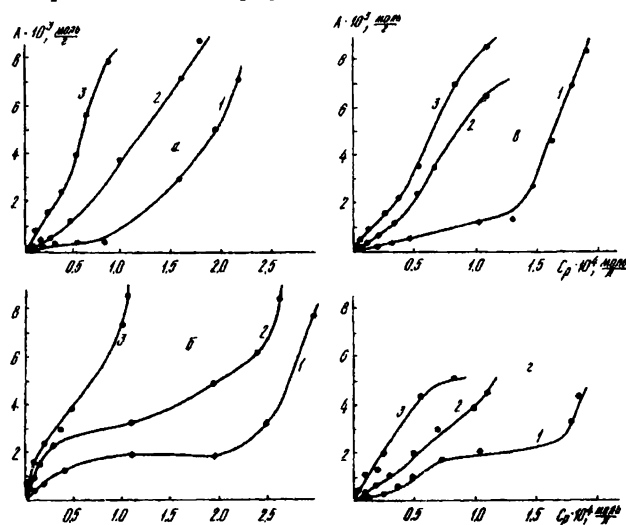


Рис. 2. Изотермы адсорбции каприната (а), лаурата (б), миристана (в) и пальмитата (г) калия свежесоаженным гидроксидом иттербия. Температура, °С: 1 — 15; 2 — 30; 3 — 45.

Упомянутые адсорбционные центры позволяют ионам и молекулам алкилкарбоксилатов калия закрепляться на поверхности гидроксидов иттербия и празеодима путем адсорбции как физической, так и химической. Физическая адсорбция алкилкарбоксилат-ионов — следствие проявления сил кулоновского притяжения, а молекул алкилкарбоксилатов калия — дипольного взаимодействия, часто сопровождающегося образованием водородной связи. Химическая адсорбция алкилкарбоксилат-ионов обусловлена возможностью образования ковалентной и координационной связей между атомами иттербия и празеодима, с одной стороны, и полярной группой алкилкарбоксилатов калия — с другой [12].

При повышении температуры растворов от 15 до 45 °С адсорбция алкилкарбоксилатов калия гидроксидами иттербия и празеодима увеличивается, что указывает на преимущественно химический характер адсорбции. В случае гидроксида иттербия форма изотерм адсорбции при повышении температуры практически не меняется. В то же время в случае гидроксида празеодима, обладающего более основными свойствами, чем гидроксид иттербия [14], повышение температуры приводит к изменению формы изотерм адсорбции (рис. 3).

Следует учитывать при этом, что алкилкарбоксилат-ионы могут адсорбироваться на поверхности гидроксидов иттербия и празеодима как за счет сил

химического сродства (химическая адсорбция), так и за счет сил Ван-дер-Ваальса—Лондона (физическая адсорбция), причем преобладание той или иной формы закрепления алкилкарбоксилат-ионов на поверхности адсорбента определяется природой его поверхности и состоянием адсорбата в растворе [15].

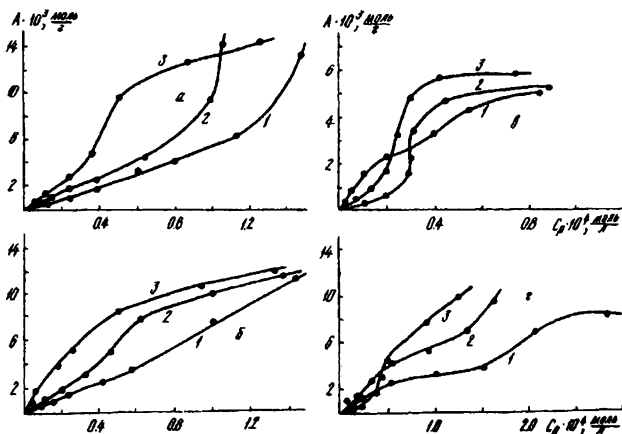


Рис. 3. Изотермы адсорбции каприната (а), лаурата (б), мирилата (в) и пальмитата (г) калия свежесажженным гидроксидом празеодима. Температура, °С: 1 — 15; 2 — 30; 3 — 45.

При небольших равновесных концентрациях алкилкарбоксилатов калия в растворе изотермы их адсорбции гидроксидами иттербия и празеодима характеризуются прямолинейной зависимостью адсорбции от равновесной концентрации (рис. 2, 3). Это позволяет для описания начальных участков изотерм адсорбции использовать уравнение Лэнгмюра

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}\beta} \cdot \frac{1}{C_p},$$

где A_{∞} — предельная адсорбция; β — константа; A — адсорбция, соответствующая равновесной остаточной концентрации адсорбата в растворе C_p , и рассчитать константу адсорбционного распределения K по уравнению

$$K = \beta\gamma S_p / S_a,$$

где γ — число молей растворителя в 1 кг его массы (для водных растворов $\gamma = 55.6$); S_a и S_p — площади, занимаемые на поверхности адсорбента соответственно молекулами вещества, адсорбируемого из раствора (для молекул алкилкарбоксилатов калия $S_a = 25.1 \text{ \AA}^2$), и молекулами растворителя (для воды $S_p = 9.5 \text{ \AA}^2$), а также стандартные дифференциальные изменения свободной энергии

$$\Delta G^0 = -RT \ln K,$$

энтальпии

$$\Delta H^0 = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$$

и энтропии адсорбции

$$\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0) / T.$$

Результаты соответствующих расчетов представлены в табл. 1, 2. Из них следует, что величина K , характеризующая сродство адсорбата к адсорбенту, в случае гидроксида иттербия с увеличением длины углеводородного радикала алкилкарбоксилатов калия увеличивается, а в случае гидроксида празеодима — уменьшается. Аналогичным образом изменяется и величина ΔG^0 .

Т а б л и ц а 1

Термодинамические характеристики адсорбции алкилкарбоксилатов калия свежесажженным гидроксидом иттербия

T, К	K · 10 ⁻⁵ , л/моль	-ΔG ⁰	ΔH ⁰	ΔS ⁰ ,
		кДж/моль		Дж/(моль · К)
C ₉ H ₁₉ COOK				
288	0.21	23.89		133.01
303	0.44	26.93	14.41	136.44
318	1.30	31.12		143.17
C ₁₁ H ₂₃ COOK				
288	0.36	25.12		108.86
303	1.04	29.10	31.35	199.50
318	1.37	31.26		196.90
C ₁₃ H ₂₇ COOK				
288	0.38	25.26		211.44
303	1.08	29.19	35.63	213.96
318	1.99	32.27		213.52
C ₁₅ H ₃₁ COOK				
288	0.40	25.38		272.78
303	1.44	29.92	53.20	274.36
318	2.32	32.66		270.02

Значения ΔG^0 для гидроксида иттербия лежат в пределах -23.89 — -32.66 кДж/моль, а для гидроксида празеодима — -26.46 — -45.25 кДж/моль, что подтверждает [6] возможность использования алкилкарбоксилатов калия в качестве флотационных собирателей свежесажженных гидроксидов иттербия и празеодима.

Значения ΔH^0 положительны. Отсюда следует, что уменьшение свободной энергии системы (ΔG^0), происходящее в результате адсорбции алкилкарбоксилатов калия гидроксидами иттербия и празеодима, обусловлено в основном возрастанием ее энтропии

Таблиця 2

Термодинамічні характеристики адсорбції алкілкарбоксилатів калія свіжоосажденним гідроксидом празеодима

T, K	K · 10 ⁻⁵ , л/моль	кДж/моль		ΔS ⁰ , Дж/(моль · К)
		-ΔG ⁰	ΔH ⁰	
C₉H₁₉COOK				
288	19.47	34.68		314.04
303	64.90	39.50	61.58	333.60
318	270.89	45.25		356.08
C₁₁H₂₃COOK				
288	24.28	35.19		235.81
303	12.36	35.34	35.72	224.62
318	7.03	35.59		214.79
C₁₃H₂₇COOK				
288	2.55	29.81		155.66
303	3.71	32.29	17.96	165.85
318	8.75	36.17		176.09
C₁₅H₃₁COOK				
288	0.63	26.46		179.19
303	0.93	28.82	28.96	190.68
318	1.89	32.12		204.44

пії (ΔS⁰). Значення ΔS⁰ позитивні і достатньо великі. Це може бути пояснено витесненням молекул води з адсорбційного шару, а також десольватацією полярних груп адсорбата. Обидва процеси призводять до руйнування упорядкованої структури води і, відповідно, до збільшення ентропії системи [16].

РЕЗЮМЕ. Розглянуто основні закономірності адсорбції капринату, лаурату, міростату та пальмітату калію свіжоосажденними гідроксидами ітербію та празеодиму. Розрахо-

вано основні термодинамічні характеристики — константи адсорбційної рівноваги, зміну вільної енергії, ентальпії ентропії — процесу адсорбції. Показано, що адсорбція має переважно хімічний характер і здійснюється за рахунок утворення координаційного та водневого зв'язку між молекулами адсорбата та іонами адсорбента.

SUMMARY. The main regulations of potassium caprylate, miristate and palmitate adsorption by freshly sedimented ytterbium and praseodymium hydroxides have been examined. The main thermodynamical characteristics (adsorption distribution constant, ΔG⁰, ΔH⁰, ΔS⁰) of adsorption process have been calculated. It has been shown that adsorption has advantageously chemical character and takes place owing to the formation of coordination and hydrogen bonds between molecules of adsorbate and ions of adsorbent.

1. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Мерц А. В. Элементы-примеси в ископаемых углях. -Л.: Наука, 1985.
2. Крайнов С. Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. -М.: Недра, 1973.
3. Коган В. И., Названова В. А. // Редкие элементы. Сыры экономиика. Вып. 10. Редкие элементы в природных минерализованных водах. -М.: Изд-во АН СССР, 1974. -С. 4—11.
4. Гольман А. М. Ионная флотация. -М.: Недра, 1982.
5. Скрылев Л. Д., Мокрушин С. Г. // Журн. прикл. химии -1963. -36, № 2. -С. 454—455.
6. Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация. -Киев: УМК ВО, 1992.
7. Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф. // Изв. вузов. Горный журн -1978. -№ 6. -С. 148—149.
8. Абрамов А. А. Флотационные методы обогащения. -Л.: Недра, 1984.
9. Поверхностно-активные вещества: Справочник/ Под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевского. -Л.: Химия, 1979.
10. Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И. Поверхностно-активные вещества: синтез, анализ, свойств применение. -Л.: Химия, 1988.
11. Шарло Г. Методы аналитической химии. -М.: Химия, 1966.
12. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. -М.: Мир, 1986.
13. Толстая С. Н., Чабанова С. А. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. -М.: Химия, 1976.
14. Некрасов Б. Н. Основы общей химии. Т. 2. -М.: Химия, 1966.
15. Александрович Х. М., Можайко Ф. Ф., Коршук Э. Ф., Маркин А. Д. Физико-химия селективной флотации калийных солей. -Минск: Наука и техника, 1983.
16. Козановский А. М., Левченко Т. М., Кириченко В. А. Адсорбция растворенных веществ. -Киев: Наук. думка, 1977.

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

Поступила 02.03.98

УДК 541.128.13

В. М. Жизневський, В. В. Гуменецкий, Р. Д. Цибух, Т. Л. Кудачька ОКИСЛЮВАЛЬНЕ ДЕГІДРУВАННЯ ЕТИЛБЕНЗОЛУ ДО СТИРОЛУ НА Fe-Mo-O_x-ВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

Досліджено каталітичні властивості Fe-Mo-O_x-вмісних каталізаторів з різним співвідношенням активних компонентів та з додатком оксидів Ві, Р і Те в реакції окислювального дегідрування етилбензолу до стиролу. Визначено оптимальний склад каталізатора Fe:Bi:Mo = 1:3:2 та оптимальні умови проведення цього процесу — температура 643 К, τ_к = 3,6 с, в яких ступінь перетворення етилбензолу складає 87 %, селективність утворення стиролу — 94 %.

© В. М. Жизневський, В. В. Гуменецкий, Р. Д. Цибух, Т. Л. Кудачька, 2000