

3. Bunsho O., Adzuma S., Miyadzu H. et al. // Polym. Degrad. and Stab. -1989. -23, № 3. -P. 271—278.
4. Кунцевич Н. И., Гаевская Т. Г., Соколик Г. А. и др. // Журн. научн. и прикл. фотографии и кинематографии. -1980. -25. -С. 411—418.
5. Волькенштейн Ф. Ф., Нагаев В. Б. // Кинетика и катализ. -1976. -16, № 2. -С. 381—388.
6. Голодец, Г. И. // Сб.: Катализ и катализаторы. -Киев: Наук. думка. -1980. -В. 18. -С. 66—75.
7. Вайсбергер Ф., Проскауэр Э., Раддик Дж., Тупе Э. Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. литературы, 1958.
8. Степаненко В. И., Фесенко А. В. // 2-е Всесоюз. совещ. "Научные основы приготовления и технологии катализаторов". -Минск. 1989. -С. 280.
9. Разуваев Г. А., Трошцкая Л. С., Мягков В. Н., Трошцкий Б. Б. // Докл. АН СССР. -1966. -170. -С. 1342—1343.
10. Коновалова Н. Д., Степаненко В. И., Фесенко А. В., Огенко В. М. // Укр. хим. журн. -1990. -56, № 1. -С. 10—14.
11. Старение и стабилизация полимеров /Под ред. М. Б. Неймана. -М.: Наука, 1964.
12. Курбон А., Форменти М., Жюйе Ф. и др. // Кинетика и катализ. -1973. -14, -С. 110—117.
13. Марголиз Л. Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. -М.: Химия, 1977.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 30.12.97

УДК 66.097:546.215

А. Н. Софронков, Ю. С. Проняков, Э. Н. Первый

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ КАТАЛИЗАТОРА NiCo_2O_4 НА ЕГО АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Исучена кинетика каталитического разложения пероксида водорода на никель-кобальтовом катализаторе, подвергнутого предварительной обработке лазерным излучением (CO_2 -лазер) при различных режимах обработки. Показано, что с увеличением длительности воздействия лазерного излучения на образцы, их каталитическая активность ухудшается. Рентгенофазовый анализ облученных образцов катализатора показал, что воздействие лазерного излучения приводит к изменению фазового состава исследуемых систем, на основании чего сделан вывод об изменении механизма каталитического разложения H_2O_2 в жидкой фазе на исследованных катализаторах.

В настоящее время ведется поиск эффективных средств повышения электрокаталитической активности катализаторов для электродов топливных элементов [1, 2]. Одним из таких методов является воздействие лазерного излучения на катализатор. Для исследования был выбран катализатор — шпинель NiCo_2O_4 . Шпинель приготавливали из азотнокислых солей Ni (II) и Co (II) соосаждением их аммиаком. Полученные гидроксиды сушили при 363 К, а затем прокаливали при температуре 623 К в течение 6 ч на воздухе [3]. Для облучения использовали CO_2 -лазер непрерывного действия "ИЛГН-708" с длиной волны излучения $\lambda = 10,6$ мкм и мощностью 40 Вт. Диаметр лазерного луча составлял 10 мм. Лазерное излучение ослаблялось в два раза с помощью вращающегося перфорированного диска.

Исследовали кинетику разложения H_2O_2 на никель-кобальтовом катализаторе при четырех типах его обработки: прокаленный в муфельной печи при 673 К в течение 30 мин; прокаленный и облученный CO_2 -лазером 1 с — 10 раз; прокаленный и облученный CO_2 -лазером 3 с — 10 раз; необработанный образец.

Методика эксперимента заключалась в следующем: перед лазерным облучением всю массу катализатора (порошок NiCo_2O_4) прокаливали в муфельной печи при температуре 673 К в течение 30 мин. На аналитических весах взвешивали 0,1 г

прокаленного катализатора, помещали его в фарфоровый тигель и, затем, облучали. После каждого лазерного импульса облучения содержимому тигля позволяли остыть, а затем тщательно перемешивали. Данную процедуру повторяли десять раз. В результате воздействия лазерного излучения на поверхность катализатора было замечено, что после первого же импульса облучения катализатор изменял свой цвет с черного на пепельно-серый. Во время действия излучения катализатор нагревался до красного свечения, что соответствует температуре 1173 ± 10 К [4].

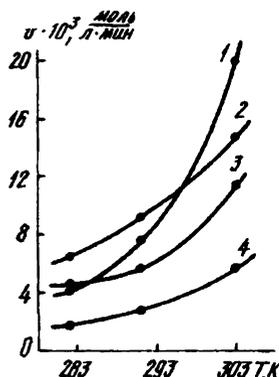
Облученные катализаторы испытывали на активность в модельной реакции разложения пероксида водорода [5]. Изучали кинетику разложения 1%-го раствора пероксида водорода в специальной термостатируемой колбе с магнитной мешалкой при трех температурах — 303, 291 и 282 К. Опыт проводили в следующей последовательности: в реактор помещали 0,05 г катализатора, приливали 20 мл 6М КОН, а затем добавляли пероксид водорода. Объем выделившегося газа измеряли с дискретностью в одну минуту.

Зависимость скорости разложения 1%-го раствора H_2O_2 от температуры при различных способах обработки катализатора показаны на рисунке.

Большая активность катализатора, прокаленного при 673 К (1), по сравнению с необработанным образцом (4) объясняется тем, что полученный

катализатор хранили на воздухе в течение длительного времени, что привело к уменьшению активности за счет обычного эффекта старения [6].

Лазерная обработка приводит к увеличению активности образцов катализаторов (2, 3) по сравнению с прогретым образцом (1) в реакции разложения H_2O_2 при понижении температуры раствора электролита от 303 до 282 К. При увеличении длительности воздействия излучения каталитические свойства катализатора ухудшаются. Это связано с тем, что при более длительном облучении катализатора температура в зоне действия луча лазера достигает ≈ 1173 К, и структура шпинели частично разрушается с образованием простых оксидов — NiO, CoO, которые каталитически менее активны, чем шпинель [7], что подтверждается рентгенофазовыми исследованиями [8]. На рентгенограммах, полученных от образцов, подвергнутых обработкой лазером, проявляются линии, характерные для CoO и NiO [9].



Зависимость скорости разложения H_2O_2 от температуры: 1 — образец катализатора, прокаленный при 673 К в течение 30 мин; 2 — прокаленный и облученный CO_2 -лазером 1 с 10 раз; 3 — прокаленный и облученный CO_2 -лазером 3 с 10 раз; 4 — необработанный.

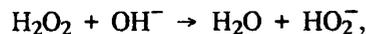
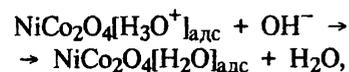
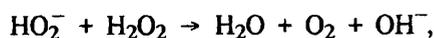
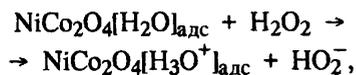
Значения термодинамических величин реакции разложения H_2O_2 при четырех типах обработки (n) катализатора $NiCo_2O_4$ (порядок реакции — первый)

n	$K_U \cdot 10^2, c^{-1}$			$E_{акт}$	ΔG	ΔH	$-\Delta S,$ Дж/ моль · К	lg A
	303 К	291 К	282 К					
				кДж/моль				
1	15.70	6.67	3.76	48.26	78.91	45.74	109.46	7.51
2	11.58	7.65	5.86	23.02	79.68	20.49	195.32	3.03
3	8.73	4.93	4.14	25.18	80.39	22.66	190.53	3.28
4	4.62	1.85	1.11	48.22	81.99	45.70	119.79	6.97

На основании полученных данных был определен порядок реакции, рассчитаны значения константы скорости (K_U), энергии активации ($E_{акт}$), значения предэкспоненциального множителя (A),

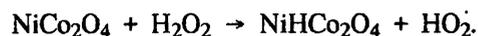
изменение энергии Гиббса (ΔG), энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS), часть из которых приведена в таблице.

Как видно из таблицы, значения энергии активации разложения H_2O_2 на облученном и необлученном катализаторах существенно отличаются друг от друга, что, возможно, связано с различным механизмом разложения H_2O_2 на облученном и необлученном катализаторах. Известно [10], что каталитическое разложение H_2O_2 в жидкой фазе может протекать с учетом как радикалов, так и ионов. На облученных катализаторах разложение пероксида водорода идет с участием ионов, так как теплоты образования H_2O и H_3O^+ в растворе одинаковы [11]. При соизмеримых теплотах адсорбции для протекания реакции

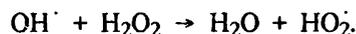


требуется энергия, равная ≈ 28.6 Кдж/моль, что близко к энергии активации разложения пероксида водорода на облученном катализаторе.

На необлученном катализаторе разложение H_2O_2 идет с участием радикалов:



Образующийся радикал участвует далее в реакции:



Таким образом, можно сделать вывод, что воздействие лазерного излучения на шпинель при низких температурах приводит к увеличению активности катализатора в реакции разложения пероксида водорода.

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетіку каталітичного розкладу пероксида водню на нікель-кобальтовому каталізаторі, який був підданий попередньому опроміненню CO_2 -лазером.

SUMMARY. The kinetic of catalytic decomposition of hydrogen peroxide on nickel-cobalt catalyst was studied in this work. Before carrying out of the experiment catalyst was pretreated by laser radiation (CO_2 -laser).

1. Муска В., Силбер Р. // Collect. Czech. Chem. Commun. -1979. -44, № 10. -Р. 2882—2892.
2. Панченков Г. М., Козлов Л. Л., Казанская А. С. и др. // 5-й советско-японский семинар по катализу: Тез. докл. -Ташкент, 1979. -С. 168—171.

3. Уминский М. В., Вереникина 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 свежесажженными 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 свежесажженными гидроксидами РЗЭ [8], которые, к сожалению, в литературе отсутствуют.

Цель данной работы — изучение основных закономерностей адсорбции алкилкарбоксилатов калия свежесажженными 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 свежесажженный 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].

© Л. Д. Скрылев, О. В. Перлова, 2000