

Т.В. Яценко, Т.В. Мальцева

**ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И pH НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ОКСИГИДРАТОВ  $M_xMn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$  НА ПОДВИЖНОСТЬ АДСОРБИРОВАННЫХ ИОНОВ Cu(II)**

Для оксигидратов состава  $M_xMn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$  изучено влияние свойств поверхности (pH нулевого заряда, микропористость) на подвижность адсорбированных ионов Cu(II). Найдено, что протонодонорная модификация оксигидратов Zr, Al, Sn и Ti с помощью введения гидроксида Mn позволяет направленно изменять соотношение положительно и отрицательно заряженных поверхностных OH-групп. Возрастание количества вводимого гидроксида Mn приводит к уменьшению подвижности адсорбированных ионов Cu(II) вследствие увеличения концентрации поверхностных комплексов с ионами  $Cu^{2+}$ . Увеличение микропористости образцов до 80 % и более также приводит к снижению величины подвижности адсорбированных ионов.

**ВВЕДЕНИЕ.** Неорганические нанопористые полимеры, к которым можно отнести получаемые золь-гель полимеризацией аморфные оксигидраты с высокой концентрацией формульной и хемосорбированной воды, характеризуются низкой энергией связи с ионным адсорбатом, и, как следствие, высокой скоростью сорбционно-десорбционных процессов [1]. Оксигидраты перспективны во многих областях современной науки и техники, в частности, в качестве сорбентов и катализаторов, ионообменных материалов, мембран и электролитов. Большинство изученных в настоящее время сорбентов этого типа построено из нейтральных составляющих, например, гидратированные оксиды Al, Ti, Zr, тогда как наиболее актуальные технологические задачи связаны с целевым извлечением из водных растворов либо катионов, либо анионов. Протонодонорная или протоноакцепторная модификация нейтральных каркасов создает возможность направленного изменения заряда поверхности, позволяющую регулировать соотношение концентраций положительно и отрицательно заряженных поверхностных групп и управлять зарядовой селективностью сорбентов и мембран на основе неорганических соединений [2, 3]. Ранее [3] нами было обнаружено влияние точки нулевого заряда оксигидратов на подвижность адсорбированных ионов Cu(II). Цель данной работы — изучение влияния текстуры поверхности двойных оксигидратов состава  $M_xMn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$  на величину подвижности адсорбированных катионов Cu(II).

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Величины удельной поверхности и доли микропор (по методу Дубинина–Радушкевича) рассчитывали из изотерм термической десорбции азота (ТДА) с предваритель-

ным активированием поверхности в токе азота при 150 °С на протяжении 2 ч. Подвижность адсорбированных ионов Cu(II) определяли по коэффициенту диффузии при адсорбции из 0.5 М раствора  $CuCl_2$  [4]. Эффективные величины концентрации положительно и отрицательно заряженных поверхностных групп рассчитывали на основании максимальных величин поглощения катионов  $Pb(II)$  и анионов  $Cl^-$  (по количеству выделившихся в раствор гидроксильных групп при исходном значении pH 1.7). При этом использовали долю удельной поверхности, приходящуюся на поры с радиусом, превышающим 1 нм, то есть так называемую внешнюю поверхность.

На рис. 1 представлены зависимости удельного объема пор от их радиуса некоторых индивидуальных и двойных оксигидратов. Индивидуальный оксигидрат  $MnO(OH)_2$  характеризуется наименьшим удельным объемом пор во всем диапазоне значений радиуса пор. При этом для индивидуальных оксигидратов Ti и Al и двойных оксигидратов на их основе характерны выраженные пики в полученных зависимостях в диапазоне значений радиуса пор от 1.5 до 2.2 нм. Величины внешней удельной поверхности, эффективных концентраций поверхностных групп, а также преобладающего радиуса пор указаны в таблице, а зависимости доли микропор от количества введенного гидроксида марганца — на рис. 2, а.

Повышение количества вводимого при синтезе оксигидрата марганца приводит к снижению величины подвижности адсорбированных катионов, причем главной причиной этого нельзя считать повышение доли микропор, как следует из сопоставления рисунков 2, а и 2, б. В оксигидратах на

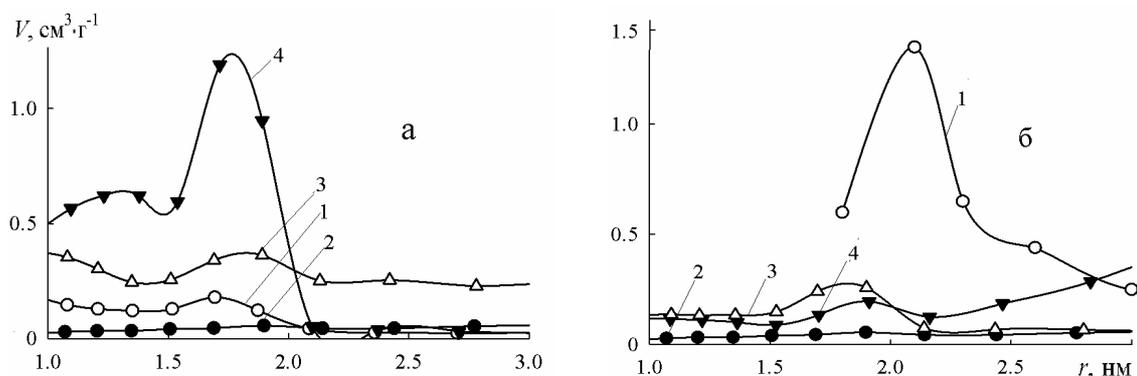


Рис. 1. Зависимости удельного объема пор от радиуса пор индивидуальных и двойных оксигидратов на основе Ti (а) и Al (б): 1 —  $M_xO_y \cdot nH_2O$ ; 2 —  $MnO(OH)_2$ ; 3 —  $M_{0.8}Mn_{0.2}O_y \cdot nH_2O$ ; 4 —  $M_{0.6}Mn_{0.4}O_y \cdot nH_2O$ .

**Величина "внешней" удельной поверхности, эффективные концентрации поверхностных групп, доля микропор, преобладающий и средний радиус пор оксигидратов**

Оксигидрат	$S_{вн}, \pm 20 \%, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1} (150^\circ \text{C})$	$\frac{X(-SOH_2^+)}{X(-SO^-)}, \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{r<1} \cdot V, 100, \%$	$r_1; r_2, \text{ нм}$
$ZrO_2 \cdot nH_2O$	51	0.7/0.9	3	2.3; 3.8
$Zr_{0.8}Mn_{0.2}O_y \cdot nH_2O$	77	0.8/1.4	66	1.7; 1.8
$Zr_{0.6}Mn_{0.4}O_y \cdot nH_2O$	58	0.6/0.8	85	—
$TiO_2 \cdot nH_2O$	55	1.1/1.9	56	1.7; 2.2
$Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2 \cdot nH_2O$	144	0.5/1.4	36	1.8; 3.2
$Ti_{0.6}Mn_{0.4}O_2 \cdot nH_2O$	167	0.4/1.1	39	1.7; 1.5
$SnO_2 \cdot nH_2O$	68	0.2/1.0	38	—
$Sn_{0.8}Mn_{0.2}O_2 \cdot nH_2O$	43	0.5/1.0	57	1.6; 1.2
$Sn_{0.6}Mn_{0.4}O_2 \cdot nH_2O$	35	0.4/1.2	82	2.6; 2.2
$Al_2O_3 \cdot nH_2O$	77	1.1/1.3	15	2.1; 4.3
$A_{0.8}Mn_{0.2}O_y \cdot nH_2O$	64	0.7/1.2	24	3.5; 4.2
$A_{0.6}Mn_{0.4}O_y \cdot nH_2O$	150	1.0/1.7	25	1.9; 3.6
$MnO(OH)_2$	72	0.1/2.2	7	—; 16.6

основе оксидов Al и Ti при введении и увеличении количества введенного оксигидрата марганца доля микропор не достигает 40 %, что не может существенным образом сказываться на величине подвижности адсорбированных ионов. С наибольшей вероятностью снижение величины подвижности при увеличении введенного количества оксигидрата марганца вызвано перераспределением поверхностных групп с положительным и отрицательным зарядом в сторону увеличения доли последних и, соответственно, доли поверхностных

комплексов двухзарядных ионов меди, связанных с двумя отрицательно заряженными поверхностными центрами. В случае присутствия на поверхности оксигидратов положительно или нейтрально заряженных групп (при нейтральных значениях равновесного pH, что характерно для амфолитов) существенный вклад в величину подвижности вносят поверхностные комплексы гидролизных ионов [5]. Очевидно, что связанные с поверхностными группами водородной связью однозарядные ионные фрагменты  $MOH^+$  более подвижны по сравнению с двухзарядными ионами.

На рис. 3 представлены зависимости эффективной поверхностной концентрации отрицательно и положительно заряженных групп оксигидратов, а также подвижности ионов Cu (II) от положения точки нулевого заряда.

Увеличение pH нулевого заряда приводит к возрастанию доли анионообменных реакций и поверхностного комплексообразования ионов Cu (II). Благодаря внешне-сферному характеру поверхностных комплексов оксигидратов величина подвижности ионов также возрастает.

Таким образом, проведенное исследование показало, что протондонорная модификация оксигидратов позволяет направленно изменять соотношение положительно и отрицательно заряженных групп и зарядовую селективность оксигидратов. Увеличение количества вводимого гидроксида Mn приводит к снижению подвижности адсорбированных ионов Cu (II) вследствие уве-



tage of micro pores till 80 % and more lead to reduce a mobility of adsorbed ions of Cu (II) too.

1. Gleiter H. // Acta Materialia. -2000. -**48**, № 1. -P. 1—29.
2. Беляков В.Н., Яценко Т.В., Мальцева Т.В., Пальчик А.В. // Журн. прикл. химии. -2009. -**82**,

вып. 5. -С. 753—756.

3. Мальцева Т.В., Куделко Е.О., Яценко Т.В., Беляков В.Н. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 3. -С. 28—33.
4. Helfferich F. Ion Exchange. -New York: Mc. Graw Hill, 1962.
5. Печенюк С.И. // Успехи химии. -1992. -**61**, вып. 4. -С. 711—733.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 30.12.2010

УДК 542.943:547.571

**Е.В. Потапенко, П.Ю. Андреев, І.П. Погорелова**

### **КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗЕНУ ОЗОНОМ У РОЗЧИНІ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ**

Досліджено реакцію озонування етилбензену в оцтовій кислоті в присутності ацетату Со(II). Встановлено, що добавка  $\text{CF}_3\text{COOH}$  у каталітичну систему значною мірою підвищує активність окисненої форми кобальту в реакції з етилбенzenом. Визначено кінетичні параметри основних стадій каталітичного циклу.

*ВСТУП.* Озонування етилбензену в оцтовій кислоті супроводжується руйнуванням ароматичної системи (озонолізом), вихід продуктів окиснення етильної групи залежить від глибини окиснення і коливається в межах від 8,9 до 18 % [1]. Основним продуктом реакції зі збереженою ароматичною структурою є ацетофенон, в значно меншій кількості утворюється 1-фенілетанол, бензойна кислота з'являється в системі на глибоких стадіях окиснення. В той же час відомо [2], що селективне озонування метилбензенів в оцтовій кислоті можливе в присутності солей металів змінної валентності, найбільш ефективним з яких є ацетат Со(II). Однак питання використання каталізаторів при окисненні етилбензену озоном у літературі не розглядалося. Тому в даній роботі наведено результати досліджень реакції окиснення етилбензену озоном в оцтовій кислоті в присутності ацетату Со(II). Інтерес до цієї проблеми пов'язано з пошуком перспективних шляхів отримання ацетофенону.

*ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.* Окиснення етилбензену проводили в скляному герметичному термостатованому реакторі, забезпеченому швидкісною турбінною мішалкою і барботером діаметром 3 мм. При працюючій мішалці в реактор завантажували 0,05 л льодяної оцтової кислоти, необхідну кількість етилбензену, ка-

талізатора і подавали озонופовітряну суміш. При швидкості обертання мішалки  $29,2 \text{ с}^{-1}$  і швидкості подачі озонופовітряної суміші  $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$  окиснення перебігало в кінетичній області.

Концентрацію озону на виході з реактору у газовій фазі визначали спектрофотометрично по поглинанню в області 254—259 нм, концентрацію Со(III) у реакційній суміші — фотометричним методом, вимірюючи значення оптичної густини на приладі КФК-2 ( $\lambda = 315 \text{ нм}$ , кювета 30 мм).

Етилбензен та продукти його окиснення аналізували методом газорідинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 2 м, заповненої носієм (хроматон N-AW-DMCS), з нанесеною на нього нерухомою фазою поліетиленглікольадипінату в кількості 15 % від ваги носія. Бензойну кислоту аналізували у вигляді її метилового естеру [3].

Константу швидкості взаємодії озону з етилбенzenом та ацетатом Со(II) визначали по методиці, яка описана в роботі [4]. Кінетику окиснення етилбензену Со(III) вивчали по зниженню концентрації Со(III). Значення констант швидкостей розраховували виходячи з рівняння:

$$-\frac{d[\text{Co}^{3+}]}{d\tau} = k_0[\text{Co}^{3+}] + k[\text{Co}^{3+}][\text{ArCH}_2\text{CH}_3],$$

© Е.В. Потапенко, П.Ю. Андреев, І.П. Погорелова, 2011