цеолита. Поливалентные катионы, очевидно, приводят к уменьшению энергии связи Al—O в тетраэдре $[AlO_4]^-$. Вероятно, на первой стадии хлорирования происходит разрыв одной связи Al—O в тетраэдре $[AlO]_4^-$, а на второй — взаимодействие CCl_4 по оставшимся связям, что в итоге приводит при 623 К к удалению алюминия из структуры цеолита и уменьшению массы при хлорировании (кривая *4*).

В таблице приведены данные о влиянии процесса модификации цеолита LaCaNaY четыреххлористым углеродом на состав алкилата. Как видно из таблицы, на модифицированных хлорированием образцах цеолита LaCaNaY показатели процесса алкилирования улучшаются. Содержание непредельных, а также углеводородов C_9 и выше уменьшается. Содержание 2,2,4-ТМП в алкилате возрастает почти в два раза и достигает 21,4—23,9 % (мас.).

1. *Томас Ч.* Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы.— М. : Мир, 1973.—385 с.
2. *Исаков Я. И., Миначев Х. М.* Последние достижения и тенденции развития катализа на цеолитах // Успехи химии.— 1982.—51, № 12.— С. 2069—2095.
3. *Топчиева К. В.* Кислотно-основные свойства и селективность цеолитсодержащих катализаторов // Современные проблемы физической химии. М. : Изд-во Моск. ун-та.— 1982.—13.— С. 3—15.
4. *Филипова О. Н., Мирский Я. Ф., Александрова И. Л.* Влияние кислотности цеолитсодержащих катализаторов алкилирования изобутана бутиленами на состав фракции C_5—C_8 алкилата // Материалы Всесоюз. конф. «Превращение углеводородов на кислотно-основных гетерогенных катализаторах».— Грозный, 1977.— С. 131—134.
5. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания.— М. : Мир, 1973.—183 с.
6. *The activity* change of the $H(NH_4)$La—FAU, Y-zeolite with the time in the alkylating reaction of isobutane / Hung. J. Ind. Chem.— 1983.—11, N 4.— P. 403—407.
7. *Сеттерфильд Ч.* Практический курс гетерогенного катализа.— М. : Мир, 1984.—520 с.
8. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита.— М. : Мир, 1976.—781 с.
9. *Шарло Г.* Методы аналитической химии.— М. : Химия, 1969.—1005 с.
10. *Платэ А. Ф.* Краткое руководство к практикуму по химии нефти.— М. : Изд-во Моск. ун-та, 1960.—18 с.
11. *Смит Дж. В.* Структура цеолитов // Химия цеолитов и катализ на цеолитах.— М. : Мир.— 1980.— Т. 1.— С. 11—103.

Отд-ние нефтехимии Ин-та физико-орган. химии и углехимии АН УССР, Киев

Поступила 28.02.85

УДК 541.183:547.233.1.661

АДСОРБЦИЯ СОЛЯНОКИСЛЫХ СОЛЕЙ ПЕРВИЧНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ ТОНКОДИСПЕРГИРОВАННЫМ ПАРАФИНОМ

Л. Д. Скрылев, В. В. Костик, Е. А. Стрельцова

Производство и области применения катионных ПАВ быстро увеличиваются [1]. Одновременно возрастает опасность загрязнения ими вод поверхностных водоемов [2]. Один из перспективных способов очистки сточных вод, загрязненных катионными ПАВ, заключается в адсорбции ПАВ твердыми адсорбентами и последующем флотационном выделении адсорбентов из сточных вод [3, 4]. В связи с изложенным, необходимо выяснить закономерности адсорбции катионных ПАВ тонкодиспергированным парафином, который благодаря своей низкой стоимости, большому сродству к ПАВ и хорошей флотируемости [5] может быть использован в качестве твердого адсорбента при очистке сточных вод, загрязненных катионными ПАВ.

Ниже изложены результаты исследования основных закономерностей адсорбции тонкодиспергированным парафином солянокислых солей первичных алифатических аминов, содержащих от 12 до 18 атомов углерода. Методика проведения опытов заключалась в следующем.

В стеклянную колбу емкостью 100 мл, содержащую 50 мл свежеприготовленного 0,001—0,01 %-ного раствора соли амина, добавляли 1 мл 1 %-ной водной суспензии парафина. Колбу плотно закрывали притертой стеклянной пробкой и встряхивали в течение 20 мин (время, достаточное для установления адсорбционного равновесия (рис. 1)). Затем содержимое колбы центрифугировали на ЦЛС-3 со скоростью

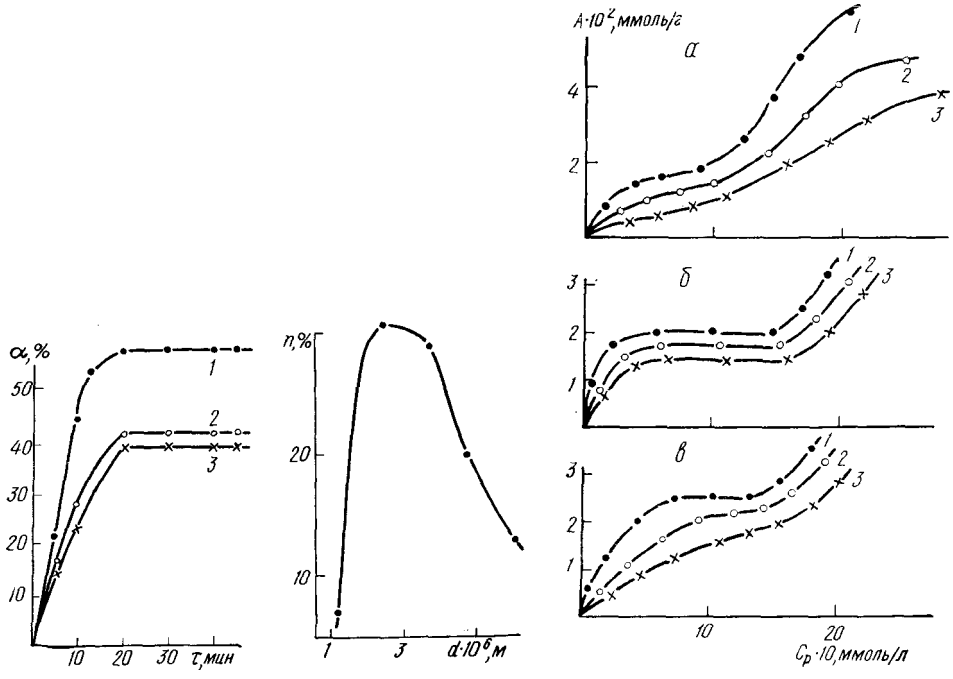

Рис. 1. Кинетика адсорбции парафином солянокислых солей додецил- (*1*), гексадецил- (*2*) и октадециламина (*3*).

Рис. 2. Распределение (*n*) частиц суспензии парафина по размерам.

Рис. 3. Изотермы адсорбции парафином солянокислых солей додецил- (*а*), гексадецил- (*б*) и октадециламина (*в*): *1* — 20; *2* — 30; *3* — 40°.

3000 об/мин и определяли содержание ПАВ. Величину адсорбции ПАВ вычисляли по изменению концентрации его в растворе до и после адсорбции. Концентрацию растворов ПАВ определяли колориметрически по стандартной методике [6].

Суспензию парафина получали путем эмульгирования расплавленного парафина в дистиллированной воде при температуре 60—70° с помощью ультразвукового диспергатора типа УЗДН-2Т. Растворы солянокислых солей первичных алифатических аминов готовили, растворяя их химически чистые препараты в дистиллированной воде. Значение pH растворов поддерживали равным 10. Величину pH растворов измеряли на pH-метре pH-121 со стеклянным электродом. Для изменения значений pH растворов использовали 0,1 н. растворы соляной кислоты и гидроксида калия. Электрокинетический потенциал частиц парафина определяли методом микроэлектрофореза с помощью прибора, аналогичного прибору Дугласа [7]. Дисперсный анализ суспензий парафина осуществляли по известной ранее методике [8] с помощью микроскопа типа МБИ-11 (увеличение 700 раз), снабженного сеткой Горяева [9] и фотонасадкой.

Проведенные исследования показали, что частицы суспензии парафина имеют форму шара и близки по размеру (см. рис. 2). Удельная поверхность частиц парафина $S_{уд}$, вычисленная по формуле $S_{уд} = \frac{S}{V\rho} = \frac{3}{r\rho}$, где S, V, ρ и r — соответственно поверхность, объем, плотность и усредненный ($\sim 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ см) радиус частиц, равна 2,25 м²/г.

Изотермы адсорбции имеют сложный S-образный вид (рис. 3), обусловленный неоднородностью растворов адсорбата (присутствием в них коллоидно-растворенных солей аминов) и полимолекулярным характером адсорбции. Увеличение температуры от 20 до 40° не меняет характера изотерм адсорбции, хотя и несколько уменьшает ее. Это указывает на то, что адсорбция носит преимущественно физический характер. Начальные участки изотерм адсорбции (см. рис. 3) следуют уравнению Лэнгмюра: $C_р/A = 1/A_\infty\beta + C_р/A_\infty$, где $C_р$ — равновесная концентрация соли амина в растворе; β — константа; A_∞ — максимальная (предельная) адсорбция, отвечающая плотной упаковке адсорбированных молекул (ионов) ПАВ в первом адсорбционном слое на поверхности адсорбента; A — адсорбция, соответствующая равновесной остаточной концентрации $C_р$.

Влияние природы солянокислых солей первичных алифатических аминов на значения A_∞, K, ΔF^0, ΔH^0 и ΔS^0 при адсорбции их парафином

T, К	$A_\infty \cdot 10^2$, $\frac{ммоль}{г}$	K, $\frac{л}{ммоль}$	$-\Delta F^0$, $\frac{кДж}{моль}$	$-\Delta H^0$, $\frac{кДж}{моль}$	ΔS^0, э. е.
		$C_{12}H_{25}NH_3Cl$			
293	2,13	1221,7	34,1		26,5
303	2,071	480,3	32,9	2,3	24,7
313	1,85	288,2	32,7		23,7
		$C_{16}H_{33}NH_3Cl$			
293	2,00	4324,9	37,2		29,4
303	1,96	2206,6	36,8	1,8	28,1
313	1,88	1381,1	36,7		27,2
		$C_{18}H_{37}NH_3Cl$			
293	3,29	986,5	33,5		26,6
303	3,26	563,3	33,3	1,6	25,5
313	3,13	360,8	33,2		24,6

В таблице приведены численные значения A_∞ (найденные экспериментально по тангенсу угла наклона прямой, показывающей зависимость между величинами $C_р/A$ и $C_р$), значения стандартных дифференциальных изменений свободной энергии (ΔF^0), энтальпии (ΔH^0) и энтропии (ΔS^0) системы при адсорбции солянокислых солей первичных алифатических аминов парафином, рассчитанные с помощью уравнений

$$\Delta F^0 = -RT \ln K; \quad \Delta H^0 = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}; \quad \Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta F^0}{T},$$

где $K = \gamma\beta \frac{S_р}{S_а}$ — константа адсорбционного распределения (γ — число молей растворителя в 1 кг его массы; $S_а$ и $S_р$ — площади, занимаемые на поверхности адсорбента соответственно молекулами вещества, адсорбируемого из раствора, и молекулами растворителя). Видно, что величина K, характеризующая адсорбционное сродство адсорбата к адсорбенту, при переходе от солянокислого додециламина к солянокислому гексадециламину увеличивается, а при переходе от солянокислого гексадециламина к солянокислому октадециламину — уменьшается. Последнее можно объяснить тем, что значительная часть солянокислого октадециламина в отличие от солянокислого додециламина и гексадециламина находится в растворе в форме мицелл, обладающих пониженной адсорбционной активностью [10].

Величины ΔF^0, являющейся мерой сродства адсорбата к адсорбенту, в случае адсорбции солянокислых солей первичных алифатических

аминов парафином достаточно велики (колеблются от —32,7 до —36,7 кДж/моль) и незначительно уменьшаются с увеличением температуры. Значение ΔH^0 отрицательно, т. е. адсорбция солянокислых солей первичных алифатических аминов парафином сопровождается выделением тепла. Величина ΔS^0 положительна и достаточно велика, что связано, по-видимому [11], с вытеснением из адсорбционного слоя слабо адсорбирующихся молекул воды сильно адсорбирующимися молекулами соли амина.

Площадь поверхности парафина, приходящаяся на одну молекулу соли амина в плотноупакованном первом адсорбционном слое на поверхности адсорбента $w = \frac{S_{уд} \cdot 10^{20}}{A_\infty \cdot N_A}$ (N_A — число Авогадро; $1 \cdot 10^{20}$ — площадь 1 м^2, выраженная в Å^2), составляет в случае додециламина 19,3, гексадециламина 18,6 и октадециламина 12,2 Å^2.

Поскольку площадь, занимаемая молекулами солянокислых солей первичных алифатических аминов в плотноупакованном первом адсорбционном слое, не зависит от длины из углеводородного радикала и составляет 20,5 Å^2 [12], то, принимая во внимание полученные данные, а также учитывая повышенную склонность аминов к адсорбции во внешней обкладке двойного электрического слоя [13], можно предположить, что поверхностно-активные ионы солянокислых аминов, адсорбированные частицами парафина, обладающими довольно высоким отрицательным значением электрокинетического потенциала (—63 мВ), ориентированы на границе раздела фаз раствор — парафин так, что их гидратированные (полярные) группы направлены в сторону парафина, а гидрофобные углеводородные радикалы — в сторону раствора. Меньшее чем 20,5 Å^2 значение величины w можно объяснить тем, что на поверхности парафина адсорбируются не только молекулы солянокислых аминов, но и их мицеллы.

1. *Абрамзон А. А.* Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение.— Л.: Химия, 1981.—304 с.
2. *Пушкарев В. В., Трофимов Д. И.* Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ.— М.: Химия, 1975.—144 с.
3. *Скрылев Л. Д., Свиридов В. В.* К вопросу об эффективности флотационного метода выделения поверхностно-активных веществ // Журн. прикл. химии.— 1974.—**47**, вып. 1.— С. 102—106.
4. *Скрылев Л. Д., Свиридов В. В., Смирнова Н. Б.* Влияние добавок на процесс флотационного выделения поверхностно-активных веществ // Там же.— 1975.—**48**, вып. 12.— С. 2663—2668.
5. *Скрылев Л. Д., Костик В. В., Пурич А. Н.* Интенсификация процесса флотационного выделения оксоанионов переходных металлов путем введения в систему эмульгированного парафина // Там же.— 1984.—**57**, вып. 4.— С. 930—933.
6. *Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. Н.* Химический анализ производственных сточных вод.— М.: Химия, 1974.—336 с.
7. *Эмульсии* / Под ред. Ф. Шермана.— Л.: Химия, 1972.—448 с.
8. *Справочник* по клиническим лабораторным методам исследования / Под ред. Е. А. Коста.— М.: Медицина, 1975.—383 с.
9. *Руководство* к практическим работам по коллоидной химии / О. Н. Григоров, И. Ф. Карпова, З. В. Козьмина и др. — М.: Химия, 1964.—330 с.
10. *Физикохимия* селективной флотации калийных солей / Х. М. Александрович, Ф. Ф. Можейко, Э. Ф. Коршук, А. Д. Маркин.— Минск: Наука и техника, 1983.— 272 с.
11. *Когановский А. М., Левченко Т. М., Кириченко В. А.* Адсорбция растворенных веществ.— Киев: Наук. думка, 1977.—211 с.
12. *Адам Н. К.* Физика и химия поверхностей.— М.; Л.: Гостехиздат, 1947.—552 с.
13. *Классен В. И., Мокроусов В. А.* Введение в теорию флотации.— М.: Металлургиздат, 1953.— 463 с.

Одес. ун-т

Поступила 18.03.85