

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.04.01 «Химическая технология»

(код и наименование направления подготовки)

«Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза»

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**НА ТЕМУ: Синтез и технология производства эффективных
экстракционных реагентов для извлечения редкоземельных элементов
на примере замещенных гидроксамовых кислот**

Студент

О.В. Семенова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

к.т.н., доцент О.С. Авдякова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель программы

д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ____ » _____ 20 ____ г.

Допустить к защите

Заведующий кафедрой Д.х.н., проф. Остапенко Г.И.

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ____ » _____ 20 ____ г.

Тольятти 2017

Оглавление

Введение 4

1. Область применения редкоземельных металлов, особенности ресурсного минерально-сырьевого потенциала России, особенности руд и экстрагентов для их извлечения	7
1.1 Область применения редкоземельных металлов и минерально-сырьевая база.....	7
1.1.1 Применение редкоземельных элементов в производстве	7
1.1.2 Добыча и производство РЗМ.....	9
1.1.3 Разделение РЗЭ	10
1.1.4 Сравнительная характеристика реагентов – собирателей	12
1.2 Экстракционные свойства гидроксамовых кислот	19
1.2.1 Оценка свойств комплексообразующих реагентов-собирателей	19
1.2.2 Экстракция металлов гидроксамовыми кислотами	23
1.3 Методы получения гидроксамовых кислот	35
1.4 Идентификация гидроксамовой кислоты	40
1.5 Получение сложных эфиров из карбоновых кислот	41
1.5.1 Механизм этерификации	44
1.5.2 Технология синтеза эфиров карбоновых кислот	45
1.6 Определение РЗМ в водных растворах	47
2. Экспериментальная часть	54
2.1 Реагенты и оборудование	54
2.2 Физико-химические свойства веществ, используемых в эксперименте	54
2.3 Очистка и осушка растворителей	59
2.4 Получение этилового эфира каприловой кислоты	60
2.5 Оптимизация условий получения каприлгидроксамовой кислоты	61
2.5.1 Масштабированная методика получения каприлгидроксамовой кислоты	62

2.6 Методика экстракции лантана раствором каприлгидроксамовой кислоты	62
2.6.1 Спектрофотометрическое определение лантана	62
3. Обсуждение результатов	63
3.1 Синтез этилового эфира каприловой кислоты	63
3.2 Оптимизация условий получения каприлгидроксамовой кислоты	63
3.3 Оценка экстракционной активности каприлгидроксамовой кислоты	66
3.4 Материальный баланс производства каприлгидроксамовой кислоты	71
3.4.1 Исходные данные	71
3.4.2 Расчет материального баланса получения каприлгидроксамовой кислоты	72
3.4.3 Расчет материального баланса получения этилового эфира каприловой кислоты	76
3.5 Расчет объема реакторов	78
3.5.1 Расчет объема реактора получения этилового эфира каприловой кислоты	78
3.5.2 Расчет объема реактора получения каприлгидроксамовой кислоты	80
3.6 Описание технологической схемы	82
Заключение и Выводы	86
3. Список литературных источников	88

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные металлы (рзм) (иттрий и лантаноиды) обладают уникальными свойствами, которые применяются в наукоемких технологиях - в разработке полупроводников, микропроцессоров и т.д. Поэтому мировой спрос на такие металлы из года в год растет, что влечет за собой постепенное истощение сырьевой базы - руды. Ввиду ограниченности природных запасов, актуальной задачей является совершенствование технологий извлечения редкоземельных металлов из руды и отработанных изделий из редкоземельных металлов.

По учтенным запасам большинства редкоземельных металлов Российская сырьевая база занимает одно из передовых положений в мире. В Российской Федерации открыты крупные запасы редких минералов, которые достигают почти 28 млн т. в пересчете на их оксиды. Однако большинство отечественных месторождений обладают достаточно низким качеством: в среднем содержание редкоземельных элементов рудах в 2–5 раз меньше, чем за рубежом. Ввиду ограниченности природных запасов, актуальной задачей является совершенствование технологий извлечения редкоземельных металлов из отечественной руды.

Универсальным и хорошо освоенным промышленным способом обогащения руды ряда цветных металлов является флотация. Однако в настоящее время отсутствуют эффективные технологии извлечения редкоземельных металлов. Одними из направлений для решения проблемы является рациональный выбор реагентов. Исследования показали, что селективными комплексообразующими собирателями для руд, содержащих катионы редких металлов: тантал, ниобий, редкоземельные и др., а также олово, являются гидроксамовые кислоты. Гидроксамовые кислоты и их соли (гидроксаматы) используют для сбора минералов, таких как пирохлор, мусковит, фосфорит, гематит, пиролюзит, родонит, радохрозит, хризоколла, малахит, борнит, кальцит, обеспечивая высокую степень извлечения оксидов металлов.

Актуальность разработки технологии получения гидроксамовых кислот обусловлена их пригодностью для извлечения редкоземельных металлов из залежей и отсутствием производства флотореагентов на основе гидроксамовой кислоты на территории Российской Федерации

Данная работа посвящена разработке методики и технологии получения гидроксамовых кислот. Изучению экстракционных свойств гидроксамовых кислот, влияния pH среды и природы растворителя на извлечение редкоземельных металлов.

Целью данной работы является разработка технологии получения эффективных флотационных реагентов для извлечения редкоземельных металлов на основе производных гидроксамовых кислот, получаемых из карбоновых кислот.

В связи с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Разработка методики получения гидроксамовых кислот: - подбор исходных карбоновых кислот для производства гидроксамовых кислот с высокой флотационной активностью;
 - проведение синтеза гидроксамовых кислот с учетом мольного соотношения компонентов
 - подбор растворителя
2. Проведение испытания на экстракционную активность кислоты в отношении редкоземельных металлов.
3. Составление материальный баланс процесса.
4. Разработка технологической схему производства гидроксамовой кислоты;

Объектом исследования является технология получения эффективного реагента с высокой экстракционной способностью в качестве которого была выбрана каприлгидроксамовая кислота. Оптимизация способа получения кислоты. Методы идентификации гидроксамовых кислот. Экстракционные

свойства каприлгидроксамовой кислоты в отношении редкоземельных металлов.

При выполнении работы использовали изучение и анализ литературных данных, методы высокоэффективной жидкостной хроматографии, ИК-спектрофотометрии, УФ-спектрофотометрии.

В работе впервые разработана промышленная технологическая схема получения каприлгидроксамовых кислот из карбоновых кислот. Показана возможность извлечения лантана из водного раствора соли в кислой среде растворами каприлгидроксамовой кислоты в бутиловом, амиловом и изоамиловом спиртах со степенью извлечения более 98%. Определено оптимальное соотношение лантан : экстрагент 1 : 3. Выявлено влияние pH среды раствора на степень извлечения лантана.

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, ОСОБЕННОСТИ РЕСУРСНОГО МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОГО ПОТЕНЦИАЛА РОССИИ, ОСОБЕННОСТИ РУД И ЭКСТРАГЕНТОВ ДЛЯ ИХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ.

1.1 Область применения редкоземельных металлов и минерально-сырьевая база.

Редкоземельные металлы - это группа из 17 элементов, включающая лантан и лантаноиды, скандий, иттрий. По стандартам международной торговли применяется классификация лантаноидов по плотностям элементов. Исходя из значений плотностей, их можно разделить на две группы: лёгкие и тяжелые (твердые). Это наиболее часто встречающаяся классификация РЗЭ. Следует отметить, что существующая классификация охватывает индивидуальные редкоземельные элементы, так их оксиды.

1.1.1 Применение редкоземельных элементов в производстве.

- в энергетике — ветровая энергетика, добавки в урановое топливо, катализаторы крекинга нефти — это лантан (La), церий (Ce), неодим (Nd), диспрозий (Dy), эрбий (Er);

- в космической промышленности применяются в производстве конструкционных материалов — лантан (La), церий (Ce), иттрий (Y), празеодим (Pr), неодим (Nd);

- оптоэлектроника и лазерная техника - церий (Ce), иттрий (Y), неодим (Nd), гальфоний (Gd), эрбий (Er), диспрозий (Dy), гольмий (Ho), тулий (Tm), лютеций (Lu);

- автомобильное производство — автокатализаторы, аккумуляторы, двигатели гибридных автомобилей - лантан (La), церий (Ce), неодим (Nd), эрбий (Er), диспрозий (Dy);

- электротехника — дисплей, микрочипы - лантан (La), церий (Ce), неодим (Nd), празеодим (Pr), гольмий (Ho), самарий (Sm), тербий (Tb), иттрий (Y) – применяются практически все РЗМ.

Редкоземельные минералы добывают из минералов бастнезита (фторокарбоната редкоземельных металлов), монацита, лопарита и ионно-абсорбционных руд. Однако в мире существует не много месторождений, рентабельных для добычи редкоземельных металлов. в основном месторождения редких элементов комплексные, их разработка ведется для извлечения и таких ценных минералов (Ta, Nb, Zr, Th, U).

Мировая ресурсная база редкоземельных элементов состоит из бастнезитовых месторождениях КНР и США. Большие месторождения монацита находятся в Австралии, Бразилии, КНР, Индии, Малайзии, ЮАР, Шри-Ланке, Таиланде и США. Добыча РЗМ возможна на месторождениях ксенотима, ионно-абсорбционных руд, лопарита, фосфоритов, апатитов, вторичного монацита, эвдиалита, чералита также РЗМ добывают из отходов производства урана. В России, в частности на Кольском полуострове и в Якутии сосредоточены большие залежи РЗМ. [2].

В России РЗМ считаются попутными компонентами и в основном, представляют собой комплексные руды. Редкоземельные элементы не представлены, как балансовые месторождения РФ. Запас месторождений редкоземельных минералов в России значительно меньше – по прогнозам минералы всех категорий не более 5,3 млн. т оксидов редкоземельных металлов (РЗО).

Минерально-сырьевая база России России формируется из трех основных источников:

- Ловозерское месторождения Аллуайв – это лопаритовые руды и лопарит-эвдиалитовые руды;
- Белозиминское месторождение - богатое по запасам апатит-ниобиевых руд, комплексные редкометалльные руды - Чуктуконское, Томторское, Катугинское и другие месторождения;

- Хибинская группа месторождений - апатит-нефелиновые руды и редкоземельные ресурсы связанные техногенной переработкой хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения [3].

1.1.2 Добыча и производство РЗМ

В производстве редкоземельных металлов задействованы горнодобывающие предприятия и предприятия, занимающиеся переработкой природного сырья и производством полуфабрикатов, которые представляют собой смешанные и разделенные (индивидуальные) редкоземельные металлы [1].

Для получения тяжелых минералов — монацита, ксенотима, эвксенита и др. руды, содержащие минералы РЗЭ, обычно подвергают гравитационному обогащению. Монациты из смеси с другими минералами выделяют сочетанием различных методов. Флотацию применяют для индийского монацита. Обогащение калифорнийской бастнезитовой руды (7-10% оксидов РЗЭ) ведется флотацией, методом растворения CaCO_3 в 10% соляной кислоте, обжига для удаления CO_2 и перевода Ce^{3+} в Ce^{4+} , доводят концентрацию оксидов РЗЭ до 85 %.

Химическая переработка рудных концентратов включает стадию выщелачивания, отделения радиоактивных примесей, выделения химических концентратов РЗЭ (загрязненных оксидов, оксалатов, фторидов, хлоридов, сульфатов), разделение РЗЭ и получение чистых металлов. Выщелачивание ведут кислотой или щелочью. Щелочную обработку монацита и ксенотима обычно проводят 70% раствором NaOH в автоклавах при 140 — 150°C. Осажденные гидроксиды Th, U и редкоземельные элементы растворяют в соляной и азотной кислотах, Если частично нейтрализовать раствор вновь осаждаются гидроксиды Th и U, а при полной нейтрализации осаждают гидроксиды РЗЭ. Хлориды РЗЭ после осаждения Th и U иногда выпаривают из раствора, выделяют концентрат или направляют на разделение РЗЭ.

В Кислотном способе концентрированной H_2SO_4 , взятой в избытке при 200-250°C проводят сульфатизацию монацита, выщелачивают растворимые сульфаты Th и РЗЭ водой, осаждают Th и далее действием Na_2SO_4 осаждают РЗЭ в виде комплексных солей (осаждают РЗЭ цериевой группы) или действием щавелевой кислоты осаждают в виде оксалатов. Проводят обработку раствором NaOH комплексных сульфатов, а затем растворяют их в соляной кислоте.

Выщелачивание бастнезитовых концентратов проводят соляной кислотой, далее из нерастворимого осадка выделяют цериевый концентрат, а раствор используется для получения индивидуальных РЗЭ.

Разложение Апатитовых концентратов проводят концентрированной HNO_3 , путем добавления в раствор NaNO_3 осаждения SiO_2 и Na_2SiF_6 , осаждают фосфаты РЗЭ частичной нейтрализацией раствором аммиака.

Хлорированием перерабатывают лопаритовые, бастнезитовые и эвксенитовые концентраты. Для этого делают брикеты с коксом и обрабатывают хлором при 800 — 1200°C. Для получения мишметалла (сплава РЗЭ) нелетучие хлориды используют или растворяют в воде и направляют на разделение РЗЭ.

1.1.3 Разделение РЗЭ.

При разделении РЗЭ и для очистки их от примесей применяются осадительные методы, селективное восстановление или окисление, жидкостную экстракцию и ионообменную сорбцию. Осадительные методы (выделение гидроксидов, оксалатов и др.) применяют для очистки при получении концентратов РЗЭ, селективное окисление используют для отделения Ce, реже Pr и Tb, селективное восстановление - для отделения Eu (обычно в виде нерастворимого EuSO_4), реже Sm и Yb.

Основным методом получения чистых РЗЭ в начале 50-х годов — ионообменная сорбция, с середины 60-х годов РЗЭ получали экстракцией. Сорбцией пользовались сначала в периодическом варианте, а впоследствии при получении концентратов стали применять и непрерывные методы

сорбционного разделения. Коэффициент разделения для рядом стоящих РЗЭ обычно не превышает 1.5-3.0.

Более производительны и менее громоздкими являются экстракционные методы. Для разделения пользуются такими реагентами как трибутилфосфат (коэффициент разделения соседних РЗЭ 1.3-1.6 в HNO_3), ди-(2-этилгексил)-фосфорную кислоту (коэффициент разделения 1.6-3.2 в HCl), другие алкилфосфаты. Карбоновые кислоты и амины перспективны в применение. В настоящее время используют каскады с десятками ступеней разделения для экстракции [4].

Для флотации руд редких металлов применяются следующие реагенты: При переработке руд редких металлов флотация - один из перспективных процессов. Первую роль играет флотация в процессе обогащения комплексных руд, которые содержат редкие металлы и сульфидные минералы. Руды радиоактивных и редких металлов содержат в основном силикаты, алюмосиликаты, карбонаты, оксиды и другие несulfидные минералы, их флотационное разделение осложнено тем, что они не сульфидируются, и нельзя проводить флотацию селективно действующими собирателями типа ксантогенатов. В промышленных схемах переработки тонковкрапленных несulfидных руд наиболее приемлемы схемы, включающие в себя: гравитационное обогащение при котором получается кондиционные концентраты и промпродукты, с последующей флотацией минералов тонковкрапленных из шламов и хвостов гравитационным обогащением для выделения концентратов оставшихся после переработки, которые вместе с промышленными продуктами после гравитации подвергаются обработке химическими реагентами или подвергаются отдельным металлургическим процессам. При таких схемах получаем максимальное извлечение ценных компонентов из рудного сырья и они широко применимы при переработке руд лития, ниобия, тантала, титана, урана и др.

При флотации руд большое значение имеет правильный выбор действующих селективно регуляторов процесса или собирателей.

1.1.4 Сравнительная характеристика реагентов –собирателей.

Анионные собиратели.

Реагенты-собиратели — органические соединения, которые, в ионной или молекулярной форме закрепляясь на поверхности минералов, гидрофобизируют ее, уменьшают смачиваемость поверхности водой и поэтому возникает прилипание частиц минералов к пузырькам воздуха — и флотация. Реагенты-собиратели должны селективно, избирательно закрепляться лишь на минералах, которые в данном процессе необходимо извлекать в ценный продукт.

Многие собиратели имеют сложную структуру гетерополярных молекул, состоят из полярной и аполярной частей. Полярная часть молекулы может взаимодействовать с водой. Аполярная часть молекулы, представляет собой углеводородный радикал и является гидрофобной, то есть не взаимодействует с водой. Когда такая молекула закрепляется на поверхности минерала полярная часть ее направляется к поверхности минерала и прочно адсорбционно или химически взаимодействует с ним. Аполярная часть молекулы направлена в водную фазу, обеспечивает гидрофобные свойства и флотацию минерала.

Избирательным гидрофобным свойством поверхности различных сульфидных и не сульфидных минералов могут обладать реагенты-собиратели различные по химическому составу и структуре. Собиратели обычно делятся по способу воздействия на поверхность минералов, способности к диссоциации на ионы, а также какой из ионов гидрофобизирующе действует на минерал — катион или анион. Все реагенты-собиратели можно разделить на 3 группы: анионные, у которых гидрофобизируется анион, в солидофильную группу входят органические кислоты или их мыла, двухвалентная сера или сульфокислоты; катионные -

это те которых гидрофобизирующим ионом является катион, а в солидофильную группу входит азот; аполярные углеводороды — древесные и минеральные и масла, смолы различного строения и состава, не диссоциируются в воде.

Анионные собиратели бывают сульфогидрильные (ксантогенаты, спиртовые аэрофлоты, дитиокарбаматы и др.) и оксигидрильные (олеиновая кислота, талловое масло, жирные кислоты и др.)

Жирные кислоты главным образом представлены непредельными (олеиновой, линолевой, линоленовой) и некоторыми предельными кислотами (пальмитиновой и стеариновой). Большая собирательная активность жирнокислотных фракций таллового масла (ЖКТФМ) объясняется большим числом двойных связей в молекулах жирных кислот. У олеиновой кислоты есть одна двойная связь, у линолевой две связи, а у линоленовой имеется три двойные связи, сила флотационного свойства перечисленных кислот возрастает с увеличением числа двойных связей. Различные фракции таллового масла успешно применяют при флотации несulfидных руд, в том числе руд и россыпей редких элементов, в частности при флотации фосфоритовых, касситеритовых, шеелитовых, апатитовых, баритовых, железных, марганцевых, пироксеновых, цирконовых, ильменитовых, титаномагнетитовых руд. Иногда талловое масло бывает более эффективным, чем олеиновая кислота. Наилучшие результаты имеем с эмульсией таллового масла с содой (1:0.05), с керосином (1:1), с алкилсульфатом натрия, сульфанолам.

Соапсток представляет собой продукт жироперерабатывающей промышленности, это отход щелочного рафинирования растительных (хлопкового, соевого и др.) масел, которые содержат свободные жирные кислоты с высокой молекулярной массой. Во время обработки хлопкового и соевого соапстоков серной кислотой происходит реакция сульфозэтерификации с жирными кислотами. По местам двойной связи

ненасыщенные жирные кислоты быстро вступают в реакцию с серной кислотой $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, OSO_2OH , и это приводит к образованию сульфокислоты. Сульфоэтерифицированные мыла — это более сильные собиратели, чем исходные мыла, они дешевле и более доступны, чем олеиновая кислота. Указанные мыла содержат 15 -25% предельных жирных кислот, 26 — 25% олеиновой, 19 — 46% линолевой, до 5% линоленовой кислот и до 9% примесей.

Синтетические жирные кислоты (СЖК) имеющие короткую углеводную цепь (от C_7 - C_9 и до C_{11} — C_{13}) все больше находят применение при флотации несulfидных руд. СЖК, содержащие фракции C_7 - C_9 - это побочный продукт в производстве синтетических жирных кислот, получаемый путем окисления нефтяных и синтетических парафиновых углеводородов. В фракцию СЖК C_7 - C_9 входит смесь предельных жирных кислот, причем основными являются этановая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$, каприловая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ и пеларгоновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$ кислоты. СЖК с короткой углеводородной связью проявляют себя как более слабые собиратели по сравнению с олеиновой кислотой, но проявляют более селективные свойства, их легко отмывают с поверхности минералов, для этого интенсивно перемешивают с водой и повторно удаляют жидкую фазу, обладают хорошими вспенивающими характеристиками.

Хорошо известны реагенты-собиратели с карбоксильной солидофильной группой, получаемые из различных продуктов перегонки нефти. Применяют при флотации несulfидных полезных ископаемых и иногда они дают хорошие результаты при флотации руд цветных и черных металлов. В нефти находится различное содержание нафтенных кислот, они входят в состав мылонафта и асидола, применяемых в мыловаренной промышленности. Нафтенные кислоты выделяют из бензина, керосина, солярового масла, так как они ухудшают их качество. Для нейтрализации нафтенных кислот нефтепродукты обрабатывают водным раствором щелочи, едким натром. Полученный мылонафт и нафтенные кислоты имеют

высокие собирательные и пенообразующие свойства. Они могут заменить олеиновую кислоту и олеат натрия при флотации барита, окисленных молибденовых минералов и других несulfидных минералов.

Нафтеновые кислоты, мылонафт и аналогичные им продукты имеют преимущества по сравнению с олеиновой кислотой, имеют низкую стоимость, доступное сырье, из которого их производят, возможность флотации при более низкой температуре (10°C и ниже), небольшую чувствительность к солям жесткости.

Катионные и комплексообразующие собиратели.

При флотации кварца, полевых шпатов, слюды и многих других несulfидных материалов применяют катионные собиратели. Они являются органическими производными аммиака (аминные собиратели) или аммония. Гидрофобизируется катион, т.е. положительно заряженный комплексный ион, центральным ядром в котором является азот. Амины RNH_2 , производные аммиака NH_3 , образуются в процессе замещения в нем одного, двух или трех атомов водорода углеводородными радикалами. Во флотации наиболее применимы первичные алифатические амины, соли аминов и соли замещенных четвертичных аммониевых оснований[5].

Амины как производные аммиака образуют комплексные соединения с теми веществами, ионы которых дают координационные соединения с аммиаком. Это — катионы меди, цинка, серебра, платины, кадмия, железа, олова. Возможно, флотацию цинковой обманки можно объяснить образованием комплекса амина с цинком. По мнению В.И. Рябого, основность аминов обусловлена их способностью взаимодействовать с катионами металлов, как с кислотами Льюиса. Так как атом азота легко поляризуемый, более прочные комплексы амины могут образовывать с легкополяризуемыми катионами, которые имеют заполненные или почти заполненные d-орбитали Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} [7].

Характерной особенностью катионных собирателей является непрочность, процесс закрепления их на минералах обратим, так же и на

поверхности хорошо флотируемых минералов. На них не действуют соли жесткости, содержащиеся в пульпе. В сильноокислых и сильнощелочных средах катионные собиратели проявляют не высокую эффективность. Катионные собиратели часто применяют при флотации руд редких металлов для выделения в пенный продукт слюды, полевых шпатов, кварца, иногда и минералов редких металлов.

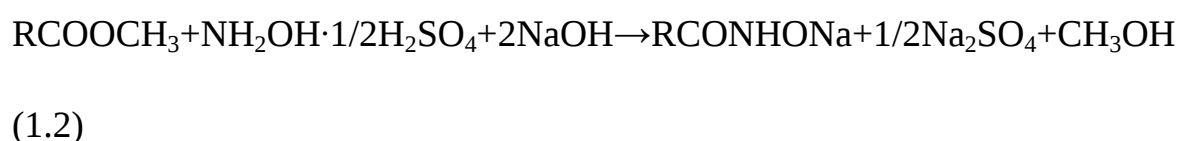
Комплексообразующие собиратели.

Комплексообразующие собиратели — органические вещества, которые образуют труднорастворимые соединения с катионами тяжелых металлов, обладают побочно-валентным сродством, которое может проявляться к отдельным катионам, входящим в состав минералов в гораздо больше, чем при химических реакциях, идущих по главной валентности. Эти реагенты бывают более селективными, чем многие из известных анионных и катионных собирателей. Отличные результаты проявили многие комплексообразующие собиратели: так, арсоновые кислоты — при флотации оловянных руд; дифенилглиоксим и диметилглиоксим — при флотации никелевых, железных и медно-никелевых руд; купферон — при флотации вольфрамовых, оловянных, танталониобиевых; 8-оксихинолин — при флотации пирохлоровых руд[5]. При этом промышленное применение для флотации редких металлов и оловянных руд у нас в стране нашли всего три собирателя: смесь гидроксамовых кислот $C_7 — C_9$ (ИМ-50), динатриевая соль 1-оксиалкилен-1, 1-дифосфоновой кислоты (флотол — 7,9)тетранатриевая соль N-октадециласпарагиновой кислоты (аспарал -Ф).

ИМ-50 предложен Механобром С.И. Горловский для флотации руд редких металлов и оловянных. Получают ИМ-50 из фракции синтетических жирных кислот $RCOOH$ с числом углеродных атомов от 7 до 9. По реакции (1.1)



Описанная выше реакция классическая этерификация с получением смеси сложных метиловых эфиров карбоновых кислот. Эфиры отделяют, промывают и направляют на вторую стадию, взаимодействия эфиров с серноокислым гидроксиламином в присутствии водной щелочи при комнатной температуре. При этом образуется водный раствор гидроксамовых кислот. По реакции (1.2)



Водорастворимый гидроксамат натрия сначала готовили на обогатительных фабриках и сразу направляли на флотацию, после стали нейтрализовать серной кислотой, при этом выделяется нерастворимый в воде слой смеси гидроксамовых и жирных кислот, последние осаждаются в результате побочной реакции (1.3)



проходящей на второй стадии

ИМ-50 представляет собой темную вязкую жидкость или пасту, хорошо растворима в щелочах, содержит не менее 75% гидроксамовых кислот, не более 10% карбоновых кислот. Аналитический контроль реагента проводится методом потенциометрического титрования.

Гидроксамовые кислоты проявляют себя как слабые кислоты (рКа для кислот С₆, С₇ и С₈ составляет соответственно 9.65; 9.67 и 9.69) в двух таутомерных формах.

С катионами Fe³⁺ гидроксамовые кислоты образуют прочные поверхностно-активные комплексы, окрашенные в ярко-красный цвет. Комплексы гидроксамовых кислот С₆ — С₈ недостаточно изучены [7]. В

присутствии шламов и оксидов железа эффективность гидроксамовых кислот резко снижается[5].

Неионогенные и аполярные собиратели.

Неионогенными собирателями называют соединения, которые не содержат полярных или ионизирующих групп к ним относятся углеводородные масла и высшие спирты.

Неионогенные собиратели применяются для флотации минералов, обладающих естественной флотируемостью, поверхность которых гидрофобна (уголь, графит, алмазы, молебденит, сера). Аполярные углеводородные собиратели используют в сочетании с анионными для усиления их собирательной способности [7]. Аполярные собиратели адсорбируются только на молекулярных поверхностях минерала — молибденита, графита и др., или вместе с ионными собирателями (соадсорбция), иногда на поверхности частично или полностью покрытым собирателем. Сорбция вязких углеводородов происходит в виде капель, которые при контакте с пузырьками воздуха под влиянием капиллярных сил растекаются по трехмерному периметру и образуют прочно связанные с поверхностью пленки углеводорода на границе твердое — газ[8].

При флотации руд цветных металлов наиболее широко применяют керосин. Трансформаторное масло, промышленное и смазочное масла некоторых марок. Все перечисленные собиратели представляют собой сложные смеси, содержащие углеводороды различных классов и небольшие примеси сернистых, азотистых, кислородосодержащих органических соединений в зависимости от состава исходной нефти и способов очистки масел.

К неионогенным собирателям, содержащим полярную гидроксильную группу можно отнести высшие жирные спирты C_{10} — C_{20} , которые применяются в основном для флотации серы, благодаря большой молекулярной массе углеводородных радикалов высшие спирты обладают

флотационными свойствами, близкими к аналогичным свойствам углеводородных собирателей.

1.2 Экстракционные свойства гидроксамовых кислот.

1.2.1 Оценка свойств комплексообразующих реагентов-собирателей.

При обогащении редкометалльного сырья обязательно «использование флотации, в частности при разделении тонкозернистых продуктов. Так, для обогащения эвдиалитовых руд Кольского полуострова, содержащих 1,5-1,6 % ZrO_2 и имеющих минус 0,315 мм при содержании класса минус 71 мкм 40-45 %, предложена флотационная технология с применением в качестве собирателя алкилфосфата в сочетании с регулятором – лигносульфонатом.» [11]

«В настоящее время для прогнозирования свойств реагентов-собирателей все шире используется метод компьютерного моделирования, основанный на квантово-химических расчетах значений парциальных зарядов атомов, энергии граничных молекулярных орбиталей, энергии взаимодействия реагента с минералом. Однако экспериментальное определение физико-химических характеристик реагентов, изучение их кислотно-основных и комплексообразующих свойств сохраняет свою актуальность, так как позволяет оценить эффективность действия реагентов в реальных условиях водного раствора. В данной работе рассмотрены собиратели четырех классов соединений — смесь алкилкарбоновых и алкилгидроксамовых кислот (реагент ИМ-50), смесь моно- и диалкиловых эфиров фосфорной кислоты (реагент Синтаф), стиролфосфоновая кислота и жирно-кислотный собиратель в виде жирных кислот.» [11]

«Так как используемые для флотации собиратели являются техническими смесями, для определения физико-химических характеристик использовали индивидуальные соединения – аналоги с близкими по величине углеводородными радикалами: каприловая (I) и пеларгоновая (II) кислоты,

каприлгидроксая (III) и пеларгонгидроксая (IV) кислоты, диоктиловый эфир фосфорной кислоты (V) и стиролфосфоновая кислоты (VI).» [11]

«Реагенты, участвующие в эксперименте были предварительно очищены перегонкой или перекристаллизацией и характеризовались температурами кипения или плавления, показателями преломления и результатами кислотно-основного титрования». [11]

Для реагентов-собирающих, участвующих в эксперименте, «методом потенциометрического титрования определены константы диссоциации и ступенчатые константы устойчивости их циркониевых соединений. Гидрофобизирующие свойства собирающих изучены беспенной флотации в трубке Халлимонда чистого минерала эвдиалита крупностью минус 0,16 + 0,1 мм. В ходе по флотации эвдиалита в слабокислой среде из тонкозернистого продукта с содержанием 1,7 % ZrO_2 проведена оценка» [11] собирающих свойств реагентов.

В таблице 1.1 «представлены результаты экспериментального определения констант диссоциации ($pK = -\lg K$) и первых констант устойчивости $\lg \beta_1$ циркониевых комплексов исследуемых соединений в водно-спиртовых растворах при ионной силе $I = 0,1$ ». [11]

Таблица 1.1 - Физико-химические характеристики анионноактивных соединений в водно-спиртовых растворах ($t = 25^\circ C$, $I = 0,1$)

Соединение	Соотношение воды и этанола			
	50:50		30:70	
	pK	$\lg \beta_1$	pK	$\lg \beta_1$
Каприловая кислота	5,99	7,65	6,42	8,03
Пеларгоновая кислота	6,01	7,66	6,79	8,57
Каприлгидроксая кислота	9,15	10,22	10,05	11,61
Пеларгонгидроксая кислота	9,66	11,52	10,38	12,43
Диоктиловый эфир фосфорной кислоты	2,46	4,53	2,93	5,11

Стиролфосфоновая кислота	3,16 8,06*	5,42 8,46*	3,59 -	5,78 -
--------------------------	---------------	---------------	-----------	-----------

Примечание *Вторая константа диссоциации pK_2

«Полученные результаты показали, что самыми сильными кислотными свойствами обладают диалкиловый эфир фосфорной кислоты и стиролфосфоновая кислота, их константы диссоциации на несколько порядков превышают соответствующие величины для карбоновых и гидроксамовых кислот. Однако наивысшими комплексообразующими свойствами обладают реагенты с гидроксаматной группировкой, следовательно, именно для алкилгидроксамовых кислот (реагент ИМ-50) следует ожидать максимальную прочность закрепления на минерале и эффективность флотационного действия по отношению к эвдиалиту». [11]

«Оценку гидрофобизирующей способности реагентов по отношению к эвдиалиту проводили методом беспенной флотации чистого минерала эвдиалита в трубке Халлимонта при $pH = 5,8$. Для сравнения провели оценку свойств олеиновой кислоты, имеющей значительно больший гидрофобный радикал ($C_{17}H_{33}COOH$).» [11] Результаты эксперимента показали, что среди «рассматриваемых индивидуальных соединений закономерно бóльшую активность проявляют диоктиловый эфир фосфорной кислоты и олеиновая кислота. Относительно высокая активность диоктилового эфира фосфорной кислоты обусловлена его бóльшим гидрофобизирующим действием на поверхность минерала за счет двух углеводородных радикалов». [11]

Таблица 1.2 - Результаты беспенной флотации эвдиалита в трубке Халлимонта ($pH = 5,8$)

Реагент	$C^* \cdot 106$, моль/л
Диоктиловый эфир фосфорной кислоты	3,3
Олеиновая кислота	8,0
Каприловая кислота	42,0
Каприлгидроксамовая кислота	65,0
Пеларгоновая кислота	32,0

Пеларгонгидроксамовая кислота	59,0
-------------------------------	------

Примечание. *С – концентрация реагента, обеспечивающая 80%-й выход пенного продукта.

«Главным и определяющим свойством при флотации цирконийсодержащих минералов, в том числе и эвдиалита, являются комплексообразующие свойства реагента, обуславливающие прочность его закрепления на поверхности минерала, что и показало в лабораторных экспериментах по флотации цирконийсодержащего минерала эвдиалита из тонкозернистого продукта с содержанием 1,7% ZrO_2 . Флотацию осуществляли в слабокислой среде в открытом цикле с проведением основной флотации (ОФ) и двух перечисток пенного продукта ОФ». [11]

Полученные результаты показали (таблица 1.3), что при одиноковом расходе реагент ИМ-50, имеющий значительно меньший углеводородный радикал (C_7-C_9) по сравнению с реагентами ЖКТМ (C_{17}) и Синтаф ($C_{10}-C_{16}$), в результате проявления большей силы «взаимодействия с ионами циркония большие флотационную активность и прочность закрепления на поверхности минерала. В случае использования в качестве монособираателя стиролфосфоновой кислоты, характеризующейся низкой комплексообразующей способностью, и при этом гидрофобная часть молекулы которой ограничена ароматическим кольцом, флотация» [11] эвдиалипта не наблюдалось.

Таблица 1. 3 - Результаты флотации эвдиалита различными собирателями

Реагент 1500 г/т	рН операции		Пенный продукт ОФ, % ZrO_2		Пенный продукт II перечистки, % ZrO_2	
	ОФ	перечистки	Содержание	извлечение	Содержание	извлечение
ЖКТМ	6,8	6,3-5,8	3,32	47,5	4,64	10,8
Синтаф	6,2	6,0-5,8	2,99	72,5	4,06	38,8
ИМ-50	7,5	6,3	3,38	87,6	4,67	54,8

«Таким образом, на примере данных классов соединений показано, что значительная комплексообразующая способность реагента-собирателя определяет бóльшую прочность его закрепления на поверхности минерала. Полученные результаты флотации подтвердили сделанные выводы: из испытанных реагентов наиболее эффективным собирателем для флотации цирконийсодержащих минералов являются гидроксамовые кислоты.» [11]

1.2.2 Экстракция металлов гидроксамовыми кислотами.

Октил гидроксаматы гидроксамовых кислот являются хелатирующими агентами, которые прошли тщательное минерологическое тестирование. Первый гидроксамовый патент был получен немецким ученым Попперлом. Он предложил использовать гидроксамовые кислоты или их соли в качестве собирателей во флотации руд. Это и спровоцировало многих других ученых, чтобы исследовать гидроксаматы далее. Октил гидроксамат, в частности, впервые был предложен Петерсоном и др (1965), когда они представили обнадеживающие результаты с использованием октилового гидроксамата на хризоколлы. В 1969 году гидроксамат собиратель, ИМ-50, был разработан Горловским для флотации вольфрамитов, касситеритов и руд редкоземельных металлов. Де Кайпер (1975) начал флотацию африканской медно-кобальтовой руды с алкильными гидроксаматами. Были проведены исследования на уровне завода со смешанными собирательными системами, связанных с алкильными гидроксаматами и ксантогенатами в Китае Dekun и др (1984). В 2008 году канадскую смешанную сульфид-оксидную руду, содержащую халькопирит, борнит и руду успешно флотировали в лабораторном масштабе. Гидроксамовые кислоты существует в двух таутомерных формах: гидроксиамида и гидроксил оксима. Инфракрасные исследования и УФ-области спектра исследования показали, что комплексы металлов образуются только с использованием гидроксиламида.

Константы устойчивости для различных комплексов металлов, металл-гидроксамат различаются. Наиболее слабые комплексы образуются с щелочно-земельными металлами, такими как Ca^{2+} и Ba^{2+} . Переходные металлы образуют немного более прочные комплексы, но самые сильные комплексы образуются с высоко заряженными редкоземельными металлами и элементами меди и железа. Было высказано предположение, что константы устойчивости для комплексов металлов с катионной решеткой больше для гидроксаматов, чем для карбоновых кислот[12].

Несмотря на значительное количество экстракционных работ проделанных с бензогидроксамой кислотой в качестве хелатирующего лиганда мало работ проделано с алифатическими гидроксамовыми кислотами. Есть 2 причины игнорирования этой кислоты: она не дает цветных комплексов, как с бензогидроксамовой кислотой и алифатические кислоты водорастворимые, а бензогидроксамовые кислоты растворяются в полярных растворителях, таких как спирты.

Электроотрицательность группы, к которой будут крепиться гидроксамовые группировки кислоты имеют большое влияние на кислотность реагента. Следовательно, ароматические и алифатические гидроксамовые кислоты возможно, проявят совершенно другие хелатные свойства. Гидрофильный характер алифатического реагента будет подавляться путем увеличения размера алкильной группы, с тем, чтобы наделить их преимущественной растворимостью в органических растворителях.

Первоначально проблема растворимости в воде была преодолена с помощью стеариногидроксамовой кислоты. Раствор этого реагента в амиловом спирте был использован для изучения экстракции растворителем действия железа (III), меди, кобальта и никеля в зависимости от pH. Для сравнения, в исследование экстракции включена бензогидроксамовая и феноксиацетогидроксамовая кислота, которая по свойствам предполагалась промежуточным продуктом, содержащая электроотрицательную группировку,

которая была отделена от кислотной группы одной метиленовой группой. Во второй части работы, стеарилгидроксая кислота была отброшена из-за его очень низкой растворимости и заменен каприлгидроксая кислотой. Этот реагент (в 1-гексанол) был использован для изучения поведения экстракции элементов в высших степенях окисления (IV, V и VI) в зависимости от кислотности. В случае ванадия и молибдена также изучали влияние изменения степени окисления металла.

Так как растворимость стеарогидроксая кислоты только 3 г/л, первая серия экстракций с участием железа, меди, кобальта и никеля была сделана с 0.3 % раствором трех гидроксая кислот в амиловом спирте. Экстрагирование титана, ванадия, хрома, молибдена и урана были сделаны с 0,5 % раствором каприлгидроксая кислоты в 1-гексанол. Во всех случаях использовались равные объемы водной и органической фаз. Начальная концентрация каждого извлеченного металла в растворах была 10 миллионных долей. Железо, медь, кобальт и никель атомно-абсорбционной спектрофотометрией. Другие элементы определяли колориметрическим методом, титан с кислотой и перекисью водорода, ванадий с N-бензоилфенилгидроксая кислотой, хром с дифенилкарбазидом, молибден с тиоцианатом и хлоридом олова, уран с индикатором ПАР.

Степень извлечения железа (III), меди, кобальта, никеля тремя гидроксая кислотами в растворителе и зависимость от pH показаны на рисунках 1.1, 1.2, 1.3.

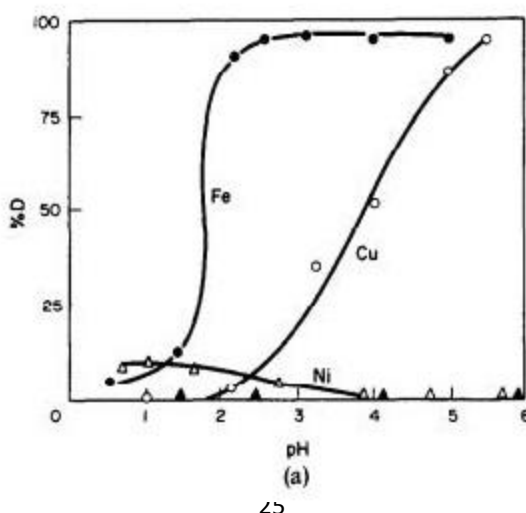


Рисунок 1.1 - Зависимость степени извлечения металлов от pH среды раствором бензогидроксамовой кислоты.

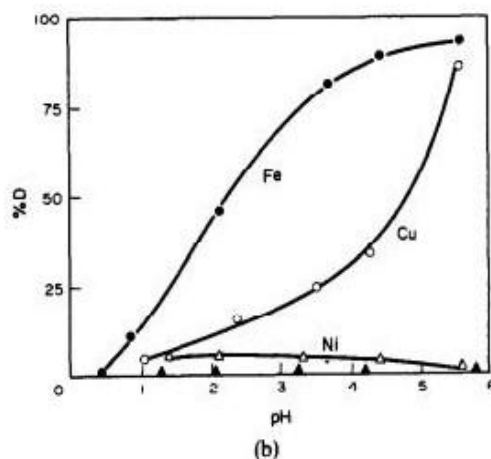


Рисунок 1.2 - Зависимость степени извлечения металлов от pH среды раствором крезоксиацетогидроксамовой кислоты.

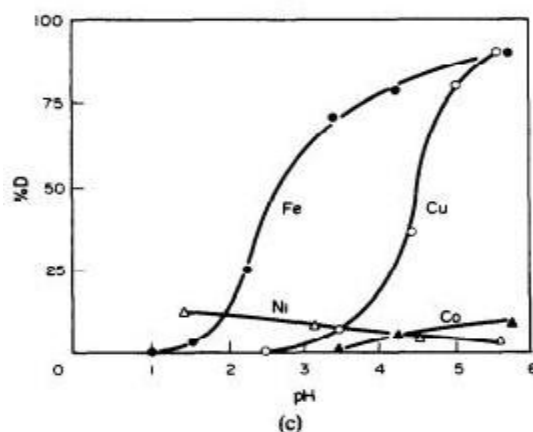


Рисунок 1.3 - Зависимость степени извлечения металлов от pH среды раствором стеарогидроксамовой кислоты.

Бензогидроксамовая кислота дает наиболее эффективные железо-медные разделения практически полностью из водной фазы при pH 2. (рисунок 1.1) значения pH для железа (III) и меди с тремя реагентами 1.8/3.9, 2.3/4.7 и 2.6/4.6 для бензо-, крезоксиацето- и стеарогидроксамовой кислоты соответственно. Таким образом п-крезолацетогидроксамовая кислота (рисунок 2.2) похожа на алифатическую, а не ароматическую гидроксамовую кислоту в своем поведении в отношении этих двух металлов. Экстракция

растворителем из смоделированной медно-соляной жидкости, содержащей железо, никель и кобальт, был изучен при рН среды около 2 с тремя реагентами. Две экстракции из водной фазы были выполнены равными объемами органического экстрагента и органические экстракты промыты равным объемом раствора с РН=2. Фракции каждого из четырех металлов, полученных по этой методике, приведены в таблице 1.4; результаты согласуются с данными кривой экстракции.

Таблица 1.4 - Экстракция железа, меди, кобальта и никеля гидроксамовыми кислотами при рН=2.

Лиганд	Степень извлечения, %			
	Fe	Cu	Ni	Co
Бензогидроксамовая кислота	91	8	5.5	3
Стеарингидроксамовая кислота	73	4.3	4.8	4.5
Р-Крезоацетогидроксамовая кислота	75	7.5	5.5	2.5

В статье также утверждалось, что при значениях рН выше 3 соотношение 1: 3 образуется комплекс. Кривая экстракции растворителем не указывает какой вид извлекается, но представляется вероятным, что 90% извлеченный это 1: 3 комплекс при рН =2.

Низкая растворимость стеарингидроксамовой кислоты в амиловом спирте и плохая растворимость комплексов его металлов вызвали проблемы, которые были устранены с использованием каприлгидроксамовой кислоты в качестве реагента. Цепь из 8 атомов углерода дает достаточно высокий коэффициент распределения между спиртами и водой для экстрагирования этими растворителями. Ученые и Брандт изучали влияние растворителя на экстракцию ванадия с бензогидроксамовой кислотой и пришли к выводу, что C₅-C₁₀ спирты дают полное извлечение. Для уменьшения дальнейшего взаимного влияния растворимости 1-гексанол был выбран в качестве рабочего растворителя для каприлгидроксамовой кислоты.

На рисунке 1.4 показаны данные для экстракции ванадия (IV) и (V). Полное извлечение ванадия (V) с алифатической гидроксикислотой обнаруживается только в диапазоне 2-6М соляной кислоты. При pH выше 2 экстракция ванадия (V) быстро падает и выше этого значения экстракцию вести бессмысленно за исключением в диапазоне pH 6 - 8, где представляется будет формироваться комплекс другого типа (при оптимальном значении pH 7,0). Поведение ванадия (V), с каприлгидроксикислотой довольно сильно отличается от его поведения с бензогидроксикислотой, где оптимальная экстракция была обнаружена в диапазоне pH 1.2-5.5. Авторы сообщили, что при pH 0,2 экстракция была снижена до 84%; с каприлгидроксикислотой при pH 0.2 экстракция ванадия составила 97 %. В восстановленном состоянии ванадий (IV) ведет себя по-другому, низкая экстракция металла из раствора проявляется в более кислой чем pH 1 среде, оптимальный диапазон извлечения металла 90% при pH 2 - 5.

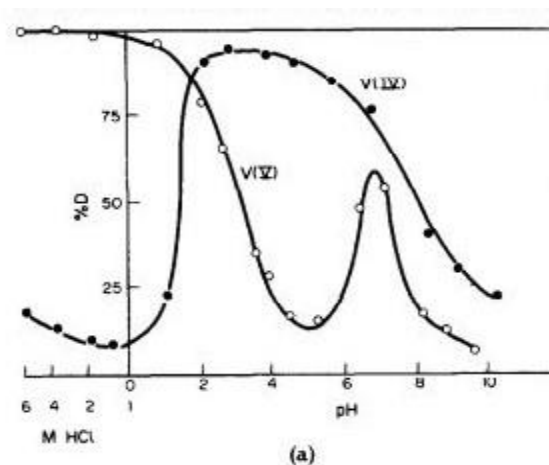


Рисунок 1.4 - Зависимость степени извлечения металлов от pH среды раствором каприлгидроксикислоты.

На рисунке 1.4 показано поведение ванадия с каприлгидроксикислотой. В этом случае металл как в степени окисления (V) так и (VI) эффективно экстрагируют из 6 М соляной кислоты. В то время как извлечение молибдена (VI) падает постепенно со снижением кислотности, экстракция молибдена со степенью окисления (V) резко падает и минимум

извлечения составляет из 1М соляной кислоты. Существует оптимальный диапазон для извлечения молибдена (V) при pH 1.5 - 4.

Кюн с сотрудниками, в статье по спектрофотометрическому определению ванадия и молибдена, использовал бензогидроксамовую кислоту в качестве экстрагента для разделения металлов с разными степенями окисления. Ванадий и молибден были окислены дихроматом калия и экстрагированы как комплекс с бензогидроксамовой кислотой из водного раствора при pH 2. Из рис. 1.4 видно, что если каприлгидроксамовой кислотой заменить бензогидроксамовую кислоту, эффективное извлечение элементов с их более высокими степенями окисления будет достигнуто использованием 2 - 6М раствора кислоты. Кроме того, хром (VI) присутствующий в избытке также будет извлечен. Кюн и сотрудники разрушили комплексы после определения ванадия восстановлением железа (II) в серной кислоте до определения молибдена (V) тиоционатным комплексом.

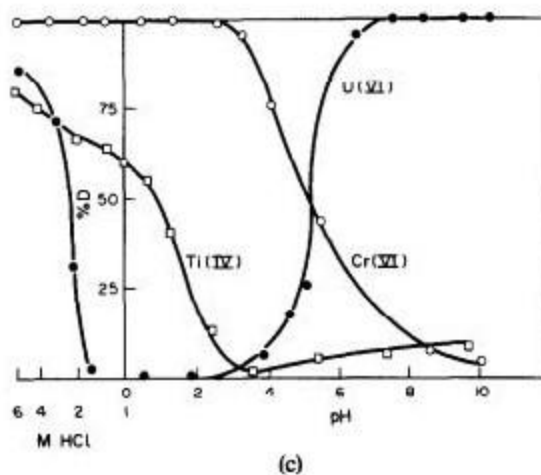


Рисунок 1.5 - Зависимость степени извлечения металлов от pH среды раствором бензоилгидроксамовой кислоты

На рисунке 1.5 показано, что хром (VI) эффективно извлекается из водной среды от pH < 3 до 6 М соляной кислоты. Уран (VI) может быть извлечен эффективно при pH выше 6, в согласии с выводами Мелоана с сотрудниками 3, который получил оптимальный pH 6.2 для добычи урана (VI) с

бензогидроксамовой кислотой. Уран также может быть эффективно экстрагирован каприлгидроксамовой кислотой из 6М соляной кислоты. Заметного извлечения титана не происходит при рН выше 2. Извлечение этого элемента повышается с увеличением кислотности, 80% извлечение достигается из 6М кислоты[13]. Отсюда очевидно, что гидроксамовые кислоты могут иметь важную роль при экстракции из растворов как для аналитического разделения так и для гидрометаллургии. Представленные данные указывают на полезность этих реагентов для извлечения металлов более высоких степеней окисления ванадия, хрома, молибдена и урана из кислых растворов.

1.3 Физико-химические свойства гидроксамовых кислот.

Гидроксамовые кислоты открыты Гофманом в 1889 году (ацетгидроксамовая кислота) и изучены Лоссеном гидроксамовые кислоты представляют собой кристаллические вещества с характерными свойствами кислот. С хлоридом железа в нейтральной или слабокислой среде дают вишневое окрашивание. Температура плавления ацетгидроксамовой кислоты $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{NOH} + 1/2\text{H}_2\text{O}$ 59°C, а у безводной 87 — 88°C, нерастворима в эфире и очень легко растворима в воде и в спирте, с уксуснокислой медью в слабокислом растворе имеет характерный темно-зеленый осадок нерастворимой соли меди.

Температура плавления Бензгидроксамовой кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})\text{NOH}$ 124°C, получается окислением реактивом Каро бензальдоксима. Будучи сама, как ее гомологи, известна лишь в единственном видеизмерении, бензгидроксамовая кислота и гомологи ее дают эфирные производные в виде двух модификаций, различие которых, по Лоссену, нельзя пока удовлетворительно объяснить с помощью структурной изомерии. Вернером модификации эти рассматриваются подобно оксимаам с точки зрения пространственной изомерии азота.

Дибензгидроксамовая кислота $C_6H_5C(OH)NOCOC_6H_5$ температура плавления $161^\circ C$ получается, при взаимодействии хлористого бензоила и гидроксилamina. Другой изомер ее $C_6H_5C(OCOC_6H_5)NOH$, температура плавления $95^\circ C$, образуется при взаимодействии бензойносеребряной соли и хлорангидрида бензгидроксамовой кислоты $C_6H_5CClNOH$ (температура плавления $48^\circ C$) Трибензгидроксамовая кислота $C_6H_5C(OCOC_6H_5)NOCOC_6H_5$ получается при взаимодействии хлористоводородного гидроксилamina и хлористого бензоила в виде трех модификаций: α — с температурой плавления $100^\circ C$, β — с температурой плавления $141^\circ C$ и γ — с температурой плавления $112^\circ C$, из которых α и γ -модификации в среде соляной кислоты переходят в β -модификацию.[14]

Гидроксамовые кислоты являются гидрофильными органическими соединениями, которые могут проявлять кето-имино таутомерию, и оба таутомера могут существовать в виде Z (Zusammen) или E (entgegen) диастереомерии. Они намного слабее, чем кислоты, структурно связанных карбоновых кислот $RC(=O)OH$, и производят гидроксаматные ионы. Депротонирование может быть либо из азота или кислорода, N-кислот, либо их O-кислот. Группировка гидроксамовой кислоты придает хелатирующие свойства этим кислотам и их N-замещенным производным, ди-кислородными лигандами, которые служат в качестве бидентатно в направлении многих ионов металлов, таких как Fe (3) и Cu (2)[15]. Это низкомолекулярные полидентантные лиганды, которые служат для железа(III) специфическими комплексами, секретирuемые микроорганизмами для извлечения и усвоения дефицитных ионов железа с высоким сродством и специфичностью из их среды.

Как правило, гидроксамовыми кислотами являются белые твердые вещества, они растворимы в хлороформе четыреххлористый углерод и некоторых других органических растворителях, но редко растворимы в воде. Это слабо кислотные соединения, которые образуют комплексы металла путем

комплексообразования иона металла между двумя атомами кислорода моноаниона создают пятичленное кольцо[16].

Константа ионизации P_{Ka} *n*-арилгидроксамовых кислот в водных растворах при 25°C лежит в диапазоне 8.08 — 8.59; а при 35° P_{Ka} 8.01 — 8.56. Кислотность гидроксамовых кислот может быть отнесена в основном -ОН группе и ее подавление для внутримолекулярных водородных связей. Циклические гидроксамовые кислоты в твердом состоянии способны к внутримолекулярному и межмолекулярному взаимодействию с участием гидроксильных и карбонильных групп. Отмечено, что положение и интенсивность спектра карбонильного и гидроксильного инфракрасного поглощения значительно различаются от одной гидроксамовой кислоты к другой, обнаружили, что внутримолекулярная водородная связь карбонильной группы поглощает инфракрасное излучение на более низкой частоте, чем соответствующая межмолекулярная водородная связь между карбонильной группой, в добавление, когда водородные связи являются внутримолекулярными происходит растягивание группы -ОН, как правило, широко, тогда как острая гидроксильная полоса поглощения обычно получается, когда водородные связи являются межмолекулярными[17].

Устойчивость гидроксамовых кислот: Свойства гидроксамовой кислоты сильно зависит от способа ионизации. *N*-незамещенная гидроксамовая кислота имеет два протона, которые могут быть ионизированы с образованием гидроксаматных ионов. Стабильность гидроксаматных ионов является темой многих недавних научных исследований, так как это имеет основополагающее значение для понимания их свойств. Экспериментальные и теоретические исследования в газовой фазе позволяют предположить, что гидроксамовые кислоты ионизируются через *N*-*N* диссоциации связи, но экспериментальные данные показывает, что гидроксамовые кислоты ионизируют посредством диссоциации О-Н связей в растворе, который поддерживается с помощью моделирования молекулярной динамики[18].

Аналитические свойства гидроксамовых кислот.

Способность гидроксамовой кислоты образовывать стабильные комплексы переходных металлов является основным их свойством при использовании в качестве аналитического реагента, это является причиной того, почему гидроксамовые кислоты были использованы в качестве хелатообразующих агентов для определения металлов в образце экологической и промышленной значимости[16]. Цветные и стабильные растворы этих комплексов металлов часто обеспечивают спектрофотометрические методы определения нескольких ионов металлов. Гидроксамовые кислоты имеют бидентантную функциональную группировку, удовлетворяющую основным требованиям комплексообразования с металлом поэтому ионы и, следовательно образуют важное семейство хелатирующих агентов. Образование комплексов обычно происходит с заменой гидроксилamina водорода на ион, и кольцо металла, закрытие через углеродный кислород. Все металлические комплексы гидроксамовых кислот, в которых N - атом водорода (H - N) не заменяется любым алкилом или арилом и группа растворима в щелочи, показывает кислотный характер атома N-водорода [19]. Сведения о свойствах комплексов гидроксамовой кислоты обычно используемых металлов:

Ванадий (V): Ванадий (V) реагирует с некоторыми гидроксамовыми кислотами, особенно, с имеющими другую функциональную группу, присоединенную к боковой цепи с получением от красного до коричневого цвета в нейтральной среде. Комплекс сформирован, имеет состав, ванадий : гидроксамовая кислота как 1: 3. С помощью ароматических гидроксамовых кислот ванадий дает труднорастворимый темно - фиолетовый осадок.

Железо (III): Реакция гидроксамовой кислоты с ионами трехвалентного железа дает красное - фиолетовое окрашивание в кислотной среде с увеличением pH цвет меняется медленно вино-красный и, наконец, оранжевый - желтый.

Кобальт (II): Кобальт (II) реагирует с ООН замещенными гидроксамовыми кислотами с получением комплекса светло-розового цвета в

кислой среде. Комплекс сформирован, имеет состав, кобальта (II) гидроксамовой кислоты, как 1: 2, как и соответствующие соединения никеля.

Медь (II): Медь (II) дает с гидроксамовой кислоты, не имеющей каких-либо дополнительных функциональных групп двух различных классов соединений а именно, А

ярко-зеленый цвет комплекс с составом 1 Cu: 1 кислоты при pH = 3 и голубовато-зеленое соединение составом и голубовато-зеленое соединение составом Cu: 2 кислоты при pH = 5

Гидроксамовой кислоты также использовались для твердофазной экстракции следов металлов и в качестве лиганда [9] были включены в нифон-пленочные электроды[16]. Гидроксамовые кислоты широко используются для извлечения и концентрирования редкоземельных минералов из руды, которые подвергаются дальнейшей обработке [20]. Гидроксаматы также находят применение в качестве агентов для функционализирующих углеродных нанотрубок и полимерных связующих хелатообразователей[18]. Гидроксамовые кислоты также используются в образовании хелатирующей ионообменной смолы, которая дает лучшие характеристики по сорбции по отношению к ионам металлов [21]. Все гидроксамовые кислоты в растворах кислот, вступают в реакцию с хлоридом железа с получением комплексной соли, коричневой ржавчины. Эти цветные комплексы формируют основу для чувствительного качественного и количественного определения карбоновых кислот и их производных [22]. Было обнаружено несколько гидроксамовых кислот в качестве электронной подходящей показателей комплексонометрического титрование ионов трехвалентного железа с ЭДТА [19].

Было установлено, что гидроксамовые кислоты, имеющие фенильную группу, присоединенную к боковой цепи были признаны наиболее полезными реагентами для гравиметрической оценка металлов: меди, кобальта, никеля, марганца (II) титана (IV), железа (III), ванадий (V) и т.д. [19]. С помощью бумаги, пропитанная раствором N-фенил - бензогидроксамовой кислоты в 2-

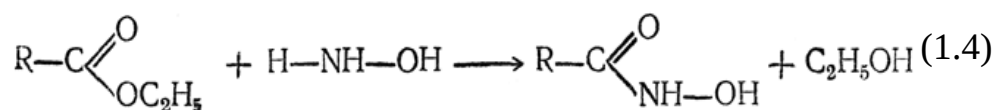
октаноле можно достичь селективного разделения бумажным хроматографическим методом [23]. N-фенил бензогидроксамовой кислоты использовалась для полярографического определения олова и сурьмы [23]. N-фенил- бензогидроксамовая кислота использовалась для полярографического определения олова и сурьмы [24].

1.3 Методы получения гидроксамовых кислот.

Одними из наиболее распространенных методов получения гидроксамовых кислот являются:

1. Взаимодействием гидроксилamina с эфирами, ангидридами или галогенангидридами карбоновых к-т;
2. Окислением аминов, оксимов или амидов;
3. Действием бензолсульфогидроксамовой кислоты на альдегиды (р-ция Анджели - Римини).

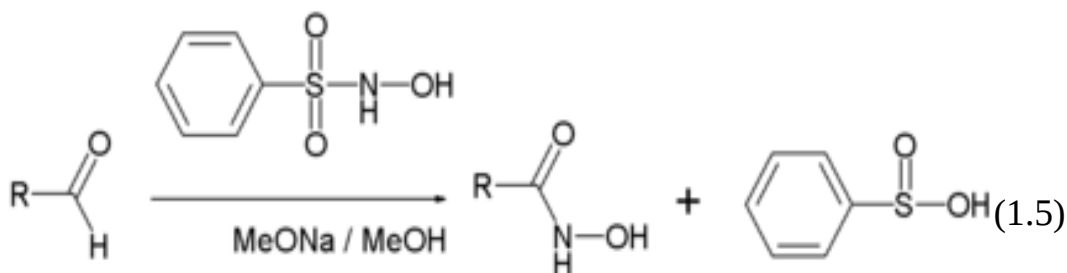
Моноацелирование гидроксилamina гладко осуществляется с помощью большинства ацилирующих агентов, однако при этом могут также образовываться ди- и три-ацетильные производные. Поскольку гидроксилamin - это сильный нуклеофил (α -эффект), лучше всего эта реакция идет со сложными эфирами карбоновых кислот. Реакция идет в щелочной среде, применяют растворы гидроксида калия в спирте или пиридине.



Редко используют галогенангидриды кислот, по причине дальнейшего ацилирования. Ангидриды кислот также взаимодействуют с гидроксилamiном, однако в синтезе используются только циклические ангидриды. В результате реакции образуются устойчивые циклические N-гидроксиимиды, представляющие собой N-ацильные производные гидроксамовых кислот.

Менее широко используемыми ацилирующими агентами являются амиды, N-ацилимидазолы, кетены и изоцианаты. Все эти соединения взаимодействуют с гидроксиламином с образованием гидроксамовых кислот и их производных[14].

Помимо ацилирования гидроксилamina существует мало других общих методов синтеза гидроксамовых кислот. Гидроксамовые кислоты получают превращением альдегидов, один из них включает получение оксима, а затем гидроксамоилхлорида $RCCl=NOH$, который далее гидролизуется до гидроксамовой кислоты. Другой метод состоит в обработке альдегида нитрозобензолом в присутствии изопроксида алюминия. Гидроксамовые кислоты могут быть получены действием бензолсульфогидроксамовой кислоты на альдегиды [25] (р-ция Анджели - Римини).



Опубликовано изобретение Джорджа Ф. Руо по способу получения гидроксамовых кислот из карбоновых с помощью нового способа, который отличается простотой, высокой конверсией и чистотой продукта. Этот процесс включает в себя превращение карбоновой кислоты в соответствующий сложный алкиловый эфир и последующей обработкой последнего с гидроксиламином и нейтрализующим агентом. Обнаружено, что производство гидроксамовой кислоты протекает гладко и с высокими выходами при взаимодействии гидроксилamina или соли гидроксилamina, свободной от какого-либо растворителя. Его добавляют непосредственно к смеси, содержащей спиртовой раствор сложного эфира карбоновой кислоты, и количество основания, по крайней мере достаточного для нейтрализации

реакционной смеси, Гидроксиламин медленно добавляют и одновременно охлаждают реакционную смесь, чтобы предотвратить чрезмерное повышение температуры.

Далее реакционную смесь подкисляют раствором серной, соляной или другой сильной неорганической или органической кислоты, вместо соли гидроксиламина можно использовать свободный гидроксиламин с последующим уменьшением количества основания, необходимого для нейтрализации реакционной смеси.

Реакционную смесь, состоящую из примерно 50 частей по массе этилового нафтената, 5 частей нафтеновой кислоты, около 20 частей этилового спирта, около 6,7 частей гидроксиламина, около 18 весовых частей гидроксида натрия, и около 18 частей по массе воды однородна при 15 ° F, в нашем процессе мы используем количество спиртового растворителя для эфира, который будет гарантировать получение по существу, однородной реакционной среды действия в реакции с гидроксиламином. В соответствии изобретением, сложный эфир или смесь сложных эфиров карбоновых кислот, вступает в реакцию с добавленным свободным гидроксиламином или с солью гидроксиламина в присутствии основания. Основой для целей нашего изобретения являются любые материалы, которые нейтрализуют соли гидроксиламина, такой как хлорид, сульфат гидроксиламмония и т.д. и гидроксидной кислоты. Такие основаниями являются гидроксид натрия, гидроксид калия, бария гидроксид, гидроксид кальция, гуанидин, гидроксиды тетра-алкил и тому подобное, или соответствующие оксиды. Мы можем использовать отдельные основания или их смеси. Основания могут быть добавлены в реакционную зону, в твердом состоянии, в виде порошка, раствора или суспензии. Реакционный растворитель представляет собой спирт или смесь спиртов. Любой один или более из широкого разнообразия спиртов могут быть использованы, в том числе метанол, этанол, пропанол, бутанол, амиловый и высшие спирты; гликоли, такие как этилен, пропилен,

бутилен и амилен, гликоли; трехатомные спирты. В общем, предпочительно использовать моно спиртовые алифатические спирты, в частности метанол или этанол. Спирты, используемые в качестве растворителя для реакции смеси согласно изобретению могут быть такими же, как спирты, высвобождаемых из сложных эфиров путем реакции с гидроксиламином, или могут быть различными. В соответствии с нашим изобретением соль гидроксиламина и желаемого сложного эфира или смеси сложных эфиров в спиртовом растворителе энергично перемешивают в то время как основание медленно добавляют к реакционной смеси, чтобы освободить гидроксилламин, который быстро образуется под действием основания, на таких гидроксил соль аммония. Гидроксилламин таким образом, медленно реагирует с эфиром и избытком нейтрализующего агента с образованием соли соответствующей гидроксамовой кислоты. В качестве альтернативы, свободный гидроксилламин. Предпочтительно, однако, использовать соли гидроксиламина и высвободить гидроксилламин в реакционной смеси. Желательно добавить свободный гидроксилламин или соль к спиртовому раствору сложного эфира, хотя и обратный порядок добавления может быть использован. Приблизительно от 0,3 до 2 моль гидроксиламина или его соли, могут быть использованы на моль сложных эфиров карбоновых кислот в реакционной смеси. Тем не менее, используем по существу эквимольные доли эфира и гидроксиламина или соли гидроксиламина. Приблизительно от 0,3 до 4 эквивалентов основания может быть использовано на эквивалент с карбоновыми кислотами в реакционной смеси, используем 2 эквивалента основания на один эквивалент сложного эфира. Реакция является экзотермической и требует охлаждения для поддержания желательного диапазона температур. Предпочтительно поддерживать температуру реакционной смеси в пределах примерно между 1°С и 60° С при температуре ниже примерно 1° С, скорость реакции становится слишком медленной, в то время как при температуре выше примерно 60° С, выход гидроксамовой кислоты, как правило, уменьшается.

После того, как основание было добавлено к реакционной смеси, ее оставляют без перемешивания, или при периодическом перемешивании, предпочтительно при температуре около 15 °С в течение периода времени, достаточного для обеспечения протекания реакции к равновесию. В общем случае желательно, чтобы реакционная смесь оставалась в неподвижном или полу-покоящейся состоянии в течение периода, по меньшей мере, 20 часов, предпочтительно в течение приблизительно 70 часов или более. Свободная гидроксамовой кислоты может быть сгенерирована из реакционной смеси путем подкисления. Окисление может быть легко осуществлено путем добавления 5 - 30% раствора минеральных кислот, таких как серная, хлористоводородная, азотная кислота и тому подобное, или с использованием органических кислот, ледяной уксусной кислоты, трихлоруксусной кислоты, или тому подобное. Обычно кислоту, добавляют к реакционной смеси, пока она не показывает кислую реакцию на лакмусовую бумагу. При подкислении сырой гидроксамовой кислоты ее отделяют от реакционной смеси в виде отдельного слоя, которая забирается для очистки. Гидроксамовые кислоты, полученные способом описанным выше, обычно содержат небольшую часть эмульгированной и растворенной воды. Эмульгированная вода также могут быть удалены из гидроксамовой кислоты путем продувки с потоком инертного газа, такого как воздух, азот. Мы предпочитаем, однако, для удаления эмульгированной воды из гидроксамовой кислоты, выдерживать продукт при комнатной температуре в течение приблизительно 1 - 7 дней в резервуаре, снабженном нижним клапан отвода, вода в этот период стояния оседает на дно резервуара, где отсасывается.

Наш способ получения гидроксамовых кислот применим к смесям нефтяных кислот, имеющих молекулярную массу в диапазоне около 110 до около 350[29].

Этот пример иллюстрирует получение C8 - C10 гидроксамата калия. В реактор с мешалкой загружали 82 г. сульфата гидроксиламина, 170 г. метиловых эфиров смеси C8 - C10 жирные кислоты, полученных из

кокосового масла и 300 мл.метанола. После перемешивания до гомогенизации 45 г диметиламина барботируют в реакционную смесь, и вслед за этим смесь оставляют стоять в течение приблизительно 15 часов. Метанол затем удаляют, оставляя вязкое масло (гидроксамовой кислота + сульфат диметиламина), который выливают в 62 г гидроксида калия, растворенного в 200 мл. метанола. Сразу же появляется объемистый белый осадок, который отфильтровывают, промывают водой и сушат. Продукт был идентифицирован с помощью инфракрасного анализа и обнаружили, что C_8 — C_{10} калия гидроксамат. Выход составил количественно 180 г, то есть около 75%[30].

1.4 Идентификация гидроксамовой кислоты.

После синтеза гидроксамовой кислоты любым из способов, из изложенных выше, она может быть идентифицирован с помощью следующего.

а.) определение точки плавления

б.) Инфракрасная спектроскопия (ИК): Инфракрасный спектр гидроксамовой кислоты [31], показывают характерные полосы, связанные с гидроксамовой кислотой функциональная

группировка (ОН), (C = O) и (N-O) валентное колебание. Эти частоты, как правило, задаются в области 3200 см^{-1} , 1600 см^{-1} и 910 см^{-1} соответственно.

с.) Характерные цветные реакции: гидроксамовые кислоты в хлороформе с раствором хлорида железа в кислой среде дают цвет красной крови, слой в хлороформе.

Также гидроксамовой кислоты в хлороформе с раствором ванадия (V), в кислой среде дают глубокий фиолетовый цвет.

d.) Элементный анализ: Определение содержания азота [25].

е.) Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР): есть большое количество структурных параметров для ЯМР различных ядер и множество примеров того, какими они могут быть применительно к анализу

гидроксамовых кислот. Гидроксамовой кислоты состоят из водорода, углерода, азота и кислорода (ядер (некоторые их производные могут также содержат, фтор, фосфор и кремний)). Таким образом можно наблюдать спектры из водорода, дейтерия, трития, а также углерода-13, азота-14 и азота-15, кислорода-17 и других ядер.

1.5 Получение сложных эфиров из карбоновых кислот.

Так как ацилирование сложными эфирами является наиболее распространенным способом получения гидроксамовых кислот, рассмотрим методы получения сложных эфиров из карбоновых кислот.

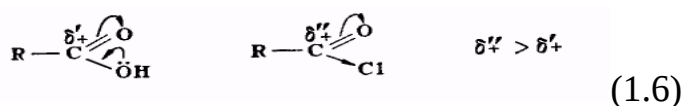
Реакцию взаимодействия карбоновых кислот со спиртом называется реакцией этерификации. Эта реакция протекает очень медленно с органическими кислотами, причем, скорость образования эфира зависит от кислоты и спирта, вступающих в реакцию. Способы увеличить скорость реакции этерификации – это нагревание и ускорение реакции с помощью катализатора. Чаще всего катализатором выступает серная кислота (В.В. Марковников, 1873г.) Этерификации – это обратимая реакция. Сложный эфир, получаемый в результате реакции гидролизуеться вместе с образующейся при реакции водой, и поэтому процесс идет в направлении обратном и сопровождается процессом разложения эфира на кислоту и спирт. Скорость обратной реакции увеличивается с увеличением образующейся воды, обратная реакцию можно ускорить нагревом, а также введением ионов водорода для ускорения прямой реакции. Реакция этерификации карбоновых кислот спиртами до конца не доходит, достигается лишь состояние химического равновесия, процесс достижения равновесия ускоряется применением катализаторов и повышением температуры. От способности сложного эфира гидролизоватьься а также от строения кислоты и спирта зависит соотношение всех реагирующих веществ в момент равновесия. Для увеличения количества образующегося эфира, т.е. смещения реакции этерификации вправо, в соответствии с законом действия масс, более

доступное из реагирующих веществ нужно взять в избытке. Если в избытке спирт, то в реакцию может вступить практически вся кислота, если в избытке кислота – весь спирт. Выход сложного эфира можно увеличить путем непрерывного выведения из реакции одного из образующихся веществ – воды или эфира. Так, катализатор - серная кислота, связывает воду, и при этом равновесие смещается вправо[26].

Применяют другой способ смещения равновесия в сторону большего выхода сложного эфира — выведение из реакции сложного эфира или воды. При получении низкокипящих сложных эфиров (например уксусноэтилового с температурой кипения 77°C) в ходе реакции из реакционной колбы отгоняют эфир. Когда получают высококипящие сложные эфиры (например уксуснобутиловый с температурой кипения 125°C или уксусноизоамиловый с температурой кипения 142°C) в процессе реакции отгоняют воду. Воду в этом случае отгоняют в виде азеотропной смеси с парами соответствующих спиртов. в холодильнике при конденсации паров эти мало смешивающиеся жидкости расслаиваются, и вода, как более тяжелое, собирается на дне поставленной на пути конденсата «ловушки». В процессе этерификации кислот этиловым или пропиловым спиртом, которые в жидкой фазе с водой смешиваются в любых соотношениях, можно применять азеотропную отгонку воды. Для отделения воды от сконденсировавшегося в холодильнике спирта в реакционную смесь добавляют третий компонент, в жидкой фазе с водой не смешивающийся, и образующий с водой и спиртом нераздельно кипящую смесь. Его роль состоит в экстракции из конденсата спирта и возвращении его в реакционную колбу. В качестве такого компонента могут использоваться четыреххлористый углерод бензол, хлороформ, и некоторые другие растворители, но из названных растворителей может использоваться в «ловушках» только бензол. Для использования хлороформа и четыреххлористого углерода в качестве азеотропобразующего реагента нужны ловушки другой конструкции. Наибольший эффект для ускорения реакции этерификации достигается с применением катализаторов —

водородных ионов, получающихся при диссоциации сильных минеральных кислот. В качестве катализаторов обычно используют концентрированную серную кислоту или сухой хлористый водород, ток которого пропускается через реакционную смесь. Доказано, высокую скорость реакции можно достичь с увеличением количества катализатора; но известно, что количество 0.01% серной кислоты достаточна для образования этилацетата из спирта и уксусной кислоты. Нужно иметь ввиду, что катализаторы увеличивают скорость реакции этерификации, но не сдвигают равновесие реакции.

Реакция карбоновых кислот со спиртами проходит достаточно медленно. Это происходит из-за не активной карбонильной группы в кислотах, по отношению к нуклеофильным агентам в сравнении с активностью той же группы в ангидридах и хлорангидридах кислот, поскольку +M - эффект гидроксильной группы приводит к уменьшению положительного заряда карбонильного углерода (1.6)



Скорость реакции этерификации карбоновой кислоты выше, если больше положительный заряд карбонильного углерода. Величина δ^+ зависит от характера радикала кислоты на углероде карбоксильной группы. связанные с карбоксилем электронодонорные группы снижают дробный положительный заряд (по сравнению с зарядом в муравьиной кислоте) и тем замедляется взаимодействие кислоты с нуклеофилом; электроноакцепторные заместители, наоборот, делают кислоту более реакционноспособной. Из этого следует, что быстро реагируют со спиртами и без добавок минеральной кислоты-катализатора кислоты типа трихлоруксусной, щавелевой, муравьиной, а ароматические кислоты, гораздо труднее и требуют больших количеств катализатора, особенно те, которые в ароматическом ядре содержат электронодонорные заместители, взаимодействуют со спиртом.

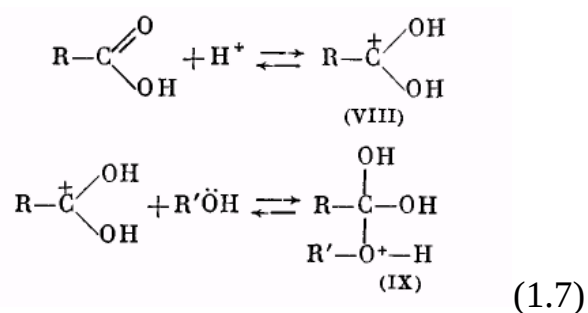
Скорость реакции этерификации зависит от пространственных факторов. Скорость этерификации уменьшается если увеличивается количество радикалов связанных с углеводородным карбоксилом и с повышением объема спирта. У спиртов с одинаковым молекулярным весом реакция с кислотами идет быстрее всего с первичными, медленнее с третичными спиртами.

Карбоновых кислот со спиртами проводят паровой фазе над твердыми катализаторами. Пары кислоты и спирта при 280—300°C пропускают через трубку с катализатором (ThO₂ или TiO₂). Выход сложного эфира при этом такой же, как и при реакциях в гомогенной фазе[27].

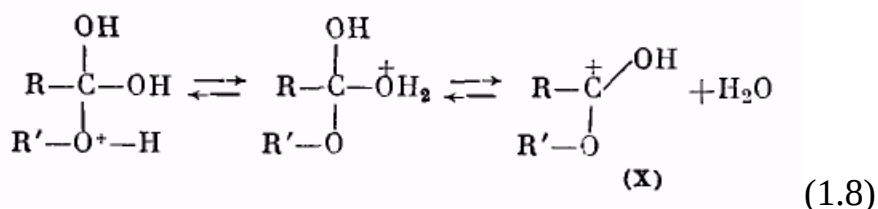
1.5.1 Механизм этерификации

При этерификации катализатор протонирует карбонильный кислород: при этом карбонильный атом углерода становится более положительным и быстрее поддается по атаке нуклеофильного агента, которым является молекула спирта. Сначала идет образование катиона (VIII) он присоединяет молекулу спирта за счет неподеленных пары электронов кислородного атома, далее отдает катион (IX) (1.7)

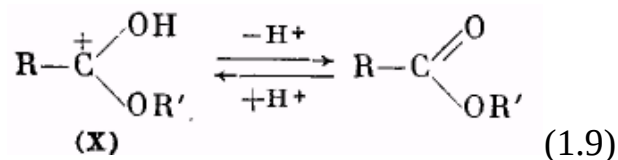
:



Далее, при отщеплении катионом (IX) молекулы воды, он превращается в катион сложного эфира (X):



Катион (X) в после отщепления протона образует молекулу сложного эфира:



С использованием метода «меченых атомов» появилась возможность определить место разрыва связей при реакции этерификации. При этерификации молекула эфира образуется из гидроксила кислоты и протоном. Разрыв связи в молекуле идет между ацилом и гидроксилом, а в молекуле спирта — разрывается связь водорода с кислородом. Такие выводы были сделаны в результате работы по этерификации бензойной кислоты метанолом, содержащим тяжелый изотоп кислорода O18. Сложный эфир содержал в своем составе данный изотоп кислорода:

Анализ на O18 делали сжиганием образца эфира и анализом образующихся продуктов сгорания (CO₂ и H₂O) на наличие тяжелого изотопа кислорода [26].

1.5.2 Технология синтеза эфиров карбоновых кислот.

Процессы синтеза сложных эфиров можно разделить на три основные группы:

1. Некаталитические или гомогенно-каталитические, процессы, проходящие в жидкой фазе, в которых присутствует каталитическая реакция, совмещенная с процессом разделения.

2. Гетерогенно-каталитические реакции осуществляемые в проточных аппаратах в жидкой или газовой фазе, без совмещения с разделительными процессами.

Процессы из первой группы обычные и чаще всего распространены в технологии этерификации. Они заключаются для того, чтобы полностью осуществить обратимый процесс сложного эфира, сдвинуть равновесие за счет отгонки летучих продуктов (воды, сложного эфира или их летучей смеси). По этому принципу кислоты, спирты и эфиры можно разделить на 4 вида:

1. Высококипящие эфиры малолетучих кислот и спиртов. К ним относятся эфиры двухосновных спиртов (фталевой, себациновой, адипиновой), а также эфиры монокарбоновых кислот C_4 - C_5 и выше с гликолями и глицерином или высшими одноатомными спиртами. В этой смеси самым летучим компонентом является вода, она отгоняется по мере образования, без каких-либо примесей исходных веществ или эфира. Чтобы вода испарялась легче, можно добиться высокой степени конверсии осуществив продувку реакционной массы инертным газом или вести отгонку в вакууме.

2. Высококипящие эфиры достаточно летучих спиртов или кислот. При получении эфиров высших кислот со спиртами C_1 — C_8 и эфиров уксусной кислоты и муравьиной кислот с гликолями и глицерином, воду из реакционной массы отгоняют вместе с летучим исходным реагентом. Бутанолы и высшие спирты образуют с водой азеотропные смеси, которые при конденсации разделяются на два слоя. Высокой степени конверсии можно достичь при отводе нижнего водного слоя и возвращая спирт на этерификацию. При использовании гомогенного конденсата, добавляют вещества (бензол, дихлорэтан), которые имеют легкокипящие азеотропные смеси с водой. С ними удаляется вода, причем азеотропная добавка возвращается в реактор после конденсации паров и отделения от воды. Этот способ не подходит для получения этилового и метилового эфиров, и отгоняют воду вместе с избытком спирта; водный слой затем подвергают ректификации.

3. Средней летучести сложные эфиры, дающие с водой (или с водой и спиртом) азеотропные смеси, где в мольном отношении вода преобладает над эфиром. К таким эфирам относятся бутил- и пентилацетаты. Самые низкиокпящие из азеотропных смесей, образующихся в этих системах, состоят из эфира, спирта и воды. В случае бутилацетата смесь содержит 35,5% (масс.) эфира и 37,3% (масс.) воды, что соответствует их мольному отношению 1:7. Значит, с азеотропной смесью уходит большое количество воды, и реакционная масса непрерывно обогащается эфиром. Разделение на два слоя – водный и органический происходит при конденсации отгоняющихся паров. Органический слой содержит эфир и спирт, которые возвращают в реактор.

4. Легкиокпящие сложные эфиры, дают со спиртом и водой тройные азеотропные смеси, в которых эфир преобладает над водой в мольном отношении. Так, этилацетат, этанол и вода образуют азеотропную смесь (т. кип. 70,40С), содержащую 83,2% (масс.) эфира и 7,8% (масс.) воды, это соответствует их мольному отношению 2,4:1. Реакционная масса все более насыщается водой при отгонке такой смеси. поэтому сложный эфир имеет вид дистиллята, отгоняемого из реактора вместе с небольшим количеством воды и спирта.

С помощью отгонки летучего вещества получаем использование исходных реагентов в соотношении близком к стехиометрическому, но при получении полных эфиров чаще получают кислоты высокой степени конверсии за счет применения некоторого избытка спирта, зависящего от уноса его с отгоняемым продуктом реакции. Количество катализатора составляет 0,1%, так можно осуществить процесс за 2-6 ч. При некаталитической реакции те же результаты можно получить при использовании более высоких температур. Процесс этерификации, совмещают с отгонкой, проводят периодическим или непрерывным способом; наибольшее применение имеет непрерывный способ[28].

1.6 Определение РЗМ в водных растворах.

Лантаноиды определяют в разных по составу и агрегатному состоянию веществах, наиболее часто это оптические и, главным образом, фотометрические методы, так как в них сочетается высокая точность и чувствительность. Этот метод характеризует высокая чувствительность в сравнении с титрованием с контролем изменения окраски индикатора, а также повышает селективность определения в сравнении с прямой фотометрией благодаря выбору специфического титранта, реагирующего только с определяемыми элементами. Самым подходящим титрантом выступает водный раствор трилона Б, потому что он образует прочные комплексы с ионами лантаноидов и не реагирует с ураном (VI). Индикатором для фотометрического определения лантаноидов был выбран краситель трифенилметанового ряда – ксиленоловый оранжевый, являющийся шестиосновой органической кислотой H₆L [32]. У этого красителя имеется большой молярный коэффициент поглощения, это говорит о высокой чувствительности определения. Для начала были исследованы спектральные характеристики комплексов лантаноидов с ксиленоловым оранжевым. Выяснилось, что спектры поглощения всех элементов от лантана до лютеция с ксиленоловым оранжевым идентичны для этого были представлены зависимости условных молярных коэффициентов поглощения L_n от длины волны при различных pH среды только для комплекса лютеция(III). В интервале pH от 4.0 до 7.0 максимум поглощения комплексов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu с КО наблюдается при длине волны 571 нм, комплексов Gd и Tb – при 569 нм, комплексов Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu – при 568 нм. Известно, в строго ограниченном интервале кислотности происходит образование комплексов. Поэтому pH раствора это один из основных параметров, определяющих чувствительность фотометрического определения. На примере церия и лютеция представлено влияние кислотности на величину оптической плотности растворов комплексов L_n^{3+} с ксиленоловым ооранжевым. Наибольшая чувствительность Интервал pH, в котором можно достичь определения лантаноидов с КО, увеличивается в ряду от La к Eu: La (pH 5.5-

6) – Ce (pH 5.5-6.25) – Pr (pH 5.5-6.25) – Nd (pH 5.5-6.25) – Sm (pH 5.0- 6.25) – Eu (pH 4.75-6.25) и далее остается постоянным для Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu (pH 4.75-6.25). При меньших значениях pH не образуется комплексов с ксиленоловым оранжевым. В щелочных средах сам реагент поглощается в больших количествах это приводит к уменьшению чувствительности определения. Таким образом, можно сделать вывод, комплексы La^{3+} с ксиленоловым оранжевым достигают максимального значения условного молярного коэффициента поглощения в интервале длины волн от 568 нм до 571 нм и при pH среды 5.75. Дальнейшее спектрофотометрическое титрование лантаноидов проводили при этих условиях [33].

Ализарин, хинализарин, морин, сульфоназо, арсеназо I, арсеназо III, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол и другие органические реагенты образуют с ионами лантаноидов окрашенные соединения при $\lambda_{\text{опт}}=550\text{-}600$ нм, $\epsilon_{\text{MR}}=7,2 \cdot 10^3\text{-}8 \cdot 10^4$ [35]. Реагенты мало селективны. Ксиленоловый оранжевый применяют для дифференциального спектрофотометрического определения больших количеств суммы лантаноидов [36]. Хелаты с этим реагентом образуются в слабокислом растворе (pH 5-5,8) и имеют максимум поглощения в области 570-576 нм. Нижний предел обнаружения редкоземельных элементов от 20 мкг/мл [37]. Известен способ фотометрического определения лантана (III) с ксиленоловым оранжевым при pH 7,5 в присутствии цетилпиридинийбромида (К), молярный коэффициент светопоглощения комплексного соединения равен 92000 [38].

Ксиленоловый оранжевый {3,3'-бис [N, N-ди (карбоксиметил) -аминометил]-о-крезолсульфофталеин предложен в качестве комплексонометрического индикатора для определения различных металлов. Для изучения условий комплексообразования были сняты кривые зависимости оптической плотности ксиленолового оранжевого и его комплексов с Y (2) и La (5) от pH (рис.) раствора взято 0,5 мл $1,0 \times 10^{-3}$ ксиленолового оранжевого, 0,5 мл $1,0 \times 10^{-3}$ М LnCl_3 , 0,5 мл $1,0 \times 10^{-3}$ М ксиленолового оранжевого; конечные объемы - 25 мл. Значения pH

исследуемых растворов определяли потенциометрическим методом со стеклянным электродом. Так как с повышением pH оптическая плотность ксиленолового оранжевого увеличивается, что соответствует изменению его окраски (от желтой к красной) и затрудняет наблюдение комплексообразования, на рис. приведены кривые отклонений оптической плотности исследуемых растворов от аддитивности. Из этих кривых следует, что максимум выхода комплексов Y и La соответствует pH 6.

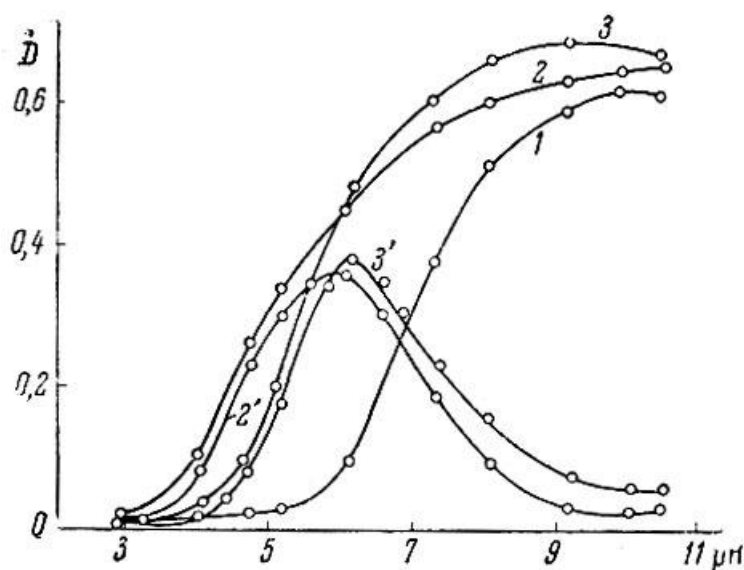


Рисунок 1.6 Зависимость оптической плотности ксиленолового оранжевого и его комплексов Y(2) и La(3) от pH раствора 2' и 3' кривые отклонения оптической плотности исследуемых растворов от аддитивности.

Комплексы Y и La с ксиленоловым оранжевым устойчивы - оптическая плотность их растворов не изменяется в течение шести дней.

Методом насыщения были определены молярные коэффициенты поглощения комплексов Y и La при $\lambda = 560$ мкм. Для этого на спектрофотометре СФ-4 измеряли оптические плотности растворов комплексов, содержащих избыток ксиленолового оранжевого, против растворов сравнения, имеющих те же концентрации ксиленолового оранжевого, что и исследуемые растворы. Молярные коэффициенты поглощения комплексов Y и La с ксиленоловым

оранжевым оказались соответственно равными 33 900 и 28 500.

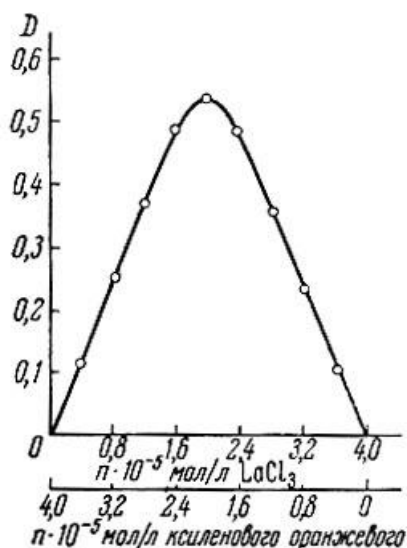


Рисунок 1.7 - Определение состава комплекса La методом изомолярных серий.

На рисунке 1.7 показана зависимость оптической плотности комплекса иттрия от концентрации ксиленолового оранжевого в исследуемом растворе. Аналогичная кривая была получена для комплекса лантана. Оптическую плотность измеряли по отношению к растворам сравнения, не содержащим рзэ. На основании полученных кривых было определено количество ксиленолового оранжевого, необходимое для комплексообразования Y и La при их колориметрическом определении.

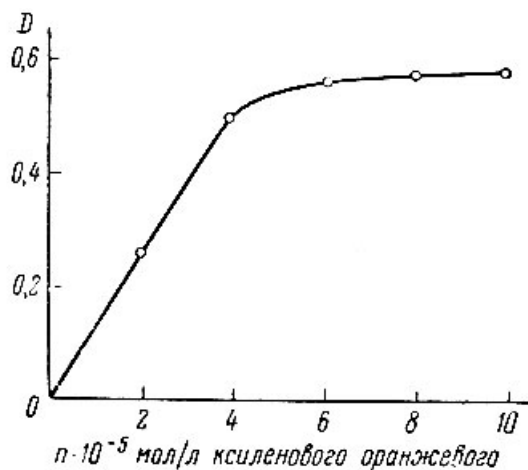


Рисунок 1.8 Зависимость оптической плотности растворов комплекс иттрия от концентрации ксиленолового оранжевого $C YCl_3 = 2 \times 10^{-5}$ моль/л.

Растворы комплексов Y и La с ксиленоловым оранжевым подчиняются закону Ламберта – Бургера - Бера рисунок 1.9. Калибровочные кривые для обоих комплексов оказались одинаковыми, что свидетельствует о возможности колориметрического определения с ксиленоловым оранжевым суммы La и Y.

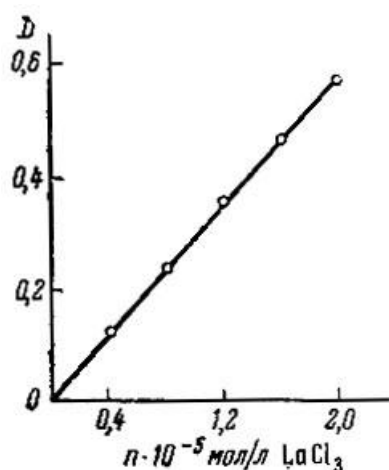


Рисунок 1.9 - Калибровочный график для определения La.

Трилон Б, фторид, пирофосфат, оксалат натрия, лимонная кислота подавляют реакцию комплексообразования Y и La с ксиленоловым оранжевым. 580-кратный избыток сегнетовой соли, 180-кратный избыток сульфосалициловой или аскорбиновой кислоты, а также Na, K, Ca и Mg не мешают.

Органические растворители, не смешивающиеся с водой (изоамиловый, амиловый, бутиловый, изобутиловый спирты, диэтиловый, петролейный эфиры, ацетофенон, циклогексан, метилэтилкетон, бензол, толуол, о-ксилол,

хлороформ), не экстрагируют комплексы Y и La с ксиленоловым оранжевым.

Взаимодействие Y и La с ксиленоловым оранжевым может быть использовано для их колориметрического определения. Методика определения La и Y следующая.

В мерную колбу емкостью 25 мл помещают буферный раствор (pH 6,0), 1 мл 0,05%-ного раствора ксиленолового оранжевого, соответствующий объем $1,0 \times 10^{-3}$ М раствора LnCl_3 ; раствор разбавляют до метки тем же буфером. Оптическую плотность раствора измеряют по отношению к раствору сравнения, не содержащему рзэ.

Таблица 1.5 – Данные по спектрофотометрическому определению лантана.

Взято Лп, мкг	Найдено Лп, мкг	Среднее отклонение отдельного определения		Взято Лп, мкг	Найдено Лп, мкг	Среднее отклонение отдельного определения	
		Абсолютно е	Относите льное			Абсолютн ое	Относите льное
Иттрий				Лантан			
22,2	22,4	0,53	2,3	34,7	35,7	0,28	0,8
31,1	31,3	0,38	1,2	48,6	49,4	0,41	0,8
40,0	38,7	0,76	2,0	62,5	68,1	0,81	1,3

Результаты определений, выше представленные в таблице 1.5, показывают достаточно хорошую воспроизводимость и точность. Величины среднего отклонения рассчитаны на основании результатов семи определений [34].

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения синтеза в качестве исходного сырья на основании литературных данных была выбрана каприловая, так как она проявляет наибольшую флотационную активность и прочность закрепления на поверхности минерала.

Эксперимент проводился в 2 стадии:

1. Реакцией этерификации с азеотропной отгонкой воды получали этиловый эфир каприловой кислоты
2. Соль каприловой кислоты получали взаимодействием эфира раствора гидроксиламина солянокислого и основания, в среде растворителя (одноатомного спирта) и переводили соль гидроксамовой кислоты в свободную кислоту.

2.1 Реагенты и оборудование.

ИК спектры записаны на приборе ФСМ-1201 в таблетках KBr. Оптическая плотность зарегистрирована на УФ-спектрофотометре «Юнико». Определение температуры плавления производилось на нагревательном столике Boetius.

2.2 Физико-химические свойства веществ, используемых в эксперименте.

1. Каприловая кислота — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$, ТУ 6-09-529-75, марка Ч - содержание основного вещества не менее 98%.

Физические свойства - молярная масса 144,21 г/моль; плотность — 0,910 г/см³, при 80°C – 0,884 г/см³.

Термические свойства — Температура плавления — 16-17°C; температура кипения — 237°C

Химические свойства — растворимость в H_2O (100°C — 0,25 г/100 г [39]; в этаноле смешивается [39].

2. Этиловый спирт - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ТУ 17299-78, марка А — концентрация этилового спирта (по объему) не менее 95%.

Физические свойства - молярная масса 46,07 г/моль; плотность — при 20°C — 0,789 г/см³, при 80°C – 0,720 г/см³

Термические свойства — температура плавления - $-114,3^\circ\text{C}$; температура кипения — $78,4^\circ\text{C}$; Температура вспышки - 13°C ; температура самовоспламенения — 363°C .

Химические свойства — растворимость в H_2O не ограничена.

3. Бензол - C_6H_6 , ГОСТ 9572, высшей очистки ОКП 241411 0220 — массовая доля основного вещества не менее 99,9%.

Физические свойства - молярная масса 78,11 г/моль; плотность — при 20°C — 0,878-0,880 г/см³, при 80°C – 0.816 г/см³;

Термические свойства — Температура кристаллизации не ниже $5,4^\circ\text{C}$; температура кипения - $80,1^\circ\text{C}$; Температура вспышки - -11°C ; температура самовоспламенения — 562°C .

Химические свойства — растворимость в H_2O — 0,073 г/100мл.

4. Гидроксиламин гидрохлорид — $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, ГОСТ 5456-79, чистый (ч) — массовая доля гидроксиламина гидрохлорида не менее 94%.

Физические свойства - молярная масса 69,49 г/моль; плотность — при 20°C — 1,67 г/см³.

Термические свойства — температура плавления — 152°C ; температура разложения — 152°C .

Химические свойства — растворимость в H_2O при $20^{\circ}C$ — 94,4 г/100г[40]; растворимость в метаноле при $19,75^{\circ}C$ — 16,4г/100г[41].

Натр едкий раствор — $NaOH$, ГОСТ 2263 -79, РХ первый сорт массовая доля гидроксида натрия не менее 45%.

Физические свойства - молярная масса 40,00 г/моль; плотность — при $20^{\circ}C$ — 1,48 г/см³.

5. Едкое кали твердый — ГОСТ 9285-78 ОКП 21 3231 0200 высший сорт массовая доля гидроксида калия не менее 95,%

Физические свойства - молярная масса 56,11 г/моль; плотность — 2,044-2,12 г/см³.

Химические свойства — растворимость в H_2O при $20^{\circ}C$ — 117,9 г/100г; растворимость в спирте при $19,75^{\circ}C$ — 38,7/100г;

Термические свойства – Температура плавления – $308-406^{\circ}C$; температура кипения- $1326^{\circ}C$;

6. Гидроокись лития $LiOH \cdot H_2O$, ГОСТ 8595-83 Массовая доля основного вещества не менее 54,5%;

Физические свойства - молярная масса 23,95 г/моль; плотность — 1,46 г/см³ при $25^{\circ}C$.

Химические свойства — растворимость в H_2O при $0^{\circ}C$ — 12,7 г/100г; растворимость в спирте при $19,75^{\circ}C$ — 38,7/100г;

Термические свойства – Температура плавления – $462^{\circ}C$; температура кипения- $925^{\circ}C$;

7. Карбонат натрия Na_2CO_3 , ГОСТ 83-79, Химически чистый ХЧ, Массовая доля основного вещества не менее 99,8%;

Физические свойства - молярная масса 105,99 г/моль; плотность — 2,53 г/см³ при 25°C.

Химические свойства — растворимость в H₂O при 0°C — 21,8 г/100г; растворимость в спирте при 19,75°C — 38,7/100г;

Термические свойства – Температура плавления – 852°C; температура кипения-1600°C;

8. Метиловый спирт - CH₃OH, ГОСТ 2222-95, марка А — концентрация метилового спирта (по объему) не менее 95%.

Физические свойства - молярная масса 32,04 г/моль; плотность — при 20°C — 0,791 г/см³.

Термические свойства — температура плавления - -97,0°C; температура кипения — 64,7°C; Температура вспышки - 6°C; температура самовоспламенения — 440°C.

Химические свойства — растворимость в H₂O не ограничена.

9. Пропиловый спирт - C₃H₇OH, ТУ 2632-106-44493179-07— концентрация пропилового спирта (по объему) не менее 99%.

Физические свойства - молярная масса 60,09 г/моль; плотность — при 20°C — 0,800 г/см³.

Термические свойства — температура плавления - -127,0°C; температура кипения — 97,4°C; Температура вспышки - 72°C;

Химические свойства — растворимость в H₂O смешивается.

10. Изопропиловый спирт - C₃H₇OH, ГОСТ 9805-84, абсолютированный — концентрация изопропилового спирта (по объему) не менее 99,7%.

Физические свойства - молярная масса 60,09 г/моль; плотность — при 20°C — 0,785 г/см³.

Термические свойства — температура плавления - $-89,5^{\circ}\text{C}$; температура кипения — $82,4^{\circ}\text{C}$; Температура вспышки — $11,7^{\circ}\text{C}$; Температура самовоспламенения - 400°C ;

Химические свойства — растворимость в H_2O смешивается. Хорошо растворим в бензоле и в ацетоне;

11. Бутиловый спирт - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, ГОСТ 5208-81, ХЧ, концентрация бутилового спирта (по объему) не менее 99,4%.

Физические свойства - молярная масса 74,12 г/моль; плотность — при 20°C — 0,81 г/см³.

Термические свойства — температура плавления - $-90,2^{\circ}\text{C}$; температура кипения — $117,4^{\circ}\text{C}$; Температура вспышки — $34,0^{\circ}\text{C}$; Температура самовоспламенения - 345°C ;

Химические свойства — растворимость в H_2O 7,9г/100мл;

12. Амиловый спирт - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, ТУ 2632-042-44493179-00, ХЧ, концентрация амилового спирта (по объему) не менее 99,5%.

Физические свойства - молярная масса 88,15 г/моль; плотность — при 20°C — 0,811 г/см³.

Термические свойства — температура плавления - $-79,2^{\circ}\text{C}$; температура кипения — $138,0^{\circ}\text{C}$; Химические свойства — растворимость в H_2O 27г/100мл;

13. Изоамиловый спирт - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, ТУ 2632-042-44493179-00, ХЧ, концентрация амилового спирта (по объему) не менее 99,5%.

Физические свойства - молярная масса 88,15 г/моль; плотность — при 20°C — 0,811 г/см³.

Термические свойства — температура плавления - $-79,2^{\circ}\text{C}$; температура кипения — $138,0^{\circ}\text{C}$; Химические свойства — растворимость в H_2O 27г/100мл;

14. Лантан(III) нитрат 6-водный - $\text{H}_{12}\text{LaN}_3\text{O}_{15}$; Физические свойства - молярная масса 433,01 г/моль;

Термические свойства — температура плавления - $40,0^{\circ}\text{C}$; температура кипения — $126,0^{\circ}\text{C}$; Химические свойства — растворимость в H_2O 15,8г/100мл;

15. Этиловый эфир каприловой кислоты - $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$; Физические свойства – молярная масса - 172,27 г/моль; плотность при 20°C - 869,3 кг/м³.

Термические свойства — температура кипения $208,5^{\circ}\text{C}$; Химические свойства — в H_2O не растворима;

16. Каприлгидроксамовая кислота - $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_2$; Физические свойства – молярная масса - 159,23 кг /кмоль;

Термические свойства — температура плавления – $58 - 60^{\circ}\text{C}$; при более высоких температурах разлагается. Химические свойства - в H_2O не растворима; растворима в одноатомных спиртах.

2.3 Очистка и осушка растворителей.

Этанол.

Осушку этанола (0.5 л) осуществляли растворением в нем металлического натрия (3 г) при добавлении диэтилового эфира фталевой кислоты (14 г), далее кипятили в 1 ч с обратным холодильником и последующей перегонкой при атмосферном давлении, температура кипения $78,3^{\circ}\text{C}$.

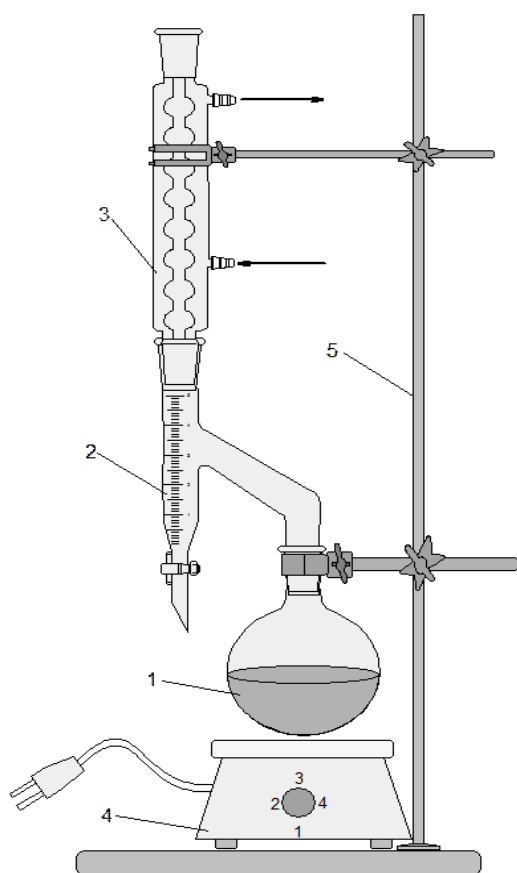
Бензол.

Очистка бензола проводилась кипячением бензола (1 л) со (100 г)

никеля Ренея в колбе с обратным холодильником в течение 30 минут.

2.4 Получение этилового эфира каприловой кислоты.

В круглодонную колбу на 1000 мл помещали 1 моль каприловой кислоты (144.21 г), 200 мл этилового спирта, 400 мл бензола и 3 мл H_2SO_4 (конц.). Смесь кипятили с насадкой Дина - Старка и обратным холодильником в течение 16 часов, до прекращения отделения воды в насадке Дина — Старка, рисунок 2.1. После чего полученный эфир промыли последовательно 3 х 100 мл раствором Na_2CO_3 и 3 х 100 мл дистиллированной H_2O . Далее высушили над безводным сульфатом натрия и проводили фракционную перегонку. Получили этиловый эфир каприловой кислоты массой 144,48 г. Выход 84%.



1 – круглодонная колба, 2 – Насадка Дина-Старка, 3 – обратный холодильник, 4 – электроплитка, 5 – лабораторный штатив.

Рисунок 2.1 – Установка для получения этилового эфира каприловой кислоты.

2.5 Оптимизация условий получения каприлгидроксамовой кислоты.

Смешивали водный раствор основания (NaOH, KOH, Na₂CO₃, LiOH) с соответствующим спиртовым (метиловым, этиловым, пропиловым и изопропиловым) раствором гидрохлорида гидроксаламина, выдерживали 2 часа, далее при перемешивании и охлаждении прикапывали этиловый эфир каприловой кислоты, полученную смесь выдерживали 2 часа. Для выделения каприлгидроксамовой кислоты смесь нейтрализовали 20% раствором соляной кислоты до pH 2, добавляли 2-х кратный объем воды, и отфильтровывали выпавший осадок. Эксперименты по оптимизации синтеза каприлгидроксамовой кислоты проводили для разных мольных соотношений реагентов (этиловый эфир каприловой кислоты : гидрохлорид гидроксиамин : основание 1:1:2; 1:1.05:2.1; 1:1.1:2.2; 1:1.2:2.4; 1:1.3:2.6; 1:1.4:2.8; 1:1.5:3).

2.5.1 Масштабированная методика получения каприлгидроксамовой кислоты.

По результатам эксперимента по оптимизации провели масштабирование синтеза, смешивали 0,75 моль (52,1 г) гидрохлорида гидроксаламина, в метиловом спирте с 1,5 моль (60 г) гидроокиси натрия, растворенными в 120 мл воды при охлаждении, смесь выдерживали 2 часа, далее при перемешивании прикапывали 0,5 моль (86 г) этилового эфира каприловой кислоты. Полученный раствор нейтрализовали 20% раствором соляной кислоты до pH 2, добавляли 2-х кратный объем воды, выпавший осадок отфильтровывали и сушили. Выход составил 91%.

2.6 Методика экстракции лантана раствором каприлгидроксамовой кислоты.

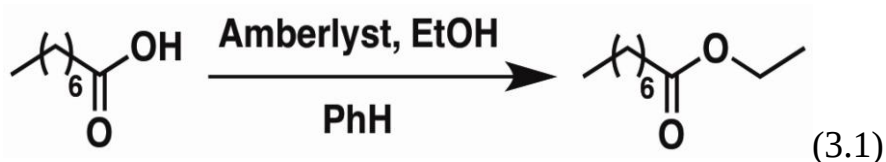
Экстракцию лантана из водного раствора соли проводили путем смешивания раствора каприлгидроксамовой кислоты в соответствующем спирте (бутиловом, амиловом и изо-амиловом) и водного раствора соли лантана, молярной концентрации 0,05 М, растворенной в соляной кислоте (0.5 М, 1 М и 2 М), взятых в равных объемах. Экстракцию проводили путем часового перемешивания на магнитной мешалке, далее раствор выдерживали в течение часа и отбирали аликвоту из водного слоя для анализа на содержание лантана спектрофотометрическим методом.

2.6.1 Спектрофотометрическое определение лантана.

В мерную колбу емкостью 25 мл 1 мл 0,05%-ного раствора ксиленолового оранжевого, 1 мл анализируемого раствора; раствор довели до метки ацетатным буферным раствором (рН 6). Далее после 30 минутного выдерживания раствора и производили измерение оптической плотности при длине волны 575 нм.

3 Обсуждение результатов.

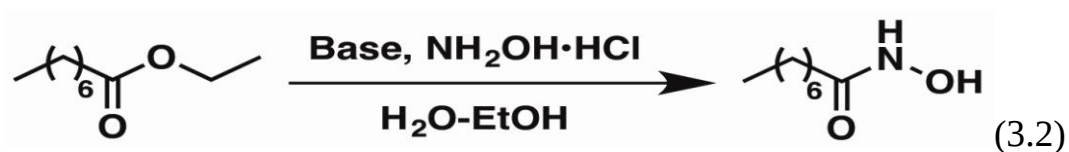
3.1 Синтез этилового эфира каприловой кислоты.



Этиловый эфир каприловой кислоты получили этерификацией каприловой кислоты и этилового эфира с азеотропной отгонкой воды (3.1). Выход эфира составил 84%, Чистота и структура полученного продукта

подтверждены методами ВЭЖХ и ИК-спектроскопии. На ИК-спектре изменилось положение связи C=O с 1610 см^{-1} на 1738 см^{-1} , относительно каприловой кислоты. Валентные колебание C-H 2953 см^{-1} , 2929 см^{-1} , 2857 см^{-1} . Деформационные колебания связи C-H 1464 см^{-1} и 1373 см^{-1} . По данным ВЭЖХ чистота целевого эфира составила 97,5%.

3.2 Оптимизация условий получения каприлгидроксамовой кислоты.



Оптимизация синтеза каприлгидроксамовой кислоты (3.2) проводилась с использованием в качестве основания в синтезе NaOH, KOH, Na_2CO_3 , LiOH. В качестве основных растворителей использовались спирты метиловый, этиловый, пропиловый и изо-пропиловый. Были проделаны эксперименты со следующим соотношением компонентов этиловый эфир каприловой кислоты : гидроксилламин солянокислый : основание 1:1:2; 1:1.05:2.1; 1:1.1:2.2; 1:1.2:2.4; 1:1.3:2.6; 1:1.4:2.8; 1:1.5:3.0. Наибольший выход конечного продукта был достигнут с использованием в качестве основания KOH и NaOH (№№ опытов 7, 14, 21, 28) и растворителей спиртов MeOH и EtOH. Соотношении кмпонентов 1:1.5:3.0 Не образовалось каприлгидроксамовой кислоты при использовании в качестве оснований Na_2CO_3 и LiOH, в качестве растворителей продукт не образовался с PrOH и i- PrOH, что обусловлено низкой растворимостью оснований в этих спиртах. Результаты эксперимента приведены в таблице.

Таблица № Результаты оптимизации синтеза каприлгидроксамовой кислоты.

№ эксп.	Мольное соотношение компонентов (C ₁₀ H ₂₀ O ₂ : NH ₂ OH·HCl :основание)	Растворитель	Выход каприлгидроксамовой кислоты
Основание NaOH			
1	1 : 1 : 2	MeOH	54 %
2	1 : 1.05 : 2.1	MeOH	68 %
3	1 : 1.1 : 2.2	MeOH	55 %
4	1 : 1.2 : 2.4	MeOH	66 %
5	1 : 1.3 : 2.6	MeOH	59 %
6	1 : 1.4 : 2.8	MeOH	72 %
7	1 : 1.5 : 3.0	MeOH	87 %
8	1 : 1 : 2	EtOH	-
9	1 : 1.05 : 2.1	EtOH	-
10	1 : 1.1 : 2.2	EtOH	-
11	1 : 1.2 : 2.4	EtOH	-
12	1 : 1.3 : 2.6	EtOH	64 %
13	1 : 1.4 : 2.8	EtOH	54 %
14	1 : 1.5 : 3.0	EtOH	86 %
Основание KOH			
15	1 : 1 : 2	MeOH	44 %
16	1 : 1.05 : 2.1	MeOH	33 %
17	1 : 1.1 : 2.2	MeOH	45 %
18	1 : 1.2 : 2.4	MeOH	62 %
19	1 : 1.3 : 2.6	MeOH	58 %
20	1 : 1.4 : 2.8	MeOH	68 %
21	1 : 1.5 : 3.0	MeOH	87%
22	1 : 1 : 2	EtOH	49 %
23	1 : 1.05 : 2.1	EtOH	53 %

24	1 : 1.1 : 2.2	EtOH	65 %
25	1 : 1.2 : 2.4	EtOH	55 %
26	1 : 1.3 : 2.6	EtOH	61 %
27	1 : 1.4 : 2.8	EtOH	59 %
28	1 : 1.5 : 3.0	EtOH	87%

Чистота продукта контролировалась по данным ТСХ исходного и полученного продукта элюент — толуол и этиловый спирт, исходный эфир и полученный продукт имели разные R_f . ВЭЖХ (Элюент MeCN:H₂O 80:20, $t_R=1,150$), чистота 97,3%. На ИК спектре у гидроксамовой кислоты в сравнении с этиловым эфиром каприловой кислоты рисунок 3.1, рисунок 3.2 изменилось положение связи C=O с 1738 см^{-1} на 1662 см^{-1} ; обнаружился пик 3252 см^{-1} связь N -OH; связь N-H на частоте 1566 см^{-1} . Температура плавления продукта — $58-60^\circ\text{C}$.

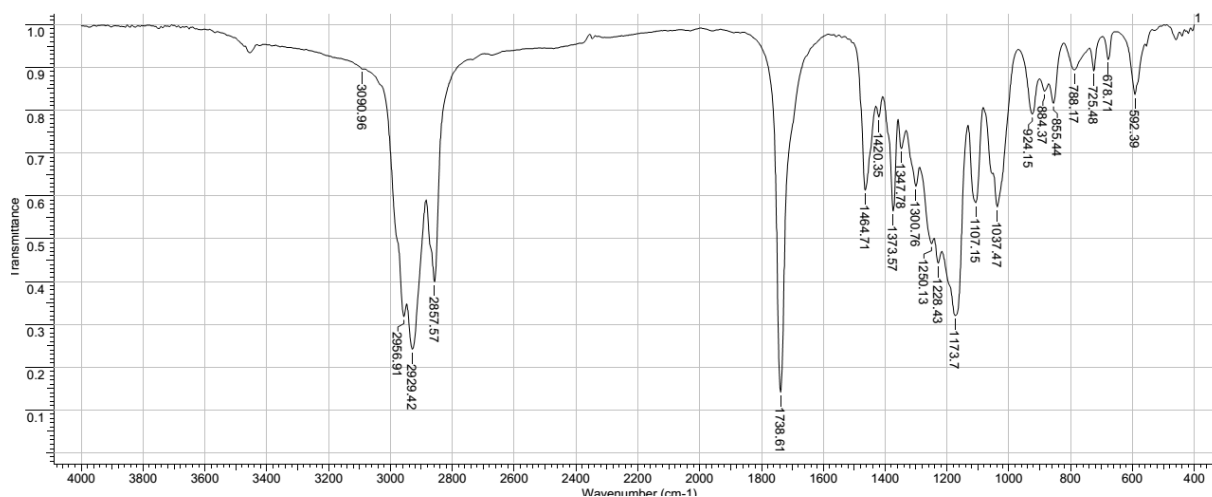


Рисунок 3.1 – ИК-спектр пропускания этилового эфира каприловой кислоты.

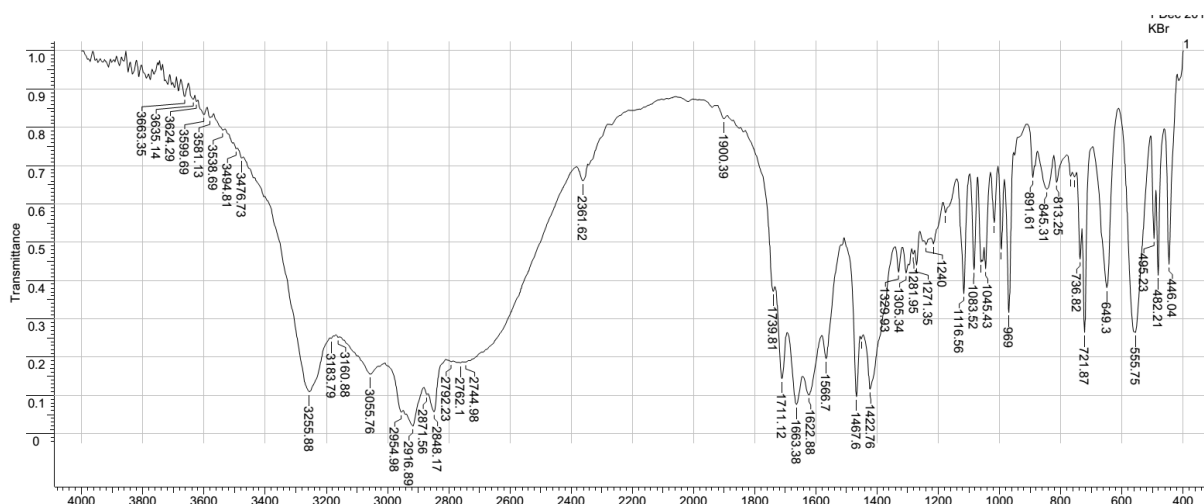


Рисунок 3.2 – ИК-спектр пропускания каприлгидроксамовой кислоты.

3.3 Оценка экстракционной активности каприлгидроксамовой кислоты

Следующим шагом по оценке свойств полученной кислоты было определение экстракционной активности. Экстракционная активность каприлгидроксамовой кислоты оценивалась показателем степени извлечения лантана из раствора $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ раствором $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Содержание лантана определяли методом УФ-спектрофотометрии с индикатором ксиленоловым оранжевым, по описанной выше методике. УФ-спектры спектры поглощения всех элементов от лантана до лютеция с ксиленоловым оранжевым идентичны для этого были представлены зависимости условных молярных коэффициентов поглощения Ln от длины волны при различных pH среды только для комплекса лютеция(III). В интервале pH от 4.0 до 7.0 максимум поглощения комплексов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu сКО наблюдается при длине волны 571 нм, комплексов Gd и Tb – при 569 нм, комплексов Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu – при 568 нм. Известно, в строго ограниченном интервале кислотности происходит образование комплексов. Поэтому pH раствора это один из основных параметров, определяющих чувствительность фотометрического определения. На примере церия и лютеция представлено влияние кислотности на величину оптической плотности растворов

комплексов Ln^{3+} с ксиленоловым оранжевым. Наибольшая чувствительность Интервал pH, в котором можно достичь определения лантаноидов с КО, увеличивается в ряду от La к Eu: La (pH 5.5-6) – Ce (pH 5.5-6.25) – Pr (pH 5.5-6.25) – Nd (pH 5.5-6.25) – Sm (pH 5.0- 6.25) – Eu (pH 4.75-6.25) и далее остается постоянным для Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu (pH 4.75-6.25). При меньших значениях pH не образуется комплексов с ксиленоловым оранжевым. В щелочных средах сам реагент поглощается в больших количествах это приводит к уменьшению чувствительности определения. Таким образом, можно сделать вывод, комплексы La^{3+} с ксиленоловым оранжевым достигают максимального значения условного молярного коэффициента поглощения в интервале длины волн от 568 нм до 571 нм и при pH среды 5.75. Дальнейшее спектрофотометрическое титрование лантаноидов проводили при этих условиях [33].

Мы проводили эксперимент при pH 6. Максимум поглощения для La определили при длине волны 575 нм. Для определения концентрации по закону Бургера-Ламберта-Бера нашли молярный коэффициент экстинкции. Брали навески соли $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с точностью до 0,0001г;

$m_1=0,0407$ г; $m_2=0,0443$ г; $m_3=0,0421$ г; $m_4=0,0536$ г; растворяли их в мерной колбе на 100 см³, В мерную колбу на 25см³ добавляли 1 мл 0,05% раствора ксиленолового оранжевого и 1 мл испытуемого раствора, раствор доводили ацетатным буферным раствором (pH 6) до метки. Готовили раствор сравнения – такой же, без соли La. Определяли оптическую плотность на УФ-спектрофотометре «Юнико». Получили следующие показания: $A_1= 0,688$; $A_2 = 0,738$; $A_3= 0,739$; $A_4= 0,882$.

Концентрация раствора:

$$C = m \div MLa \quad (3.3)$$

$$c_1 = 0,0407 \div 433,01 = 0,9399 \times 10^{-3} \text{M}$$

$$c_2 = 0,443 \div 433,01 = 1,02307 \times 10^{-3} \text{M}$$

$$c_3 = 0,0421 \div 433,01 = 0,97266 \times 10^{-3} \text{M}$$

$$c_4 = 0,0536 \div 433,01 = 1,238 \times 10^{-3} \text{M}$$

Молярный коэффициент экстинкции:

$$\varepsilon = \frac{A}{l \times c}, \quad (3.4)$$

ε – молярный коэффициент экстинкции;

A – оптическая плотность раствора;

l – длина кюветы, см;

c – концентрация раствора, $\frac{\text{г}}{\text{моль}}$;

$$\varepsilon_1 = 18299,819 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

$$\varepsilon_2 = 18035,191 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

$$\varepsilon_3 = \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

$$\varepsilon_4 = \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

$$\varepsilon_{\text{ср}} = 17558,8389 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

Для экстракции, по навеске с точностью до 0,0001 г., приготовили 0,005 Н раствор соли $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в соляной кислоте следующих концентраций: 0.5 М, 1 М и 2 М. Также, по точной навеске, с точностью до 0,0001 г. приготовили растворы каприлгидроксамовой кислоты концентрацией 0,05 Н, 0,025 Н и 0.015 Н в бутиловом, амиловом и изо-амиловом спиртах. Перемешивали равные объемы раствора соли и раствора кислоты (по 10 мл) на магнитной мешалке в течение 1 часа, затем выдерживали в течение часа для достижения динамического равновесия, отбирали аликвоту 1 мл из водного слоя и анализировали по описанной методике. По известной оптической плотности и рассчитанному молярному коэффициенту экстинкции при данных условиях можно определить концентрацию лантана, оставшегося в водной фазе.

$$C_{\text{кон.}} = \frac{A}{\varepsilon \cdot l}; \quad (3.5)$$

После определения концентрации неэкстрагированного лантана можно определить степень извлечения лантана:

$$\varphi = \left(1 - \frac{C_{\text{кон.}}}{C}\right) \cdot 100\% \quad (3.6)$$

φ – степень извлечения лантана, %

$C_{\text{кон.}}$ – молярная концентрация ионов лантана после экстракции,

C – начальная молярная концентрация ионов лантана, Γ моль.

Данные по зависимости степени извлечения лантана из водного раствора от pH среды, природы растворителя и соотношения экстрагент:лантан приведены в таблице (3.2)

Таблица 3.2 - Данные по экстракции лантана.

Начальная молярная концентрация ионов лантана	Молярная концентрация соляной кислоты	Соотношение n(La):n(HA)	Растворитель	A	молярная концентрация ионов лантана после экстракции	Степень извлечения
0,02	2	1:03	iAmOH	0,123	0,000175125	99,124
0,005	2	1:05	iAmOH	0,023	$3,2747 \cdot 10^{-5}$	99,345
0,005	2	1:10	iAmOH	0,065	$9,2546 \cdot 10^{-5}$	98,149
0,02	1	1:03	iAmOH	0,167	0,000237772	98,811
0,005	1	1:05	iAmOH	0,311	0,000442797	91,144
0,005	1	1:10	iAmOH	0,197	0,000280486	94,390
0,02	0,5	1:03	iAmOH	0,772	0,001099162	94,504
0,005	0,5	1:05	iAmOH	0,551	0,000784505	84,309
0,005	0,5	1:10	iAmOH	0,231	0,000328894	93,422
0,02	2	1:03	AmOH	0,075	0,000106784	99,466
0,005	2	1:05	AmOH	0,018	$2,56281 \cdot 10^{-5}$	99,487

0,005	2	1:10	AmOH	0,009	$1,28141 \cdot 10^{-5}$	99,744
0,02	1	1:03	AmOH	0,133	0,000189363	99,053
0,005	1	1:05	AmOH	0,26	0,000370184	92,596
0,005	1	1:10	AmOH	0,185	0,0002634	94,732
0,02	0,5	1:03	AmOH	0,443	0,000630736	96,846
0,005	0,5	1:05	AmOH	0,233	0,000331742	93,365
0,005	0,5	1:10	AmOH	0,217	0,000308961	93,821
0,02	2	1:03	BuOH	0,56	0,000797319	96,013
0,005	2	1:05	BuOH	0,028	$3,9866 \cdot 10^{-5}$	99,203
0,005	2	1:10	BuOH	0,026	$3,70184 \cdot 10^{-5}$	99,260
0,02	1	1:03	BuOH	0,562	0,000800167	95,999
0,005	1	1:05	BuOH	0,336	0,000478392	90,432
0,005	1	1:10	BuOH	0,288	0,00041005	91,799
0,02	0,5	1:03	BuOH	0,692	0,000985259	95,073
0,005	0,5	1:05	BuOH	0,258	0,000367336	92,653
0,005	0,5	1:10	BuOH	0,454	0,000646398	87,072

Как видно из представленных данных, факторов, влияющих на экстракционные свойства каприлгидроксамой кислоты несколько. Во-первых, важным фактором оказалась кислотность среды. Во всех трех исследованных растворителях максимальная степень извлечения ланатана наблюдалась в сильноокислых растворах, с концентрацией соляной кислоты 2М, и варьировалась в диапазоне 99.46% - 96.01%. При снижении концентрации соляной кислоты в 2 и 4 раза во всех случаях привела к снижению степени извлечения, хотя такой эффект менее всего заметен при осуществлении экстракции в амиловом спирте. Природа органического растворителя также оказала влияние на экстракционные свойства каприлгидроксамовой кислоты. Лучшие результаты были получены в малополярном амиловом спирте. В ходе

эксперимента по экстракции лантана было установлено минимальное соотношение концентрация лантана – экстрагент 1:3, что можно объяснить, как координационным числом лантана, так и комплексообразующими свойствами экстрагента. Зависимость более высоких значений соотношения на степень извлечения зачастую носит неопределенный характер и не позволяет выявить общие закономерности.

3. 4 Материальный баланс производства каприлгидроксамовой кислоты.

3.4.1 Исходные данные.

Каприлгидроксамовую кислоту получают взаимодействием этилового эфира каприловой кислоты с гидроксиламином солянокислым в присутствии натровой щелочи по следующей реакции:



Производство каприлгидроксамовой кислоты составляет 200 тонн в год.

Гидроксиламина гидрохлорида берут в мольном соотношении к эфиру равным 1,5 : 1,0.

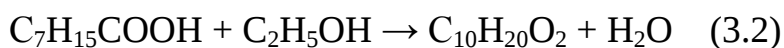
Натровую щелочь берут в мольном соотношении к эфиру равным 3,0 : 1,0.

Степень превращения эфира составляет 91,0%.

Селективность по эфиру равна 100%.

Используется водный раствор NaOH с содержанием 45% масс. основного вещества.

Этиловый эфир каприловой кислоты получают взаимодействием каприловой кислоты и этанола в присутствии бензола для азеотропной отгонки воды, по следующей реакции:



Мольное отношение этанол : каприловая кислота составляет 1,5 :1,0.

Степень превращения кислоты – 100%.

Исходный этанол содержит 5% масс. воды.

Молекулярные массы исходных компонентов и продуктов:

Каприловая кислота ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$) – $M_m = 144,21$ кг/кмоль;

Этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) – $M_m = 46,07$ кг/кмоль;

Гидроксиламин гидрохлорид ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) $M_m = 69,49$ кг/кмоль;

Натр едкий (NaOH) – $M_m = 40,00$ кг/кмоль;

Этиловый эфир каприловой кислоты ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$) – $M_m = 172,27$ кг/кмоль;

Каприлгидроксамовая кислота ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_2$) – $M_m = 159,23$ кг /кмоль;

Хлористый натрий (NaCl) – $M_m = 58,4$ кг/кмоль.

Соляная кислота (HCl) – $M_m = 36,5$ кг/кмоль.

Гидроксиламин – $M_m = 33,0$.

3.4.2 Расчет материального баланса получения каприлгидроксамовой кислоты.

Количество каприлгидроксамовой кислоты в кмоль составляет

$$n_{\text{ГДК}}^{\text{исх}} = \frac{m_{\text{ГК}}}{M_{\text{ГК}}} = \frac{200\,000 \text{ кг}}{159,23 \text{ кг/моль}} = 1256,0 \text{ кмоль} \quad (3.7)$$

Степень превращения эфира в кислоту составляет 91,0%, селективность 100%. Т.е. для получения 1256,0 кмоль кислоты должно прореагировать 1256,0 кмоль эфира по реакции (3.1).

Количество исходного эфира составляет

$$n_{\text{эф}}^{\text{исх}} = \frac{n_{\text{эф}}^{\text{исх}} \cdot 100\%}{X_{\text{эф}}} = \frac{1256,0 \text{ кмоль} \cdot 100\%}{91\%} = 1380,2 \text{ кмоль} \quad (3.8)$$

где $n_{\text{эф}}^{\text{исх}}$ – количество исходного эфира, кмоль

$X_{\text{эф}}$ – степень превращения эфира, %

В килограммах

$$m_{\text{эф}}^{\text{исх}} = n_{\text{эф}}^{\text{исх}} \cdot M_{\text{м.эф}} = 1380,2 \text{ кмоль} \cdot 172,27 \text{ кг/кмоль} = 237767,1 \text{ кг} \quad (3.9)$$

Где $m_{\text{эф}}^{\text{исх}}$ – масса исходного эфира, кг

$M_{\text{м.эф}}$ – молярная масса эфира, кг/кмоль

Осталось эфира

$$n_{\text{эф}}^{\text{ост}} = n_{\text{эф}}^{\text{исх}} - n_{\text{эф}} = 1380,2 \text{ кмоль} - 1256,0 \text{ кмоль} = 124,2 \text{ кмоль} \quad (3.10)$$

$n_{\text{эф}}^{\text{ост}}$ – количество оставшегося эфира, кмоль

$n_{\text{эф}}$ – количество эфира, вступившего в реакцию

В килограммах

$$m_{\text{эф}}^{\text{ост}} = n_{\text{эф}}^{\text{ост}} \cdot M_{\text{м.эф}} = 124,2 \text{ кмоль} \cdot 172,27 \text{ кг/кмоль} = 21395,9 \text{ кг} \quad (3.11)$$

По уравнению реакции (3.1) количество кмолей $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ равно количеству кмолей кислоты (1256,0 кмоль)

$$m_{\text{этанол}} = n_{\text{этанол}} \cdot M_{\text{т}} = 1256,0 \text{ кмоль} \cdot 46,07 \text{ кг/кмоль} = 57863,9 \text{ кг} \quad (3.12)$$

$m_{\text{этанол}}$ – масса этанола, вступившего в реакцию, кг

$M_{\text{т}}$ – молярная масса этанола, кг/моль

Количество гидроксиламина хлорида составит

$$n_{\text{ГХА}} = n_{\text{ГДК}} \cdot \text{м. о.} = 1380,2 \text{ кмоль} \cdot 1,5 = 2070,3 \text{ кмоль} \quad (3.13)$$

В килограммах

$$m_{\text{ГХА}} = n_{\text{ГХА}} \cdot M_{\text{ГХА}} = 2070,3 \text{ кмоль} \cdot 69,49 \text{ кг кмоль} = 143865,1 \text{ кг} \quad (3.14)$$

Количество щелочи NaOH

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{ГДК}} \cdot \text{м. о.} = 1380,2 \text{ кмоль} \cdot 3,0 = 4140,6 \text{ кмоль} \quad (3.15)$$

В килограммах:

$$m_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}} = 4149,6 \text{ кмоль} \cdot 40,0 \text{ кг кмоль} = 165624,0 \text{ кг} \quad (3.16)$$

$$m_{\text{р-ра NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}} \cdot 100\%}{45\%} = \frac{165624,0 \text{ кг} \cdot 100\%}{45\%} = 368053,3 \text{ кг} \quad (3.17)$$

Количество воды в растворе

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{р-ра NaOH}} - m_{\text{NaOH}} = 368053,3 \text{ кг} - 165624,0 \text{ кг} = 202429,3 \text{ кг} \quad (3.18)$$

Количество прореагировавших гидроксаламина хлорида и эфира равны и составляют 1256,0 кмоль. Щелочь идет на нейтрализацию соляной кислоты, то есть равна количеству кмоль гидроксиламин хлорида

$$n_{\text{NaOH}}^{\text{про}} = n_{\text{ГХА}}^{\text{исх}} = 2070,3 \text{ кмоль} \quad (3.19)$$

Количество щелочи NaOH осталось

$$n_{\text{NaOH}}^{\text{ост}} = n_{\text{NaOH}} - n_{\text{NaOH}}^{\text{про}} = 4140,6 \text{ кмоль} - 2070,3 \text{ кмоль} = 2070,3 \text{ кмоль} \quad (3.20)$$

В килограммах

$$m_{NaOH}^{ост} = n_{NaOH}^{ост} \cdot Mm_{NaOH} = 2070,3 \text{ кмоль} \cdot 40,0 \text{ кг кмоль} = 82812,0 \text{ кг} \quad (3.21)$$

Количество гидроксиламина осталось

$$n_{ГХА}^{ост} = n_{ГХА} - n_{ГХА}^{исх} = 2070,3 \text{ кмоль} - 1256,0 \text{ кмоль} = 814,3 \text{ кмоль} \quad (3.22)$$

В килограммах

$$m_{ГХА}^{ост} = n_{ГХА}^{ост} \cdot Mm_{ГХА} = 814,3 \text{ кмоль} \cdot 33,0 \text{ кг кмоль} = 26871,9 \text{ кг} \quad (3.23)$$

На нейтрализацию 2070,3 кмоль NaOH необходимо 2070,3 кмоль 100% масс. HCl.

$$m_{HCl100\%} = n_{HCl} \cdot M_{HCl} = 2070,3 \text{ кмоль} \cdot 36,5 \text{ кг кмоль} = 75566,0 \text{ кг} \quad (3.24)$$

В пересчете на 35% масс. соляную кислоту

$$m_{HCl} = \frac{m_{HCl100\%} \cdot 100\%}{35\%} = \frac{75566,0 \text{ кг} \cdot 100\%}{35\%} = 215902,9 \text{ кг} \quad (3.26)$$

В растворе соляной кислоты содержится следующее количество воды

$$m_{H_2O} = m_{HCl} - m_{HCl100\%} = 215902,9 \text{ кг} - 75566,0 = 140336,9 \text{ кг} \quad (3.27)$$

В результате реакций взаимодействия щелочи с гидроксиламинхлоридом и соляной кислотой образуются по 4140,6 кмоль NaCl и H₂O.

В килограммах

$$m_{NaCl} = n_{NaCl} \cdot M_{NaCl} = 4140,6 \text{ кмоль} \cdot 58,4 \text{ кг/кмоль} = 241811,0 \text{ кг} \quad (3.28)$$

$$m_{H_2O} = n_{H_2O} \cdot M_{H_2O} = 4140,6 \text{ кмоль} \cdot 18 \text{ кг/кмоль} = 74530,8 \text{ кг} \quad (3.29)$$

Для создания кислой среды берут дополнительно 300 кг раствора соляной кислоты (105 кг соляная кислота и 195 кг вода)

Таблица 3.1 - Материальный баланс производства каприлгидроксамовой кислоты.

Приход				Расход		
Компонент	кмоль	кг	%масс	кмоль	кг	%масс
C ₁₀ H ₂₀ O ₂	1380,2	237767,1	24,6	124,2	21395,9	2,2
NH ₂ OH·HCl	2070,3	143865,1	150			
H ₂ O	19053,4	342961,2	35,5	23194,0	417840,7	43,3
C ₂ H ₅ OH				1256,0	57863,9	5,6
HCl	2073,2	75671,0	7,8	2,9	105,0	0,01
NaOH	4140,6	165624,0	17,1			
NH ₂ OH				814,3	26871,9	2,8
C ₈ H ₁₇ NO ₂				1256,0	200000,0	20,7
NaCl				4140,6	241811,0	25,0
Итого	28717,7	965888,4	100	28717,7	965888,4	100

3.4.3 Расчет материального баланса получения этилового эфира каприловой кислоты.

Для того чтобы получить 1380,2 кмоль этилового эфира каприловой кислоты по уравнению (3.2) необходимо 1380,2 кмоль каприловой кислоты.

$$m_{\text{капр.к}}^{\text{исх}} = n_{\text{капр.к}} \cdot M_m = 1380,2 \text{ кмоль} \cdot 144,21 \text{ кг/кмоль} = 199038,6 \text{ кг}$$

Количество этанола составит

$$n_{\text{эт}} = n_{\text{капр.к}} \cdot \text{м.о.} = 1380,2 \text{ кмоль} \cdot 1,5 = 2070,3 \text{ кмоль}$$

В килограммах

$$m_{\text{этан}}^{\text{исх}} = \frac{n_{\text{эт}} \cdot M_m \cdot 100\%}{95\%} = \frac{2070,3 \text{ кмоль} \cdot 46,07 \text{ кг кмоль} \cdot 100\%}{95\%} = 100398,7 \text{ кг (95378,7 кг этанол + 5020 кг вода)}$$

Количество нерпорагировавшего этанола составит

$$n_{\text{этан}}^{\text{ост}} = 2070,3 \text{ кмоль} - 1380,2 \text{ кмоль} = 690,1 \text{ кмоль}$$

В килограммах

$$m_{\text{этан}}^{\text{ост}} = \frac{690,1 \text{ кмоль} \cdot 46,07 \text{ кг кмоль} \cdot 100\%}{100\%} = 31792,9 \text{ кг}$$

По уравнению реакции (3.2) мольное количество выделяемой воды равно мольному количеству каприловой кислоты (1380,2 кмоль), то есть масса образующейся H_2O равна

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{m \text{ H}_2\text{O}} = 1380,2 \text{ кмоль} \cdot 18 \text{ кг кмоль} = 24857,3 \text{ кг}$$

Таблица 3.2 - Материальный баланс производства этилового эфира каприловой кислоты.

Приход				Расход		
Компонент	кмоль	кг	%масс	кмоль	кг	%масс
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$	1380,2	199038,6	66,5			
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2070,3	95378,7	31,8	690,1	31792,9	10,6
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$				1380,2	237767,1	79,4
H_2O	278,9	5020,0	1,7	1659,1	29877,3	9,9
Итого	3729,4	299437,3	100	3729,4	299437,3	10,0

После отгонки этанола состав и масса готового продукта будет такова:

Таблица 3.3 - Состав товарного флотационного реагента

Компонент	Готовый продукт за год, кг	Состав товарного продукта, % масс
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	21395,9	2,4
H_2O	417840,7	46,0
HCl 35%	105,0	0,01
NH_2OH	26871,9	3,0

C ₈ H ₁₇ NO ₂	200000,0	22,0
NaCl	241811,0	26,6
Итого	908025,1	100,0

3.5 Расчет объема реакторов.

3.5.1 Расчет объема реактора получения этилового эфира каприловой кислоты.

Расчитаем объем реактора получения этилового эфира каприловой кислоты. Реактор периодического действия с мешалкой. Расчет ведем с учетом времени работы реактора 120 суток/год, т.е. 2880 часов/год.

$$V_p = \frac{1,15 \cdot V_{p.см} (\tau_{реак} + \tau_{н.з})}{\tau \cdot 0,7},$$

где 1,15 – коэффициент запаса для реактора идеального смешения

0,7 – коэффициент заполнения реактора

$V_{p.см}$ – объем перерабатываемой реакционной смеси в год, м³

τ – планируемое время работы реактора в году, ч

$\tau_{реак}$ - время проведения синтеза в одном цикле, ч

$\tau_{н.з}$ – время непроизводительных затрат, ч

$$V_{p.см} = V_{к.к} + V_{этанола} + V_{бензола},$$

Где $V_{к.к}$ – объем перерабатываемой в год каприловой кислоты, м³

$V_{этанола}$ – годовой объем загружаемого этанола, м³

$V_{бензола}$ – годовой объем загружаемого бензола, м³

$$V_{к.к} = \frac{m_{к.к}}{\rho_{к.к}},$$

где $m_{к.к}$ – масса перерабатываемой в год каприловой кислоты, кг
 $\rho_{к.к}$ - плотность каприловой кислоты при температуре проведения процесса, кг м³

$$V_{\text{этанола}} = \frac{m_{\text{этанола}}}{\rho_{\text{этанола}}},$$

где $m_{\text{этанола}}$ – масса этанола, загружаемого в течение года в реактор, кг
 $\rho_{\text{этанола}}$ - плотность этанола при температуре проведения процесса, кг м³

$$V_{\text{бензола}} = \frac{m_{\text{бензола}}}{\rho_{\text{бензола}}},$$

где $m_{\text{бензола}}$ – масса бензола, загружаемого в течение года в реактор, кг
 $\rho_{\text{бензола}}$ - плотность бензола при температуре проведения процесса, кг м³

$$\tau_{\text{цикла}} = \tau_{\text{реак}} + \tau_{\text{н.з.}}$$

где $\tau_{\text{реак}}$ - время этерификации, ч

$$\tau_{\text{н.з.}} = \tau_{\text{загр.}} + \tau_{\text{нагр.}} + \tau_{\text{охл.}} + \tau_{\text{выгр.}},$$

где $\tau_{\text{загр.}}$ – время загрузки компонентов через дозаторы, ч

$\tau_{\text{нагр.}}$ – время нагрева реакционной смеси, ч

$\tau_{\text{охл.}}$ – время охлаждения реакционной смеси, ч

$\tau_{\text{выгр.}}$ – время выгрузки компонентов через дозаторы, ч

$m_{к.к}$, $m_{\text{этанола}}$, $m_{\text{бензола}}$ – берем из материального баланса (см. п. 3.4.3)

$\rho_{к.к}$, $\rho_{\text{этанола}}$, $\rho_{\text{бензола}}$ – (см. п. 2.2)

$\tau_{\text{этерификации}}$, $\tau_{\text{нагр.}}$, $\tau_{\text{охл.}}$ – данные были масштабированы из эксперимента.

$\tau_{\text{загр.}}$, $\tau_{\text{выгр.}}$ – берем из характеристик технологического оборудования

$$\tau_{\text{н.з.}} = 0.1 \text{ ч} + 2 \text{ ч} + 3 \text{ ч} + 0.1 \text{ ч} = 5.2 \text{ ч},$$

$$\tau_{\text{цикла}} = 10 \text{ ч} + 5,2 \text{ ч} = 15,2 \text{ ч},$$

$$V_{\text{к.к}} = \frac{199038,6 \text{ кг}}{884 \text{ кг м}^3} = 225,2 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{этанола}} = \frac{95378,7 \text{ кг}}{720 \text{ кг м}^3} = 132,5 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{бензола}} = \frac{100000 \text{ кг}}{816 \text{ кг м}^3} = 122,5 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{р.см}} = 225,2 \text{ м}^3 + 132,5 \text{ м}^3 + 122,5 \text{ м}^3 = 480,2 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{р}} = \frac{1,15 \cdot 480,2 \cdot 15,2 \text{ ч}}{2880 \text{ ч} \cdot 0,7} = 4,2 \text{ м}^3$$

3.5.2 Расчет объема реактора получения каприлгидроксамовой кислоты.

Расчитаем объем реактора получения каприлгидроксамовой кислоты. Реактор периодического действия с мешалкой. Расчет ведем с учетом времени работы реактора 120 суток/год, т.е. 2880 часов/год.

$$V_{\text{р}} = \frac{1,15 \cdot V_{\text{р.см}} (\tau_{\text{реак}} + \tau_{\text{н.з.}})}{\tau \cdot 0,7}$$

$$V_{\text{р.см}} = V_{\text{эф.}} + V_{\text{г.а.}} + V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}},$$

где $V_{\text{эф.}}$ - объем загружаемого эфира, м^3

$V_{\text{г.а.}}$ – объем загружаемого гидроксиламина гидрохлорида, м^3

V_{NaOH} – объем загружаемого раствора щелочи, м^3

V_{HCl} – объем загружаемого раствора соляной кислоты, м³

Объемы перечисленных компонентов находим по формуле

$$V = \frac{m}{\rho},$$

где V – объем соответствующего компонента, м³

m – масса соответствующего компонента, кг,

ρ – плотность соответствующего компонента при температуре проведения процесса, кг м³

m - значение берем из материального баланса (см. п.3.4.3)

ρ – (см.п 2.2)

$$\tau_{\text{реакц}} = \tau_{p1} + \tau_{p2} + \tau_{p3},$$

где τ_{p1} – время взаимодействия гидроксиламина гидрохлорида с основанием, ч

τ_{p2} - время взаимодействия время получения гидроксиламина гидрохлорида, ч

τ_{p3} – время доведения реакционной массы до pH 2, ч

$$\tau_{\text{н.з.}} = \tau_{\text{загр.}} + \tau_{\text{охл.}} + \tau_{\text{выгр.}},$$

$$V_{\text{эф}} = \frac{237767,1 \text{ кг}}{869 \text{ кг м}^3} = 273,6 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{г.а}} = \frac{143865,1 \text{ кг}}{1670 \text{ кг м}^3} = 86,1 \text{ м}^3$$

$$V_{NaOH} = \frac{368053,0 \text{ кг}}{1480 \text{ кг м}^3} = 248,7 \text{ м}^3$$

$$V_{HCl} = \frac{216202,9 \text{ кг}}{1210 \text{ кг м}^3} = 178,7 \text{ м}^3$$

$$V_{p.см} = 273,6 \text{ м}^3 + 86,1 \text{ м}^3 + 248,7 \text{ м}^3 + 178,7 \text{ м}^3 = 787,1 \text{ м}^3$$

$$\tau_{реакц} = 5 \text{ ч} + 5 \text{ ч} + 0,5 \text{ ч} = 10,5 \text{ ч}$$

$$\tau_{н.з.} = 2 \text{ ч} + 2 \text{ ч} + 1 \text{ ч} = 5 \text{ ч}$$

$$V_p = \frac{1,15 \cdot 787,1 \text{ м}^3 (10,5 \text{ ч} + 5 \text{ ч})}{2880 \text{ ч} \cdot 0,7} = 7,0 \text{ м}^3$$

3.6 Описание технологической схемы.

Первой стадией получения каприлгидроксамовой кислоты является получение этилового эфира каприловой кислоты. Эфир получают этерификацией каприловой кислоты этиловым спиртом в присутствии макропористого сульфокатионита в качестве катализатора в реакторе периодического действия с мешалкой(1), обогреваемом паром. В реактор загружают макропористый сульфокатионит Amberlist 15 в количестве 3-5% от массы кислоты. Через дозаторы в реактор поступает каприловая кислота, этиловый спирт и бензол. Температура в реакторе 80 — 110°C. Отгоняемые пары азеотропной смеси бензола, этилового спирта и воды направляются в холодильник (2), охлаждаемый водой. Сконденсировавшиеся пары собираются в сборнике (3). Верхний слой — бензол стекает в реактор. Нижний слой насосом (4) по уровню раздела фаз направляется в куб колонны (5) периодического действия. Нижняя часть колонны обогревается выносным кипятильником (6), обогреваемым паром. Пары с верха колонны (5) направляются в холодильник (7), охлаждаемый водой, сконденсировавшиеся пары собираются в емкости(8), откуда часть насосом (9) в виде флегмы направляется в колонну (5), остальная часть стекает в сборник (3). Вода отводится из нижней части колонны (5).

После завершения процесса этерификации смесь этилового эфира каприловой кислоты и этилового спирта насосом (11) перекачивают в емкость (12).

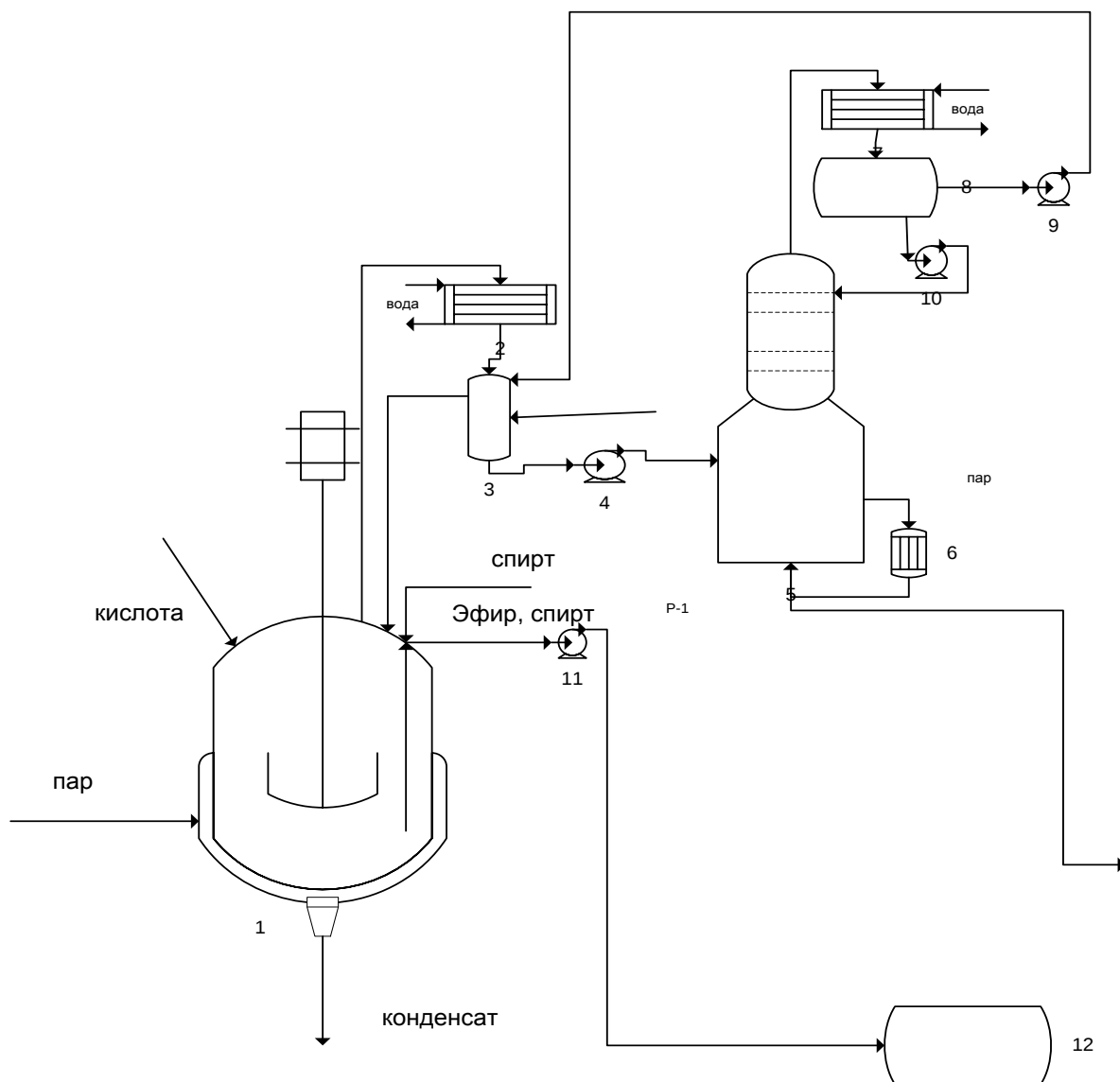


Рисунок 3.1 - Технологическая схема получения этилового эфира каприловой кислоты.

1-реактор периодического действия с рубашкой, обогреваемой паром; 2,7 — холодильники, охлаждаемые водой; 5 — ректификационная колонна периодического действия с кубом; 6 — выносной кипятильник, обогреваемый паром; 3,8,12 — сборники; 4,9,10;11 — центробежные насосы.

Вторая стадия процесса – получение флотационного реагента, с содержанием каприлгидроксамовой кислоты не менее 25% массовых. Синтез проводят в реакторе с мешалкой периодического действия и рубашкой, охлаждаемой водой. Температура реакционной массы поддерживается в интервале 20 - 40°C подачей захлажденной воды в рубашку реактора. Компоненты подаются в реактор с строгой последовательности :

1. Этиловый спирт
2. Гидроксиламин гидрохлорид
3. Водный раствор гидроокиси натрия

Раствор перемешивают в течении 5 часов.

Далее при включенной мешалке в реактор добавляют смесь этилового эфира каприловой кислоты и этанола. Перемешивание ведут в течение 5 часов

После чего в реактор для нейтрализации щелочи и создания кислой среды приливают соляную кислоту. Количество добавляемой кислоты контролируется по рН среды, которое должно быть равным 2.

После добавления кислоты перекачиваем реакционную массу насосом (15) в колонну (16) периодического действия, обогреваемую встроенным паровым кипятильником (17) для отгонки этилового спирта. Отгоняемые верхом колонны пары спирта направляются в холодильник (18), охлаждаемый водой. Сконденсировавшиеся пары собираются в сборнике (19), откуда часть спирта направляется насосом (20) в виде флегмы на орошение колонны (17), остальной балансовый избыток спирта направляется на первую стадию получения этилового эфира каприловой кислоты. Готовый продукт с низа колонны (17) направляется на склад.

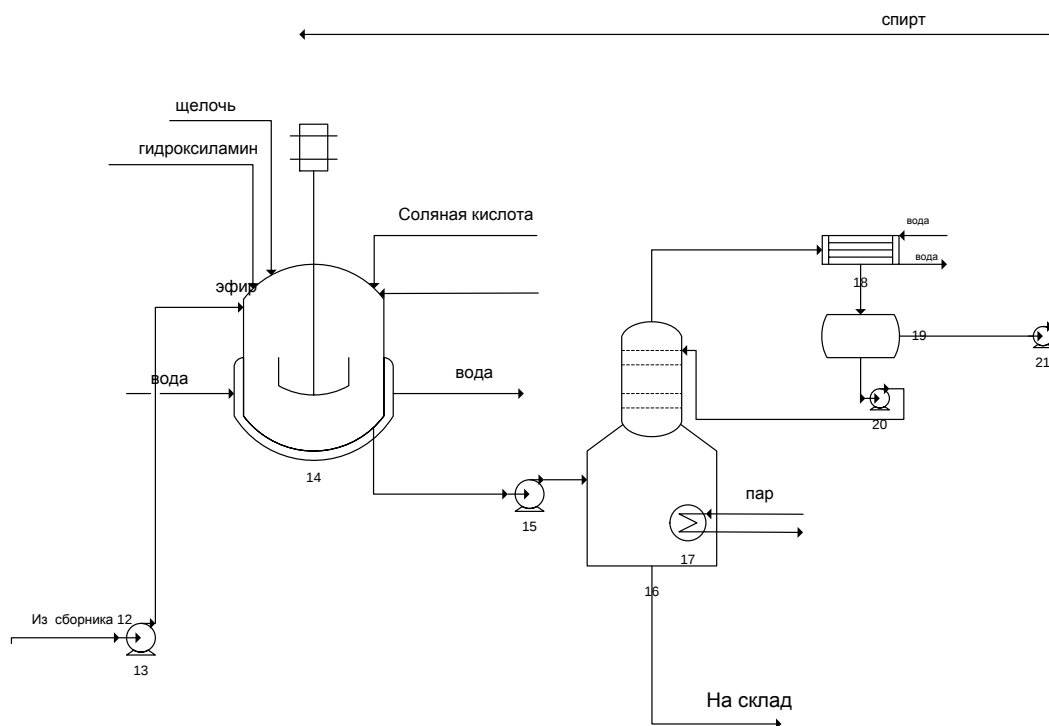


Рисунок 3.2 - Технологическая схема стадии получения каприлгидроксамовой кислоты.

14 -Реактор периодического действия с рубашкой, охлаждаемой водой; 18 — холодильник, охлаждаемый водой; 16 - ректификационная колонна периодического действия с кубом; 17 – встроенный кипятильник, обогреваемый паром; 19 – сборник; 13,15,20,21 – центробежные насосы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Работа выполнена в соответствии с поставленной целью работы - разработка технологии получения эффективных флотационных реагентов для извлечения редкоземельных металлов на основе производных гидроксамовых кислот, получаемых из карбоновых кислот. В ходе работы выполнены поставленные задачи.

1. Для производства гидроксамовых кислот с высокой флотационной активностью на основе литературных данных выбрано исходное соединение - каприловая карбоновая кислота.

2. Разработана методика получения гидроксамовых кислот. Экспериментально подобраны основания: наибольший выход конечного продукта был достигнут с использованием КОН и NaOH. Гидроксамовые кислоты с высоким выходом получены при использовании растворителей - спиртов MeOH и EtOH и соотношение компонентов 1:1.5:3. Каприлгидроксамовая кислота при использовании в качестве оснований Na_2CO_3 и LiOH, в качестве растворителей продукт не образовался с PrOH и i- PrOH не образуется, что обусловлено низкой растворимостью оснований в этих спиртах.

3. Проведен синтез каприлгидроксамовой кислоты, состоящий из 2-х стадий: этерификация каприловой кислоты и этилового спирта в присутствии катализатора Amberlist и последующее взаимодействие этилового эфира каприловой кислоты с гидроксиламином гидрохлоридом в щелочной среде. Полученная каприлгидроксамовая кислота обладает высокой чистотой, Структура и чистота полученного продукта доказаны методами ВЭЖХ и ИК-спектроскопии.

4. Экспериментально доказана высокая экстракционная активность каприлгидроксамовой кислоты в отношении лантана, методом УФ-спектрофотометрии выявлена зависимость степени извлечения лантана

раствором каприлгидроксамовой кислоты от кислотности среды, природы растворителя и соотношения концентраций лантана и экстрагента. Максимальная степень извлечения лантана наблюдается в сильноокислых растворах. Природа органического растворителя также оказывает влияние на экстракционные свойства каприлгидроксамовой кислоты. Лучшие результаты получены в малополярном амиловом спирте. Установлено что минимальное соотношение концентраций лантан – экстрагент составляет 1:3, , при котором возможна экстракция лантана можно объяснить как координационным числом лантана, так и комплексообразующими свойствами экстрагента.

5. Рассчитан материальный баланс стадии получения этилового эфира каприловой кислоты, этерификацией каприловой кислоты этиловым спиртом в присутствии катализатора Amberlist. И стадии получения каприлгидроксамовой кислоты, взаимодействием этилового эфира каприловой кислоты с гидроксиламином гидрохлоридом в щелочной среде. Расчитаны объемы реакторов периодического действия с мешалками для обеих стадий.

6. Разработана технологическая схема получения флотационного реагента, содержащего не менее 20% каприлгидроксамовой кислоты .

Список литературных источников

- 1 Информационно-аналитический журнал «Металлургический бюллетень». Мировой рынок РЗМ: запасы и производство. Часть I. <http://www.metalbulletin.ru/publications/2740/>
- 2 Информационно-аналитический журнал «Металлургический бюллетень». Мировой рынок РЗМ: применение и потребление. Часть II. <http://www.metalbulletin.ru/publications/2743/>
- 3 Информационно-аналитический электронный ресурс: <http://www.infomine.ru/>
- 4 Информационный ресурс <http://www.chemport.ru/>
- 5 Полькин С.И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов: Учебник для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Недра, 1987, 428 с.
- 6 Богданов О.С., И.И. Максимов, Поднек Н.А., Янис Н.А. Теория и технология флотации руд - 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Недра, 1990, 636 с.
- 7 Хан Г.А., Габриелова Л.И., Власова Н.С. Флотационные реагенты и их применение,— М.: Недра, 1986, 281 с.
- 8 Митрофанов С.И. Селективная флотация - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва : Недра, 1967, - 584 с.
- 9 Найфонов Т.Б., Белобородов В.И., Захарова И.Б. Флотационное обогащение комплексных титановых и циркониевых руд. Апатиты, КНЦ РАН, 1994, 156 с.
- 10 Solojenkin P.M., Krausz S. Constituireasiprognozareaproprietatilorunorreactivi de flotatieefficientisi cu oxicitatescazuta, pebazareprezentariicuantomecanice,

pentru extractia complexa a metalelor neferoase si retioase. Universitas Petrosani, 2014. 134 p.

11 Митрофанова Г.В., Иванова В.А., Никитина И.В. Оценка свойств комплексообразующих реагентов-собирателей флотации эвдиалита. Вестник МГТУ. Т18, №2, 2015 г. С209-213. Адрес доступа: http://vestnik.mstu.edu.ru/v18_2_n61/06_mitrofanova_209-213.pdf

12 An investigation of copper recovery from a sulphide oxide ore with a mixed collector system by Morgan Sarah Davidson A thesis submitted to the Department of Mining Engineering in conformity with the requirements for the degree of Master of Science in Engineering Queen's University Kingston, Ontario, Canada (August, 2009) Copyright ©Morgan Sarah Davidson, 2009.

13 F. Vernon and J.H. Korassani Solvent extraction of metals with hydroxamic acids. Short Communications Talanta, Vol 25. pp. 410 – 412.

14 Rappoport .Z and Liebman.J.F The chemistry of hydroxylamines, oximes and hydroxamic acids John Wiley and sons ltd, 2009, part 1, 187

15 Kakkar R, Grover R, Gahlot P (2006b) Metal ion selectivity of hydroxamates: a density functional study. J Mol Struct (Theochem) 767:175–184

16 Rasuljan M. , Jan N. and Khwaja M.A. (1996) J.Chem.Soc.Pak.18(2),101.

17 Coutts R.T. and Hindmarch K.W. (1968) Can.J. Pharm.Sci. 3(2),49.

18 Senthilnithy R., Wearasinghe S. and Dissanayake D.P. (2008) J.Molecular. Structure. 851(3),109 -114.

19 A/mageed M.J., (1995) M.SC.Thesis ,University of Khartoum .Sudan.

20 [http:// en.wikipedia.org / wiki / hydroxamic acid](http://en.wikipedia.org/wiki/hydroxamic_acid).

21 Lajunen L.H. and Saarinen J. (1997) ,Finn.Chem. Letters, 6,186.

- 22 Nikam S.S., Komberg B.E. and Johnson D.R. (1995) Tetrahedron Letters, 36(2), 197-200.
- 23 Mendez R., Snasankara V.N. (1990) Talanta, 37(6), 591 -594.
- 24 Shendikar A.D., (1969) Talanta, 16(1), 56.
- 25 Rimini . E. (1901) ,Gazz.Chim.Ital, 31, 84.
- 26 Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М., Химия. 1988. – 592 с.;
- 27 Юкельсон И. И. Технология основного органического синтеза. М., «Химия», 1968.
- 28 Паушкин Я. М., Адельсон С. В., Вишнякова Т. П. Технология нефтехимического синтеза. М., 1973. – 448 с.;
- 29 Состав Hydroxamate и метод пенной флотации Жо 2003011470 А1
- 30 Способ получения жирных гидроксаматов US 3933872
- 31 Agrawal Y.K. (1970) Rev. Anal. Chem. 5, 3.
- 32 Řehák B., Körbl J. Metallochromeindikatoren VIII. Physikalisch-chemische Untersuchung von xylenolorange und einige seiner chelate I. Dissoziationskonstanten von xylenolorange // Coll. Czech. Chem. Comms. 1960. S. 797–810.
- 33 О.В. Нипрук, К.В. Кирьянов, Ю.П. Пыхова, С.В. Святкина, Н.В. Кулешова
Фотометрическое определение лантаноидов в насыщенных водных растворах труднорастворимых соединений состава $\text{Ln}(\text{AsUO}_6)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} - \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$). Вестник Нижегородского ун-та им. Лобачевского, 2008, №2, с. 54-61

34 <http://chemlib.ru/books/item/f00/s00/z00000041/st043.shtml>

35 М.И.Булатов, И.П.Калинкин. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. - М.: Химия, 1972

36 А.И.Бусев, В.Г.Типцова, В.М.Иванов. Руководство по аналитической химии редких элементов. - М.: Химия, 1978. - 432 с. - С.98, 398

37 А.А.Тихонова, Н.И.Тимофеева. Определение редкоземельных элементов с помощью ксиленоловогооранжевого / ЖАХ, том 21, вып.3 (289-291)

38 Ф.Умланд, А.Янсен, Д.Тириг, Г.Вюнш. Комплексные соединения в аналитической химии. - М.: Мир, 1975. - 535 с. - С.328-329

39 Справочник химика. - Т.2. - Л.-М.: Химия, 1964. - С. 708-709

40 В.А.Рабинович, З.Я. Хавин Краткий химический справочник. - Л.: Химия, 1977. - С. 51

41.Seidell A. Solubilities of inorganic and metal organic compounds. - 3ed., vol.1. - New York: D. Van Nostrand Company, 1940. - С. 1028 33