

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 642.043.43 : 541.135.86 : 541.127

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСПАДА ГИДРОПЕРЕКИСИ
ТРЕТИЧНОГО БУТИЛА НА РАЗНЫХ
ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

С. С. БАГДАСАРЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 VI 1981

Исследована реакция радикального распада гидроперекиси третичного бутила на поверхностях Ni, Pt и Pd. Установлена корреляция между электронным строением элемента и его каталитической активностью в процессе гетерогенного радикального распада органической перекиси. Активность катализатора убывает в следующем порядке: $Ni > Pt > Pd$.

Рис. 2, табл. 1, библиографическая ссылка 7.

В ряде работ [1—4] нами показано, что органические перекиси распадаются на твердой поверхности с образованием радикалов, частично переходящих в газовую фазу. Открытие этого явления, представляющего не только теоретический, но и значительный практический интерес, стимулировало проведение исследований в двух направлениях: детализации процесса, идущего на поверхности, и поисков связи между активностью катализатора и скоростью реакции распада.

В качестве объекта изучения выбрана гидроперекись третичного бутила. Ранее нами было установлено [5], что на платине распад ее протекает по радикальному механизму. Целью настоящего исследования явилось выяснение возможности радикального распада указанной перекиси на таких катализаторах, как Ni и Pd и установление на примере трех катализаторов зависимости радикального выхода с поверхности в газовую фазу от положения элемента в периодической системе Менделеева.

Методика эксперимента описана в [2, 5]. В опытах использованы никелевая ($d \approx 0,01$ см, $S = 0,3$ см²), платиновая сетки ($d \approx 0,01$ см, $S = 2,1$ см²) и палладиевая проволока, свернутая в плоскую спиральку ($d \approx 0,03$ см, $S = 1$ см²). Катализатор помещался поперек пирексовой трубки ($d \approx 1$ см). Температура изменялась от 398 до 498°K. Газом-носителем паров перекиси (0,18%) служил азот, содержащий до 0,5% O₂. В ряде случаев с целью уменьшения концентрации кислорода применялся гелий, содержащий до 0,15% O₂.

Впервые на примере гидроперекиси третичного бутила методом ЭПР было показано, что как на Ni, так и на Pd распад органической перекиси происходит по радикальному механизму. Экспериментальным обоснованием является обнаружение перекисных радикалов в газовой фазе. На рис. 1 представлена кинетика накопления радикалов с исполь-

зованием вышеуказанных катализаторов в зависимости от условной величины, обратно пропорциональной объемной скорости струи газа. Выход радикалов приведен к единице (1 см^2) площади поверхности катализатора. Кривые накопления радикалов с поверхностями Ni и Pt получены при 398°K , с Pd из-за низкой концентрации радикалов—при 448°K .

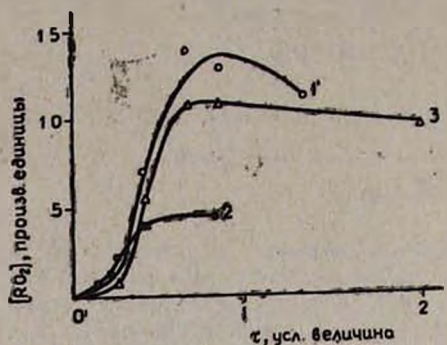


Рис. 1. Кинетика накопления радикалов на Ni (1), Pt (2) и Pd (3) в зависимости от величины τ пропорциональной $\frac{1}{W}$, где W — объемная скорость потока газа. $[(\text{CH}_3)_2\text{COOH}] = 0,18\%$; 1 — 398°K ; 2 — 398°K ; 3 — 448°K .

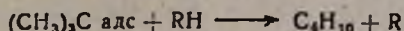
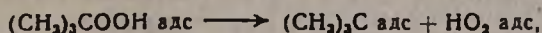
Из полученных данных следует, что наибольшее количество радикалов образуется в случае Ni, наименьшее — в случае Pd. При 398°K количество распавшейся перекиси ниже чувствительности ее анализа. Как показали опыты, с повышением температуры от 398 до 498°K концентрация радикалов растет. Однако количество распавшейся перекиси даже при 498°K оказывается недоступным точному измерению. О ее количествах косвенно можно судить, основываясь на данных хроматографического анализа продуктов реакции на наиболее активном катализаторе—Ni: ацетона, *изо*-бутана, метилового спирта (табл.). Оценки показывают, что в этих условиях доля радикалов, перешедших в газовую фазу, составляет примерно 10% от количества распавшейся перекиси.

Таблица
Результаты опытов по распаду $(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ на Ni
при $T=498^\circ\text{K}$ $[(\text{CH}_3)_2\text{COOH}]=0,18\%$

Газ-носитель	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 10^{14} \text{ част/см}^3$	$\text{C}_4\text{H}_{10} \cdot 10^{14} \text{ част/см}^3$	$\text{CH}_3\text{OH} \cdot 10^{14} \text{ част/см}^3$
N_2	22	1,9	~5

Как видно из таблицы, на Ni образуются значительные количества ацетона, выход же *изо*-бутана и метилового спирта заметно меньше. Что касается палладия, то выход продуктов ниже чувствительности анализа. На основании экспериментальных данных, представленных на рис. 1, можно заключить, что по активности изученные катализаторы располагаются в следующий ряд: $\text{Ni} > \text{Pt} > \text{Pd}$. Как видно, существует определенная корреляция между электронным строением, а именно, заполнением *d*-орбиталей элемента и его каталитической активностью в процессе гетерогенного радикального распада органической перекиси. Чем меньше заполнение *d*-орбиталей, тем больше активность.

Серия опытов с никелем была проведена при 498°K с газом-носителем гелием. В этом случае выход радикалов резко уменьшился и, что особенно интересно, изменился состав продуктов реакции. Выход *изо*-бутана вырос более чем в 2,5 раза, а ацетона уменьшился около 3 раз. Наличие *изо*-бутана в продуктах реакции может свидетельствовать об определенном вкладе следующего канала гетерогенного распада гидроперекиси третичного бутила:



Возможные пути образования ацетона и перекисных радикалов рассматривались нами ранее [5] с учетом гомолиза перекисной связи при гетерогенном распаде перекиси на платиновой поверхности.

Для уточнения влияния концентрации кислорода и выяснения возможности образования радикалов OH при распаде гидроперекиси была проведена серия опытов на пятислойной платиновой сетке. Увеличение поверхности катализатора было предпринято с целью увеличения абсолютного количества распавшейся перекиси.

Влияние содержания кислорода на скорость распада гидроперекиси и выход радикалов в объем исследовались в струе гелия в интервале 423—498°K. Результаты сопоставлялись с полученными с газом-носителем азотом.

Опыты показали, что в случае с гелием количество распавшейся перекиси больше, причем с возрастанием температуры скорость распада растет. В продуктах реакции обнаружены заметные количества ацетона, *изо*-бутана, *трет*-бутилового спирта и CO₂. Так, если в струе гелия при 498°K и времени $7,9 \cdot 10^{-3}$ с распадается ~19% гидроперекиси третичного бутила, то при тех же условиях в струе азота количество распавшейся перекиси ниже чувствительности применяемого метода регистрации. С уменьшением концентрации кислорода от 0,5 до 0,15% в реагирующем газе концентрация радикалов, переходящих в объем, уменьшилась примерно в 2 раза.

Влияние температуры на кинетику накопления радикалов изучено при 473 и 498°K (рис. 2). Как видно из рисунка, с увеличением времени пребывания концентрация радикалов растет и достигает максимума при $5,3 \cdot 10^{-3}$ с. В этих же условиях прослежено влияние температуры на концентрацию радикалов, накопленных в узле вымораживания при 423 и 448°K. Опыты показали, что с ростом температуры от 423 до 498°K количество радикалов возрастает примерно в 2 раза.

Ранее [2, 3, 6] при исследовании распада надпропионовой кислоты, перекиси водорода и гидроперекиси метила было сделано заключение, что реакция идет с гомолизом перекисной связи и образованием радикалов OH. Этот вывод был обоснован опытами, проведенными в присутствии добавок CO. По дополнительному образованию CO₂ предполагалось осуществление взаимодействия



Для выявления радикалов ОН адс в ходе распада гидроперекиси третичного бутила опыты были проведены с гелием в качестве газа-носителя, в присутствии СО в количестве $\sim 0,6\%$, при времени $6,6 \cdot 10^{-3}$ с. Установлено, что в присутствии СО концентрация радикалов больше $\sim$ в 3 раза. В то же время заметно увеличивается выход CO_2 от $0,95 \cdot 10^{15}$ до $2,84 \cdot 10^{15}$ *част/см³*. Что касается количества распавшейся перекиси, то её возможные изменения ниже чувствительности метода регистрации. Однако, если судить по данным хроматографического анализа продуктов реакции, чувствительность которого значительно выше метода титрования, можно предположить о дополнительном небольшом распаде перекиси.

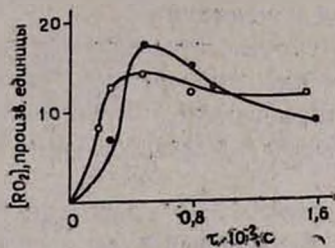


Рис. 2. Кинетика накопления радикалов в зависимости от температуры на пятислойной платиновой сетке. $[(\text{CH}_3)_3\text{COOH}] = 0,18\%$.

Влияние добавок СО на ход реакции гетерогенного распада гидроперекиси третичного бутила может быть объяснено в предположении, что при распаде гидроперекиси протекают следующие стадии, предложенные нами в [5]:

1. $(\text{CH}_3)_3\text{COOH адс} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CO адс} + \text{ОН адс}$
2. $(\text{CH}_3)_3\text{CO адс} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COSH адс} + \text{CH}_3 адс$
3. $\text{CH}_3 адс + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 адс} \longrightarrow \text{частичный выход в объем}$
4. $\text{CH}_3 адс + \text{ОН адс} \longrightarrow \text{CH}_3\text{ОН}$

Согласно предложенной схеме, количество радикалов, перешедших в объем, определяется количеством радикалов CH_3 и их реакцией с O_2 (2 и 3). Добавка в систему СО, интенсивно уводящей из системы радикалы по реакции $\text{ОН адс} + \text{СО} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Н адс}$, приводит к увеличению концентрации CH_3 в реакционной смеси, а отсюда и к концентрации радикалов RO_2 . С другой стороны, наличие адсорбированной на поверхности СО может привести к уменьшению вероятности столкновения радикалов R с другими частицами на поверхности, что также может увеличить вклад стадии 3. Образование ОН групп при хемосорбции гидроперекиси третичного бутила на аэросиле показано в работе [7].

На основании вышеприведенных стадий можно также объяснить уменьшение концентрации перекисных радикалов при замене азота на гелий в связи с уменьшением скорости акта 3. Нарушение пропорциональности между $[\text{O}_2]$ и выходом радикалов в газовую фазу, по-видимому, связано с гибелью радикалов, образующихся на поверхности.

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ՐՈՒՏԻԼ ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏԱՐԲԵՐ ՊԻՆԴ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ս. Ս. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ -ի քայքայման ուսկցիան Ni -ի, Pt -ի և Pd -ի մակերևույթների վրա: Ցույց է տրված, որ էլեմենտի էլեկտրոնային կառուցվածքի և կատալիտիկ ակտիվության միջև գոյություն ունի համապատասխանություն: Կատալիզատորի ակտիվությունը նվազում է հետևյալ հերթականությամբ՝ $\text{Ni} > \text{Pt} > \text{Pd}$:

INVESTIGATION OF THE DECOMPOSITION KINETICS OF TERT-BUTYLHYDROPEROXIDE ON VARIOUS SOLID SURFACES

S. S. BAGDASARIAN, I. A. VARDANIAN and A. B. NALBANDIAN

The decomposition reaction of tert-butylhydroperoxide on Ni, Pt and Pd surfaces has been investigated. The correlation between the electronic structure of the element and its catalytic activity in the process of heterogeneous radical decomposition of organic peroxides has been established. The catalytic activity decreases in the following order: $\text{Ni} > \text{Pt} > \text{Pd}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 212, 406 (1973).
2. Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 224, 359 (1975).
3. Эм. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 234, 386 (1977).
4. Э. Г. Саркисян, Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 232, 351 (1977).
5. С. С. Багдасарян, Г. Ш. Алавердян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 252, 380 (1980).
6. Л. А. Вартикян, Э. Г. Гарибян, Г. Л. Григорян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Кин. в кат., 21, 174 (1980).
7. М. Чалтыкян, Р. К. Алиев, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 34, 93 (1981).

Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 635—640 (1982 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.862 : 666.112.7

ВЛИЯНИЕ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМОБАРИЕВООБОРАТНЫХ СТЕКОЛ

В. П. ТОРОЯН, Р. М. ОГАНЕСЯН и К. А. КОСТЯНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 X 1981

Исследованы зависимости изменения температуры ликвидуса, кристаллизационной способности, рефрактометрических и дилатометрических характеристик, микротвердости стекол системы $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$.

На основании данных ИК спектров сделано предположение о координационных состояниях атомов бора и алюминия в изученных стеклах.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. 6.