

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА
НА ПОВЕРХНОСТЬ РЕАКТОРА, ПОКРЫТУЮ
СОЛЯМИ ШЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Г. К. АРЦРУНИ, М. А. БЕЙБУТЯН, П. С. ГУКАСЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 X 1983

Изучена реакция медленного окисления ацетальдегида в реакторе, обработанном LiJ. Найдено, что не только поверхность влияет на процесс, но и процесс в свою очередь влияет на состояние поверхности. Методом ИКС установлено, что образующееся на поверхности вещество, стабилизирующее поверхность,—ацетат лития. Показано ингибирующее действие паров йода на процесс окисления ацетальдегида.

Рис. 3, библиографические ссылки 9.

Изучению влияния обработки поверхности реактора различными веществами на скорость газофазного окисления ацетальдегида посвящено много работ [1—8]. Показано, что промывание реактора водными растворами KCl приводит к увеличению скорости процесса, уменьшению выхода надуксусной кислоты, а также к появлению холодного пламени при значительно более низкой температуре (393 К), чем в реакторе без солевой обработки (>473 К) [3, 4]. Аналогичное действие на реакцию окисления ацетальдегида оказывает поверхность, покрытая CsCl [7]. Показано, что в реакторах, покрытых хлоридами щелочных металлов, процесс окисления ацетальдегида ускоряется, убывая в ряду $CsCl > KCl > LiCl$ [7]. Установлено [6, 7], что скорость процесса зависит также от количества соли, нанесенной на единицу поверхности реактора. В работах [5—7] измерения проводились после многократной обработки каждой данной поверхности реактора идущей реакцией до получения воспроизводимых результатов—установления стабильности падения давления в ходе реакции. Эти факты говорят о том, что поверхность в процессе эксперимента меняется, т. е. не только она влияет на процесс, но и процесс в свою очередь влияет на нее, изменяя до какого-то конечного состояния.

В настоящей работе изучено влияние процесса окисления ацетальдегида на поверхность реактора, промытого 10% LiJ.

Эксперимент проводился в статических условиях [6] на вакуумной установке в пирексовом реакторе ($l=0,3$ м, $d=0,042$ м) при температуре 443 К, $P_{\text{общ}}=40$ кПа, $CH_3CHO : O_2=2 : 1$. Изменение давления в ходе реакции измерялось ртутным манометром. Реактор, промытый 10% LiJ, в течение 4 опытов обрабатывался идущей реакцией, при этом изменение давления во времени менялось от опыта к опыту (кр. 1—4 рис. 1), а затем приняло стабильный характер (кр. 4 рис. 1). В подготов-

ленный таким образом реактор была помещена спрессованная из кристаллического порошка LiI таблетка размерами $26 \times 1 \times 8 \cdot 10^{-9}$ м³ и в тех же условиях проведена реакция. Падение давления в ходе реакции (кр. 5 рис. 1) существенно ускорилось относительно не только стабилизированного процесса, но и процесса, протекающего в свежеобработанном реакторе (кр. 1 рис. 1). В этих случаях анализы пробы на надуксусную кислоту при $\tau = 480$ с показывают ее полное отсутствие. Последующие опыты, однако, приводят к постепенному замедлению процесса от опыта к опыту (кр. 6—8, а затем 1—4 рис. 1). Интересно отметить, что внесение таблетки LiI в реактор интенсифицирует процесс значительно сильнее (кр. 5 рис. 1), чем свежеобработанная 10% раствором LiI поверхность реактора (кр. 1 рис. 1), но слабее, чем та же поверхность при ее обработке 50% раствором LiI (кр. 9 рис. 1).

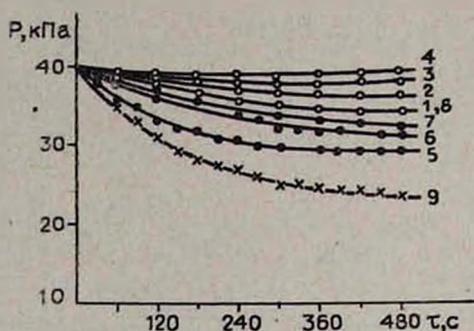


Рис. 1. Зависимость изменения давления от времени в ходе реакции окисления ацетальдегида, $t = 443$ К: 1 — в свежеобработанном 10% раствором LiI реакторе, 2, 3, 4 — при проведении опытов 2, 3, 4 в реакторе, обработанном 10% раствором LiI, 4 — в условиях воспроизводимости в реакторе, обработанном 10% LiI, 5 — при внесении таблетки в реактор со стабилизированной поверхностью LiI, 6, 7, 8 — при проведении опытов 6, 7, 8 в реакторе с таблеткой LiI, 9 — в свежеобработанном 50% раствором LiI реакторе.

Замечено, что при проведении реакции в свежеобработанном реакторе или при внесении таблетки LiI в уже обработанный реакционный сосуд с первого же опыта поверхность реактора и содержимое ловушки, ведущей к насосу и охлаждаемой жидким азотом, окрашиваются в желто-коричневый цвет, который при повторных опытах становится все интенсивнее. Добавление к содержимому ловушки крахмала (специфического индикатора на свободный йод) окрашивает его в синий цвет, что свидетельствует о наличии свободного йода, вытесняемого с поверхности и наблюдаемого также визуалью в объеме реактора в ходе опыта. В холостых опытах (при подаче в реактор паров ацетальдегида до $P \approx 27$ кПа или воздуха до ≈ 90 кПа) при той же температуре выделения йода практически не наблюдалось. Это непосредственно доказывает воздействие процесса на поверхность реактора. Из этих опытов следует, что причина первоначальной невоспроизводимости в свежеобработанном LiI реакторе, а также после внесения таблетки LiI связана с постепенным вытеснением йода с поверхностного слоя. Большая скорость

процесса в первых опытах может быть вызвана двумя причинами. Одной из них может являться ускоряющее действие йода, выделяющегося в ходе реакции. Однако прямые экспериментальные данные по добавкам паров йода в реакционную смесь в реактор со стабилизированной поверхностью показали, что он не только не ускоряет процесс, но и, наоборот, ингибирует его. Другой возможной причиной может быть образование большого числа новых активных центров вследствие вытеснения йода с поверхности под действием реакции. На этих центрах идет распад надкислоты, сопровождающийся образованием вещества (или комплекса веществ), стабилизирующего поверхность. По мере дальнейшего вытеснения йода с поверхности и накопления на ней этого вещества происходит замедление процесса (кр. 1—3, 5—8 рис. 1). Достижение воспроизводимости процесса (кр. 4 рис. 1) можно объяснить полным вытеснением йода с поверхности LiI и образованием слоя вещества на ней.

С целью выявления этого вещества с поверхности реактора в месте расплавленной таблетки был сделан соскоб с нее и в матрице KBr снят ИК спектр в области $900\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ на спектрофотометре UR-20 (рис. 2а). В спектре соединения обнаруживаются две полосы поглощения в области $1575\text{--}1615$ и $1370\text{--}1430\text{ см}^{-1}$, соответствующие симметричным и антисимметричным колебаниям COO^- группы. Наряду с этим был снят ИК спектр ацетата лития (рис. 2б). Последний идентичен спектру исследуемого вещества. Следует отметить, что данные рентгенофазового анализа поверхности пирекса, покрытого NaCl, использованного в реакции распада надуксусной кислоты, позволили предположить образование ацетата натрия [9].

Таким образом, одним из веществ, образующихся при многократном проведении реакции, является ацетат лития, способствующий стабилизации поверхности и достижению воспроизводимости эксперимента. Если это верно, то следовало ожидать, что обработка поверхности реактора этим веществом позволит получить воспроизводимые данные после первого же опыта. С целью проверки была проведена серия опытов в реакторах, обработанных 10 и 1% растворами $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$. Для обеих концентраций наблюдалось достижение воспроизводимости практически с первого же опыта. На рис. 3 (жр. 1) приведена кривая давление—время контакта для одного из случаев—10% $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$. Реакция проводилась 8 раз и каждый раз кривые падения давления ложились в непосредственной близости от приведенной кривой. Неизменными оставались и концентрации промежуточных и конечных продуктов. Аналогичная картина наблюдалась и в реакторе, обработанном 1% $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$. Полученные результаты указывают на то, что стабилизирующим поверхность веществом является $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$. Однако, как видим, скорость процес-

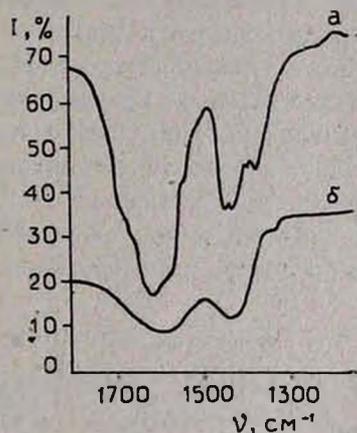


Рис. 2. ИК спектры идентифицируемого вещества (а), ацетата лития (б).

са в реакторе, покрытом $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ (кр. 1 рис. 3), больше, чем в реакторе, обработанном 10% LiI (рис. 3 кр. 2). Это, по-видимому, связано с возможным ингибирующим влиянием частично адсорбированного на поверхности реактора йода, в пользу чего говорит коричневый цвет реактора, а также с различным влиянием подложки на ацетат лития. Для реактора, покрытого ацетатом лития, подложкой является пирексовое стекло, а для реактора, обработанного LiI и реакцией, — LiI + пирексовое стекло.

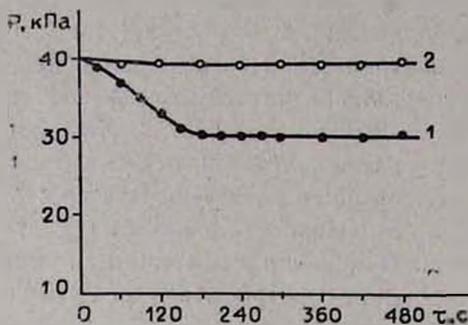


Рис. 3. Зависимость изменения давления от времени в ходе реакции окисления ацетальдегида, $t=443\text{ K}$: 1 — в реакторе, обработанном 10% раствором ацетата лития, 2 — в реакторе, обработанном 10% LiI в условиях воспроизводимости эксперимента.

Таким образом, установлено, что поверхность реакционного сосуда и протекающий в нем процесс находятся во взаимодействии, в результате чего с поверхностного слоя LiI вытесняется свободный йод, освобождая новые активные центры, природа которых определяется литием. На этих центрах идет интенсивный распад надуксусной кислоты, сопровождающийся образованием тонкого слоя ацетата лития, стабилизирующего поверхность и приводящего к достижению воспроизводимых результатов.

Авторы выражают благодарность Мушегяну А. В. (ЕГУ) за помощь в проведении спектрального анализа.

ԱՑԵՏԱԼԴԵՂԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՁԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱԿԱԼԻԱԿԱՆ ՄԵՏԱԴՆԵՐԻ ԱՂԵՐՈՎ ԾԱԾԿԱՆ ՌԵԱԿՏՈՐԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՎՐԱ

Գ. Կ. ԱՐՄՐՈՒՆԻ, Մ. Հ. ԲԵՅԲՈՒԹՅԱՆ, Պ. Ս. ԳՈՒԿԱՍՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴՅԱՆ

Որոշվել է, որ ռեակցիոն անոթի մակերևույթն ու նրանում ընթացող պրոցեսը գտնվում են փոխազդեցության մեջ, որի հետևանքով LiI -ի մակերևութային շերտից արտամղվում է ազատ յոդը ազատելով լիթիումի ակտիվ կենտրոնները: Այդ կենտրոնների վրա ընթանում է գերքացախաթթվի ինտենսիվ տրոհումը, որն ուղեկցվում է լիթիումի ացետատի բարակ շերտի գոյացմամբ, իսկ վերջինս կայունացնում է մակերևույթը և հանգեցնում է վերարտադրելի արդյունքների:

THE INFLUENCE OF THE OXIDATION REACTION OF ACETALDEHYDE ON THE SURFACE OF THE REACTION VESSEL COATED WITH ALKALI METAL SALTS

G. K. ARTSRUNI, M. A. BEYBUTIAN, P. S. GOUKASSIAN
and A. B. NALBANDIAN

It has been determined that the inner surface of the reactor and the process occurring on it are in interaction with each other, as a result

of which free iodine is evolved from the LiJ layer forming free active centres of lithium. An intensive peracetic acid decomposition takes place on these centres along with the formation of a lithium acetate thin layer which stabilizes the surface leading to reproducible results.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., 55, 2753 (1933).
2. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 21, 406 (1973).
3. D. J. Bell, G. Skirrow, C. F. Tipper. Combust. Flame, 12, 557 (1968).
4. Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 30, 203 (1977).
5. А. Б. Налбандян, Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутян, Тр. IV Междун. конф. по гетер. катализу, Болгария, 1979, стр. 373.
6. А. В. Nalbandyan, G. K. Artsruni, M. A. Beybutyan, Oxid. Commun., 1, 39 (1979).
7. Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 36, 3 (1981).
8. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 17, 165 (1976).
9. Е. Г. Гарибян, Канд. дисс., Изд. АН Арм. ССР, Инст. хим. физ., 1983, стр. 85.

Армянский химический журнал, т. 37, № 5, стр. 281—286 (1984 г.)

УДК 53.082.7 : 547.024—458

АНАЛИЗ СПЕКТРА ЭПР ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЕКСТРАНА С АТОМАМИ ДЕЙТЕРИЯ В ЗАМОРОЖЕННЫХ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Г. В. АБАГЯН и А. С. АПРЕСЯН

Институт физических исследований АН Армянской ССР, Аштарак

Поступило 14 IV 1983

С помощью ЭВМ проанализирован спектр ЭПР продуктов взаимодействия декстрана с атомами дейтерия в замороженных растворах серной кислоты. Идентифицировано несколько типов свободных радикалов, образующихся в результате протекания при 120К процессов дегидратации и распада первичных радикалов.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 14.

Несмотря на большое число работ, выполненных методом ЭПР [1—4] по исследованию парамагнитных центров, возникающих при радиоллизе декстрана, механизм его радиационного поражения не установлен. Объясняется это как сложностью самого объекта исследования, так и спектров ЭПР, соответствующих сумме нескольких сигналов от различных типов парамагнитных центров. В предыдущей публикации [5] методом анализа конформаций были исследованы спектры ЭПР свободных радикалов, образующихся при взаимодействии атомов водорода с декстраном и другими полисахаридами. В настоящей работе проведено более детальное исследование лучше разрушенного, чем в случае взаимодействия с атомами водорода, спектра ЭПР продуктов взаимодействия декстрана с атомами дейтерия в растворе серной кислоты (120 К). Необходимость постановки данной работы обусловлена ролью, которую играют в организме биополимеры, в частности, декстран [6].