

қарастырылған сополимердің сызықты және тігілген пішінде орын алады. Комплекстің түзілуі қоспадағы сополимер молекула конформациясына ықпал жасайды. Негізінде ЖАҚ үлкен концентрация көлемінде ішкі молекулалық мицелло тәрізді облыстарда бұзылады. Ішкі молекулалық мицеллдің орын ауыстырылуы олардың құрамдарында ЖАҚ молекулалары полимердің гидрофобты буындары тәрізді қатысады. ЖАҚ құрамында концентрацияның ұлғаюы бір жағынан, классикалық механизмге қатысты осындай мицеллдер түзілуіне соқтырады. Екінші жағынан осы фактор гидрофобтар тізбегінде электростатикалық қуат түзілісімен төмендетіледі.

Resume

It is shown, that copolymer of 2-hydroxyethylacrylate and methylacrylate in water solution obtains additional electrostatic charge due to formation of complex with surfactants, which are stabilized by hydrophobic interactions. Both cross-linked and linear polymers obtain additional electrostatic charge in the process. It is shown, that complex formation influences strongly on conformation of copolymer molecules in solution. Particularly, intramolecular micelle-like regions stabilized by hydrophobic interactions are destroying or reconstructing at sufficiently high concentration of surfactant. Both hydrophobic monomer units of copolymer chain and molecules of surfactant are involved in intramolecular micelles formation; the fact results in its reconstruction in investigated conditions. Increasing of surfactant concentration, on the one hand, promotes formation of intramolecular micelles in accordance with the classical mechanism. On the other hand, the same factor leads to decreasing of hydrophobicity of the chain as a whole due to decreasing of electrostatic charge.

ӘОЖ 542.9:661.183.6:665.4

ЛАНТАН ҚҰРАМДАС КАТАЛИЗАТОРЫНДА АЦЕТИЛЕННІҢ ДМФА ТОТЫҒУЫ

М.Ә. Сүлейменов, Ж.А. Нұрғалиев, М.Қ. Еркибаева

*С. Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік университеті,
Инновациялық Еуразиялық университеті*

Ацетиленді толығымен тотықтыратын белсенді катализатор платина мен палладий болып табылады.

Төмен температурада платина палладийден белсендірек, ал температура жоғарлағанда палладийдің белсенділігі артады, себебі ацетиленнің

тотығуының активтендіру энергиясы бұл катализаторда жоғары. Күміс 413 К - де белсенді емес, ацетиленнің тотығуы тек 523 - 573 К жүреді, ал мыс төмен каталитикалық белсенділік танытады [1-8].

Ацетиленнің металдарда тотығу механизмі зерттелмеген. Платина мен палладийде ацетилен бойынша теріс ретті реакциялардан сол көмірсутегінің күшті адсорбцияланғаны және катализатордың «уланғаны» айтуға болады.

Кейбір зерттеулерде ацетилен платинамен берік байланысады деген [9 - 14], яғни ацетиленмен берік байланысқан соң сутегінің тотығуын катализдеу мүмкіндігін айырылады. Диметилформамидтің бір көлемінде 33 ацетилен көлемі еритіндігі белгілі. Яғни ацетиленнің ДМФА жақсы еруі катализатор бетінде оттегіден гөрі ацетиленді адсорбциялайды дегуге болады. Сол себепті процестің селективті өтуіне ықтимал етеді: ацетиленнің толық CO_2 мен H_2O дейін тотығуы көрсеткішін төмендетеді. Төмендегі кестеде ацетиленнің оттегімен әртүрлі қатынаста диметилформамидте тотығуының нәтижелері берілген. Сандық көрсеткіштерге сүйеніп отырып, формальдегид бойынша реакция талғамдылығы анықталды. Орташа есеппен алынғанда талғамдылық 8% құрайды. Яғни реакцияға түскен заттардың ішінен аталмыш қажетті өнім түзіледі.

Көмірқышқыл газының түзілуі оттегінің мөлшерін арттырғанда өседі, яғни

I - кесте

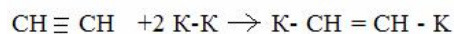
Бөлме температурасында жібергенде ДМФА $0,1 \cdot 10^{-3}$ Ла/Көмірғүз сазы катализаторы қатысында көмірқышқыл газының шығымы бойынша нәтижелер Тәжірибе жағдайлары: $W = 25 \text{ см}^3/\text{мин}$

Қоспалар	Уақыт, с $\cdot 10^2$	Сіңірілген газ көлемі, м $^3 \cdot 10^{-6}$	Түзілетін газдар		Заттар шығымы, кг $\cdot 10^{-3}$	
			CO_2 , м $^3 \cdot 10^{-6}$	CO , м $^3 \cdot 10^{-6}$	НСОН	НОС-СОН
$\text{C}_2\text{H}_2:\text{O}_2 = 1:1$	15	500	-	аз	аз	0,3
	20	950	180	90	0,09	0,5
	25	1000	220	250	0,25	0,8
	30	1050	270	300	0,3	0,5
	35	1070	304	400	0,34	0,4
$\text{C}_2\text{H}_2:\text{O}_2 = 1:2$	15	600	-	аз	аз	0,35
	20	1000	200	100	0,1	0,45
	25	1050	600	300	0,3	0,9
	30	1200	660	330	0,33	0,7
	35	1300	900	450	0,45	0,52
$\text{C}_2\text{H}_2:\text{O}_2 = 1:4$	15	500	-	-	аз	0,25
	20	900	220	110	0,11	0,3
	25	1200	200	100	0,1	0,33
	30	1250	500	250	0,25	0,41
	35	1300	800	400	0,4	0,4

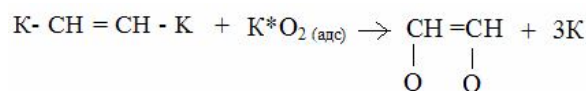
Бұл көрсеткіш ацетиленнің толық тотығуының белгісі. Кестеден көріп отырғанымыздай, формальдегид пен глиоксаль талғамдылығы оттегінің көлемін арттырса да тұрақты. Яғни оттегі мөлшері арттырғанда реакция өнімдерінің мөлшерін арттыруға мүмкіндік береді деген сөз. Сонымен қатар салыстыруға ыңғайлы болу мақсатымен тәжірибе құрамында лантанның 5 есе көп мөлшерінде де жасалды. Катализаторда лантанның мөлшерін арттырғанда өнім шығымы да артады. Реакцияға түсетін газдар көлемі шектелгендіктен, оттегі лантан құрамдас катализаторында тез арада белсендіріледі дегенді білдіреді, бұл жағдайды толықтай өнім алу көрсеткіштерімен айтуға болады.

Реакциялардың жүруінің схемасын келесідей көрсетуге болады:

1. Ацетиленнің лантанда бір π - байланысының ашылуымен адсорбциясы

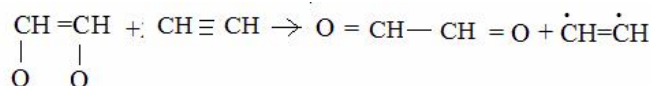


2. Адсорбцияланған ацетилен мен адсорбцияланған молекулалық оттегі әрекеттесуі нәтижесінде ацетилен пероксиді түзіледі.

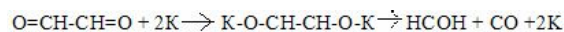


Бұл кезеңдерді π - комплексті түрдегі адсорбцияланған ацетилен мен молекулалы оттегінің қорытындысы деп білуге болады.

3. Ацетилен пероксидінің ацетиленмен әрекеттесуі глиоксаль мен биарадикал түзілетін тізбектің жалғасы есептеледі.

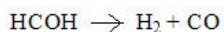


4. Глиоксальдің катализатормен әрекеттесуі адсорбцияланған заттың формальдегид пен көміртек оксидін түзілуіне дейін жүреді және тізбектің үзілуі есептеледі.

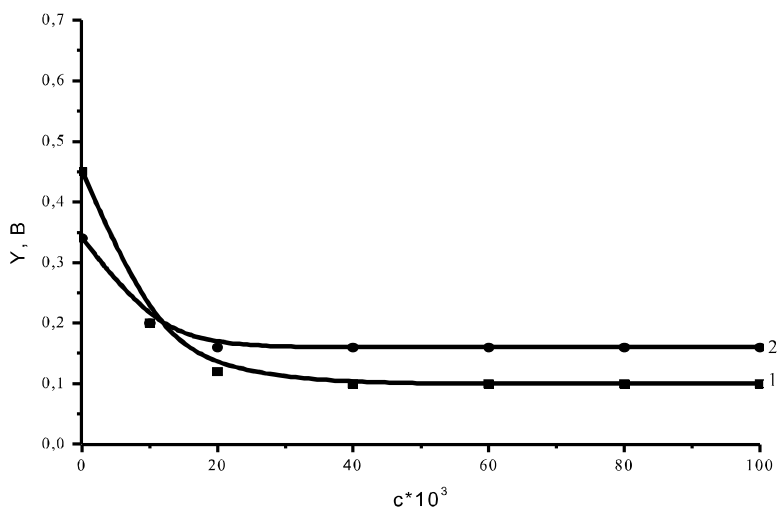


Сонымен, бұл жорамал дұрыс болған жағдайда реакция өнімдері ішінде формальдегидпен бірге түзілетін көміртек (II) оксидін іздеу керек.

Реакциядан кейін түзілетін газдарды зерттей келе иіс газының бар екендігін дәлелденеді. Соған қарамастан басқа да сұрақтар туындады. Иіс газы формальдегидтің ыдырауы нәтижесінде түзілуі ықтимал:



Лантан құрамдас катализаторында иіс газы көмірқышқыл газына дейін тотығуы мүмкін, яғни иіс газы концентрациясы артады.

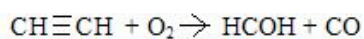


Қисықтардың атаулары: 1 – диметилформамид; 2 – H₂O

1 - сурет. Әртүрлі еріткіштерде ацетиленнің тотығуының қисықтары

Формальдегидтің ыдырауы мәселесі бойынша ерітіндіге формальдегид құйылды және «каталитикалық үйрек» арқылы катализатор қатысында оттегі жіберелді. Барлық жағдайда формальдегид құмырсқа қышқылына дейін тотығатынын және бір бөлігі сол қалпында реактордан шығарылатындығы дәлелденді. Реакциядан шығатын газдар ішінен көміртек оксидтері анықталмады. Сол себепті формальдегид көмірқышқыл газына дейін тотықпай, иіс газын да түзбейді.

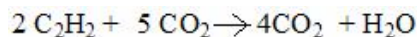
Соған байланысты сұйық фазадағы көмірсутектің тотығуының негізгі бағыты келесі схема бойынша жүреді:



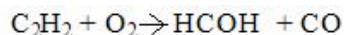
Нәтижесінде формальдегид пен көміртек (II) оксиді эквимолярды мөлшерде түзіледі. Яғни, мысалы әрбір 0,1 г формальдегид түзілгенде $75 \text{ м}^3 \cdot 10^{-6}$ (0,075 л қалыпты жағдайда) иіс газы бөлінеді.

Теориялық және практикалық мағлұматтардың дәлдігіне көз жеткізуге болады. Бұл жағдайда иіс газы диоксидке дейін тотықпайтынын да ескерген жөн. Газ қоспасында ацетиленнің артық мөлшері катализатор бетінен иіс газын ығыстырып, көміртек диоксидіне дейін тотығуына мүмкіндік бермейді. Яғни, көмірқышқыл газы аралық өнімдердің тотығуы нәтижесінде түзілмейді деген жорамал бар.

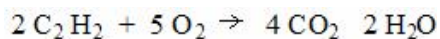
CO_2 - нің түзілуі параллельді және басқа реакцияларға тәуелсіз ацетиленнің толық тотығуы нәтижесі.



Сол себепті, ацетиленнің сұйық фазада кеміртүз сазбалшығына қондырылған катализаторында гетерогенді тотығуы екі бір-біріне тәуелсіз бағытта жүреді: ацетиленнің формальдегид пен иіс газына дейін тотығуы



және ацетиленнің толықтай тотығуы



Әдебиет көздерінде ацетиленнің сұйық фазада гетерогенді жолмен толық тотығуының механизмі бойынша мәліметтер аздап кездеседі.

Бірінші 15 минут аралығында формальдегид пен көмір қышқыл газы байқалмайды және газ қоспасының көлемі артқанда да олардың мөлшері аз болады. Соған сәйкес жүйеде тұрақтырақ басқа бір зат түзілуі қажет, біздің жағдайда және реакцияның жүру механизміне сай ол зат глиоксаль еді.

Глиоксальдің қатысы бастапқы бетте сапалық талдау арқылы анықталса, кейінірек хроматографиялық зерттеу барысында сандық көрсеткіші де белгілі болды. Формальдегид «каталитикалық үйректен» газдармен шығып кетіп отырған, ал глиоксаль ішінде жиналды.

Нәтижесінде оларды әртүрлі екі жолмен анықтауға мүмкіндік туды: бірін адсорберлер құрамынан, ал екіншісін «каталитикалық үйрек» ішіндегі ерітінді құрамынан. Бастапқы кезде глиоксаль түзіле бастайды, уақыт өте келе глиоксаль формальдегид пен иіс газына ыдырап, мөлшері азая түседі.

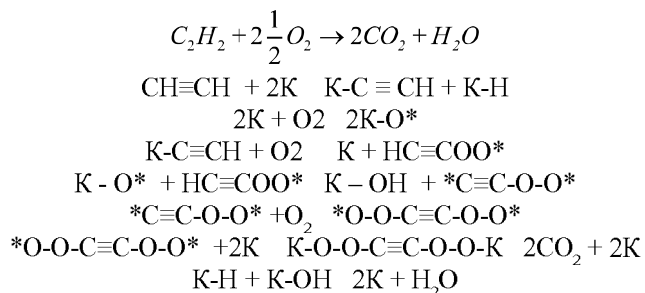
Реакцияның жүру механизміне сай ацетилен пероксидінің түзілуі сатысында оттегі ацетиленмен әрекеттеседі. Бұл саты гетерогенді жолмен

жүреді. Оттегінің барлық көлемі реакцияға қатысып, оның ацетиленмен әрекеттесуі реакцияның аяқталуына әкелмейді. Келесідей сатыларда ацетилен пероксидінің изомерленуі мен глиоксальдің формальдегид пен иіс газына дейін ыдырауында оттегі қатыспайды.

Тәжірибе жүзінде алынған мәліметтерге сай лантан құрамдас катализаторларында ацетиленнің сұйық фазада гетерогенді тотығуы толық мөлшерде жүреді деген қорытындыға келуге болады.

Ацетиленнің толық тотығуының механизмі жөнінде алынған мәліметтерге сай айтуға болады:

1. Ацетиленнің 1 молі оттегінің 2,5 молімен әрекеттеседі;
 2. Ацетилендегі байланыс үзіліп, оттегімен реакцияласа алатын көміртек фрагменті түзіледі;
 3. Пайда болған фрагменттер молекулалы оттегімен әрекеттеседі, себебі тек бұл жағдайда ғана көмірқышқыл газының түзілуі ықтимал.
- Процестің жорамал бағыты төменде көрсетілді:



Жүйеде ацетиленнің көміртек диоксидіне дейін тотығуына радикалдардың қажетті мөлшері жиналмай әрі қарай жүруі екі талай. Сол себепті, тізбектің дамуы бос радикалдарға байланысты, бұл реакция кезінде гетерогенді және гомогенді сатылар бар деуге болады.

Формальдегид пен глиоксаль мөлшерлері газдар көлеміне байланыссыз тұрақты болып келеді.

Реакцияға жіберетін газдар ішінен оттегінің мөлшерін арттырғанда реакция өнімдерінің де мөлшері арту керек еді, бірақ олай болмады, себебі көмірсутегі мен оттегі арасында толықтай тотығу процесі жүреді, бұл мағлұматты 1 және 2 кестедегі су мен көмірқышқыл газының мөлшерлерінен қарап айтуға болады.

Глиоксаль мен формальдегидтің тұрақты мөлшерлері катализатор құрамына лантанның көп мөлшерін қолданбауға мүмкіндік береді.

10 жұмыс күннің ішінде $40\,000\text{ м}^3 \cdot 10^{-6}$ газ қоспасын айдауға катализатор белсенділігін жоғалтпай, тұрақты жұмыс атқарды. Кейін катализаторды

регенерациялау қажеттілігі туындады. Яғни оны тәжірибе температурасында ауа оттегісінде 2 сағат уақыт аралығында реакторда ұсталды.

Еріткіш ретінде диметилформамидті қолдану барысында құрамында оттегісі бар реакция өнімдерін алу тұрақты күйге жетті деуге болады.

Катализатор құрамына лантанның мөлшерін 3 - 5% көтеру процестің экономикалық жағынан тиімді етеді.

ӘДЕБИЕТТЕР

1. Харсон М.С., Момедов А.Х., Киперман С.Л. Активация кальций-хлорсодержащего серебряного катализатора окисью этилена. I. Механизм активации // Кинетика и катализ. 1984. –Т.25, №1. - 107-111 б.
2. Боболев А.В. Кинетика и механизм процесса окисления пропилена в окись пропилен в жидкой фазе. В сб.: Окисление органических соединений в жидкой фазе. -Алма-Ата. 1978. - 71-74 б.
3. Аялбергенов К.А., Муддахметов З.М., Фазылов С.Х., Жумажанова Б. О валентных состояниях атомов эпоксидного кольца окиси этилена и ее монозамещенных. В сб.: Методы получения к свойства эпоксиацетиленовых соединений. Труды химико-металлургического института. -Алма-Ата. 1972. - 168 б.
4. Krenzke L.D., Keulks C.Y. The catalytic oxidation of propylene. VI. Mechanistic studies utilising isotopic tracers // J. Catal. 1980. - Vol.61, №2. - P.316-325.
5. Kobuyashi. Transient behaviour of the oxidation of propylene modified by silver oxide // Can. J. Chem. Eng. - 1980. - Vol.59, №5. - P.588-593.
6. Боболев А.В. Каталитическая активность перекисей редкоземельных элементов III группы в процессе жидкофазного окисления пропилен в жидкой фазе. -Алма-Ата.:«Наука», - 1978. - 120-121 б.
7. Надиров Н.К., Гафарова Н.Н., Шестоперова В.Н., Лыкова Л.Ф. Гетерогенное жидкофазное получение оксикислот // Материалы V Всесоюзной конференции по каталитическим реакциям в жидкой фазе. -Алма-Ата.:«Наука», 1978. 207-208 б.
8. Krenzke L.D., Keulks C.Y. The catalytic oxidation of propylene. VI. Mechanistic studies utilising isotopic tracers. // J. Catal. 1980. - Vol.61, №2. - P.316-325.
9. Seijama T., Gamazoe N., Hojo J., Hayhawa I.J. Catalytic Oxidation of Olefine over Pd, suspended in Water. // J. Catal. 1972. - Vol.24, №1, P.173-177.
10. Боболев А. В., Бломберг Э.А. Ингибирующее действие полимерного продукта в процессе жидкофазного окисления пропилен. - В сб.: Теория и практика жидкофазного окисления. -М.:«Наука». 1974. - 46-50 б.
11. Друзь В.А., Ударцева Г.Г., О методике приготовления катализаторов по Фрамington // Журнал прикладной химии. 1983. №10, - 105 б.

12. Пигузова Л.И. Высококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии. - М.;Химия. 1974. - 173 б.

13. Костромина Т.С., Гасанов Т.Л., Гусейнов А.М., Александров В.Н. Катализаторы нефтепереработки, носители, цеолиты и адсорбенты. - М., 1986. - 56 б.

14. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов, - Новосибирск, 1995. - 192 б.

Резюме

Известно, что в одном объеме диметилформамида имеется 33 объема ацетилена. То есть хорошая растворимость ацетилена в ДМФА объясняется тем, что на поверхности катализатора ацетилен хорошо адсорбируется по сравнению с кислородом. По этому способствует селективному прохождению процесса: показатель окисления снижается до CO_2 и H_2O .

Resume

It is known that in one volume диметилформамида there are 33 volumes of acetylene. That is good solubility of acetylene in DMFA speaks that on a surface of the catalyst acetylene is well adsorbed in comparison with oxygen. On it promotes selective passage of process: the oxidation indicator decreases to CO_2 and H_2O .