

It has been shown that BDA practically does not influence on the rate of the initiation step. With an increase of its initial concentration, the over-all rate, as well as the mean polymerization degree diminish. Probably it is due to participation of BDA in the termination and chain transfer reactions, as well as to its influence on the properties of the adsorption layers of emulsifier, being present on the polymer-monomer particles and monomer droplets.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Дж. Д., Акопян Р. М., Бейлерян Н. М. — ВМС, 1978, т. 20Б, № 12, с. 888.
2. Синтетический каучук. Под ред. И. В. Гармонова. Л., Химия, 1976, с. 137.
3. Берлин А. А., Вольфсон С. М. — Кинетический метод в синтезе полимеров. М., Химия, 1973, с. 70.
4. Бейлерян Н. М., Григорян Дж. Д. — ВМС, 1974, т. 26 Б, № 7, с. 540.
5. Григорян Дж. Д., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 10, с. 842.
6. Айвазов Б. В. — Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М., Высшая школа, 1973, с. 19.
7. Елисева В. И. — Полимерные дисперсии. М., Химия, 1980.
8. Бейлерян Н. М. — Системы амин-перекись как источники свободных радикалов и своеобразные инициаторы радикальной полимеризации — Автореферат диссертация на соиск. уч. степени доктора хим. наук, Ереван, 1974.
9. Бейлерян Н. М., Акопян Г. Д. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 11, с. 904.
10. Эмульсии. Под ред. Ф. Шермана. Л., Химия, 1972.

*Армянский химический журнал, т. 40, № 4, стр. 246—249 (1987 г.)*

#### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127.542.98.546.654

### ПАРОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТОНА МЕТОДОМ СПИЛЛОВЕРА ВОДОРОДА

Е. А. ПОЛАДЯН, П. С. ГУКАСЯН и **А. Б. НАЛБАНДЯН**

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 I 1986

Изучение гидрогенизации соединений с карбонильной группой (в частности, ацетона) представляет существенный интерес для получения ценных продуктов.

Избирательное превращение ацетона в изопропанол обычно осуществляется в жидкой фазе при высоких давлениях [1].

В работах [2, 3], применяя нанесенные металлические катализаторы, удалось осуществить каталитическое гидрирование ацетона в паровой фазе при атмосферном давлении.

В последнее время появились работы по изучению гидрогенизации различных соединений с применением в качестве катализаторов гидри-

дов интерметаллидов. Во всех этих работах гидрирование протекает на поверхности катализатора.

В [4—7] показано, что активированный на гидридных катализаторах водород может мигрировать и на инертной поверхности вступать в реакцию с соседними молекулами при сравнительно низких температурах.

В настоящей работе изучено парофазное гидрирование ацетона методом спилловера водорода. В качестве катализатора использован сложный гидрид  $ZrNiH_3$ , инертной насадкой служил цеолит. В работе изучено влияние температуры и концентрации ацетона на процесс гидрогенизации.

Методика эксперимента аналогична использованной в [4]. Реактор, изготовленный из пирексовой трубки, был вертикально установлен в электропечи. В середине реактора на пирексовой сетке помещался слой порошка активного компонента гидрида  $ZrNiH_3$ , над ним—слой инертного носителя цеолита. Размеры частиц составляли 0,2 мм.

Струя водорода до поступления в реакционную зону разделялась на две части. Первая часть со скоростью 10 мл/мин подавалась через катализатор в зону реакции. Вторая часть поступала в ловушку с ацетоном, насыщалась парами последнего и через капилляр со скоростью 3 мл/мин поступала в зону инертного компонента (в зону реакции). Парциальное давление ацетона регулировалось с помощью термостатирования ловушки с ацетоном. Анализ продуктов проводился методом ГЖХ с использованием детектора по теплопроводности.

Исследования показали, что в зависимости от времени опыта при постоянной температуре выход продуктов сначала увеличивается, достигая предельного постоянного значения. Предельные значения продуктов и непрореагировавшего исходного вещества не меняются в ходе опытов. Изменение температуры приводит к изменению как предельных значений выходов продуктов, так и соотношения между их выходами.

Данные о гидрировании ацетона при разных температурах и постоянной концентрации ацетона в струе приведены на рис. 1.

Как видно из рисунка, уже при сравнительно низких температурах (360К) выход изопропанола составляет 80% от исходного ацетона. С повышением температуры наблюдаются падение выхода спирта и образование метана. При температуре 480К практически весь ацетон превращается в метан и воду. Интересно отметить, что в наших опытах не образуется продукт глубокого гидрирования ацетона—пропан. Из данных, приведенных на рис. 1, видно также, что в условиях данного эксперимента образование метана наблюдается тогда, когда изопропиловый спирт достигает своего максимального значения. Дальнейшее повышение температуры приводит к падению выхода спирта, а выход метана растет. Исходя из этого можно предположить, что изопропиловый спирт превращается в метан и воду. Действительно, в проведенных нами специальных опытах, в которых ацетон был заменен изопропиловым спиртом, было показано, что при  $T > 400K$  изопропиловый спирт превращается в метан и воду.

Изучение влияния концентрации ацетона на процесс гидрирования проводился при 430К. Парциальное давление изменялось от 5 до 16 тор. На рис. 2 приведены зависимости максимальных выходов изопропанола и метана от концентрации ацетона. Из этих данных видно, что при низких парциальных давлениях ацетона выход метана больше (например, в условиях, когда  $P_{\text{ацетона}}=5 \text{ тор}$ , 60% ацетона превращается в метан). С повышением начальной концентрации ацетона выход метана уменьшается, при парциальном давлении ацетона 16 тор выход метана составляет 30%. Иная картина наблюдается для выхода изопропанола. Если в первом случае выход спирта составляет 40%, то во втором он достигает 70%.

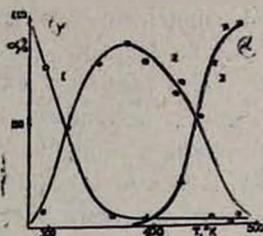


Рис. 1. Температурная зависимость непрореагировавшего ацетона, выхода изопропанола и метана при  $P_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} = 15 \text{ тор}$ .

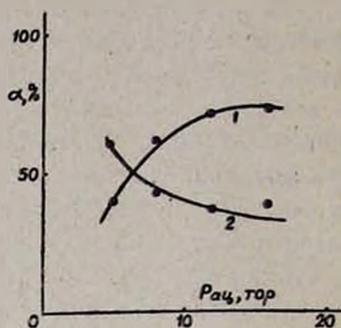
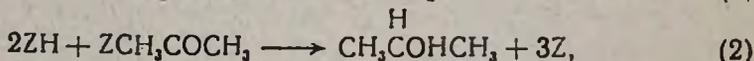
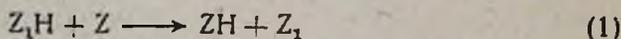


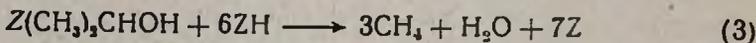
Рис. 2. Зависимость выходов изопропанола (1) и метана (2) от концентрации ацетона  $T = 430 \text{ К}$ .

Образование продуктов гидрирования ацетона можно представить следующим образом: активный Н от гидроида мигрирует на поверхность цеолита и вступает в реакцию с хемосорбированным на ней ацетоном. В работе [3] методом ИК спектроскопии показано, что, действительно, ацетон хорошо адсорбируется на оксиде алюминия:



где  $Z_1$  — активные центры гидроида,  $Z$  — активные центры цеолита.

Образование метана можно представить следующим образом:



Из схемы видно, что в зависимости от соотношения активного водорода и хемосорбированного ацетона процесс может протекать по реакциям (2) или (3). Действительно, при низких концентрациях ацетона преобладает образование метана, а при высоких концентрациях — изопропанола.

Специальными опытами показано, что в отсутствие гидроида на цеолите в условиях нашего эксперимента процесса гидрогенизации не наблюдается.

1. Сокольская А. М — Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата, Наука, 1972, с. 317.
2. Павленко Н. В., Трипольский А. И., Голодец Г. И., Тельбиз Г. М. — Кин. и кат., 1985, т. 26, с. 115.
3. Trlpolsky A. J., Pavlenko N. V., Talbiz G. N., Golode G. J. — React. kin. and Catal. lett., 1983, vol. 3, № 4, p. 367.
4. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1984, т. 274, № 6, с. 1417.
5. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 4, с. 268.
6. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 507.
7. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 510.

Армянский химический журнал, т. 40, № 4, стр. 249—251 (1987 г.)

УДК 54—148+519.24

## ОПТИМИЗАЦИЯ МНОГОФАКТОРНЫХ ПРОЦЕССОВ СО МНОГИМИ ПАРАМЕТРАМИ ВЫХОДА

А. Л. САРКИСЯН, С. Л. МКРТЧЯН, А. В. АГАСАРЯН и С. А. ДАДАЯН

Научно-производственное объединение «Полимерклея»  
им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 25 VII 1985

При оптимизации многофакторных процессов со многими параметрами выхода обычно поступают следующим образом. Оптимизируют каждый параметр в отдельности, получают адекватное уравнение регрессии, а затем ставят и решают задачу линейного или нелинейного программирования. Такое решение вопроса требует большого числа экспериментов. С целью сокращения числа опытов в работе [1] был предложен метод квазикрутого восхождения. Но этот метод, во-первых, дает эффективные результаты, когда число параметров выхода равно двум, во-вторых, неоднозначно определяет направление оптимизирующего вектора.

В настоящей работе предложен метод оптимизации многофакторных процессов со многими параметрами выхода, позволяющий сравнительно малым числом опытов решить поставленную задачу.

Пусть в замкнутой ограниченной области  $G$   $n$ -мерного пространства  $x^n$  заданы непрерывные функции  $f_i(x_1, \dots, x_n)$ ,  $1 \leq i \leq k$ . Тогда эти функции достигают своих наибольших и наименьших значений в области  $G$  [2]. Надо найти точку  $(x_1^0, \dots, x_n^0) \in G$  такую, что:  $f_i(x_1^0, \dots, x_n^0) \geq Y_i$ ,  $1 \leq i \leq m$  и  $f_j(x_1^0, \dots, x_n^0) \leq Y_j$ ,  $m+1 \leq j \leq k$ . Пусть  $\max f_i(x_1, \dots, x_n) = M_i \geq Y_i$ ,  $1 \leq i \leq m$  и  $\min f_j(x_1, \dots, x_n) = m_j \leq Y_j$ ,  $m+1 \leq j \leq k$ . Составим вспомогательную функцию