

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АЦЕТАЛЬДЕГИДА НА ОСЦИЛЛЯЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА И ПРОПАН-ПРОПИЛЕНОВЫХ СМЕСЕЙ

С. Г. БЕРНАТОСЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VII 1985

Изучено влияние добавок активного промежуточного продукта—ацетальдегида на осцилляционное окисление пропана, пропилена и пропан-пропиленовых смесей различного состава. Установлено, что добавки ацетальдегида способствуют возникновению осцилляций, существенно сокращают период индукции и расширяют область параметров их существования. Изучено влияние ацетальдегида на характеристики осцилляций в зависимости от состава углеводород-кислородных смесей. Установлено, что добавленные количества ацетальдегида сами по себе не дают осцилляций.

Рис. 5, табл. 1, библиографических ссылок 15.

Исследование поведения и характеристик осцилляций, обнаруженных при окислении пропана, пропилена и пропан-пропиленовых смесей в проточном двухсекционном реакторе в процессе перевода реакции из режима медленного окисления в режим стабилизированного холодного пламени (или обратного процесса) [1—4] позволило установить взаимосвязь явлений осцилляций, холодных пламен и отрицательного температурного коэффициента (ОТК) скорости реакции.

Как известно [5], при низкотемпературном окислении углеводородов ацетальдегид является одним из важных промежуточных продуктов, ответственных за разветвление цепей. На примере окисления пропана было показано [6], что добавки ацетальдегида оказывают существенное влияние также на возникновение и развитие холодного пламени.

Исходя из этих соображений представляется целесообразным изучение влияния добавок ацетальдегида на осцилляционное окисление углеводородов.

По данным [7], небольшие добавки ацетальдегида (до 3% от исходной смеси) увеличивают число осцилляций, наблюдаемых при окислении пропана в статических условиях. Грей и Гриффитс [8] пришли к выводу о важной роли ацетильных радикалов, распад которых с повышением температуры приводит к подавлению разветвления, что согласуется с общими представлениями Грея и Янга о термомикнетическом механизме осцилляций [9, 10].

Конкуренцией реакций ацетильных радикалов объяснено явление ОТК [11, 12], а также возникновение и затухание холодных пламен при окислении углеводородов [13].

Эксперименты проводились в проточном реакторе специальной конструкции, состоящем из двух цилиндрических сосудов ( $d_1 = d_2 = 60$  мм,  $l_1 = 310$  мм,  $l_2 = 130$  мм), последовательно соединенных через узкую

трубку-перемычку. С помощью отдельного подогрева и терморегулирования в двух секциях можно было поддерживать разные температуры в секциях. Температура в первой секции реактора всегда была ниже на 10—20°, чем во второй.

Осцилляции по температуре наблюдались во второй секции реактора и фиксировались с помощью тонких нихром-копелевых термпар ( $d_{\text{т.п.}} = 0,05 \text{ мм}$ ), поверхности которых пассивировались этиловым эфиром ортокремниевой кислоты. При этом температура в первой секции реактора оставалась неизменной. Методика проведения экспериментов более подробно описана в [1].

Хроматографический анализ проводился на трех независимо работающих колонках, заполненных карбоваксом 6000 на хроматоне, силипором 600 и молекулярными ситами, соответственно.

Изучались смеси  $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 = 1 : 1$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{C}_5\text{H}_8 : \text{O}_2 = 1 : 2 : 3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 1 : 1 : 2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 2 : 1 : 3$ . Ацетальдегид либо непосредственно подавался во вторую зону с помощью капилляра, проходящего через первую секцию и перемычку, либо смешивался с исходной смесью непосредственно в смесителе. Добавки ацетальдегида варьировались от 0,7 до 3,7% от исходной смеси.

Для выяснения механизма осцилляционного окисления углеводородов и роли ацетальдегида объектом специального исследования явилось также осцилляционное окисление ацетальдегида. Эксперименты проводились при тех же давлениях, содержаниях кислорода в смеси газового потока, что и в опытах с добавками и без добавок ацетальдегида к углеводород-кислородной смеси. В этих экспериментах углеводород заменялся молекулярным азотом.

Опыты, проведенные с эквимольной углеводород-кислородной смесью с целью сравнения при постоянных времени контакта во второй секции реактора  $\tau_2$ , давлении  $P$ , начальных температурах в первой  $T_1^0$  и во второй секциях реактора  $T_2^0$ , с добавкой и без добавок ацетальдегида, показали, что в обоих случаях наблюдаются как затухающие, так и стабильные осцилляции различного типа. Существенное отличие заключается в том, что в случае добавок ацетальдегида происходит заметное увеличение как амплитуды, так и частоты колебаний.

В случае чистого ацетальдегида в отсутствие углеводорода частота осцилляций резко увеличивается и достигает 0,5 Гц. На рис. 1 показаны температурно-временные зависимости стабильных осцилляций при окислении пропана без добавки (рис. 1а), с добавкой 1% ацетальдегида от исходной смеси (рис. 1б) и смеси  $\text{C}_3\text{H}_8\text{CHO} : \text{N}_2 : \text{O}_2 = 1 : 4 : 5$  (рис. 1в). Во всех опытах кислород брался в одинаковых количествах. Как видим, если при определенных, одних и тех же начальных параметрах системы в случае пропана без добавки и с добавкой ацетальдегида наблюдаются периодические двухстадийные воспламенения с амплитудами соответственно 35 и 37 К и периодами 25 и 15 с, то в случае ацетальдегида фиксируются высокочастотные холоднотемпературные вспышки с малой амплитудой.

Зависимость амплитуды ( $A$ ) и периода осцилляций ( $\varphi$ ) от начальной температуры во второй секции реактора ( $T_2^0$ ) для этих смесей по-

казана на рис. 2. Для всех смесей с уменьшением начальной температуры амплитуда и период осцилляций увеличиваются. Однако влияние начальной температуры на характеристики осцилляций сильнее выражено при окислении чистого пропана: в относительно узкой области существования стабильных осцилляций период их меняется от 7 до 42 с, а амплитуда возрастает до 43 К (кр. 1). С добавками ацетальдегида период осцилляций резко уменьшается и находится в пределах 6—25 с, хотя амплитуда их может возрастать до 50К (кр. 2). В случае окисления ацетальдегида при разных температурах с увеличением амплитуды осцилляций период их меняется незначительно (кр. 3).

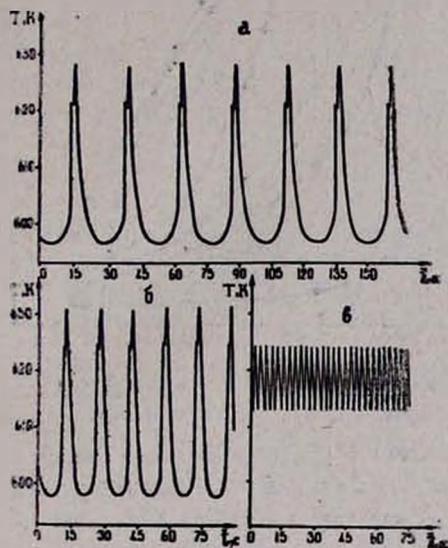


Рис. 1. Температурно-временные зависимости стабильных осцилляций, наблюдаемые при  $T_1^0 = 565$  К,  $T_2^0 = 575$  К,  $P = 42,5$  кПа,  $\tau_2 = 35$  с, при окислении смесей: а —  $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ , б —  $C_3H_8 : CH_3CHO : O_2 = 49 : 1 : 50$ , в —  $CH_3CHO : N_2 : O_2 = 1 : 4 : 5$ .

Добавки ацетальдегида могут также менять режим окисления и повлиять на ход осцилляционного процесса. Например, как показано на рис. 3а, при  $T_1^0 = 572$  К,  $T_2^0 = 590$  К,  $P = 42,5$  кПа,  $\tau_2 = 32$  с, при окислении пропана наблюдаются интенсивные затухающие осцилляции, переходящие в стабилизированное холодное пламя с температурой стабилизации  $T_{ст}$ . При тех же условиях с добавкой 1,15% ацетальдегида через определенное время индукции возникают осцилляции, постепенно уменьшающиеся до перехода системы в устойчиво-колебательное состояние с постоянной амплитудой  $A_{уст}$  и периодом  $\varphi_{уст}$  (рис. 3б). На рис. 3в при тех же начальных параметрах, для сравнения, показано возникновение и установление стабильных осцилляций при окислении ацетальдегида.

В таблицу сведены некоторые характеристики стабильных осцилляций для смеси  $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$  с различными добавками ацетальдегида при постоянных других параметрах. По мере увеличения содержания ацетальдегида до 1,15% амплитуда осцилляций растет. Однако при

больших добавках ацетальдегида амплитуда вновь уменьшается, оставаясь по абсолютной величине больше амплитуды осцилляций в пропан-кислородной смеси без добавок ацетальдегида. Период осцилляций

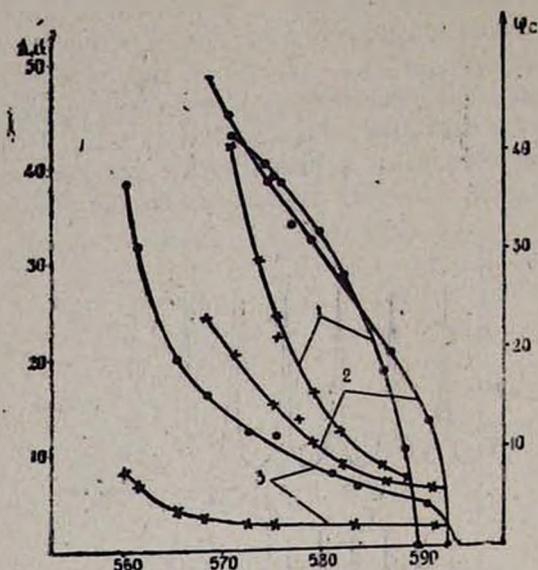


Рис. 2. Зависимость амплитуды ( $A$ ) и периода стабильных осцилляций ( $\varphi$ ) от начальной температуры во второй секции реактора  $T_2^0$ , при  $P = 42,5$  кПа,  $\tau_2 = 40$  с и  $T_1^0 = 565 \div 568$  К для смесей: 1 —  $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ , 2 —  $C_3H_8 : CH_3CHO : O_2 = 49 : 1 : 50$ , 3 —  $CH_3CHO : N_2 : O_2 = 1 : 4 : 5$ . ● — амплитуда, x — период осцилляций.

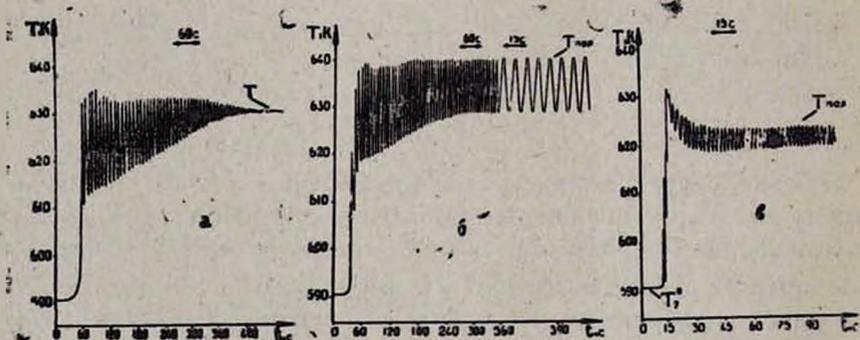


Рис. 3. Возникновение и протекание осцилляционного процесса при окислении: а — пропана, б — пропана с добавкой 1,15% ацетальдегида от исходной смеси, в — 10% ацетальдегида от исходной смеси, разбавленного азотом при  $T_1^0 = 572$  К,  $T_2^0 = 590,5$  К,  $P = 42,5$  кПа,  $\tau_2 = 32$  с. (Для сравнения характеристик осцилляций и форм осцилляционных кривых температурно-временные записи показаны при различных скоростях записи самопишущего прибора).

с увеличением содержания ацетальдегида в смеси непрерывно уменьшается. Примечательно, что пороговая температура осцилляций ( $T_{пор}$ ) с увеличением содержания ацетальдегида в исходной смеси растет и

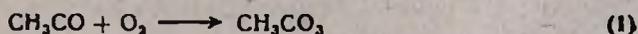
не проходит через максимум. Таким образом, с увеличением количества ацетальдегида увеличиваются температура и число колебаний за единицу времени. С увеличением температуры после  $T_{\text{пор}} = 634,5 \text{ К}$  наблюдается небольшое уменьшение амплитуды осцилляций и концентраций продуктов реакции (за исключением окиси углерода). Как видно из таблицы, значения концентраций продуктов, как и значения амплитуд осцилляций ( $A_m$  и  $A_{\text{уст}}$ ), проходят через максимум при одних и тех же добавках ацетальдегида и значениях пороговой температуры, и при всех температурах концентрации продуктов превышают их значения, полученные в опытах без добавок ацетальдегида. Исключение составляет окись углерода, концентрация которой с увеличением пороговой температуры увеличивается. Эти результаты совпадают с данными по поведению радикалов в зависимости от увеличения количества добавленного ацетальдегида при холоднотемном режиме окисления пропана [6].

Таблица

Изменение характеристик стабильных осцилляций в зависимости от процентного содержания добавленного ацетальдегида в исходную эквимолярную пропан-кислородную смесь при  $P=42,5 \text{ кПа}$ ;  $T_1^0 = 568 \text{ К}$ ;  $T_2^0 = 579 \text{ К}$  и  $\tau_2 = 33 \text{ с}$ .

Добавки ацетальдегида, % от исходной смеси	$A_m, \text{ К}$	$A_{\text{уст}}, \text{ К}$	$\tau_{\text{уст}}, \text{ с}$	$T_{\text{пор}}, \text{ К}$	Концентрация основных продуктов, $\mu\text{Па}$			
					$\text{CH}_3\text{COH}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CO}$
0	29,5	22,0	12,7	621,5	0,41	0,17	1,28	2,27
0,70	34,0	29,0	11,6	631,0	0,49	0,23	1,33	1,85
1,15	37,0	31,0	11,0	634,5	0,56	0,27	1,70	1,86
2,33	35,5	29,5	10,0	636,0	0,47	0,21	1,05	2,30
3,70	34,0	28,5	8,8	637,5	0,43	0,17	0,87	2,80

Полученные результаты свидетельствуют в пользу объяснения явления осцилляций влиянием изменения температуры на концентрацию ацетильных радикалов (возникающих из ацетальдегида) по реакциям:



Повышение температуры существенно сказывается на усилении реакции (2), у которой энергия активации больше. По данным [14], при температурах 623—633 К в холоднотемном режиме окисления пропана концентрация радикалов достигает максимального значения. Увеличение температуры выше этих значений приводит к подавлению процесса и снижению концентрации радикалов.

Однако в опытах с добавками ацетальдегида концентрация радикалов в зоне пламени с повышением концентрации добавленного ацетальдегида падает медленнее и при всех температурах превышает концентрацию радикалов в опытах без добавок ацетальдегида [6]. На-

блюдаемые в [6, 14] закономерности объяснены переходом процесса в области отрицательного температурного коэффициента в результате конкуренции реакций (1) и (2). Полученные в данном сообщении результаты также свидетельствуют в пользу этих представлений.

При окислении пропана и пропан-пропиленовых смесей осцилляций проявляются в области ОТК. С добавками ацетальдегида пороговая температура осцилляций увеличивается, и область ОТК сдвигается в сторону высоких температур, чем и объясняется расширение температурных областей существования как стабильных, так и затухающих осцилляций. Эти данные согласуются с результатами, полученными в режиме стабилизированного холодного пламени [6]. С добавками ацетальдегида расширяются также области других параметров (давлений и скоростей газового потока), при которых наблюдается осцилляционный режим окисления. С другой стороны, с увеличением содержания инертного газа (молекулярного азота) в исходной углеводород-кислородной смеси пределы существования осцилляций передвигаются к более высоким температурам и давлениям.

Добавки ацетальдегида также существенно сокращают период индукции возникновения осцилляций. Без добавок ацетальдегида в процессе окисления углеводородов при фиксированных параметрах система переходит в колебательный режим после некоторого, иногда длительного времени после начала подачи смеси в заранее откачанный реактор. Как видно из рис. 4, это время уменьшается с повышением начальной температуры во второй секции  $T_2'$  и существенно сокращается в случае добавок ацетальдегида (кр. 3). Из представленных на рис. 4 результатов видно, что период индукции также уменьшается с уменьшением скорости газового потока (кр. 1 и 2). При этом изменяется одновременно время контакта в первой секции  $\tau_1$  — в зоне подготовки пламени, что приводит к изменению содержания ацетальдегида в реагирующей смеси в целом.

Эти результаты могут свидетельствовать об обработке поверхности реактора медленной реакцией — продуктами, образующимися в ходе ее протекания, в том числе свободными радикалами. В тех случаях, когда реакция развита больше (большие времена контакта, добавки ацетальдегида), вероятно, поверхность обрабатывается за сравнительно меньшее время и процесс стабилизируется раньше.

Осцилляционный процесс окисления зависит от состава углеводород-кислородных смесей, к которым добавляется ацетальдегид. Влияние ацетальдегида на амплитуды осцилляций в зависимости от времени контакта во второй секции реактора для трех смесей с различными соотношениями пропана и пропилена при добавке 1,15% ацетальдегида от исходной смеси показано на рис. 5.

Для смеси  $C_3H_8 : C_3H_6 : O_2 = 1 : 2 : 3$  добавки ацетальдегида заметно расширяют диапазон времени контактов, при которых возникают осцилляции, и увеличивают их амплитуду (рис. 5а). В обоих случаях с добавкой и без добавки ацетальдегида кривая зависимости амплитуды осцилляций от времени контакта проходит через максимум при  $\tau_2 = 35-38$  с.

С увеличением содержания пропана в исходной смеси ( $C_3H_8 : C_3H_6 : O_2 = 2 : 1 : 3$ ) при добавлении ацетальдегида расширяется область времен контактов, при которых существуют осцилляции, и амплитуда стабильных осцилляций менее зависит от времени контакта, чем в случае опытов без добавок  $CH_3CHO$  (рис. 5б). При этом осцилляции с малыми амплитудами не фиксируются, и переход системы в другие режимы окисления (медленная реакция или стабилизированное холодное пламя) происходит более резко.

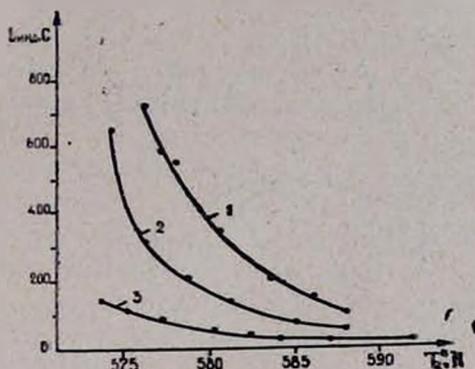


Рис. 4. Зависимость периода индукции возникновения стабильных осцилляций от начальной температуры во второй секции реактора ( $T_2^0$ ) при окислении эквимольной пропан-кислородной смеси без добавок (кр. 1 и 2) и с добавкой 1,15% ацетальдегида от исходной смеси (кр. 3) при  $T_1^0 = 565 \div 570$  К,  $P = 42,3$  кПа и различных временах контакта:  $\tau_2 = 15$  с (кр. 1) и  $\tau_2 = 30$  с (кр. 2 и 3).

При окислении пропана в отсутствие пропилена ( $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ ) кривая зависимости амплитуды осцилляций от времени контакта при добавлении 1,15% ацетальдегида в исходную смесь полностью выпрямляется (рис. 5 в). В этом случае амплитуды практически постоянны и не зависят от времени контакта. Подобная картина наблюдается и при других концентрациях добавленного ацетальдегида. Величина амплитуды осцилляций при этом зависит от количества добавленного ацетальдегида. Наибольшие значения амплитуд достигаются при 1,15% содержании ацетальдегида в эквимольной пропан-кислородной смеси.

Необходимо отметить, что в пропан-кислородных смесях с добавками ацетальдегида в любых количествах изменение времени контакта не приводит к изменению пороговой температуры. Подобная картина наблюдалась и в работах [2, 3] при окислении пропана в осцилляционном режиме, где изменения амплитуды с изменением времени контакта были связаны с изменением минимальных значений температур колебаний. Добавки ацетальдегида делают неизменными и нижние температурные значения, т. е. с изменением времени контакта при добавлении ацетальдегида в исходную пропан-кислородную смесь амплитуда осцилляций остается постоянной. Наблюдается лишь слабый рост периода осцилляций с увеличением времени контакта.

Экспериментальные данные показали, что если добавки ацетальдегида до 3,7% от исходной смеси оказывают существенное воздействие на осцилляционный режим окисления углеводородов, то при тех же количествах в отсутствие углеводорода (с заменой на инертный газ)

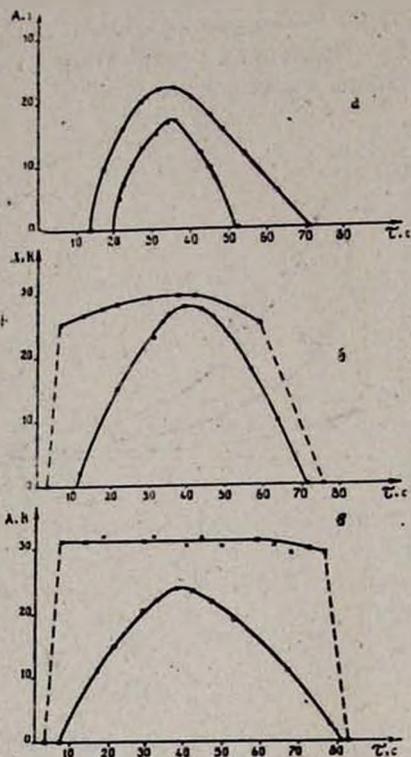


Рис. 5. Влияние добавок ацетальдегида (1,15% от исходной смеси) при окислении различных углеводород-кислородных смесей на амплитуду осцилляций в зависимости от времени контакта во второй части реактора ( $\tau_2$ ) при  $P_j = 42,5$  кПа,  $T_1^0 = 570$  К и  $T_2^0 = 579$  К. а —  $C_3H_8, C_2H_6, O_2 = 1:2:3$ , б —  $C_3H_8, C_2H_6, O_2 = 2:1:3$ , в —  $C_2H_6, O_2 = 1:1$ , ● — амплитуды осцилляций без добавки ацетальдегида, х — амплитуды осцилляций с добавкой ацетальдегида.

осцилляции вообще не проявляются. Осцилляции при окислении ацетальдегида наблюдаются для смесей с содержанием ацетальдегида не менее 5% от исходной смеси, т. е. осцилляции возникают лишь при наличии в смеси определенной критической концентрации ацетальдегида, обеспечивающей необходимые для развития цепей концентрации ацетильных радикалов. С увеличением содержания ацетальдегида в смеси интенсивность осцилляций растет. Наиболее интенсивные осцилляции наблюдаются при содержании ацетальдегида в смеси 10÷15%. С дальнейшим увеличением его содержания процесс осцилляционного окисления подавляется, а при содержаниях ацетальдегида более 30% в исходной смеси осцилляции вообще исчезают, и система при таких начальных параметрах переходит в режим воспламенения.

Таким образом, ацетальдегид действительно играет важную роль в механизме осцилляций при окислении пропана и пропан-пропиленовых смесей. Вместе с тем осцилляции при окислении самого ацетальдегида имеют другие характеристики. Вероятно, это связано с тем, что хотя и в том, и в другом случаях определяющую роль играют ацетильные радикалы (реакции 1 и 2), тем не менее развитие цепей в этих двух процессах должно протекать по-разному. При окислении углеводородов в наибольших концентрациях накапливаются алкилперекисные радикалы  $RO_2$ , и поэтому развитие цепей в этом случае будет определяться реакциями этих радикалов, а также радикалов  $RO$ , образующихся в результате превращений первых с участием исходного углеводорода [15]. Относительно медленное развитие цепей при окислении углеводородов может быть одной из главных причин больших периодов осцилляций в данном случае. Добавки ацетальдегида, способствующие усилению разветвлений цепей, естественно, могут увеличить частоту осцилляций и расширить область параметров существования осцилляционного режима окисления углеводородов.

Для проверки этих представлений необходимо методом математического моделирования проанализировать модель осцилляционного окисления углеводородов.

## ԱՅԵՏԱԼԴԵԻԴԻ ԶԱՎԵԼՈՒՄԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՐՈՊԱՆԻ ԵՎ ՊՐՈՊԱՆ-ՊՐՈՊԻԼԵՆԱՅԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐՂՆԵՐԻ ՕՍՑԻԼԼԱՑԻՈՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Ս. Գ. ԲԵՐՆԱԹՈՍՅԱՆ Ե Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ակտիվ միջանկյալ արգասիքի՝ ացետալդեհիդի, ազդեցությունը պրոպանի, պրոպիլենի և պրոպան-պրոպիլենային խառնուրդների օսցիլյացիոն օքսիդացման վրա: Ցույց է տրված, որ ացետալդեհիդի հավելումները ածխաջրածին-թթվածին խառնուրդներին էապես կրճատում են պրոցեսի ինդուկցիայի ժամանակը և լայնացնում բնութագրող մեծությունների տիրույթը, որտեղ դիտվում են օսցիլյացիաներ: Ուսումնասիրված են նաև ացետալդեհիդի ազդեցությունը օսցիլյացիաների պարբերության և ամպլիտուդաների վրա կախված ածխաջրածին-թթվածին բաղադրությունից:

Ցույց է տրված, որ ավելացված ացետալդեհիդի քանակներն ինքնին չեն բերում տատանումների: Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս, որ օսցիլյացիաների պատճառ կարող են հանդիսանալ ացետալդեհիդից առաջացած ացետիլ և ացետիլպերօքսիդային ռադիկալների, ինչպես նաև առավել կոնցենտրացիաներով կուտակվող ալիլպերօքսիդային ռադիկալների ռեակցիաները:

## THE INFLUENCE OF ACETALDEHYDE ADDITIONS ON THE OSCILLATION OXIDATION OF PROPANE AND PROPANE-PROPYLENE MIXTURES

S. G. BERNATOSSIAN and A. A. MANTASHIAN

The influence of additions of the active intermediate product, acetaldehyde, on the oscillation oxidation of propane, propylene, and propane

propylene mixtures of various composition has been studied. It has been established that additions of acetaldehyde promote the appearance of oscillations, reduce the induction period essentially, and enlarge the parameter region of their existence. The influence of acetaldehyde on the oscillation features depending on the composition of hydrocarbon-oxygen mixtures has been investigated. On oxidation of propane with additions of acetaldehyde, and constancy of other parameters of the system, changes of the time of the reaction contact do not result any deviation in the amplitudes of the stable oscillations. It has been established that the amount of added acetaldehyde provoke no oscillation by itself. The results thus obtained indicate that reactions of acetyl and acetylperoxide radicals, arising from acetaldehyde and alkylperoxide radicals, as well accumulated in higher concentrations during the oxidation of the hydrocarbons, are responsible for the appearance of oscillations.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бернатосян С. Г., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 1, с. 28.
2. Бернатосян С. Г., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 1, с. 34.
3. Mantashyan A. A., Bernatossyan S. G., Simonyan T. R. — Oxid. commu., 1983, vol. 5, № 1—2, p. 207.
4. Манташян А. А., Бернатосян С. Г. — Хим. физика, 1983, № 8, с. 1064.
5. Штерн В. Я. — Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М., Изд. АН СССР, 1960.
6. Гукасян П. С., Манташян А. А., Саядян Р. А. — Арм. хим. ж., т. 31, № 7, с. 461.
7. Gray P., Griffiths J. F., Maule R. J. — Faraday Symp. Chem. Soc., 1974, № 9, p. 103.
8. Griffiths J. F., Firth A., Gray P. — 15-th Symp. (Int) Comb., Tokyo, 1974, Pittsburgh, 1974, p. 1493.
9. Iang C. H., Gray B. F. — Trans. Faraday Soc., 1969, vol. 55, № 557, p. 1614.
10. Iang C. H., Gray B. F. — Phys. Chem., 1969, vol. 73 № 10, p. 3395.
11. Ениколопян Н. С. — ДАН СССР, 1958, т. 119, № 3, с. 520.
12. Поладян Е. А., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 2, с. 131.
13. Mantashyan A. A., Gukasyan P. S., Sayadyan R. A. — React. Kinet. Catal. Lett., 1979, vol. 11, № 3, p. 225.
14. Mantashyan A. A., Gukasyan P. S., Sayadyan R. A. — Archivum thermodynamik, Ispolnania, 1978, vol. 9, № 3, p. 273.
15. Манташян А. А., Хачатрян Л. А., Ниазян О. М., Арсентьев С. Д. — Кин. и кат., 1981, т. 22, № 3, с. 580.