

1. Ito T., Lunsford J. H. — *Nature* (London), 1985, v. 314, № 6013, p. 721.
2. Keller G. E., Bhasin M. M. — *J. Catal.*, 1982, v. 73, № 1, p. 9.
3. Otsuka K., Jinno K., Morikawa A. — *Chem. Lett.*, 1985, № 4, p. 499.
4. Otsuka K., Liu Q., Hetano M., Morikawa A. — *Chem. Lett.*, 1986, № 4, p. 467.
5. Asami K., Hashimoto S., Shikada T., Fujimoto K., Tominaga H. — *Chem. Lett.*, 1986, № 7, p. 1233.
6. Синева М. Ю., Воробьева Г. А., Корчак В. Н. — *Кин. и кат.*, 1986, т. 27, № 5, с. 1164.
7. Benson S. W. — *Oxid. Commun.*, 1982, v. 2, № 3—4, p. 169.
8. Khachatryan L. A., Nlasyan O. M., Mantashyan A. A., Vedenev V. I., Teltel'boim M. A. — *Int. J. Chem. Kinetic.*, 1982, v. 14, p. 1231.
9. Krupay B. W., Amenomlya Y. — *J. Catal.*, 1981, v. 67, p. 362.
10. Синева М. Ю., Корчак В. Н., Крылов О. В. — Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по механизму каталитических реакций, М., 1986, ч. II, с. 27.
11. Matsuura L., Utsumi T., Nakai M., Doi T. — *Chem. Lett.*, 1986, № 11, p. 1981.

*Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 97—101 (1988 г.)*

УДК 541.128.13+542.943.7+541.124.2

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ $C_3H_8$ с $H_2O_2$ НА ПОВЕРХНОСТИ $SiO_2$ НА РАДИКАЛЬНОМ УРОВНЕ

А. Ж. АРУТЮНЯН, А. М. ЭЛЧЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 XII 1986

Гетерогенный распад паров пероксида водорода протекает с участием радикалов  $OH$  и  $HO_2$  [1], которые на поверхности твердого тела проявляют заметную химическую активность [2—6]. С их участием, например, монооксид углерода гетерогенно превращается в  $CO_2$  [2, 3], из галогидов щелочных металлов образуются соответствующие диоксиды галогенов [4, 5], а метан и пропан на поверхности  $SiO_2$  и  $\gamma-Al_2O_3$  окисляются при весьма низких температурах [6]. С точки зрения понимания механизма этих процессов заслуживают внимания результаты работ [7, 8], в которых показано, что вместо гидропероксидных радикалов, генерируемых в газовую фазу при гетерогенном распаде  $H_2O_2$ , в присутствии метана с поверхности кварцевого стекла в объем переходят алкилпероксидные радикалы. Исходя из закономерностей накопления промежуточных продуктов реакции окисления метана в работе [7] сделано заключение, что они принимают участие в процессе гетерогенного образования метанола.

Имеющиеся данные, однако, не позволяют, хотя бы в общих чертах, представить пути превращения появляющихся на поверхности радикалов в конечные продукты.

Изучение реакций  $H_2O_2$  с различными соединениями представляет практический интерес как с точки зрения поиска путей повышения выхода полезных продуктов, так и для понимания особенностей гетероген-

ных процессов, связанных с реакциями лабильных адсорбированных активных частиц, образовавшихся на пассивных поверхностях из легко-разлагающихся соединений.

В настоящей работе изучена реакция  $C_3H_8$  с  $H_2O_2$  на поверхности  $SiO_2$  при 423 К на радикальном уровне. Опыты проведены на вакуумно-струевой установке. Смесь  $3,5C_3H_8 + 3,5CO_2 + H_2O_2$  с общим давлением 0,52 кПа подавалась в реактор, заполненный таблетками  $SiO_2$  (аэросил-175), при температуре 423 К. Методика эксперимента описана в работе [9], в которой показано, что в аналогичных условиях распад  $H_2O_2$  протекает на внешней поверхности таблетки, величина которой в экспериментах менялась от 1 до 14 см<sup>2</sup>. Время прохождения смеси через реактор варьировалось от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  с.

В первой серии опытов кинетические закономерности накопления радикалов при распаде паров  $H_2O_2$  в отсутствие и в присутствии пропана в смеси изучены в реакторе ( $d=0,6$  см,  $l=1,0$  см,  $v=0,28$  см<sup>3</sup>) с таблетками  $SiO_2$  с геометрической поверхностью 1 см<sup>2</sup>. Отношение величины поверхности таблеток  $SiO_2$  к свободному объему реактора ( $s/v$ ) составляло 3,5 см<sup>-1</sup>. При распаде  $H_2O_2$  в отсутствие пропана зарегистрированы спектры ЭПР с ярко выраженными расщеплениями,

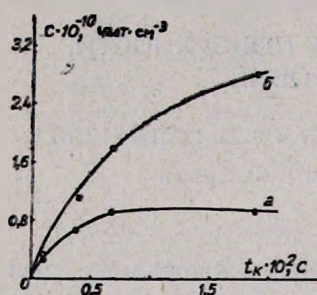


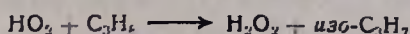
Рис. Кинетика накопления радикалов в случае смесей  $H_2O_2 + 7CO_2$  (а) и  $H_2O_2 + 3,5C_3H_8 + 3,5CO_2$  (б).

характерны и для радикалов  $HO_2$ . С увеличением времени пребывания реакционной смеси в реакторе концентрация радикалов  $HO_2$  увеличивалась до некоторого постоянного значения (рис. а). При добавке в смесь пропана количество и природа образовавшихся радикалов менялись. При больших временах контакта записывался спектр ЭПР алкилпероксидного радикала, концентрация которого в 3 раза превышала концентрацию радикала  $HO_2$ , полученную в отсутствие пропана, а при малых временах контакта — суммарный спектр радикалов  $HO_2$  и  $RO_2$ . Как видно

из рисунка (б), в изученном интервале времен контакта концентрация радикалов  $RO_2$  в отличие от радикалов  $HO_2$  непрерывно растет.

Концентрации радикалов  $HO_2$  и  $RO_2$  определяются разностью скоростей их образования и гибели. С увеличением концентрации радикалов в объеме скорость гибели увеличивается и становится равной скорости генерации, в результате чего устанавливается максимальная концентрация радикалов. Радикалы  $HO_2$ , будучи активными, погибают с большей скоростью, в результате их концентрация в газе быстрее, чем в случае  $RO_2$ , достигает максимального значения. При малых временах контакта величины концентраций радикалов  $RO_2$  и  $HO_2$  соизмеримы, а при больших временах контакта, по указанной выше причине, концентрация радикалов  $RO_2$  превышает концентрацию радикалов  $HO_2$ . В отсутствие пероксида водорода в реагирующей смеси в газовой фазе радикалы не были обнаружены. Картина не меняется, если в смесь добавляется кислород.

Радикалы  $RO_2$  образуются либо на поверхности с частичным переходом в объем, либо в объеме, благодаря реакциям радикалов  $HO_2$ , генерируемых поверхностью в результате гетерогенного радикального распада  $H_2O_2$  [2, 3]. Если образование алкилпероксидных радикалов в газовой фазе представить по реакциям:



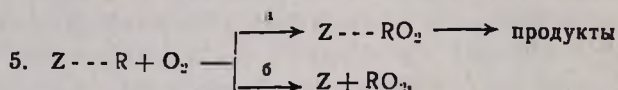
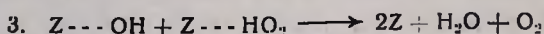
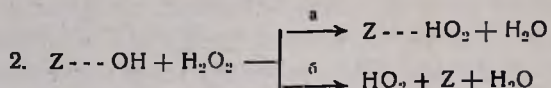
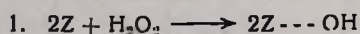
то из-за большой энергии активации первого акта (71 кДж·моль [10]) при низких температурах их протекание мало вероятно. Следовательно, образование радикалов связано с гетерогенными процессами. В пользу этого говорят также результаты опытов, проведенных в заполненном кусками таблеток  $SiO_2$  реакторе с  $s=14 \text{ см}^2$ ,  $s/v=60 \text{ см}^{-1}$ . Оказалось, что в отсутствие  $C_3H_8$  при распаде  $H_2O_2$  на выходе заполненного реактора в газовой фазе не обнаруживаются ни радикалы  $HO_2$ , ни пероксид водорода. Судя по тому, что в реакторе с меньшим  $s/v$  в аналогичных условиях радикалы  $HO_2$  генерируются в значительных количествах (рис. а), можно полагать, что в заполненном реакторе они образуются у входа реактора, на первых слоях образца, однако из-за эффективного разложения  $H_2O_2$  и гибели радикалов  $HO_2$  при прохождении остальных слоев образца они расходуются полностью. При добавлении в смесь пропана в газовой фазе обнаруживаются радикалы  $RO_2$ , концентрация которых соизмерима с той, которая наблюдалась в реакторе с  $s/v=3,5 \text{ см}^{-1}$ . Отношение концентраций алкилпероксидных и гидропероксидных радикалов в реакторе с  $s/v=3,5 \text{ см}^{-1}$  равно 3, а в случае реактора с  $s/v=60 \text{ см}^{-1}$  из-за низкой концентрации радикалов  $HO_2$  (она ниже чувствительности применяемого метода анализа) намного больше. Увеличение отношения  $[RO_2]/[HO_2]$  с ростом  $s/v$  указывает на гетерогенный характер процесса, о чем свидетельствует также состав молекулярных продуктов.

Основным продуктом реакции является ацетон, на порядок меньше его образуются формальдегид, пропионовый альдегид, метиловый, пропиловый и изопропиловый спирты. Увеличение  $s/v$  приводит к повышению выхода продуктов, не влияя на их соотношение. Очевидно, что полученные в данной работе закономерности образования радикалов, а также состав и количество молекулярных продуктов свидетельствуют о гетерогенном характере процесса.

В реакторе с  $s/v=60 \text{ см}^{-1}$  процесс изучен также при атмосферном давлении пропана. Количество продуктов и соотношение их концентраций при переходе от низких давлений к высоким не меняются. Из-за высокой концентрации пропана выход продуктов в этом случае значительно больше. Выход основного продукта—ацетона—при атмосферном давлении в расчете на количество подаваемого пероксида водорода достигает нескольких десятков процента, а при низких давлениях—около одного процента. Так как в обоих случаях концентрация  $H_2O_2$  в смеси примерно одинакова, то наблюдаемую разницу в величине выхода продуктов при низких (0,23 кПа) и высоких (26,6 кПа и вы-

ше) давлениях  $C_3H_8$  можно объяснить тем, что образовавшиеся при распаде  $H_2O_2$  радикалы  $OH$  и  $HO_2$  при низких давлениях пропана скорее реагируют между собой на поверхности или с налетающими из газовой фазы молекулами  $H_2O_2$ , превращаясь в воду и кислород, чем с молекулами  $C_3H_8$ . При увеличении концентрации пропана повышается вероятность реакции радикалов  $OH$  с молекулами  $C_3H_8$ , в результате выход  $C$ -содержащих продуктов увеличивается.

Принимая во внимание механизм радикального распада  $H_2O_2$  на поверхности  $SiO_2$  [11], а также полученные в настоящей работе и в [7] данные по образованию радикалов  $RO_2$  и продуктов распада, механизм генерации пероксидных радикалов в реакции совместного превращения  $C_3H_8$  и  $H_2O_2$  в общих чертах можно представить следующим образом:



где  $R$  — алкильный радикал.

Реакции 2 и 5 в приведенной схеме протекают с выделением энергии. В отдельных случаях за счет этой энергии радикалы  $HO_2$  и  $RO_2$  в момент образования отрываются от поверхности и переходят в газовую фазу (реакции 2б и 5б). Основная же их масса адсорбируется на поверхности (реакции 2а и 5а) и вступает в дальнейшие реакции, приводя к образованию молекулярных продуктов. В зависимости от природы и состояния поверхности доля переходящих с поверхности в объем пероксидных радикалов различна, но всегда закономерности генерации радикалов отражают реальную картину процессов, протекающих на поверхности твердого тела.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Vartikyan L. A., Minasyan V. T., Grigoryan G. L., Halbandyan A. B. — 7th International Symposium on Gas Kinetics Abstracts, August 23—27, 1982, Göttingen, Germany, p. 280.
2. Минасян В. Т., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 1, с. 45.
3. Вартикян Л. А., Гарибян Е. Г., Григорян Г. Л., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1980, т. 21, вып. 1, с. 1174.
4. Carlier M., Sahetchian K., Sochet L.-R. — Chem. Phys. Lett., 1979, v. 66, № 3, p. 557.

5. Абрамян А. Н., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1986, т. 289, № 4, с. 896.
6. Эдчян А. М., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1985, т. 285, № 3, с. 671.
7. Минисян В. Т., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1985, т. 26, № 4, с. 984.
8. Минасян В. Т. — Гетерогенные факторы в реакции окисления метана, инициированной перекисью водорода. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ИХФ АН АрмССР, 1984.
9. Арутюнян А. Ж., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1985, т. 26, вып. 4, с. 785.
10. William J. Pitz, Charles K. Westbrook — Combustion and Flame. 1986, v. 63, № 1 and 2, p. 113.
11. Арутюнян А. Ж., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1986, т. 5, № 8, с. 1118.

*Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 101—104 (1988 г.)*

УДК 541.127+518.5

## К ПРОБЛЕМЕ АВТОМАТИЗАЦИИ МОДЕЛИРОВАНИЯ СЛОЖНЫХ МНОГОСТАДИЙНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

С. А. ЯН и С. С. ПОГОСЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван  
Вычислительный центр АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1987

В последнее время при моделировании сложных многостадийных процессов и управления ими широко применяются методы системного анализа, в частности, имитационного моделирования [1]. Это обусловлено тем, что многостадийные процессы характеризуются большим числом параметров, связанных друг с другом сложными зависимостями, которые трудно, а иногда невозможно отразить в математической модели.

Однако построение больших имитационных моделей требует многомесячного труда квалифицированных специалистов разных профилей. Уменьшение доли рутинного труда специалистов и сокращение срока работы стало актуальной проблемой.

Радикальным способом снижения трудоемкости при увеличении сложности моделируемых процессов является автоматизация процедур не только реализации, но и построения моделей.

В настоящей работе предложен системный подход к проблеме автоматизации моделирования сложных многостадийных химических реакций, основанный на идеях имитации.

Основными этапами кинетических исследований сложных химических реакций с помощью математического моделирования являются следующие: