

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издаётся с 1947 г.  
Выходит 12 раз в год  
на русском языке

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵԳԻԱ

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Ն. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իճեհյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մառնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,  
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ա. Հ. Վարդանյան,  
Ա. Ա. Տեր-Ռանգելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Баданян (зам. глав. редактора),  
С. А. Вартанян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),  
М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян,  
А. А. Матнишян, В. М. Тараян,  
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

Ֆիզիկական Բիմբա

Արծրունի Գ. Կ., Բեյբության Մ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Ացետալդեհիդի հետեբողին-կատալիտիկ օքսիդացումը, Ռեակտորի մակերևութի մշակման ազդեցությունը ացետալդեհիդի նախաստորոցային սեպտիայի կինետիկայի և միջանկյալ արգասեղանների վրա . . . . . 3

Մուրադյան Ա. Ա., Ղազարյան Կ. Գ., Ղարիբյան Թ. Ա., Մարգարիտ Լ. Ցա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Ալիլբլորիդի և ազդեկալնների փոխազդեցությունը միջանկյալ օքսիդային կատալիզատորների հետ . . . . . 8

Հովհաննիսյան Էմ. Ա., Վարդանյան Ի. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Պրոպիոնային ալդեհիդի օքսիդացման սեպտիայի մաքսիմալ արագությունը ԲՁԳ երկվույթի ուսումնասիրումը . . . . . 14

Պարունիկյան Դ. Գ., Վարդանյան Ի. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Ացետալդեհիդի դազաֆազ ցածրըքմաստեղանային հարուցված օքսիդացման սեպտիայի ուսումնասիրությունը . . . . . 30

Գրիգորյան Ռ. Ռ., Արսենտի Ս. Գ., Մանրաշյան Ա. Հ. — Ակտիվ կինետրոնները պրոպիլենի քիմիկ դազաֆազ օքսիդացման սեպտիայում . . . . . 24

Բեռնարոսյան Ս. Գ., Մանրաշյան Ա. Հ. — Պրոպանի օքսիլյացիոն օքսիդացումը շիթային պայմաններում: I. Մարող օքսիլյացիոններ . . . . . 28

Բեռնարոսյան Ս. Գ., Մանրաշյան Ա. Հ. — Պրոպանի օքսիլյացիոն օքսիդացումը շիթային պայմաններում: II. Չմարող օքսիլյացիոններ . . . . . 34

Բախյաջյան Ռ. Հ., Վարդանյան Ի. Ա. — Երբորգային բուսակինիդրոզերօքսիդի ազդեկալային քայքայման ուսումնասիրությունը նիկելի օքսիդի մակերեսին Ազատյան Տ. Ս., Սաղյան Ա. Մ., Խառատյան Ս. Լ. — Վոլֆրամի և մոլիբդենի շեկացած մակերեսի վրա սիլանի հետեբողին քայքայման ուսումնասիրությունը . . . . . 40

Ներսիսյան Հ. Հ., Խառատյան Ս. Լ. — Այբումը անցումային մետաղ-ածխաջրածին սիտեմներում և փոշի կարբիդների ստացումը . . . . . 40

Սարգսյան Յու. Ս., Աբովյան Լ. Ս., Սարգսյան Ա. Ա., Խառատյան Ս. Լ. — Պրոպիլիտի առաջացման օքսիդացումը օքսիդացումը անցումային մետաղների վրա անխառնածինների բարձրըքմաստեղանային քայքայումից . . . . . 54

Կարն Եաղորդումներ

Առուստամյան Ա. Մ., Հարությունյան Գ. Ա., Դեմիրյան Մ. Պ., Նալբանդյան Ա. Բ. — Համոզին շիթաների հետեբողին ճյուղավորումը ացետալդեհիդի օքսիդացման սեպտիայում: II. Տրամադի ազդեցությունը . . . . . 59

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Физическая химия

Арцуни Г. К., Бе бутян М. А., Налбандян А. Б. — Гетерогенно-каталитическое окисление ацетальдегида. Влияние обработки поверхности реактора на кинетику и промежуточные продукты предхолоднопламенной реакции окисления ацетальдегида . . . . . 3

Мурадян А. А., Газарян К. Г., Гарибян Т. А., Марголис Л. Я., Налбандян А. Б. — Взаимодействие C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Cl и радикалов с некоторыми оксидными катализаторами . . . . . 8

Оганесян Эм. А., Вардамян И. А., Налбандян А. Б. — Исследование явления ОТК максимальной скорости реакции окисления пропионового альдегида . . . . . 14

Пароникян Д. Г., Вардамян И. А., Налбандян А. Б. — Исследование реакции низкотемпературного инициированного газофазного окисления ацетальдегида . . . . . 20

<i>Григорян Р. Р., Арсентьев С. Д., Манташян А. А.</i> — Активные центры реакции термического газофазного окисления пропилена . . . . .	24
<i>Бернтоссян С. Г., Манташян А. А.</i> — Осцилляционное окисление пропана в поточном реакторе. I. Затухающие осцилляции . . . . .	28
<i>Бернтоссян С. Г., Манташян А. А.</i> — Осцилляционное окисление пропана в поточном реакторе. II. Незатухающие осцилляции . . . . .	34
<i>Бахчаджян Р. А., Варданян И. А.</i> — Изучение радикального распада гидропероксида трет-бутила на поверхности оксида никеля . . . . .	40
<i>Азатян Т. С., Садян А. М., Харатян С. Л.</i> — Исследование гетерогенного разложения силана на нагретой поверхности вольфрама и молибдена	45
<i>Нерсисян Г. А., Харатян С. Л.</i> — Горение в системах переходный металл—углеводород и синтез порошков карбидов . . . . .	49
<i>Сардарян Ю. С., Абовян Л. С., Саркисян А. А., Харатян С. Л.</i> — Закономерности образования пироуглерода при высокотемпературном пиролизе углеводородов на переходных металлах . . . . .	54

#### Краткие сообщения

<i>Арустамян А. М., Арутюнян Г. А., Демирчян М. П., Налбандян А. Б.</i> — Гетерогенное разветвление гомогенных цепей окисления ацетальдегида. II. Влияние диаметра . . . . .	59
--	----

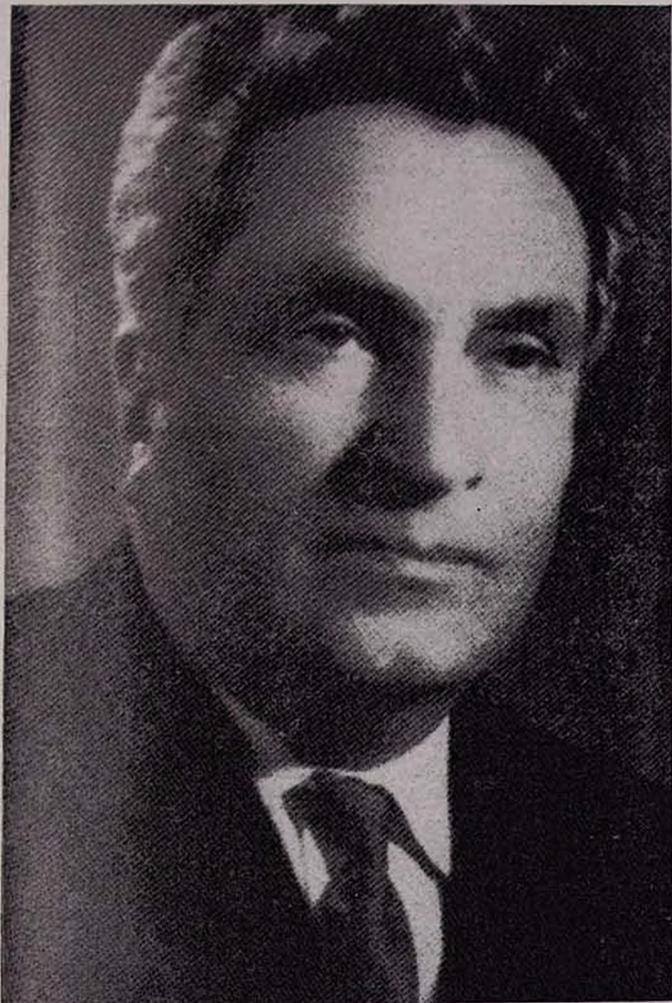
## CONTENTS

### Physical Chemistry

<i>Artsruni G. K., Beybutan M. A., Nalbandian A. B.</i> — Heterogeneous Catalytic Oxidation of Acetaldehyde. The Influence of the Treatment of the Reactor Surface upon the Pre-Cool Flame Reaction Kinetics of Acetaldehyde and the Intermediate Products . . . . .	3
<i>Muradian A. A., Gazarian K. G., Garibian T. A., Margolis L. Ya., Nalbandian A. B.</i> — Interaction of Allyl Chloride and Radicals with Some Oxide Catalysts . . . . .	8
<i>Oganessian Em. A., Vardanian I. A., Nalbandian A. B.</i> — Investigation of the Negative Temperature Coefficient Phenomenon in the Oxidation Reaction of Propionaldehyde . . . . .	14
<i>Paroniklon D. G., Vardanian I. A., Nalbandian A. B.</i> — Investigation of the Low-Temperature Initiated Gas Phase Oxidation of Acetaldehyde . . . . .	20
<i>Crigorian R. R., Arsentiev S. D., Mantashian A. A.</i> — Active Centres in the Thermic Gasphase Oxidation Reaction of Propylene . . . . .	24
<i>Berantossian S. G., Mantashian A. A.</i> — Oscillatory Oxidation of Propane in Flow Reactors. I. Extinguishing Oscillations . . . . .	28
<i>Berantossian S. G., Mantashian A. A.</i> — The Oscillatory Oxidation of Propane in Flow Reactors. II. Stable Non-Extinguishing Oscillations . . . . .	34
<i>Bakhchajlan R. A., Vardanian I. A.</i> — Investigation of the Radical Decomposition of <i>tert</i> -Butyl Hydroperoxide on the Surface of Nickel Oxide	40
<i>Azatian T. S., Sadian A. M., Kharatian S. L.</i> — Investigation of the Heterogeneous Decomposition of Silane on Red-Hot Surfaces of Tungsten and Molybdenum . . . . .	45
<i>Nersissian G. A., Kharatian S. L.</i> — Combustion in Metal—Hydrocarbon Systems and the Formation of Carbide Powders . . . . .	49
<i>Sardarian Yu. S., Abovian L. S., Sarkissian A. A., Kharatian S. L.</i> — Regularities in Pyrocarbon Formation During High-Temperature Pyrolysis of Hydrocarbons on Transition Metals . . . . .	54

### Short Communications

<i>Arustamian A. M., Arutyunian G. A., Demirchian M. P., Nalbandian A. B.</i> — Heterogeneous Branching of Homogeneous Chains in the Acetaldehyde Oxidation Reaction . . . . .	59
--	----



*Многоуважаемый АРАМ БАГРАТОВИЧ!*

*Президиум и Отделение химических наук Академии наук Армянской ССР, редакция «Армянского химического журнала» и вся химическая общественность республики сердечно поздравляют Вас с 75-летием со дня рождения и 50-летием научной деятельности.*

*С Вашим именем связаны становление и развитие теории цепных разветвленных процессов. За последние годы Вами внесен значительный вклад в изучение гомогенно-гетерогенных процессов.*

*Исследования, проводимые в созданном Вами Институте химической физики АН Арм.ССР, вносят большой вклад в химическую науку. Ваши труды получили широкое международное признание, свидетельством чего является избрание Вас почетным членом Нью-Йоркской Академии наук.*

*От всей души желаем Вам крепкого здоровья, творческих дерзаний.*

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ  
АЦЕТАЛЬДЕГИДА. ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ  
ПОВЕРХНОСТИ РЕАКТОРА НА КИНЕТИКУ  
И ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ПРЕДХОЛОДНОПЛАМЕННОЙ  
РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

Г. К. АРЦРУНИ, М. А. БЕЙБУТЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 IX 1981

Изучено влияние обработки поверхности реактора водными растворами LiCl, CsCl, а также HF на кинетику предхолоднопламенного газофазного окисления ацетальдегида. Показано, что увеличение количества LiCl, нанесенного на единицу поверхности, ускоряет реакцию, но не влияет на максимальные выходы промежуточных продуктов. Обработка поверхности реактора раствором CsCl резко ускоряет процесс. Однако при этом значительно падает максимальный выход надуксусной кислоты. Это падение тем больше, чем большее количество CsCl нанесено на единицу поверхности реактора.

Сделано заключение, что изученные соли по своей активности на реакцию окисления ацетальдегида можно расположить в ряд  $CsCl > KCl > LiCl$ .

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 10.

В предыдущих исследованиях [1] установлено, что в процессе низкотемпературного окисления ацетальдегида разветвление гомогенной цепи происходит на поверхности реактора в результате гетерогенного радикального распада надуксусной кислоты. Показано, что скорость реакции в сильной мере зависит от природы и состояния поверхности реакционного сосуда [2, 3]. Так, ее обработка водным раствором KCl приводит к образованию «холодного» пламени при температуре значительно ниже температуры его появления в реакторе, обработанном только идущей реакцией [4, 5]. Нами было показано также, что на скорость реакции оказывает существенное влияние количество соли, нанесенное на единицу поверхности реактора [6, 7].

В настоящей работе продолжено изучение влияния обработки поверхности реактора другими солями различной концентрации на кинетику расходования ацетальдегида и накопления промежуточных продуктов реакции.

Методика эксперимента описана в [6]. Изучалась реакция смеси  $2 CH_3CHO + O_2$  при общем давлении 300 тор в области температур 120—170°. Одинаковые пирексовые реакторы промывались водными растворами солей LiCl, CsCl и KCl. Серия опытов проведена в реакторе, промытом раствором HF, а затем проточной и дистиллированной водой. В таблице приведено количество соли, осевшей на  $1 \text{ см}^2$  поверхности реактора, измеренное до проведения реакции в реакторе. Как видим, в свежееобработанных реакторах, независимо от природы соли, количест-

за осевшей соли практически одинаковы и пропорциональны концентрациям их водных растворов. В работе [7] количество осевшей на поверхности реактора соли определялось после длительной обработки реактора реакцией. Причем отмеченная пропорциональность не наблюдалась, видимо, из-за постепенного уноса KCl с поверхности.

Таблица

Количество соли, осевшей на единице поверхности реактора, в зависимости от концентрации ее водного раствора

Реактор промыт растворами солей различной концентрации, %	Количество осевшей соли, мг/см <sup>2</sup> ·10 <sup>3</sup>	
LiCl	0,1	2,2
	1,0	20,0
	10,0	200,0
CsCl	1,0	25,0
	10,0	210,0
HCl	0,01	0,2
	0,1	2,6
	1,0	20,0
	10,0	210,0

Опыты показали, что при обработке поверхности реакторов 0,1 и 1% растворами LiCl, 0,01% KCl и HF холодное пламя возникает практически при одной и той же температуре (180°), что значительно выше полученной ранее (~120°) в реакторах, обработанных 0,1, 1 и 10% растворами KCl\*. На рис. 1 приведены кинетические кривые расходования ацетальдегида и накопления надуксусной, уксусной кислот и метилового спирта, оказавшиеся одинаковыми при указанных выше условиях. Видно, что концентрации надуксусной и уксусной кислот достигают ~22, 20%,

соответственно, и остаются постоянными в течение последующих 1—2 мин, концентрация же метилового спирта достигает 6—7%. Подобный выход на плато надуксусной и уксусной кислот можно объяснить уменьшением константы гетерогенного распада надуксусной кислоты, вероятно, вследствие пассивации поверхности реактора в ходе реакции промежуточными соединениями. Подобные эффекты наблюдались ранее другими исследователями при воспламенении смесей H<sub>2</sub> с O<sub>2</sub> [8].

В тех же условиях в реакторе, обработанном 10% LiCl (рис. 2), процесс протекает быстрее. Время достижения максимальных концентраций сокращается от 180 до 90—100 с. Холодное пламя возникает при 180°. Максимальные концентрации надуксусной и уксусной кислот достигают 21 и 20%, соответственно, а метилового спирта увеличивается с 6—7 до 9%. Важно отметить, что после достижения максимума наблюдается увеличение расходования ацетальдегида и резкое падение концентрации надкислоты, возрастание концентрации уксусной кислоты и CH<sub>3</sub>OH, связанное, очевидно, с появлением саморазогрева, отмеченного в [5].

Картина резко меняется при обработке поверхности реактора 1 и 10% растворами CsCl. Температура возникновения холодного пламени падает до 139 и 132° соответственно. Для поверхности, обработанной 0,1% CsCl, она оказалась равной 180°. При этом процесс заканчивается за 7—8 с. Из соответствующих кинетических кривых, представленных на рис. 3, 4, видно, что в результате большой активности поверхности мак-

\* В [6] при описании кинетических кривых накопления надуксусной кислоты на оси ординат пропущен коэффициент 2.

симильные концентрации надкислоты падают до 4,3 и 1% в реакторах, обработанных 1 и 10% растворами CsCl, соответственно. В первом случае вместе с концентрацией уксусной кислоты по ходу реакции быстро возрастает концентрация  $\text{CH}_3\text{OH}$ , в несколько раз превышая максимальную концентрацию надуксусной кислоты. Возрастает также количество образующейся двуокиси углерода. Аналогичная картина сохраняется и в реакторе, обработанном 10% раствором CsCl. Если концентрация надуксусной кислоты после достижения максимального значения падает, то концентрация уксусной кислоты по ходу реакции быстро возрастает и с тем большей скоростью, чем выше максимальная концентрация надкислоты. Метан и этан ни при одной из указанных обработок не были обнаружены.

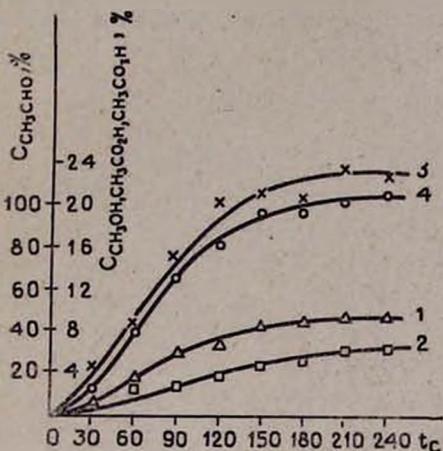


Рис. 1. Кинетика окисления ацетальдегида в реакторах, обработанных растворами 0,1 и 1% LiCl, 0,01% KCl, и промышленного HF.  $t = 170^\circ$ . 1 — расходование ацетальдегида; 2, 3, 4 — накопление  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  и  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , соответственно. (Здесь и далее в рисунках  $C_{\text{CH}_3\text{CHO}}$  и  $C_{\text{продукт}}$  приводятся в процентах от первоначальной концентрации ацетальдегида.  $C_{\text{CH}_3\text{CHO}} = \Delta[\text{CH}_3\text{CHO}] \% = ([\text{CH}_3\text{CHO}]_0 - [\text{CH}_3\text{CHO}]_t) \%$ ).

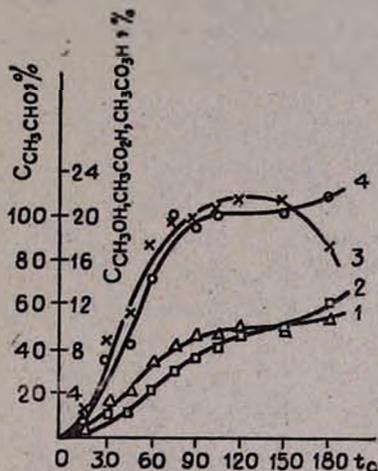


Рис. 2. Кинетика окисления ацетальдегида в реакторе, обработанном 10% LiCl.  $t = 170^\circ$ . 1 — расходование ацетальдегида; 2, 3, 4 — накопление  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , соответственно.

Полученные нами малые выходы надуксусной кислоты и относительно высокие выходы уксусной кислоты и метилового спирта, очевидно, можно связать, аналогично работам [9, 10], с большой активностью поверхности (покрытой CsCl) к распаду надуксусной кислоты. Последнее приводит к образованию значительных концентраций адсорбированных на поверхности радикалов  $\text{CH}_2\text{COO}_{\text{адс}}$ ,  $\text{OH}_{\text{адс}}$ ,  $\text{CH}_3_{\text{адс}}$  и др. Реакция радикалов  $\text{CH}_2\text{COO}_{\text{адс}}$  с альдегидом приводит к образованию уксусной кислоты, а рекомбинация радикалов  $\text{OH}^{\cdot}$  и  $\text{CH}_3^{\cdot}$  — к появлению метилового спирта. В реакторе, где максимальная концентрация надуксусной кислоты выше (1% CsCl), должны быть выше и выходы уксусной кислоты,

метилового спирта и  $\text{CO}_2$ , что и наблюдается на опыте. Следует отметить, что воспроизводимость экспериментов в реакторах, обработанных  $\text{CsCl}$ , оказалась неудовлетворительной. В противоположность данным, полученным в реакторах, обработанных другими солями и, в частности,  $\text{KCl}$ , обработка реактора проходящим «холодным» пламенем вместо ускорения реакции и понижения температуры появления «холодного» пламени оказывает обратное влияние. Для получения воспроизводимых результатов приходилось периодически заново обрабатывать реактор раствором соли  $\text{CsCl}$ . Из рис. 3,4 видно, что баланс между количеством израсходованного ацетальдегида и количествами образовавшихся продуктов нарушен. Это, по-видимому, связано с очень быстрым гетерогенным распадом надуксусной кислоты, приводящим при наличии уксусной кислоты к образованию полимерных продуктов, отравляющих поверхность реакционного сосуда.

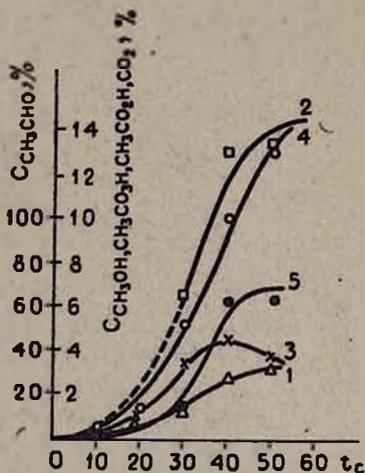


Рис. 3. Кинетика окисления ацетальдегида в реакторе, обработанном 1%  $\text{CsCl}$ .  $t=129^\circ$ . 1 — расходование ацетальдегида, 2, 3, 4, 5 — накопление  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CO}_2$ , соответственно.

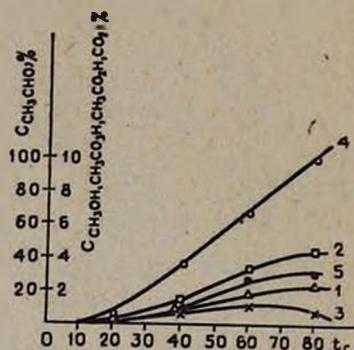


Рис. 4. Кинетика окисления ацетальдегида в реакторе, обработанном 10%  $\text{CsCl}$ .  $t=122^\circ$ . 1 — расходование ацетальдегида, 2, 3, 4, 5 — накопление  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CO}_2$ , соответственно.

Для проверки высказанного предположения в эвакуированный реактор, обработанный 10%  $\text{CsCl}$  при температуре  $122^\circ$ , была напущена смесь паров надуксусной кислоты с 3,5-кратным избытком уксусной кислоты. После выдержки этой смеси в реакторе в течение одной минуты был произведен анализ. В продуктах надуксусная кислота практически отсутствовала, а уксусная кислота оказалась в концентрации, вдвое меньшей первоначальной. Основным продуктом реакции оказалась двуокись углерода в количестве, близком к количеству распавшейся надкислоты. Эти опыты однозначно указывают на вероятность образования продуктов, возможно, полимерного характера, осаждающихся на поверхности реактора. Аналогичные опыты по распаду надуксусной кислоты были проделаны в реакторах, обработанных 1%  $\text{CsCl}$  и 1%  $\text{LiCl}$ . В обоих случаях пары надкислоты выдерживались в реакторах в течение 1 мин. В первом

случае распалось 55—60%, во втором—за то же время 3—5% надуксусной кислоты. Этим, очевидно, можно объяснить бурный характер процесса в реакторах, обработанных солями CsCl, и вялый характер процесса в реакторе, обработанном 1% LiCl.

На основании результатов, полученных в настоящей работе, можно сделать следующее заключение: по своему влиянию на закономерности накопления надуксусной кислоты, образующейся в ходе окисления ацетальдегида и ответственной за гетерогенное разветвление гомогенных цепей, изученные соли по активности можно расположить в ряд CsCl > KCl > LiCl.

ԱՅԵՏԱԼԴԵԶԻԴԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ-ԿԱՏԱԼԻՑԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ: ՌԵԱԿՏՈՐԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՄՇԱԿՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՅԵՏԱԼԴԵԶԻԴԻ ՆԱԽԱՍԱՌԸՐՈՑԱՅԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԻՋԱՆԿՅԱԼ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՎՐԱ

Գ. Կ. ԱՐՏՐՈՒՆԻ, Մ. Ա. ԲԵՅԲՈՒԹՅԱՆ Ե Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված է LiCl-ի և CsCl-ի ջրային լուծույթով, ինչպես նաև HF-ով մշակված մակերևույթների ազդեցությունը ացետալդեհիդի նախա-սառըրոցային օքսիդացման կինետիկայի վրա: Ցույց է տրված, որ միավոր մակերեսի վրա նստեցրած LiCl-ի քանակի մեծացումը արագացնում է ռեակցիան, սակայն չի ազդում միջանկյալ արգասիքների մաքսիմալ ելքերի վրա: Ռեակտորի մակերեսի մշակումը CsCl-ի ջրային լուծույթով կտրուկ արագացնում է սրըցեսը, ընդ որում նշանակալից կերպով ընկնում է գերքացախաթթվի մաքսիմալ ելքը: Այդ անկումը այնքան ավելի մեծ է, որքան շատ է ռեակտորի միավոր մակերեսին նստեցրած CsCl-ի քանակը:

Արված է եզրակացություն, որ ացետալդեհիդի օքսիդացման ռեակցիայի վրա ուսումնասիրված ազդերի ազդեցությունը ըստ իրենց ակտիվության կարելի է դասավորել հետևյալ շարքով՝ CsCl > KCl > LiCl:

## HETEROGENEOUS CATALYTIC OXIDATION OF ACETALDEHYDE. THE INFLUENCE OF THE TREATMENT OF THE REACTOR SURFACE UPON THE PRE-COOL FLAME REACTION KINETICS OF ACETALDEHYDE AND THE INTERMEDIATE PRODUCTS

G. K. ARTSRUNI, M. A. BEYBUTIAN and A. B. NALBANDIAN

The influence of the treatment of the reactor surface with aqueous LiCl, CsCl and HF on the kinetics of the pre-cool flame gas-phase oxidation of acetaldehyde has been studied.

On the basis of experimental results it may be concluded that their influence on the reaction rate and on the kinetics of  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  may be arranged according to their activity in the following order: CsCl > KCl > LiCl.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. B. Nalbandyan, E. A. Oganesyanyan, R. R. Grigoryan, I. A. Garibyan, I. A. Vardanyan, Combust. Flame, 30, 177 (1977).
2. R. J. Pease, J. Am. Chem. Soc., 55, 2753 (1933).

3. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 212, 400 (1973).
4. D. I. Bell, G. Skirrow, C. F. Tipper, Combust. Flame, 12, 557 (1965).
5. Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутиян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 30, 203 (1977).
6. А. В. Nalbandyan, G. K. Artsruni, M. A. Beubutyun, Oxid. Commun., 1, 39 (1979).
7. Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутиян, А. Б. Налбандян, Тр. IV Международ. конф. по гетерогенному катализу, Болгария, 1979, 373.
8. В. В. Азатян, Р. Г. Алиев, Г. А. Арутюнян, Г. А. Мартоян, А. Б. Налбандян, А. А. Шавард, Кни. и кат., 21, 1592 (1980).
9. Э. А. Оганесян, И. А. Капанцян, А. Б. Налбандян, Кни. и кат., 17, 165 (1976).
10. Г. О. Багдасарян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 224, 359, (1975).

*Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 8—14 (1983 г.)*

УДК 541.128.13+547.322

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $C_3H_5Cl$ И РАДИКАЛОВ С НЕКОТОРЫМИ ОКСИДНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

А. А. МУРАДЯН, К. Г. ГАЗАРЯН, Т. А. ГАРИБЯН,  
Л. Я. МАРГОЛИС и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 X 1982

Изучено взаимодействие аллилхлорида с некоторыми оксидными катализаторами (3%  $MoO_3/MgO$ ,  $ZnO$  и  $MnO_2$ ) в смесях, богатых и бедных кислородом при атмосферном давлении и 663°K в проточной системе. Обсуждены возможные пути образования продуктов. Одновременно изучено взаимодействие аллильных и аллилперекисных радикалов с  $Vi_2O_3 \cdot 3MoO_3$ ,  $ZnO/MgO$ ,  $MoO_3$  и  $MnO_2$ .

Рис. 3, библиограф. ссылок 6.

В литературе обсуждается механизм окисления пропилена на различных катализаторах и имеется ряд экспериментальных доказательств образования поверхностного аллильного комплекса из олефина [1]. Однако многие исследователи в схеме окисления пропилена предполагают образование не только поверхностного комплекса, но и свободных радикалов [2, 3]. Замещение одного из атомов водорода на галоид в молекуле олефина облегчает процесс образования аллильного комплекса. Вопрос о распаде этих комплексов и переходе в виде свободных аллильных радикалов с поверхности в газовую фазу до настоящего времени остается открытым.

В данной работе ставилась задача, применяя кинетический метод вымораживания радикалов [4], обнаружить последние методом ЭПР при взаимодействии  $C_3H_5Cl$  с некоторыми катализаторами окисления пропилена и выяснить роль молекулярного кислорода газовой фазы в процессе.

Ранее в работе [5] нами при термическом распаде диаллила, аллил-оксалата и ряда аллилгалоидов и их смесей с кислородом были обнаружены и записаны спектры ЭПР радикалов  $C_3H_5$  и  $C_3H_5O_2$ .

Поскольку не только поверхностные аллильные комплексы, но и свободные аллильные радикалы включаются в схему окисления пропилена, представлялось интересным вначале изучить взаимодействие этих радикалов с исследуемыми оксидными катализаторами.

## Экспериментальная часть

Исследования проводились на проточной установке, представленной на рис. 1.

Диаллил, являющийся источником аллильных радикалов, очищенный от кислорода при  $7,6 \text{ Па}$ , или смесь его с кислородом, разбавленная азотом ( $(\text{C}_3\text{H}_5)_2 : 5\text{O}_2 : 10\text{N}_2$ ) при  $P = 13,3 \text{ Па}$ , поступала снизу в кварцевый реактор 1 ( $d = 0,8 \text{ см}$ ,  $l = 7 \text{ см}$ ), заполненный кварцевой насадкой 3 и помещенный в печь. температура которой сохранялась постоянной и равной  $933^\circ\text{C}$  (пиролизер). На выходе пиролизера 1 помещался второй кварцевый реактор ( $d = 0,8 \text{ см}$ ,  $l = 4 \text{ см}$ ), температура которого варьировалась в эксперименте. Во второй реактор насыпалась кварцевая насадка, на которую помещались кусочки исследуемого стаблетирированного катализатора весом  $0,3 \text{ г}$ .

Прореагировавшие газы вместе с продуктами реакции с большой скоростью поступали на палец сосуда Дьюара, охлаждаемый жидким азотом. Последний помещался в резонатор ЭПР для накопления и регистрации свободных радикалов.

Распад аллилхлорида изучался при атмосферном давлении и температуре  $663^\circ\text{K}$ . В вертикально установленном реакторе помещались в один слой кусочки кварца и на них несколько кусочков стаблетирированного катализатора. Реакционная смесь содержала  $0,2 \text{ об. } \% \text{ C}_3\text{H}_5\text{Cl}$  в воздухе, азоте или гелии, являющихся носителями, содержащими  $21; 0,5$  и  $0,15 \text{ об. } \% \text{ O}_2$ , соответственно. Объемная скорость струи сохранялась постоянной и равной  $20 \text{ см}^3/\text{мин}$ .

Основная часть продуктов реакции направлялась на хроматографический анализ. Небольшая часть прореагировавших газов оттягивалась с большой скоростью при давлении  $13,3 \text{ Па}$  через диафрагму [6] и поступала на внутренний палец сосуда Дьюара, заполненного жидким азотом, помещенного в резонатор ЭПР спектрометра для накопления и регистрации свободных радикалов.

**Характеристика катализаторов.** Удельная поверхность,  $\text{м}^2/\text{г}$ :  $\text{ZnO} - 3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{MoO}_3 - 1,5$ ,  $\text{MnO}_2 - 56$ . При изучении взаимодействия  $\text{C}_3\text{H}_5$  и  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$  радикалов с поверхностью  $\text{ZnO}$  использовали  $5\%$   $\text{ZnO}$ ,

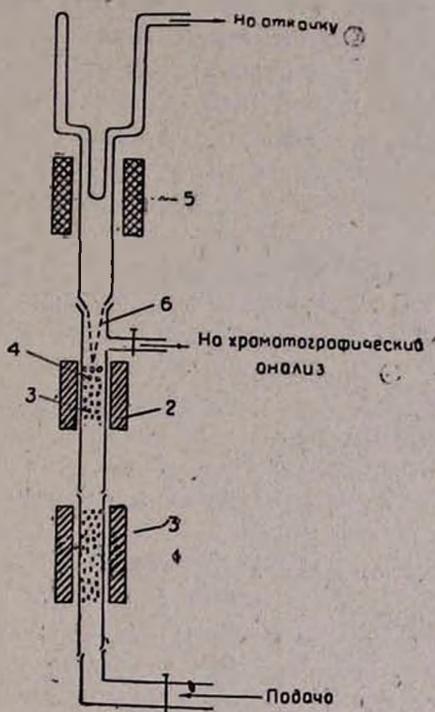


Рис. 1. Схема установки: 1 — пиролизер, 2 — кварцевый реактор, 3 — кварцевая насадка, 4 — стаблетирированный катализатор, 5 — резонатор ЭПР — спектрометра, 6 — диафрагма.

нанесенный на  $MgO$ , с удельной поверхностью  $\sim 40 \text{ м}^2/\text{г}$ . и  $MoO_3$  с удельной поверхностью  $3 \text{ м}^2/\text{г}$ .

### Результаты экспериментов

*Взаимодействие радикалов с катализаторами.* При взаимодействии аллильных и аллилперекисных радикалов с  $ZnO$  исходная концентрация радикалов оставалась практически постоянной в интервале  $303\text{—}573^\circ K$ , т. е. гибели радикалов не наблюдалось.

В случае  $Vi_2O_3 \cdot 3MoO_3$  исходная концентрация радикалов уменьшалась вдвое уже при комнатной температуре. Вычисленное из температурной зависимости скорости гибели радикалов значение эффективной энергии активации процесса в интервале  $303\text{—}433^\circ K$  составляет  $6,3 \text{ кДж/моль}$ .

При взаимодействии аллилперекисных радикалов с поверхностью  $MoO_3$ , измеренная энергия активации гибели радикалов в интервале  $298\text{—}423^\circ K$  оказалась равной  $18,4 \text{ кДж/моль}$ .

В присутствии  $MnO_2$  все радикалы, попадающие на поверхность катализатора, рекомбинировали на ней уже при комнатной температуре, поскольку в узле вымораживания они не регистрировались даже в течение более длительного времени их накопления.

*Взаимодействие  $C_3H_5Cl$  с катализаторами.* Предварительными опытами было показано, что в отсутствие катализатора превращения хлористого аллила до  $723^\circ K$  нет.

При взаимодействии  $C_3H_5Cl$  в богатой кислородом смеси с вышеуказанными катализаторами обнаружены, в основном, продукты глубокого окисления. На  $MoO_3 \cdot MgO$  в продуктах есть акролеин. Последний обнаружен и на  $ZnO$  в начальный момент эксперимента. Свободные радикалы обнаружены лишь при взаимодействии  $C_3H_5Cl$  с  $ZnO$ ; в продуктах найдены небольшие количества пропилена и водорода. Во всех случаях в продуктах обнаружен также  $HCl$ .

Уменьшение концентрации кислорода ( $0,15 \text{ об.}\%$ ) изменяет характер процесса. Так, при взаимодействии этой смеси с  $3\%$   $MoO_3$  на  $MgO$  в первые минуты эксперимента в продуктах обнаруживаются  $CO_2$  и малые количества акролеина. Через  $20 \text{ мин}$  после начала опыта в продуктах реакции акролеин уже не обнаруживается. Одновременно появляются пропилен, конверсия в которой достигает со временем  $20\%$ , а также аллен и диаллил. С момента появления заметных количеств пропилена в узле вымораживания записывается спектр ЭПР перекисных радикалов. На катализаторе появляются углеродсодержащие отложения, которые при обработке катализатора в атмосфере воздуха при  $773^\circ K$  обнаруживаются в виде  $CO_2$ .

Замена азота на гелий ( $[O_2]=0,15\%$ ) приводит к снижению общей конверсии хлористого аллила, но в продуктах реакции и в этом случае обнаруживаются пропилен, аллен, диаллил и перекисные радикалы.

Серия экспериментов была проведена со смесью  $0,2 \text{ об.}\%$   $C_3H_5Cl + N_2$ , содержащей  $0,5 \text{ об.}\%$   $O_2$  на  $ZnO$  и  $MnO_2$ .

На рис. 2,3 показано изменение состава продуктов реакции со временем взаимодействия смеси, бедной кислородом, с  $ZnO$  и  $MnO_2$ , соответственно.

В обоих случаях зарегистрированы спектры ЭПР аллилперекисных радикалов в газовой фазе на 80-й минуте на  $ZnO$  и на 100-й на  $MnO_2$ .

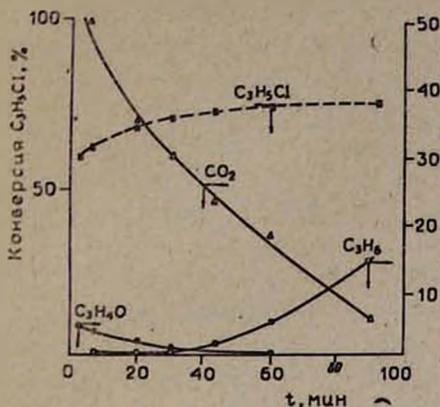


Рис. 2. Превращение аллилхлорида и накопление продуктов реакции в зависимости от времени эксперимента; 1 — конверсия  $C_3H_5Cl$ , 2 —  $CO_2$ , 3 —  $C_3H_4O$ , 4 —  $C_3H_6$  на катализаторе  $ZnO$ .

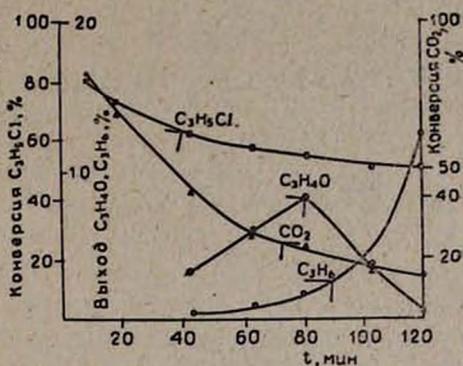


Рис. 3. Превращение аллилхлорида и накопление продуктов реакции в зависимости от времени эксперимента; 1 — конверсия  $C_3H_5Cl$ , 2 —  $CO_2$ , 3 —  $C_3H_4O$ , 4 —  $C_3H_6$  на катализаторе  $MnO_2$ .

Как видно из рисунков, в начальный момент времени основными продуктами взаимодействия  $C_3H_5Cl$  с  $ZnO$  и  $MnO_2$  являются  $CO_2$  и  $H_2O$ , затем количество  $CO_2$  уменьшается. Появляются продукты парциального окисления  $C_3H_5Cl$ : диаллил, аллен, пропилен. Имеет место частичное восстановление катализатора.

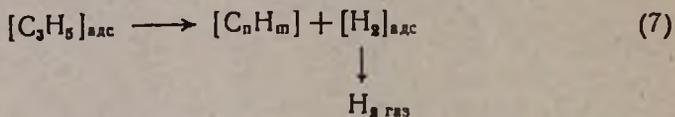
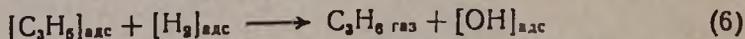
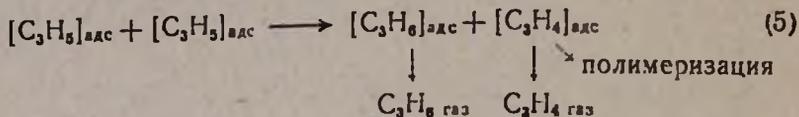
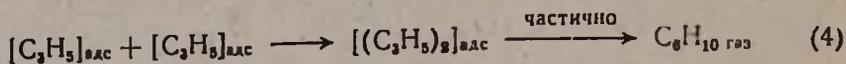
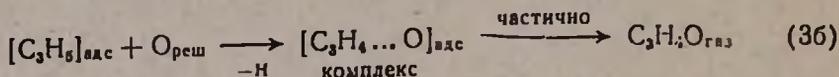
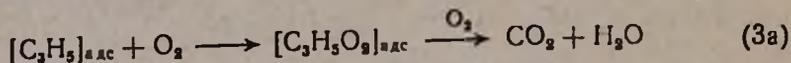
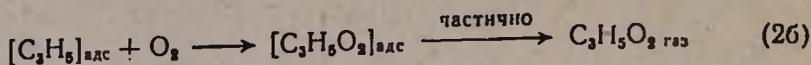
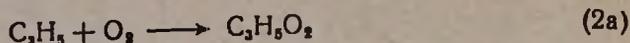
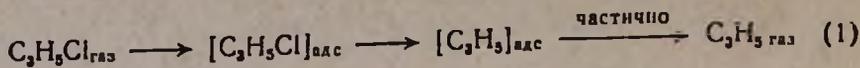
На поверхности катализаторов образуются углеродсодержащие соединения, и баланс не сводится.

Помещение ампулы с измельченным, отработанным катализатором  $ZnO$  в резонатор ЭПР спектрометра позволило зарегистрировать спектр ЭПР углерода. Исследование отработанного  $MnO_2$  методом ЭПР показало наличие ионов  $Mn^{+2}$  как в окружении карбоксилат-ионов (снэглет), так и в хлоридном окружении (секстет).

Таким образом, проведенное исследование показало, что при взаимодействии аллилхлорида с поверхностью оксидных катализаторов в системах, содержащих небольшие ( $\geq 0,5$  об. %) количества кислорода, происходит изменение состояния поверхности катализаторов, приводящее к изменению состава продуктов: уменьшается количество  $CO_2$ , появляются продукты диспропорционирования, рекомбинации и уплотнения.

### Обсуждение результатов

При взаимодействии аллилхлорида с катализаторами возможны следующие превращения образовавшегося аллила, приведенные в схеме, которая не претендует на описание детального механизма.



На свежей поверхности изученных оксидных катализаторов и при их частичном восстановлении хлористый аллил адсорбируется на поверхности и превращается в аллил, который в присутствии кислорода образует аллилперекисный радикал (1 и 2). Однако при большом избытке кислорода на  $MoO_3/MgO$  и  $MnO_2$  аллилперекисных радикалов не обнаружено, а в продуктах найден только  $CO_2$ , т. е. скорость стадии (3a) наибольшая.

Аллильный радикал способен на поверхности катализатора образовать с ионом металла  $\pi$ -аллильный комплекс, который реагирует с кислородом решетки, образуя акролеиноподобный комплекс и далее акролеин (3б). Этот путь превращения хорошо изучен [1].

На всех катализаторах протекают стадии (3—7), в которых адсорбированный аллил либо димеризуется в диаллил, либо происходит диспропорционирование с образованием пропилена и аллена.

Однако, если бы не было другого пути образования пропилена, выход пропилена и аллена должен был бы быть соизмеримым. На опыте же выход пропилена значительно превышает количество образовавшегося аллена. Возможно, что на катализаторе протекает реакция гидрирования аллила водородом (6), выделяющимся при зауглероживании поверхности катализатора, тем более, что при взаимодействии аллилхлорида с частично восстановленной окисью цинка наблюдается выделение водорода в газовую фазу (7), либо образующийся по стадии (5) аллен полимеризуется.

Таким образом, впервые при низких температурах и атмосферном давлении экспериментально установлено образование аллильных радикалов на поверхности  $MoO_3$  на  $MgO$ ,  $ZnO$  и частично восстановленном

$MnO_2$ , а в присутствии кислорода в газовой фазе обнаружен аллилперекисный радикал. В окисленном состоянии (3а) на поверхности катализатора эти радикалы погибают при температуре катализа.

Сопоставление результатов по превращению аллилхлорида с данными по взаимодействию аллилперекисных радикалов с  $MnO_2$  показывает, что образование кислородсодержащих соединений, вероятно, протекает по гетерогенному механизму.

Как следует из наших данных, при взаимодействии аллилхлорида с  $ZnO$  радикалы обнаружены в смеси как бедной, так и богатой кислородом. Данные же по изучению гибели радикалов на этой поверхности свидетельствуют о том, что на этой поверхности ни аллильные, ни аллилперекисные радикалы не гибнут, вплоть до  $573^\circ K$ .

Это еще раз подтверждает то, что радикалы легко десорбируют с поверхности  $ZnO$ .

Восстановление катализаторов окисления способствует образованию аллилперекисных радикалов, которые частично вылетают в объем, а адсорбированный аллил превращается в димеры, продукты диспропорционирования и гидрирования.

Эти данные подтверждают результаты исследования [6], в котором масс-спектрометрическим методом при более высоких температурах были обнаружены радикалы в объеме в присутствии восстановленной формы марганца и в отсутствие их над  $MnO_2$ . Проведенные исследования показывают, что разнообразные реакции превращения аллилхлорида на окисных системах протекают по гетерогенно-гомогенному механизму.

## ԱԼԻԼՔԼՈՐԻԴԻ ԵՎ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Ա. ՄՈՒՐԱԴԻԱՆ, Կ. Գ. ՂԱԶԱՐԻԱՆ, Թ. Ա. ԴԱՐԻԲԻԱՆ,  
Լ. Յա. ՄԱՐԳՈԼԻՍ և Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴԻԱՆ

Մթնոլորտային ճնշման տակ հոսքային պայմաններում և  $663^\circ K$ -ում թղթվածնով հարուստ և աղքատ խառնուրդով ուսումնասիրված է ալիլքլորիդի փոխազդեցությունը մի քանի օքսիդային կատալիզատորների հետ  $3\%$   $MoO_3/MgO$ ,  $ZnO$  և  $MnO_2$ : Քննարկված են վերջանյութերի առաջացման հնարավոր ճանապարհները: Միաժամանակ ուսումնասիրված է ալիլ- և ալիլպերօքսիդային ռադիկալների փոխազդեցությունը  $Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$ ,  $ZnO$ ,  $MoO_3$  և  $MnO_2$  կատալիզատորների հետ:

## INTERACTION OF ALLYL CHLORIDE AND RADICALS WITH SOME OXIDE CATALYSTS

A. A. MURADIAN, K. G. GAZARIAN, T. A. GARIBIAN,  
L. Ya. MARGOLIS and A. B. NALBANDIAN

The interaction of allyl chloride with certain oxide catalysts ( $3\%$   $MoO_3/MgO$ ,  $ZnO$  and  $MnO_2$ ) in oxygen-rich and oxygen-depleted mixtures has been studied at atmospheric pressure and  $663^\circ K$  in a flow system. The possible routes of final product formation have been dis-

cussed. A partial regeneration of the catalysts leading to the formation of partial oxidation products has been observed in oxygen-depleted mixtures. Allyl peroxide radicals have been detected in the gas phase by an ESR technique.

The interaction of allyl and allyl peroxide radicals with  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MoO}_3$  and  $\text{MnO}_2$  catalysts has been studied as well.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Я. Марголис, Окисление углеводов на гетерогенных катализаторах, Изд. «Химия», 1977.
2. В. Grzybowska, J. Haber, J. Janas, J. Cat., 49, 150 (1977).
3. А. А. Davydov, А. А. Yefremov, V. G. Mikhailchenko, K. D. Sokolowski, J. Cat., 58, 1 (1979).
4. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм.ССР, 1975.
5. А. М. Мурадян, К. Г. Газарян, Т. А. Гарибян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 35, 177 (1981).
6. J. Novakova, Z. Doljek, J. Cat., 37, 540 (1975).

Армянский химический журнал, т. 36, № 1, 14—20 (1983 г.)

УДК 541.127

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ ОТК МАКСИМАЛЬНОЙ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИОНОВОГО АЛЬДЕГИДА

Эм. А. ОГАНЕСЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 X 1982

Методом ЭПР изучено окисление пропионового альдегида в интервале 623—833°K в проточных условиях при атмосферном давлении в пирексовом реакторе, обработанном борной кислотой. Сделано заключение, что явление ОТК обусловлено конкурентной реакцией распада радикала  $\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}$  и его взаимодействия с кислородом.

Рис. 4, библиограф. ссылки 14.

Проблеме отрицательного температурного коэффициента (ОТК) максимальной скорости реакции посвящены многочисленные исследования и монографии [1—3]. Дано множество объяснений. Преимущественно все авторы приходят к выводу, что явление ОТК связано с растущей нестабильностью критического промежуточного продукта с увеличением температуры. Вопрос заключается в том, какова природа этого продукта.

С нашей точки зрения в настоящее время следует упомянуть объяснение, предложенное в работе [4]. На примере окисления пропана показано предположение, что явление ОТК обусловлено конкурентной реакцией распада радикалов типа  $\text{RO}_2$ ,  $\text{RO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$  и взаимодействия радикалов  $\text{RO}_2$  и  $\text{CH}_3\text{CO}_2$  с ацетальдегидом и углеводородом, со-

ответственно, приводящего к образованию перекисных соединений, в частности, надуксусной кислоты, ответственной за разветвление цепи. С повышением температуры уменьшение скорости образования последней вызывает падение скорости процесса. Подобной точки зрения придерживаются в [5].

Результаты морфологического исследования ОТК при окислении *n*-бутана объяснены конкуренцией между продолжением цепи и изомеризацией радикалов  $RO_2$  или  $RCO_3$  [6].

Дальнейший прогресс в этом направлении связан с применением ЭПР [7, 8]. Так например, в [7] на основании экспериментальных данных сделано заключение, что явление ОТК обусловлено сменой ведущих активных центров и промежуточных продуктов, ответственных за разветвление цепи. В низкотемпературной области были обнаружены радикалы  $RO_2$  и  $ROOH$ , а в высокотемпературной— $HO_2$  и  $H_2O_2$ .

Сведения, касающиеся ОТК в реакциях окисления альдегидов, весьма скудны [9, 10]. В частности, в работе [10] установлен только факт существования ОТК в реакции окисления пропионового альдегида.

Настоящая работа посвящена изучению причин явления ОТК при окислении пропионового альдегида методом ЭПР. Исследования помогут понять причину этого явления в реакциях окисления углеводородов, в ходе которых в качестве промежуточного продукта образуется пропионовый альдегид.

Эксперименты проведены в области 623—833°K в пирексовом реакторе ( $l=30$  см,  $d=1,5$  см), обработанном борной кислотой, в проточных условиях при атмосферном давлении. Содержание  $C_2H_5CHO$  в воздухе составляло 0,5—1,7%. Методика опытов подобна описанной в [11].

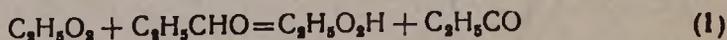
Температурная зависимость максимальной скорости реакции в координатах Аррениуса при  $[C_2H_5CHO]_0=10^{17}$  молек/см<sup>3</sup> представлена на рис. 1, из которого видно, что область ОТК в условиях опыта наблюдается в интервале 623—683°K. Подробно кинетика окисления пропионового альдегида изучена при 623, 683 и 803°K, соответствующих падению, минимуму и увеличению максимальной скорости реакции. Во всех случаях зарегистрированы спектры ЭПР перекисных радикалов.

На рис. 2 приведена кинетика окисления пропионового альдегида при 623°K. Из перекисных соединений в продуктах реакции обнаружены в незначительных количествах надпропионовая кислота ( $\sim 10^{16}$  молек./см<sup>3</sup>) и гидропероксид этила, кинетика накопления которого приведена на рисунке. В связи с малыми количествами  $C_2H_5CO_3H$  изучение кинетики ее накопления было затруднительно.

Как видно из рис. 2, процесс окисления пропионового альдегида носит автокаталитический характер. Максимальная концентрация радикалов в пределах ошибок эксперимента достигается одновременно с максимальной скоростью расходования альдегида. Этот факт явился экспериментальным обоснованием того, что обнаруженные перекисные радикалы являются ведущими активными центрами.

Наличие двух типов органических перекисей—промежуточных продуктов, ответственных за разветвление в этой области температур [12],

говорит о том, что в условиях настоящих опытов образуются радикалы  $C_2H_5CO_3$  и  $C_2H_5O_2$ . Установление реального соотношения их количества возможно при сопоставлении кинетики накопления перекисных радикалов, определенной в опыте, с кинетикой накопления этила гидропероксида. Концентрация радикалов после достижения максимального значения падает, в то время как концентрация гидропероксида продолжает расти. Если бы вклад радикалов  $C_2H_5O_2$  в спектр ЭПР был бы значительным, то количества гидропероксида не должны были бы уменьшаться в том же интервале времени из-за



Отсюда можно заключить, что основной вклад в спектр ЭПР дают радикалы  $C_2H_5CO_2$ .

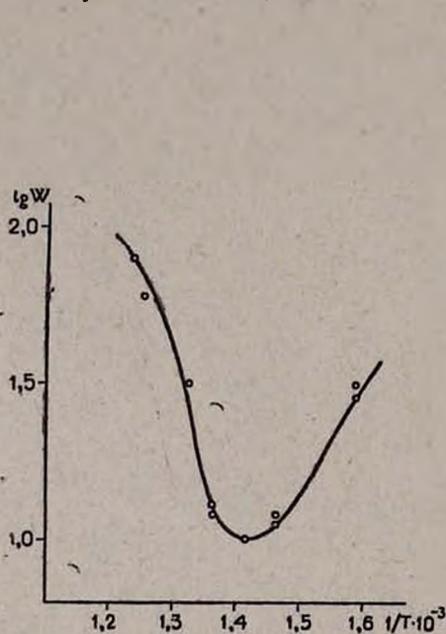


Рис. 1. Зависимость максимальной скорости расходования пропионового альдегида от температуры в арениусовских координатах ( $\lg W$  от  $1/T$ ,  $W$  — в произвольных единицах)

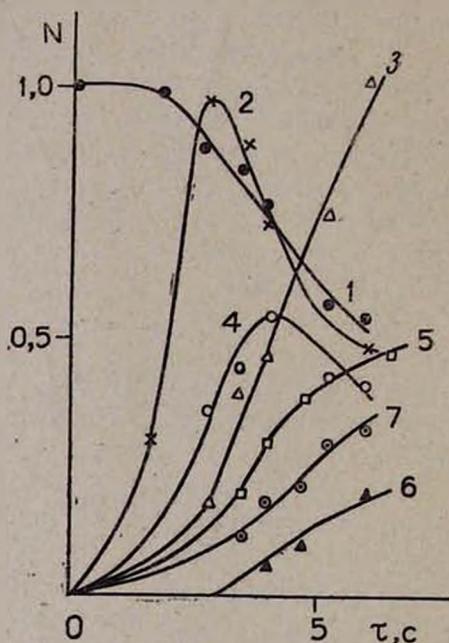
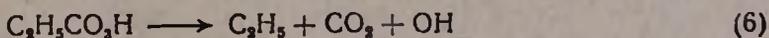
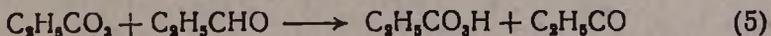
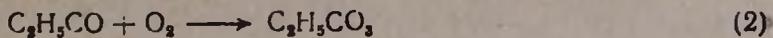


Рис. 2. Кинетика окисления  $C_2H_5CHO$  при  $T=623^\circ K$ . 1 —  $[C_2H_5CHO]=N \cdot 10^{17}$ , 2 —  $[радик.] = N \cdot 6 \cdot 10^{12}$ , 3 —  $[CH_2O] = N \cdot 2,5 \cdot 10^{16}$ , 4 —  $[RO_2H] = N \cdot 2,5 \cdot 10^{16}$ , 5 —  $[CO] = N \cdot 5 \cdot 10^{16}$ , 6 —  $[CO_2] = N \cdot 2 \cdot 10^{17}$ , 7 —  $[C_2H_4] = N \cdot 5 \cdot 10^{16}$  *част/см³*.

Образование основных продуктов при  $623^\circ K$  —  $CO$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_5O_2H$ ,  $CO_2$  — легко объясняется с точки зрения представлений о конкуренции реакций взаимодействия радикалов  $C_2H_5CO$  с кислородом или его распадом, развитых ранее в [13] и экспериментально обоснованных в [12].

Основные пути образования некоторых продуктов реакции (1) и (2—10)



Обнаружение больших количеств  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$  и тот факт, что отношение  $[\text{CO}]/[\text{CO}_2] > 1$ , приводят к выводу о существенном вкладе реакции (3). Сравнивая количества  $\text{CO}$ , этилена, этилгидропероксида при 3 с, получаем  $[\text{CO}]/[\text{C}_2\text{H}_4] \sim 1,5$ ,  $[\text{CO}] \sim \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$ . т. е.  $[\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}] > [\text{CO}]$ , на основании чего можно заключить, что этилгидропероксид образуется не только в результате реакций (3), (7), (1), но и (6), (7), (1).

На рис. 3 представлена кинетика окисления пропионового альдегида при  $683^\circ\text{K}$ . Из рисунка видно, что расходование альдегида по-прежнему происходит с автоускорением, и уменьшение его скорости сопровождается уменьшением концентрации перекисных радикалов. Перекисные соединения обнаруживаются в следах. Основными продуктами являются  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Обращает на себя внимание тот факт, что с повышением температуры от  $623$  до  $683^\circ\text{K}$  отношение  $[\text{CO}]/[\text{CO}_2]$  резко возрастает и становится  $\sim 10$ . Тот факт, что  $[\text{CO}]/[\text{C}_2\text{H}_4] \sim 1$ , а  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}]$  незначительна, обусловлен тем, что с повышением температуры возрастает как скорость реакции распада радикалов  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ , так и скорость реагирования радикалов  $\text{C}_2\text{H}_5$  с образованием этилена. Эти два фактора в сумме вызывают уменьшение скорости образования  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$ , в результате чего уменьшается доля разветвления, определяющаяся гидропероксидом.

Столь резкое изменение вышеуказанных отношений концентраций продуктов четко указывает на заметное снижение скоростей образования радикалов  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2$ , а также органических перекисных соединений, ответственных за разветвление, в связи с увеличением скорости реакции распада радикала  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ , приводящее в результате к падению максимальной скорости реакции. Обнаруженная в следах перекись водорода при этой температуре не может обеспечить разветвление с заметной скоростью.

На рис. 4 приведена кинетика окисления пропионового альдегида при  $803^\circ\text{K}$ . Процесс носит автокаталитический характер. Основными конечными продуктами являются окись углерода и этилен. Количество формальдегида и двуокиси углерода значительно меньше. В качестве промежуточных продуктов обнаружены радикалы  $\text{HO}_2$  и перекись во-

дорода, максимальные концентрации которых достигаются практически одновременно с максимальной скоростью расходования пропионового альдегида. При высоких температурах спектр ЭПР радикалов подобен спектру ЭПР радикалов  $\text{HO}_2$ , полученному в [14]. В пользу того, что при этих температурах образуются радикалы  $\text{HO}_2$ , свидетельствует появление в продуктах реакции перекиси водорода в значительных количествах с самого начала. Тот факт, что скорость накопления  $\text{H}_2\text{O}_2$   $W=4 \cdot 10^{16}$  *част/см<sup>3</sup>·с* при 1,5 с, хотя и меньше скорости ее образования, но соизмерима со скоростью расходования пропионового альдегида  $W=3 \cdot 10^{16}$  *част/см<sup>3</sup>·с*, указывает на то, что основным каналом расходования последнего является реакция  $\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ .

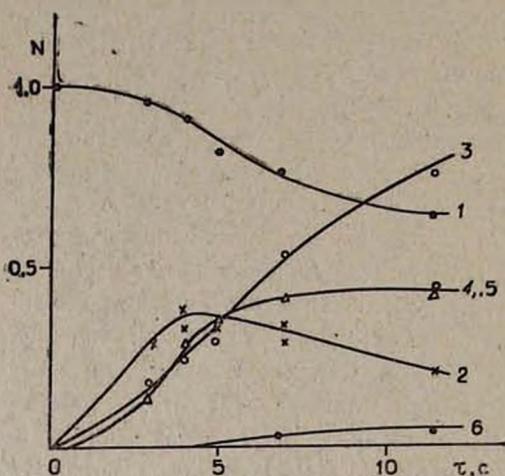


Рис. 3. Кинетика окисления  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  при  $T=683^\circ\text{K}$ . 1 —  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] = N \cdot 10^{17}$ , 2 — [радик.]  $= N \cdot 5 \cdot 10^{12}$ , 3 —  $[\text{CH}_2\text{O}] = N \cdot 2,5 \cdot 10^{16}$ , 4 —  $[\text{CO}] = N \cdot 5 \cdot 10^{16}$  (O), 5 —  $[\text{C}_2\text{H}_4] = N \cdot 5 \cdot 10^{16}$  ( $\Delta$ ), 6 —  $[\text{CO}_2] = N \cdot 5 \cdot 10^{16}$ , *част/см<sup>3</sup>*.

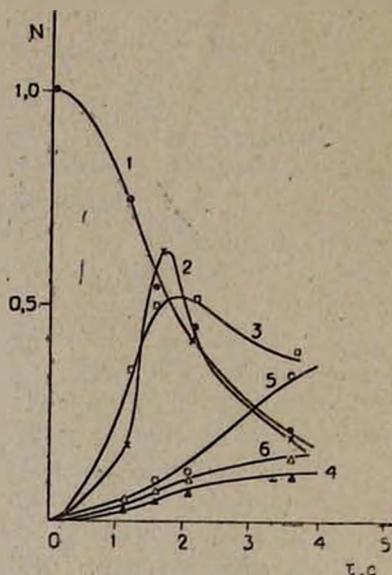


Рис. 4. Кинетика окисления  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  при  $T=803^\circ\text{K}$ , 1 —  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] = N \cdot 10^{17}$ , 2 — [радик.]  $= N \cdot 10^{13}$ , 3 —  $[\text{H}_2\text{O}_2] = N \cdot 1 \cdot 10^{16}$ , 4 —  $[\text{CO}]$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_4] = N \cdot 5 \cdot 10^{17}$ , 5 —  $[\text{CH}_2\text{O}] = N \cdot 2,5 \cdot 10^{16}$ , 6 —  $[\text{CO}_2] = N \cdot 5 \cdot 10^{16}$ , *част/см<sup>3</sup>*.

Возрастание скорости расходования альдегида при повышении температуры от 683 до 803°K сопровождается возрастанием концентрации радикалов  $\text{HO}_2$ .

Отметим, что хотя и количества окиси углерода и этилена близки друг к другу, однако отношение  $[\text{CO}]/[\text{CO}_2]$  по сравнению с полученным при 683°K уменьшилось и равно 8—9. При высоких температурах образование двуокиси углерода обусловлено дальнейшими реакциями  $\text{CO} : \text{OH} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{H}$ ,  $\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH}$ .

Как показали опыты, на положение минимума максимальной скорости реакции существенное влияние оказывает изменение содержания пропионового альдегида. Возрастание концентрации  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  от 0,5 до 1,7%, вызывая резкое увеличение концентрации надпропионовой кис-

лоты и скорости расходования альдегида, приводит к смещению положения минимума максимальной скорости реакции в область высоких температур.

Анализ результатов экспериментов показывает, что ведущими активными центрами в области ОТК служат преимущественно радикалы  $C_2H_5CO_2$ . В связи с термической нестабильностью концентрация радикалов  $C_2H_5CO_2$  и  $C_2H_5CO$  резко уменьшается с повышением температуры. Следствием этого является заметное уменьшение концентрации надпропионовой кислоты, ответственной за разветвление, что приводит к уменьшению скорости процесса. При дальнейшем увеличении температуры скорость реакции снова начинает расти, т. к. при сравнительно высоких температурах входит в силу вырожденное разветвление цепи, обусловленное реакцией радикального бимолекулярного распада перекиси водорода, протекающей с высокой энергией активации.

Полученные результаты позволяют заключить, что явление ОТК в процессе окисления пропионового альдегида обусловлено конкуренцией реакций распада и окисления радикала  $C_2H_5CO$ . В результате этого происходит изменение механизма реакции, которое проявляется в изменении природы активных центров и перекисных соединений, ответственных за разветвление. В области ОТК таковыми являются перекисные радикалы и органические пероксиды, а при высоких температурах — радикалы  $HO_2$  и перекись водорода.

На соотношение скоростей процессов распада и окисления радикала  $C_2H_5CO$  оказывает влияние, как это следует из данных, опубликованных нами ранее [12], не только температура, но и природа и состояние поверхности реакционного сосуда. Более детально роль гетерогенных факторов в области ОТК будет изучена позднее.

**ՊՐՈՊԻՈՆԱԶԻՆ ԱՂԵՆԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻՎԱՅԻ ՄԱՔՍԻՄԱԼ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԲՋԳ ԵՐԵՎՈՒՑԹԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ**

Է. Ա. ՂՈՎԶԱՆԻՍՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Ա. Մ. ՆԱԲԱՆԴԻԱՆ

ԷՊՈ մեթոդով ուսումնասիրված է պրոպիոնալդեհիդի օքսիդացումը  $623-833^\circ$  ջերմաստիճանային միջակայքում մթնոլորտային ճնշման տակ, բորաթթվով մշակված պիրեքսե ռեակտորում: Արված է հետևություն, որ ԲՋԳ (բացառական ջերմաստիճանային գործակից) երևույթը պայմանավորված է  $C_2H_5CO$  ռադիկալի ջայթյաման և թթվածնի հետ նրա փոխազդեցության ռեակցիաների մրցակցությունից: Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի մեխանիզմը փոխվում է առաջնորդող ակտիվ կենտրոնի փոխվելու դեպքում և պերօքսիդային միացությունները պատասխանատու են շղթայի ճյուղավորման համար:

**INVESTIGATION OF THE NEGATIVE TEMPERATURE COEFFICIENT PHENOMENON IN THE OXIDATION REACTION OF PROPIONALDEHYDE**

Em. A. OGANESSIAN, I. A. VARDANIAN and A. B. NALBANDIAN

The oxidation of propionaldehyde in a pyrex reactor treated with boric acid has been studied by the ESR method in a temperature range

of 623–833°K and at atmospheric pressure. It has been concluded that the phenomenon of negative temperature coefficient is conditioned by a competition between the decomposition of the radical  $C_2H_5CO$  and its interaction with oxygen.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
2. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.
3. Б. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, Изд. «Мир», М., 1968.
4. Н. С. Ениколопян, ДАН СССР, 119, 520 (1958).
5. А. А. Мантошян, Г. Л. Григорян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 204, 1392 (1972).
6. J. C. Déchaux, J. L. Filament, M. Lucquin, Comb. and Flame, 17, 205 (1971).
7. Г. А. Сачян, Г. Ш. Алавердян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 204, 883 (1972).
8. Е. А. Поладян, А. А. Мантошян, Арм. хим. ж., 29, 131 (1976).
9. R. R. Baldwin, D. H. Langford, M. J. Matchaw, K. W. Walker, D. A. Jorke, 13th Intern Symposium on Combustion, 251 (1971).
10. R. R. Baldwin, R. W. Walker, D. H. Langford, Trans. Far. Soc., 65, 3, 793 (1969).
11. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 30, 107 (1977).
12. Э. А. Оганесян, Канд. дисс., ИХФ АН Арм.ССР, Ереван, 1978.
13. G. Skirrow, J. E. Griffiths, Oxid. and Comb. Rev., 3, 47 (1968).
14. T. I. Adrian, E. L. Cochran, V. A. Bowers, J. Chem. Phys., 47, 5441 (1967).

Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 20–24 (1983 г.)

УДК 541.127

### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИНИЦИИРОВАННОГО ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

Д. Г. ПАРОНИКЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 III 1982

Изучено газофазное окисление уксусного альдегида в зависимости от исходных параметров (концентрация и тип инициатора, температура). Найден оптимальный режим получения надуксусной кислоты.

Табл. 3, библиограф. ссылки 4.

Получение надуксусной кислоты имеет важное практическое значение, т. к. она, обладая относительной стабильностью, является активным эпоксилирующим агентом. Наиболее перспективно ее получение при низкотемпературном окислении ацетальдегида. Как известно [1], окисление ацетальдегида ускоряется в присутствии добавок надуксусной кислоты, что можно объяснить гетерогенным распадом органических перекисей, сопровождающимся переходом в объем активных центров [2].

Процесс окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  в присутствии добавок надуксусной кислоты сравнительно мало изучен. В настоящей работе исследовалось влияние исходных параметров (концентрация и тип инициатора, температура) на скорость и выход надуксусной кислоты для установления эффективности применения этого способа для получения  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ .

Опыты проводились в проточных условиях при атмосферном давлении ( $\sim 93,1$  кПа) в пирексовом реакторе ( $l=20$  см,  $d=4$  см), обработанном реакцией, в интервале температур 450—500°К. Содержание ацетальдегида в воздухе = 14 об.%, а концентрация подаваемой надкислоты менялась от 0,1 до 0,2 об.%. Поток воздуха делился пополам. Часть его поступала в резервуар с ацетальдегидом, другая — в резервуар с надуксусной кислотой, которые помещались в термостат. Содержание альдегида и надкислоты в струе регулировалось подбором определенной температуры термостата. Надкислота синтезировалась по методу [3]. Методы анализа продуктов реакции подобны [4].

Последовательность опытов была следующей. Исследовалась реакция окисления ацетальдегида при заданной температуре в присутствии и в отсутствие добавок перекиси. Кроме того, отдельно изучался распад добавленной надкислоты. Измерения показали, что количества распавшейся перекиси находятся ниже точности анализа (3—5%).

Установлено, что добавки инициатора  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  ( $[\text{П}]_0$ ) в небольших количествах приводят к заметному ускорению реакции, что проявляется в увеличении количества израсходованного альдегида и надкислоты. Время пребывания реагирующей смеси в реакторе варьировалось от 32 до 96 с. Измерения показали, что оптимальный режим по селективности наблюдается при 48 с. Результаты одной из серий опытов, проведенных при  $T=473^\circ\text{K}$ ,  $\tau=48$  с и  $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0=14$  об.% в отсутствие и в присутствии инициатора, представлены в табл. 1. К примеру, при  $[\text{П}]_0=0,1$  об.% количество израсходованного ацетальдегида возрастает от 3,3 до 4,5%, а надуксусной кислоты — от 2,65 до 3,5%. При этом выход надкислоты составляет 77—80%. В вышеуказанных условиях изучено влияние количества добавляемой перекиси на процесс инициированного окисления альдегида. Соответствующие данные приведены также в табл. 1. Опыты показали, что с повышением количества добавленной надкислоты заметно возрастают количества израсходованного ацетальдегида и образовавшейся перекиси. Рост их более резок при увеличении  $[\text{П}]_0$  от 0,1 до 0,15%. Выход надуксусной кислоты максимален в опытах с  $[\text{П}]_0=0,15\%$ . Анализ полученных данных приводит к выводу, что оптимальный режим создается при проведении опытов в присутствии добавок  $[\text{П}]_0=0,15\%$ . В этом случае расход альдегида равен 4,9%, образуется 4,5% надуксусной кислоты и выход надкислоты равен 92%.

Экспериментально установлено очень сильное влияние температуры на процесс. Сказанное иллюстрирует данные, приведенные в табл. 2. При изменении температуры от 473 до 480°К при  $\tau=48$  с и  $[\text{П}]_0=0,2$  об.% расход альдегида увеличивается от 5,74 до 8,1%, а концентрация перекиси — от 4,49 до 5,4%, выход надкислоты падает до 68%. Подобные результаты наблюдаются и при  $[\text{П}]_0=0,15\%$ .

Тот факт, что с увеличением концентрации инициатора концентрация надкислоты стремится к насыщению (табл. 1), можно объяснить следующим образом. С одной стороны, чем больше количество распавшейся перекиси на поверхности, тем больше концентрация радикалов. В определенном диапазоне концентраций увеличение доли распавшейся надкислоты приводит к увеличению выхода радикалов в объем, а отсюда к заметному влиянию на процесс, в другом—к насыщению в связи с их гибелью. С другой стороны, интенсификация реакции может привести к уменьшению выхода надкислоты. Отсюда понятно существование оптимальной концентрации подаваемой перекиси. Точно также влияние температуры можно связать с тем, что меняется режим реакции распада надкислоты, в частности радикальный выход, и в каком-то диапазоне он становится более эффективным.

Таблица 1

Результаты опытов по окислению ацетальдегида при  $T=473^{\circ}\text{K}$ ,  $\tau=48$  с,  $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0=14$  об. % в присутствии и в отсутствие инициатора

$[\text{I}]_0$ , об. %	Расход $\text{CH}_3\text{CHO}$ , об. %	Образование $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , об. %	Выход $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , %
—	3,3	2,65	80
0,1	4,5	3,5	77
0,15	4,9	4,5	92
0,2	5,7	4,6	80

Таблица 2

Результаты опытов по окислению ацетальдегида иницированного 0,2 об. %  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , при  $\tau=48$  с и  $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0=14$  об. % в зависимости от температуры

$T$ , $^{\circ}\text{K}$	Расход $\text{CH}_3\text{CHO}$ , об. %	Образование $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , об. %	Выход $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , %
473	5,7	4,49	80
480	8,1	5,40	68

Имея в виду то обстоятельство, что степень распада поданного отдельно инициатора была ниже точности метода анализа, т. е. порядка 3—5%, и учитывая количества дополнительно израсходованного альдегида в его присутствии, можно оценить так называемую длину цепи, под которой подразумеваем отношение дополнительно израсходованного альдегида к количеству потребленного инициатора—распавшейся перекиси. Вычисления показывают, что длина цепи в оптимальном случае равна  $\sim 200$ , реально же она больше, поскольку не все количество распавшейся перекиси реализуется в виде радикалов.

Серия опытов была проведена и в присутствии стеклянной палочки ( $l=19$  см,  $d=6$  мм), обработанной 5% раствором  $\text{KCl}$ , введенной по центру в реакционный сосуд. Предварительно установлено, что необработанная палочка практически не влияет на ход процесса. Основанием для этих опытов послужило обнаруженное в [2] явление гетерогенного радикального распада органических перекисей с выходом радикалов в объем. Предполагалось, что добавленная и образовавшаяся перекиси, частично распадаясь на поверхности палочки, приведут к дополнительному иницированию процесса. Опыты показали, что в первые дни работы в присутствии инициатора (палочка с нанесенным  $\text{KCl}$ ) количества израсходованного альдегида и образовавшейся перекиси возрастают. При этом выход надкислоты становится несколько ниже, чем в отсут-

ствие инициатора. Однако затем при обработке реакцией эффективность влияния KCl на реакцию окисления ацетальдегида уменьшается. Результаты опытов в воспроизводимых условиях представлены в табл. 3. Добавление перекиси в присутствии палочки с KCl приводит к дополнительному расходу альдегида и к увеличению концентрации надкислоты. Эти закономерности также более ярко были выражены в первые дни работы. Оптимальной по-прежнему является добавка  $[II]_0 = 0,15\%$ .

Таблица 3

Результаты опытов по окислению ацетальдегида при 473°K,  $\tau = 48$  с и  $[CH_3CHO]_0 = 14$  об. % в отсутствие и в присутствии инициатора—палочки с KCl +  $CH_3CO_2H$

Палочка с KCl	$[II]_0$ , об. %	Расход $CH_3CHO$ , об. %	Образование $CH_3CO_2H$ , об. %	Выход $CH_3CO_2H$ , %
—	—	3,3	2,65	80
+	—	4,8	2,65	53
+	0,1	6,2	3,60	57
+	0,15	6,6	4,85	73
+	0,2	7,0	3,70	54

Тот факт, что введение стеклянной палочки, обработанной KCl, приводит к ускорению процесса окисления ацетальдегида, говорит о том, что в принципе возможно с помощью подобных стержней регулировать и управлять целным процессом. По всей видимости, требуется более оптимальное решение конструкции вводимой поверхности.

Обобщая результаты, можно отметить, что, действительно, использование процесса газофазного инициированного окисления ацетальдегида для получения значительных выходов надуксусной кислоты перспективно. Детальное изучение влияния различных параметров на ход реакции может привести к подбору оптимального режима.

**ԱՅԵՏԱԼԴԵՂԻԻ ԳԱՋԱՖԱԶ ՑԱՄՐՉԵՐԲՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄԸ ԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Գ. Գ. ՊԱՐՈՆԿՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԻԱՆՅԱՆ Ե Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ացետալդեհիդի գազաֆազ ցածրջերմաստիճանային հարուցված օքսիդացումը կախված նախնական պարամետրերից (հարուցիչի կոնցենտրացիա և տեսակ, ջերմաստիճան):

Փորձերը կատարվել են հոսքային պայմաններում մթնոլորտային ճնշման տակ, 450—500°K ջերմաստիճանային տիրույթում, պիրեքսե ռեակտորում ( $l = 20$  սմ,  $d = 4$  սմ), որը մշակված է ռեակցիայով:

Ացետալդեհիդի կոնցենտրացիան օդում կազմում է 14 ծավ. %, իսկ հարուցիչները (գերքացախաթթու) փոփոխվել է 0,1-ից մինչև 0,2 ծավ. %:

Մի շարք փորձեր կատարվել են ապակե ձողիկի ներկայությամբ ( $l = 19$  սմ,  $d = 6$  մմ), մշակված KCl-ի 5 % լուծույթով, որը մտցված է ռեակտորի կենտրոնով ներս:

Արդյունքները ցույց են տալիս, որ ոչ մեծ քանակներով հարուցիչի ավելացումը բերում է ացետալդեհիդի օքսիդացման պրոցեսի զգալի արագացման,

և երբ  $T=473^{\circ}\text{K}$ ,  $\tau=48$  վրկ,  $[P]_0=0,15$  ծավ. %  $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0=14$  ծավ. %  
ծախսվում է 4,9 ծավ. % ացետալդեհիդի և գոյանում է 4,5 ծավ. % գերբացա-  
խաթթու (եւրբ 92 % է):

Հաստատված է նաև, որ  $\text{KCl}$ -ով մշակված ապակե ձողիկի ռեակտոր  
մտցնելը արագացնում է ացետալդեհիդի օքսիդացման պրոցեսը:

## INVESTIGATION OF THE LOW-TEMPERATURE INITIATED GAS PHASE OXIDATION OF ACETALDEHYDE

D. G. PARONIKIAN, I. A. VARDANIVN and A. B. NALBANDIAN

The gas phase oxidation of acetaldehyde has been found to depend on the initial parameters (concentration and type of initiator, temperature).

As a result optimal conditions of peracetic acid formation have been determined.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Брюховецкий, Канд дисс., Борислав, 1979.
2. А. Б. Налбандян, в сб. «Проблемы химической кинетики», 1973, стр. 267.
3. В. Phillips, P. S. Starcher, B. D. Ash, J. Org. Chem., 1959, v. 23, 12.
4. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 212, 153 (1973).

*Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 24—28 (1983 г.)*

УДК 541,1+542,943+547,313,3

## АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА

Р. Р. ГРИГОРЯН, С. Д. АРСЕНТЬЕВ и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 I 1982

В реакции окисления пропилена для смесей  $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$  различных составов в большом интервале температур и давлений обнаружены радикалы. Во всех случаях в основном образуются перекисные радикалы  $\text{RO}_2$ . Обнаружены также радикалы  $\text{HO}_2$ . С увеличением содержания кислорода в реагирующей смеси наблюдается увеличение доли радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$  в смеси перекисных радикалов.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 12.

В настоящее время экспериментально установлено, что при окислении парафиновых углеводородов в зависимости от условий в наибольших концентрациях накапливаются радикалы  $\text{RO}_2$  и  $\text{HO}_2$  [1—6]. Недавно были обнаружены ведущие радикалы в процессе окисления первого представителя углеводородов олефинового ряда—этилена [7, 8]. Интересно, что ими оказались также алкилперекисные и гидроперекисные радикалы. Экспериментальные данные показывают, что окисление этилена, углеводорода, содержащего только  $\text{C}=\text{C}$  связь так же как окисление парафинового углеводорода—этана, протекает с участием алкильных и соответствующих алкилперекисных радикалов. Эти данные

заставляют подходить к механизму окисления олефиновых углеводородов с новых позиций [9].

В данной работе приводятся экспериментальные данные по образованию радикалов в процессе окисления другого олефина—пропилена, который в отличие от этилена содержит как двойную С=С, так и ординарную С-С связи. Если при окислении этилена реакции присоединения к кратной связи превосходят реакции отрыва в силу высокой прочности С-Н связи ( $\sim 435$  кДж/моль), то в пропилене вероятность реакции отрыва возрастает как следствие относительно слабой С-Н связи в метильной группе ( $\sim 360$  кДж/моль). Однако, согласно термодинамическим расчетам Бенсона [10], аллильные радикалы, которые могут возникать из пропилена в ходе его окисления, не должны приводить к образованию аллилперекисных радикалов при температурах термического окисления пропилена. Между тем, существует мнение, что окисление пропилена протекает с участием именно этих радикалов [11].

Опыты проводились в цилиндрическом кварцевом реакторе ( $d=7$  см,  $V=870$  см<sup>3</sup>), промытом водным раствором HF. Воспроизводимые результаты были получены после длительной обработки поверхности реактора реакцией. Для обнаружения радикалов был применен метод вымораживания с последующим детектированием парамагнитных частиц с помощью радиоспектрометра ЭПР [12]. Для улучшения условий стабилизации радикалов к газовому потоку, направляемому на вымораживание, добавлялось экспериментально подобранное количество газоматрицы (СО<sub>2</sub>). Отбор реакционных газов на вымораживание осуществлялся через диафрагмы двух типов [7]. Одна из них пропускала только радикалы типа RO<sub>2</sub> и не пропускала радикалы HO<sub>2</sub>. Другая, обработанная борной кислотой, пропускала как те, так и другие радикалы. Пропускающая способность диафрагм проверялась отбором газов на вымораживание при проведении эталонных реакций (окисление метана, водорода), обеспечивающих образование тех или других радикалов.

Исследования проводились со смесями различных составов. Интервалы исследованных давлений и температур для каждой из смесей приведены в таблице.

Таблица  
Условия проведения процесса при окислении  
пропилен-кислородных смесей  
различного состава

$C_3H_6 : O_2$	Давление, кПа	Температура, °К
3:1	13,0—50,0	570—870
2:1	13,0—33,0	570—700
1:1	13,0—27,0	570—670
1:2	13,0—33,0	620—700
1:7	13,0—32,0	620—710

Попытки изучить реакцию в статических условиях для ряда смесей не привели к успеху, поскольку после длительного периода индукции

реакция кончалась за сравнительно короткий промежуток времени. Накопить радикалы в детектируемых количествах в этих условиях не удалось. Поэтому дальнейшие эксперименты по обнаружению и изучению природы радикалов в основном проводились в струевых условиях при временах контакта, примерно соответствующих моменту достижения максимальной скорости процесса.

Применение диафрагмы, не пропускающей радикалы  $\text{HO}_2$ , позволило установить, что в разных смесях образуются разные радикалы. В смесях, богатых углеводородом ( $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 6 : 1,3 : 1,2 : 1$ ), во всем исследованном диапазоне температур и давлений накапливаются радикалы типа  $\text{RO}_2$ , спектр ЭПР которых (рис. 1а) может быть приписан смеси различных перекисных радикалов. Однако судить о природе этих радикалов и о том, есть ли в этой смеси аллилперекисные радикалы, только на основе этих данных, к сожалению, нельзя.

В бедных углеводородом смесях ( $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 1 : 2,1 : 5$  и  $1 : 7$ ) образуются другие радикалы. Спектр ЭПР вымороженных радикалов в этом случае (рис. 1б) идентичен спектру радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$ . Радикалы с таким спектром ЭПР фиксируются при фотохимическом [1] и термическом окислении метана [2].

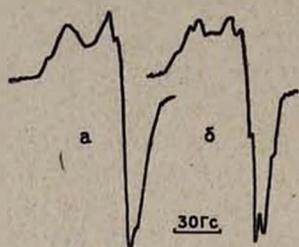


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов, вымороженных из реакции окисления пропилена с использованием диафрагмы, не пропускающей радикалы  $\text{HO}_2$  ( $T=633^\circ\text{K}$ ,  $P=26,66 \text{ кПа}$ ). а —  $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 3 : 1$ , б —  $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 1 : 7$ .

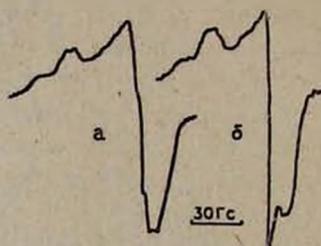


Рис. 2. Спектры ЭПР радикалов, вымороженных из реакции окисления пропилена с использованием диафрагмы, пропускающей радикалы  $\text{HO}_2$  ( $T=633^\circ\text{K}$ ,  $P=26,66 \text{ кПа}$ ). а —  $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 3 : 1$ , б —  $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 1 : 7$ .

Эксперименты с диафрагмой, пропускающей как алкилперекисные, так и гидроперекисные радикалы, показали, что во всех реакционных смесях наряду с радикалами  $\text{RO}_2$  образуются также радикалы  $\text{HO}_2$ . В этих опытах спектр ЭПР вымороженных радикалов соответствует спектру смеси радикалов  $\text{RO}_2$  и  $\text{HO}_2$  (рис. 2).

Для выяснения влияния состава реагирующей смеси на соотношение продуктов реакции в статических условиях ( $P=19,2 \text{ кПа}$ ,  $T=624^\circ$ ) получены кинетические кривые расхода исходных реагентов и накопления продуктов для смесей  $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 3 : 1$  и  $1 : 7$ . Результаты приведены на рис. 3 и 4. Кроме приведенных на рис. 3,4 продуктов, при окислении смеси  $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 3 : 1$  обнаружены также пропионовый альдегид, аллиловый спирт, перекись водорода,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и углеводороды  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ . Как видно из рис. 4, максимальная скорость процесса при окислении смеси  $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 1 : 7$  достигается в тот момент, когда концентрация ацетальдегида максимальна. В это же время концентрация перекисных ради-

калов также достигает максимума. Аналогичные закономерности наблюдаются и при проведении реакции в струевых условиях. К сожалению, при работе со смесью  $C_3H_6 : O_2 = 3 : 1$  в статических условиях не удается выморозить детектируемые количества перекисных радикалов. Однако эксперименты, проведенные в струевых условиях, показывают, что максимальная скорость процесса, как и при окислении в статических условиях, достигается при максимальной концентрации перекисных радикалов.

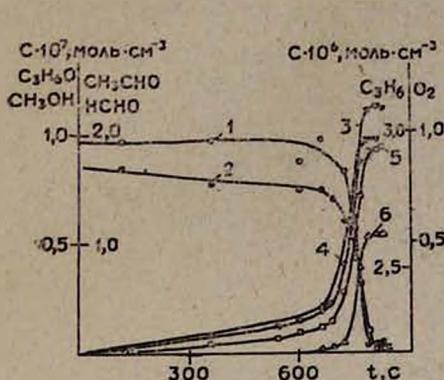


Рис. 3. Кинетика расхода реагентов и накопления продуктов при окислении пропилена ( $T=624^{\circ}K$ ,  $P=19,2$  кПа,  $C_3H_6 : O_2 = 3 : 1$ ). 1 —  $O_2$ , 2 —  $C_3H_6$ , 3 —  $CH_3CHO$ , 4 —  $HCHO$ , 5 —  $C_3H_6O$ , 6 —  $CH_3OH$ .

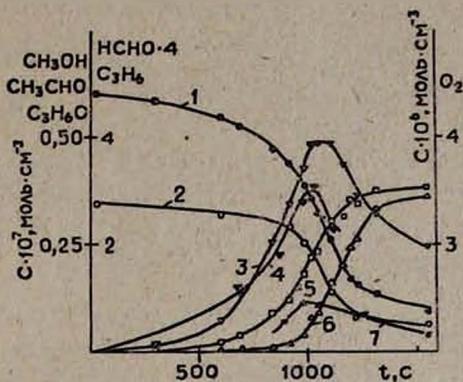


Рис. 4. Кинетика расхода реагентов и накопления продуктов при окислении пропилена ( $T=624^{\circ}K$ ,  $P=19,2$  кПа,  $C_3H_6 : O_2 = 1 : 7$ ). 1 —  $C_3H_6$ , 2 —  $O_2$ , 3 —  $CH_3CHO$ , 4 —  $HCHO$ , 5 —  $C_3H_6O$ , 6 —  $CH_3OH$ , 7 —  $RO_2$  отн. ед.

Из рис. 3 и 4 видно, что изменение соотношения исходных реагентов сравнительно слабо сказывается на количествах метилового спирта и формальдегида (в 1,5 и 2,5 раза, соответственно). В то же время происходит резкое падение количества ацетальдегида (почти в 5 раз) при переходе от богатой смеси к бедной. Такие продукты, как аллиловый спирт и пропионовый альдегид при окислении смеси  $C_3H_6 : O_2 = 1 : 7$  практически не образуются. Если учесть, что метиловый спирт и формальдегид возникают в результате дальнейших превращений радикала  $CH_3O_2$ , а продукты  $C_2-C_3$  возникают из радикалов, содержащих более одного атома углерода, то можно сделать вывод, что сильное обеднение реакционной смеси пропиленом должно привести к изменению соотношения перекисных радикалов в пользу радикала  $CH_3O_2$ . Этот вывод хорошо согласуется с полученными данными по вымораживанию радикалов.

ԱԿՏԻՎ ԿԵՆՏՐՈՆՆԵՐԸ ՊՐՈՊԻԼԵՆԻ ԹԵՐՄԻԿ ԳԱԶԱՑԱԶ  
ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻՆՈՒՄ

Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՅԵՎ Ե Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

Պրոպիլենի օքսիդացման ռեակցիայում  $C_3H_6 + O_2$  տարբեր հարաբերության խառնուրդների համար ջերմաստիճանի և ճնշման մեծ տիրույթում հայտ-

նարբերվել են ռադիկալներ: Բոլոր դեպքերում հիմնականում առաջանում են  $RO_2$  պերօքսիդային ռադիկալներ: Հայտնաբերվել են նաև հիդրոպերօքսիդային  $HO_2$  ռադիկալներ: Ռեակցիոն խառնուրդում ԲԲվածնի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ նկատվում է  $CH_3O_2$  ռադիկալների կոնցենտրացիայի աճ պերօքսիդային ռադիկալների խառնուրդում:

## ACTIVE CENTRES IN THE THERMIC GASPHASE OXIDATION REACTION OF PROPYLENE

R. R. ORIGORIAN, S. D. ARSENTIEV and A. A. MANTASHIAN

Free radicals have been detected in the oxidation reaction of propylene in mixtures of different  $C_3H_6:O_2$  ratios in a large region of temperature and pressure. In all cases mainly  $RO_2$  peroxide radicals are formed. Hydroperoxide  $HO_2$  radicals also have been found. An increase in the  $CH_3O_2$  radical concentration in the peroxide radical mixture has been observed with an increase in the oxygen content in the reaction mixture.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Манташян, М. А. Бейбутян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 202, 120 (1972).
2. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниазян, ЖФХ, 41, 341 (1977).
3. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниазян, Арм. хим. ж., 31, 49 (1978).
4. Е. А. Поладян, Г. Л. Григорян, Л. А. Хачатрян, А. А. Манташян, Кин. и кат., 17, 304 (1976).
5. Т. Р. Симонян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 32, 757 (1979).
6. M. Carlier, L.-R. Sochet, Comb. and Flame, 25, 309 (1975).
7. С. Д. Арсентьев, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 31, 643 (1978).
8. С. Д. Арсентьев, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 31, 700 (1978).
9. А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 32, 417, (1979).
10. W. S. Benson, J. Amer. Chem. Soc., 87, 972 (1965).
11. Е. С. Арцис, Е. И. Евзерихин, С. С. Поляк, В. Я. Штерн, Кин. и кат., 13, 1119 (1972).
12. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1975.

Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 28—33 (1983 г.)

УДК 541.124.7+547.214

## ОСЦИЛЛЯЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА В ПОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

### I. ЗАТУХАЮЩИЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ

С. Г. БЕРНАТОСЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 III 1982

Наблюдены затухающие осцилляции по температуре в газофазной реакции окисления пропана в специальном поточном реакторе, состоящем из двух секций, позволяющем стабилизировать холодное пламя. Показана взаимосвязь между осцилляциями

и стабилизированным режимом холодного пламенного окисления. Установлены области параметров, при которых возникают осцилляции. Найдена связь между условиями возникновения и характеристиками затухающих осцилляций.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 9.

При газофазном окислении углеводородов в определенном режиме могут наблюдаться последовательные пульсации температуры и давления, а также слабые вспышки свечения. Исследование такого осцилляционного режима реакции, которое может быть рассмотрено как частное проявление холодного пламенного окисления или сложных воспламенений, очевидно, необходимо не только для полного понимания механизма этих явлений, но и механизма сложных процессов окисления углеводородов в целом. Возникновение осцилляций в результате горения нефтепродуктов как в двигателях внутреннего сгорания, так и при любом технологическом осуществлении экзотермического химического процесса может привести к нежелательным результатам. Вместе с тем умелое управление процессом может позволить направить его в полезное русло.

Явление химических осцилляций, наблюдаемое в процессах окисления углеводородов, интенсивно исследуется как в статических [1, 2], так и в струевых условиях [3—5]. Основные результаты были получены с использованием хорошо перемешиваемого реактора [3—6] (well stirred flow reactor). Недавно в таких условиях на примере окисления пропана [4] были наблюдаемы также затухающие осцилляции, что обычно характерно для статических условий [2].

В настоящем сообщении приводятся данные по осцилляциям в пропан-кислородных смесях, полученные в поточной системе, в реакторе, не снабженном специальным перемешивающим устройством. Использован реактор специальной конструкции, предназначенный для стабилизаций холодного пламени и изучения его характеристик [7], представляющий собой два цилиндрических сосуда из молибденового стекла ( $l_1=310$  мм и  $l_2=120$  мм) с одинаковым диаметром ( $d=62$  мм), последовательно соединенные через узкую трубку ( $d=8,5$  мм). Обе секции реактора подогревались отдельно с помощью двух независимо регулируемых электропечей. Пламя стабилизируется во второй секции реактора и не может распространяться в первую секцию—в зону подготовки пламени—в силу высоких линейных скоростей в соединяющей узкой трубке. Для обнаружения быстрых неизотермических явлений были использованы чувствительные термодатчики никром-копаль ( $d=0,05$  мм). Поверхности термодатчиков пассивировались посредством нанесения двухслойных слоев этилового эфира ортокремниевой кислоты с промежуточной сушкой при 453—473°K [8]. Термодатчики в ходе работы время от времени извлекались из реактора и снова пассивировались указанным методом, как это рекомендуется в [8]. Поверхность реактора предварительно была обработана плавиковой кислотой (0,1 н). За поведением системы следили по изменениям температуры, непрерывная запись которой производилась с помощью автоматически записывающего устройства. Раздельный и регулируемый подогрев позволял изучать процесс при различных температурах в зоне подготовки пламени  $T_1(V_1=818$  см<sup>3</sup>) и во второй секции реактора  $T_2(V_2=330$  см<sup>3</sup>), в которой возникают осцилля-

ции. Температуры обеих печей независимо измерялись с помощью хромель-алюмелевых термопар и регулировались терморегуляторами. Реагенты пропан и кислород подавались из баллонов и до поступления в реактор перемешивались в специальном смесителе. Опыты проводились для эквимолярной смеси пропана с кислородом. Расходы газов измерялись и контролировались с помощью реометров. Регулирование давления и скоростей потоков осуществлялось посредством металлических и стеклянных вентилях. Время контакта  $\tau$  парировалось в диапазоне 10—28 с, а давление—от  $3,6 \cdot 10^4$  до  $4,5 \cdot 10^4$  Па. При этих условиях осцилляционный режим протекания реакции окисления пропана наблюдается в области 575—608°К.

Были зафиксированы два типа осцилляций: затухающие с переменной частотой и амплитудой колебаний, переходящие затем в стабилизированное холодное пламя, и стабильные, непрерывно повторяющиеся осцилляции с постоянной частотой и амплитудой колебаний. На рис. 1 приведена диаграмма  $\tau$  (начальная температура  $T_1$ —время контакта  $\tau$ ), на которой разграничены области существования стабильных (б) и затухающих осцилляций (в), а также области медленной реакции (а) и стабилизированного холодного пламени (г).

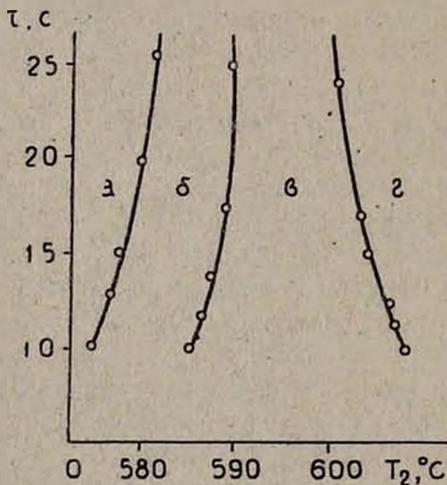


Рис. 1. Области существования различных режимов окисления смеси  $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$  при температуре в первой секции реактора  $T_1 = 575^\circ K$  и давлении  $P = 4,2 \cdot 10^4$  Па,  $T_2$ —начальная температура второй секции реактора;  $\tau$ —время контакта: а—область медленной реакции, б—незатухающих осцилляций, в—затухающих осцилляций, г—стабилизированного холодного пламени.

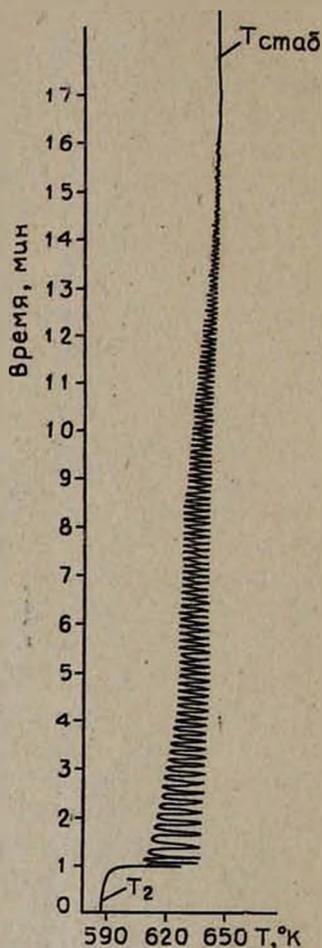


Рис. 2. Затухающие осцилляции в смеси  $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$  при  $T_1 = 575^\circ K$ ,  $T_2 = 583^\circ K$ ,  $P = 4,2 \cdot 10^4$  Па и  $\tau = 12$  с.

В настоящем сообщении приводятся и обсуждаются результаты, полученные при изучении затухающих осцилляций. На рис. 2 показана типичная картина затухающих осцилляций: система переходит в свое устойчивое состояние—стабилизированное холодное пламя—через многократные, ослабевающие с течением времени колебания по температуре.

Таблица

Параметры затухающих осцилляций ( $P=4,2 \cdot 10^4$  Па,  $T_1=573^\circ\text{K}$ )

Начальная температура, $T_2, ^\circ\text{K}$	Время контакта, $\tau, \text{c}$	Максимальная амплитуда, $A_m, ^\circ\text{K}$	Число осцилляций, $n$	Время затухания, $t_{\text{зат}}, \text{c}$	Пороговая температура осцилляций, $T_{\text{пор}}, \text{c}$	Температура стабилизир. холодного пламени, $T_{\text{stab}}, ^\circ\text{K}$
606,5	11,5	3	4	20	656	659
601	11,5	13	11	65	656	656
599	11,5	18	16	100	655	656
594	11,5	22,5	29	180	654	653
591	11,5	26	51	320	650	649
589	11,5	28	67	480	649	648,5
587	11,5	33,5	120	990	647	647
593	13	23	19	200	646	646
593	15	22,5	19	150	648	647
593	18	22,5	17	200	644	639
593	21	24	15	130	645	638
593	26	22	18	150	648	635

Было установлено, что даже незначительные изменения параметров процесса приводят к существенному изменению параметров осцилляций. Как видно из таблицы, при изменении скорости струи и начальной температуры происходит изменение характеристик осцилляций. Так, например, с уменьшением начальной температуры реактора продолжительность протекания процесса в осцилляционном режиме—время затухания  $T_{\text{зат}}$ —возрастает (рис. 3), увеличивается число пульсаций  $n$ . Увеличиваются также максимальные амплитуда и период колебаний. При этом уменьшается температура, при которой стабилизируется холодное пламя. Дальнейшее понижение начальной температуры ( $1-0,5^\circ\text{K}$ ) приводит к стабильным осцилляциям. Например, при  $\tau=11,5 \text{ c}$  и  $P=4,2 \cdot 10^4 \text{ Па}$  с понижением температуры от  $T_2=587$  до  $T_2=586,5^\circ\text{K}$  происходит переход системы от затухающих осцилляций к стабильным (рис. 1). Такой же переход режима затухающих осцилляций к стабильным наблюдается с изменением скорости подачи струи реагентов в реактор. Так, при  $T_2=589^\circ\text{K}$  и  $P=4,2 \cdot 10^4 \text{ Па}$  с изменением времени контакта от 16 до 18 с система из режима затухающих осцилляций переходит в режим непрерывных осцилляций.

На рис. 4 показано влияние скорости газового потока на процесс. С изменением времени контакта при постоянных значениях температуры и давления ( $T_2=593^\circ\text{K}$  и  $P=4,2 \cdot 10^4 \text{ Па}$ ) меняется также форма зату-

хающих осцилляций. В одном случае (рис. 4а), когда  $\tau = 13$  с, температура стабилизированного холодного пламени примерно равна максимальной температуре разогрева, т. е. пороговой температуре осцилляции ( $T_{\text{пор}}$ ). Как видно из рис. 4а, максимальная температура во времени практически остается постоянной ( $T_{\text{пор}} = 646^\circ\text{K}$ ). Происходит существенное изменение амплитуды за счет изменения лишь нижнего значения температуры осцилляций. В другом случае, при  $\tau = 26$  с (рис. 4в) наблюдается в основном уменьшение верхних значений температуры ( $T_{\text{пор}} = 648$ ,  $T_{\text{стаб}} = 635^\circ\text{K}$ ). Наконец, в третьем случае, при  $\tau = 21$  с, изменяются как минимальные, так и максимальные температуры колебаний, и холодное пламя стабилизируется при промежуточных температурах ( $T_{\text{пор}} = 645$ ,  $T_{\text{стаб}} = 633^\circ\text{K}$ ) (рис. 4б).

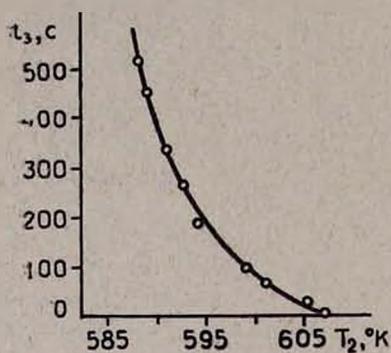


Рис. 3. Диаграмма зависимости времени затухания  $t_{\text{зат}}$  от начальной температуры реактора  $T_2$  при  $T_1 = 575^\circ\text{K}$ ,  $P = 4.2 \cdot 10^4$  Па и  $\tau = 11.5$  с.

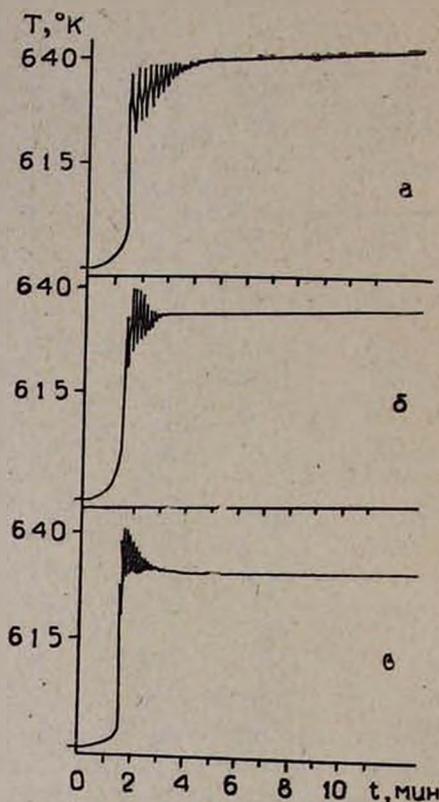


Рис. 4. Виды затухающих осцилляций при  $T_1 = 575^\circ\text{K}$ ,  $T_2 = 593^\circ\text{K}$ ,  $P = 4.2 \cdot 10^4$  Па и при различных временах контакта  $\tau$ : а — 13, б — 21, в — 26 с.

Полученные данные показывают, что в зависимости от времени контакта температура холодного пламени может изменяться, однако при этом верхняя пороговая температура остается практически постоянной (около  $648^\circ\text{K}$  при  $T_2 = 593^\circ\text{K}$ ) с точностью 4–6 $^\circ\text{K}$ . Пороговая температура осцилляции зависит в значительной степени от давления и меньшей степени от температуры второй секции реактора  $T_2$ .

Осцилляции, переходящие в стабилизированное холодное пламя, могут быть рассмотрены как последовательные холоднотемпературные вспышки, которые приводят к одному и тому же максимальному разогреву при данных начальных условиях. В результате этого верхняя пороговая температура остается практически постоянной. Незначительные отклонения могут быть связаны с изменениями условий теплоотдачи при изменении скорости газового потока. Интересно отметить, что

пороговая температура практически совпадает с температурой, при которой исчезают холодные пламена в пропан-кислородных смесях. По данным [9], повышение температуры стабилизированного холодного пламени пропана до 648—653°K приводит к снижению концентраций радикалов до значений, наблюдаемых в медленной реакции, и затуханию пламени.

## ՊՐՈՊԱՆԻ ՕՍՑԻԼՅԱՑԻՈՆ ՕԲՍԵՐՎԱՑՈՒՄԸ ՇԻՔԱՅԻՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

### I. ՄԱՐՈՂ ՕՍՑԻԼՅԱՑԻԱՆԵՐ

Ս. Գ. ԲԵՆՈՆԱԹՈՍՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

Պրոպանի գազաֆազ օքսիդացման ունակցիայում շիթային պայմաններում դիտվել են ջերմաստիճանի մարող օսցիլյացիաներ: Ռեակտորը կազմված է երկու մասից, որը և թույլ է տալիս կայունացնել սառը բոցը: Ցույց է տրվել կայունացված սառը բոցային օքսիդացման ունիմի և օսցիլյացիաների փոխադարձ կապը: Հայտնաբերվել են պարամետրերի տիրույթները, որոնց ժամանակ առաջացել են օսցիլյացիաներ: Գտնվել է օսցիլյացիաների առաջացման պայմանների և նրանց բնույթների միջև եղած կապը:

## OSCILLATORY OXIDATION OF PROPANE IN FLOW REACTORS

### I. EXTINGUISHING OSCILLATIONS

S. G. BERNATOSSIAN and A. A. MANTASHIAN

Extinguishing temperature oscillations have been observed in gas-phase oxidation reactions of propane in a special flow reactor consisting of two sections allowing to stabilize the cool flame. A relationship between oscillations and the stable regime of the coolflame oxidation has been established. The region of the parameters at which oscillation occurs has been established. A dependence between the oscillation arising conditions and their nature has been found.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. F. Griffiths, B. F. Gray, P. Gray, Thirteenth Symp. (Int.) on Comb., Pittsburgh, Pa, 1971, p. 239.
2. P. Gray, J. F. Griffiths, R. J. Moule, Faraday Symp. Chem. Soc., 1974, 103.
3. B. F. Gray, P. G. Felton, Comb. Flame, 23, 295 (1974).
4. P. G. Lignola, V. Caprio, A. Insola, G. Mondini, Berichte der Bunsen Gesel. für Phys. Chemie, 84, 369 (1980).
5. P. Gray, J. F. Griffiths, S. M. Hasko, P. G. Lignola, Proc. R. Soc., A374, 313 (1931).
6. J. F. Griffiths, P. G. Felton, P. Gray, Fourteenth Symp. (Int.) on Comb., Pittsburgh, Pa, 1973, p. 453.
7. П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Р. А. Саядян, Физика горения и взрыва, 12, 789 (1976).
8. В. В. Азатян, А. А. Шаверд, Б. Г. Гусак, Е. И. Интезарови, ДАН СССР, 224, 841 (1975).
9. А. А. Манташян, П. С. Гукасян, ДАН СССР, 234, 379 (1977).

## ОСЦИЛЛЯЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА В ПОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

### II. НЕЗАТУХАЮЩИЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ

С. Г. БЕРНАТОСЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 III 1982

Показано, что в реакции окисления пропана в поточных условиях в процессе установления режима стабилизированного холодного пламени система может находиться в режиме непрерывных осцилляций по температуре. Изучены характеристики гармонических и релаксационных осцилляций. Показано, что с изменением времени контакта изменяются амплитуды и частоты колебаний. Установлено, что верхняя пороговая температура при этом остается неизменной. Полученные данные показывают связь между осцилляциями и холодными пламенами, а также указывают на причины затухания холодных пламен.

Рис. 5, табл. 1, библиографических ссылок 14.

Как показано в [1], при окислении пропана в поточном двухсекционном реакторе, предназначенном для стабилизации холодного пламени [2], в определенных условиях в процессе установления режима стабилизированного холодного пламени наблюдаются затухающие осцилляции. Они возникают во второй части реактора, где стабилизируется холодное пламя. Таким образом, в поточном реакторе система переходит в свое устойчивое состояние через осцилляционный режим. Было установлено также, что незначительные изменения параметров могут перевести систему в режим непрерывных стабильных осцилляций с постоянной частотой и амплитудой. В этом режиме процесс может протекать сколько угодно долго.

В настоящем сообщении приведены и обсуждены результаты исследования стабильных осцилляций в том же реакторе при окислении эквивалентной пропан-кислородной смеси. Следует отметить, что незатухающие осцилляции в окислительных процессах были наблюдаемы ранее другими авторами, однако в других условиях [3—5]—в специальных хорошо перемешиваемых реакторах, снабженных мешалкой.

Методика проведения экспериментов и измерений, а также конструкция реактора описаны в предыдущем сообщении [1].

На рис. 1 показана типичная картина зависимости температуры от времени в первой и второй ячейках реактора в процессе возникновения осцилляций. Кривая 1 показывает изменение температуры во второй части в процессе перехода системы в колебательный режим при постоянной температуре в первой части реактора (кр. 2). Как видно, в момент возникновения осцилляции имеют максимальные амплитуду и период, а затем, как и в случае затухающих осцилляций [1], наблюдается уменьшение амплитуды и периода колебаний. Однако со временем изменения

становятся менее заметными и устанавливается режим стабильных незатухающих осцилляций. На рис. 1 стабильные осцилляции приводятся также при больших скоростях записи, что позволяет четче фиксировать характер колебательной кривой.

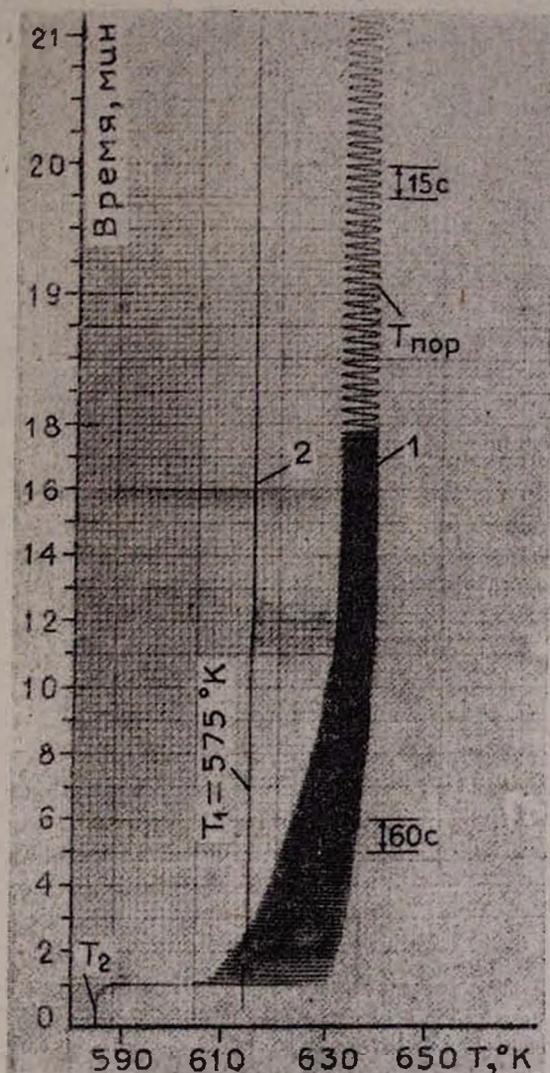


Рис. 1. Установление режима стабильных осцилляций при  $P=4,3 \cdot 10^4$  Па,  $T_1=575^\circ\text{K}$ ,  $T_2=585^\circ\text{K}$ ,  $\tau=15$  с для смеси  $\text{C}_2\text{H}_2:\text{O}_2=1:1$  ( $T_1$  приводится в другом масштабе).

В осцилляционном режиме система чувствительна к изменениям параметров. В возникшем осцилляционном процессе можно изменять амплитуду и частоту колебаний путем изменения температуры в реакторе, скорости подачи реагентов в реактор и давления системы. Отметим также, что, варьируя параметрами, можно нарушить режим стабильных осцилляций и через затухающие осцилляции перейти в режим стабилизированного холодного пламени.

В таблице приведены основные характеристики стабильных осцилляций при изменении параметров системы—времени контакта и начальной температуры второй секции реактора  $T_2$ .

Таблица

Параметры неизотермических осцилляций ( $P=4,3 \cdot 10^4$  Па,  $T_1=573^\circ\text{K}$ )

Начальная температура второй секции реактора, $T_2, ^\circ\text{K}$	Время контакта, $\tau, \text{c}$	Максимальная амплитуда, $A_m, ^\circ\text{K}$	Устойчивая амплитуда, $A, ^\circ\text{K}$	Максимальный период осцилляций, $T_m, \text{c}$	Период осцилляций, $T, \text{c}$	Пороговая температура, $T_{\text{пор}}, ^\circ\text{K}$
586,5	12	26,5	7,5	12	6	642
585	12	29,5	16,0	17	8	639
583	12	34,0	24,0	30	10	636
581	12	35,5	28,5	42	13	633
579	12	38,0	33,0	65	16	631
577	12	41,5	37,0	124	26	628
576	12	45,0	38,5	150	32	627
584	11	34	20	27	9	638
584	13	37	25	31	11	638
584	15	45	29	40	15	641
584	19	43	25	29	11	638
584	24	37	20	26	10	642
584	27	37	18	25	9	642

Получены разнообразные по форме осцилляционные кривые. Типичные из них, полученные при различных исходных температурах и различных скоростях струи, показаны на рис. 2 и 3. Как видим, форма осцилляционных кривых при постоянном давлении ( $P=4,3 \cdot 10^4$  Па) зависит как от начальной температуры  $T_2$  (рис. 2), так и от времени контакта (рис. 3) при постоянной температуре в первой секции реактора  $T_1$ . С понижением начальной температуры  $T_2$  или с увеличением скорости струи наблюдается увеличение амплитуды и периода колебаний. При малых периодах и малых амплитудах колебания являются более гармоническими и близки по виду к синусоидальным кривым (рис. 2а и 3а). С уменьшением температуры  $T_2$  и изменением времени контакта наблюдаются более сложные—ангармонические колебания, имеющие самые различные формы. Такого типа колебания были предсказаны Франк-Каменецким [6]. Наблюдаемые нами нелинейные колебания, в свою очередь, можно разделить на два типа. В одних случаях форма осцилляционных кривых (рис. 2б и 3б) близка к синусоидальной, хотя и амплитуда колебаний сравнительно резко меняется, тогда как частота колебаний почти не меняется. Как предполагает Франк-Каменецкий, в этом случае нелинейность дифференциальных уравнений в рассмотренной им модели мало влияет на форму осцилляционной кривой и определяет только величину предельной амплитуды колебаний. Такие колебания были названы квазигармоническими. Как показывают наши опыты, колебания, близкие к синусоидальным, характеризуются тем, что их периоды меньше времени

контакта во второй части реактора (рис. 2а, 2б, 3а, 3б). С уменьшением температуры и с изменением времени контакта форма осцилляций меняется. Они становятся все более ангармоническими и переходят в релаксационные колебания (рис. 2в, 3в). В случае релаксационных колебаний их периоды сравнимы или превышают время контакта и могут приближаться ко времени периода индукции возникновения холодного пламени в статических условиях при данном давлении реагирующей смеси. Здесь резкие всплески температуры и свечения чередуются относительно длительными периодами индукции. Принято считать [5], что такие релаксационные колебания по своей природе отличаются от гармонических, имеющих в своей основе термокинетическую природу [6—8]. При релаксационных колебаниях заметны также периодические пульсации по давлению (до 660—800 Па). Пульсации по свечению, наблюдаемые визуально в затемненных условиях, происходят синхронно колебаниям температуры. Максимальная устойчивая амплитуда в релаксационных колебаниях достигает 40°К, а в гармонических значение амплитуды уменьшается до нескольких градусов. Сопоставление множества полученных кривых показывает, что все типы колебаний являются взаимопереходящими.

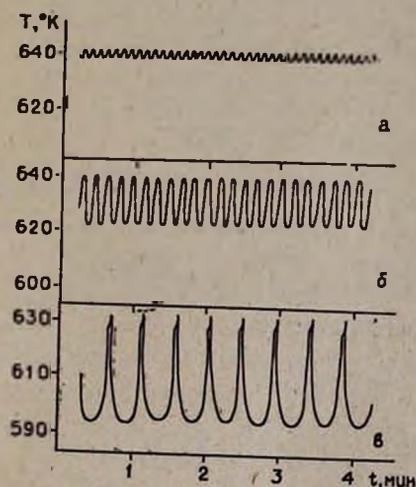


Рис. 2. Типы стабильных осцилляций при  $P=4,3 \cdot 10^4$  Па,  $T_1=575^\circ\text{K}$ ,  $\tau=12$  с при различных начальных температурах во второй секции реактора  $T_2$ : а —  $T_2=585,5$  (период осцилляций  $\varphi=5$  с), б —  $T_2=584$  ( $\varphi=10$  с), в —  $T_2=581^\circ\text{K}$  ( $\varphi=28$  с).

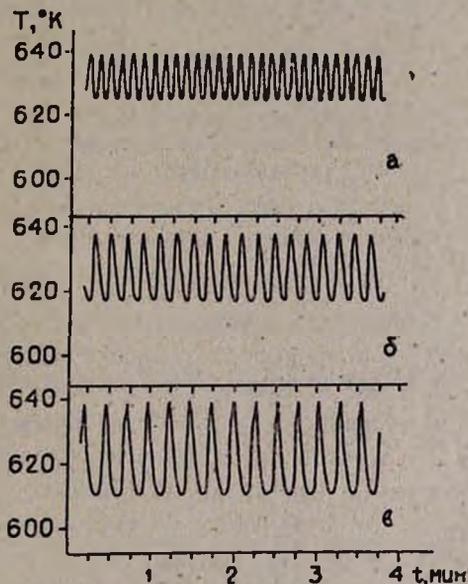


Рис. 3. Типы стабильных осцилляций при  $P=4,3 \cdot 10^4$  Па,  $T_1=575^\circ\text{K}$ ,  $T_2=584^\circ\text{K}$  и при различных временах контакта  $\tau$ : а —  $\tau=27$  с ( $\varphi=9$  с), б —  $\tau=21$  с ( $\varphi=12$  с), в —  $\tau=14,5$  с ( $\varphi=16$  с).

На рис. 4 приводятся зависимости амплитуды (кр. 1) и периода (кр. 2) колебаний, а также пороговой температуры (кр. 3) от начальной температуры второй секции реактора при прочих постоянных условиях ( $\tau=12$  с,  $P=4,3 \cdot 10^4$  Па). Как видим, с повышением начальной темпе-

ратуры происходит уменьшение амплитуды и периода колебаний. При  $587^\circ\text{K}$  амплитуда и период колебаний стремятся к нулю и система переходит в стабильный холоднотлаженный режим окисления через затухающие осцилляции.  $T=575^\circ\text{K}$  соответствует той наименьшей начальной температуре, ниже которой осцилляции уже не наблюдаются. В приведенном на рис. 4 диапазоне изменения начальной температуры с повышением ее наблюдается соответственно увеличение пороговой температуры.

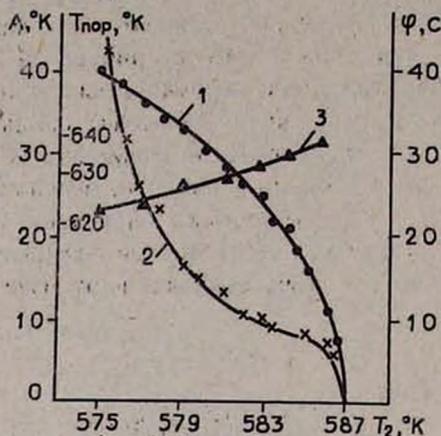


Рис. 4. Зависимость амплитуды  $A$  (1), периода  $\varphi$  (2) и пороговой температуры  $T_{\text{пор}}$  (3) стабильных осцилляций от начальной температуры во второй секции реактора  $T_2$  при  $T_1=573^\circ\text{K}$ ,  $P=4,3 \cdot 10^4 \text{ Па}$ ,  $\tau=12 \text{ с}$ .

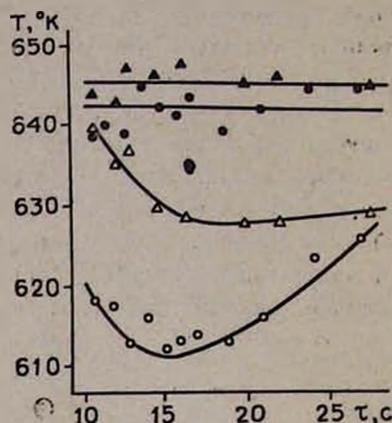


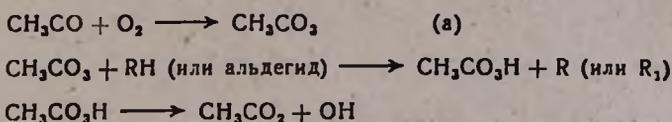
Рис. 5. Зависимость экстремальных температур осцилляций от времени контакта при  $T_1=573^\circ\text{K}$  и  $P=4,3 \cdot 10^4 \text{ Па}$ :  $\Delta$  —  $T_2=586^\circ\text{K}$ ,  $\circ$  —  $T_2=584^\circ\text{K}$ .

На рис. 5 приводятся максимальные и минимальные значения амплитуд колебаний в зависимости от времени контакта, полученные при  $584$  и  $586^\circ\text{K}$ . Как видим, зависимость амплитуды стабильных осцилляций от времени контакта меняется по сложному закону. Примечательно, что изменение амплитуды происходит за счет уменьшения значения минимума колебаний по температуре, а верхняя пороговая температура остается практически постоянной в пределах  $5^\circ\text{K}$  (рис. 5, зачерненные знаки). На наш взгляд, этот результат является важным для установления причин, приводящих к колебаниям.

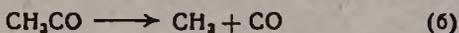
Осцилляционный режим можно рассматривать как последовательные холоднотлаженные вспышки. Как мы видели, частота при прочих постоянных параметрах зависит от скорости потока. При определенных скоростях потока система переходит в режим стабильного холодного пламени. Как видно из экспериментальных данных, максимальная температура, достигаемая системой в таком режиме, не зависит от частоты и амплитуды колебаний. Изменение величины амплитуды происходит только путем изменения нижних значений температуры осцилляций. Система всегда нагревается до максимальной температуры, при которой холодное пламя подавляется из-за перехода реакции в область отрицательного температурного коэффициента скорости реакции.

Холоднопламенные вспышки имеют цепной характер, о чем свидетельствует резкий рост концентрации радикалов с появлением холоднопламенного пламени [9]. Цепной взрыв не развивается до больших глубин превращения, т. к. повышение температуры приводит к уменьшению концентрации радикалов. Такое отрицательное воздействие температуры на концентрацию радикалов и, следовательно, на скорость химической реакции, очевидно, связано с подавлением процессов разветвления [9].

Одной из основных причин, приводящих к явлению отрицательно-температурного коэффициента скорости реакции, как это отмечалось в работах [10—12], может быть конкуренция реакций ацетильных радикалов, которые должны возникать при окислении практически всех углеводородов, и играющих значительную роль при осцилляционном окислении углеводородов [13, 14]. Реакция активных ацетильных радикалов с кислородом может привести к разветвлению по следующей схеме:



В то же время усиливающаяся с повышением температуры реакция распада тех же ацетильных радикалов будет снижать эффективность разветвления



т. к. радикалы  $\text{CH}_3$  быстро превращаются в малоактивные  $\text{CH}_3\text{O}_2$  радикалы



которые, вероятно, не могут приводить к разветвлению.

## ՊՐՈՊԱՆԻ ՕՍՑԻԼՅԱՑԻՈՆ ՕՔՍԻԴԱՑԻՄԸ ՇԻՔԱՅԻՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

### II. ՉՄԱՐՈՂ ՕՍՑԻԼՅԱՑԻԱՆԵՐ

#### Ա. Գ. ԲԵՌՆԱՔՈՍՅԱՆ Ե Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

Յույց է տրվել, որ պրոպանի օքսիդացման ռեակցիայի կայունացված սառը բոցային հաստատման ժամանակ սխտեմը կարող է գտնվել նաև անընդհատ ջերմաստիճանի օսցիլյացիաների ռեժիմում:

Ուսումնասիրվել են հարմոնիկ և ռելակսացիոն օսցիլյացիաների ընդլայնումը: Յույց է տրվել, որ կոնտակտի ժամանակամիջոցի փոփոխության հետ փոխվում են տատանումների ամպլիտուդան և հաճախությունը:

Պարզվել է սակայն, որ տատանման մաքսիմալ ջերմաստիճանը մնում է անփոփոխ: Ստացված տվյալները ցույց են տալիս կապը օսցիլյացիաների և սառը բոցի միջև, ինչպես նաև սառը բոցի մարման պատճառները:

# THE OSCILLATORY OXIDATION OF PROPANE IN FLOW REACTORS

## II. STABLE NON-EXTINGUISHING OSCILLATIONS

S. G. BERNATOSSIAN and A. A. MANTASHIAN

It has been shown that in the propane oxidation reaction in a flow reactor during the process of stable coolflame conditions the system can be in a regime of continuous temperature oscillations. The nature of the harmonic and relaxation oscillations have been studied.

It has been shown that changes in the contact time cause alterations in the oscillation amplitude and frequency, while the oscillation maximal temperature remains unchanged. The accumulated experimental data reveal a relationship between the oscillations and the coolflame and also the extinction of the latter,

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Бернатоссян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 36, 28 (1983).
2. П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Р. А. Саядян, Физика горения и взрыва, 12, 789 (1976).
3. P. G. Lignola, V. Caprio, A. Insola, G. Mondini, Berichte der Bunsen Ges. für Phys. Chemie, 84, 369 (1980).
4. P. Gray, J. P. Griffiths, S. M. Hasko, P. G. Lignola, Proc. R. Soc., A 374, 313 (1981).
5. P. Gray, 16th Symp. (Int.) Comb., Cambridge, Mass, 1976, Pittsburgh, Pa, 1976, p. 919.
6. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. «Наука», 1967, стр. 430.
7. И. Е. Сальников, ЖФХ, 23, 258 (1949).
8. P. Gray, J. F. Griffiths, R. J. Moule, Faraday Symp. Chem. Soc., 1974, № 9, 103.
9. А. А. Манташян, П. С. Гукасян, ДАН СССР, 234, 379 (1977).
10. Н. С. Ениколопян, ДАН СССР, 19, 520 (1958).
11. Е. А. Поладян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 29, 131 (1976).
12. J. F. Griffiths, A. Firth, P. Gray, 15th. Symp. (Int) Comb., Tokyo, 1974, Pittsburgh, Pa, 1974, p. 1493.
13. B. F. Gray, C. H. Yang, Trans. Faraday Soc., 65, 1614 (1969).
14. M. P. Halstead, A. Prothero, C. P. Quinn. Proc. R. Soc., A322, 377 (1971).

Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 40—44 (1983 г.).

УДК 642.043.43 : 541.135

## ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОГО РАСПАДА ГИДРОПЕРОКСИДА трет-БУТИЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА НИКЕЛЯ

Р. А. БАХЧАДЖЯН и И. А. ВАРДАНЯН

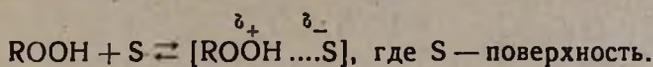
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 X 1982

Исследована реакция радикального распада гидропероксида трет-бутила на поверхности катализатора—оксида никеля—в интервале 388—413°К методами ЭПР и электропроводности. Показано, что оксид никеля является активным катализатором.

в присутствии которого реакция протекает с высоким радикальным выходом. Установлена корреляция между количеством распавшегося пероксида и изменением тока. Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 4.

Широкое использование полупроводниковых оксидов металлов в каталитических реакциях обусловлено не только их стабильностью, но и высокой активностью и селективностью. С этой точки зрения представляло определенный интерес изучение реакции радикального распада ряда пероксидных соединений на этих катализаторах. Каталитическая активность оксидов металлов связана с электронными явлениями на поверхности. Заряджение поверхности катализатора под влиянием адсорбции гидропероксидов  $\alpha$ -фенилэтилена и *трет*-бутила из жидкой углеводородной среды методом измерения проводимости показано в [1]. Катализатором являлся оксид германия. Сделано заключение об образовании комплекса с переносом заряда:



Распад  $\text{H}_2\text{O}_2$  на поверхности оксидов NiO (p) и ZnO (n) методами электропроводности и ИК спектроскопии изучен в [2]. Адсорбция пероксида водорода в интервале 296—773°K приводит к увеличению проводимости в случае NiO и уменьшению в случае ZnO. Авторы заключают о гомолизе O—O связи и образовании хемосорбированных радикалов OH-акцепторов электронов.

В настоящей работе изучена реакция радикального распада гидропероксида *трет*-бутила на поверхности оксида никеля в интервале 388—413°K в поточных условиях и атмосферном давлении. Использованы методы ЭПР и измерения электропроводности.

Схема реакционного узла представлена на рис. 1. Оксид никеля получен разложением нитрата никеля при 573°K в воздухе и нанесен на ситаловую подложку (0,5×1,5 см) в виде пленки. Полученный оксид никеля проявляет свойства, характерные для полупроводников p-типа [3]. Подложка с оксидом никеля помещалась в стеклянную трубку (l=3,5 см, d=1,8 см). Провода, припаянные к подложке, выводились наружу и к ним подавалось постоянное напряжение 1,2 В. Сопротивление образца составляло 2,5·10<sup>7</sup> Ом при 300°K. Измерение тока проводилось ампервольтметром Ф-30. Методика эксперимента и способ подачи пероксидных соединений подобны описанным в [4]. Концентрация пероксидных соединений в струе азота (содержащем ~0,5% O<sub>2</sub>) варьировалась с 10<sup>-4</sup> до 8·10<sup>-2</sup>%. Температура поддерживалась с точностью ±0,5°С.

Специальными опытами установлено, что в отсутствие катализатора, в условиях настоящих опытов, распад гидропероксида не наблюдается из-за малых времен пребывания.

Опыты показали, что при температуре выше 353°K наблюдается заметный распад гидропероксида *трет*-бутила. Более детально реакция изучена при 388°K. Соответствующие данные представлены в табл. 1, 2, из которых видно, что доля распавшегося пероксида при одном и том же времени пребывания (одна и та же скорость газа-носителя) не зависит

от исходной концентрации реагента в пределах ошибок эксперимента. Отсюда можно заключить, что реакция протекает по закону 1 порядка. В процессе распада методом ЭПР в газовой фазе обнаружены пероксидные радикалы. Как видно из табл. 1 (ст. 3—5), с увеличением количества распавшегося пероксида концентрация радикалов растет. Что касается радикального выхода (отношения концентрации радикалов к количеству распавшегося пероксида), то он оказывается зависящим от исходного количества пероксида. С уменьшением концентрации гидропероксида радикальный выход заметно увеличивается, достигая в ряде случаев 90%. Этот результат можно использовать при инициировании газофазных окислительных реакций.

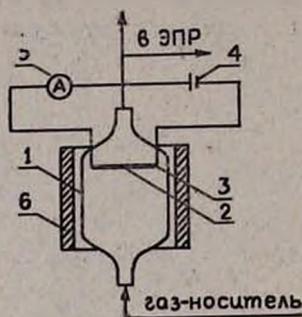


Рис. 1. Схема реакционного узла: 1 — трубка из молибденового стекла, 2 — катализатор NiO на подложке, 3 — металлические контакты, 4 — источник тока, 5 — ампервольтомметр Ф-30, 6 — электрическая печь.

Таблица 1  
Результаты опытов по распаду  $(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$  при 388°K

$W$ , мл/мин	$C_0 \cdot 10^{15}$ , част/см <sup>3</sup>	$\Delta C/C_0$ , %	$[\text{RO}_2] \cdot 10^{13}$ , част/см <sup>3</sup>
180	64,0	20	4,9
180	2,8	21	11,0
180	0,11	20	1,4
90	0,11	25	2,7
60	0,11	37	3,6

$C_0$ ,  $\Delta C$  — количество исходного и израсходованного гидропероксида,  $[\text{RO}_2]$  — концентрация радикалов ( $R \equiv \text{CH}_3$ ),  $W$  — объемная скорость потока.

Сильное влияние исходной концентрации пероксида, по всей видимости, связано со вторичными реакциями радикалов как на поверхности, так и в случае их высоких концентраций в газовой фазе. Хроматографический анализ показал образование ацетона в продуктах реакции. Экспериментальные данные по распаду гидропероксида трет-бутила при 388 и 413°K представлены в табл. 3 (ст. 1—5), из которой видно, что при малых исходных концентрациях пероксида основным продуктом распада является ацетон.

Таблица 2  
Результаты опытов по распаду  $(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$  при 388 K,  $W = 60$  мл/мин

$C_0 \cdot 10^{14}$ , част/см <sup>3</sup>	$\Delta C \cdot 10^{14}$ , част/см <sup>3</sup>	$[\text{RO}_2] \cdot 10^{14}$ , част/см <sup>3</sup>	$[\text{RO}_2]/\Delta C$ , %
28,0	11,0	1,7	15
3,7	1,4	5,3	37
1,2	4,9	4,5	91

Установлено, что при определенной температуре в присутствии газа-носителя азота в замкнутой цепи через катализатор протекает ток

$I_0$ , зависящий от температуры и возрастающий с ее ростом. При введении паров гидропероксида *трет*-бутила в поток азота только в процессе его гетерогенного распада наблюдается увеличение тока до значения  $I$  (табл. 3, ст. 6). Прекращение подачи пероксида приводит к его уменьшению до исходного значения  $I_0$ . В отсутствие реакции распада изменения тока  $\Delta I$  не наблюдалось. Изменение тока, вызванное колебаниями температуры, не превышало  $0,001 \mu A$  и было намного меньше такового, обусловленного распадом гидропероксида.

Таблица 3

Результаты опытов по распаду  $(CH_3)_2COOH$  при  $W=60$  мл/мин в зависимости от температуры

$T, ^\circ K$	$C_0 \cdot 10^{14}$ , част/см <sup>3</sup>	$\Delta C \cdot 10^{13}$ , част/см <sup>3</sup>	$[CH_3COCH_3] \cdot 10^{13}$ , част/см <sup>3</sup>	$[RO_2] \cdot 10^{13}$ част/см <sup>3</sup>	$\Delta I, \mu A$
388	1,2	4,9	4,8	4,5	0,08
413	1,1	8	7,6	7,6	0,37

$\Delta I$  — изменение тока.

Специальными опытами установлено, что в условиях настоящих экспериментов эффект не связан с присутствием примесей в реакционной среде, а также молекулярных продуктов, образующихся в ходе распада. Подача отдельно кислорода, *трет*-бутилового спирта, ацетона, бутана в количествах, соизмеримых (а в ряде случаев и больших) с количеством гидропероксида *трет*-бутила, приводит к пренебрежимо малым изменениям тока. Таким образом, изменение тока обусловлено только молекулами гидропероксида, претерпевающими превращение, а именно, заряджением поверхности вследствие их адсорбции.

На рис. 2 приведена кривая зависимости изменения тока от количества израсходованного гидропероксида при  $388^\circ K$ . Как видно из рисунка, существует практически линейная корреляция между изменением тока и количеством израсходованного гидропероксида ( $\Delta C$ ) до концентраций, примерно равных  $1,6 \cdot 10^{-3}$  %. Этот экспериментальный факт указывает на возможность исследования кинетики гетерогенного распада паров гидропероксида, основываясь на данных электрофизических измерений.

Возрастание тока свидетельствует о переносе заряда в процессе адсорбции с поверхности катализатора на молекулу гидропероксида:

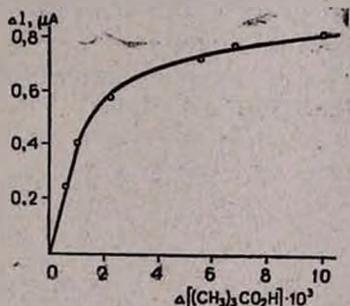
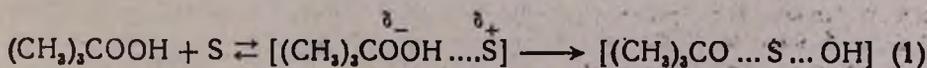
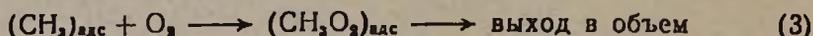
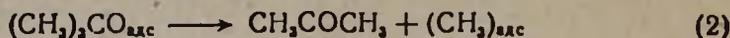


Рис. 2. Кривая зависимости изменения тока от количества израсходованного гидропероксида *трет*-бутила при  $388^\circ K$  и скорости потока азота  $60$  мл/мин.

Увеличение электронной плотности на связи O—O приводит к гомолитической диссоциации гидропероксида с образованием радикалов  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  и OH на поверхности катализатора. Согласно [2], на поверхности полупроводника *p*-типа радикалы OH являются акцепторами, а H—донорами электронов. Разрыв связи O—H в молекуле пероксида с образованием радикалов  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2$  и H атомов привел бы к уменьшению тока.

Еще одним свидетельством в пользу гомолиза O—O связи являются результаты анализа продуктов реакции, представленные в таблице 3, а именно то, что одним из основных продуктов реакции является ацетон, образующийся в количествах, примерно равных количеству израсходованного пероксида и образовавшихся радикалов.

На основании полученных экспериментальных данных образование ацетона и пероксидных радикалов можно представить по реакциям, протекающим на поверхности катализатора:



ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻՆՆԻԿԻՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՆԻԿԵԼԻ ՕՔՍԻԴԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻՆ

Ռ. Հ. ԲԱԽՉԱՋՅԱՆ և Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ

Ուսումնասիրված է երրորդային բուտիլհիդրոպերօքսիդի ռադիկալային քայքայման ռեակցիան կիսահաղորդչային կատալիզատորի՝ նիկելի օքսիդի մակերեսին, էՊՌ և էլեկտրահաղորդականության շափման մեթոդներով: Ցույց է տրված, որ գոյություն ունի գծային համապատասխանություն հիդրոպերօքսիդի քայքայված քանակության և էլեկտրահաղորդականության փոփոխության միջև:

## INVESTIGATION OF THE RADICAL DECOMPOSITION OF *tret*-BUTYL HYDROPEROXIDE. ON THE SURFACE OF NICKEL OXIDE

R. A. BAKHCHAJIAN and I. A. VARDANIAN

The radical decomposition of  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$  on the surface of nickel oxide has been investigated by ESR and electroconductivity methods. A linear dependence between changes in the concentration of the decomposed hydroperoxide and the electroconductivity has been observed.

It has been established that high yields of radicals are obtained at low initial hydroperoxide concentrations.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Буров, Ю. Д. Нориков, Л. В. Салуквадзе, Б. Н. Егоров, ДАН СССР, 237, 1384 (1977).
2. Н. Н. Саввин, Э. Е. Гутман, И. А. Мясников, В. П. Базов, Кн. и кат., 19, 802 (1978).
3. О. В. Крылов, В. Ф. Киселев, Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах, Изд. «Химия», М., 1981, стр. 54.
4. С. С. Багдасарян, Г. Ш. Алавердян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 262, 380 (1980).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СИЛАНА НА НАГРЕТОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

Т. С. АЗАТЯН, А. М. САДЯН и С. Л. ХАРАТЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 X 1982

Исследованы кинетика и механизм разложения силана на нагретых нитях W и Mo в интервале 1073—1573°K и парциальном давлении силана  $P=0,266\text{—}2,66$  кПа. Показано, что в указанных условиях взаимодействие кремния с подложкой не имеет места и процесс описывается просто линейным законом. Определены кинетические параметры разложения силана 800—1000°С.

Рис. 4, библиографические ссылки 12.

Исследование реакционной диффузии кремния в переходных металлах представляет большой интерес для получения диффузионных покрытий, способных работать в окислительной среде при высоких температурах ( $>1273^\circ\text{K}$ ). На скорость роста диффузионных слоев, как отмечается во многих работах [1—3], существенное влияние оказывает способ доставки кремния к поверхности металла. Для контролируемой подачи кремния к поверхности контакта и корректной организации эксперимента при исследовании реакционной диффузии в системе Me—Si удобно использование кремнийсодержащего газа (например, силана).

Взаимодействию металлов с кремнием в данном случае предшествует разложение силана на металлической подложке.

Процессы гетерогенного разложения силана к настоящему времени проводились исключительно с целью осаждения эпитаксиальных монокристаллических слоев кремния, широко используемых при создании полупроводниковых приборов. Однако следует отметить, что имеющиеся данные получены в различных условиях, разными методиками и весьма противоречивы [4—8].

В настоящей работе электротермографическим методом [9] исследованы закономерности разложения силана на поверхности нагретых вольфрамовых и молибденовых нитей ( $d=100$  мкм,  $l=8,5$  см) в статических условиях при парциальном давлении силана (4% смесь  $\text{SiH}_4$  в аргоне) от 0,266 до 2,66 кПа. Эксперименты проводились в изотермических условиях в температурном интервале 1073—1573°K. Нагрев нитей осуществлялся прямым пропусканием электрического тока с помощью быстродействующего оптического терморегулятора. Измерялись следующие параметры процесса: привес образцов  $\Delta m(t)$ , толщина кремниевого слоя  $\delta(t)$ , электросопротивление нити  $R(t)$ . Проводился также хроматографический анализ состава газовой среды, металлографический и рентгенофазовый анализ некоторых образцов.

Эксперименты показали, что в исследуемом диапазоне температур, давлений и времен ( $t < 10$  мин) образование силицидных фаз молибде-

на и вольфрама не имеет места, и фактически происходит только осаждение кремниевго слоя на указанных металлах.

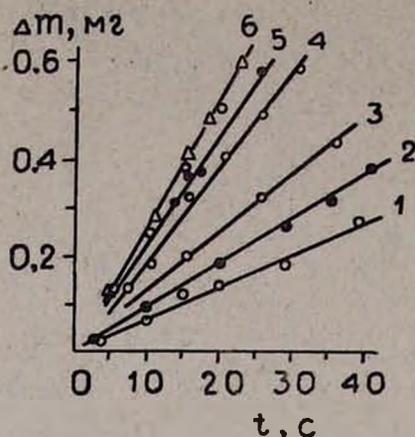


Рис. 1. Зависимость привеса вольфрамовых нитей от времени при различных температурах ( $T$ , °K),  $P_{SiH_4} = 0,266$  кПа; 1—1093, 2—1123, 3—1163, 4—1213, 5—1303, 6—1403 (○) и 1573 (△).

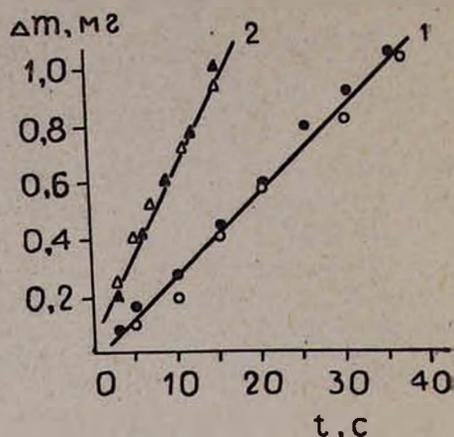


Рис. 2. Зависимость привеса молибденовых (○, △), вольфрамовых (●, ▲) нитей от времени при  $P_{SiH_4} = 0,532$  кПа и температурах ( $T$ , °K): 1—1213; 2—1573,

На рис. 1 представлены зависимости привеса вольфрамовых нитей от времени при различных температурах (1093—1573°K) и парциальном давлении силана 0,266 кПа, полученные периодическим взвешиванием образцов (точность взвешивания  $\sim 10^{-5}$  г). В опытах привес образцов не превышал 10% от общего содержания кремния в объеме газа. Из приведенных данных следует, что зависимость привеса от времени описывается линейным законом:

$$\frac{\Delta m}{S} = K_1 + K_2 t,$$

где  $S$ —величина поверхности образца (для исследованных образцов  $S = 0,267$  см<sup>2</sup>),  $K_1$  и  $K_2$ —константы, г/см<sup>2</sup>, г/см<sup>2</sup>·с.

Исследование влияния общего давления газа (при  $P_{SiH_4} = \text{const}$ ) на скорость разложения силана представляет интерес, т. к. в работе использовался не чистый силан, а его смесь с аргоном. Эксперименты показали, что разбавление исходной смеси аргоном (13,3 кПа исходной смеси + 13,3 кПа аргона) не приводит к изменению скорости роста привеса образца, в то время как такое же разбавление смеси водородом уменьшает скорость разложения силана в 1,5 раза. Подобное явление наблюдалось в работах [10, 11]. Оно связано с десорбцией водорода от поверхности, что затрудняет транспорт молекул силана к ней.

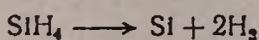
Как было отмечено выше, в указанном интервале температур взаимодействия металла с кремнием не наблюдается, о чем свидетельствует постоянство сопротивления нити до и после осаждения кремния. Исследование поперечного шлифа образцов также подтвердило этот

факт—границы и размеры металлической сердцевинки остаются неизменными во всем диапазоне температур и времен, вплоть до 10 мин выдержки образца с покрытием в вакууме (более  $1,33 \cdot 10^{-3}$  кПа) при 1573°К.

Кинетика процесса разложения силана в рассматриваемых условиях не зависит от выбора металлической подложки. Так, на рис. 2 показана зависимость привеса молибденовых и вольфрамовых образцов от времени при парциальном давлении силана 0,532 кПа и температурах 1213 и 1573°К. Исследование поперечного шлифа образцов показало, что при минимальной температуре 1093°К и длительности процесса 4 с сердцевина металла покрыта слоем кремния толщиной  $\sim 1$  мкм. Эти данные свидетельствуют о том, что в рассматриваемом временном диапазоне разложение силана происходит фактически на кремниевой подложке, и выбор металла не отражается на кинетике процесса.

Данные рентгенофазового анализа показали наличие кристаллического кремния. Наибольшая толщина кремниевого покрытия, полученного в работе, составляет 60–70 мкм, средняя плотность  $\sim 2,2$  г/см<sup>3</sup> (плотность кристаллического кремния 2,33 г/см<sup>3</sup> [12]).

Хроматографический анализ состава газовой среды в продуктах разложения показал наличие только водорода, причем соотношение количества водорода и кремния, рассчитанное по привесу образца с точностью 5%, соответствовало стехиометрии в силане. Это позволило предположить, что разложение силана на поверхности нити протекает по простейшей схеме



Температурная зависимость кинетической константы  $K_2$ , характеризующей скорость разложения силана, как показано на рис. 3, имеет экспоненциальную область 1093–1273°К и область более слабой зависимости (1273–1573°К) от температуры. Во второй области, по-видимому, более выражено сказывается гомогенное разложение силана. Следует отметить, что статические условия проведения эксперимента, малые размеры реактора (диаметр 7 см, длина 19 см) и высокие давления благоприятствуют объемной реакции разложения. С увеличением давления и температуры на стенках реактора появлялся тонкий слой порошка кремния. Область независимости константы разложения силана от температуры (1373–1533°К) при давлении 0,133 кПа получена и в работе [6].

Как показано на рис. 3, в области экспоненциальной зависимости скорости роста привеса образца от температуры экспериментальные кривые параллельны во всем интервале давлений. На основе этих данных получено значение энергии активации разложения силана  $E = 117$  кДж/моль. В работах [6, 7] значение  $E$  получено равным 154 и 83 кДж/моль, соответственно.

На рис. 4 представлена зависимость кинетической константы  $K_2$  от парциального давления силана при различных температурах подложки. Как видим, экспериментально полученные линии параллельны во всем температурном интервале, по углу наклона их оценено значение порядка реакции по силану во всем диапазоне давлений и температур, равное 0,6.

Таким образом, на основании экспериментальных данных получено эмпирическое выражение для скорости разложения силана в интервале 1073—1273°K и давлений 0,255—2,66 кПа,

$$K_2 = 5,75 \cdot P^{0,6} e^{-\frac{14000}{T}}, \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$$

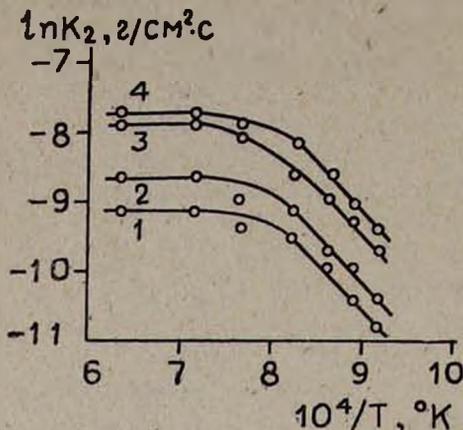


Рис. 3. Температурная зависимость константы разложения силана при различных давлениях ( $P_{\text{SiH}_4}$ , кПа); 1—0,266; 2—0,532; 3—1,598; 4—2,66.

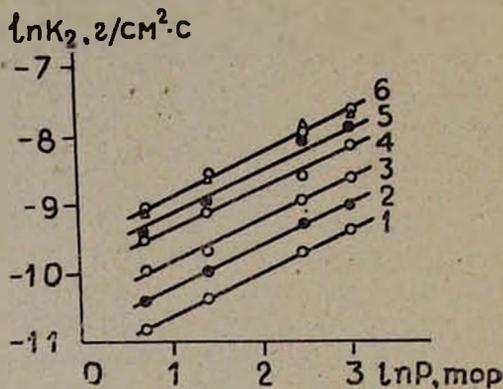


Рис. 4. Зависимость константы разложения от парциального давления силана при различных температурах ( $T$ , °K): 1—1093; 2—1123; 3—1163; 4—1213; 5—1303; 6—1403 (○) и 1573 (△).

### ՎՈՆՏՐԱՄԻ ԵՎ ՄՈՒԻՐԴԵՆԻ ՇԻԿԱՑԱԾ ՄԱԿԵՐԵՍԻ ՎՐԱ ՍԻԼԱՆԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ԲԱՅԲԱՅՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Տ. Ս. ԱԶԱՏՅԱՆ, Ա. Մ. ՍԱԴԻԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՐԱՏՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են W և Mo շիկացած լարերի վրա սիլանի քայքայման կինետիկան և մեխանիզմը 800—1300°C ջերմաստիճանային միջակայքում և 0,266—կՊա սիլանի պարջիալ ճնշման տակ: Ցույց է տրված, որ նշված պայմաններում սիլիցիումի և մետաղալարի միջև փոխազդեցություն տեղի չի ունենում և պրոցեսը նկարագրվում է պարզ գծային օրենքով: 800—1000°C ջերմաստիճանային միջակայքում որոշված են սիլանի քայքայման կինետիկ պարամետրերը:

### INVESTIGATION OF THE HETEROGENEOUS DECOMPOSITION OF SILANE ON RED-HOT SURFACES OF TUNGSTEN AND MOLYBDENUM

T. S. AZATIAN, A. M. SADIAN and S. L. KHARATIAN

The decomposition kinetics and mechanism of silane have been investigated on red-hot W and Mo wires in a temperature range of 800—1300°C and at a partial silane pressure of 0,266—2,66 kPa.

It has been shown that in these conditions no interaction of silicon with metals occurs and the process is simply described by a linear law.

The kinetic parameters of silane decomposition have been determined within a temperature range of 800—1000°C.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Е. Иванов, Е. П. Нечипоренко, В. И. Змий, Физика металлов и металловедение, 17, 94 (1964).
2. В. Е. Иванов, А. И. Солов, В. Г. Яровой, ЖПХ, 35, 1960 (1962).
3. В. И. Змий, А. С. Серюгина, Неорг. материалы, 7, 1730 (1971).
4. S. E. Mayer, D. E. Shea, J. Electrochem. Soc., 111, 550 (1964).
5. S. F. Bhola, A. L. Mayer, RCA Review, 12, 511 (1963); Н. Н. Шефталъ, Кристаллизация из газовой фазы. Изд. „Мир“, М., 1965, стр. 158.
6. A. A. Joyce, R. R. Branley, J. Electrochem. Soc., 110, 1235 (1963).
7. R. F. C. Farrow, I. D. Filby, J. Electrochem. Soc., 118, 149 (1971).
8. С. М. Репинский, Л. В. Миронова, Изв. СО АН СССР Сер. хим. наук, 1975, вып. 1, № 2, стр. 44.
9. А. Г. Мержанов, Ю. М. Григорьев, С. Л. Харатян, Л. Б. Машкинов, Ж. С. Варганян, Физика горения и взрыва, 11, 563 (1975).
10. W. G. Townsend, M. E. Uddin, Solid-State Electronics, 16, 39 (1973).
11. I. S. Chiang, G. W. Looney, J. Electrochem. Soc., 120, 550 (1973).
12. Н. Т. Горновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч, Краткий справочник по химии, Изд. «Наукова думка», К., 1965.

Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 49—54 (1983 г.)

УДК 536.46.546.832

### ГОРЕНИЕ В СИСТЕМАХ ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ— УГЛЕВОДОРОД И СИНТЕЗ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ

Г. А. НЕРСИСЯН и С. Л. ХАРАТЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 X 1982

Исследовано горение в смесях  $Me+C+tv.$  углеводород с целью получения мелкодисперсных порошков карбидов переходных металлов. Показано, что количеством введенного в исходную смесь углеводорода можно регулировать дисперсность получаемого порошка карбида от 50 до нескольких микрон. С помощью микротермопарной методики изучена тепловая структура зон горения смесей:  $Ti+C+tv.$  углеводород,  $Ta+C+tv.$  углеводород.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 10.

Порошки тугоплавких соединений переходных металлов (карбиды, бориды, нитриды и др.) имеют большое применение в абразивной технике, твердосплавном производстве, в производстве жаростойких, антифрикционных, электротехнических и прочих материалов. В последнее время широкое применение получил метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1—2], на основе которого создана высокопроизводительная технология порошков тугоплавких соединений.

Для многих практических целей, например, для создания твердых сплавов, необходимы мелкодисперсные порошки (1—10 мкм) карбидов, получение которых затруднительно прямым синтезом из элементов.

Цель данной работы—исследование возможности получения мелко-дисперсных порошков карбидов переходных металлов, а также тепловую структуру зон горения.

Для приготовления смесей использовались следующие порошки: титан марки ПТС размером частиц  $50 \leq r_{Ti} \leq 150$  мкм, цирконий марки М-41 ( $r_{Zr} \geq 50$  мкм), тантал ( $r_{Ta} \sim 15$  мкм), ниобий ( $r_{Nb} \sim 50 + +100$  мкм), углерод (ламповая сажа) марки ПМ-16э. В качестве тв. углеводов использовались порошкообразные углеводородные полимеры, в частности, полиэтилен, полистирол. Эксперименты проводились на цилиндрических образцах диаметром 10 мм, спрессованных до относительных плотностей 0,38—0,62 по методике [3], в бомбе постоянного давления в атмосфере инертного газа. Распределения температуры в волне синтеза получили микротермопарной методикой [4—6], используя термопары из сплавов ВР-5 и ВР-20 толщиной 7 мкм, которые запрессовывались в образцы исходных смесей.

Проведенные исследования показали, что для получения порошков карбидов заданной дисперсности необходимо часть углерода, входящего в состав исходной смеси, замесить порошкообразными углеводородными полимерами, в частности, полиэтиленом и полистиролом. Оптимальное количество введенного в исходную смесь порошка полимера определяется экспериментально. Исследования показали, что в зависимости от процента содержания полимера в исходной смеси можно регулировать дисперсность получаемого порошка в пределах от 50 до нескольких микрон. В некоторых случаях удается получить порошки карбидов дисперсностью 1 мкм (табл. 1). К тому же, не требуется дальнейшего дробления и измельчения конечного продукта.

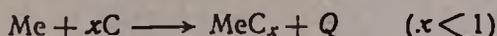
Таблица 1

Результаты анализов

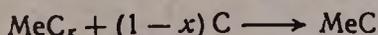
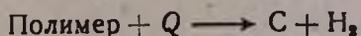
Исходная смесь	Результаты химического анализа				Размер частиц	
	$C_{\text{общ. р.}}$	$C_{\text{св. р.}}$	$C_{\text{общ. в.}}$	$C_{\text{св. в.}}$	исх. мет., мкм	конечный продукт, мкм
Ti + 0,95C + 0,05C[(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>n</sub> ]	20,06	0	19,6	19,3	50 ÷ 150	30 ÷ 35
Ti + 0,8C + 0,2C[(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>n</sub> ]	20,06	0	19,4	0,15	50 ÷ 150	10 ÷ 15
Ti + 0,65C + 0,35C[(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>n</sub> ]	20,06	0	19,3	0,17	50 ÷ 150	1 ÷ 3
Zr + 0,95C + 0,05C[(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>n</sub> ]	7,4	0	7,25	0,15	50	30 ÷ 40
Zr + 0,08C + 0,2C[(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>n</sub> ]	7,4	0	7,2	0,15	50	10 ÷ 20
Zr + 0,65C + 0,35C[(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>n</sub> ]	7,4	0	7,1	0,2	50	1 ÷ 5
Nb + 0,95C + 0,05C[(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> ]	11,4	0	10,6	0,1	50 ÷ 75	40 ÷ 45
Nb + 0,8C + 0,2C[(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> ]	11,4	0	10,2	0,14	56 ÷ 75	25 ÷ 30
Nb + 0,65C + 0,35C[(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> ]	11,4	0	9,9	0,18	50 ÷ 75	5 ÷ 15

Образование конечного продукта можно представить следующим образом. В начале процесса металл взаимодействует с углеродом с образованием нестехиометрического карбида. Реакция экзотермична и идет с выделением большого количества тепла. Часть выделившегося тепла рас-

ходится на разложение полимера, в результате чего выделяется углерод в активном состоянии, который реагирует с нестехиометрическим карбидом с образованием стехиометрического карбида соответствующего металла:



где  $Q$  — тепло, выделяющееся за счет химической реакции.



Следует отметить, что количество вводимого порошка полимера в исходную смесь ограничено и может меняться в определенных пределах (от 5 до 35 вес. % от веса углерода).

Нижний предел по количеству вводимого порошка полимера (5 вес. % от веса углерода) определяется тем, что при меньших его содержаниях в смеси невозможно регулировать дисперсностью готового порошка. При таких условиях синтеза температура процесса уменьшается всего на 323—423°K при температуре горения  $T = 3473^\circ\text{K}$ , а поток образовавшегося водорода настолько мал, что при таких температурах не сможет предотвращать спекание продукта.

Верхний предел по количеству вводимого порошка полимера (35 вес. % от веса углерода) связан со снижением выхода и качества готового продукта из-за сильного снижения температуры процесса (температура процесса падает на 773—973°K). Это связано с затратой на разложение полимера части тепла, выделяемого при взаимодействии металла с углеродом. Уменьшение температуры, в свою очередь, приводит к увеличению непрореагировавшего углерода в конечном продукте, ухудшая свойства продукта. Допустимое количество непрореагировавшего

углерода  $\epsilon = \frac{C_{\text{своб}}}{C_{\text{общ}}} 100\%$  составляет примерно от 0,1 до 2%. Количество свободного углерода в продукте при добавке полимера выше верхнего предела оказывается больше допустимой нормы.

При изучении температурных распределений по зонам синтеза было выявлено два типа распределений — одно- и многостадийные (рис. 1, 2). Из рисунков видно, что распределение температуры начинается с теплового слоя с экспоненциально растущей температурой. При  $\sim 1273^\circ\text{K}$  рост температуры быстро замедляется, что вызывается началом экзотермических реакций ( $T^*$ ). В зоне реакции температура растет до конечной температуры  $T_r$  (температура горения). Протяженность  $l$  теплового слоя определяется как расстояние, на котором (начиная с  $T^*$ ) температура падает в  $e$  раз. Протяженность  $L$  зоны реакции определяется как расстояние от  $T^*$  до  $T_r$ .

На рис. 1 приведены полные распределения температуры в волне синтеза смесей  $Tl + \alpha\text{C} + p\%(\text{C}_6\text{H}_6)_n$ . Надо отметить, что с изменением  $\alpha$  на температурных профилях появляются изотермические участки протекания реакции. Так, при  $\alpha \leq 0,6$  имеется изотермический участок ( $T = 1923^\circ\text{K}$ ), который, по-видимому, соответствует плавлению

нию титана. При значениях  $0,8 \leq \alpha \leq 1,5$  изотермического участка протекания реакции нет. Когда часть углерода в исходной смеси заменяется порошкообразным полимером, на температурных распределениях появляются новые участки замедленного роста температуры.

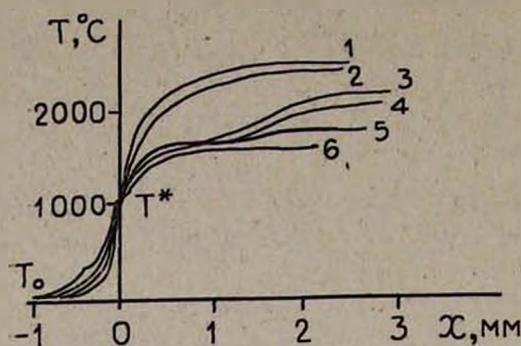


Рис. 1. Усредненное распределение температуры по зонам горения смесей: 1)  $Ti + 1,5C$ , 2)  $Ti + 0,8C$ , 3)  $Ti + 0,6C$ , 4)  $Ti + 0,6C + 0,2C$  (в виде полистирола).

Так, при горении состава  $Ti + 0,6C + 0,4C$  (в виде  $(C_8H_8)_n$ ) (рис. 1) на кривых распределения температуры вблизи 573 и 1373°K появляются участки замедленного роста температуры, связанные, по-видимому, с деструкцией полистирола до мономера и его распадом на углерод и водород. При этом температура горения уменьшается (табл. 2).

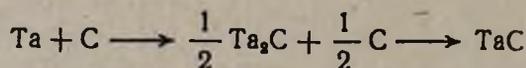
Многостадийный характер имеют распределения температуры при горении смесей

$Ta + \alpha C + n\% (C_8H_8)_n$ . Возможная причина температурной стадийности в данном случае обусловлена химической стадийностью взаимодей-

Таблица 2  
Параметры зон горения смесей  $Ti + \alpha C + n\% (C_8H_8)_n$

Смесь	$U$ , см/с	$l$ , мм	$T^*$ , °K	$L_1$ , мм	$T_1$ , °K	$L_2$ , мм	$T_r$ , °K
$Ti + 1,5C$	2,0	~150	1273	—	—	2,0	2723
$Ti + 0,8C$	2,0	~140	1273	—	—	2,2	2723
$Ti + 0,6C$	0,7	~190	1273	1,0	1973	1,6	2423
$Ti + 0,6C + 0,2C[(C_8H_8)_n]$	0,6	~240	1273	1,0	1953	1,8	2323
$Ti + 0,6C + 0,4C[(C_8H_8)_n]$	0,3	~280	1273	1,0	1923	1,0	1943
$Ti + 0,4C + 0,2C[(C_8H_8)_n]$	0,45	~250	1273	—	—	2,0	1923

ствия  $Ta$  с  $C$ . При  $\alpha = 0,6$  и  $1,0$  можно предполагать, что карбидизация идет в две стадии:



Это связано с тем, что коэффициенты диффузии углерода в фазе  $Ta_2C$  несколько раз больше, чем в  $TaC$  [7—9]. При  $\alpha = 0,7$  на температурных распределениях (рис. 2) появляется еще один изотермический участок с температурой 2323°K. При сравнении с фазовой диаграммой [10] можно предполагать, что этот участок, по-видимому, соответствует образованию  $\xi$ -фазы ( $TaC_{0,64}$ ), которая имеет очень узкую область гомогенности  $0,64 \leq \alpha \leq 0,75$  и предшествует образова-

нию фазы ТаС. Введение в исходную смесь порошкообразного полистирола приводит к появлению на температурных кривых тех же участков замедленного роста температуры, что и в случае титана. При этом падают скорость и температура горения ( $U$ ,  $T_r$ ), размеры зоны прогрева  $l$  увеличиваются, а протяженность реакционной зоны  $L$  может как увеличиться, так и уменьшиться.

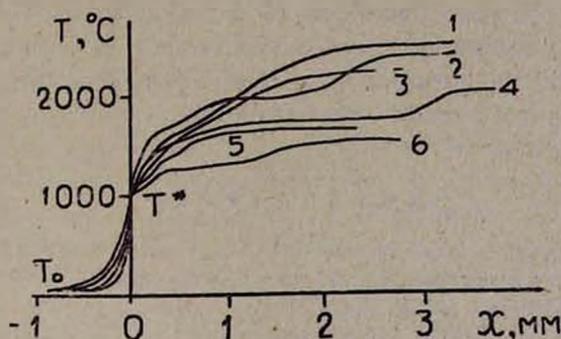


Рис. 2. Усредненное распределение температуры по зонам горения смесей: 1) Та + С, 2) Та + 0,7С, 3) Та + 0,6С, 4) Та + 0,7С + 0,075С (в виде полистирола), 5) Та + 0,7С + 0,12С (в виде полистирола)—кр. условия погасания.

Таблица 5

Параметры зон горения смесей Та + аС + n% (С<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>

Смесь	$U$ , см/с	$l$ , мм	$T^*$ , °К	$L_1$ , мм	$T_1$ , °К	$L_2$ , мм	$T_2$ , °К	$L_3$ , мм	$T_r$ , °К
Та + С	0,45	250	1273	0,8	2043	—	—	2,6	2673
Та + 0,7С	0,55	140	1273	0,6	2023	1,2	2223	1,0	2673
Та + 0,6С	0,47	240	1273	0,8	2013	—	—	1,2	2423
Та + 0,7С + 0,075[(С <sub>8</sub> О <sub>8</sub> ) <sub>n</sub> ]	0,45	250	1273	0,6	1873	2,8	2023	1,2	2273
Та + 0,7С + 0,1С[(С <sub>8</sub> Н <sub>8</sub> ) <sub>n</sub> ] крит. условия	0,35	290	1273	0,9	1523	—	—	1,0	2773

## ԱՅՐՈՒՄԸ ԱՆՑՈՒՄԱՑԻՆ ՄԵՏԱԳ-ԱՄԵԱԶՐԱՄԻՆ ՍԻՍԵՄԵՐՈՒՄ ԵՎ ՓՈՇԻ ԿԱՐԲՈՂՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

### Հ. Հ. ՆԵՐՍԻՅԱՆ Ե Ս. Լ. ԽԱՒՏՅԱՆ

Անցումային մետաղների կարբիդների նուրբ փոշիներ ստանալու նպատակով ուսումնասիրվել է այրումը  $Me + C +$  ածխաջրածին խառնուրդներում: Ելնելով խառնուրդում եղած ածխաջրածնի քանակից կարելի է կարգավորել ստացվող կարբիդի մասնիկի չափսերը 50-ից մինչև մի քանի միկրոն: Միկրոֆերմոզոլային մեթոդով ուսումնասիրվել է  $Ta + C +$  պինդ ածխաջրածին,  $Ti + C +$  պինդ ածխաջրածին համակարգերի այրման ջերմային կառուցվածքն ըստ այրման զոնաների:

# COMBUSTION IN METAL-HYDROCARBON SYSTEMS AND THE FORMATION OF CARBIDE POWDERS

G. A. NERSISSIAN and S. L. KHARATIAN

The combustion of  $Me + C +$  solid hydrocarbon mixtures to yield highly dispersed powders of transition metal carbides has been studied. It has been shown that it is possible to regulate the dispersity of the carbide powder formed from 50 up to a few microns. The combustion thermal structure according to combustion zones has been investigated in  $Ta + C +$  solid hydrocarbon and  $Ti + C +$  solid hydrocarbon systems by means of a microthermocouple technique.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мерзников, И. П. Боровинская, ДАН СССР, 204, 336 (1972).
2. Процессы горения в химической технологии и металлургии, Сб. под ред. А. Г. Мерзанова, ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1975.
3. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беллев, Горение гетерогенных конденсированных систем, Изд. «Наука», М., 1976.
4. А. А. Зенин, А. Г. Мерзанов, Г. А. Нерсисян, ДАН СССР, 250, 880 (1980).
5. А. А. Зенин, Г. А. Нерсисян, Тепловая структура волны СВС, механизм и макрокинетика высокотемпературного изотермического взаимодействия элементов в системах  $Ti \div Si$  и  $Zr-Si$ , Препринт, ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1980, стр. 35.
6. А. А. Зенин, Г. А. Нерсисян, Горение конденсированных и гетерогенных систем, материалы VI Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву, Алма-Ата, 1980, стр. 63.
7. Р. Ф. Войтович, Тугоплавкие соединения, справочник, Изд. «Наукова думка», К., 1971, стр. 63.
8. Г. В. Самсонов, Г. Ш. Упадхая, В. С. Неципор, Физическое материаловедение карбидов, Изд. «Наукова думка», К., 1974, стр. 65.
9. В. С. Дергунов, Ю. В. Левинский, А. Н. Шуришакян, Г. А. Кравецкий, Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами, Изд. «Металлургия», М., 1974, стр. 286.
10. Э. Сторжс, Карбиды, Изд. «Атомиздат», М., 1970, стр. 96.

*Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 54—59 (1983 г.)*

УДК 542.921.4

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОУГЛЕРОДА ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВО ДОРОДОВ НА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

Ю. С. САРДАРЯН, Л. С. АБОВЯН, А. А. САРКИСЯН и С. Л. ХАРАТЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 X 1982

Электротермографическим методом изучены закономерности гетерогенного разложения  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  при высоких температурах на пирографите, осажденном на переходных металлах (Ti, Zr, Nb, Ta). Показано, что разложение протекает стадийно: I стадия обусловлена образованием карбидов металлов, а II—ростом пирографитового

лося. Зависимость толщины пирографитной пленки от времени описывается линейным законом.

Рис. 4, библиографические ссылки 10.

Закономерности гетерогенного разложения углеводородов к настоящему времени исследованы в основном на поверхности графита [1—3]. Следует отметить, что большинство исследований проведено при относительно низких температурах (до  $1473^{\circ}\text{K}$ , редко до  $1773^{\circ}\text{K}$ ), и надежных кинетических данных относительно скорости накопления пироуглерода пока нет. Исследованию разложения углеводородов на подложках, способных реагировать с углеродом, посвящено значительно меньше работ [4—8]. Между тем, этот вопрос представляет чрезвычайный интерес как для получения различных карбидных покрытий на металлах, придающих особые физико-механические свойства поверхности изделий (высокая коррозионная и износостойкость, твердость и т. д.), так и для исследования возможности синтеза различных модификаций углерода, а также установления влияния материала подложки или продукта их взаимодействия на структуру и свойства образующегося углерода. Влияние подложки на закономерности роста графита исследовано лишь в работах [4, 5, 9] на системах  $\text{W}-\text{CH}_4$  [4],  $(\text{Ni}, \text{Mo}, \text{W}-\text{Re})-\text{CH}_4$  [5] и на кварце [9]. Все исследования проведены при  $T \leq 1373^{\circ}\text{K}$ , а в [6—8] стадия образования графита не исследовалась.

В данной работе исследованы кинетика и механизм гетерогенного разложения  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  на переходных металлах IV A—VA подгрупп ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ) в широком диапазоне изменения температуры металла  $1273-3073^{\circ}\text{K}$  и давления газообразного реагента ( $P=1,33-40$  кПа). Изучено влияние фазового состава и состояния поверхности на закономерности гетерогенного разложения и свойства пирографита. Исследования проводились электротермографическим методом [10], принцип которого заключается в том, что тонкая металлическая нить в среде газообразного реагента нагревается прямым пропусканием постоянного электрического тока. Метод позволяет проводить исследования до температуры плавления наиболее тугоплавкого компонента. В ходе процесса измеряются привес образца, электросопротивление нити, проводятся рентгенофазовый и металлографический анализы твердых продуктов, хроматографический анализ газовой среды.

На рис. 1 показано изменение привеса танталовой нити ( $d=100$  мкм) во времени в результате взаимодействия с этиленом. Стадийность процесса, как показали результаты металлографического и рентгенофазового анализов, обусловлена изменением фазового состава поверхности. Так, I стадия на рис. 1 характеризуется разложением этилена на поверхности фазы  $\text{TaC}$ , а II стадия—на поверхности пирографита.

Отметим, что такой стадийный характер процесса наблюдается во всех изученных системах, где происходит осаждение свободного углерода.

Стадийность процесса четко выявляется и на кривых изменения электросопротивления образцов в ходе процесса, показанных на рис. 2. Увеличение электросопротивления циркониевой нити во время реакции обусловлено образованием карбидной фазы  $\text{ZrC}$ , обладающей меньшей

удельной проводимостью по сравнению с чистым цирконием. Появление пирографитовой пленки на поверхности образца приводит к уменьшению электросопротивления нити и становится заметным при определенной толщине пирографитового слоя (в данном случае  $\sim 2-4$  мкм).

С изменением температуры нити, давления и газа изменяется время перехода от I стадии ко II.

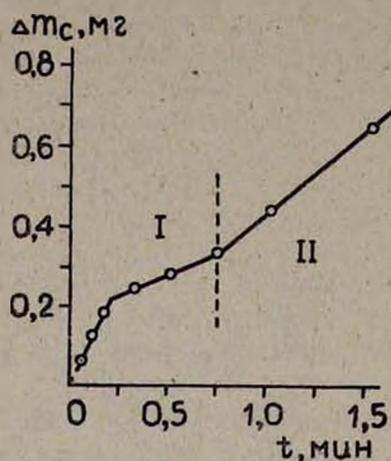


Рис. 1. Кинетическая кривая привеса танталовой нити при взаимодействии с этиленом,  $T=2673^\circ\text{K}$ ,  $P=1,33$  кПа.

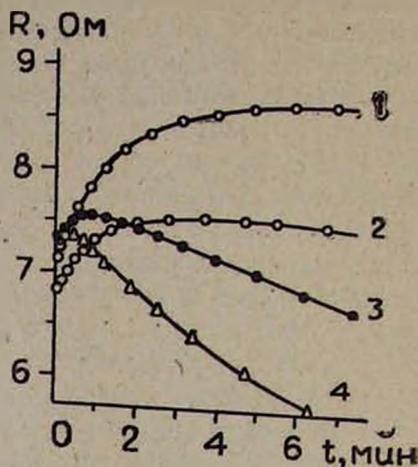
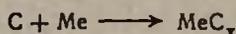
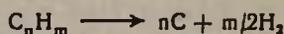


Рис. 2. Изменение электросопротивления циркониевой нити во времени при взаимодействии с металлом (1) и ацетиленом (2, 3, 4),  $P=1,33$  кПа; 1, 2 —  $T=1873$ , 3 —  $T=2093$ , 4 —  $T=2123^\circ\text{K}$ .

Исходя из данных хроматографического анализа газовой среды и количества выделенного углерода (привес образца), гетерогенный распад углеводородов на реакционной подложке можно представить по схеме:



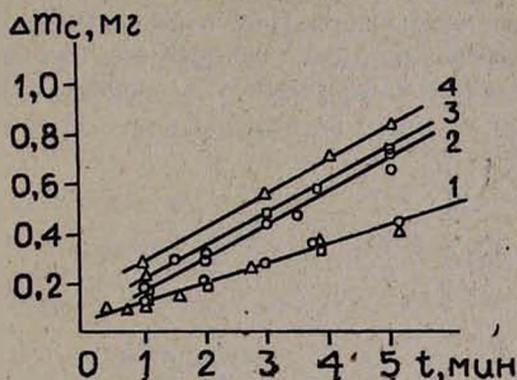
В I стадии образовавшийся углерод переходит в металл и приводит к соответствующим карбидам металлов. Во II стадии наряду с этим на поверхности образца выделяется свободный углерод в виде плотной пирографитовой пленки.

На титановой нити во всем изученном диапазоне температур ( $1273-1773^\circ\text{K}$ ) и давлений газов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) углерод в свободном виде не осаждается. То же самое наблюдается и при разложении метана на поверхностях циркониевой, ниобиевой и танталовой нитей при давлении 133 кПа. Однако с увеличением давления скорость гетерогенного распада метана превышает скорость реагирования углерода с металлом настолько, что образование карбидных фаз сопровождается выделением свободного углерода. Изменением внешних параметров ( $P$ ,  $T$ ), вида газа можно регулировать соотношение толщин пироуглеродной ( $\delta_{\text{C}}$ ) и карбидных ( $\delta_{\text{MeC}_x}$ ) пленок: при высоких температурах и низких

давлениях соотношение  $\delta_C/\delta_{MeC_x}$  уменьшается, при низких температурах и высоких давлениях увеличивается.

На скорость разложения газов наиболее сильное влияние оказывает фазовый состав поверхности. На карбидных фазах скорости разложения углеводородов могут быть как больше, так и меньше скоростей разложения этих же газов на поверхности пирографита (константы распада могут отличаться на порядок).

Рис. 3. Кинетические кривые разложения  $C_2H_4$  (1) и  $C_2H_2$  (2, 3, 4) на поверхности пирографита, осажденного на различных подложках,  $T=2073^\circ K$ ,  $P=1,33$  кПа: 1 — Zr, Ta, Nb; 2 — Nb (○); 3 — Ta (□); 4 — Zr (△).



Для выяснения вопроса о возможном влиянии подложки на скорость роста пирографитового слоя ставились специальные эксперименты, которые показали, что независимо от материала подложки состояние поверхности осажденной пирографитовой пленки оказывается одинаковым. Так, на рис. 3 приведены кинетические кривые привеса образцов при разложении этилена на поверхности пирографита, осажденного на различных металлах (Ta, Nb, Zr). Из приведенных данных видно, что скорость разложения данного газа не зависит от вида подложки, на которой выделяется пирографит. Смещение кривых, наблюдаемое при гетерогенном распаде ацетилена, обусловлено различными скоростями образования TaC, NbC, и ZrC (I стадия).

Скорость роста толщины пироуглеродной пленки после некоторого «периода индукции» ( $t_0$ ) становится постоянной и описывается линейным кинетическим уравнением:

$$\delta_C = K(t - t_0),$$

где  $K = K(T)$  — константа роста пирографитового слоя.

На рис. 4 приведены кинетические кривые роста пироуглерода на металлических нитях. Данные получены металлографическими измерениями на поперечных шлифах.

Отметим, что из газовой фазы на нагретых металлических нитях пироуглерод осаждается в виде равномерного слоя, механические свойства которого зависят от условий осаждения. При сравнительно больших скоростях осаждения (высокие температуры и давления) получаются плотные и прочные пленки. Микротвердость этих пленок близка к микротвердости алмаза, значение плотности близко к рентгеновской—

2.25 г/см<sup>3</sup> (пористость меньше 5%). При низких температурах и давлениях могут получаться сравнительно непротытые пленки.

Поскольку скорость образования пироуглерода зависит от вида газа, то представляло интерес рассмотреть влияние последнего на адсорбционные свойства образовавшегося пирографита. С этой целью измерена скорость разложения C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) на поверхности пирографита, осажденного из C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> при той же температуре. Полученные данные свидетельствуют о том, что независимо от того, разложением какого газа получен пирографит, скорость разложения данного газа на его поверхности постоянна. Последняя указывает на идентичность структуры поверхностного слоя пирографита (определяющего его адсорбционные свойства), полученного из этилена и ацетилена.

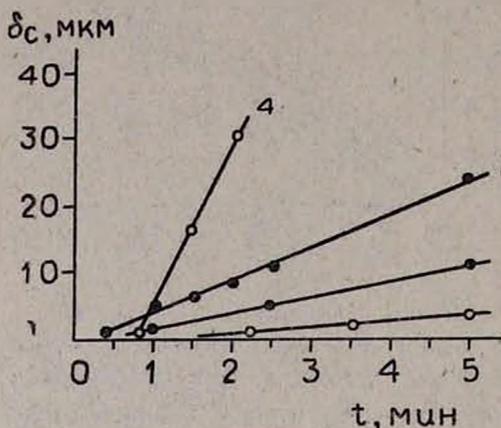


Рис. 4. Рост пироуглеродной пленки во времени на металлических нитях при их взаимодействии с ацетиленом,  $P=1,33 \text{ кПа}$ ; 1 — Nb,  $T=1673^\circ\text{K}$ ; 2 — Zr, Ta,  $T=2003^\circ\text{K}$ ; 3 — Zr, Ta,  $T=2123^\circ\text{K}$ ; 4 — Ta,  $T=2873^\circ\text{K}$ .

Давление газов по-разному влияет на скорость разложения углеводородов. Наблюдаются линейное увеличение константы скорости при веса образца и уменьшение или более слабая зависимость скорости от давления. Различно также влияние давления на относительную толщину пироуглеродной и карбидной пленок. Отсюда вытекает, что в исследованных системах процесс разложения газов характеризуется многообразием механизмов, и здесь необходимы дальнейшие подробные исследования закономерностей в каждой паре металл—газ.

**ՊԻՐՈԳՐԱՖԻՏԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԱՆՅՈՒՄԱՅԻՆ ՄԵՏԱԳՆԵՐԻ ՎՐԱ ԱՄԵԱՋՐԱՄԻՆՆԵՐԻ ԲԱՐՁՐՋԵՐՄԱՍԻՃԱՆԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԻՑ**

Յա. Ս. ՍԱՐԴԱՐՅԱՆ, Լ. Ս. ԱՐՈՎՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՌԱՅԱՆ

Բարձր ջերմաստիճաններում էլեկտրոթերմոգրաֆիկ մեթոդով ուսումնասիրվել են անցումային մետաղների վրա աճեցրած պիրոգրաֆիտի մակերեվույթին մեթանի, էթիլենի և ացետիլենի հետերոգեն քայքայման օրինաչափությունները: Ցույց է տրվել, որ քայքայումն ընթանում է երկու էտպպով. առաջին էտպպը պայմանավորված է կարբիդների առաջացմամբ, իսկ երկրորդը՝ պիրոգրաֆիտի շերտի աճմամբ: Վերջինիս հաստուրթյան աճը ժամանակից նկարագրվում է գծային օրենքով:

# REGULARITIES IN PYROCARBON FORMATION DURING HIGH-TEMPERATURE PYROLYSIS OF HYDROCARBONS ON TRANSITION METALS

Yu. S. SARDARIAN, L. S. ABOVIAN, A. A. SARKISSIAN and S. L. KHARATIAN

Regularities in the heterogeneous decomposition of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  on a pyrographite surface deposited on transition metals (Ti, Zr, Nb, Ta) have been studied by an electrothermographic method at high temperatures. It has been shown that the decomposition proceeds in steps,

The first step is conditioned by the formation of carbides and the second one by the increase in the thickness of the pyrographite layer; the dependence of the latter on time has been found to be a linear one.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Теснер, Образование углерода из углеводородов газовой фазы, Изд. «Химия», М., 1972.
2. Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев, Рост алмаза и графита из газовой фазы, Изд. «Наука», М., 1977.
3. А. С. Филатов, А. И. Бавер, Н. М. Сидоров, М. И. Чайкун, С. М. Рабинович, Усп. хим., 34, вып. 1, 132 (1965).
4. Д. В. Федосеев, А. А. Кочергина, С. М. Внуков, А. Е. Городецкий, К. С. Успенская, ЖХФ, 55, № 3, 692 (1981).
5. Т. В. Текунова, П. А. Теснер, Химия твердого топлива, 1977, № 5, 151.
6. В. И. Архаров, В. Н. Конев, А. Ф. Герасимов, Физика металлов и металловедение, 9, вып. 5, 695 (1960).
7. А. Ф. Герасимов, В. Н. Конев, Н. Ф. Тимофеева, Физика металлов и металловедение, 11, вып. 4, 596 (1961).
8. G. Horz, K. Lindenmaler, J. Less-Common Metals, 35, 85 (1974).
9. П. А. Теснер, Н. Б. Головина, А. Е. Городецкий, М. П. Полякова, Химия твердого топлива, 1976, № 1, 129.
10. А. Г. Мержанов, Ю. М. Григорьев, С. Л. Харатян, Л. Б. Машкинов, Ж. С. Вартамян, Физика горения и взрыва, 1975, № 4, 563.

Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 59--61 (1983 г.)

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124

### ГЕТЕРОГЕННОЕ РАЗВЕТВЛЕНИЕ ГОМОГЕННЫХ ЦЕПЕЙ ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

#### II. ВЛИЯНИЕ ДИАМЕТРА

А. М. АРУСТАМЯН, Г. А. АРУТЮНЯН, М. П. ДЕМИРЧЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 III 1982

В предыдущей работе [1] методом быстрого охлаждения до  $25^\circ$  и более низких температур было показано, что частично прореагировавшие в ходе медленной реакции при  $215^\circ$  смеси ацетальдегида с кислоро-

дом, а также искусственно составленные смеси, содержащие надуксусную кислоту, при повторном нагревании самовоспламеняются при более низких температурах, чем температура медленной реакции (154—182 вместо 215°). Было установлено, что низкотемпературное самовоспламенение связано с процессом гетерогенного радикального распада надуксусной кислоты, разветвляющего гомогенные цепи окисления ацетальдегида.

По методике, описанной в [1], в настоящей работе исследовано влияние скорости повторного нагрева и диаметра реакционного сосуда на температуру самовоспламенения «закаленных» смесей ацетальдегида с кислородом. В отличие от предыдущей работы самовоспламенение регистрировалось не визуально, а с помощью системы «световод-фотоэлектрический умножитель ФЭУ 84—осциллограф Н-115» [2] (рис. 1). Такая система позволила также зафиксировать не регистрируемые визуально слабые свечения воспламенившихся смесей в более узком реакторе с диаметром 1,5 см.

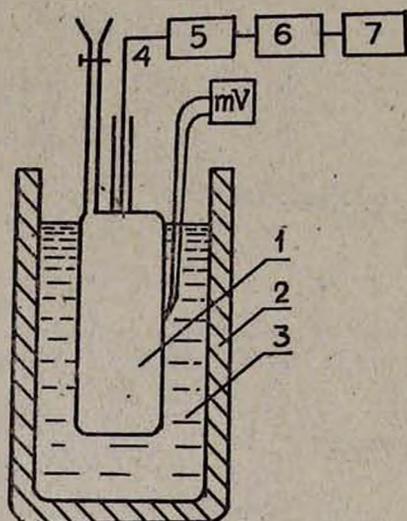


Рис. 1. Принципиальная схема установки: 1 — кварцевый реакционный сосуд, 2 — электропечь, залитая силиконовым маслом С-5 и способная перемещаться вдоль оси реактора, 3 — спай термопары, плотно приложенный к наружной стенке реакционного сосуда, 4 — гибкий световод, 5 — фотоэлектронный умножитель ФЭУ-84, 6 — усилитель, 7 — шлейфовый осциллограф Н-115.

Для установления влияния скорости повторного обогрева на температуру самовоспламенения как частично прореагировавших «закаленных» смесей ацетальдегида с кислородом, так и смесей, искусственно составленных при комнатной температуре, содержащих различные количества надуксусной кислоты, обогрев осуществлялся погружением кварцевого реактора с  $d=3$  см в масляную баню с конечной температурой, равной 215°. Через 15—20 с вместо 60—90 с [1] (воздушный обогрев) при температуре наружной поверхности реакционного сосуда 154° смеси неизменно самовоспламенялись. Для наглядности осциллограмма зарегистрированного свечения при самовоспламенении приводится на рис. 2а.

На рис. 2 б и в приведены осциллограммы свечения зарегистрированных при закалке и быстром нагреве искусственных смесей ацетальдегида с кислородом, содержащих соответственно 266,6 и 17,66 Па надуксусной кислоты в реакторе с диаметром 1,5 см. Видно, что в первом

случае самовоспламенения происходит при  $71-73^\circ$ , и выгорание не полное. При дальнейшем повышении температуры до  $213-218^\circ$  смесь вновь самовоспламеняется и наблюдается слабое свечение. Во втором случае самовоспламенение имеет место при  $174^\circ$ , затем слабое свечение наблюдается при  $228$  и  $257^\circ$ . В отсутствие надуксусной кислоты в смеси ацетальдегида с кислородом при закалке и быстром нагреве исходной смеси самовоспламенение наблюдается, как это видно из рис. 2г, только при  $238-242^\circ$ . Повторение самовоспламенения, правда, с меньшей интенсивностью свечения, происходит при более высоких температурах. В последних опытах обогрев осуществлялся с помощью электропечи, подобно опытам, описанным в [1].

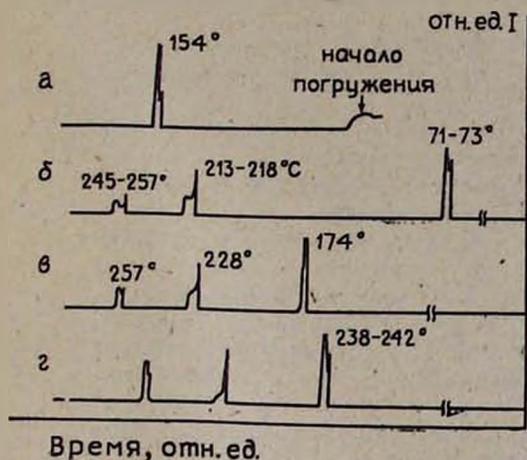


Рис. 2. Осциллограммы зарегистрированных свечений при самовоспламенении смесей  $\text{CH}_3\text{CHO} + 0,75 \text{O}_2 + x\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  при  $P_{\text{общ}} = 11,997 \text{ кПа}$ . а —  $x = 426,56 \text{ Па}$ ,  $d = 3 \text{ см}$ , б —  $x = 266,6 \text{ Па}$ ,  $d = 1,5 \text{ см}$ , в —  $x = 17,66 \text{ Па}$ ,  $d = 1,5 \text{ см}$ , г —  $x = 0 \text{ Па}$ ,  $d = 1,5 \text{ см}$ . Температура закаливания  $-30^\circ$ .

Из сравнения осциллограмм а и б видно, что уменьшение диаметра реакционного сосуда от 3 до 1,5 см, т. е. увеличение  $S/V$  в 2 раза приводит к понижению температуры самовоспламенения от  $154$  до  $71-73^\circ$  как для частично прореагировавших, так и искусственно составленных при комнатной температуре смесей ацетальдегида с кислородом. Указанное понижение температуры самовоспламенения «закаленных» смесей, очевидно, связано с увеличением удельной поверхности, на которой предварительно была адсорбирована надуксусная кислота. В сосуде с  $d = 1,5 \text{ см}$  гетерогенный радикальный распад надуксусной кислоты протекает с большей скоростью, чем в сосуде с  $d = 3 \text{ см}$ . Из сравнения осциллограмм б и в следует, что с уменьшением количества надуксусной кислоты происходит повышение температуры самовоспламенения с  $71-73$  до  $174^\circ$ . Это, в свою очередь, указывает на то, что температура самовоспламенения искусственно составленных смесей ацетальдегида с кислородом при повторном нагревании зависит как от диаметра реакционного сосуда, так и от парциального давления надуксусной кислоты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Арустамян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 256, 1145 (1981).
2. Е. Н. Александров, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1975, Г. А. Арутюнян, Канд. дисс., ИХФ АН Арм.ССР, Ереван, 1980.