

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

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Գ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Կ Բ Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իսենկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հա-
կոբյան, Հ. Ա. Մառնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան,
Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ֆ. Վ. Միրզոյան,
Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Ղանգիսյան (պատ. ընթացակարգ)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Варданян, С. А. Вартанян, Г. О. Григорян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мар-
тиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора),
Ф. В. Мирзоян, С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

*В номере, посвященном памяти
академика АН Армянской ССР*

*Арама Багратовича
НАЛБАНДЯНА,*

публикуются работы его учеников.

Первого января 1988 г. исполнилось бы 80 лет со дня рождения крупного ученого физико-химика, академика-секретаря Отделения химических наук АН Армянской ССР, главного редактора «Армянского химического журнала», академика АН Армянской ССР Арама Багратовича Налбандяна, одного из ярких представителей прославленной школы советских кинетиков, созданной академиком Н. Н. Семеновым. Научная деятельность А. Б. Налбандяна началась в эпоху возникновения и становления представлений о цепных реакциях. Изучению цепных процессов он посвятил всю свою жизнь, внося свой весомый вклад в укрепление и развитие этих представлений.

Возможность цепного, эстафетного протекания химической реакции была экспериментально показана немецким физико-химиком Боденштейном в 1913 г. на примере фотохимического хлорирования водорода. Вслед за этим молодая школа ленинградских ученых во главе с академиком



Николаем Николаевичем Семеновым в двадцатые годы открыла и исследовала новый класс химических процессов—цепные разветвленные реакции. В начале тридцатых годов Н. Н. Семенов обобщил результаты по цепным реакциям и создал общую теорию, которая мобилизовала и объединила усилия физико-химиков во всем мире, направив их на развитие этой интересной науки. Показав, что существуют два типа взрыва—цепной и тепловой, имеющие в своей основе химическую реакцию, Н. Н. Семенов создал основы теории этих явлений. Возникла новая область науки—химическая физика.

Среди плеяды учеников и соратников Н. Н. Семенова свое достойное место занимает Арам Багратович Налбандян. Окончив в 1930 году физико-математическое отделение педагогического факультета Ереванского государственного университета, в 1937 г. он поступил в аспирантуру Института химической физики АН СССР и под руководством Н. Н. Семенова активно включился в изучение цепных реакций, посвятив этой области науки всю свою жизнь.

Говоря словами его учителя, «Новая теория требовала постановки широких тонких количественных экспериментов, которые должны были определить границы ее применимости, а также развить и углубить саму теорию. Во всей этой работе Арам Багратович принимал самое активное участие. Присущее ему высокое экспериментальное мастерство позволило решить ряд важнейших для теории вопросов».

Явление пределов воспламенения, открытое на примере превращения смеси паров фосфора с кислородом, подробно стало изучаться на примере окисления водорода—реакции, ставшей модельной и более доступной для количественного изучения критических явлений—пределов цепного самовоспламенения. Блестящие эксперименты А. Б. Налбандяна позволили глубоко понять явления, связанные с обрывом цепей на стенках реактора при низких давлениях, вблизи первого, нижнего предела самовоспламенения, подтвердить основные положения теории нижнего предела, проникнуть в природу периода индукции и кинетику процесса в области воспламенения. В 1946 г. А. Б. Налбандяну удалось осуществить управление цепным процессом воспламенения смеси водорода с кислородом с помощью стержней с различной обработкой поверхности, вводимых в реактор и выводимых из него.

«Опыты А. Б. Налбандяна очень напоминают регулировку ядерных реакторов при помощи кадмиевых стержней. Это понятно, здесь и там мы имеем дело с разветвленной цепной реакцией, причем активные частицы (атомы водорода, в одном случае, и нейтроны—в другом) легко захватываются материалом стержней»—писал Н. Н. Семенов. Согласно теории, в результате взаимодействия цепей должно наблюдаться расширение области параметров, при которых наблюдается воспламенение. Так, при достаточно сильном иницировании реакции верхний предел воспламенения может исчезнуть. А. Б. Налбандян показал, что это возможно, если, например, в систему вводить атомы водорода или кислорода, которые в его опытах были получены путем разряда в газах, а также фотохимическим путем.

Полученный обширный экспериментальный и теоретический материал этого периода научной деятельности А. Б. Налбандяна лег в основу его кандидатской (1935 г.) и докторской (1942 г.) диссертаций, а в 1949 г. был обобщен в написанной совместно с академиком В. В. Воеводским монографии «Механизм окисления и горения водорода», которая в 1950 г. была удостоена премии им. Д. И. Менделеева. Эта монография остается настольной книгой кинетиков—специалистов, работающих в области кинетики сложных химических реакций. Интерес к модельной реакции окисления водорода сохранился у А. Б. Налбандяна практически на протяжении всей его научной деятельности и отразился в разработке метода определения констант скорости взаимодействия атомов водорода с различными молекулами путем изучения смещения пределов воспламенения, обнаружении основных активных центров и изучении их поведения методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в реакциях окисления водорода и серусодержащих, а также других соединений.

Большим вкладом в теорию цепных реакций являются работы А. Б. Налбандяна с учениками и сотрудниками по исследованию вырожденно-разветвленных процессов окисления углеводородов и альдегидов. В том числе инициированных фотохимическими и другими способами.

С 1956 по 1966 г.г. А. Б. Налбандян заведует лабораторией окисления углеводородов в Институте химической физики АН СССР.

В руководимой им лаборатории выполнены фундаментальные исследования по теории и практике цепных процессов. Цикл работ, посвященный изучению механизма окисления метана, завершился предложением промышленного способа получения формальдегида прямым окислением метана, за что в 1965 г. авторский коллектив под руководством А. Б. Налбандяна был удостоен Большой золотой медали ВДНХ СССР. Метод этот в крупных масштабах был опробован на Щекинском химическом комбинате.

В 1959 г. была издана научно-популярная книга «Формальдегид—материал для пластмасс», написанная совместно с академиком Н. С. Ениколопяном.

Будучи уроженцем Армении, выпускником Ереванского государственного университета, А. Б. Налбандян всегда поддерживал связи с Арменией, с ее научной общественностью. Под его руководством всегда работали аспиранты, стажеры, выпускники ереванских вузов, ставшие высококвалифицированными специалистами, известными учеными. Среди них и академик Н. С. Ениколопян.

С 1959 г. по предложению Президиума АН АрмССР А. Б. Налбандян начинает организационную работу по основанию научного центра по химической физике в Армении. Вначале это была Лаборатория химической физики АН АрмССР, которая в 1975 году была реорганизована в Институт химической физики АН АрмССР. А. Б. Налбандян был бессменным директором и руководителем этого научного центра. В 1960 г. он был избран членом-корреспондентом, а в 1963 г.— действительным членом АН АрмССР и академиком-секретарем Отделения химических наук АН АрмССР.

Многолетняя систематическая работа по подготовке кадров, оснащению армянского научного центра современным оборудованием, поиску и созданию новых экспериментальных методов принесла свои плоды. Институт прочно встал на ноги. Сегодня среди воспитанников института много кандидатов, докторов наук и член-корреспондент АН АрмССР.

Институт достиг значительных научных успехов в области кинетики и механизма сложных химических реакций, получивших известность у нас в стране и за ее пределами. В институте впервые были получены прямые экспериментальные данные по свободным радикалам в сложных цепных вырожденно-разветвленных реакциях, позволившие на новом уровне изучать отдельные классы химических реакций и подойти к поиску путей управления ими в практических целях.

Это стало возможным благодаря разработанному А. Б. Налбандяном и его учениками кинетическому методу вымораживания радикалов, позволившему применить радиоспектроскопию электронного парамаг-

нитного резонанса для обнаружения многоатомных радикалов в газо-фазных процессах. А. Б. Налбандян в последние годы по-прежнему большое внимание уделял процессам, протекающим на поверхности химического реактора. Исследования в этом направлении привели его к выводу, что в зависимости от условий проведения процесса разветвления цепей могут происходить на стенках реактора в результате распада малоустойчивых промежуточных соединений—пероксидов—с выбросом радикалов в объем, где они продолжают развитие цепей.

Интерес к гетерогенным процессам и полученные им результаты в этом направлении привели к организации новой лаборатории в институте—лаборатории кинетики и катализа, которой он руководил до последних дней жизни.

В начале семидесятых годов по инициативе А. Б. Налбандяна в институте были начаты работы по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу ценных неорганических соединений под научным руководством профессора А. Г. Мержанова, создавшего это научное направление (в ИХФ АН СССР), имеющее очень важное практическое значение.

Результаты исследований в области кинетики и механизма сложных реакций обобщены в монографиях А. Б. Налбандяна, написанных с его учениками А. А. Манташяном, И. А. Варданян, Ю. М. Гершензонном, соответственно: «Элементарные процессы в медленных газофазных процессах», опубликованной в 1975 г. и удостоенной Государственной премии Армянской ССР в 1977 г., «Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений» изданной в 1986 г., и «Магнитный резонанс в газах» (1987 г.).

А. Б. Налбандян достойно представлял советскую науку на международных симпозиумах в различных странах мира. В 1973 г. был приглашен Геттингенской академией для чтения лекций в качестве Гаусс-профессора. С 1979 г. он являлся членом Нью-Йоркской национальной Академии наук.

А. Б. Налбандян вел большую научно-общественную работу, был главным редактором «Армянского химического журнала», членом редколлегии журнала «Химическая физика» и международного журнала «Проблемы окисления», членом редакционного совета Армянской советской энциклопедии, членом терминологического Комитета при Совете Министров АрмССР. Будучи академиком-секретарем Отделения химических наук, а в последний год жизни—химических и геологических наук АН АрмССР, А. Б. Налбандян проявил активную деятельность в организации науки и сделал много полезного для улучшения работы институтов отделения.

Научная деятельность А. Б. Налбандяна получила широкое признание и заслужила высокую оценку. За выдающийся вклад в развитие науки А. Б. Налбандян был награжден орденом Ленина, двумя орденами Грудового Красного Знамени, орденом «Знак почета» и медалями, ему присуждено звание заслуженного деятеля наук Армянской ССР.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.11

НЕЛИНЕЙНЫЕ ФАКТОРЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ
И КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ЦЕПНОГО ГОРЕНИЯ

В. В. АЗАТЯН

Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 10 XI 1987

Показано, что в отличие от общепринятых ранее представлений в разветвленно-цепных процессах (РЦП) на контактирующей с газом поверхности протекают не только обрыв и зарождение цепей, но также реакции, приводящие к продолжению (I), разветвлению (II) и обратимому химическому модифицированию поверхности (III). Гетерогенные реакции (I) и (II) принципиально отличаются от зарождения несравненно большими скоростями и качественно иной ролью в РЦП. Описываются новые закономерности РЦП, дается объяснение на основе нелинейной теории.

Рис. 3; библиографические ссылки 39.

Протекание большого числа практически важных процессов по разветвленно-цепному механизму (горение органических и многих неорганических веществ), а также богатое разнообразие их кинетических закономерностей определяют повышенный интерес к разветвленно-цепным процессам (РЦП) с точки зрения теории химического превращения. Выяснить механизм РЦП и предсказать их закономерности в тех или иных условиях удастся лишь в том случае, если наряду с изучением кинетического поведения реакционной системы в целом выявляются также основные реакции носителей цепей (НЦ) и определяются их кинетические характеристики.

В газофазных цепных и радикальных процессах компоненты смеси обычно контактируют с твердыми поверхностями. Это—поверхности реактора, конденсирующихся продуктов реакции, а также различных твердых тел, вводимых в реакционную среду в тех или иных целях. Гибель НЦ на поверхности, приводящая к обрыву цепей (гетерогенный обрыв) в существенной мере определяет кинетику цепного процесса и его тепловой режим. На основе учета гетерогенного обрыва цепей теория успешно объясняет такие важные особенности РЦП, как наличие первого предела по давлению (P_1), его зависимость от размеров реактора, зависимость кинетики процесса и P_1 от материала поверхности [1—5]. На измерении P_1 основаны прецизионные методы определения констант скоростей реакций свободных атомов и радикалов [6—8], изучения кинетического изотопного эффекта [9, 10]. Было известно также, что в ряде случаев на поверхности протекает и зарождение цепей, т. е. их возникновение в реакциях исходных молекул или только таких компонентов, время жизни которых заметно больше времени развития одной цепи [1, 11, 12].

Закономерности развития РЦП во времени и характер гетерогенных стадий изучались гораздо меньше, чем пределы воспламенения. До недавнего времени общепринятыми были следующие положения. 1. Адсорбция отождествлялась с обрывом цепей. 2. Гетерогенному обрыву приписывали первый кинетический порядок по концентрации НЦ (линейный обрыв). 3. Свойства и роль поверхности, в том числе коэффициент гетерогенной гибели считались неизменными в течение всего процесса. Эти исходные положения лежали в основе составления и решения (в том числе с помощью ЭВМ) кинетических уравнений, а также обработки экспериментальных данных.

Исследования РЦП и гетерогенных реакций атомов и радикалов, однако, привели нас [13] к выводу о том, что эти исходные положения неправильны. Было установлено, что адсорбированные НЦ способны привести не только к обрыву цепей, но также к их продолжению и разветвлению [13—18]. Кроме того, в ходе цепного процесса состав и свойства поверхности претерпевают значительные обратимые изменения [15, 17]. Следовало ожидать, что эти гетерогенные процессы в существенной мере определяют кинетику РЦП в целом. В связи с этим нами была поставлена цель выяснить, в какой мере кинетические уравнения, основанные на представлениях линейной теории о гетерогенных стадиях, соответствуют реальному протеканию РЦП. Одним из таких уравнений является следующее, известное из теории (например, [1—3]) и лежащее в основе ряда других выражений:

$$\frac{n}{[B]_0} \xi = 2\tau + 2 \frac{P_1}{P_0} \ln(1 - \tau) \quad (1)$$

Здесь n —концентрация НЦ, τ —доля превратившегося исходного реагента В, равная

$$\tau = \frac{[B]_0 - [B]}{[B]_0} \quad (2)$$

где $[B]_0$ и $[B]$ —начальная и текущая концентрации В, P_0 и P_1 —начальное давление смеси и давление на первом пределе воспламенения, соответственно. При получении уравнения (1) принималось также, что НЦ между собой не реагируют.

Выражение (1) широко использовалось для обработки экспериментальных данных по горению. В работе [13] было показано, что применительно к стехиометрической смеси $H_2 + O_2$ при $P_0/P_1 > 3,5$ и к эквимольной смеси при $P_0/P_1 > 2$, т. е. в условиях практически всех работ, в которых это уравнение использовалось, оно независимо от условий эксперимента неизбежно приводит к отрицательным концентрациям H_2 , т. е. принципиально неприменимо. Причина этого, согласно [13], в том, что в механизме процесса не учтена бимолекулярная реакция между НЦ:



и при обработке данных использовался метод квазистационарных концентраций.

Как видно из стехиометрии реакции (I), ее скорость нелинейно зависит от концентраций НЦ. Результаты работ [13, 18, 20] показывают, что этот нелинейный обрыв играет важную роль в процессах горения всех водородсодержащих соединений с кислородом. Аналогом реакции (I) является



где R—монорадикал.

Критические условия цепного воспламенения без учета нелинейных стадий и при учете положительного взаимодействия цепей сформулированы Семеновым и подтверждены экспериментально [1]. Проведенной нами анализ показывает, что в отличие от линейной схемы при учете нелинейного обрыва типа (I), (Ia) и квадратичной рекомбинации все решения системы дифференциальных уравнений РЦП являются только устойчивыми. Вместе с тем система уравнений описывает как режим практического отсутствия реакции, так и режим цепного воспламенения [15, 19—21]. Таким образом, несмотря на наличие реакций нелинейного обрыва, саморазогрев вовсе не является необходимым условием для воспламенения. Этот вывод, находящийся в согласии с основными положениями теории РЦП, подтвержден экспериментально [19]. В работах [15, 19—21] показано также, что в отличие от положительного взаимодействия цепей реакции нелинейного обрыва типа (I), (Ia) на критическое условие воспламенения не влияют. Например, условие первого предела в случае сплошь разветвленных цепей определяется равенством:

$$2k_p(B)_1 = k_r \quad (3)$$

как и в отсутствие реакций (I), (Ia) и квадратичной рекомбинации. В (3) k_p и k_r —эффективные константы скорости разветвления и обрыва, соответственно.

В работах [13—15, 22, 23] было установлено, что совокупность реакций и констант скоростей, количественно описывающих P_1 , т. е. самую начальную стадию процесса, согласно линейной теории о гетерогенных стадиях, сама по себе не в состоянии описать кинетику развившегося изотермического горения. В частности, в [13] установлено, что наблюдаемые в эксперименте работы [24] скорости процесса в несколько раз больше, чем значения, рассчитанные на основе общепринятых ранее представлений о роли поверхности и, в том числе, о неизменности k_r в ходе горения. На основе обнаруженных «аномально» больших скоростей РЦП и анализа данных по адсорбции в [13] был сделан вывод об уменьшении величины k_r в ходе горения вследствие участия некоторой части адсорбированных активных центров в развитии цепей, а также изменения состояния поверхности. Для горения водородсодержащих соединений в [13, 15] были предложены следующие реакции.





где $\text{H}(\text{S})$ —хемосорбированный атомарный водород. Экспериментально были подтверждены хемосорбция атомарного водорода на ряде поверхностей (кварцевое стекло и др.), не сопровождающаяся немедленной рекомбинацией при температурах горения H_2 и углеводородов, достаточно быстрая реакция O_2 с $\text{H}(\text{S})$ [14, 15, 23, 25] и гетерогенное образование HO_2 [26]. Образование атомов и атомных групп на поверхности в ходе РЦП и реакции этих адсорбированных частиц, не являющиеся обрывом цепей, обнаружены с помощью ИК спектроскопии [17, 27].

Развитие цепей с участием адсорбированных НЦ и обратимые изменения состава и состояния поверхности обуславливают многие важные закономерности РЦП, в том числе следующие, не известные ранее: многократное изотермическое самовоспламенение в замкнутом объеме [15, 23], возникновение и локализация изотермического воспламенения у поверхности в условиях гетерогенного обрыва [16], гетерогенное самоторможение горения [23] и т. д. Ниже описываются некоторые из этих закономерностей на основе нелинейной теории РЦП.

Методика эксперимента

Реакции проводили в области первого предела воспламенения, где гетерогенные факторы проявляются наиболее четко, а саморазогрев практически исключен. При изучении кинетики РЦП в большинстве случаев реакции проводили в статических условиях. Как известно, при изучении сложных процессов это устраняет неоднозначность трактовки данных, связанную с наличием массовых потоков, например, в условиях струи. За характеристиками РЦП следили с использованием комплексной методики одновременной скоростной регистрации концентраций исходных реагентов (абсорбционная спектроскопия), хемилюминесценции, давления и в ряде случаев также и температуры [15—17, 25]. Для непосредственного изучения хемосорбции атомарного водорода и реакций адсорбированных частиц с газофазными компонентами атомы H получали из H_2 на раскаленной вольфрамовой проволоке [14, 15, 25]. Наряду с обычными для кинетического эксперимента вакуумными установками со смазываемыми кранами использовали также высоковакуумную установку с металлическими вентилями-кранами без смазки [23].

Вместе с кинетикой процесса и первого предела изучали также конечную степень превращения. Эта величина характеризует конкуренцию разветвления и обрыва цепей в ходе горения. Действительно, необходимым условием цепного самоускорения процесса, как известно, является превалирование разветвления над обрывом цепей. Вблизи первого предела самовоспламенения это условие определяется следующим выражением [1—3]:

$$2k_p(B)_1 \geq k_r \quad (\text{За})$$

Из этого выражения очевидно, что если начальная концентрация исходного вещества B превышает его концентрацию на нижнем пределе воспламенения, например, на 2%, то в отсутствие заметного саморазогрева и положительного взаимодействия цепей непосредственно после выгорания этого 2% избытка над пределом скорость разветвления станет меньше скорости обрыва, и самоускорение горения, а вскоре и само горение прекратятся. Но это—только в том случае, если k_r в ходе реакции постоянна. Если же вместе с (B) уменьшается и k_r , то очевидно, что после выгорания избыточных над пределом 2% исходного реагента разветвление еще некоторое время будет быстрее обрыва. В этом случае самоускорение процесса прекратится лишь при более высоких степенях превращения.

Из (3а) очевидно также, что если в ходе горения величина k_r , наоборот, растет, то самоускорение целного процесса прекратится раньше, чем уменьшающаяся концентрация исходного реагента достигнет значения, соответствующего первому пределу.

Некоторые новые закономерности РЦП и их интерпретация

На рис. 1 представлены осциллограммы одной из серий опытов с гремучей смесью в кварцевом реакторе (5,5 см), поверхность которого предварительно была промыта плавиковой кислотой и обработана пламенем изучаемой смеси до достижения количественной воспроизводимости P_1 и кинетики горения. Номера кривых соответствуют последовательности опытов. Падение давления обусловлено тем, что в ходе реакции число молей монотонно уменьшается и нет саморазогрева.

Из рисунка видно, что P_1 находится между начальными давлениями опытов 4 и 5 (ордината пунктира), причем, например, в опыте 4 величина P_0 и, значит, начальная концентрация O_2 превышают предельное значение лишь на 2%. Если бы эффективность гетерогенного обрыва по ходу горения не уменьшалась, то падение давления, сопровождающее реакцию, должно было прекратиться еще до достижения измеренного P_1 (пунктирная линия). Однако, как это видно из осциллограммы, падение давления вблизи предела не только не прекращается, но наоборот, продолжает ускоряться даже под пределом, непосредственно показывая, что разветвление продолжает превалировать над обрывом цепей. Этим обусловлено также то, что горение прекращается только после выгорания десятков процентов O_2 , что на порядок больше, чем следовало ожидать для данного P_0/P_1 без учета уменьшения эффективности гетерогенного обрыва цепей в ходе горения. «Аномально» больших значений достигает также скорость РЦП.

Поскольку саморазогрев и гомогенное (тримолекулярное) образование радикалов HO_2 , реагирующих согласно (III), отсутствуют, то наблюдаемое превышение скорости разветвления над скоростью обрыва может быть результатом только уменьшения эффективной величины k_r в ходе горения. Действительно, кинетика процесса и размер «аномалий» сильно зависят от материала поверхности реактора.

Теория, не учитывающая гетерогенное развитие цепей, не описывает даже качественный характер обнаруженных закономерностей. Действительно, из уравнения (1) видно, что после завершения горения, т. е. когда $\xi = 0$, расчетная величина η равна:

$$\eta_{\infty} = -\frac{P_1}{P_0} \ln(1 - \eta_{\infty}) \quad (4)$$

Как видно из рис. 2, при P_0 , не сильно превышающих P_1 , измеренные $\eta_{\infty}^{\text{экс}}$ намного больше, чем это следует из выражения (4). Уравнения (1) и (4) не описывают также изломы на кривой зависимости $\eta_{\infty}^{\text{экс}}$ от P_0/P_1 (верхний излом отмечен стрелкой). Аналогичные изломы проявляет зависимость измеренной максимальной скорости РЦП от P_0/P_1 . Таким образом, наряду с пределом воспламенения над рядом поверхностей РЦП проявляют не известные ранее скачкообразные изменения кинетических характеристик (критичности другого типа).

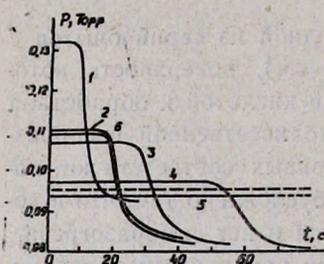


Рис. 1. Осциллограммы изменения давления в процессе горения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при 743 К и различных начальных давлениях ($P_1 = 0,095\text{ Торр}$).

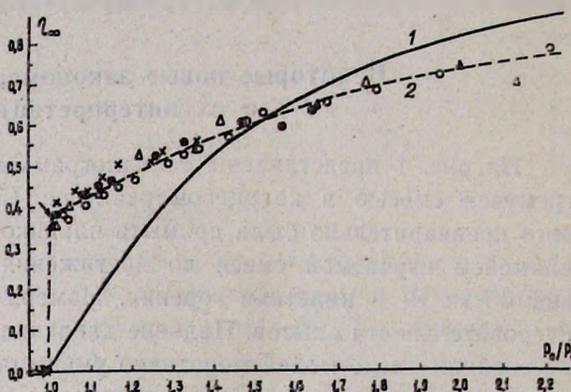


Рис. 2. Зависимость конечной степени превращения гремучей смеси от P_0/P_1 . По-разному обозначенные точки — результаты различных серий измерений в кварцевом реакторе ($\varnothing 5,0\text{ см}$) при 743 К : 1 — расчет по формуле (4), 2 — расчет с учетом реакций (I), (Ia)–(V), включающих гетерогенное развитие цепей.

В отличие от ранее принятой кинетической схемы, не учитывающей стадии (II)–(V), (I), механизм процесса, включающий эти реакции, позволяет количественно объяснить как предел воспламенения, так и кинетику процесса, включая характер зависимости $\eta_{\infty}^{\text{экс}}$ и $W_m^{\text{экс}}$ от начальных условий. При учете стадий (II)–(V) «константа» скорости гетерогенного обрыва оказывается равной:

$$k_r = k_r^0 \left[1 - \beta \frac{k_3(\text{H})}{(k_3 + k_4)(\text{H} + k_5)} \right], \quad (5)$$

где β — доля сорбированных атомов H , образующих с O_2 радикалы HO_2 . Эта величина легко определяется из ординаты второго излома экспериментальной кривой $\eta_{\infty}^{\text{экс}}(P_0/P_1)$. Например, в серии опытов, представленных на рис. 2, $\beta \approx 0,25$. Величины k_3, k_4, k_5 известны из литературы [28]. На рис. 2 кр. 2 (прерывистая линия) показан результат ре-

шения на ЭВМ системы уравнений, соответствующих реакциям, описанным в [1—3], I, Ia, II—V. Мы видим, что учет гетерогенного продолжения цепей и нелинейных стадий (IV), (Ia) количественно описывают наблюдаемые «аномалии». Описывается также развитие процесса во времени. С учетом выражения (5) уравнение изменения концентрации НЦ во времени получаем в виде [29]:

$$\frac{dn}{dt} = w_3 + (f - g)n + \frac{an^2}{1 + b_1 n} \quad (6)$$

где w_3 — скорость зарождения цепей, f и g — скорости разветвления и обрыва при единичной концентрации НЦ, a и b_1 комбинации β , k_1 , k_1 , k_3 .

Уравнение (6) отличается от хорошо известного в линейной теории [1—3] выражения

$$\frac{dn}{dt} = w_3 + (f - g)n \quad (7)$$

наличием дроби в правой части. Этот положительный член со степенью n , большей единицы, указывает на то, что при достаточно больших концентрациях НЦ в объеме или на поверхности P_1 зависит не только от f и g , но также и от соотношения параметров, характеризующих гетерогенное развитие цепей и обратимые изменения свойств поверхности. Этот вывод также подтвержден экспериментально: предварительная адсорбция атомов Н количественно воспроизводимо снижает P_1 воспламенения H_2 с O_2 и CO с O_2 [23, 30]. Получил объяснение также гистерезис P_1 [29, 31].

Другой тип гетерогенных процессов, приводящих к «аномально» сильному самоускорению РЦП и к неединственности стационарных состояний, обусловлен неоднородностью поверхности, расходом ее активных мест в ходе горения. Этот тип гетерогенных факторов наиболее четко проявляется в РЦП распада NI_3 [15] и горения паров фосфора [15, 32]. Хотя класс РЦП был открыт на примере горения паров фосфора (P_4), однако закономерности этой реакции до последнего времени были выявлены недостаточно. К выводу об адсорбции паров P_4 на стенках реактора и о существенной роли адсорбированного фосфора в цепном процессе мы пришли, обнаружив противоречие между диффузионным характером гетерогенного обрыва цепей в стеклянных и кварцевых реакторах [1, 2], с одной стороны, и очень малым коэффициентом гибели атомов и радикалов на поверхностях указанных материалов [15, 33] — с другой. Рассмотрение этого противоречия привело нас к выводу об адсорбции P_4 , что и было непосредственно обнаружено в [34]. Было также показано, что на адсорбированном фосфоре гибель НЦ происходит на 3–4 порядка интенсивнее, чем на стекле и кварце [32]. Именно благодаря этому, не известному до работ [15, 34, 32], обратимому изменению эффективности гетерогенного обрыва цепей первый предел оказался достаточно высоким, чтобы быть обнаруженным и изученным в классических работах [35, 36].

Влияние адсорбированного фосфора сильно сказывается и на кинетике горения. Это хорошо видно в условиях, когда поверхность покрыта фосфором лишь частично. Поскольку в реакциях с НЦ адсорбированный фосфор расходуется, то по мере обнажения поверхности кварца в ходе горения уменьшается эффективность обрыва цепей. Поэтому наблюдаются «аномально большие» скорости, ускорения и выгорания [15, 32].

Для «константы» скорости обрыва в этом случае получаем [29]:

$$k_r = k_c + (k_s - k_c) (1 - b_0) \exp\left(-k \int_0^t ndt\right), \quad (8)$$

где k_s и k_c — «константы» скорости обрыва на активных (занятых фосфором) и неактивных (свободных от фосфора) участках поверхности. b_0 — доля неактивной части поверхности к началу воспламенения, k — константа скорости активных мест поверхности, т. е. расхода адсорбированного фосфора. Из (8) видно, что есть два стационарных значения k_r в отсутствие горения (до начала воспламенения), т. е. при $t = 0$ и $n = 0$.

$$(k_r)_{t=0} = k_s (1 - b_0) + k_c b_0.$$

В условиях же горения в силу быстрого роста n величина k_r резко уменьшается, стремясь в пределе к $(k_r)_\infty = k_c$. Очевидно, что это приводит к дополнительному самоускорению РЦП и к «аномально» большим выгораниям, обнаруженным в [15, 32].

В теории цепных процессов считалось [1—3, 36], что в отсутствие гомогенного взаимодействия цепей изменение концентраций НЦ описывается уравнением (7), где f и g рассматриваются как в явном виде не зависящие от n и, значит, (7) — линейное дифференциальное уравнение.

Обозначив в (8) k_c через g_0 , произведение скобок через a и учитывая, что k_r представляет собой g в уравнении (7), получаем:

$$\frac{dn}{dt} = \omega_n + \left[f - g_0 - a \exp\left(-k \int_0^t ndt\right) \right]_n. \quad (9)$$

В отличие от (7), это уравнение нелинейно и, подобно (6), показывает, что критические условия воспламенения зависят от n : при определенном значении n реакционная смесь, находящаяся до этого вне области воспламенения, самовоспламеняется. Уравнения (6) и (9) показывают, в частности, что возможно нетепловое распространение пламени, вызванное уменьшением эффективности гетерогенного обрыва перед фронтом горения под воздействием НЦ. Этот вывод был подтвержден экспериментально [37]. Было показано, что в этих условиях нет гомогенного положительного взаимодействия цепей, и пробег пламени вызван именно уменьшением k_r под воздействием НЦ.

Разработанный нами метод одновременного, пространственно разделенного фотометрирования позволил обнаружить также гетероген-

ное разветвление цепей [16]. Проявляется оно, например, в том, что в условиях, при которых цепи обрываются гетерогенно, изотермическое воспламенение возникает и остается локализованным у поверхности реактора. Показано, что необходимым условием этого локализованного воспламенения является наличие НЦ на поверхности.

Отличие этого типа гетерогенного разветвления от вырожденного разветвления на поверхности обусловлено в первую очередь тем, что вырожденное разветвление является дополнительным зарождением цепей при участии малоактивных промежуточных продуктов. Его характерное время больше времени развития цепи, поэтому оно приводит не к увеличению числа ветвей цепи, а к возникновению новых цепей [1]. Реакции вырожденного разветвления намного медленнее реакций НЦ. Поэтому роль вырожденного разветвления заметна лишь в медленных процессах—с характерными временами десятков минут и часов [1—3]. В реакциях же истинного разветвления происходит увеличение числа ветвей развивающейся цепи.

В определенных условиях химическое модифицирование поверхности под действием РЦП приводит к увеличению эффективности обрыва цепей. Этим обусловлено предсказанное и обнаруженное в [38, 39] самоторможение цепного горения. Закономерность заключается в том, что горение прекращается несмотря на то, что остаточные концентрации исходных реагентов выше значений на первом пределе, воспроизводимо измеряемом в той же серии опытов. В общем случае самоторможением является снижение максимальной скорости и $\eta_{\text{ксп}}^{\text{рцп}}$ по сравнению с теми значениями, которые следовало ожидать без учета роста k_r и уменьшения удельной скорости гетерогенного развития цепей.

То, что в указанном выше «аномальном» протекании РЦП определяющую роль играют реакции адсорбированных НЦ, не являющиеся обрывом цепей, и обратимое химическое модифицирование поверхности под воздействием цепного процесса, показано также комплексным использованием кинетических методов и ИК спектроскопии. В этих экспериментах реактор, служащий кюветой спектрометра, помещался в вакуумируемой камере спектрометра [17]. Были исследованы реакции окисления H_2 и SiH_4 . Во втором случае использовано качественное различие механизмов реакции и соответственно режимов горения силана при температурах ниже 570 и выше 620 К. Было зарегистрировано обратимое химическое модифицирование поверхности, различное в зависимости от характера РЦП и его режима. На рис. 3 приведены области поглощения по-разному ассоциированных гидроксильных (а) и гидридных (б) групп. Видно, что под воздействием цепного процесса происходит изменение поглощения, а также смещение максимумов (последние показаны стрелками). Спектры 1,1' иллюстрируют количественную воспроизводимость состояния поверхности. Хорошая воспроизводимость наблюдается также при чередовании двух различных режимов горения силана. Эти данные так же, как и количественная воспроизводимость кинетики РЦП, отражают обратимый характер химического модифицирования поверхности. Непосредственно идентифици-

рованы те атомы и атомные группы, появление которых на поверхности и реакции которых с адсорбированного состояния определяют каждый данный режим цепного горения и, в том числе—однократность и двукратность воспламенения в замкнутом объеме [16, 17], а также гетерогенное самоторможение и самоускорение горения [17, 27].

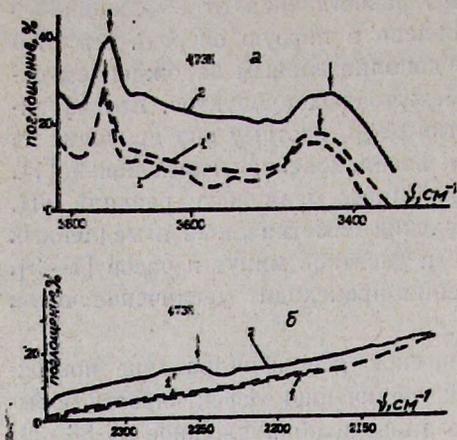


Рис. 3. ИК поглощение образца в различных спектральных областях в опытах с силиком при 473 К: 1 — после 4-часовой откачки при 1023 К и охлаждения до 473 К, 2 — после проведения процесса горения и откачки при 473 К, 1' — после проведения реакции при 473 К, последующей откачки в течение 3,5 ÷ 3 часов при 1023 К и охлаждения до 473 К.

Таким образом, на примерах различного типа РЦП и над разными поверхностями обнаружены новые закономерности. Выявлены основные факторы, определяющие эти закономерности. Показано, что как развитие цепного горения во времени, так и зависимость основных характеристик процесса качественно и количественно отличаются от тех, которые следовало ожидать на основе прежних представлений, не учитывающих гетерогенного развития цепей и обратимого изменения эффективности гетерогенного обрыва в ходе горения. Поэтому дальнейшее развитие теории РЦП так же, как и решение прикладных задач, связанных с цепным горением, требуют учета описанных выше закономерностей и нелинейных факторов.

ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ԱՅՐԲԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԲՆՈՒՅԹԻ ՈՉ ԳՄԱՅԻՆ ՅԱԿՏՈՐՆԵՐԸ ԵՎ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Վ. Վ. ԱՋԱՏՅԱՆ

Ի տարբերություն մինչև վերջին տարիներս ընդունված պատկերացումների, ճյուղավորված շղթայական պրոցեսներում (ՃՇՊ) ուսադիրող գազի հետ առնչվող պինդ մակերևութայիններին ընթանում են ոչ միայն շղթաների խզում և ծաղում, այլև այնպիսի ուսակցիաներ, որոնք հանգեցնում են շղթաների շարունակմանը (I), ճյուղավորմանը (II) և մակերևութի բաղադրության ու վիճակի դարձելի փոփոխություններին (III): (I) և (II) հետերոգեն ուսակցիաներն սկզբունքորեն տարբերվում են հետերոգեն վերասերված ճյուղավորումից անհամեմատ ավելի մեծ արագություններով, ուսակցիայի բնույթով և ՃՇՊ-ում ունեցած դերով: (I), (II), (III)-ի հետևանքով ՃՇՊ-ի հիմնական գործոնները՝ խզման և ճյուղավորման արագությունների ֆունկցիոնալ կախումներն ակտիվ էներգետիկ կոնցենտրացիաներից, ունեն ոչ գծային բնույթի նկարագրված են

NONLINEAR FACTORS OF CHEMICAL ORIGIN AND THE KINETICS OF THE CHAIN COMBUSTION PROCESSES

V. V. AZATIAN

It has been shown that, unlike the general views in the branched-chain processes proceeding on the surfaces coming into contact with gas not only termination and generation of chains take place but also the reactions of propagation (I), branching (II) as well as the reaction of reversible chemical modification of the surface (III). The heterogeneous reactions I and II basically differ from the reaction of the chains generation by their incomparably higher rates and by their role in the branched-chain processes as well. The new regularities of the latter are described interpreting in terms of nonlinear theory.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Семенов Н. Н.—О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., АН СССР, 1958.
2. Семенов Н. Н.—Развитие теории цепных реакций и теплового взрыва. М., Знание, 1969.
3. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.—Курс химической кинетики. М., Высшая школа, 1984.
4. Seteopova N. N.—Acta Physicochim. URSS. 1937. v. 6. № 1, p. 477.
5. Налбандян А. Б., Шубина—ЖФХ, 1946, т. 20, № 11, с. 1249.
6. Baldwin R. R., Simmons R. F.—Trans. Far. Soc., 1957, v. 53. № 4, p. 955.
7. Азатян В. В., Воеводский В. В., Налбандян А. Б.—Кин. и кат., 1961, т. 2, № 2, с. 341.
8. Азатян В. В.—Кин. и кат., 1977, т. 18, № 2, с. 61.
9. Азатян В. В., Романович Л. Б., Сысоева С. Г.—Физика горения и взрыва, 1967, т. 3, с. 77.
10. Kuruzis J. C., Boudart M.—Comb. Flame, 1968, v. 12. № 2, p. 477.
11. Поляков М. В.—Усп. хим., 1948, т. 17, с. 351.
12. Гороховатский Я. Б., Корниенко Т. П., Шаля В. В.—Гетерогенно-гомогенные реакции, Киев, Техника, 1972.
13. Азатян В. В., Семенов Н. Н.—Кин. и кат., 1972, т. 13, № 1, с. 17; В сб. «Горение и взрыв». М., Наука, 1972, с. 625.
14. Азатян В. В., Кислюк М. У., Третьяков И. И., Шавард А. А.—Кин. и кат., 1980, т. 21, с. 583.
15. Азатян В. В.—Дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. М., ИХФ АН СССР, 1978.
16. Азатян В. В., Айвазян Р. Г.—Кин. и кат., 1986, т. 27, № 6, с. 1086.
17. Азатян В. В., Айвазян Р. Г., Қадушин А. А., Калканов В. А., Шавард А. А.—Кин. и кат., 1986, т. 27, № 2, с. 405.
18. Азатян В. В., Семенов Н. Н.—Сб. «Проблемы химической кинетики». М., Наука, 1979, с. 12.
19. Азатян В. В., Динабург Е. И., Иванова А. Н., Наморадзе М. А.—Физика горения и взрыва, 1976, т. 12, № 3, с. 375.
20. Азатян В. В.—Кин. и кат., 1977, т. 18, с. 1093.
21. Азатян В. В.—Физика горения и взрыва, 1975, т. III, № 2, с. 256.
22. Азатян В. В., Динабург Е. И., Наморадзе М. А.—Физика горения и взрыва, 1973, т. 9, № 5, с. 716.
23. Азатян В. В.—Усп. хим., 1965, т. 54, № 1, с. 33.



24. Кармилова Л. В., Налбандян А. Б., Семенов Н. Н. — ЖФХ, 1958, т. 32, № 10, с. 1193.
25. Шавард А. А. — Дисс. на соиск. уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М., ИХФ АН СССР.
26. Налбандян А. Б., Варданян И. А. — Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван, АН АрмССР, 1986.
27. Айвазян Р. Г. — Дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М., ИХФ АН СССР, 1987.
28. Baulch D. L., Drisdale D. D., Horue D. A., Lloyd A. C. — Evaluated Data for High Temperature Reactions, 1972, v. 1. Butterworths.
29. Азатян В. В. — Хим. физика, 1982, т. 1, № 4, с. 492.
30. Азатян В. В., Алиев Р. Г., Мартоян Г. А., Арутюнян Г. А., Налбандян А. Б., Шавард А. А. — Кин. и кат., 1980, т. 21, № 6, с. 1592.
31. Пятницкий Ю. И. — Кин. и кат., 1986, т. 27, № 5, с. 1081.
32. Азатян В. В., Сорока Л. Б. — Кин. и кат., 1981, т. 22, № 3, с. 279, 794.
33. Kaufman F. — Progress in Reaction Kinetics, 1961, v. 1, p. 3. Butterworths.
34. Семенов Н. Н., Азатян В. В., Сорока Л. Б. — ДАН СССР, 1977, т. 237, № 1, с. 152.
35. Kharyton Yu.-B., Valta Z. F. — Z. Phys., 1926, Bd. 39, № 2, s. 517.
36. Семенов Н. Н. — Цепные реакции. Л., Госхимтехиздат, 1934.
37. Азатян В. В., Сорока Л. Б. — Кин. и кат., 1980, т. 21, № 6, с. 1595.
38. Азатян В. В., Шавард А. А. — Кин. и кат., 1979, т. 20, № 4, с. 823.
39. Азатян В. В., Склярченко В. И., Шавард А. А. — Хим. физика, 1983, т. 2, № 12, с. 1704.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 18—26 (1988 г.)

УДК 541.124.7 : 541.127 : 539.19

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ ТЕТРАФТОРГИДРАЗИНА С ВОДОРОДОМ

Е. Т. АЛИЕВ, Ю. Р. БЕДЖАНЯН, В. П. БОГОСЛОВСКИЙ,
Ю. М. ГЕРШЕНЗОН, Г. Г. ПОЛИТЕНКОВА и В. Б. РОЗЕНШТЕЙН

Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 10 XI 1987

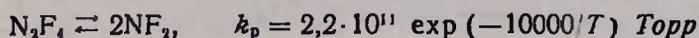
Обнаружено изотермическое самовоспламенение смесей $N_2F_4(NF_2)+H_2$ при температурах, близких к комнатной, и смесей NF_2+H_2 при $T=500-800$ К. Установлен механизм реакции и определены константы скорости стадий разветвления и обрыва цепей. Показано, что разветвление цепей в системе $N_2F_4(NF_2)+H_2$ реализуется в реакциях радикала NF в метастабильном электронно-возбужденном состоянии $^1\Delta$.
Рис. 3, библиографических ссылок 10.

С именем Налбандяна связаны яркие и убедительные доказательства явления разветвления цепей в реакциях окисления. Классическими стали результаты экспериментов по тушению изотермического самовоспламенения водорода с помощью стержней и по его иницированию путем введения активных центров реакции [1]. Более поздние работы [2] позволили установить природу активных центров многих разветвленных цепных реакций (РЦР) окисления и измерить их концентрации методом ЭПР. В частности, одновременные измерения концентраций атомов водорода и кислорода и гидроксильных радикалов вблизи нижнего предела самовоспламенения водорода с кислородом [3] позволили провести количественное описание этой модельной развет-

вленной цепной реакции. Труды Налбандяна стали экспериментальной основой теории разветвленных цепных реакций окисления.

Настоящая работа является развитием теории РЦР и посвящена обнаружению новой РЦР и установлению ее механизма.

Специфика реакций тетрафторгидразина (N_2F_4) связана с тем, что в нем присутствуют дифтораминарадикалы (NF_2). Константа равновесия процесса



такова, что при давлении $N_2F_4 + NF_2$, равном 1 Torr, и при комнатной температуре парциальное давление радикалов составляет около 3% от полного давления. Если смесь $N_2F_4 + NF_2$ нагреть до 500 К, то она будет почти целиком состоять из NF_2 . Реакции NF_2 с насыщенными молекулами являются медленными [4], в то время как атомы и радикалы (R) очень быстро реагируют с NF_2 [5]. Такие реакции происходят через долгоживущий комплекс $[R-NF_2]^*$, распад которого может дать два новых радикала. Поскольку дифтораминарадикал, является исходным веществом, то реакция

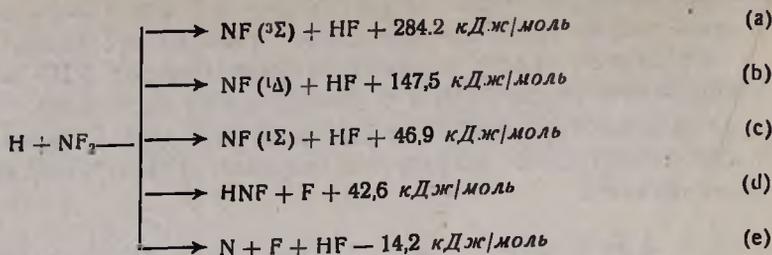


является реакцией разветвления цепей. Реакция тетрафторгидразина также будет протекать как РЦР, если скорость распада N_2F_4 на радикалы NF_2 будет больше, чем скорость разветвления цепей. Хорошо изученным примером РЦР, в которой одним из исходных веществ является NF_2 , служит реакция $NF_2 + H_2O_2$ [6]. Примеры других возможных РЦР N_2F_4 (NF_2) указаны в работе [7]. Одной из них является реакция N_2F_4 (NF_2) + H_2 .

Самовоспламенение $N_2F_4(NF_2) + H_2$ изучалось в работах [8, 9]. Однако условия экспериментов были таковы, что самовоспламенение могло носить неизотермический цепочно-тепловой характер. Выдвигаемые в [8, 9] элементарные стадии механизма имеют гипотетический качественный характер.

В силу ограниченности объема данной статьи ниже приведен лишь краткий обзор наших работ по количественному изучению механизма изотермического самовоспламенения смесей N_2F_4 (NF_2) + H_2 . Этот цикл экспериментов включает в себя три части: 1) изучение одной из основных элементарных стадий механизма реакции $NF_2 + H_2$ методом ЛМР/ЭПР; 2) обнаружение изотермического самовоспламенения $NF_2 + H_2$ при $T = 500-800$ К методом ЛМР; 3) изучение пределов самовоспламенения при комнатной температуре с помощью статической перепускной установки и хемилюминесцентного детектирования самовоспламенения.

1. Реакция $H + NF_2$. Эта реакция должна быть одной из основных стадий механизма самовоспламенения $H_2 + NF_2$. Она имеет пять каналов, скорости которых могут оказаться сопоставимыми при температурах выше комнатной.



В каналах (d) и (e) из одного активного центра, атома H, образуется два активных центра, которые могут реализовать разветвление цепи в последующих реакциях. Поэтому важно выяснить, образуются ли атомы N и F в реакции $\text{H} + \text{NF}_2$. Если каналы (d) и (e) конкурентоспособны, то атомы F и N должны быть первичными продуктами реакции. Реакция $\text{H} + \text{NF}_2$ подробно исследована методом ЛМР/ЭПР в струевых условиях. Время взаимодействия H с NF_2 изменяли с помощью подвижного ввода атомов H. Давление газа-носителя He составляло 3—5 Torr, температура — 300—680 K. Атомы H получали в СВЧ-разряде гелия с небольшими добавками H_2 или в реакции $\text{F} + \text{H}_2$, радикалы NF_2 — при термической диссоциации N_2F_4 . На рис. 1 приведен пример кинетических кривых расходования исходных реагентов H и NF_2 и накопления продуктов — атомов F и N. Из рис. 1 видно, что основное количество атомов N и F образуется уже после того, как исходные вещества заметно израсходованы, т. е. атомы N и F являются не первичными продуктами реакции $\text{H} + \text{NF}_2$, а результатом вторичных реакций $\text{H} + \text{NF}$ и $\text{NF} + \text{NF}$. Эти реакции не могут влиять на положение пределов самовоспламенения $\text{H}_2 + \text{N}_2\text{F}_4(\text{NF}_2)$ и поэтому здесь не обсуждаются. Таким образом, первичными продуктами реакции $\text{H} + \text{NF}_2$ являются радикалы NF в одном из трех электронных состояний.

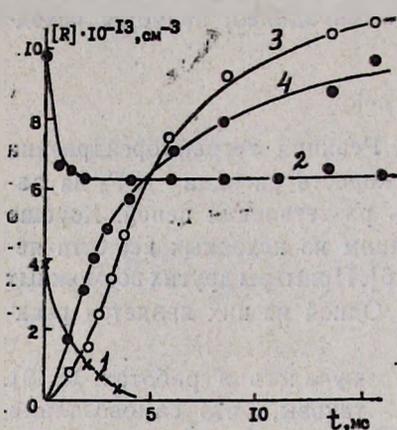


Рис. 1. Кинетические зависимости расходования H и NF_2 и образования N и F. 1 — $[\text{NF}_2]$, 2 — H, 3 — $[\text{N}] \cdot 100$, 4 — $[\text{F}] \cdot 10$.

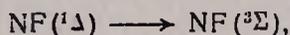
Согласно данным работы [10], в которой измеряли интенсивность свечения $\text{NF} (^1\Delta)$ и $\text{NF} (^1\Sigma)$, выход радикалов в синглетном состоянии $^1\Delta$ составляет 90%, т. е. канал реакции (b) является основным. В этом случае реакция происходит через комплекс, который образуется при движении по синглетной электронной поверхности, при этом константа скорости реакции $\text{H} + \text{NF}_2$ должна быть большой, а энергия активации отрицательной или близкой к нулю. Измерения константы скорости расходования атомов H при избытке NF_2 и константы скорости расходования NF_2 в избытке атомов H дали близкие значения $k_1 = (1,9 \pm 0,25) \cdot 10^{-11} \exp(210/T)$. Полученные значения k_1 и E_1 указывают на

то, что реакция $\text{H} + \text{NF}_2$ действительно происходит через комплекс и должна приводить к образованию NF в одном из двух синглетных состояний. В разделе IV будут представлены дополнительные доказательства того, что из двух каналов реакции (b) и (c) основным является канал (b).

II. Изотермическое самовоспламенение при высоких температурах было изучено нами в работе [7]. Радикалы NF_2 подавали с помощью подвижного ввода в поток H_2 при $T = 500\text{--}800$ К. Полное давление газа составляло ~ 10 Торр. Соотношение $\text{H}_2 : \text{He} = 1 : 1$. Парциальное содержание NF_2 составляло $\sim 10^{-4}$ от смеси. Пример кинетических кривых расщепления NF_2 , полученных методом ЛМР, приведен на рис. 2. Кинетические кривые имеют все характерные черты, присущие РЦР. Видно, что небольшие изменения $[\text{NF}_2]$ качественно изменяют протекание реакции, т. е. разветвление цепей происходит в реакции NiF_2 с активным центром. При этом наиболее вероятным элементарным актом разветвления является реакция



Вопрос о том, происходит ли разветвление в реакции $\text{NF}(^1\Delta)$ или происходит релаксация



а затем в разветвлении участвует радикал NF в основном состоянии $^3\Sigma$, будет рассмотрен в следующих разделах. Здесь же мы подчеркиваем то, что разветвление цепей имеет место в элементарной реакции NF_2 . Константа скорости разветвления, найденная из обработки кинетических кривых и положений пределов самовоспламенения

$$k_{\text{разв}}^{\text{NF}_2} = 2 \cdot 10^{-10} \exp(-3000/T).$$

III. Пределы самовоспламенения при температурах, близких к комнатной изучали с помощью статической перепускной установки методом последовательного напуска газов. Сначала в реактор напускали тетрафторгидразин, затем водород. Самовоспламенение наблюдали по хемилюминесцентному свечению, которое возникало при определенном давлении H_2 , причем это давление заметно превосходило давление N_2F_4 . Была проведена также серия опытов с сопоставимыми количествами H_2 и N_2F_4 . При этом поджиг смеси $\text{H}_2 + \text{N}_2\text{F}_4$ осуществляли с помощью напуска инертного газа. На рис. 3 мы приводим некоторые результаты по пределам самовоспламенения, полученные при комнатной температуре для цилиндрического сосуда диаметром 5 см.

IV. Механизм самовоспламенения. Данные рис. 3 получены при достаточно малом парциальном содержании $\text{N}_2\text{F}_4(\text{NF}_2)$, поэтому самовоспламенение так же, как и в случае высоких температур (п. II), является изотермическим. При высоких температурах N_2F_4 отсутствует, в настоящих экспериментах парциальное содержание NF_2 составляет примерно 3—10% от N_2F_4 . Исходя из единства механизмов самовоспламенения при высоких и при комнатной температурах будем считать, что реакции N_2F_4 не влияют на пределы самовоспламенения. Дополнительные доказательства этого даны ниже.

Из рис. 3. видно, что зажигание смеси гелием происходит при более высоком давлении инертного газа, чем в случае зажигания аргоном. Сам факт зажигания инертным газом и зависимость от рода инертного газа указывают на то, что гибель разветвляющего активного центра происходит в диффузионной области. При этом константы скорости гибели соотносятся как коэффициенты диффузии разветвляющего активного центра $NF(^1\Delta)$ (см. ниже) в аргоне и гелии. Дополнительные доказательства были получены при использовании сферического реактора, а также при замене небольшой части H_2 на аргон в отсутствие He. Из этих опытов было найдено, что вероятность гибели разветвляющего активного центра на медной поверхности $\epsilon > 10^{-3}$.

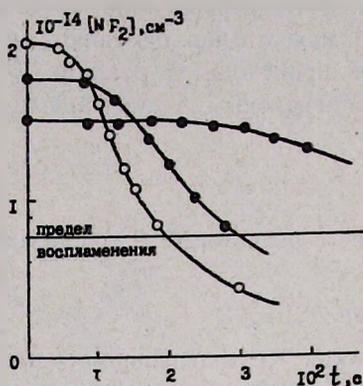


Рис. 2. Пример кинетики расходования NF_2 в реакции $NF_2 + H_2$, $P = 11$ Торр, $H_2 : He = 1 : 1$, $T = 500$ К.

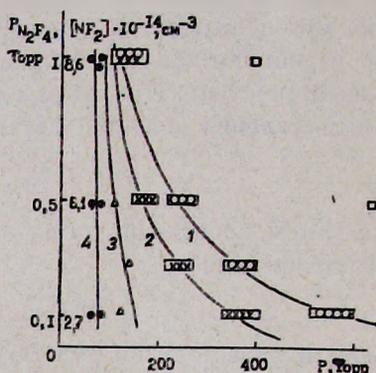


Рис. 3. Зависимость предельного давления $P_{N_2F_4}$ от давления водорода и инертного газа: \square — $P_{H_2} = 2$ Торр, инертный газ гелий; \circ — $P_{H_2} = 0,25$ Торр, \times — $P_{H_2} = 2$ Торр, Δ — $P_{H_2} = 10$ Торр, инертный газ аргон; \bullet — зависимость $P_{N_2F_4}$ от P_{H_2} . Кривые 1—4 — расчет по схеме реакций 1—7.

Природа разветвляющего активного центра была установлена следующим образом. Если разветвляющим активным центром является радикал в основном состоянии, то с ростом давления инертного газа константа скорости гибели должна стремиться к нулю. Если же разветвление происходит с участием возбужденной частицы, то возможны два варианта. При малой скорости гомогенной релаксации с увеличением давления константа скорости гибели стремится к константе скорости излучения. При обратной ситуации константа скорости гибели должна возрастать, начиная с некоторого давления инертного газа. Обработка экспериментальных зависимостей кр. 1 и 2 рис. 3 и аналогичных зависимостей при других значениях P_{H_2} для цилиндрического и сферического сосудов показывает, что с ростом давления аргона константа скорости гибели ведущего активного центра стремится к конечной величине, причем эта величина равна константе скорости излучения $NF(^1\Delta) \rightarrow NF(^3\Sigma) + h\nu$, измеренной независимым образом в работе

[10]. Таким образом, активным центром, лимитирующим развитие цепей, является радикал $NF(^1\Delta)$, который образуется в реакции

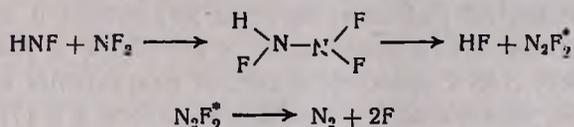


Необходимо отметить, что константа скорости излучения $NF(^1\Sigma) \rightarrow NF(^3\Sigma) + h\nu$ более чем в 100 раз превосходит константу скорости излучения $NF(^1\Delta)$. Таким образом, единственно важным для самовоспламенения каналом реакции $H + NF_2$ является канал, указанный в реакции 1. Именно он является основным каналом реакции (п. 1).

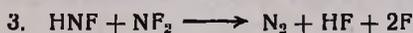
Из рис. 3 видно, что в случае богатых водородом смесей (кр. 4) предел самовоспламенения практически не зависит от $[NF_2]$, т. е. реакции с участием NF_2 не лимитируют развитие цепей, а разветвление имеет место в реакции H_2 с ведущим активным центром $NF(^1\Delta)$.



Последующие реакции HNF и H должны быть быстрыми. Для атома H такой реакцией является реакция 1, для радикала HNF естественно рассмотреть реакцию с NF_2 . Эта реакция происходит через комплекс. Наиболее вероятным механизмом реакции являются химическая активация и распад $N_2F_2^*$.

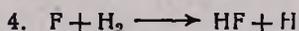


Суммарное действие двух вышеуказанных стадий при мгновенном распаде $N_2F_2^*$ может быть представлено в виде одной реакции:

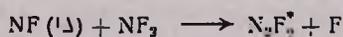


Для смесей, богатых водородом, предел самовоспламенения не зависит от $[NF_2]$ (кр. 4), поэтому реакция 3 происходит быстрее, чем гетерогенная гибель HNF . Отсюда для k_3 легко сделать оценку $k_3 \geq 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

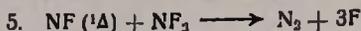
Естественной стадией продолжения цепей является быстрая реакция:



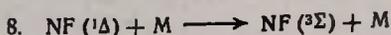
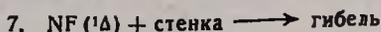
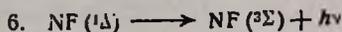
Для разбавленных инертным газом смесей предельная концентрация NF_2 сильно зависит от давления инертного газа и слабо зависит от P_{H_2} , когда концентрация H_2 не очень велика (кр. 1, 2). Зависимость предела самовоспламенения для разбавленных инертным газом смесей от концентрации NF_2 можно объяснить, если предположить, что в акте разветвления участвует NF_2 . Такое разветвление может быть реализовано в процессах:



При этом первая стадия скорее всего происходит через комплекс. Суммарное действие этих процессов может быть записано в виде одной реакции:



Такая запись возможна, если распад богатой энергией молекулы N_2F_2^* происходит быстрее, чем ее дезактивация. Схема реакций 1—5 будет достаточной для описания экспериментальных данных, если к ней добавить процессы гибели $\text{NF} (^1\Delta)$:



V. Константы скорости элементарных стадий могут быть легко найдены из сопоставления экспериментально измеренных значений пределов самовоспламенения с рассчитанными по уравнению для пределов самовоспламенения:

$$2k_2(\text{H}_2) + 2k_5(\text{NF}_2) = k_0 + k_7 + k_8$$

Поскольку условия в экспериментах варьируются очень широко, а гетерогенная гибель $\text{NF} (^1\Delta)$ лимитируется диффузией и значение k_6 известно, то удастся найти значение всех входящих в уравнение пределов параметров. Здесь приводится сводка результатов измерений констант скорости, проведенных в настоящей работе и в [7].

$$k_1 = 1,9 \cdot 10^{-11} \exp(210/T), \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}, \quad T = 300-680 \text{ К},$$

$$k_2 = 1,5 \cdot 10^{-14} \exp(-5500/T), \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}, \quad T = 300-350 \text{ К},$$

$$k_3 \geq 10^{-12}, \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

$$k_5 = 1,2 \cdot 10^{-10} \exp(-3550/T), \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}, \quad T = 300-800 \text{ К}$$

$$e_{\text{NF} (^1\Delta)} \geq 10^{-3} \text{ для меди при } T = 300 \text{ К}$$

$$k_7 = 0,18 \text{ с}^{-1}$$

$$k_8^{\text{Ar}} < 2 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

$$k_8^{\text{N}_2\text{F}_2} < 3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

Значение k_5 определено в области температур 300—800 К с использованием высокотемпературных (п. II) данных по пределам самовоспламенения. Единая аррениусова зависимость для k_5 указывает на то, что механизмы самовоспламенения одинаковы во всем интервале температур 300—800 К. Значение k_5 практически совпадает со значением $k_{\text{разв}}^{\text{NF}_2}$ (см. п. 11). Нетрудно убедиться, что вклад реакции 2 в разветвление в условиях высокотемпературных экспериментов невелик. Рис. 3 иллюстрирует хорошее согласие эксперимента и расчета давления на пределе самовоспламенения с использованием вышеуказанных

значений констант скорости элементарных стадий выдвигаемого механизма. Это согласие получено для широкого интервала изменения концентраций NF_2 , H_2 , Ar . Не для цилиндрического сосуда. Оно имеет место и для сферического сосуда ($d=18$ см) при температурах, близких к комнатной, а также для высоких ($T=500-800$ К) температур. При этом в области низких температур, где задержки самовоспламенения велики, мы использовали статическую установку, а в области высоких температур—струевой метод в сочетании с методом ЛМР.

Заключение. В ранних экспериментах по обоснованию теории разветвленных цепных реакций окисления Налбандян широко использовал метод пределов самовоспламенения, позднее он стал инициатором применения метода ЭПР для прямого детектирования активных центров реакции. Развитие экспериментальной техники, которое Налбандян интенсивно стимулировал и поддерживал, позволяет сейчас применить комплексный подход к решению вопроса о механизме сложной химической реакции. Такой подход является развитием его идей и, как нам кажется, достаточно наглядно иллюстрируется в данной работе. Он включает в себя комбинацию методов исследования (ЭПР, ЛМР, метод пределов), автономное изучение отдельных элементарных стадий (основной канал реакции $\text{H}+\text{NF}_2$), изучение характеристик сложного процесса в широком интервале экспериментальных условий (п. II, III) и их количественное описание (п. IV, V). Мы отдаем себе отчет в том, что для получения полностью самосогласованной картины необходимо провести независимое изучение элементарных реакций $\text{NF}(\Delta)$ с H_2 и NF_2 . Тем не менее, мы считаем, что настоящая серия экспериментов доказывает, что разветвление цепей реализуется с участием $\text{NF}(\Delta)$. Видимо, это первый пример РЦР, в которой разветвление реализуется с участием метастабильного электронно-возбужденного состояния.

ՏԵՏՐԱՅՏՈՐ ԶԻՊՐԱԶԻՆԻ ԻԶՈՔԵՐՄԱՅԻՆ ԻՆՔՆԱՐՈՅԱՎԱՌՈՒՄԸ ԶՐԱՄՆԻ ՀԵՏ

Ն. Տ. ԱԼԻԵՎ, ՅՈՒ. Ռ. ԲԵԶԱՆՅԱՆ, Վ. Պ. ԲՈԳՈՍԼՈՎՍԿԻ, ՅՈՒ. Մ. ԳԵՐՇԵՆԶՈՆ,
Գ. Գ. ՊՈՒՏԵՆԿՈՎԱ և Վ. Բ. ՌՈԶԵՆՇԵՅՆ

Հայտնաբերված է $\text{N}_2\text{F}_4(\text{NF}_2)+\text{H}_2$ խառնուրդների իզոթերմային ինքնաբոցավառումը սենյակային, իսկ NF_2+H_2 խառնուրդների համար $500-800$ К ջերմաստիճաններում: Պարզված է ռեակցիայի մեխանիզմը և որոշված են շղթաների ճյուղավորման ու խզման հիմնական փուլերի արագությունների հաստատունները: Ցույց է տրված, որ շղթաների ճյուղավորումը $\text{N}_2\text{F}_4(\text{NF}_2)+\text{H}_2$ համակարգում իրականանում է NF ռադիկալի էլեկտրոնային գրգռված Δ վիճակի մասնակցությամբ ընթացող ռեակցիաներում:

ISOTHERMIC SELF-IGNITION OF N_2F_4 WITH HYDROGEN

E. T. ALIEV, Yu. R. BEJANIAN, B. P. BOGOSLOVSKI, Yu. M. GERSHENZON,
G. G. POLITENKOVA and V. B. ROZENSHTEIN

It has been observed the isothermic self-ignition for $N_2F_4(NF_2)+H_2$ mixtures at nearly room temperature, and that for NF_2+H_2 mixtures at $T=500-800$ K. The reaction mechanism has been established, and the rate constants of branching and termination reactions have been determined. It has been shown that a branching in $N_2F_4(NF_2)+H_2$ system is realized in the reactions of NF_2 radical in a metastable electron-excited state.

ЛИТЕРАТУРА

1. Налбандян А. Б., Воеводский В. В. — Механизм окисления и горения водорода. АН СССР, М.—Л., 1949 г.
2. Налбандян А. Б., Манташян А. А. — Элементарные процессы в медленных газо-фазных реакциях. АН Арм.ССР, Ереван, 1975 г, гл. 1.
3. Балахнин В. П., Гершензон Ю. М., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1966, т. 170, с. 1117.
4. Панкратов А. В. — Химия фторидов азота. М., Химия, 1973, с. 262.
5. Розенштейн В. Е., Беджанян Ю. Р., Уманский С. Я., Гершензон Ю. М. — Хим. физика, 1987, № 12.
6. Беджанян Ю. Р., Гершензон Ю. М., Кишкович О. П., Розенштейн В. Б. — Хим. физика, 1986, т. 5, № 12, с. 1639.
7. Беджанян Ю. Р., Гершензон Ю. М., Ильин С. Д., Кишкович О. П., Розенштейн В. Б. — В сб. «Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций», с. 46, Материалы III Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву, Ташкент, октябрь 1986.
8. Kuhn L. P., Wellman C. — Inorganic Chemistry, 1970, v. 9, № 3, p. 602.
9. Скачков А. Н., Соснина Г. Ф. — Хим. физика, 1986, т. 5, № 8, с. 1111.
10. Malins R. J., Setser D. W. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 1342.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 26—31 (1988 г.)

УДК 541.127

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ РАДИКАЛОВ SH, HSO с NO_2 И РАДИКАЛА NH_2 с SO_2

В. П. БУЛАТОВ, С. И. ВЕРЕЩУК, А. А. ИОФФЕ, А. И. ПОРОЙКОВА,
В. А. ЛОЗОВСКИЙ, О. М. САРКИСОВ и В. Н. ХАБАРОВ

Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 10 XI 1987

Методом импульсного фотолиза, совмещенного с методом внутривибрационной лазерной спектроскопии, изучена температурная зависимость констант скорости реакций радикалов SH, HSO с NO_2 и NH_2 с SO_2 .

Рис. 4, библиограф. ссылок 13.

Интерес к изучению реакций с участием радикалов SH, HSO и NH_2 обусловлен прежде всего их важной ролью в процессах превраще-

ния серу- и азотосодержащих соединений в атмосфере H_2S , CO_2 , CS_2 , SO_2 , NO и NO_2 . Кроме того, реакция радикала NH_2 с SO_2 представляет интерес для понимания процессов очистки от окислов азота и серы в энергетических установках. Ранее [1—3] нами были детально изучены реакции SH , HSO с NO_2 и NH_2 с SO_2 при комнатной температуре. В настоящей работе изучали температурные зависимости констант скорости этих реакций, данные о которых в литературе отсутствуют.

Экспериментальная часть

В работе использовали метод импульсного фотолиза, совмещенный с методом внутрирезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС) [4—6]. Спектрометр ВРЛС на основе лазера с ламповой накачкой на красителе родамин 6Ж аналогичен используемому в [4]. Длительность генерации лазера составляла 15—20 мкс (спектральный диапазон генерации 5700—6000 Å). Длительность фотолизирующего импульса на полувысоте 30—40 мкс. Спектры поглощения радикалов HSO и NH_2 регистрировали фотографически и методом фотоэлектрической регистрации с использованием оптического многоканального анализатора на базе ПЭВМ «АГАТ» [7]. В результате обработки спектров поглощения определяли величину Y , пропорциональную концентрации радикалов:

$$Y = \frac{l}{L} \cdot \epsilon \cdot [C_R] c \cdot \tau_r,$$

где $\frac{l}{L}$ — отношение длины реакционной кюветы к длине резонатора лазера L , ϵ — коэффициент экстинкции радикала, $[C_R]$ — концентрация радикалов, c — скорость света, τ_r — длительность генерации лазера на красителе. Опыты проводили в кварцевой реакционной кювете диаметром 1,1 см и длиной 23 см. Фотолиз газовой смеси проводили двумя ксеоновыми лампами. Радикалы SH образовывались в результате фотолиза сероводорода, а радикалы NH_2 — аммиака ($\lambda > 190$ нм). Через заданное время задержки после фотолизирующего импульса подавался зондирующий импульс лазера. Температуру реакционной кюветы в интервале 170—295 К меняли, продувая пары жидкого азота между двойными стенками реакционной кюветы и измеряли медь-константовой термомпарой, а в интервале 295—363 К — прокачивая воду из термостата. В опытах использовали газы, предварительно очищенные 2—3-кратной дистилляцией под вакуумом. Спектры радикалов HSO регистрировали при следующих условиях: H_2S —0,2—0,3, NO_2 —0,02—0,03 Торр, общее давление за счет разбавления аргоном составляло 15 Торр, энергия фотолизирующего импульса—30—50 Дж. Спектры радикалов NH_2 — NH_3 —28,8—36,5, SO_2 —1,0—1,44 Торр, газом-разбавителем был либо азот при давлении 370—690 Торр, либо CO_2 при давлении 560 Торр. Энергия фотолизирующего импульса составляла 4,5 Дж.

Обсуждение результатов

I. Реакция SH и HSO с NO₂.

На рис. 1 приведены кинетические кривые образования и гибели радикалов HSO при фотолизе системы H₂S—NO₂ в интервале 170—300 К.

Механизм фотоокисления H₂S двуокисью азота можно представить следующей схемой [2]:

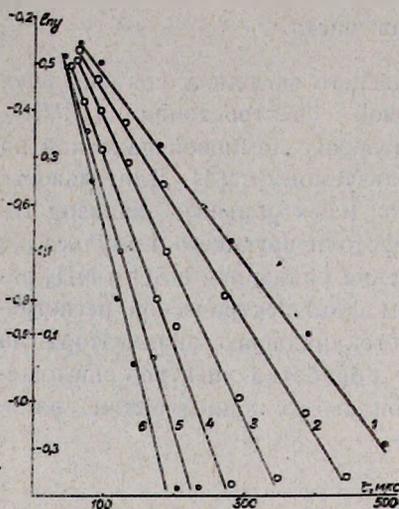
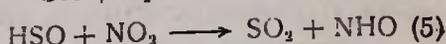
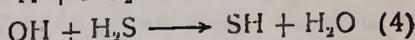
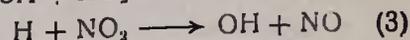
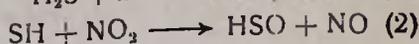
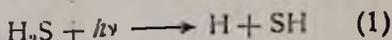


Рис. 1. Кинетические кривые гибели радикалов HSO (1—3) и H₂S (4—6) при различных температурах (К): 1 — 170, 2 — 210, 3 — 300, 4 — 363, 5 — 323, 6 — 295.

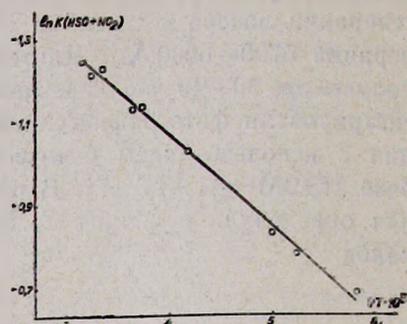


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции (5) от обратной температуры.

Возрастание концентрации радикалов HSO определяется скоростью реакции (2), а падение концентрации HSO зависит от скорости процесса их гибели по реакции (5). По спаду кинетической кривой определяли константу скорости гибели HSO на NO₂. На рис. 2 приведена температурная зависимость k_5 в аррениусовых координатах. Константа скорости реакции (5) в интервале 170—300 К возросла примерно в 1,7 раза:

$$k_5(170) = (2.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-12}, \quad k_5(300) = (3.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молек.} \cdot \text{с.}$$

В рамках предполагаемого механизма фотоокисления сероводорода в присутствии NO₂ кинетическое уравнение для радикалов HSO имеет вид:

$$\frac{d[\text{HSO}]}{dt} = k_2[\text{SH}][\text{NO}_2] - k_5[\text{HSO}][\text{NO}_2]. \quad (I)$$

Радикалы SH реагируют только с NO₂, концентрация которой в ходе опыта остается практически постоянной. Поэтому для концентрации радикалов SH справедливо выражение:

$$[\text{SH}] = [\text{SH}]_0 \exp(-k_2[\text{NO}_2]t) \quad (II)$$

Начальная кондентация $[\text{SH}]_0 = 2\alpha\text{H}_2\text{S}$, где α —степень фотолиза сероводорода, равная в наших опытах $5 \cdot 10^{-3}$. Решая уравнение (1), получаем зависимость концентрации радикалов HSO от времени:

$$[\text{HSO}] = 2\alpha\text{H}_2\text{S} \frac{k_2}{k_3 - k_2} [\exp(-k_2 [\text{NO}_2] t) - \exp(-k_3 [\text{NO}_2] t)]. \quad (\text{III})$$

Расчет по уравнению (III) с учетом экспериментально полученных значений концентрации HSO и определенной k_5 дает величину $k_2 = (2,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-11}$ см³/молек·с в исследуемом интервале температур 170—300 К.

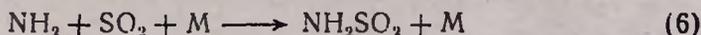
Таким образом, в исследуемом интервале температур 170—300 К не была обнаружена зависимость $k_2(\text{SH} + \text{NO}_2)$ от температуры и определена эффективная энергия активации, равная $2,0 \pm 0,5$ кДж/моль для реакции (5).

$$k_2 = (8,0 \pm 2) \cdot 10^{-12} \exp\left(-\frac{2,0 \pm 0,5}{RT}\right),$$

При столь слабой зависимости от температуры констант скорости изученных реакций предлагаемый нами механизм окисления H_2S и COS можно считать единым во всей толще тропосферы.

II. Реакция NH_2 с SO_2 .

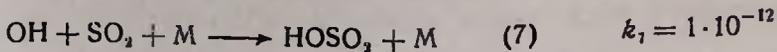
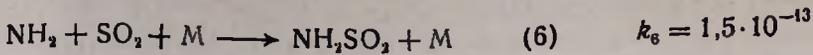
В работе [3] нами было показано, что реакция радикала NH_2 с SO_2 протекает путем рекомбинации:



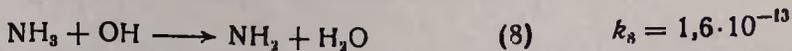
При этом значение k_6 перестает зависеть от давления при $P > 200$ Торр и достигает своего предельного значения $k_{6\infty}(300\text{K}) = (1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-13}$ см³/молек·с. При повышении температуры давление, при котором k_6 достигает своего предельного значения, будет увеличиваться. На рис. 3 приведена зависимость от давления k_6 при 363 К. Видно, что k_6 перестает зависеть от давления при $P > 500$ Торр. Это также подтверждается тем, что при замене N_2 на более эффективный релаксатор CO_2 величина k_6 не изменяется. При этом $k_{6\infty}(363\text{K}) = (1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-13}$, что свидетельствует о слабой отрицательной температурной зависимости k_6 . На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые в координатах $\ln y - t$ радикалов NH_2 при различных температурах и давлениях, при которых $k_6 = k_{6\infty}$. Условия, в которых получены кинетические зависимости, показанные на этом рисунке, выбраны таким образом, что концентрации NH_3 и SO_2 были одинаковы во всем температурном интервале. Из тангенса угла наклона таких зависимостей определяли $k_{6\infty}$ при различных температурах. На рис. 4 приведена температурная зависимость $k_{6\infty}$, которая хорошо аппроксимируется выражением

$$k_{6\infty}(T) = k_{6\infty}(300) \left(\frac{T}{300}\right)^{-(1,3 \pm 0,3)}$$

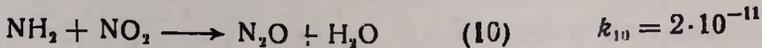
Измеренная величина k_6 позволяет оценить относительный вклад реакции (6) в суммарную скорость увода SO_2 в атмосфере по каналам:



Радикалы NH_2 образуются в нижних слоях атмосферы по реакции:



Их гибель обусловлена реакциями:



Полагая концентрацию NH_2 в тропосфере стационарной, получаем:

$$[\text{NH}_2] = \frac{k_8 [\text{NH}_3] [\text{OH}]}{k_9 [\text{NO}] + k_{10} [\text{NO}_2] + k_{11} [\text{O}_3]} \quad (IV)$$

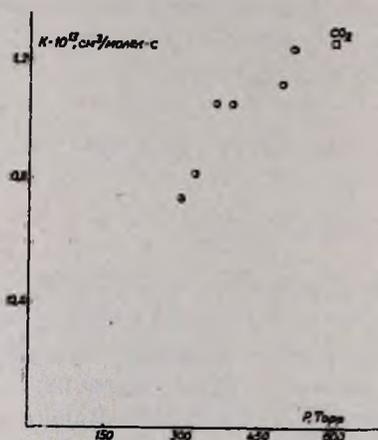


Рис. 3. Зависимость k_6 от давления при 363 К.

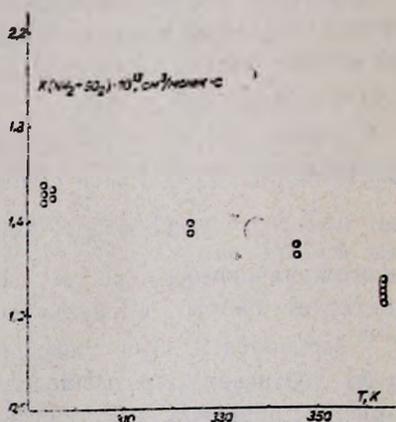


Рис. 4. Температурная зависимость константы скорости реакции (6) в диапазоне температур 295–363 К.

Сравним скорости увода SO_2 по каналам (6) и (7). Будем считать, что канал (6) эффективен, если его доля равна 10% от общей скорости увода, т. е. $\frac{W_7}{W_6} = 9$. Используя (IV), получаем, что это будет иметь место при концентрациях аммиака, равных:

$$[\text{NH}_3] = \frac{1}{9} \left(\frac{k_7 \cdot k_9}{k_{11} \cdot k_8} [\text{NO}] + \frac{k_7 \cdot k_{10}}{k_{11} \cdot k_8} [\text{NO}_2] + \frac{k_7}{k_8} [\text{O}_3] \right) \quad (V)$$

Типичные значения концентрации NO , NO_2 , O_3 и NH_3 в фоновых районах равны соответственно 10^{10} [8], $6 \cdot 10^9$ [9], $7 \cdot 10^{11}$ [10], $1,5 \cdot 10^{11}$ с.м^{-3} [11]. Концентрация NH_3 , рассчитанная по уравнению (V), составляет $1,7 \cdot 10^{12}$ с.м^{-3} , что много выше фоновой. Однако наши данные позволяют разумно объяснить имеющиеся в литературе сведения о падении кон-

центрации SO_2 в атмосфере в присутствии повышенного фона аммиака [12]. Полученное значение k_6 также объясняет данные [13] о независимости эффективности „ $E_{\text{ХХОН}}$ “ процесса от сернистости топлив, использующихся в энергетических установках.

SH, HSO ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ NO_2 ՀԵՏ ԵՎ NH_2 ՌԱԴԻԿԱԼԻ SO_2
ՀԵՏ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ
ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Վ. Պ. ԲՈՒԼԱՏՈՎ, Ս. Ի. ՎԵՐԵՇՉՈՒԿ, Ա. Ա. ԻՈՖՖԵ, Ա. Ի. ՊՈՐՈՅԿՈՎԱ,
Վ. Ա. ԼՈՋՈՎՍԿԻ, Օ. Մ. ՍԱՐԿԻՍՈՎ Լ Վ. Ն. ԽԱԲԱՐՈՎ

Նախկինում հեղինակների կողմից ուսումնասիրված էին SH, HSO ռադիկալների ռեակցիան NO_2 հետ և NH_2 ռադիկալի ռեակցիան SO_2 հետ սենյակային ջերմաստիճանում: Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է նշված ռեակցիաների արագությունների հաստատունների ջերմաստիճանային կախվածությունը: Հետաքրքրությունն այս ռեակցիաների նկատմամբ պայմանավորված է նրանց կարևոր դերով ծծումբ և ազոտ պարունակող միացությունների մթնոլորտում փոխարկման պրոցեսներում:

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE RSTES CONSTANTS OF
THE REACTION OF SH, HSO RADICALS WITH NO_2 AND NH_2
RADICAL WITH SO_2

V. P. BULATOV, S. I. VERESHCHUK, A. A. IOFFE, A. I. POROYKOVA,
V. A. LAZOVSKI, O. M. SARKISOV and V. N. KHABAROV

A temperature dependence of the rates constants of the reaction of SH, HSO radicals with NO_2 and NH_2 radical with SO_2 has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Булатов В. П., Иоффе М. А., Козлинер М. З., Саркисов О. М. — Хим. физика, 1984, т. 3, № 7, с. 988.
2. Булатов В. П., Козлинер М. З., Саркисов О. М. — Хим. физика, 1984, т. 3, № 9, с. 1308.
3. Ioffe A., Bulatov V. P., Lozovscy B. A. — Abstr. XII-th Int. Conf. of Photochem. Budapest. 1987, v. II, p. 326.
4. Саркисов О. М., Ческис С. Г., Свириденков Э. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, № 11, с. 2612.
5. Саркисов О. М., Свириденков Э. А., Ударцев Л. Н. и др. — ДАН СССР, 1977, т. 233, № с. 431.
6. Беликова Т. П., Свириденков Э. А., Сучков А. Ф. — Квантовая электроника, 1974, т. 1, № 3, с. 830.
7. Булатов В. П., Иоффе А. А., Лозовский В. А. и др. — Микропроцессорные средства и системы, 1987, № 6, с. 135.
8. Logan J. A. — J. Geoph. Res., 1981, v. 86, p. 7210.
9. Ровинский Ф. Я., Егоров В. И., Пастухов П. А. — Мониторинг фонового загрязнения природной среды. Л., Гидромет, 1982.
10. Rohntier S., Dennet R., Devis D. D. — J. Geoph. Res., 1980, v. 85, p. 7307.
11. Levine I. S., Vay S. A. — Geoph. Res. Lett., 1985, v. 12, № 6, p. 401.
12. Glover G. M., Henley P. G., Kallend A. S. — Comm. Eur. Commun. [Rep.] EUR-1984, EUR 9436, Phys. Chem. Behav. Atm. Pollut., p. 517.
13. Musio L. J., Maloae K. L., Araud J. K. — EPRI Report, № 7, p. 253, 1976.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МЕТАНО-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ И ОБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ

Р. И. МОШКИНА, Л. Б. РОМАНОВИЧ, М. А. ТЕЙТЕЛЬБОЙМ,
С. С. ПОЛЯК и В. И. ВЕДЕНЕЕВ

Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 23 XI 1987

Изучена кинетика окисления метана при разных составах метано-кислородных смесей при $T=705$ и 723 К и $P_0=305$ и 350 Торр. Показано, что селективность образования метанола растет с увеличением содержания метана и с уменьшением концентрации кислорода в смеси. Увеличение общего давления способствует повышению выхода метанола.

Рис. 3, библиографических ссылок 8.

Кинетике окисления метана посвящено большое число работ [1, 2]. В основном исследования проводились в температурном интервале $623-823$ К и давлениях не выше атмосферного. Значительный вклад в эти исследования внесен Налбандяном с сотр. [3, 4]. Ими изучались главным образом смеси состава $CH_4 : O_2 = 1 : 1$ и $2 : 1$ с целью установления оптимальных выходов основных промежуточных продуктов — метанола и формальдегида. В последнее время большое внимание уделяется исследованиям богатых метано-кислородных смесей при высоких давлениях и умеренных температурах, направленным на разработку новых процессов получения метанола [2]. Еще в классических работах Ньюитта с сотр. [5—7] было показано, что с повышением давления реакционной смеси основным продуктом окисления становится метанол. Важным обстоятельством здесь является тот факт, что значительный выход метанола наблюдается лишь в условиях избытка метана. В то же время в литературе мало данных по изучению богатых метано-кислородных смесей при низких давлениях.

Настоящая работа посвящена изучению влияния состава метано-кислородных смесей на выход метилового спирта и формальдегида, а также выяснению, связано ли увеличение селективности образования метанола с увеличением общего давления или это является спецификой богатых смесей.

Опыты по изучению кинетических характеристик реакции окисления метана и выхода продуктов в зависимости от состава смеси проводили в статических условиях в кварцевом реакторе с $d=4$ см, $l=25$ см при температурах 705 и 723 К и общем давлении 305 и 350 Торр. Продукты реакции анализировали хроматографически. Для определения CH_4 , O_2 и CO использовали колонку, заполненную молекулярными ситами (5 \AA), длина колонки $l=2$ м, $d=0,4$ см, $T=383$ К. Метиловый спирт, формальдегид и воду определяли на колонке, заполненной полихромом-1, обработанным 25% ОП-10 ($l=2$ м, $d=0,4$ см, $T=383$ К). Точность анализа всех указанных веществ, кроме метана,

составляла $\sim 5\%$, метан определялся с точностью $\sim 10\%$, CO_2 не анализировали.

Были исследованы метано-кислородные смеси двух типов:

I. Отношение $\text{CH}_4/\text{O}_2=1, 2, 5, 6, 8, 10,5, 12, 14,7$ и 16. Содержание горючего менялось от 50 до 94%, а кислорода—от 50 до 6%, соответственно ($T=705\text{ K}$, $P_0=305\text{ Torr}$; $T=723\text{ K}$, $P_0=350\text{ Torr}$).

II. Отношение $\text{CH}_4/\text{O}_2=0,8; 4,5; 6,0; 8,0$. Содержание кислорода оставалось постоянным (10%), а метана варьировалось от 8 до 80%. Постоянное начальное давление поддерживалось добавлением соответствующего количества гелия ($T=723\text{ K}$, $P_0=350\text{ Torr}$). Специальными опытами было показано, что добавки гелия в наших условиях практически не влияют ни на кинетику, ни на выход продуктов.

Характерные кинетические кривые для смесей I типа с отношением $\text{CH}_4/\text{O}_2=2, 8, 16$ показаны на рис. 1.

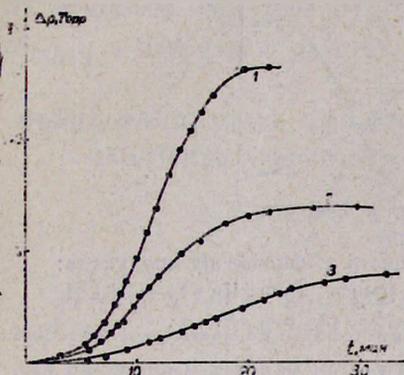


Рис. 1. Кинетика изменения давления в реакции окисления метана: $T=705\text{ K}$, $P_0=305\text{ Torr}$. 1 — $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$; 2 — $\text{CH}_4:\text{O}_2=8:1$; 3 — $\text{CH}_4:\text{O}_2=16:1$.

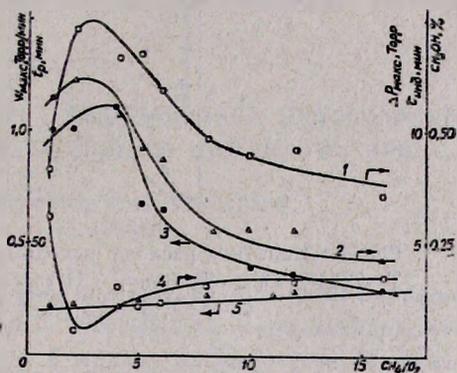


Рис. 2. Кинетические параметры окисления метана в зависимости от содержания метана в смеси: $T=723\text{ K}$, $P_0=305\text{ Torr}$. 1 — CH_3OH при $\Delta P_{\text{макс}}$, 2 — $\Delta P_{\text{макс}}$, 3 — $W_{\text{макс}} = \frac{d(\Delta P)}{dt}$, 4 — $\tau_{\text{инд}}$, 5 — время достижения $\Delta P_{\text{макс}}$.

На рис. 2 в зависимости от состава представлены следующие кинетические характеристики: период индукции — $\tau_{\text{инд}}$ (определен как время, за которое давление системы увеличивается на $0,3\text{ Torr}$); максимальный прирост давления — $\Delta P_{\text{макс}}$, время достижения $\Delta P_{\text{макс}}$ — t_p ,

максимальная скорость реакции $W_{\text{макс}} = \frac{d(\Delta P)}{dt}$. Концентрация метилового спирта на рис. 2 относится к моменту достижения системой $\Delta P_{\text{макс}}$.

Наиболее реакционноспособной является смесь состава $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$. Для этой смеси наблюдаются наименьший период индукции ($\tau = 1,5\text{ мин}$), наибольший прирост давления ($\Delta P_{\text{макс}} = 12\text{ Torr}$) и $W_{\text{макс}} = 1,1\text{ Torr/мин}$. Время достижения $\Delta P_{\text{макс}}$ линейно и незначительно растет с увеличением содержания метана и одновременным уменьшением кислорода в смеси.

Для выяснения влияния концентрации метана на максимальные концентрации метанола и формальдегида, а также на скорость их накопления и максимальную скорость реакции была подробно изучена кинетика окисления смесей, содержащих постоянное количество кислорода (II тип смесей). Типичные кривые расхода исходных веществ и накопления продуктов приведены на рис. 3 для смеси $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{He} = 8 : 1 : 1$. Концентрации метилового спирта и формальдегида проходят через максимум, причем максимум концентрации CH_2O наступает несколько раньше, чем CH_3OH .

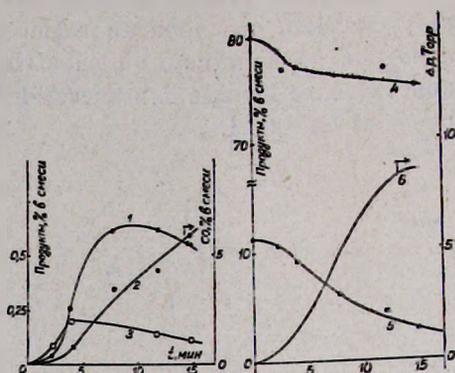


Рис. 3. Кинетика расхода исходных веществ и накопления продуктов: $T = 723 \text{ K}$, $P_0 = 359 \text{ Torr}$, $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 8 : 1$ (смесь типа II). 1 — CH_3OH , 2 — CO , 3 — CH_2O , 4 — CH_4 , 5 — O_2 , 6 — ΔP .

Из зависимости максимальных концентраций $[\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{макс}}$ и $[\text{CH}_2\text{O}]_{\text{макс}}$ от содержания CH_4 в смеси следует, что они растут с увеличением начальной концентрации метана.

Для всех изученных смесей отношение $[\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{макс}} / [\text{CH}_2\text{O}]_{\text{макс}}$ по мере увеличения концентрации метана растет и всегда больше единицы. Этот результат хорошо согласуется с данными, полученными Налбандяном с сотр. [8].

Наибольший интерес представляет поведение селективности образования метанола в зависимости от состава смеси. К сожалению, особенно в богатых смесях трудно анализировать малые расходы метана и, следовательно, надежно определять выходы продуктов по отношению к израсходованному метану. Поэтому были проведены расчеты селективности по расходу кислорода. Селективность была оценена также по метану, где расход CH_4 определялся по составу анализируемых продуктов реакции. Результаты оказались достаточно близкими. Все расчеты относятся к моменту достижения максимальной концентрации метанола.

Экспериментально установлено, что селективность растет по мере обогащения смеси. Однако рост селективности более выражен в смесях с переменным составом метана и кислорода (смесь типа I). Действительно, при увеличении концентрации метана примерно в 2 раза селективность в смесях типа I увеличивается в 10—12 раз, тогда как

в смесях с постоянным содержанием кислорода (смеси типа II) она увеличивается всего в ~ 2 раза.

Из приведенных выше результатов можно сделать вывод, что селективность зависит от содержания как метана в смеси, так и кислорода. Это находится в качественном согласии с данными Налбандяна с сотр. [8].

Таким образом, сильный рост селективности метанола при изменении содержания метана для смесей типа I объясняется в действительности резким уменьшением содержания кислорода. Такой же эффект наблюдается и при высоких давлениях [2].

Если сравнивать данные для высоких и низких давлений по селективности метанола, относящиеся к одному и тому же составу смеси, то можно сделать вывод, что селективность все же растет с увеличением давления. Так, например, для смеси состава $\text{CH}_4/\text{O}_2=18$ при давлении 50 атмосфер $S_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \approx 30\%$ [3], тогда как при давлении 350 *Torr* $S_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \approx 10\%$ (наст. работа).

ՄԵԹԱՆ-ԹԹՎԱՍՆԱՏԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՅՄԱՆ ՎՐԱ

Ռ. Ի. ՄՈՇԿԻՆԱ, Լ. Բ. ՌՈՄԱՆՈՎԻՉ, Մ. Ա. ՏԵՅՏԵԼԲՈՅՄ,
Ս. Ս. ՊՈԼՅԱԿ Լ Վ. Ի. ՎԵԴԵՆԵՎ

$T=705$ և 723 K, $P_0=305$ և 350 տոր պայմաններում ուսումնասիրված է մեթանի օքսիդացման կինետիկան մեթան-թթվածնային խառնուրդների տարբեր բաղադրությունների դեպքում. Ցույց է տրված, որ ցածր ճնշումների տակ խառնուրդը մեթանով հարստացնելիս և թթվածնի պարունակությունը փոքրացնելիս աճում է մեթանոլի առաջացման ընտրողականությունը: Բարձր ճնշումների տվյալների հետ համեմատությունը թույլ է տալիս եզրակացնել, որ ընդհանուր ճնշման բարձրացումը բերում է մեթանոլի ելքի աճին:

THE INFLUENCE OF COMPOSITION OF METHANE-OXYGEN MIXTURES ON THE KINETICS AND FORMATION OF PRODUCTS

R. I. MOSHKINA, L. B. ROMANOVICH, M. A. TEITELBOIM,
S. S. POLYK and V. I. VEDENEV

The kinetics of methane oxidation under different compositions of methane-oxygen mixtures has been studied at $T=705$ and 723 K, $P_0=305$ and 350 torr. It has been shown that the selectivity of methanol formation rises with the increase of methane content and with the decrease of oxygen concentration in the mixture. Increasing of total pressure promotes the rise of methanol yield.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Штерн В. Я. — Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М., АН СССР, 1960, 496 с.
2. Hyman D. Yesser, Norman R. Hunter, Chondra B. Prakash — Chem. Rev., 1985 v. 85, № 4, p. 235.

3. Налбандян А. Б., Манташян А. А. — Элементарные процессы в медленных газо-фазных реакциях. Ереван, АН АрмССР, 1975, 259 с.
4. Налбандян А. Б., Варданян И. А. — Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван, АН АрмССР, 1986, 227 с.
5. Newitt D. M., Haffner A. E. — Proc. Roy. Soc., 1932, v. A-134, p. 591.
6. Newitt D. M., Szego P. — Proc. Roy. Soc., 1934, v. A-147, p. 555.
7. Newitt D. M., Gardner J. B. — Proc. Roy. Soc., 1936, v. A-154, p. 329.
8. Налбандян А. Б., Варданян И. А. — Кин. и кат., 1976, т. 17, № 4, с. 862.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 36—43 (1988 г.)

УДК 541.124+531.124

ПОЛЯРНЫЙ ЭФФЕКТ В РЕАКЦИЯХ ОТРЫВА АТОМА ВОДОРОДА С УЧАСТИЕМ ТРЕТИЧНЫХ БУТИЛПЕРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Л. А. ТАВАДЯН, В. А. МАРДОЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

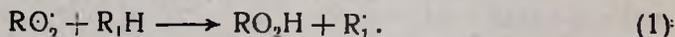
Поступило 10 XI 1987

Рассмотрены кинетические данные реакций третбутилпероксильных радикалов со стерически незатрудненными фенолами, ароматическими, предельными и непредельными альдегидами, пероксидными соединениями, полученные с помощью кинетического метода ЭПР с импульсным введением реагентов.

Подтверждена высокая роль полярного эффекта и выявлен характер его проявления в реакциях отрыва атома водорода пероксильными радикалами.

Табл. 3, библиограф. ссылки 16.

Выяснение связи между строением молекул и их способностью вступать в различные химические реакции, в том числе и радикальные, является одной из актуальных проблем современной теоретической химии. В настоящее время поиски ответа на этот вопрос при исследовании радикальных реакций проводятся чаще всего путем эмпирического анализа экспериментальных значений констант скоростей элементарных реакций. Среди реакций этого класса по двум причинам особенно детально исследуются реакции отрыва атома водорода (ОАВ) от С—Н и О—Н связей органических соединений (R_1H) пероксильными радикалами (RO_2) [1—4],



Во-первых, данная реакция занимает одно из центральных мест в цепных свободно-радикальных процессах окисления [5—8]. Во-вторых, высокий уровень экспериментальных методов кинетических исследований позволяет изучить влияние свойств заместителей на реакционную способность (РС) молекул и пероксильных радикалов на основе измерений значений констант скорости реакции (1) (k_1) при варьировании структуры реагентов для реакционных серий.

Одним из наиболее часто используемых в литературе эмпирических правил, связывающих РС молекул с их структурой, является уравнение

Поляни-Семенова [9]—линейное соотношение между энтальпией (ΔH) реакции и ее энергией (E) активации.

$$E = \alpha + \beta \cdot \Delta H \quad (2)$$

Правомочность использования правила (2) проверена на многочисленных примерах радикальных реакций замещения и присоединения [9]. В частности, это соотношение хорошо соблюдается для реакций алкилпероксильных радикалов с углеводородами. Например, для реакций третичных алкилпероксильных радикалов с углеводородами в жидкой фазе получено корреляционное соотношение [10]:

$$E_1 = 0,55 D(R_1-H) - 144 \text{ кДж/моль}, \quad (3)$$

где E_1 —энергия активации реакции (1), $D(R_1-H)$ —энергия разрываемой в реакции C—H связи углеводорода R_1-H . Уравнение (3) может быть записано также через зависимость константы скорости k_1 от $D(R_1-H)$ [10], при температуре 303 К.

$$\lg k_1 [\text{л/моль} \cdot \text{с}] = 15,4 - 0,048 D(R_1-H) \text{ кДж/моль} \quad (4)$$

При наличии в молекулах R_1H и радикалов RO_2 полярных заместителей, содержащих гетероатомы O, N, Cl и т. д., обнаруживаются сильные отклонения от правила (2). Такие отклонения связаны с наличием полярного эффекта [11].

С целью описания влияния полярного фактора на PC замещенных в бензольном кольце органических соединений широко применяется уравнение Гаммета:

$$\lg k_1 = \lg k_0 + \rho \cdot \sigma_1,$$

где k_0 и k_1 —константы скорости реакций с участием соединений, выбранных за стандарт и содержащих заместители, соответственно, σ_1 —постоянная заместителя, ρ —реакционная константа, характеризующая чувствительность реакции к замещению в бензольном кольце реагента.

Для замещенных ароматических соединений было установлено [4] наличие лучшей корреляции не с σ константами заместителей, а с σ^+ константами заместителей. Последнее обстоятельство позволило предположить существование структуры с переносом заряда в переходном состоянии реакции (1) [4].



Появление новых экспериментальных методов кинетических измерений дало возможность определять значения k_1 при широком варьировании структуры как молекул R_1H , так и радикалов RO_2 , что стимулирует новые исследования в этой области. С точки зрения точности и надежности полученных значений k_1 особо ценными являются экспериментальные методы непосредственного измерения абсолютных значений констант скорости реакций (1). С другой стороны, в отличие от традиционных кинетических методов измерений k_1 такие методы по-

звolyют также получить надежные результаты о влиянии важнейшего фактора—реакционной среды на величину k_1 [12]—и при этом получить дополнительную информацию о влиянии основных электронно-структурных факторов реагентов реакции (1) и его переходного комплекса на величину k_1 [12]. Таким методом является разработанный нами кинетический метод ЭПР с импульсным введением реагентов [13, 14], с помощью которого были изучены реакции третичных бутилпероксильных радикалов ($t\text{-BuO}_2\cdot$) со стерически незатрудненными фенолами, альдегидами, пероксидными соединениями [14—16].

В табл. 1 и 2 приведены значения аррениусовских параметров констант скорости исследуемых реакций, определенные в интервале температур $210\text{K} < T < 273\text{K}$ и обработанные с помощью уравнения Гаммета.

Таблица 1

Кинетические параметры реакции третбутилпероксильных радикалов с некоторыми фенолами. Растворитель — гептан [14]

Заместитель	$\lg A_1$, [л/моль·с]	E_1 , кДж/моль	$\lg k_1^{**}$, [л/моль·с]	f^{***}
$n\text{-CH}_3\text{O}$	$5,28 \pm 0,54$	$6,28 \pm 2,43$	3,92	$2,1 \mp 0,1$
$n\text{-(CH}_3)_2\text{C}$	$7,40 \pm 0,70$	$16,76 \pm 1,89$	3,77	$1,8 \pm 0,2$
$n\text{-CH}_3$	$5,93 \pm 0,23$	$11,86 \pm 1,05$	3,36	$1,8 \pm 0,15$
H	$6,25 \mp 0,40$	$15,75 \pm 1,80$	2,84	—
$n\text{-Ph}$	$5,69 \pm 0,23$	$11,31 \pm 1,05$	3,24	$1,9 \pm 0,15$
$n\text{-Cl}$	$6,66 \pm 0,60$	$16,89 \pm 2,72$	3,00	—
$m\text{-NO}_2$	$4,43 \pm 0,69$	$14,50 \pm 3,02$	1,29	—
2,6-(CH_3) ₂ C-4- CH_3	$6,10 \pm 0,21$	$12,44 \pm 0,96$	3,40	$2,0 \pm 0,1$
$n\text{-HO}^*$	$6,91 \pm 0,41$	$16,55 \pm 1,93$	3,32	$1,6 \pm 0,2$

* Кинетические параметры реакции с участием гидрохинона приведены с участием статистического фактора.

** Значения $\lg k_1$ при 241 К.

*** Значения стехиометрического коэффициента реакции (1) определены методом титрования [14].

Для стерически незатрудненных фенолов получены корреляционные уравнения:

$$\lg(k_1/k_1^0) = (0,07 \pm 0,09) - (2,00 \pm 0,22)\sigma^+ \\ (s = 0,11; \quad r = 0,85),$$

$$\lg(k_1/k_1^0) = (0,37 \pm 0,10) - (2,73 \pm 0,32)\tau \\ (s = 0,26; \quad r = 0,64);$$

для бензальдегидов —

$$\lg(k_1/k_1^0) = (0,01 \pm 0,12) - (0,40 \pm 0,01)\sigma^+ \\ (s = 0,02; \quad r = 0,99),$$

корреляция с σ константами заместителей отсутствует; для алифатических альдегидов—

$$\lg(k_1/k_1^0) = (0,05 \pm 0,03) + (-0,95 \pm 0,10) \sigma^-$$

$$(s = 0,08; r = 0,97),$$

где k_1^0 — значения константы скорости реакции радикалов $t\text{-BuO}_2$ с фенолом, бензальдегидом и ацетальдегидом.

Полученное относительно высокое абсолютное значение для фенолов согласуется с литературными значениями, полученными для реакций пероксильных радикалов с рядами замещенных фенолов [3].

Таблица 2

Кинетические параметры реакции третбутилпероксильных радикалов с некоторыми альдегидами и пероксидными соединениями.
Растворитель — гелтан [15, 16]

R_1H	$\lg A_1,$ л/моль·с	$E_1,$ кДж/моль	$\lg k_1,$ л/моль·с, при 241 К
PhCHO	$5,20 \pm 0,32$	$26,02 \pm 1,47$	-0,439
<i>n</i> -C ₃ H ₇ CHO	$3,19 \pm 0,28$	$15,42 \pm 1,22$	-0,152
(CH ₃) ₂ NPhCHO	$5,54 \pm 0,40$	$24,30 \pm 1,76$	0,273
<i>n</i> -ClPhCHO	$3,01 \pm 0,38$	$15,92 \pm 1,68$	-0,441
<i>o</i> -FPhCHO	—	—	<-1,7
CH ₃ CHO	$4,23 \pm 0,30$	$18,27 \pm 1,30$	0,271
C ₂ H ₅ CHO	$3,48 \pm 0,15$	$15,13 \pm 0,67$	0,202
<i>n</i> -C ₃ H ₇ CHO	$3,03 \pm 0,54$	$12,57 \pm 2,47$	0,306
<i>изо</i> -C ₃ H ₇ CHO	$3,19 \pm 0,10$	$12,74 \pm 0,46$	0,429
<i>n</i> -C ₄ H ₉ CHO	$3,69 \pm 0,27$	$15,00 \pm 1,22$	0,439
CH ₂ =CHCHO	$3,27 \pm 0,10$	$15,92 \pm 0,50$	-0,181
CH ₃ CH=CHCHO	$3,78 \pm 0,15$	$16,76 \pm 0,71$	0,148
ГПФЭ	$5,51 \pm 0,21$	$18,90 \pm 1,01$	1,42
ГПФЭ*	$4,60 \pm 0,14$	$14,87 \pm 0,63$	1,39
H ₂ O ₂ *	$4,98 \pm 0,12$	$17,56 \pm 0,54$	1,19
CH ₃ CO ₃ H	—	—	-0,60

* Результаты получены в смеси толуола и бутилового спирта (5:1).

При анализе полученного массива данных обращает на себя внимание тот факт, что реакционная способность пероксильных радикалов однозначно не определяется энергией разрываемой связи (табл. 3). В данном случае реакционная способность реагентов определяется не только энтальпией реакции, но и полярными эффектами. Вклад полярного эффекта в РС реакции (1) для исследованных органических соединений можно оценить, сравнивая величины экстраполированных к температуре 303 К экстремальных значений $\lg k^3$ со значениями величины $\lg k_1^p$ при 303 К, определенными по уравнению (4). Оцененные значения величины полярного фактора в потенциал активации Гиббса $\Delta G_{п.э.} = RT (\lg k_1^3 - \lg k_1^p)$ приведены в табл. 3.

Значения величин $\lg k_1^p$, рассчитанные по уравнению (4). $\lg k_1^3$ — при 303 К (в скобках) и 241 К, $D(R_1-H)$ — энергии разрываемой R_1-H связи, $\Delta G_{п.з.}$ — вклада полярного эффекта в потенциал активации Гиббса и реакционной константы ρ^+ для некоторых классов органических соединений

R_1-H	$D(R_1-H)$, кДж/моль	$\lg k_1^{p*}$	$\lg k_1^{3*}$, л/моль·с	ρ^+	$\Delta G_{п.з.}$, кДж/моль
<i>n</i> -ХPhСОН	373	-2,8	-0,44 (0,72)	-0,4	18,5
ХСН ₂ С(О)Н	373	-2,5	0,27 (1,08)	—	21,0
<i>n</i> -ХPhСН ₂ Н	356	-1,7	< -3,00 —	-0,6** [4]	—
RO ₂ Н	377	-2,8	1,42 (2,26)	—	29,0
<i>n</i> -ХPhОН	369	-2,3	2,84 (3,54)	-2,0	33,8

* Значения $\lg k_1^p$ и $\lg k_1^3$ приведены для незамещенных соединений.

** Значение ρ^+ получено при 303 К.

Полярный эффект условно определяется следующими факторами: а) в процессе реакции электронная плотность перемещается анти-батно движению ядер, что приводит к снижению энергии переходного состояния реакции; б) электростатические взаимодействия постоянных диполей молекул реагентов и их фрагментов существенно влияют на значение константы скорости реакции.

Проявление полярных эффектов в реакциях радикального отрыва с участием пероксильных радикалов связано как с их высоким значением сродства к электрону, так и высоким значением дипольного момента для радикалов RO₂ [7].

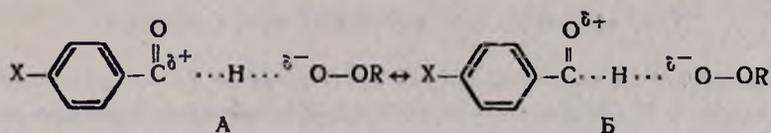
Более высокая реакционная способность фенолов и гидропероксидов по сравнению с углеводородами связана с более легкой поляризуемостью атакуемой С—Н связи, что приводит к образованию переходного состояния полярной природы (5).

На большой вклад структуры с разделением заряда (1) в переходном состоянии реакции радикалов *t*-BuO₂ с фенолами, а также с альдегидами указывает отмеченная выше лучшая корреляция констант скорости этих реакций с брауновскими σ^+ константами заместителей, чем с σ константами Гаммета.

Высокая реакционная способность фенолов, по сравнению с углеводородами, обладающими близкими значениями энергий разрываемой С—Н связи, определяется также более высоким значением реакционной константы ρ^+ . ρ^+ характеризует как чувствительность к заместителям, стабилизирующим положительный заряд в реакционном центре, так и селективность реакционной способности радикала к реагентам с различными заместителями в бензольном кольце. Еще одна особенность проявления полярного эффекта заключается в следующем: чем выше реакционная способность радикала RO₂ в реакции (1), тем отчетливее проявляется его селективность в этой реакции [7]. Проявление данного эффекта наблюдается при более высоких значениях сродства к электрону атакуемого свободного радикала. Так, значение

$\rho^+ = 0,8$ [4] для реакции более активного ацилпероксильного радикала, но обладающего более высоким значением сродства к электрону [7], с бензальдегидами превышает значение ρ^+ для радикала $t\text{-BuO}_2\cdot$, полученное в настоящей работе.

Значение реакционной константы ρ^+ для реакции алкилпероксильных радикалов с альдегидами не превышает величину ρ^+ , полученную для аналогичных реакций с участием толуола, изопропилбензола, соответственно равную 0,6 и 0,4 [4]. Тем не менее, на основании данного факта нельзя отрицать, что высокая реакционная способность альдегидов связана со спецификой структуры переходного состояния с переносом заряда, поскольку значение ρ^+ в данном случае не может быть использовано в качестве меры реакционной способности. Атом кислорода молекулы альдегида, находящийся в непосредственной близости к реакционному центру, имеет возможность за счет неподеленных пар электронов в значительной степени нейтрализовать положительный заряд, образующийся в процессе реакции с образованием структуры Б.



Это может привести к повышению реакционной способности альдегидов и снизить чувствительность реакции к заместителям в бензольном кольце. Аналогичное снижение значения ρ^+ для (более реакционноспособных по сравнению с алкилароматическими углеводородами) бензиловых спиртов [7], ароматических эфиров [4] наблюдается в реакциях радикального отрыва пероксильными ($\rho = 0 \div 0,1$) и другими радикалами.

С целью выяснения роли неподеленных пар электронов кислорода карбонильной группы альдегида в снижении чувствительности реакции радикала $t\text{-BuO}_2\cdot$ с бензальдегидом к *пара*-замещению в бензольном кольце исследовалось влияние на данную реакцию тех растворителей (*n*-бутанол, валериановая кислота, хлороформ), которые способны уменьшать вероятность образования структуры Б, связываясь с неподеленными парами электронов. Отсутствие изменения константы скорости реакции радикалов $t\text{-BuO}_2\cdot$ с бензальдегидом в вышеупомянутых растворителях по сравнению с гептаном свидетельствует о незначительном вкладе структуры Б в переходное состояние данной реакции.

Таким образом, большая реакционная способность альдегидов по сравнению с углеводородами с примерно равными энергиями разрываемых С—Н связей связана главным образом с присутствием в альдегидах полярной карбонильной группы, которая вследствие электростатического взаимодействия с пероксильным радикалом в процессе реакции имеет возможность значительно снизить величину энергии активации реакции. Энергия взаимодействия диполей оценена из следующего выражения:

$$E_{\text{дд}} = \frac{\mu_{\text{RO}_2} \cdot \mu_{\text{RCHO}}}{\epsilon l^2} \gamma = 8,4 - 25,2 \text{ кДж/моль},$$

где μ_{RO_2} , μ_{RCHO} — дипольные моменты соответственно радикала RO_2 и альдегида, ε — диэлектрическая проницаемость среды, l — расстояние между центрами диполей, γ — функция, зависящая от взаимной ориентации диполей.

О возможной роли электростатического взаимодействия диполей во время реакции свидетельствует тот факт, что при наличии полярной связи C—F в орто-положении бензольного кольца реакционная способность альдегида снижается более чем в 20 раз (табл. 2), что нельзя объяснить индукционным влиянием атома фтора.

Таким образом, приведенные результаты подтверждают тот факт, что при оценке реакционной способности пероксильных радикалов по отношению к органическим соединениям необходимо учитывать возможные существенные проявления в реакции (1) полярных эффектов.

ԲԵԿԵՌԱՅԻՆ ԷՖԵԿՏԸ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՄԱՍՆԱԿՅՈՒԹՅԱՄԲ ԶՐԱՄԵՒ ԱՏՈՄԻ ՊՈԿՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Լ. Ա. ԹԱՎԱԴԻԱՆ, Վ. Ա. ՄԱՐԴՈՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴԻԱՆ

Դիտարկված են տարածականորեն չդժվարացված ֆենոլների, արոմատիկ, սահմանային և ոչ սահմանային ալդեհիդների ու պերօքսիդային միացությունների հետ հրրորդային բուտիլպերօքսիդային ռադիկալների ռեակցիաների կինետիկական տվյալները, որոնք ստացվել են ռեազենտների իմպուլսային ներարկման կինետիկական էՊՌ մեթոդի օգնությամբ:

Հաստատված է բենոլային էֆեկտի մեծ դերը և բացահայտված է պերօքսիդային ռադիկալներով ջրածնի ատոմի պոկման ռեակցիաներում նրա հանդես գալու բնույթը:

POLAR EFFECTS IN THE REACTIONS OF HYDROGEN ELIMINATION WITH PARTICIPATION OF TERT-BUTYLPEROXY RADICALS

L. A. TAVADIAN, V. A. MARDOYAN and A. B. NALBANDIAN

The kinetic data of the reaction of tert-butylperoxy radicals with sterically non-hindered phenols, aromatic, saturated and non-saturated aldehydes, peroxy compounds obtained by kinetic ESR-method with the pulse injection of the reagents are discussed.

The important role of polar effect has been confirmed, and the character of the display of latter has been revealed in the reactions of hydrogen elimination by peroxy radicals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Денисов Е. Т. — Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., Наука, 1971.
2. Landolt-Börnstein — Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology. New Series, Group III Atomic and Molecular Physics, v. 13. Radical Reaction rates in Liquids. Subvol D. R.: Springer-Verlag, 1984.
3. Howard J. A. — Adv. Free Radical Chem., 1972, v. 4, p. 49.
4. Russel G. A. — Free Radicals, 1973, v. 1, p. 275.

5. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус Э. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965.
6. Денисов Е. Т., Мицкевич Н. И., Агабеков В. Е. — Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. Мн., Наука и техника, 1975.
7. Опейда Н. А. — Совместное окисление алкилароматических углеводородов и их производных в жидкой фазе: Дисс. на соиск. уч. ст. д-ра хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982.
8. Налбандян А. Б., Манташян А. А. — Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, АН АрмССР, 1975.
9. Семенов Н. Н. — О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., АН СССР, 1958.
10. Howard J. A., Furimsky E. — Canad. J. Chem., 1973, v. 51, p. 3738.
11. Багдасарян Х. С. — Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966.
12. Тавадян Л. А., Мардоян В. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1986, т. 5, с. 1377.
13. Тавадян Л. А., Мардоян В. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1981, т. 259, с. 1143.
14. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1985, т. 4, с. 1107.
15. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1985, т. 4, с. 945.
16. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, с. 473.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 43—50 (1988 г.)

УДК 541.128.13+547.21

ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ZnO и ZnO, ПРОМОТИРОВАННОМ НАТРИЕМ ПРИ ОКИСЛЕНИИ C₁—C₃ УГЛЕВОДОРОДОВ

А. А. МУРАДЯН, А. Т. ГАРИБЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1987

На уровне свободных радикалов изучено взаимодействие C₁—C₃ углеводородов с ZnO и 10% Na₂O/ZnO в интервале температур 653 ÷ 948 К, при P = 13,3 Па и составе смеси O₂ : 50RH : 250 He. Предложена гетерогенно-гомогенная схема окислительной конденсации метана.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 13.

Переработка низших парафинов (C₁H₄, C₂H₆, C₃H₈) и олефинов (C₂H₄ и C₃H₆) с целью удлинения углеводородного скелета имеет серьезное научное и прикладное значение.

Практическое осуществление реакции окислительной конденсации углеводородов возможно при условии активации углеводородов с образованием радикалов, которые могут свободно рекомбинировать на поверхности катализатора или в объеме. Обнаружение свободных радикалов и установление их роли в процессе окислительной конденсации углеводородов может помочь в выборе оптимальных условий и создании эффективных катализаторов этого процесса.

Ранее [1] нами было показано, что аллильные и аллилпероксидные радикалы не взаимодействуют с восстановленными катализатора-

ми ZnO и MnO_2 , а в процессе окисления C_3H_5Cl в смеси, бедной кислородом (0,2 об. % C_3H_5Cl , 0,15 об. % O_2 и 99,65 об. % He), по мере восстановления этих катализаторов в продуктах обнаруживались диаллил, аллен и пропилен. В работе [2] приведено прямое доказательство наличия инициированного катализатором гомогенного образования диаллила. Это свидетельствует о протекании реакций рекомбинации и диспропорционирования радикалов как на поверхности катализатора, так и в объеме. Обнаружены радикалы и показано их участие в процессе окислительной конденсации метана на K_2O , нанесенном на Al_2O_3 .

В настоящей работе ставилась цель изучить возможность образования радикалов при взаимодействии ряда углеводородов (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8) с восстановленной поверхностью ZnO и ZnO , промотированном натрием.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента описана в [3, 4]. Реагирующая смесь углеводорода с кислородом, разбавленная гелием в соотношении $O_2 : 50 RH : 250 He$, приготовленная в колбах, при давлении 13,3 Па направлялась в кварцевый реактор ($l=4$ см, $d=0,8$ см). Весь объем реактора заполнялся смесью кварцевой насадки и исследуемого таблетированного катализатора. Для этой смеси использовался объем катализатора $V_k=1$ см³. За состоянием катализаторов следили методом ЭПР и с помощью рентгенофазового анализа. Катализатор 10% Na_2O/ZnO готовили пропиткой ZnO («ч. д. а.») раствором Na_2CO_3 («ч. д. а.»), сушили при 373 К, после чего прокаливали при 1043 К на воздухе в течение 8 ч. Перед каждым новым экспериментом исследуемый катализатор обрабатывали в атмосфере кислорода в течение 1 ч при 873 К и затем вакуумировали в течение того же времени при той же температуре. После этого проводилось частичное восстановление катализатора в потоке углеводорода при 823 К в течение 1 ч.

Предварительными опытами было показано, что в отсутствие катализатора в реакторе, полностью заполненном кварцевой насадкой, до 913 К при подаче исследуемой смеси не наблюдается образования радикалов.

В табл. 1 дается сравнительная картина образования радикалов при взаимодействии CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 с ZnO (КТ 1) и 10% Na_2O/ZnO (КТ 2) в интервале 723–948 К при $P=13,3$ Па. Как видно из таблицы, при взаимодействии CH_4 с КТ 2 образование радикалов начинается при $T=753$ и 843 К, относительное количество десорбирующихся радикалов в 3 раза выше, чем в случае КТ 1. В узле вымораживания в обоих случаях накапливаются метилпероксидные радикалы (рис. а) с $g_{\parallel} = 2,0268$ и $g_{\perp} = 2,003$. Из табл. 1 видно также, что дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению генерации радикалов КТ 2 и полному прекращению их генерации КТ 1 при 948 К. Последнее сопровождается выносом металлического цинка с поверхности катализатора.

Из температурной зависимости накопления радикалов в интервале температур 813÷878 К определена эффективная энергия активации образования радикалов $E_{\text{акт}} = 63 \text{ кДж/моль}$ в процессе взаимодействия CH_4 с изученными катализаторами.

Таблица 1

Относительная интенсивность сигнала ЭПР радикалов, образующихся при взаимодействии CH_4 , C_2H_6 и C_2H_4 с ZnO и 10% $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$ в интервале 723÷943 К при $P = 13,3 \text{ Па}$ за 10 мин накопления

RH	ZnO RO ₂ , отн. ед.	10% Na ₂ O/ZnO RO ₂ , отн. ед.	T, К	RO ₂
CH_4	следы	20	753	CH_3O_2
CH_4	11	54	803	CH_3O_2
CH_4	19	66	823	CH_3O_2
CH_4	27	81	843	CH_3O_2
CH_4	33	96	881	CH_3O_2
CH_4	40	82	913	CH_3O_2
CH_4	—	52	948	CH_3O_2
C_2H_6	—	30	723	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$
C_2H_6	4	105	813	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$
C_2H_6	8	120	833	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$
C_2H_6	10	130	873	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$
C_2H_6	—	135	883	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$
C_2H_6	—	152	913	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$
C_2H_4	следы	20	813	CH_3O_2
C_2H_4	8	25	843	CH_3O_2
C_2H_4	10	30	873	CH_3O_2
C_2H_4	—	—	883	CH_3O_2

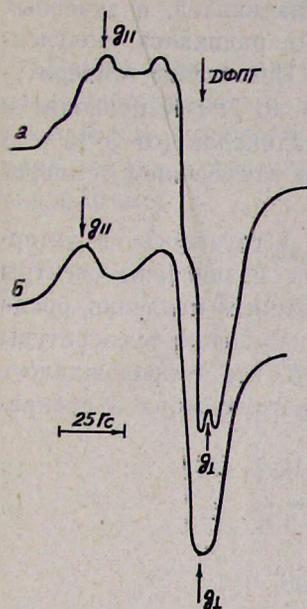


Рис. Спектр ЭПР: а) метилпероксидного, б) этилпероксидного радикалов, полученных в узле вымораживания при 77 К в ходе взаимодействия с КТ 2 метана и этана, соответственно. $T = 873 \text{ К}$, $P = 13,3 \text{ Па}$.

Образование этильных радикалов начинается при взаимодействии этана с частично восстановленным катализатором КТ 2 уже при 723 К. В узле вымораживания накапливаются этилпероксидные радикалы (рис. б) с $g_{||} = 2,0302$ и $g_{\perp} = 2,003$. Как видно из табл. 1, количество этилпероксидных радикалов с повышением температуры до 913 К в случае КТ 2 непрерывно растет. В случае же КТ 1 количество радикалов, зафиксированных в узле вымораживания, также растет до 873 К. Однако абсолютные количества их значительно ниже, чем в присутствии КТ 2 в идентичных условиях. Дальнейшее повышение температуры приводит к прекращению генерации радикалов КТ 1, коксованию его поверхности и вылету металлического цинка.

Меньше всего радикалов образуется на КТ 2 под воздействием этилена. В этом случае в узле вымораживания регистрируются спектры ЭПР метилпероксидных радикалов, количество которых медленно растет с ростом температуры. При $T > 873 \text{ К}$ наблюдается прекращение генерации радикалов КТ 1 и КТ 2, что сопровождается коксованием

поверхности этих катализаторов и выносом металлического цинка. Образование аллильных радикалов начинается при взаимодействии пропилена с восстановленным катализатором КТ 1 уже при 653 К. В узле вымораживания накапливаются аллилпероксидные радикалы, которые образуются в холодных частях, за зоной каталитической реакции [2]. Количество вымороженных аллилпероксидных радикалов, полученных при 653 К, равно количеству метилпероксидных радикалов, полученных при взаимодействии CH_4 с КТ 1 при 813 К. Повышение температуры взаимодействия пропилена с катализатором до 783 К приводит к медленному росту количества вымороженных радикалов (от $5 \cdot 10^{13}$ до $1,3 \cdot 10^{14}$ *част.*) и его уменьшению с дальнейшим увеличением температуры (873 К).

Взаимодействие C_3H_8 с катализатором КТ 1 изучалось в интервале температур 833–933 К. Были обнаружены и записаны спектры ЭПР пероксидных радикалов, концентрация которых медленно росла с ростом температуры до 873 К. Дальнейшее повышение температуры приводило к сильному коксованию поверхности, что сопровождалось выносом металлического цинка с поверхности катализатора и прекращением генерации радикалов.

Таблица 2

Количество вымороженных радикалов, полученных при взаимодействии углеводородов с КТ 1 при $P=13,3$ Па, $T=873$ К за 10 мин накопления

Углеводород	Количество радикалов, <i>част</i>
CH_4	$9,9 \cdot 10^{13}$
C_3H_6	$8 \cdot 10^{13}$
C_2H_6	$3,1 \cdot 10^{13}$
C_2H_4	$3,1 \cdot 10^{12}$
C_3H_8	$2,9 \cdot 10^{13}$

В табл. 2 показана сравнительная активность КТ 1 в генерации радикалов при его взаимодействии с изученными углеводородами. Как видим, наиболее интенсивно осуществляется генерация метильных и аллильных радикалов из CH_4 и C_3H_6 , соответственно. В процессе взаимодействия C_2H_4 , C_2H_6 и C_3H_8 с КТ 1 визуально наблюдается изменение его окраски. Прекращение подачи этих углеводородов и вакуумирование системы до 1,33 Па при той же температуре (873 К) приводило к десорбции радикалов с поверхности катализатора в объем и накоплению их в узле вымораживания в виде пероксидных радикалов, т. к. в системе были следы O_2 ($P=0,133$ Па). Количество десорбированных с поверхности КТ 1 радикалов во всех случаях было больше (для C_2H_4 в 2,5 раза) количества радикалов, полученных при взаимодействии углеводородов с этим катализатором за то же время. Следует отметить, что десорбция радикалов в случае прекращения подачи C_2H_4 начи-

нается с 823 К и растет с повышением температуры. При 283 К количество радикалов $2,8 \cdot 10^{13}$ част., а при 873 К— $5,4 \cdot 10^{14}$ част. за 10 мин накопления в узле вымораживания. Подобным же образом ведут себя C_2H_6 и C_3H_8 .

Обсуждение результатов

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные по взаимодействию C_1 — C_2 углеводородов с КТ 1 и КТ 2 вместе с данными работ [6, 5] позволяют предложить механизм окислительной конденсации метана в присутствии этих катализаторов по гетерогенно-гомогенной схеме:

1. $[CH_1] + [O] \longrightarrow [CH_3] + [OH]$
2. $[CH_3] \longrightarrow CH_3^{\cdot}$
3. $CH_3^{\cdot} + O_2 \rightleftharpoons CH_3O_2^{\cdot}$
4. $[CH_3] + [CH_3] \longrightarrow [C_2H_6]$
5. $2CH_3^{\cdot} \rightleftharpoons C_2H_6$
6. $[C_2H_6] \longrightarrow [C_2H_5] + [H_2]$
7. $[C_2H_5] \longrightarrow [-C-C-] \xrightarrow{O_2} CO + CO_2$
8. $[C_2H_6] + [O] \longrightarrow C_2H_5^{\cdot} + [OH]$
9. $C_2H_5^{\cdot} \longrightarrow C_2H_4 + H^{\cdot}$
10. $C_2H_5^{\cdot} + CH_4 \longrightarrow C_2H_6 + CH_3^{\cdot}$
11. $C_2H_5^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \longrightarrow C_2H_4 + CH_4$
12. $2C_2H_5^{\cdot} \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_6$

Основной функцией катализаторов является генерация метильных радикалов, идущая по стадии (1). В качестве активных форм кислорода, способных генерировать радикалы, могут выступать O^- -центры КТ 1 [7], а в случае КТ 2 — дополнительно $Na^+ - O^-$ -центры [8, 9]. Так как все исследования проводились в идентичных условиях и количество кислорода в газовой фазе было во всех случаях мало и в 50 раз меньше, чем RH , то расхождения в количестве образовавшихся радикалов на КТ 1 и КТ 2 можно объяснить наличием на последнем катализаторе повышенной концентрации активных форм кислорода. Как видно из эксперимента, КТ 2 генерирует значительно большие количества радикалов, чем КТ 1. Этот факт может быть объяснен тем, что связь радикалов с катионом металла уменьшается с уменьшением заряда катиона [10], т. е. связь радикала с Na^+ меньше, чем с Zn^{+2} . Этим в свою очередь и объясняются большая активность и селективность КТ 2 в окислительной димеризации метана [5, 6].

Метильные радикалы частично десорбируют в объеме (2) и с кислородом газовой фазы приводят к образованию метилпероксидных радикалов в холодных частях за зоной каталитического реактора (3), т. к. равновесие этой реакции при изученных температурах смещено влево.

На поверхности катализатора или в свободном объеме метильные радикалы могут приводить к образованию этана (4) и (5).

При взаимодействии этана и этилена с поверхностью КТ 1, как видно из табл. 1, в идентичных условиях в газовую фазу десорбирует одинаковое небольшое количество свободных радикалов. Это может свидетельствовать о быстром протекании дегидрирования этана на КТ 1 по реакции (6) с образованием этилена. Термическое превращение последнего через промежуточные соединения [11] или полимерные радикалы [12] приводит как к образованию CH_3 и CH_3O_2 радикалов [9], так и к коксованию поверхности и образованию оксидов углерода в присутствии кислорода газовой фазы (7). На изученных катализаторах окислительная конденсация этана не осуществляется, скорее всего, протекает реакция (8) с образованием этильных радикалов, которые хорошо десорбируют с поверхности КТ 2. Последние дегидрируют с большой скоростью в газовой фазе по реакции (9). Генерация этильных радикалов растет с температурой, поэтому в избытке метана с большой вероятностью может протекать также реакция (10). Образование этилена может осуществляться по стадиям (11, 12).

Реакции (9—12), по-видимому, протекают в основном в объеме газовой фазы, т. к. (табл. 1) подача на катализаторы КТ 1 и КТ 2 этилена приводит к коксованию поверхности, выносу металлического цинка и прекращению генерации радикалов уже при 880 К. Эти данные свидетельствуют о том, что на КТ 2 генерация первичных этильных радикалов из этана осуществляется с большей скоростью, чем дегидрирование этана в этилен.

Образование и десорбция в объеме радикалов при взаимодействии пропилена с поверхностью КТ 1 происходят при температуре 653 К, т. е. на 100 градусов меньшей, чем в случае метана (753 К). Это явление связано с тем, что энергия гомолитического разрыва $\text{C}-\text{H}$ связи в пропилене меньше (356 кДж/моль), чем в метане (416 кДж/моль), а также с тем, что пропилен при адсорбции образует π -комплекс, который способствует разрыву $\text{C}-\text{H}$ связи в метильной группе пропилена.

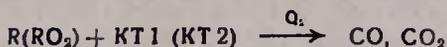
Уменьшение концентрации десорбирующихся аллильных радикалов с повышением температуры в случае окисления пропилена объясняется тем, что аллильные радикалы на поверхности с большой скоростью рекомбинируют в диаллил с дальнейшим дегидрированием в бензол [2].

Изучение взаимодействия пропана с восстановленным КТ 1, проведенное в настоящей работе, показало, что на поверхности катализатора образуется промежуточное соединение, термическое превращение которого в отсутствие углеводорода приводит к появлению в газовой фазе радикалов, фиксируемых в узле вымораживания.

Отсутствие десорбции радикалов после прекращения подачи C_3H_8 и C_3H_6 может быть обусловлено большой активностью восстановлен-

ного КТ 1 в образовании первичных радикалов (CH_3 и C_2H_5), легко десорбирующихся в газовую фазу.

Как показали наши предыдущие исследования [1, 13], окисленными формами катализаторов, начиная уже при комнатных температурах, интенсивно захватываются радикалы с образованием оксидов углерода:



Таким образом, проведенное исследование позволяет выявить роль радикалов в окислительной димеризации C_1 — C_3 углеводородов и может помочь в выборе оптимальных условий этого процесса и создании эффективных катализаторов.

ԻԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՈՒՄԸ ZnO ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄՈՎ ՊՐՈՄՈՏԱՑՎԱՄ ZnO ՄԱԿԵՐԵՍՆԵՐԻ ՎՐԱ C_1 — C_3 ԱՇԽԱՋՐԱՄԻՆՆԵՐԻ ՕԲՍԴՆԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

ա. ա. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ, Բ. Ա. ԴԱՐԻԲՅԱՆ Ե Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ազատ ռադիկալային մակարդակով ուսումնասիրված է C_1 — C_3 ածխաջրածինների փոխազդեցությունը ZnO և 10 % $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$ կատալիզատորների հետ 653—948 К շերմաստիճանային տիրույթում O_2 , 50 RH, 250 He բաղադրությամբ խառնուրդով և 13,3 Па ճնշման պայմաններում:

Առաջարկված է մեթանի օքսիդացուցիչ կոնդենսացման հետերոգեն-հոմոգեն սխեմա:

THE FORMATION OF RADICALS ON THE OXIDATION OF C_1 — C_3 -HYDROCARBONS ON THE SURFACE OF ZnO AND ZnO PROMOTED WITH SODIUM

A. A. MURADIAN, T. A. GARIBIAN and A. B. NALBANDIAN

The interaction of C_1 — C_3 hydrocarbons with ZnO and 10% $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$ catalysts has been studied on a level of free radicals at 653—948k temperature range and $P = 13.3\text{Pa}$, the mixture of 1 O_2 : 50 RH: 250 He composition was being used.

The heterogeneous—homogeneous scheme of oxidative condensation of methane is discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Muradyan A. A., Gazaryan K. G., Garibyan T. A., Margolis L. Ya., Nalbandyan A. B. — Oxid. Commun., 1981, v. 2, № 1, p. 29.
2. Мурадян А. А., Газарян К. Г., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, г. 38, № 4, с. 265.
3. Налбандян А. Б., Мангашян А. А. — Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, АН Арм.ССР, 1975.
4. Мурадян А. А., Газарян К. Г., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 3, с. 177.
5. Keller G. E., Bhasin M. M. — J. Catal., 1982, v. 73, № 1, p. 9.
6. Matsuuro I., Otsumi Y., Makai M., Doi T. — Chem. Lett., 1986, № 11, p. 1981.
7. Ismailov E. G., Anufrienko V. F., Maksimov N. G., Sokolovskii V. D. — React. Kinet. Catal. Lett., 1975, v. 3, № 3, p. 301.

8. Murter W., Lunsford J. H. — J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 3728.
9. Driscoll D. J., Lunsford J. H. — J. Phys. Chem., 1985, v. 89, № 21, p. 4415.
10. Mehaudru S. P., Anderson A. B., Brazdil J. F. — J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1, 1987, v. 83, № 2, p. 463.
11. Taurit J. B., Symons M. C., Tenech A. J. — J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1, 1977, v. 73, № 7, p. 1199.
12. Valodin A. M., Cherkashin A. E. — React. Kinet. Catal. Lett., 1982, v. 20, № 3—4, p. 347.
13. Мурадян А. А., Газарян К. Г., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1983, т. 24, вып. 1, с. 3.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 50—54 (1988 г.)

УДК 541.128.13

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КАРБИДОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДЕФИЦИТА УГЛЕРОДА В КАРБИДНОЙ ПОДРЕШЕТКЕ

Ц. К. ОГАНЕСЯН, П. С. ГУКАСЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 IX 1987

Изучена каталитическая активность карбидов титана (TiC , $TiC_{0,8}$, $TiC_{0,6}$) в реакции окисления водорода. Показано, что более активным является карбид состава $TiC_{0,6}$. Определена энергия активации процесса (на $TiC_{0,6}$), которая составляет 67 ± 3 кДж/моль. Установлено, что карбид $TiC_{0,6}$ после активации реакцией содержит новую фазу.

Рис. 3, библиографический список 9.

В [1, 2] показано, что внедрение атома углерода в структуру некоторых металлов придает им каталитическую активность благородных металлов. В частности, показано [3], что на WC водород активируется при сравнительно низких температурах так же, как на платине катализирует образование H_2WO_3 .

В [4—6] изучена реакция окисления водорода на карбидах различных металлов. Показано, что они имеют различную активность. В этих опытах катализатором служила смесь карбида и $BaSO_4$ (1:9). Авторами изучены закономерности окисления и рассмотрен механизм реакции.

Поскольку в [7] показано, что наличие вакансии в углеродной подрешетке карбидов приводит к изменению их свойств, в настоящей работе изучена реакция окисления водорода на TiC_x , где $x=0,6, 0,8, 1$ ($H_2 : O_2 = 2 : 1$ при $P_{общ} = 22,7$ кПа, $T = 650$ К) при различных температурах (580—650 К) с целью выяснения зависимости каталитической активности от состава C/Me.

Изучен также процесс окисления водорода на TiO_2 и $TiC_{0,4}H_{1,17}$.

С целью выяснения влияния реакции на катализатор проводили рентгенофазовый анализ карбидной фазы до и после реакции.

Опыты проводились в статических условиях, за ходом процесса следили по изменению ΔP , а также с помощью анализа продукта реакции.

Реактор представлял собой стеклянный цилиндр диаметром 0,04 м и длиной 0,16 м, изготовленный из молибденового стекла и поставленный горизонтально в электропечь. Температура печи регулировалась с помощью терморегулятора с точностью $\pm 1^\circ$. Карбиды заранее размельчались в ступке в течение 30 мин, а затем в количестве 1 г наносились на внутреннюю поверхность реактора. Для получения воспроизводимых результатов его обрабатывали реакцией.

Опыты показали, что в реакторе в отсутствие катализатора процессы поглощения водорода и кислорода, а также окисления не протекают.

Данные по зависимости ($P_0 - P$) от t при различных температурах приведены на рис. 1. Легко видеть, что с повышением температуры скорость увеличивается. Нами изучено также влияние H_2O на процесс. С этой целью в реакционную зону напускали пары воды от 5 до 20 Торр, затем подавалась реакционная смесь. При этом существенного влияния воды на процесс не наблюдалось.

Исходя из кинетических кривых $\Delta P - t$ построена зависимость $\lg W_{\text{макс}}$ от обратной температуры в случае поверхности $TiC_{0,6}$. Рассчитано значение энергии активации процесса, которое составляет 67 ± 3 кДж/моль. В работе [5] определено значение энергии активации процесса окисления водорода на карбиде TiC , составившее 109—125 кДж/моль в зависимости от состава реагирующей смеси. Таким образом, энергия активации реакции окисления водорода на $TiC_{0,6}$ значительно ниже, чем на TiC .

Изучен также процесс окисления водорода на других карбидах: $TiC_{0,8}$ и TiC .

На рис. 2 приведены данные по зависимости скорости окисления водорода на карбидах с различным содержанием углерода в металле, при постоянных начальных условиях и при 650 К. Видно, что скорость процесса с уменьшением x увеличивается, достигая наибольшего значения при $x = 0,6$. Аналогичная картина (в узком диапазоне изменения x) наблюдается в работе [8], где изучена зависимость удельной скорости дегидрирования этилбензола в стирол в присутствии паров воды от дефицита углерода в углеродной подрешетке карбидных фаз. В качестве карбидов были использованы NbC_x и TiC_x , где x изменялось в пределах от 1 до 0,8. В этих опытах было показано, что скорость дегидрирования на TiC_x с уменьшением x увеличивается.

Для того, чтобы выяснить, влияет ли процесс на карбидную фазу, нами проводили рентгенофазовый анализ карбидной фазы до и после реакции (после получения воспроизводимых результатов). Следует отметить, что в случае карбидов состава $TiC_{0,8}$, TiC воспроизводимые результаты получаются сразу, а в случае $TiC_{0,6}$ — после многократных опытов. Рентгенограммы карбидных фаз приведены на рис. 3. Рентгенофазовый анализ карбидной фазы до и после реакции показывает, что заметных изменений в случае TiC , $TiC_{0,8}$, не наблюдается. Иная кар-

тина получена для $TiC_{0,6}$. Рентгенограммы А и Б соответствуют карбиду $TiC_{0,6}$ до и после реакции. Видно, что в этом случае под влиянием реакции образуется новая фаза, которая соответствует Ti_nO_{2n-1} (Ti_9O_{17}). Возможность образования оксидов при окислении карбидов отмечается в [9]. После получения воспроизводимых результатов проведен также хроматографический анализ газовой фазы с целью выяснения образования возможных углеродсодержащих соединений. Опыты показали, что образуются следы CO_2 .

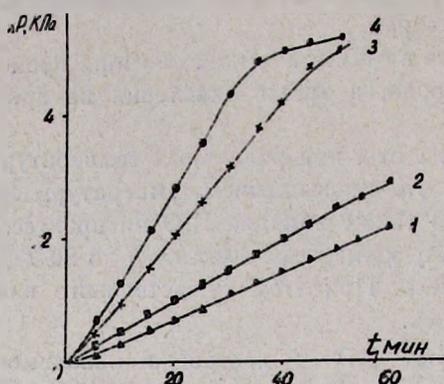


Рис. 1. Зависимость ΔP от t . 1 — 580; 2 — 600; 3 — 630; 4 — 650 К.

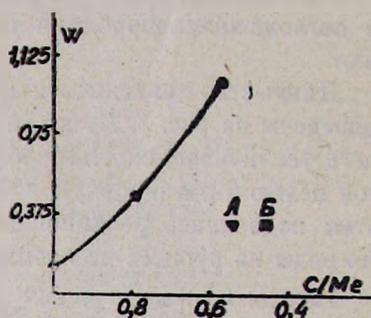


Рис. 2. Зависимость скорости окисления водорода от дефицита углерода в углеродной подрешетке карбидных фаз в системе TiC_x при $T=650$ К. А — значение скорости окисления водорода на TiO_2 , Б — значение скорости окисления водорода на $TiC_{0,4}H_{1,17}$.

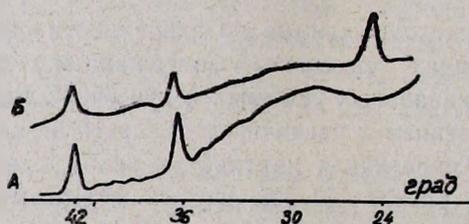


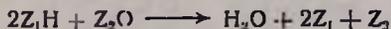
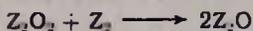
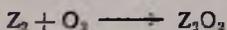
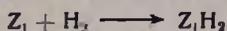
Рис. 3. Рентгенограммы карбидного соединения $TiC_{0,6}$ до (А) и после (Б) реакции.

Специальными опытами изучена скорость процесса на поверхности TiO_2 (рис. 2). На том же рисунке точка А соответствует скорости на TiO_2 , полученной в тех же начальных условиях, что и в случае $TiC_{0,6}$. Из рисунка видно, что скорость на TiO_2 намного меньше, чем на $TiC_{0,6}$.

Таким образом, в случае уже активной $TiC_{0,6}$, активность фазы можно приписать одновременному действию карбидной и оксидной фаз.

Действительно, если принять, что на активных центрах карбидной фазы (Z_1) в основном активируется водород, а на активных цен-

трах оксидной фазы (Z_2)—кислород, то при их одновременном присутствии могут протекать следующие реакции:



где Z_1 , Z_2 —активные центры карбида и оксида, соответственно.

В ходе процесса, по всей вероятности, в основном активный водород из центров Z_1 мигрирует к Z_2 и вступает в реакцию с уже активным кислородом. Именно этим можно объяснить сравнительно низкие значения энергии активации реакции окисления водорода на активной форме $TiC_{0,6}$ по сравнению с TiC .

Специальными опытами изучен процесс окисления водорода на карбидогидриде состава $TiC_{0,4}H_{1,17}$ (рис. 2). Точка Б соответствует значению скорости реакции в этом случае. Видно, что скорость реакции на карбидогидриде ниже, чем на карбиде. Это можно объяснить тем, что активные центры карбида в случае карбидогидрида, по всей вероятности, закрыты водородом.

Таким образом, наиболее активным является карбид начального состава $TiC_{0,6}$, обработанный реакцией окисления. Этот факт может быть использован для изучения других окислительных реакций.

Авторы выражают благодарность Г. А. Нерсисяну и С. К. Долуханян за предоставление карбидов и карбидогидрида.

ՋՐԱԾՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ ԿԱՐԲԻԴՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱՐԲԻԴԱՅԻՆ ԵՆԹԱՑԱՆՑՈՒՄ ԱՄԽԱԾՆԻ ԱՏՈՄԻ ՊԱԿԱՍՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Մ. Կ. ՀՈՎՀԱՆՆԵՍՅԱՆ, Պ. Ս. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տիտանի կարբիդների (TiC , $TiC_{0,8}$, $TiC_{0,6}$) կատալիտիկ ակտիվությունը ջրածնի օքսիդացման ռեակցիայում: Ցույց է տրված, որ համեմատաբար ակտիվ է $TiC_{0,6}$ սկզբնական բաղադրությամբ կարբիդը:

Հաշվված է պրոցեսի ակտիվացման էներգիան (67 ± 3 կՋոուլ/մոլ): Հայտնաբերված է, որ $TiC_{0,6}$ բաղադրությամբ կարբիդը ակտիվացումից հետո պարունակում է նոր ֆազ:

THE CATALYTIC ACTIVITY OF CARBIDES IN HYDROGEN OXIDATION REACTION RELATED TO CARBON DEFICIENCIES IN CARBIDE IMPERFECT LATTICE

Ts. K. OGANESSIAN, P. S. GUKASSIAN and A. B. NALBANDIAN

Titanium carbides (TiC , $TiC_{0,8}$, $TiC_{0,6}$) activity in the reaction of hydrogen oxidation has been studied. It has been shown that the most

active is $TiC_{0.6}$. The value of activation energy estimated $67 \pm 3 \text{ kJ/mol}$. It has been established that $TiC_{0.6}$ after activation contains a new phase.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Muller J. M., Gault F. G. — *Bulle Soc. chim. France*. 1970. v. 2, p. 416.
2. Bohm H. — *Electrochim. Acta*. 1970. v. 15, p. 1273.
3. Lev R. B., Budart M. — *Science*. 1973. v. 181, p. 5471.
4. Ильченко Н. И. — *Кин. и кат.*, 1973, т. 14, № 4, с. 976.
5. Ильченко Н. И. — *Кин. и кат.*, 1977, т. 18, № 1, с. 153.
6. Ильченко Н. И., Максимова Н. П. — *ТЭХ*, 1979. т. 15, № 5, с. 528.
7. Самсонов Г. В. — *Тугоплавкие карбиды*. К., Наукова думка, 1970.
8. *Высокотемпературные карбиды/под ред. Самсонова Г. В., К., Наукова думка, 1975.*
9. Войтович Р. Ф. — *Окисление карбидов и нитридов*. К., Наукова думка, 1911:

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 54—58 (1988 г.)

УДК 541.127.

ИЗУЧЕНИЕ ГАЗОФАЗНЫХ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ АТОМОВ Н и О с ГАЛОИДУГЛЕВОДОРОДАМИ, МОНОСИЛАНОМ И ГИДРАЗИНОМ МЕТОДОМ ЭПР

Э. Н. САРКИСЯН, Т. Г. МКРЯН и С. А. ЧОБАНЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1987

Разработана новая разновидность струевой методики для изучения элементарных газофазных реакций активных центров с сильно адсорбируемыми соединениями.

Этим методом количественно изучены элементарные реакции атомов Н и О с галондуглеводородами, моносиланом и гидразином.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 4.

Метод ЭПР широко и успешно применяется для количественного изучения газофазных элементарных реакций атомов и двухатомных радикалов с различными соединениями в струевых условиях. При этом обычно создаются условия, обеспечивающие протекание реакции по псевдопервому порядку относительно активных центров [1, 2].

При последовательном проведении опытов с добавлением изучаемого молекулярного соединения и равного ему количества инертного газа кинетика процесса описывается уравнением:

$$\ln \frac{[A]^0}{[A]} = bk [M] \cdot t, \quad (1)$$

где $[A]$ и $[A]^0$ —концентрации атомов в зоне регистрации (в резонаторе спектрометра) в случаях, когда к струе, идущей из разряда, добавлено изучаемое молекулярное соединение или в равном количестве инертный газ, соответственно; k —константа скорости реакции; $[M]$ —кон-

центрация молекулярного соединения: t —время реакции в зоне постоянной температуры; b —стехиометрический коэффициент, равный числу атомов, израсходованных в реакции с одной молекулой соединения M .

Очевидно, что применение этого уравнения правомерно лишь в том случае, если константа гетерогенной гибели атомов k_r не меняется при переходе от добавок инертного газа к добавкам молекулярного соединения. Однако для большинства соединений вследствие их высокой адсорбируемости на стенках реакционного сосуда значения k_r сильно отличаются в присутствии и в отсутствие молекулярного соединения. Многие из подобных соединений—хладоны, гидразин, моносилан—имеют большое народнохозяйственное значение, между тем, их элементарные реакции с атомами либо не изучены вовсе, либо имеющиеся экспериментальные данные противоречивы.

С целью изучения элементарных реакций подобных соединений, адсорбция которых сильно влияет на константу гетерогенной гибели атомов H и O , нами разработана разновидность указанной выше методики, позволяющая при определенных экспериментальных условиях исключить k_r из расчетной формулы. Сущность методики заключается в том, что вместо чередования напуска в реакционный сосуд молекулярного соединения и равного ему количества инертного газа варьируется только содержание первого, поддерживая суммарный поток газа через реактор постоянным [3, 4].

Записывая кинетическое уравнение для двух различных концентраций M и отнимая друг от друга, получим:

$$\ln \frac{[A]''}{[A]'} = bk([M]' - [M]'') \cdot t + (k_r' - k_r'') \cdot t + (V' - V''), \quad (2)$$

где $[A]'$ и $[A]''$ — концентрации атомов в резонаторе, соответствующие концентрациям $[M]'$ и $[M]''$; V' и V'' — интегралы, учитывающие расход атомов при выходе струи из зоны постоянной температуры.

Легко создать условия, при которых зона с постоянной температурой заметно больше участка с переменной температурой, поэтому разностью $(V' - V'')$ можно пренебречь.

Если варьировать содержание $[M]$ в области достаточно больших концентраций, то разностью $(k_{\text{гет}}' - k_{\text{гет}}'')$ можно пренебречь по сравнению с величиной $bk([M]' - [M]'')$. Тогда получим

$$\ln \frac{[A]''}{[A]'} = bk([M]' - [M]'') \cdot t \quad (3)$$

Аналогичное выражение можно иметь для случая с множеством различных добавок компонента M . При использовании уравнения (3) относительные концентрации атомов O в наших измерениях заменялись площадями спектров ЭПР атомарного кислорода, а атомов H — их интенсивностями. Начальные концентрации атомов H или O , генерируемых в ВЧ разряде в условиях сильного разбавления гелием, составляли 10^{12} — 10^{14} *част/см³*, концентрации молекулярного соединения при этом меняли в пределах 10^{13} — 10^{15} *част/см³*. Время реакции варьировали из-

менением давления в реакционной зоне при неизменном объемном потоке смеси.

Были изучены элементарные реакции атомарного водорода и кислорода с галоидуглеводородами — CF_3Br , $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$, CF_2BrCl , моносиланом и гидразином в широком температурном интервале, при давлениях 1—3 Торр и временах контакта, 10^{-2} — 10^{-3} с. В качестве примера на рис. 1 приводится зависимость $\ln \frac{[\text{O}]_i}{[\text{O}]_j}$ от $([\text{CF}_2\text{BrCl}]^j - [\text{CF}_2\text{BrCl}]^i) \cdot t$ при разных температурах.

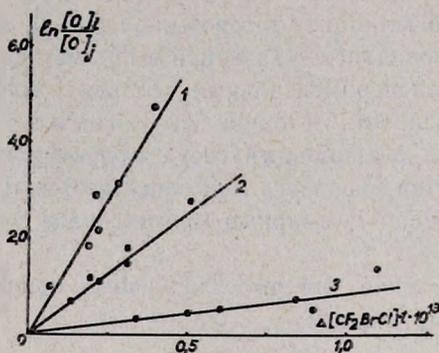


Рис. 1. Зависимость $\ln \frac{[\text{O}]_i}{[\text{O}]_j}$ от

$\Delta [\text{CF}_2\text{BrCl}] \cdot t$ при температурах:
1 — 893, 2 — 840, 3 — 623 К.

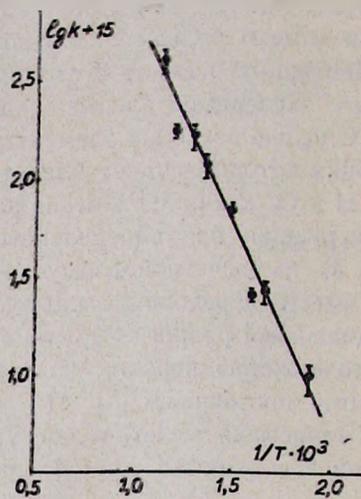
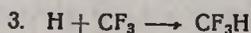
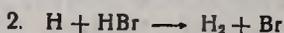
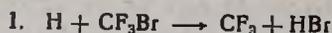


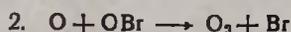
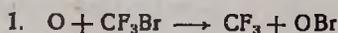
Рис. 2. Зависимость $\lg k$ от $\frac{1}{T}$

Как видно из рисунка, прямолинейная зависимость $\ln \frac{[\text{O}]_i}{[\text{O}]_j}$ от $\Delta [\text{CF}_2\text{BrCl}] \cdot t$ с прохождением прямых через начало координат соблюдается удовлетворительно, что говорит о правильном подборе экспериментальных условий. Подобные зависимости получены и для остальных соединений. По наклонам прямых определялись произведения $b\bar{k}$.

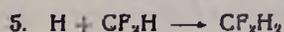
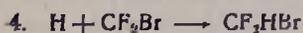
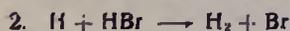
Коэффициент b определялся на основании анализа продуктов реакций, позволяющего судить о роли тех или иных вторичных реакций с участием изучаемых атомов. Продукты разделялись хроматографически, а отдельные компоненты идентифицировались масс-спектрометрически. Наряду с основными изученными процессами ниже приводятся быстрые вторичные реакции атомов, играющие существенную роль при определении коэффициента b .



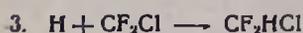
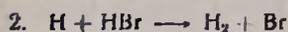
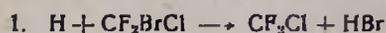
$$b = 3$$



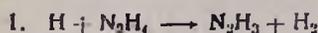
$$b = 3$$



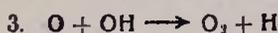
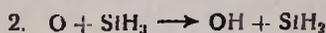
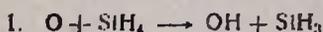
$$b = 5$$



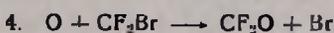
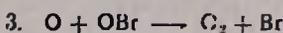
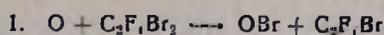
$$b = 3$$



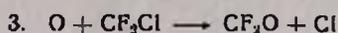
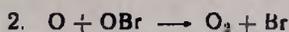
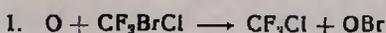
$$b = 2$$



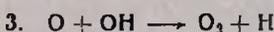
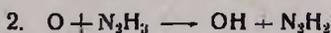
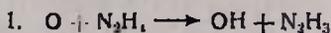
$$b = 3$$



$$b = 4$$



$$b = 3$$



$$b = 3$$

Следует отметить, что неточность в определении b сказывается только на величине предэкспоненциального множителя k_0 , но не на величине энергии активации E .

Полученные значения k_0 (с учетом b) и E для изученных реакций приведены в таблице. В качестве примера на рис. 2 показана зависимость $\lg k - \frac{1}{T}$ для реакции $\text{O} + \text{CF}_2\text{BrCl} \rightarrow \text{OBr} + \text{CF}_2\text{Cl}$.

Таблица

Кинетические параметры элементарных реакций

Реакция	Темп. интервал, °К	$k_0 \cdot 10^{-13}$ $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	E , кДж · моль ⁻¹
$\text{H} + \text{CF}_2\text{Br}$	290–480	21 ± 12	22.7 ± 1.3
$\text{H} + \text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$	270–390	2.0 ± 1.0	12.6 ± 1.7
$\text{H} + \text{CF}_2\text{BrCl}$	290–490	1.0 ± 0.3	5.0 ± 0.7
$\text{H} + \text{N}_2\text{H}_4$	305–505	0.4 ± 0.06	9.2 ± 0.8
$\text{O} + \text{CF}_2\text{Br}$	590–1080	0.8 ± 0.03	38.6 ± 1.3
$\text{O} + \text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$	408–735	0.5 ± 0.2	25.2 ± 2.1
$\text{O} + \text{CF}_2\text{BrCl}$	530–895	4.0 ± 1.2	39.3 ± 2.1
$\text{O} + \text{SiH}_4$	290–550	1.6 ± 0.3	11.3 ± 0.8
$\text{O} + \text{N}_2\text{H}_4$	420	—	—

$$k_{120} = (3 \pm 0.8) \cdot 10^{12} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

ՀԱԼՈԳԵՆԱՄԵԱԶՐԱՄԻՆՆԵՐԻ, ՄՈՆՈՍԻԼԱՆԻ ԵՎ ՀԻԴՐԱԶԻՆԻ ՀԵՏ Ի ԵՎ Օ
ԱՏՈՄՆԵՐԻ ԳԱԶԱՖԱԶ ՏԱՐՐԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷՊՈՒ ՄԵԹՈԴՈՎ

Է. Ն. ՍԱՐԿԻՍՅԱՆ, Տ. Գ. ՄԿՐԻԱՆ Ե Ս. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ

Խիստ ադսորբցվող միացությունների հետ ակտիվ կենտրոնների գազաֆազ տարրական ռեակցիաները ուսումնասիրելու նպատակով մշակված է շիթային մեթոդի նոր տարբերակ, որի օգնությամբ քանակապես ուսումնասիրված են H և O ատոմների ռեակցիաները որոշ հալոգենածխաջրածինների, ինչպես նաև մոնոսիլանի և հիդրազինի հետ:

INVESTIGATION OF GAS PHASE ELEMENTARY REACTIONS OF
H AND O ATOMS WITH HALOHYDROCARBONS,
MONOSILANE AND HYDRAZINE

E. N. SARKISSIAN, T. G. MKRIAN and S. A. CHOBANIAN

It has been worked out the new variety of discharge flow method of measuring the gas phase elementary reactions of active centers with easily adsorbing compounds.

By this method the elementary reactions of H and O atoms with some halohydrocarbons, monosilane and hydrazine have been quantitatively investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Westenberg A. A., de Haas N. N. — J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 490.
2. Азатян В. В., Филипов С. Б. — ДАН СССР, 1969, т. 184, № 3, с. 625.
3. Мкрян Т. Г., Чобанян С. А., Саркисян Э. Н. — Арм. хим., ж., 1978, т. 31, № 1, с. 72.
4. Мкрян Т. Г., Саркисян Э. Н., Арутюнян С. А. — Кин. и кат., 1981, т. 22, с. 1336.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 58—65 (1988 г.)

УДК 542.943 : 665.581.42 : 541.115

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПАН-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ В
«БЕССТЕНОЧНОМ» РЕАКТОРЕ В УСЛОВИЯХ
ЛАЗЕРНОГО ПОДОГРЕВА

А. А. СУКИАСЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1987

Изучено превращение пропан-кислородных смесей в «бесстеночном» реакторе в условиях лазерного подогрева в реакторах с различными диаметрами и обработками стенок реактора. Измерены температурные профили по сечению реактора. Установлено отсутствие влияния на превращение. Основными продуктами являются олефины, метан и водород. Полученные результаты объяснены отсутствием зарождения цепей на стенках и смещением равновесия в реакции



в сторону алкильных радикалов, обеспечивающих образование крекинговых продуктов.
Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 8.

При изучении кинетики и механизма сложных газофазных реакций всегда встает вопрос о влиянии стенок реактора не только на процесс в целом, но и на образование того или иного продукта реакции. Часто стараются находить ответы на эти вопросы путем изучения реакции в реакторах различных диаметров с различными обработками поверхности стенок. Очевидно, получить полный ответ о степени гомогенности реакции можно, изучая процесс в «бесстеночном» реакторе и сравнивая результаты с данными, полученными в обычных реакторах. Такой реактор можно реализовать, осуществляя реакцию в условиях лазерного подогрева, пропуская луч через центр реакционного сосуда с достаточно большим диаметром, так, чтобы стенки реактора не нагревались [1, 2].

Известно, что путем лазерного подогрева удается изучать мономолекулярные реакции в гомогенных условиях [1].

В настоящей работе поставлена задача подойти к изучению гомогенного механизма сложных цепных химических реакций, существенно осложненных влиянием стенок реактора.

Исследование проводилось на примере пропан-кислородных смесей, которые обычно превращаются по цепному механизму с образованием ряда кислородсодержащих продуктов.

Методика эксперимента

Опыты проводились на вакуумной статической установке. Реакторами служили цилиндрические кварцевые кюветы различных диаметров ($d=38, 22, 15$ мм), длиной $l=100$ мм, снабженные с торцов окнами из NaCl, через которые по оси кюветы пропускаться лазерный луч ($d=8$ мм). Кювета устанавливалась как вертикально, так и горизонтально. Менялась также модовая структура лазерного пучка. В этих случаях устанавливаются разные температурные профили по сечениям реактора [1, 3].

Источником инфракрасного излучения служил газовый лазер на CO_2 непрерывного действия на длине волны свободной генерации.

В качестве сенсibilизатора, газа, поглощающего энергию лазерного излучения и трансформирующего ее в тепловую энергию, служил SF_6 , который вплоть до очень высоких температур—1600 К является стабильной частицей, не распадающейся и не подвергающейся химическому превращению [4]. Благодаря достаточно быстрой колебательно-поступательной релаксации в молекуле SF_6 при давлениях газов в несколько десятков Торр и выше поглощенная в зоне лазерного луча энергия выделяется в виде тепла [1]. Выделяющееся тепло создает на определенном расстоянии температурный градиент, т. е. возникает объемная неизотермичность.

За мощностью и стабильностью излучения следили непрерывно по ходу эксперимента, по отраженному лучу от пластинки NaCl. Такая пластинка ставилась на пути основного пучка под определенным уг-

лом и отраженный луч попадал в измеритель средней мощности лазерного излучения ИМО-2Н.

Для нахождения условий, когда стенки реактора могут принять участие в реакции, были поставлены эксперименты с реакторами различных диаметров и различной обработкой поверхности их стенок. Первая серия экспериментов проводилась при обработке стенок реактора разбавленным 3% раствором HF, а вторая серия—10% раствором KCl с целью существенного изменения вероятности возможной гибели радикалов на стенках реактора.

Для измерения распределения температуры в горизонтальных плоскостях по диаметру на различных высотах ($h_1=10$ мм, $h_2=50$ мм, $h_3=80$ мм) от нижнего торца реактора через боковую поверхность были введены три хромель-алюмелевые термопары ($d=60$ мк), спай которых были пассивированы согласно [5].

Измерения температуры проводились в реагирующей смеси C_3H_8 (4 кПа) + O_2 (0,8 кПа) + SF_6 (1,2 кПа) + Ar (34,6 кПа) и в инертной смеси SF_6 (1,2 кПа) + Ar (39,5 кПа) при общем давлении 40,6 кПа. Аргон подавался в смеси с пропаном в качестве газа-разбавителя для того, чтобы все теплофизические свойства газовой смеси определялись его характеристиками. Запись нарастания температуры во времени с момента начала облучения производилась на самозаписывающем устройстве. Хроматографический анализ основных продуктов реакции проводился на колонке, заполненной «Полисорбом-1».

Результаты и их обсуждение

Превращение пропан-кислородной смеси начинается только при определенной мощности излучения—9 Вт и выше. Основными продуктами реакции являются этилен, пропилен, а также метан и водород. Неожиданным является то, что кислородсодержащие продукты—ацетальдегид, этиленоксид, пропиленоксид—независимо от состава смеси обнаруживаются в незначительных количествах, в отличие от условий проведения реакций в обычных реакторах. Другие кислородсодержащие продукты— CH_2O , CH_3OH , C_2H_5OH , H_2O , H_2O_2 , органические пероксиды вообще не обнаруживаются. При глубоких превращениях появляется незначительное количество CO. Важно то, что кислород во всех случаях практически не расходуется, т. е. окислительное направление практически заторможено. Расход пропана происходит с ускорением по S-образной кривой. Соответственно с ускорением накапливаются все продукты реакции (рис. 1).

Запись изменения температуры во времени, начиная с момента включения лазерного излучения, представлена на рис. 2. Термопары были расположены на расстоянии ~10 мм от боковой стенки в трех штуцерах. Аналогичная зависимость наблюдается во всех случаях как в присутствии реагирующей смеси, так и в инертной среде при одинаковой мощности излучения и длины волны. Необходимо отметить, что при определенных параметрах в системе наблюдаются осцилляции по температуре.

Как видно из рисунка, время установления стационарной температуры достигает 60–100 с. В этом промежутке времени наблюдается значительное превращение и кинетические кривые в целом имеют S-образный характер, что можно связать также с установлением температурного режима.

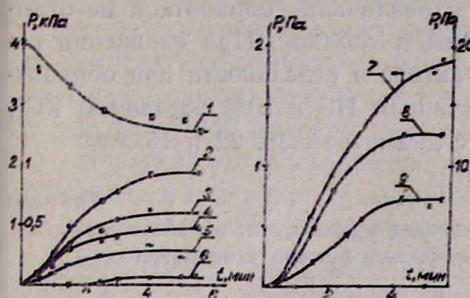


Рис. 1. Кинетические кривые расхода пропана и накопления продуктов при облучении смеси 4 кПа (C_3H_8): 0,8 кПа (O_2): 1,2 кПа (SF_6): 34,6 кПа (Ar). 1 — C_3H_8 , 2 — C_2H_4 , 3 — CH_4 , 4 — C_3H_6 , 5 — H_2 , 6 — CO , 7 — CH_3CHO , 8 — C_2H_6O , 9 — оксид пропилена.

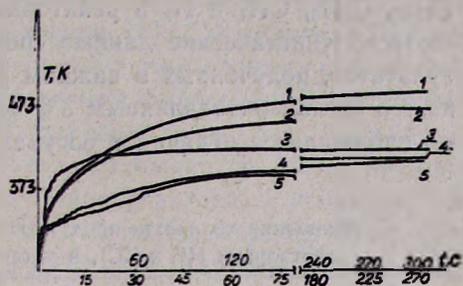


Рис. 2. Зависимость изменения температуры от времени в трех горизонтальных плоскостях на различных высотах реактора для смеси 4 кПа (C_3H_8): 0,8 кПа (O_2): 1,2 кПа (SF_6): 34,6 кПа (Ar). 1 — в средней точке, 3 — в верхней точке, 4 — в нижней точке; и для инертной смеси 1,2 кПа (SF_6): 39,4 кПа (Ar) 2 — в средней точке, 5 — в нижней точке.

В реакторе диаметром 38 мм получен температурный профиль по диаметру реактора с помощью термодпар, расположенных в трех горизонтальных плоскостях, при мощности 11,5 Вт в присутствии реагирующей смеси (рис. 3). Во всех трех плоскостях температурные профили имеют аналогичный вид. По мере приближения к лазерному пучку наблюдается возрастание температуры. Максимальная измеренная температура во всех случаях достигается непосредственно у пучка. Наибольшее значение температуры достигается в плоскости, расположенной у нижнего торца реактора непосредственно на границе лазерного пучка. Спад максимальной температуры по высоте кюветы связан с сильным поглощением лазерного излучения в нижней части кюветы. Вместе с тем, вне лазерного пучка окружающая газовая среда более нагрета в верхних частях реактора, что можно связать с конвективным переносом тепла (рис. 3). Таким образом, при лазерном нагреве характерными являются возникновение высоких температур в зоне луча и достаточно быстрый спад температуры вне объема луча к стенкам реактора вплоть до комнатной.

Был получен также температурный профиль, но в одной плоскости в реакторе диаметром 22 мм при той же мощности излучения 11,5 Вт. Закономерность распределения температуры такая же, что и в реакторе с большим диаметром. Установление высокой температуры и наличие большого ее градиента свидетельствуют о том, что процесс химического превращения в основном должен иметь место именно в центре реактора. Процессы перемешивания—диффузия и конвекция—будут обеспечивать превращение всего объема газа в реакторе.

На вопрос о степени гомогенности процесса может ответить также установление влияния диаметра реактора и обработка поверхности его стенок.

Сравнение экспериментальных данных показывает, что практически глубина превращения пропана, выходы крекинговых продуктов C_2H_4 , C_3H_6 , CH_4 и H_2 в реакторах с различной обработкой не отличаются. Кинетические данные сведены в таблицу. При сравнении результатов, полученных в каждом реакторе в отдельности при обработке его стенок разбавленным 3% раствором HF и 10% раствором KCl, не наблюдается отличий в сосудах с диаметром 38, 22 и 15 мм.

Таблица

Соотношения количеств продуктов реакции в реакторах, обработанных растворами HF и KCl, в установившемся режиме температур

Продукты	Время, мин											
	диаметр 38 мм				диаметр 22 мм				диаметр 15 мм			
	2	3	4	5	2	3	4	5	2	3	4	5
C_3H_6	0,88	0,95	0,97	0,92	0,96	1,02	0,98	1	0,96	1,06	1,09	1,1
C_2H_4	0,92	1,04	1,15	1,15	0,91	1,19	1,1	1,1	1,15	1,03	1,07	1,08
CH_4	0,98	1,14	1,13	1,1	0,87	1,13	1,1	1,06	1,07	1,01	1,04	1,06
C_2H_2	0,86	0,95	0,97	1	0,85	0,97	1	1	1,02	1,02	1	0,98
H_2	0,82	0,95	1,02	1,02	0,78	0,98	1,01	1,01	1,02	1,02	1	0,97
CO	—	1,14	1,25	1,1	0,8	1	1,1	1,2	0,6	0,67	0,76	0,83

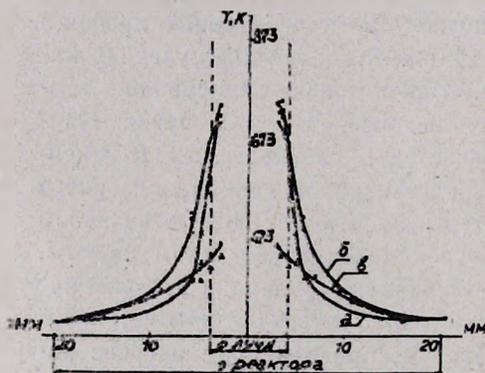


Рис. 3. Температурный профиль, полученный в реакторе с $d = 38$ мм, в трех горизонтальных плоскостях на различных высотах реактора.

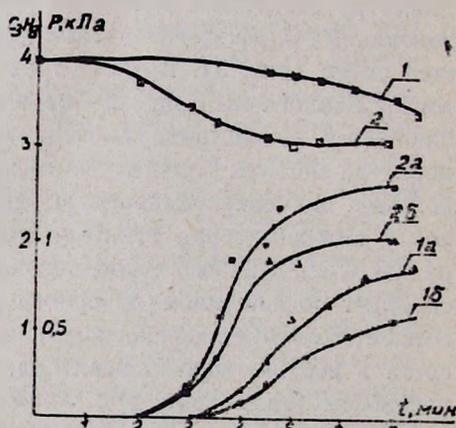


Рис. 4. Кинетические кривые расхода пропана и накопления продуктов реакции при различном расположении реактора: 1 — C_3H_8 , 1а — C_2H_4 , 1б — C_2H_2 , в горизонтально расположенном реакторе; 2 — C_3H_8 , 2а — C_2H_4 , 2б — C_2H_2 — в вертикально расположенном реакторе.

Исследована также зависимость распределения продуктов от положения реактора (горизонтальное или вертикальное) с диаметром 38 мм

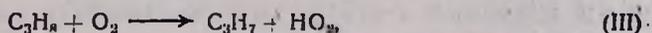
и от модовой структуры лазерного пучка. На рис. 4 приведены кинетические кривые превращения пропана в вертикально и горизонтально расположенном реакторе. В вертикально расположенном реакторе процесс превращения пропана протекает более интенсивно и время индукции значительно короче, т. к. в вертикально расположенном реакторе температура устанавливается быстрее, и имеет другое распределение, чем в горизонтально расположенном [6]. Следствием различного температурного распределения является также разная глубина превращения пропана в одном и том же реакторе при одинаковой мощности и различной модовой структуре лазерного луча.

Полагая, что превращение пропана протекает в «бесстеночных» условиях, т. е. в отсутствие влияния стенок реактора, и учитывая, что вклад окислительного направления пренебрежимо мал, полученные результаты можно объяснить следующим образом. Как показывают оценки и непосредственные измерения, в наших условиях процесс превращения начинается лишь при высоких температурах, превышающих обычные температуры окисления (573—673 К) [7]. Это, очевидно, связано с тем, что холодные стенки не способствуют зарождению цепей.

Гомогенное зарождение цепей может иметь место либо в результате мономолекулярного распада углеводорода, например, по реакции:



либо бимолекулярной реакции



которая, как показывает оценка, должна протекать быстрее.

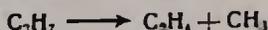
Исходя из этого специально изучался процесс превращения пропана в присутствии и в отсутствие кислорода. Как показали опыты, при мощности излучения 11,5 Вт в смеси C_3H_8 (4 кПа) + SF_6 (1,2 кПа) + Ag (35,4 кПа) за время экспозиции 5 мин превращению подвергается лишь 5% пропана.

Продуктами реакции являются пропилен, этилен, водород. Соотношение $[\text{C}_3\text{H}_6]/[\text{C}_2\text{H}_4]$ по ходу всего процесса постоянно, что характерно для пиролизических процессов [8].

В присутствии кислорода процесс резко ускоряется. Уже наличие в смеси кислорода в количестве 0,8 кПа ~ 2% от общей смеси приводит к существенному увеличению расхода пропана. Однако при этом основными продуктами реакции по-прежнему являются C_3H_6 , C_2H_4 , CH_4 , H_2 . Кислородсодержащие продукты составляют лишь 1,25% от израсходованного пропана. Во всех случаях (разное содержание кислорода в смеси, от 2 до 20% от общего давления) заметного расхода кислорода не наблюдается несмотря на то, что увеличение содержания кислорода увеличивает глубину превращения. Таким образом, в «бесстеночном» реакторе зарождение цепей происходит гомогенным путем при сравнительно высоких температурах, при которых обратимая реакция образования пероксидных радикалов, которая должна протекать вслед за реакцией (III)



не приводит к образованию значительных концентраций пероксидных радикалов $C_3H_7O_2$. В этих условиях, естественно, должны преобладать реакции радикала (C_3H_7),



которые и обеспечивают образование наблюдаемых в эксперименте продуктов.

«ԱՆՊԱՏ ԻՆԱԿՏՐՈՒՄ», ՊՐՈՊԱՆ-ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ ԼԱԶԵՐԱՅԻՆ ՏԱՔԱՅՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

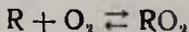
Ա. Ա. ՍՈՒԲԻԱՍԻԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ և Ա. Ա. ՄԱՆՏԱՏԻԱՆ

Տարբեր տրամագծի և պատերի տարբեր մշակումներով ռեակտորներում ուսումնասիրված է պրոպան-թթվածնային խառնուրդների փոխարկումը լազերային տաքացումով: Որոշվել են շերմաստիճանային բաշխվածության տիրույթները ուղղահայաց տեղադրված ռեակտորի հորիզոնական կտրվածքի երեք հարթություններում: Հիմնական արգասիքներն են օլեֆինները, մեթանը և ջրածինը: Ստացված արդյունքները բացատրված են պատերի վրա հարուցման ակտերի բացակայությամբ և $R + O_2 \rightleftharpoons RO_2$ հավասարակշռական ռեակցիայի տեղաշարժումով դեպի ալկիլ ռադիկալները, որոնք էլ պայմանավորում են կրեկինգային արգասիքների առաջացումը:

THE CONVERSION OF PROPANE-OXYGEN MIXTURES IN THE WALLESS REACTION VESSEL UNDER LASER HEATING CONDITION

A. A. SUKIASIAN, L. A. KHACHATRIAN and A. A. MANTASHIAN

The conversion of propane-oxygen mixtures in a walless reaction vessel has been studied under laser heating condition. The reaction vessels of the various diameters as well as the different treatments of the reactor's walls were used. It has been established that the walls of the reaction vessel have not an effect on the process of the conversion. The main reaction products obtained were olefines, methane and hydrogen. Oxygen-containing products formed only in a small amounts. The data obtained are explained by absence of the initiation on the walls and by the shift of the equilibrium of the reaction



to the left with the formation of alkyl radicals supporting the formation of cracking products.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Молин Ю. А., Панфилов В. Н., Петров А. К. — Инфракрасная фотохимия, Наука, СО АН СССР, 1985, Новосибирск, Изд-во «Наука», СО АН СССР.
2. Сукиасян А. А., Хачатрян Л. А., Мангашян А. А. — Всесоюзн. симп. АН СССР по фотохимическим процессам земной атмосферы. Сб. тез. докл. Черногоровка, 1986.
3. Ruschin S., Bauer S. H. — J. Phys. Chem., 1984, v. 88, № 21, p. 5043.
4. Опаловский А. А., Лобков Е. У. — Усп. хим. 1975, т. 44, № 2, с. 193.
5. Азатян В. В., Шавард А. А., Гусак Б. Г., Интезарова Е. И. — ДАН СССР, 1975, т. 224, с. 841.
6. Kibat Pavel, Pola Sosef — Collect. Czech Chem. Commun, 1984, v. 49, № 3 p. 1354.
7. Штерн В. Я. — Окисление углеводов в газовой фазе. М., АН СССР, 1961.
8. Стенухович А. Д. — Кинетика и механизм термического крекинга алканов. Изд. Саратовского университета, 1965, ч. 1.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 65—69 (1988 г.)

УДК 541.124

РОЛЬ ИНИЦИАТОРА—ПЕРОКСИДНЫХ РАДИКАЛОВ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ С ПОВЕРХНОСТИ В ОБЪЕМ, ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ВОСПЛАМЕНЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИИ

А. Г. ДОРУНЦ, А. М. АРУСТАМЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1987

Показано существование двух критических значений количества адсорбированного инициатора, при которых наблюдается резкое понижение температуры воспламенения смесей высших алифатических альдегидов с кислородом. Установлено, что в области малых количеств инициатора первое резкое понижение температуры воспламенения обусловлено генерацией радикалов при гетерогенном распаде инициаторов.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки 6.

В настоящей работе приведены результаты исследований по низкотемпературному воспламенению смесей ацетальдегида и пропионового альдегида с кислородом, содержащих малые количества органических пероксидов, предварительно адсорбированных на поверхности реактора. Это явление в случае CH_3CHO обнаружено и описано в [1], а более подробно изучено в [2—6]. В отношении воспламенения других органических соединений, инициированных подобным способом, сведений не имеется.

Эксперименты по установлению зависимости температуры воспламенения (T_b) смесей $\text{RCHO} + 0,75 \text{O}_2$ ($P_{\text{общ}} = 100 \text{ Torr}$) от концентрации пероксидных соединений [$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, $((\text{CH}_3)_3\text{CO})_2$ и $(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$] ($10^{-2} \div 15 \text{ Torr}$) проводились в вертикально установленных кварцевых реакторах ($l = 20 \text{ см}$, $d = 3 \text{ см}$), обработанных борной кислотой, HF или насыщенными водными растворами различных солей (KCl, LiCl). Методика экспериментов подробно описана в [2—4].

Экспериментально установлено, что добавки пероксидных соединений, предварительно адсорбированных на поверхности реактора, резко понижают температуру воспламенения (T_v) смеси $C_2H_5CHO + O_2$, подобно смеси $CH_3CHO + O_2$, причем T_v по-прежнему зависит от обработки поверхности реактора, концентрации и природы инициатора. Даже незначительные количества пероксипропионовой кислоты порядка 0,01 *Torr*, понижают T_v смеси $C_2H_5CHO + O_2$ до 448 К, тогда как смесь, не содержащая $C_2H_5CO_3H$, воспламеняется при добавке 0,9 *Torr* $C_2H_5CO_3H$ и остается неизменной при увеличении ее количества до 15 *Torr*. В присутствии пероксида третбутила (ПТБ) минимальная температура воспламенения не ниже 420 К, но достигается при больших его количествах ($\geq 5,3$ *Torr*). При малых добавках ПТБ (< 1 *Torr*) T_v несколько выше (448 К), чем при добавках примерно такого же количества $C_2H_5CO_3H$.

Из сравнения полученных данных с аналогичными результатами по воспламенению смеси $CH_3CHO + O_2$ [2—5] можно видеть, что в одинаковых условиях (обработка поверхности реактора, тип и концентрация инициатора) T_v $CH_3CHO + O_2$ всегда ниже, чем в случае $C_2H_5CHO + O_2$. Это, очевидно, связано с меньшей скоростью окисления C_2H_5CHO по сравнению с CH_3CHO [1]. В случае иницирования $RCHO + O_2$ соответствующими пероксикислотами в реакторах с одинаковой обработкой (V_2O_5 или HF) минимальная T_v по-прежнему ниже для $CH_3CHO + O_2 + CH_3CO_3H$ (302 К или 427 К) по сравнению с $C_2H_5CHO + O_2 + C_2H_5CO_3H$ (353 К или 437 К). Однако при малых добавках инициатора (< 1 *Torr*) понижение T_v по сравнению с T_v для смеси, не содержащей соответствующей пероксикислоты (ΔT_v), для $C_2H_5CHO + O_2$ больше (96°) на обеих поверхностях, чем в случае ацетальдегида с кислородом (52 или 60°).

С применением кинетического метода вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР спектрометром экспериментально было показано [6], что при нагревании адсорбированных на поверхности реактора малых количеств (< 2 *Torr*) указанных выше пероксидов с поверхности в объем переходят пероксидные радикалы. В случае распада CH_3CO_3H , ПТБ и гидропероксида третбутила (ГПТБ)—это радикалы CH_3O_2 , в случае распада $C_2H_5CO_3H$ — $C_2H_5O_2$. Установлено, что концентрация этих радикалов зависит от природы и количества адсорбированных пероксидов. Наибольший радикальный выход наблюдается при распаде $C_2H_5CO_3H$, который приблизительно в 7 раз больше такового при распаде ПТБ, а последний, в свою очередь, в 2 раза больше, чем при распаде CH_3CO_3H и ГПТБ.

Установление факта генерации пероксидных радикалов с поверхности в газовую фазу при вышеописанном способе иницирования позволило представить как качественную, так и отчасти количественную картину процесса. Что касается детализации количественной стороны, то проследим за связью между максимальным количеством вышедших в объем радикалов при распаде малых количеств ($0,3 \div 2$ *Torr*) ини-

циатора, и понижением T_p смесей $RCHO + O_2$, содержащих указанные количества инициатора. Соответствующие данные приведены в таблице.

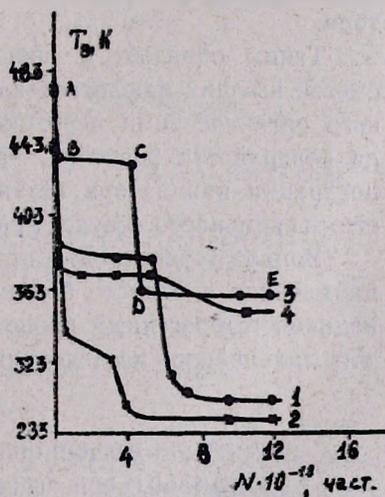
Таблица

Пероксид	CH_3CO_2H	$C_2H_5CO_2H$	ПТБ
$(RO_2)_{max}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	$1,7 \cdot 10^{14}$	$3,4 \cdot 10^{13}$
ΔT_p CH_3CHO	52°	—	96°
ΔT_p C_2H_5CHO	—	96°	75°

Из таблицы можно видеть, что для обоих альдегидов в присутствии малых добавок инициатора выход радикалов коррелирует с изменением T_p . Более высокому выходу радикалов соответствует большее понижение T_p . Становится понятным и тот факт, что при малых добавках соответствующих пероксикислот ΔT_p смеси $C_2H_5CHO + O_2$ больше, чем ΔT_p смеси $CH_3CHO + O_2$.

При графическом представлении зависимости T_p смеси $RCHO + O_2$ от абсолютного количества адсорбированных на поверхности реактора пероксидных соединений была замечена интересная закономерность. В качестве примера на рисунке приводится эта зависимость для $CH_3CHO + O_2$, инициированных CH_3CO_2H в реакторах, обработанных V_2O_5 (кр. 1) и KCl (кр. 3), ПТБ в реакторе, обработанном V_2O_5 (кр. 2), а также для $C_2H_5CHO + O_2$, инициированной $C_2H_5CO_2H$, в реакторе, обработанном V_2O_5 (кр. 4).

Рис. Зависимость температуры воспламенения смесей $CH_3CHO + O_2$ от абсолютных количеств CH_3CO_2H в реакторах, обработанных V_2O_5 (1) и KCl (3) и ПТБ в реакторе, обработанном V_2O_5 (2), и смесей $C_2H_5CHO + O_2$ от абсолютного количества $C_2H_5CO_2H$ в реакторе, обработанном V_2O_5 (4).



На оси ординат отложена T_p смесей, по оси абсцисс—абсолютное количество инициатора, вымороженного на всей поверхности реактора. Из рисунка можно видеть, что существует два пороговых значения количества инициаторов, при которых наблюдается резкое понижение T_p (области АВ и CD, соответственно). Первое пороговое значение соответствует малым количествам (монослой или доли монослоя) адсорби-

рованных пероксидов, второе—большим количествам, значительно превосходящим монослой.

Эти пороговые значения разделяются областью слабо выраженной зависимости T_v от количества инициатора (область ВС). Кроме того, наблюдается область независимости T_v от количества инициатора (область ДЕ). С изменением обработки поверхности реактора или типа инициатора наблюдаются изменения лишь в величинах изменения температуры воспламенения (ΔT_v) и длин отрезков ВС, качественная же картина остается неизменной.

Область первого резкого понижения T_v (АВ) и слабо выраженной зависимости (ВС) T_v от количества инициаторов соответствует экспериментально установленной области генерации радикалов. Причем количество радикалов ($< 10^{13}$ част.), генерируемых в объем при малых количествах инициаторов ($< 0,5 \cdot 10^{18}$ част.), уже достаточно для резкого понижения T_v . Изменение же количества пероксидов в диапазоне $(0,5-3) \cdot 10^{18}$ част., где достигается максимум радикального выхода, в количественном отношении не сильно влияет на T_v (область ВС). Из рисунка видно также, что при больших количествах инициаторов независимо от их природы, реализуются наиболее низкие температуры воспламенения.

Из приведенных результатов, а также данных по корреляции между T_v и количеством радикалов можно заключить, что в первой области (АВ) определяющим фактором является генерация радикалов в объеме. Что касается второй области (CD), то вопрос остается открытым. Однако такие низкие значения T_v в случае смесей $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ (290 К в случае ПТБ, 302 К—ГПТБ и $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$) могут быть следствием протекания процесса с участием радикалов на поверхности реактора.

Таким образом, в процессе низкотемпературного воспламенения смесей высших алифатических альдегидов с кислородом, инициированных органическими пероксидами, предварительно адсорбированными на поверхности реактора, наблюдаются критические явления по концентрации инициатора независимо от характера обработки поверхности реакционного сосуда природы и концентрации инициатора.

Вопрос установления причин резкого понижения температуры воспламенения в области больших значений инициаторов, с точки зрения наличия гетерогенных процессов с участием радикалов, будет предметом дальнейших исследований.

ՀԱՐՈՒՑԻՉԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻՅ ԾԱՎԱԼ ԳԵՆԵՐԱՑՎՈՂ ՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ
ՌԱԳԻԿԱԼՆԵՐԻ, ԴԵՐԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՑԱՄՔԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԲՈՅԱՎԱՌՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա. Գ. ԴՈՐՈՒՅ, Ա. Մ. ԱՌՈՒՍԱՄՅԱՆ, Բ. Ա. ՎԱՂՄԱՆՅԱՆ Լ Ա. Բ. ՆԱԲԱՆՆՅԱՆ

Ցույց է տրված ադսորբցված հարուցիչի քանակային երկու կրիտիկական աբսիսների գոյությունը, որոնց ժամանակ դիտվում է թթվածնի հետ բարձր ադիֆատիկ ալդեհիդների խառնուրդի բոցավառման ջերմաստիճանի կտրուկ

իշկցում: Հաստատված է, որ հարուցիչի փոքր քանակների մարզում բոցա-
վառման ճերմաստիճանի կտրուկ անկումը պայմանավորված է հարուցիչի
հետերոգեն բայթայման ժամանակ՝ ուղիղալիների գեներացումով:

THE ROLE OF INITIATOR—PEROXY RADICALS, GENERATED FROM THE SURFACE INTO THE VOLUME AT LOW TEMPERATURE IGNITION OF ORGANIC COMPOUNDS.

A. C. DORUNTS, A. M. ARUSTAMIAN, I. A. VARDANIAN
and A. B. NALBANDIAN

It has been shown the existence of two critical values of an amount of the initiator adsorbed when the sharp decrease of the ignition temperature of mixtures of high aliphatic aldehydes with oxygen is observed. It has been established that the first sharp decrease of the ignition temperature in the region of small amounts of initiator is caused by radicals generation when heterogeneous decomposition of the initiator takes place.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Эмануэль Н. М. — Кинетика цепных реакций окисления. М., АН СССР, 1950.
2. Арустамян А. М., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1981, т. 256, с. 1145.
3. Арустамян А. М., Арутюнян Г. А., Демирчян М. П., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 1, с. 59.
4. Дорунц А. Г., Арустамян А. М., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1984, т. 276, с. 380.
5. Дорунц А. Г., Арустамян А. М., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 128.
6. Дорунц А. Г., Биберцян Л. П., Оганесян Э. А., Арустамян А. М., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1987, т. 292, № 3, с. 659.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 69—74 (1988 г.)

УДК 541.12.012.4+541.128.13+541.459

ПРЕВРАЩЕНИЕ ТВЕРДОГО ГИДРОКСИДА КАЛИЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПАРОВ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

А. Н. АБРАМЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 XI 1986

Показана возможность реакции паров пероксида водорода с твердым гидроксидом калия в проточных условиях при 298—333 К, $P_{H_2O_2} < 40$ Па с образованием надпероксида калия (KO_2). Определены области температур и давлений, при которых обеспечивается превращение гидроксида калия на границе раздела фаз газ—твердое тело.

Рис. 3, библи. ссылок 11.

Распад паров пероксида водорода на поверхности твердого тела (различные стекла, оксиды металлов, карбиды и т. д.) сопровож-

дается частичным переходом в объем гидропероксидных радикалов [1]. В тех случаях, когда происходит химическое взаимодействие между веществом поверхности (графит [2], хлориды щелочных металлов [3, 4]) и парами пероксида водорода, среди продуктов реакции появляются новые соединения, содержащие в своих молекулах элементы кристаллической решетки твердого тела. Распад H_2O_2 на хлоридах щелочных металлов при низких температурах приводит к образованию воды и кислорода, а в объем переходят гидропероксидные радикалы. Начиная примерно с 450 К в продуктах обнаруживается также диоксид галогена [3, 4]. С повышением температуры скорость образования последнего увеличивается, а радикалов HO_2 — уменьшается. Выше некоторой температуры генерация радикалов HO_2 полностью прекращается.

Существенное изменение происходит также с химическим составом поверхности. На примере хлорида калия показано [4], что в ходе процесса поверхность постепенно покрывается гидроксидом калия. Интересно, что и на вновь образовавшейся поверхности пероксид водорода распадается с большой скоростью, но без генерации радикалов. Оказалось, что гидроксид калия в этой системе становится промежуточным соединением, подвергающимся дальнейшему превращению.

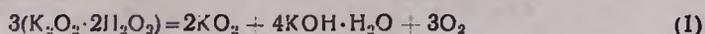
В тех системах, где поверхность реакционного сосуда покрывается хлоридами или гидроксидами щелочных металлов, а в газовой фазе присутствует пероксид водорода, вышеуказанные превращения могут непосредственно влиять на весь ход гетерогенно-гомогенного процесса.

В настоящей работе изучены некоторые закономерности превращения КОН при взаимодействии с парами пероксида водорода. Опыты проводились в проточных условиях при низких давлениях ($P < 40$ Па) в области температур 298—333 К. Гидроксид калия марки «ч.» весом примерно 0,1 г помещали в реактор (кварцевая трубка диаметром 1 см и длиной 2 см) и через него пропускали пары пероксида водорода. В качестве источника H_2O_2 служил концентрированный (>95%) жидкий пероксид водорода марки «ос. ч.». Время прохождения потока H_2O_2 через реактор составляло $\sim 10^{-3}$ с.

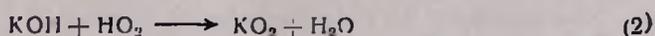
Из-за сильной конденсации паров пероксида на поверхности КОН при низких температурах (до 340 К) в интервале давлений 13—40 Па в начальный момент эксперимента наблюдалось полное поглощение H_2O_2 . Через некоторое время у входной части реактора на гранулах появляется жидкость (H_2O_2), в которой постепенно растворяется твердый гидроксид калия. При продолжительной подаче паров H_2O_2 весь образец в реакторе превращается в щелочной раствор пероксида водорода с заметным повышением температуры (10—15°) и выделением кислорода. При этом раствор постепенно приобретает слабую желтую окраску. Если прекратить подачу в реактор паров пероксида и откачать систему, то на стенках реактора останется желто-беловатое вещество I. Возобновление подачи паров H_2O_2 в реактор снова приводит к появлению жидкости. При вакуумной сушке желтая окраска вещества I усиливается. Если температуру реактора поднять на несколько градусов, то обезвоживание вещества I происходит быстрее. Рентгенофазовый анализ показал, что безводный желтый порошок II является над-

пероксидом калия (KO_2). Известно [5], что надпероксиды щелочных металлов (MeO_2) являются парамагнитными веществами. Измерения показали, что вещество II имеет сигнал ЭПР, характерный для указанных соединений [6, 7].

В литературе имеется несколько работ [8—11] относительно жидкофазной реакции между KOH и H_2O_2 . В работе [8] показано, что при распаде пероксида водорода в щелочных растворах можно выделить бесцветный кристаллический пергидрат пероксида калия состава $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, который медленно разлагается при комнатной температуре с выделением кислорода, образуя желтый надпероксид калия по следующей реакции:



В работе [9], помимо акта (1), допускается также возможность образования надпероксида калия по реакции:



Можно считать, что и в наших условиях процесс образования KO_2 в жидкой фазе протекает по вышеприведенным реакциям (1 и 2).

Как показал эксперимент, твердый гидроксид калия, минуя стадию образования жидкой фазы, также реагирует с парами H_2O_2 . В литературе не имеется сведений относительно превращения гидроксида калия между разделами фаз газ-твердое тело.

В другой серии опытов процесс превращения гидроксида изучали при более низких давлениях паров пероксида водорода ($P < 13 \text{ Па}$) в условиях, исключающих образование жидкой фазы. Соприкосновение паров H_2O_2 с поверхностью гранул KOH при комнатной температуре приводит к заметно быстрому изменению окраски образца. Методом ЭПР показано, что и в этом случае образуется надпероксид калия. По сравнению с внешней поверхностью внутренние слои образца подвергаются превращению медленнее.

Кинетические закономерности образования надпероксида калия изучены на вакуумно-струевой установке, комбинированной со спектрометром ЭПР. В этом варианте кварцевый реактор одновременно использовался в качестве ампулы для измерения количества парамагнитных частиц KO_2 . На рис. 1 представлена схема расположения реактора в печи *a* и в резонаторе спектрометра ЭПР *б*. Гидроксид калия весом 0,01 г растворяли в 0,2 мл воды, заливали в ампулу *1* и откачкой удаляли воду из раствора. При этом стенки ампулы покрывались слоем порошка KOH *2*. Такой способ обеспечивал получение одинаковой развитой поверхности KOH в различных опытах. Пары H_2O_2 при определенном давлении с постоянной скоростью потока через трубку *3* поступали в реактор и омывали поверхность KOH . Реактор был помещен в электрическую печь *4* с заданной температурой. В определенный момент краном *5* прекращали подачу H_2O_2 , ампулу *1* вынимали из печи, помещали в сосуд Дьюара с жидким азотом *7*, находящийся в резонаторе ЭПР, и производили измерение количества образовавшегося надпероксида калия.

На рис. 2 представлена кинетическая кривая накопления KO_2 при 298 К и давлении паров пероксида водорода 2,66 Па. По оси абсцисс отложено значение времени выдержки гидроксида калия в струе паров H_2O_2 . Объемная скорость потока паров H_2O_2 составляла примерно $1 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$, что обеспечивало постоянную концентрацию пероксида над слоем КОН. Как видно, вначале количество KO_2 увеличивается по линейному закону. При дальнейшем увеличении времени выдержки, хотя и скорость образования KO_2 постепенно уменьшается, однако образование KO_2 длится долго, до нескольких десятков минут.

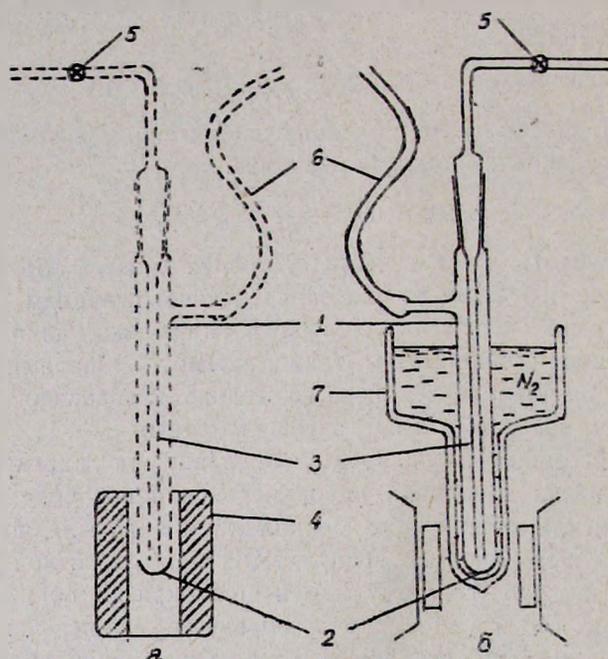


Рис. 1. Схема расположения реактора в печи (а) и в резонаторе спектрометра ЭПР (б).

Для определения значений кинетических характеристик превращения гидроксида калия под влиянием паров H_2O_2 важно было определить те пределы изменения температуры и давления, в которых исключается возможность образования жидкости и процесс можно изучить на границе раздела фаз газ-твердое тело. Так как визуально следить за процессом конденсации паров H_2O_2 на поверхности твердого КОН в некоторых случаях и, особенно, при малых временах и низких давлениях, когда толщина образовавшейся жидкой пленки не велика, трудно, то критерием появления жидкости служило изменение величины скорости образования KO_2 . С этой целью при постоянных температуре, времени выдержки (15 с) и скорости потока определяли количество образовавшегося надпероксида калия в зависимости от давления паров H_2O_2 . На рис. 3 представлена такая зависимость для двух температур (298 и 333 К). В этих условиях скорость превращения КОН во времени существенно не меняется и, в основном, отражает

реальную картину процесса на внешних слоях образца. Как видно, в области А (рис. 3а) по мере увеличения давления H_2O_2 количество KO_2 увеличивается прямолинейно, а затем, в узком интервале давлений, скорость повышается скачкообразно (рис. 3б), процесс переходит в другой режим (область Б). Скачкообразное изменение скорости связано с конденсацией H_2O_2 на КОН, а область Б соответствует жидкофазному превращению гидроксида калия.

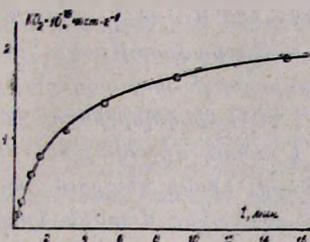


Рис. 2. Зависимость количества образовавшегося KO_2 , рассчитанного на единицу массы исходного КОН, от времени выдержки при 298 К и давлении H_2O_2 2,66 Па.

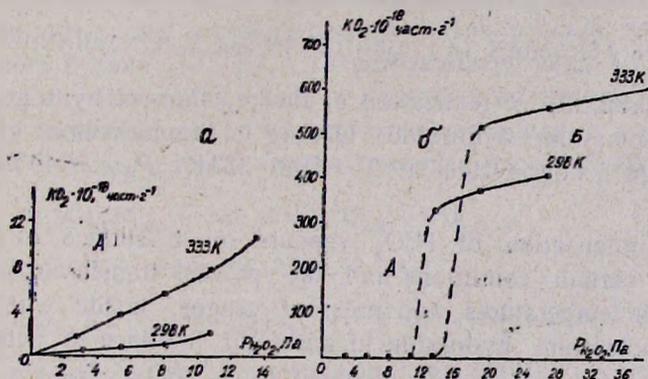


Рис. 3. Зависимость образовавшегося KO_2 , рассчитанного на единицу массы исходного КОН от давления паров H_2O_2 . А — область газ-твёрдое тело, Б — жидкофазная область.

Эти данные показывают, что образование KO_2 в области А протекает на границе раздела фаз и зависит от давления H_2O_2 (рис. 3а) в первой степени. Как и следовало ожидать, при повышении температуры реактора скорость образования KO_2 увеличивается в обеих областях. Верхний предел по давлению пероксида водорода в области А при этом повышается, т. е. при более высоких давлениях наступает образование жидкости. При изменении температуры при постоянном давлении пероксида водорода также имеет место скачкообразный переход процесса от одного режима к другому. В этом случае повышение температуры приводит к переходу от жидкофазного превращения КОН к реакции между твёрдым гидроксидом калия и парами пероксида водорода.

Таким образом, впервые экспериментально показано, что начиная с комнатной температуры твёрдый гидроксид калия под воздействием

паров пероксида водорода достаточно эффективно превращается в над-пероксид калия.

ՊԻՆԴ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄԸ ՋՐԱՄՆԻ
ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԳՈԼՈՐՇԻՆԵՐԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Ն. ԱՐԱՄՅԱՆ, Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ցույց է տրված $T = 298 - 333$ K, $P_{H_2O_2} < 40$ Պա պայմաններում կալիումի պերօքսիդի առաջացման հնարավորությունը ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիների և պինդ կալիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցության ընթացքում: Որոշակի պայմաններում նկատված է H_2O_2 -ի գոլորշիների խտացում KOH-ի մակերեսին և պրոցեսն ընթանում է հեղուկ միջավայրում: Որոշված են ջերմաստիճանային և ճնշման տիրույթները, որոնց դիպրում հեղուկացում չի նկատվում և պրոցեսը տեղի է ունենում գազ-պինդ մարմին ֆազերի բաժանման սահմանի վրա:

THE CONVERSION OF SOLID POTASSIUM HYDROXIDE UNDER
THE INFLUENCE OF THE VAPOURS OF HYDROGEN PEROXIDE

A. N. ABRAMIAN, G. L. GRIGORIAN and A. B. NALBANDIAN

The possibility of realization of the reaction of hydrogen peroxide with solid potassium hydroxide, leading to the formation of potassium superoxide in a flow system at $T = 298 - 333$ K. $P_{H_2O_2} < 40$ Pa has been shown.

The condensation of H_2O_2 vapours on a surface of KOH takes place under certain conditions and the process transfer in liquid-phase regime. Both temperatures and pressure ranges, inside which the conversion of potassium hydroxide in gas-solid interface is detected, have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1977, т. 235, № 2, с. 381.
2. Вартикян Л. А., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 4, с. 203.
3. Carlier M., Sahetchian K., Sochet L.-R. — Chem. Phys. Letters, 1979, v. 66, № 3, p. 557.
4. Абрамян А. Н., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1986, т. 289, № 4, с. 896.
5. Неницеску К. — Общая химия. М., Мир, 1968, с. 606.
6. Bennet I. E., Ingram D. I. E., Symons M. C. R. — Phys. Mag., 1955, v. 46, p. 443.
7. Bennet I. E., Ingram D. I. E. and so Procid — Phys. Soc., 1956, A 69, p. 556.
8. Шене Эм. — Опытные исследования над перекисью водорода. М., 1875.
9. Кизарновский И. А. — ДАН СССР, 1975, т. 221, № 2, с. 353.
10. Пат. № 1384776 (1975) Великобрит. — Изобретения в СССР и за рубежом, 1975, № 6.
11. Пат. № 1384776 (1981), ФРГ—Изобретения в СССР и за рубежом, 1981, № 4.

РЕАКЦИИ ПЕРОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РАДИКАЛОВ НА МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

С. С. БАГДАСАРЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

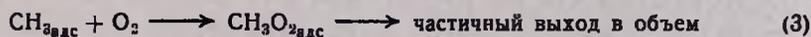
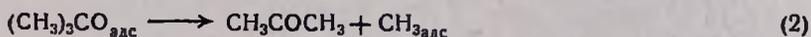
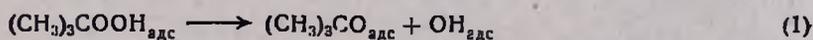
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Постулило 10 XI 1987

Показано, что распад паров гидропероксида третичного бутила (ГПТБ) и дитретбутилпероксида (ДТБП) на металлопорфириновых катализаторах в интервале температур 293—498 К протекает с образованием радикалов. В случае ГПТБ при 293—399 К в газовую фазу преимущественно выходят радикалы $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$, а при 399—508 К—радикалы CH_3O_2 . Показано, что в случае реакции радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ с продуктами распада ГПТБ на поверхности копропорфина меди образуется ДТБП.

Рис. 2, библ. ссылок 4.

В литературе имеются сведения [1] о том, что в жидкой фазе распад органических пероксидов на металлопорфинах идет как гетеролитическим путем, так и гомолитическим. При распаде гидропероксида третичного бутила (ГПТБ) и дитретбутилпероксида (ДТБП) на металлических катализаторах [2, 3] в заметных количествах образуется ацетон, а в газовой фазе регистрируются пероксидные радикалы. Результаты объяснены с точки зрения гомолиза пероксидной связи:



В настоящей работе представлены результаты исследований радикального распада паров ГПТБ и ДТБП на металлопорфириновых катализаторах, а также взаимодействия образовавшихся радикалов на поверхности металлопорфиринового катализатора.

Исследования распада пероксидов проводились в потоке газа-носителя азота при атмосферном давлении в интервале 293—508 К на катализаторах: медь тетра-*n*-метоксифенилпорфирин (Cu ТМОФП), медный комплекс тетраметилового эфира гематопорфина-IX (Cu ТМЭП—IX), а также медь копропорфирин (Cu КП) в случае ГПТБ и Cu ТМОФП в случае ДТБП. Катализаторы—таблетки, прессованные из порошка с геометрической поверхностью $\sim 1 \text{ см}^2$, $[\text{ГПТБ}]_0 = 6 \cdot 10^{14} \text{ част} \cdot \text{см}^{-3}$, $[\text{ДТБП}]_0 = 1 \cdot 10^{15} \text{ част} \cdot \text{см}^{-3}$. Методика опытов описана в [2].

В ходе опытов установлено, что в отсутствие катализатора в условиях настоящего эксперимента ГПТБ и ДТБП не распадаются.

С помощью метода ЭПР показано, что на исследуемых катализаторах распад ГПТБ и ДТБП происходит с образованием пероксидных радикалов, частично переходящих в газовую фазу. В продуктах реакции распада ГПТБ обнаружены заметные количества третбутилового

спирта, ацетона и небольшие количества изобутилена. Отношение концентраций спирта к ацетону на всех катализаторах при всех температурах больше единицы. Характерная кинетика распада ГПТБ на катализаторе Cu ТМЭГП—IX при 418 К в зависимости от условной величины τ (обратно пропорциональной объемной скорости (W) струи газа) представлена на рис. 1.

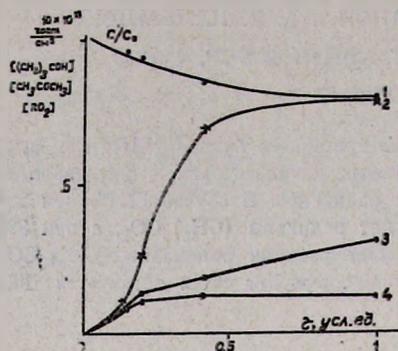


Рис. 1. Кинетические кривые распада ГПТБ — (1) и накопления третбутилового спирта — (2), ацетона — (3), радикалов — (4) на катализаторе Cu ТМЭГП—IX при 418 К.

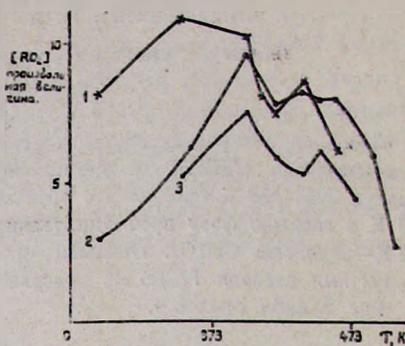


Рис. 2. Зависимость максимальной концентрации радикалов от температуры на катализаторах: 1 — Cu ТМОФП, 2 — Cu ТМЭГП—IX, 3 — Cu КП.

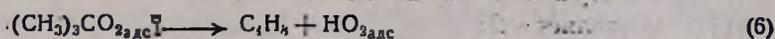
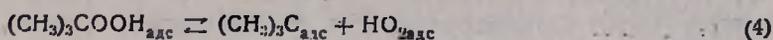
С наибольшей скоростью ГПТБ распадается на катализаторе Cu ТМОФП, а на Cu ТМЭГП—IX и Cu КП скорости близки друг к другу. Активность катализаторов в отношении радикального выхода при 10% превращении ГПТБ убывает в следующем порядке: Cu ТМЭГП—IX, Cu КП, Cu ТМОФП при всех температурах, т. е. скорость гетерогенного взаимодействия радикалов с образованием инертных продуктов больше на катализаторе Cu ТМОФП. С повышением температуры от 293 до 508 К радикальный выход падает на всех катализаторах. На Cu ТМЭГП—IX при 353 К доля радикалов, перешедших в газовую фазу, составляет $\sim 85\%$.

Наблюдаемая зависимость максимальной концентрации радикалов от температуры при $\tau=0,4$ на исследуемых катализаторах необычна (рис. 2). Как видно, имеются два участка их роста с увеличением температуры при непрерывном возрастании количества израсходованного ГПТБ, что свидетельствует о наличии двух типов пероксидных радикалов, переходящих в газовую фазу. Об этом говорит также и изменение состава продуктов реакции.

Абсолютная концентрация изобутилена с ростом температуры несколько растет, но отношение $[\text{C}_4\text{H}_8]/\Delta[(\text{CH}_3)_3\text{COOH}]$ при 418 К в 5 раз меньше, чем при 293 К ($\tau=0,4$). Обращает на себя внимание тот факт, что при температурах 293—353 К $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]/[\text{RO}_2] < 1$ выше 353 К > 1 .

В случае гомолиза пероксидной связи концентрация радикалов CH_3O_2 не может превышать концентрацию ацетона. Эти данные говорят о том, что при низких температурах в газовой фазе регистрируются

отличные от CH_3O_2 пероксидные радикалы. Исходя из этих данных сделано заключение, что при низкотемпературном распаде ГПТБ обнаруживаются пероксидные радикалы. $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$, образование которых возможно следующим образом:



Уменьшение отношения $[\text{C}_4\text{H}_8]/\Delta[(\text{CH}_3)_3\text{COOH}]$ и концентрации радикалов с возрастанием температуры от 399 К для Си КП и Си ТМЭГП- IX и от 353 К для Си ТМОФП говорит о том, что реакции (4) и (5) обратимы.

При $T > 399$ К преобладание концентрации ацетона над концентрацией радикалов указывает на преимущественный выход в газовую фазу радикалов CH_3O_2 .

Экспериментальные результаты, полученные при распаде ДТБП на Си ТМОФП, также свидетельствуют о возможности распада ГПТБ по С—О связи. При распаде ДТБП на Си ТМОФП пероксидные радикалы обнаруживаются лишь при 293 К, а в продуктах реакции распада—только изобутилен, т. е. в этих условиях распад ДТБП идет с разрывом С—О связи. При повышении температуры от 323 до 483 К радикалы не обнаруживаются и состав продуктов реакции меняется, выше 399 К концентрация ацетона преобладает над концентрацией изобутилена. Поскольку количество распавшегося пероксида при $T < 399$ К не поддавалось точному анализу, то о ходе температурной зависимости реакции распада пероксида судили на основании данных о концентрациях продуктов реакции. С ростом температуры скорость реакции уменьшается до 399 К, а затем снова возрастает. Можно заключить, что в случае распада ДТБП наблюдается отрицательный температурный коэффициент максимальной скорости реакции, обусловленный сменой механизма реакции.

Реакции пероксидных радикалов типа $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ и CH_3O_2 на поверхности Си КП исследовались в интервале 313—453 К. Источником этих радикалов являлась реакция распада ГПТБ на Си ТМОФП при 313 и 428 К, соответственно. Образовавшиеся радикалы и непрореагировавший ГПТБ поступали через капилляр при давлении 0,3 Торр во второй съемный пирексовый реактор с катализатором Си КП. Методика опытов описана в работе [4].

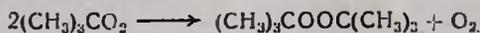
При исследовании реакций пероксидных радикалов на поверхности Си КП установлено, что уменьшение концентрации радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ начинается с температуры 398 К, а уменьшение концентрации радикалов CH_3O_2 —с 323 К. Этот факт объясняет данные по радикальному распаду ГПТБ на металлопорфиринах, на которых радикальный выход $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ ($T=293$ —399 К) больше, чем CH_3O_2 ($T=399$ —508 К).

При поступлении смеси ГПТБ + $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ на поверхность Си КП превращение ГПТБ составляет ~25% при 453 К, а в продуктах реакции обнаруживаются ацетон, третбутиловый спирт, небольшие количества метилового спирта, а также ДТБП. В отсутствие радикалов при 443 К превращение ГПТБ составляет ~5%. В продуктах распада ГПТБ ДТБП не обнаруживается. Из полученных данных следует, что радикалы инициируют распад ГПТБ на Си КП.

При поступлении на Си КП смеси ГПТБ + CH_3O_2 превращение ГПТБ составляет ~23%, и состав продуктов меняется. В продуктах реакции обнаруживаются значительные количества метилового спирта, третбутиловый спирт и ацетон в количествах меньших, чем в случае смеси ГПТБ + $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$, а также новый продукт. По аналогии с ДТБП можно предположить, что это диметилпероксид (ДМП). Действительно, использование синтезированного ДМП показало, что время его выхода совпадает со временем выхода нового продукта.

Отсутствие ДТБП при поступлении на Си КП смеси ГПТБ + CH_3O_2 при практически одинаковом расходе ГПТБ указывает на то, что образование ДТБП связано с реакциями радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ на поверхности. В пользу этого вывода говорят следующие факты. При увеличении времени пребывания продуктов распада ГПТБ в горячей зоне в пирексовой трубке за пределами катализатора выход ДТБП не меняется.

На основании полученных данных сделано заключение, что ДТБП образуется вследствие рекомбинации радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ с образовавшимися радикалами при распаде ГПТБ на поверхности Си КП, возможно, по пути:



ՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ՝
ՄԵՏԱՂՊՈՐՖԻՐԻՆԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ս. Ս. ԲԱՂՎԱՍԱՐՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ Ե Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴՅԱՆ

էՊՈՒ սպեկտրոմետրի հետ զուգակցված ռադիկալների սառեցման մեթոդով ցույց է տրված, որ հիդրոպերօքսիդի և երրորդային բուտիլ պերօքսիդի գոլորշիների քայքայումը մետաղպորֆիրինային կատալիզատորի վրա 293—498 К ջերմաստիճանային տիրույթում ընթանում է ռադիկալային մեխանիզմով.

Հիդրոպերօքսիդի դեպքում 293—399 К ջերմաստիճաններում գաղալին ֆազ ևն անցնում առավելապես $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ ռադիկալները, իսկ 399—508 К ջերմաստիճաններում՝ CH_3O_2 ռադիկալները: Ցույց է տրված, որ $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ ռադիկալների և հիդրոպերօքսիդի քայքայման արգասիքների միջև տեղի ունեցող ռեակցիայի դեպքում պղնձի կուպրոպորֆիրինի մակերեսին առաջանում է հիդրոպերօքսիդ:

THE REACTION OF PEROXY COMPOUNDS AND RADICALS ON THE METALLOPORPHIN CATALYSTS

S. S. BAGDASSARIAN, I. A. VARDANIAN and A. B. NALBANDIAN

By the radicals freezing kinetic method coupled with ESR spectrometer it has been shown that the decomposition of the vapours of tert-butyl hydroperoxide (TBH) and those of di-tert-butyl peroxide (DTBP) proceeds by formation of the radicals on the metalloporphin catalysts. In the case of TBH inside 293—399 K temperature range predominantly $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ radicals are passed to the gas phase and at 399—508 K— CH_3O_2 radicals old the same. It has been shown that in the case of the reaction between $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ radicals and the products of TBH decomposition formation of DTBP on the surface of copper porphin is observed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ениколопян Н. С., Богданова К. А., Кармилова Л. В., Аскаров К. А. — Усп. хим., 1985, т. 54, № 3, с. 369.
2. Багдасарян С. С., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1982, т. 53, № 10, с. 631.
3. Багдасарян С. С., Алавердян Г. Ш., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 3, с. 253.
4. Варданян И. А., Сачян Г. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1970, т. 193, № 1, с. 123.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 79—84 (1988 г.)

УДК 541.127.13+547.281.1+546.57

ОКИСЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА НА СЕРЕБРЕ, НАНЕСЕННОМ НА ПЕМЗУ

Т. А. ГАРИБЯН, Р. Р. ГРИГОРЯН, А. А. МУРАДЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 VII 1986

Изучено окисление CH_2O на Ag /пемзе, пемзе и кварцевой насадке при атмосферном давлении в интервале 450—900 К. Установлено, что ниже 670 К процесс окисления CH_2O осуществляется только на серебре. В области температур 670—780 К происходит окислительное дегидрирование CH_2O до CO на пемзе. При 820 К и выше наблюдаются как окисление, так и дегидрирование CH_2O . Радикалы в газовой фазе не обнаружены.

Рис. 4, табл. 2, библиографических ссылок 7.

Каталитическое окисление метанола на серебряных катализаторах и в настоящее время остается промышленным способом получения формальдегида. В работах [1—3] кинетическим методом вымораживания радикалов было изучено каталитическое окисление метанола на серебре, нанесенном на пемзу, и чистом металлическом серебре. Установлено, что в газовой фазе присутствуют большие концентрации ра-

дикалов. Для понимания механизма процесса окисления метанола важную роль играет установление механизма каталитического окисления формальдегида, являющегося основным промежуточным продуктом этого процесса.

В настоящей работе поставлена задача установления, на какой стадии каталитического окисления метанола возникают свободные радикалы—на стадии образования или дальнейшего превращения формальдегида в конечные продукты.

Экспериментальная часть

Исследования проводились при атмосферном давлении в интервале температур $450 \div 900$ К на проточной установке. В вертикально установленный кварцевый реактор ($l=95$ мм, $d=10$ мм) насыпали кварцевую насадку и на нее кусочки катализатора—40% Ag/пемзу или пемзу, объемом $0,3$ см³. Эксперименты и анализ продуктов проводили по методике, описанной в [1—3], со следующими смесями: 2,3 об.% $\text{CH}_2\text{O} + 2$ об. % O_2 или 2,3 об. % $\text{CH}_2\text{O} +$ воздух. Для обнаружения радикалов использовался кинетический метод вымораживания радикалов в сочетании со спектрометром ЭПР [4].

Результаты и их обсуждение

Для выяснения роли некаталитического окисления CH_2O в каталитическом процессе предварительными опытами было изучено его окисление в пустом реакторе и реакторе, заполненном кварцевой насадкой. Исследования проводились при постоянной скорости потока, равной 400 см³/мин. Для смесей, бедных и богатых кислородом, некаталитическая реакция в пустом реакторе начиналась с 700 К. При 850 К в продуктах были обнаружены CO , CO_2 , H_2 , H_2O и следы H_2O_2 . Конверсия CH_2O составляла 25 и 43%, соответственно, для бедных и богатых кислородом смесей. В последнем случае идентифицированы гидропероксидные радикалы, что хорошо согласуется с данными [5].

При заполнении реактора кварцевой насадкой для смеси, содержащей 2 об. % O_2 , реакция начиналась при 820 К и выше. При 890 К и времени контакта $\sim 4,5 \cdot 10^{-2}$ с в продуктах были обнаружены CO (0,36 об. %), CO_2 (0,01 об. %), H_2 , H_2O и следы HCOOH . Конверсия CH_2O составляла $\sim 16\%$. Радикалы и пероксид водорода обнаружены не были.

Замена части кварцевой насадки ($v=0,3$ см³) на пемзу приводила к снижению температуры начала реакции более чем на 150 градусов. Реакция окисления CH_2O изучалась в присутствии пемзы в интервале $670 \div 880$ К при $\tau_k = 4,5 \cdot 10^{-2}$ с (табл. 1). При 670 К в продуктах обнаруживались оксид углерода и следы H_2 , конверсия CH_2O составляла $\sim 0,44\%$. Повышение температуры приводило к росту концентраций CO и H_2 . Начиная с 780 К, в продуктах появлялись CO_2 , концентрация которого возрастала с температурой, и следы HCOOH . Радикалы и H_2O_2 обнаружены не были. Конверсия CH_2O при 880 К дости-

гала $\sim 32\%$, что в 2 раза больше, чем при окислении CH_2O на кварцевой насадке в идентичных условиях.

Таблица 1

Температурная зависимость окисления CH_2O на насадке + пемза при $\tau_{\text{к}} \approx 4,5 \cdot 10^{-2}$ с. Смесь $2,3\text{CH}_2\text{O} + 2\text{O}_2 + 95,7\text{N}_2$, об. $\%$

Продукты, об. $\%$	Температура, К			
	670	730	780	880
CO_2	---	---	0,15	0,3
CO	0,01	0,03	0,1	0,43
H_2	следы	0,01	0,025	0,11
HCOOH	---	---	следы	следы
Конверсия, $\%$	0,44	1,3	10,9	31,7

На рис. 1 приведены кинетические закономерности, полученные при окислении CH_2O кислородом воздуха, на пемзе при 900 К. Основным продуктом реакции в этих условиях является CO, концентрация которого в 3 раза превышает концентрацию CO_2 во всем изученном интервале времен контакта, а концентрация H_2 уменьшается с ростом $\tau_{\text{к}}$.

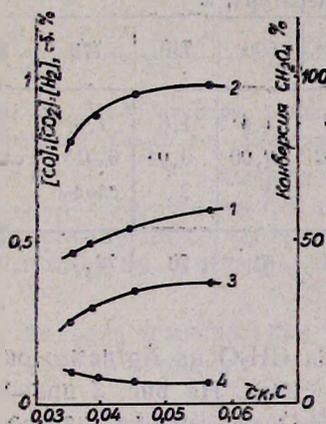


Рис. 1. Кинетика окисления CH_2O на пемзе при 900 К: 1 — конверсия CH_2O , $\%$. 2—4 — накопление CO, CO_2 и H_2 , соответственно, об. $\%$. Смесь 2,3 об. $\%$ $\text{CH}_2\text{O} + \text{воздух}$.

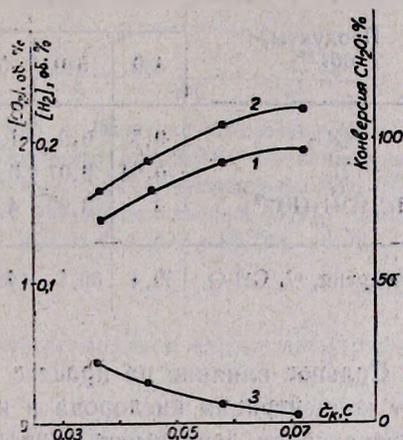


Рис. 2. Кинетика окисления CH_2O на Ag/пемзе при 740 К: 1 — конверсия CH_2O , $\%$; 2, 3 — накопление CO_2 , H_2 , соответственно, об. $\%$. Смесь 2,3 об. $\%$ $\text{CH}_2\text{O} + \text{воздух}$.

Из описанных выше экспериментальных данных следует, что ни на кварцевой насадке, ни на пемзе при температурах ниже 670 К превращения CH_2O не происходит. В области температур 670–780 К, судя по продуктам реакции, происходит окислительное дегидрирование CH_2O до CO на пемзе. При 820 К и выше наблюдаются окисление и дегидрирование CH_2O и на кварцевой насадке. Радикалы не были обнаружены.

Замена пемзы на Ag/пемзу ($v=0,3 \text{ см}^3$) позволила понизить температуру начала реакции до 450 К, что на 220 градусов ниже, чем на носителе—пемзе. Окисление CH_2O на Ag/пемзе в условиях смеси, богатой кислородом, изучалось в интервале 450÷850 К и $\tau_k \sim 3,6 \cdot 10^{-2} + 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. На рис. 2 приведены кинетические закономерности расхода CH_2O и образования продуктов реакции при 740 К, типичные для температур 540—770 К. Основными продуктами реакции в этом случае становятся CO_2 и H_2O . При малых временах контакта в продуктах обнаружены в небольших количествах H_2 и НСOОН . Конверсия CH_2O при $\tau_k \sim 0,07 \text{ с}$ достигает $\sim 96\%$. Радикалы и в этом случае не были обнаружены. Повышение температуры до 870 К приводит к 100% конверсии CH_2O в CO_2 и H_2O . В табл. 2 приводится температурная зависимость реакции окисления CH_2O на Ag/пемзе при $\tau_k \sim 0,036 \text{ с}$ в условиях смеси, богатой кислородом. Как видно из таблицы, с увеличением температуры растут как конверсия CH_2O , так и концентрация CO_2 . От 450 до 630 К наблюдается рост концентраций H_2 и НСOОН . Дальнейшее повышение температуры приводит к падению их концентрации.

Таблица 2

Температурная зависимость окисления CH_2O на Ag/пемзе при $\tau_k \approx 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ с}$.
Смесь 2,3 об. % CH_2O + воздух

Продукты, об. %	Температура, К							
	450	540	590	630	690	740	770	850
CO_2	0,7	0,9	1,05	1,25	1,4	1,6	1,8	2
H_2	0,04	0,07	0,078	0,082	0,06	0,04	0,015	следы
$\text{НСOОН} (10^{-4})$	3	3,99	4,5	5	3	2	следы	—
Конверсия, % CH_2O	30,4	39,1	45,6	54,3	61	70	78,3	87

Сильное влияние на процесс окисления CH_2O на Ag/пемзе оказывает концентрация кислорода в исходной смеси. На рис. 3 приведена температурная зависимость окисления CH_2O на серебре, нанесенном на пемзу, в условиях смеси, бедной кислородом при $\tau_k \sim 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. Основными продуктами реакции до $T \leq 670 \text{ К}$, как и при окислении CH_2O кислородом воздуха, являются CO_2 , H_2 и H_2O . Повышение температуры от 670 до 770 К незначительно сказывается на конверсии CH_2O (при 670 К—40%, 770 К—45%). Дальнейшее повышение температуры приводит к сильному росту конверсии CH_2O . В продуктах реакции появляется CO , концентрация которого в 6 раз увеличивается в интервале 850÷950 К, между тем, концентрация CO_2 меняется незначительно (от 1 до 1,1 об. %). Наблюдается также образование H_2 , концентрация которого растет с температурой. На рис. 4 представлены кинетические закономерности реакции окисления CH_2O на Ag/пемзе, полученные при 900 К, для смеси, бедной кислородом. Основными продуктами яв-

ляются CO_2 и CO . Концентрация CO_2 достигает постоянного значения при $\tau_k \approx 0,045$ с, концентрация CO непрерывно растет со временем контакта, а концентрация H_2 проходит через максимальное значение при $\tau_k \sim 0,045$ с. Конверсия CH_2O при $\tau_k \sim 0,07$ с составляет 90%.

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно заключить, что при низких температурах (≤ 670 К) превращение CH_2O осуществляется только на серебре. При этом в смесях, бедных и богатых кислородом, происходит окисление CH_2O по реакции:

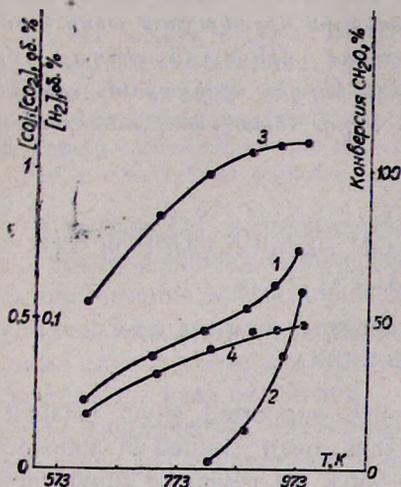
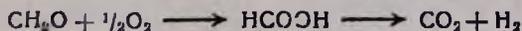


Рис. 3. Температурная зависимость окисления CH_2O на Ag /пемзе при $\tau_k \approx 3,6 \cdot 10^{-2}$ с: 1 — конверсия CH_2O , %; 2—4 — концентрации CO , CO_2 и H_2 , соответственно, об. %. Смесь $2,3\text{CH}_2\text{O} + 2\text{O}_2 + 95,7\text{N}_2$, об. %.

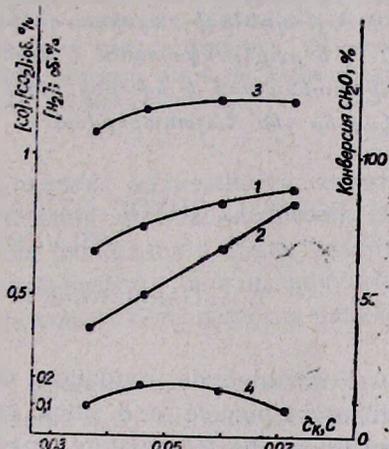
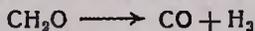


Рис. 4. Кинетика окисления CH_2O на Ag /пемзе при 900 К: 1 — конверсия CH_2O , %; 2—4 — накопление CO , CO_2 и H_2 , соответственно, об. %. Смесь $2,3\text{CH}_2\text{O} + 2\text{O}_2 + 95,7\text{N}_2$, об. %.

При высоких температурах может осуществляться также дегидрирование CH_2O по реакции



на кварцевой насадке и пемзе с последующим окислением водорода на серебре [6]. Радикалы и при окислении CH_2O на Ag /пемзе обнаружены не были.

Это указывает на то, что процесс окисления CH_2O в присутствии Ag /пемзе осуществляется, в основном, гетерогенно [7], обнаруженные же в газовой фазе при окислении CH_3OH на этом катализаторе радикалы образуются из метанола и являются промежуточными частицами, ответственными за образование CH_2O и CO_2 в зависимости от условий эксперимента.

ՄՐՁՆԱԼԴԵՂԻԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ՊԵՄՁԱՅԻ ՎՐԱ ՆԱՏԵՑՎԱԾ ԱՐԾԱԹԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ք. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ա. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ռադիկալների սառեցման կինետիկական մեթոդով ուսումնասիրված է մրջնալդեհիդի օքսիդացումը Ag /պեմզայի, պեմզայի և կվարցի լցոնի ներկայությամբ 450—900 K շերմաստիճանային միջակայքում թթվածնով հարուստ և աղքատ խառնուրդներում:

Հաստատված է, որ 670 K ցածր շերմաստիճաններում, մրջնալդեհիդի օքսիդացումն իրազործվում է միայն արծաթի վրա: Համաձայն ռեակցիայի վերջնանյութերի, 670—780 K շերմաստիճանային միջակայքում տեղի է ունենում մրջնալդեհիդի օքսիդա-դեհիդրոգենացում մինչև CO պեմզայի վրա: 820 K և բարձր նկատվում է մրջնալդեհիդի ինչպես օքսիդացում, այնպես և դեհիդրոգենացում և կվարցի լցոնի վրա: Բոլոր հետազոտություններում ուղիկալներ չեն հայտնաբերված:

FORMALDEHYDE OXIDATION ON PUMICE SUPPORTED SILVER CATALYST

T. A. GARIBIAN, R. R. GRIGORIAN, A. A. MURADIAN
and A. B. NALBANDIAN

Formaldehyde oxidation on pumice supported silver catalyst, as well as on pumice and silica support has been studied at atmospheric pressure in the temperature range 450—950 K by means of kinetic method of the freezing out of radicals in oxygen rich and depleted mixtures.

It has been established, that below 670 K the process takes place only on silver. On the basis of the products obtained it has been shown that the oxidative dehydrogenation of CH_2O to CO proceeds in the temperature range 670—780 K. The oxidation as well as the dehydrogenation of CH_2O are observed on silica support above 820 K. The radicals were not detected in neither the cases studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гарибян Т. А., Григорян Р. Р., Марголис Л. Я., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1977, т. 234, с. 90.
2. Григорян Р. Р., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 11, с. 835.
3. Григорян Р. Р., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 10, с. 832.
4. Налбандян А. Б., Манташян А. А. — Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, АН АрмССР, 1975, с. 258.
5. Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1970, т. 11, с. 1115.
6. Грубер В. Ш., Хасин А. В., Боресков Г. К. — Кин. и кат., 1971, вып. 1, т. 12, с. 156.
7. Нерсесян Л. А., Коган А. М., Флид Р. М., Марголис Л. Я. — Арм. хим. ж., 1979, т. 28, № 1, с. 3.

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ И СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НА РЕАКЦИЮ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

В. Т. МИНАСЯН, Л. А. ВАРТИКЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1987

Изучена реакция окисления метана при 733 К и общем давлении 40 кПа в кварцевом реакторе. Показано, что с ростом величины отношения поверхности к объему (s/v) скорость процесса увеличивается, сокращается период индукции. Обнаружено изменение состояния поверхности как по времени реакции, так и по длине реактора. Рассмотрено возможное участие H_2O в процессе активации поверхности.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 8.

В работе [1] экспериментально показана возможность гетерогенного инициирования термического окисления метана добавками H_2O_2 . Для обеспечения эффективной генерации радикалов в объем реакционной смеси использовался двухсекционный реактор. Анализ полученных данных привел к выводу, что в объем реактора генерируются радикалы RO_2 , ведущие цепь окисления.

Из кинетических закономерностей накопления продуктов окисления метана [2] следует, что и без добавок H_2O_2 наличие системы концентрических кварцевых колец (1 секция реактора) приводит к сокращению периода индукции, изменению выхода и соотношения продуктов реакции. Сопоставлялись результаты, полученные с системой колец и без нее [3]. Был сделан вывод о возросшем влиянии гетерогенной составляющей на общий ход процесса.

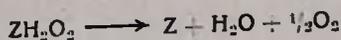
В настоящей работе с целью выявления условий, усиливающих действие гетерогенных факторов, рассматривалось влияние на реакцию окисления метана изменения отношения s/v ; обработки стенок и насадки реакционного сосуда, а также конструкции реактора.

Опыты велись в проточных условиях при 733 К и общем давлении 40 кПа со смесью состава $CH_4 : O_2 = 2 : 1$. Методика эксперимента подробно описана в [1]. Реактор и насадка были подвергнуты стандартной обработке борной кислотой.

Влияние изменения отношения s/v прослеживалось на основании сравнения данных, представленных в таблице.

На рис. 1 представлены кинетические кривые накопления CH_3OH . Как видно из рисунка, в области $s_0/v_0 \div s_2/v_2 \sim$ в 2 раза растет максимальная скорость образования CH_3OH , во столько же раз уменьшается период индукции. Количества CH_2O , H_2O_2 резко уменьшаются, при этом выход CO , H_2 , CO_2 , H_2O растет. Особенно заметно увеличение общей поверхности сказывается на выходе H_2O (~ 4 кПа при $t \approx 110$ с), скорость накопления которой в отличие от реактора без насадки становится соизмеримой со скоростями образования CH_2O , CH_3OH .

Наблюдаемое в эксперименте гетерогенное расходование CH_2O . H_2O_2 служит одним из источников образования H_2O :



Рост отношения s/v не оказывает заметного влияния на максимальный выход CH_3OH . Только при переходе от s_2/v_2 к s_3/v_3 выход CH_3OH резко падает, а CH_2O и H_2O_2 не обнаруживаются.

Таблица

Влияние изменения величины s/v на выход продуктов

Тип реактора	Общая поверхность s , см^2	Отношение поверхности к объему s/v , см^{-1}	Максимальный выход продуктов, кПа		
			CH_3OH	CH_2O	H_2O_2
Без насадки	150 s_0	1,2	0,4	0,2	0,043
Двухсекционный	216 s_1	2,4	0,4	0,08	0,008
Двухсекционный, заполненный кварцевыми трубочками	570 s_2	7,6	0,43	0,03	—
Двухсекционный, заполненный кварцевым боем	835 s_3	~19	0,08	—	—

Таким образом, на поверхности в определенных условиях реализуются процессы, связанные как с образованием, так и расходом продуктов реакции. Распад H_2O_2 на поверхности может эффективно инициировать цепной процесс окисления метана [1]. Однако, когда в общем процессе начинают доминировать реакции гибели радикалов, приводящие к эффективному обрыву цепей, скорость реакции падает (реактор, заполненный кварцевым боем, $s/v=19 \text{ см}^{-1}$).

Подобный вывод относительно роли стенок делался в работе Садовникова [4], где было обнаружено, что при окислении этана в определенном интервале изменения s/v скорость окисления C_2H_6 практически не меняется. Заметим, что подобная закономерность наблюдалась только в реакторе, обработанном HF, в котором, как и в реакторе, обработанном борной кислотой, согласно [5], вероятности ϵ гибели HO_2 и H_2O_2 близки — $\epsilon_{\text{HO}_2} < 10^{-4}$, $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} < 10^{-6}$.

Чтобы оценить роль обработки поверхности в процессе окисления метана, система колец в двухсекционном реакторе была обработана 10% раствором КВг—веществом, для которого ϵ_{HO_2} и $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}$ на несколько порядков выше, чем для HF. При этом вторая секция реактора была по-прежнему обработана борной кислотой.

На рис. 2 приведены кривые образования продуктов при окислении метана в реакторе с комбинированной обработкой. Общая кинетическая картина заметно изменилась. Чтобы получить достаточные для анализа количества продуктов, температура реакции была повышена до 773 К. Из рисунка видно, что реакция протекает без автоускорения, с самого начала продукты накапливаются с максимальной скоростью.

Заметим, что максимальная скорость образования CH_3OH в данном случае более чем в 40 раз меньше, полученной в реакторе, обработанном только борной кислотой, а CH_2O —в несколько раз. Пероксид водорода не детектируется. В целом качественно получается та же картина, что и при окислении CH_4 в пустом реакторе, обработанном KBr [6].

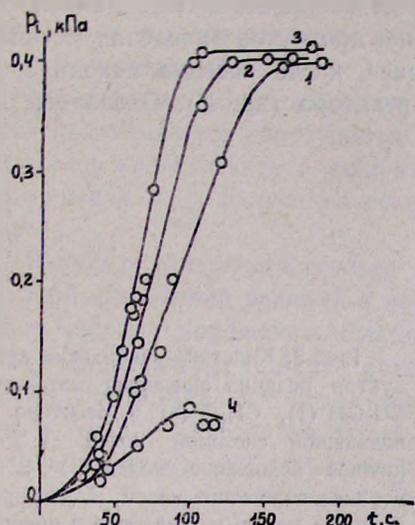


Рис. 1. Кинетика накопления CH_3OH в зависимости от величины отношения s/v . 1 — s_0/v_0 , 2 — s_1/v_1 , 3 — s_2/v_2 , 4 — s_3/v_3 . Реактор и насадка обработаны борной кислотой.

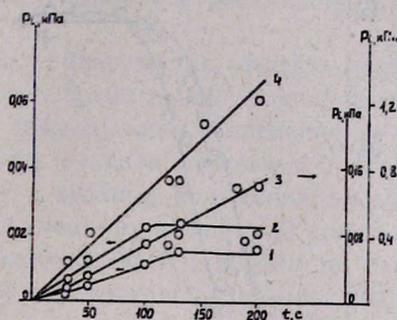


Рис. 2. Кинетика накопления продуктов реакции окисления метана в реакторе с комбинированной обработкой. 1 — CH_3OH , 2 — CH_2O , 3 — CO , 4 — H_2O . Обработка насадки KBr .

В процессе окисления в этих условиях не удалось обнаружить радикалы, что указывает на резкое уменьшение их концентрации.

В аналогичных условиях в двухсекционном реакторе, обработанном борной кислотой, концентрация пероксидных радикалов достигает $8 \cdot 10^{12}$ *част/см³* [1].

Сопоставляя полученные данные, можно говорить о том, что вклад стенок при окислении метана в основном зависит от того, насколько эффективно идет превращение на них промежуточных продуктов и сопровождается ли этот процесс переходом радикалов в объем. В условиях, когда переход значителен, увеличение s/v в определенном интервале может приводить к росту скорости процесса.

На скорость процесса может повлиять также и расположение насадки. В частности, в двухсекционном реакторе—это положение колец по оси реактора. Имеется два взаимно обуславливающих фактора, которые могут влиять на вклад гетерогенной составляющей: неоднородность распределения продуктов реакции по длине реактора и, как следствие, разные состояния поверхности (насадки) в зависимости от ее расположения.

Для изменения положения насадки вдоль оси был сконструирован кварцевый реактор с подвижной системой колец. Размеры реактора и насадки были те же, что и в случае двухсекционного реактора с неподвижной системой колец [1]. Общая длина реактора 9 см, $d=4,3$ см, общая поверхность колец 130 см². После стандартной обработки HF, покрытия стенок реактора борной кислотой и обработки текущей реакцией окисления метана были получены воспроизводимые данные. На рис. 3 представлены кривые накопления продуктов окисления метана— CH_3OH , CH_2O , полученные для случаев, когда насадка находилась в основании (кр. 1) и на выходе из реактора (кр. 1'). Оказалось, что

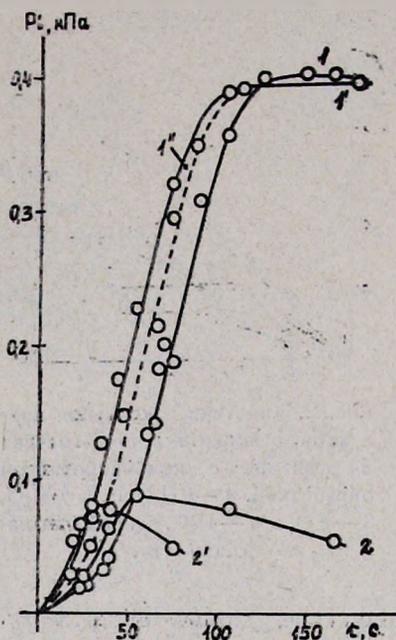


Рис. 3. Кинетика накопления продуктов реакции окисления метана— CH_3OH (1), CH_2O (2) в реакторе с подвижной системой колец. 1, 2—нижнее положение колец, 1', 2'—верхнее положение колец, 1''—перемещение колец из верхнего в нижнее положение. Реактор и насадка обработаны борной кислотой.

перемещение колец вверх по ходу подачи реакционной смеси вызывает сокращение периода индукции (\sim в 1,6 раза). Максимальные количества CH_3OH и CH_2O практически те же. Что касается H_2O_2 , то его максимальный выход в верхнем положении колец падает примерно в 2 раза, т. е. в реакторе с подвижной системой колец при неизменном соотношении s/v реализуются условия, когда процесс разложения H_2O_2 идет глубже. В реакторе, обработанном борной кислотой, это приводит к дополнительному инициированию процесса. В случае, когда система колец обрабатывалась 10% раствором KBr —веществом, резко отличающимся от борной кислоты по своей активности к гибели радикалов, наблюдалось более эффективное подавление процесса окисления, когда кольца располагались на выходе реактора. То есть и в этом случае расположение колец влияло на ход реакции.

Наблюдаемые закономерности, по-видимому, во многом определяются влиянием продуктов реакции на состояние поверхности и, в частности, возможным действием воды. Известно, что добавки H_2O в исходную смесь $\text{CH}_4 : \text{O}_2$ приводят к сокращению периода индукции

[7]. Как отмечалось выше, с ростом S/V окисление метана сопровождается образованием значительных количеств воды, причем, когда насадка в виде колец находится в верхнем положении, регистрируемые количества H_2O еще выше. Согласно [8], на поверхности оксидов SiO_2 и $\gamma-Al_2O_3$ возможно образование кластеров с участием адсорбированной воды, эффективно влияющих на процесс разложения H_2O_2 . Можно думать, что и на поверхности стекла, покрытого оксидом бора, вода участвует в формировании активной поверхности, и чем ее больше, тем заметнее ее действие.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в ходе процесса под влиянием образующихся продуктов реакции происходит непрерывное качественное и количественное преобразование поверхностных центров, т. е. изменение состояния поверхности реакционного сосуда.

В пользу сказанного говорит и факт обнаружения эффекта «памяти». При проведении реакции в реакторе, обработанном борной кислотой, в верхнем положении насадки и последующем понижении ее до основания реактора (нижнее положение) реакция протекает с периодом индукции, близким к полученному в верхнем положении насадки (рис. 3, кр. 1"). Более того, когда после откачки, проводимой в течение нескольких минут при температуре реакции (733 К), в реактор вновь подавалась смесь реагентов, эффект в определенной степени сохранился.

Из представленных результатов вытекает, что имеется непосредственная связь между составом продуктов и состоянием поверхности. Подбором условий проведения реакции, меняя степень взаимного влияния гетерогенной и гомогенной составляющих, можно регулировать цепной процесс окисления.

ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՄԵՄՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՎԻՃԱԿԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻՎՅԱԿՆԻ ՎՐԱ

Վ. Ք. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Լ. Ա. ՎԱՐՏԻԿՅԱՆ, Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԲԱԽԻՅԱՆ

Մեթանի սբորդացման ուսումնասիրված է կվարցե փորձանոթում 733 К ջերմաստիճանի և 40 կՊա ընդհանուր ճնշման պայմաններում: Յույց է տրված, որ S/V մեծության աճի որոշակի տիրույթում պրոցեսի արագությունը մեծանում է, կրճատվում է ինդուկցիայի ժամանակը: Գոյություն ունի սերտ կապ արգասիքների բանակների հարաբերակցության և մակերևույթի վիճակի միջև: Օգտագործելով լցոնի շարժական տարբերակ, համակենտրոն օդակների համակարգի ձևով, բացահայտվել է մակերևույթի վիճակի փոփոխություն ինչպես ուսումնասիրված ընթացքում, այնպես էլ փորձանոթի երկարությունը:

Դիտարկված է H_2O -ի հնարավոր մասնակցությունը մակերևույթի ակտիվացման պրոցեսում:

THE INFLUENCE OF THE EXTENT AND THE STATE OF THE REACTION VESSEL SURFACE ON THE METHANE OXIDATION REACTION

V. T. MINASSIAN, L. A. VARTIKIAN, G. L. GRIGORIAN
and A. B. NALBANDIAN

Methane oxidation has been studied at 733 K and the total pressure of 40 kPa in a silica reactor. It has been shown that the reaction rate increase and the induction period shortens inside the certain range of the S/V values. It has been discovered that the reaction products ratio is in close link with the state of the surface. The time changes of the state of the surface and also the changes along the reaction vessel have been detected. The possible participation of H₂O in the process of the surface activation is discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Минасян В. Т., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1985, т. 26, № 4, с. 984.
2. Минасян В. Т., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1985, т. 26, № 4, с. 987.
3. Минасян В. Т., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 8, с. 623.
4. Sadownikow P. — Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion, 1933, b. 4, h. 5—6, s. 735.
5. Hoare D. E., Leacock G. B., Ruxton G. B. O. — Trans. Far. Soc., 1967, v. 63, № 538, p. 2498.
6. Налбандян А. Б., Варданян И. А. — Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван, АН АрмССР, 1986, с. 192.
7. Кармилова Л. В., Ениколопян Н. С., Налбандян А. Б. — ЖФХ, 1961, т. 35, с. 1458.
8. Арутюнян А. Ж., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1987, т. 28, № 5, с. 1121.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 90—94 (1988 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124:541.127

РОЛЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ ФАКТОРОВ В ОБЛАСТИ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА МАКСИМАЛЬНОЙ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИОНОВОГО АЛЬДЕГИДА

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

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 XI 1987

Реакция окисления альдегидов в области отрицательного температурного коэффициента (ОТК) изучена мало. Частичные сведения со-

держатся в работах [1—3]. Имеющиеся литературные данные указывают на влияние гетерогенных факторов на кинетику окисления альдегидов в области ОТК. Установлено, что при окислении C_2H_5CHO явление ОТК наблюдается только в реакторе, обработанном борной кислотой. Однако причины возникновения этого интересного явления в целом остаются невыясненными.

В настоящей работе представлены результаты исследований методом ЭПР влияния гетерогенных факторов на явление ОТК на примере окисления C_2H_5CHO . Эксперименты проводились в пирексовых реакторах ($l=30$ см, $d=1,5$ см), обработанных борной кислотой или KCl с насадкой и без нее, в проточных условиях при атмосферном давлении. Содержание C_2H_5CHO в воздухе составляло 0,7—1,36%. Установка и методика опытов описаны в [4]. В реакторе с насадкой отношение поверхности к объему (s/v) составляло ≈ 12 см $^{-1}$.

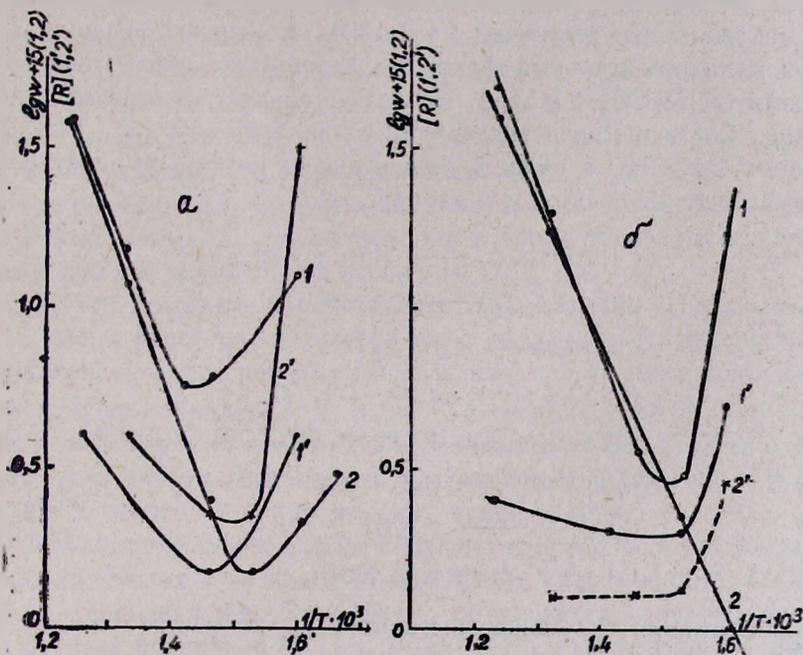


Рис. Зависимость максимальных скоростей расщедования C_2H_5CHO и максимальных концентраций радикалов от температуры в реакторе: а — обработанном борной кислотой (1, 1') и KCl (2, 2'), соответственно, без насадки, б — обработанном борной кислотой (1, 1') и KCl (2, 2'), соответственно, с насадкой.

Температурная зависимость максимальных скорости реакции ($W_{\text{макс}}$) и концентраций радикалов, изученная в интервале температур 623—803 К, в координатах Аррениуса в реакторах без насадки и с насадкой, обработанных борной кислотой и KCl , представлена на рисунке. Как видно, область ОТК меняется в зависимости от природы поверхности.

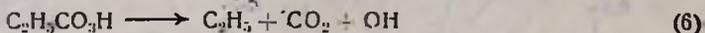
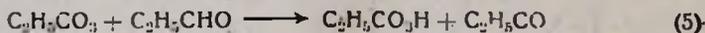
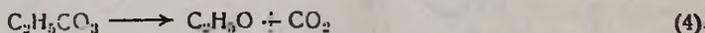
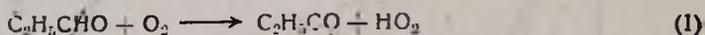
Установлено, что в обоих реакторах процесс протекает автокаталитически с образованием основных продуктов реакции CO , C_2H_4 , CO_2 ,

CH_3CHO , CH_2O , CH_3OH , C_2H_6 , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. В газовой фазе методом ЭПР обнаружены пероксидные радикалы.

Из пероксидных соединений в реакторе, обработанном борной кислотой, при 623 К обнаружены RCO_2H (в незначительных количествах) и RO_2H , а в реакторе, обработанном KCl , их количества, по крайней мере, ниже предела чувствительности применяемого метода анализа.

Анализ кинетических закономерностей накопления пероксидных радикалов, RO_2H и расходования $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$, в частности, отсутствие симбатности накопления радикалов и RO_2H приводит к выводу, что в реакторе, обработанном борной кислотой, как и в случае низкотемпературного окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ [5], ведущими активными центрами реакции являются радикалы RCO_2 , а продуктом, ответственным за вырожденное разветвление, — RCO_2H .

О той же роли RCO_2H в реакции окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ в области ОТК и в реакторе, обработанном KCl , свидетельствует ускоряющее действие добавок пероксикислоты ($\sim 2 \cdot 10^{14}$) на скорость реакции, а также тот экспериментальный факт, что в реакторе, обработанном KCl , в области ОТК $[\text{CO}] < [\text{C}_2\text{H}_4]$. Последнее следует из следующих соображений. Согласно представлениям, развиваемым в [4], результаты окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ в области сравнительно низких температур хорошо объясняются следующей схемой:



Концентрация CO может быть меньше концентрации C_2H_4 , если имеет место стадия (6).

Важным экспериментальным результатом является существование корреляции между уменьшением концентрации пероксидных радикалов в области ОТК и падением скорости расходования $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ и концентрацией пероксидных соединений, а также увеличение отношения $[\text{CO}]/[\text{CO}_2]$ в области ОТК. Резкое изменение концентраций указанных продуктов обусловлено конкуренцией реакций распада радикалов RCO (стадия 3) и их взаимодействием с O_2 (стадия 2). С ростом температуры вследствие этой конкуренции снижается скорость образования радикалов RCO_2 , а также органических пероксидных соединений, ответственных за вырожденное разветвление. В итоге скорость окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ с повышением температуры резко падает.

В пользу этого свидетельствуют и результаты исследований по изучению влияния концентрации O_2 на процесс окисления. Опыты показа-

ди, что при уменьшении $[O_2]$ резко уменьшается скорость окисления $[RCO_3]$ и $[CO_2]$.

В области высоких температур скорость расходования C_2H_5CHO возрастает. В качестве промежуточных продуктов в реакторе, обработанном борной кислотой, обнаружены радикалы HO_2 и H_2O_2 . В этих условиях вырожденное разветвление цепи обусловлено реакцией радикального распада H_2O_2 .

Характерной особенностью реакции, проявляющейся из-за изменения природы поверхности, является уменьшение скорости окисления и увеличение концентрации пероксидных радикалов в реакторе, обработанном KCl . Так, например, при 623 К скорость расходования C_2H_5CHO в реакторе, обработанном борной кислотой, в $\sim 6,5$ раза больше, а максимальная концентрация радикалов в ~ 2 раза меньше, чем в реакторе, обработанном KCl . По-видимому, в реакторе, обработанном борной кислотой, инертном в отношении гибели радикалов пероксидов, не только интенсивно протекает гетерогенное зарождение цепей, но и с большой скоростью идет превращение альдегида с участием радикалов.

Полученные данные говорят о том, что в этой области температур поверхность влияет на скорость распада радикалов RCO , RCO_3 и RCO_3H гетерогенного расходования альдегида.

Эксперименты по изучению влияния s/v на процесс окисления C_2H_5CHO показали, что увеличение s/v в обоих реакторах приводит к резкому замедлению процесса в области ОТК (рис. 2).

В случае реактора, обработанного KCl , область ОТК даже исчезает. В обоих реакторах в газовой фазе обнаружены пероксидные радикалы, концентрация которых выше в реакторе, обработанном борной кислотой, и не коррелирует с W_{\max} . Такое поведение W_{\max} и максимальной концентрации пероксидных радикалов можно связать с уменьшением роли газофазного канала расходования C_2H_5CHO , с увеличением s/v , в особенности при высоких температурах.

Изменение s/v влияет также и на соотношение продуктов реакции. В обоих реакторах с насадкой концентрация CO_2 в области ОТК значительно увеличивается. Этот факт объясняется увеличением скорости распада радикалов RCO_3 и RCO_3H , что в свою очередь приводит к замедлению реакции в области ОТК.

Сопоставление концентраций CO_2 и радикалов в точке, соответствующей достижению максимальной скорости реакции показывает, что в реакторе, обработанном борной кислотой, в области ОТК они антибатны друг другу, а в реакторе, обработанном KCl ,—симбатны. Этот факт позволяет заключить о разной природе пероксидных радикалов, обнаруженных в газовой фазе в двух реакторах. В реакторе, обработанном борной кислотой, ведущими радикалами в газовой фазе являются преимущественно радикалы RCO_3 , а в реакторе, обработанном KCl_2-RO_2 . Последнее следует из вышеуказанной схемы: из-за увеличения скорости стадий (3) и (4), приводящего к уменьшению образования радикалов RCO_3 и RCO_3H .

При высоких температурах в реакторе, обработанном борной кислотой, наблюдается увеличение выхода и скорости накопления H_2O_2 с

ростом s/v , хотя и HO_2 уменьшается. Например, количество H_2O_2 в реакторе с насадкой в 2 раза больше, чем в реакторе без насадки, и при $\tau=1$ с составляет $\sim 30\%$ от израсходованного альдегида.

Соизмеримость скоростей накопления H_2O_2 и расходования $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ позволяет заключить, что расходование $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ в основном приводит к образованию H_2O_2 . Следовательно, в условиях настоящих опытов реакция осуществляется и на поверхности.

О возможности реакции пероксидных радикалов с альдегидом на поверхности свидетельствуют и данные работы [6], в которой методом ИК спектроскопии показано, что адсорбированный на поверхности $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ вступает в реакцию с радикалами RO_2 . Экспериментально установлено, что ускоряющее действие добавок $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ (623 К) и H_2O_2 (803 К) на процесс окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ в реакторах с развитой поверхностью обусловлено их гетерогенным радикальным распадом.

Анализ экспериментального материала, полученного в настоящей работе, позволяет заключить, что явление ОТК обусловлено конкуренцией реакций распада и окисления радикалов RCO . Влияние природы поверхности и s/v реакционного сосуда определяется протеканием реакций распада радикалов RCO , RCO_2 и RCO_2H на поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baldwin R. R., Matchan M. S., Walker R. W. — Comb. Flame, 1970, v. 66, p. 189.
2. Baldwin R. R., Walker R. W., Langford D. H. — Trans. Far. Soc., 1969, v. 65, № 3, p. 793.
3. Baldwin R. R., Matchan M. S., Walker R. W. — Trans. Far. Soc., 1971, v. 67, № 12, p. 3521.
4. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 1, с. 14.
5. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 2, с. 107.
6. Бахчаджян Р. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1985, т. 5, № 3, с. 393.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 94—97 (1988 г.)

УДК 542971.3+5429437+543.544

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАНА НА ПРОМОТИРОВАННОМ ОКСИДЕ ЦИНКА

Т. А. ВАЛАСАНИЯН и Р. К. АЛИЕВ

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 VII 1987

Мягкое окисление метана представляет большой интерес для получения полезных органических соединений из природного газа. В последние годы появился интерес к получению этана и этилена при окислительной димеризации метана на различных оксидных катализаторах

[1, 2]. В работе [1] было показано, что добавки ионов лития к оксиду магния приводят к образованию активной поверхности для окислительной димеризации метана. В работах [3, 4] был исследован большой ряд оксидных катализаторов и было показано, что самыми активными являются оксиды самария и диспрозия. Добавки к ним ионов щелочных металлов приводили к повышению их активности. Оксид цинка, изученный в работах [3, 5], был одним из малоактивных в ряду исследованных катализаторов.

Было интересно изучить влияние ионов щелочных металлов на каталитическую активность оксида цинка в реакции окислительной димеризации метана, чему и посвящена представленная работа.

Катализаторы готовились пропиткой оксида цинка (марки «ч.» ГОСТ 10262-73) соответствующим количеством бикарбоната натрия из расчета 1, 5, 10% $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$. Образцы предварительно высушивались при 393 К, затем прокаливались при 1023 К в токе кислорода в течение 6 ч. Реакцию изучали в кварцевом проточном реакторе при атмосферном давлении и составе реакционной смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2=7:1$. Объем реактора равен 26 см^3 , количество катализатора—3,9 г, скорость потока—57 $\text{см}^3/\text{мин}$.

Основными продуктами реакции являются CO_2 , H_2OO , C_2H_4 , C_2H_6 и в следовых количествах обнаружены CO и H_2 . Селективность образования C_2 -углеводородов рассчитывалась как отношение метана, расходуемого на их образование, к его общему расходу.

На рис. 1 представлена зависимость конверсии метана от температуры в интервале 873÷1023 К. Каталитическая активность образцов с содержанием 5 и 10% Na_2O оказалась одинаковой. При 1000 К конверсия метана на них достигает 16%. В предварительных экспериментах было показано, что в реакторе без катализатора в этих условиях конверсия метана не превышает 2%.

На рис. 2 представлены зависимости селективности образования этан+этилен от температуры. Как видно из рисунка, максимальная селективность при 1023 К равна 48% для образцов с содержанием 5 и 10% Na_2O . При этом надо отметить, что повышение выхода C_2 -углеводородов с температурой происходит как за счет увеличения конверсии метана, так и за счет подавления образования CO_2 . Абсолютная концентрация этилена на выходе реактора составляет 3,2%. В интервале температур 973÷1023 К конверсия кислорода достигает 70—80%. На чистом оксиде цинка при этих условиях конверсия метана достигает 10%, однако селективность образования C_2 -углеводородов не превышает 5%.

Каталитическая активность образцов с содержанием 1 и 5% Na_2O сохранялась постоянной в течение 24 ч (далее испытания не проводились), а каталитическая активность с 10% Na_2O падает во времени. Рентгенофазовое исследование последнего образца показало, что на его поверхности после прокаливания присутствует некое количество карбоната натрия. Это означает, что не все ионы натрия в ходе термической обработки растворяются в оксиде цинка.

Сравнивая литературные данные по окислительной димеризации метана на различных оксидных катализаторах [1—6], можно заметить, что температура максимального образования C_2 -углеводородов для всех катализаторов находится в интервале $1000 \div 1020$ К. Это может служить еще одним подтверждением гетерогенно-гомогенного характера процесса, в котором немаловажную роль играет обратимость реакции образования пероксидных радикалов

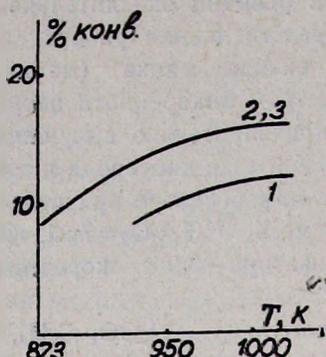


Рис. 1. Зависимость конверсии метана от температуры для образцов (2) 1% Na_2O/ZnO , (2, 3) 5 и 10% Na_2O/ZnO .

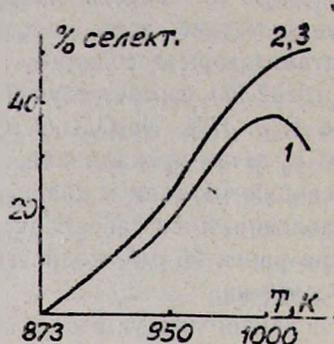


Рис. 2. Зависимость селективности образования C_2 -углеводородов от температуры для образцов (1) 1% Na_2O/ZnO , (2, 3) 5 и 10% Na_2O/ZnO .

При 800 К и парциальном давлении кислорода 10,1 кПа на основании работ [7, 8] соотношение $[CH_3]/[CH_3O_2]$ равно $1,3 \cdot 10^{-2}$, а при 1000 К и парциальном давлении кислорода 2 кПа (количество кислорода на выходе реактора) это соотношение равно 35,8. Отсюда можно предположить, что увеличение селективности образования C_2 -углеводородов с ростом температуры связано со смещением равновесия (1) влево и дальнейшим взаимодействием метильных радикалов.

Сравнивая представленные результаты с работами [1, 4, 9, 10], можно утверждать, что добавки одновалентных катионов к оксидам приводят к активации последних в углеводородных процессах, в частности, в окислительной димеризации метана и в этом смысле еще предстоит поиск высокоактивных и дешевых катализаторов.

Работа была послана в печать, когда стало известно, что аналогичные результаты для разбавленных гелием смесей $CH_4 : O_2$ на промотированном оксиде цинка описаны в работе [11]. На Na_2O/ZnO катализаторе, при соотношении $CH_4 : O_2 : He = 2 : 1 : 3$ и при температуре 1013 К конверсия метана равна 35,5%, а селективность образования C_2 -углеводородов — 41,5%, в условиях настоящей работы при той же температуре конверсия достигает 16% при селективности 48%.

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

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

УДК 541.128.13+542.943.7+541.124.2

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ C_3H_8 С H_2O_2 НА ПОВЕРХНОСТИ SiO_2 НА РАДИКАЛЬНОМ УРОВНЕ

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

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 XII 1986

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

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

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

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

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

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

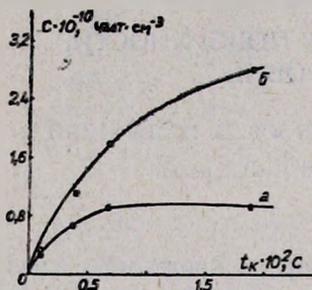


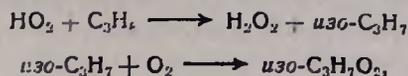
Рис. Кинетика накопления радикалов в случае смесей $H_2O_2 + 7CO_2$ (а) и $H_2O_2 + 3,5C_3H_8 + 3,5CO_2$ (б).

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

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

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

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



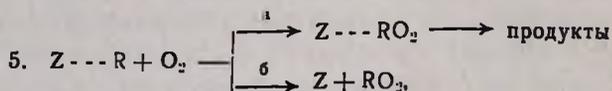
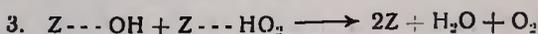
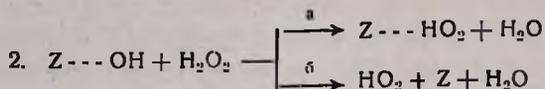
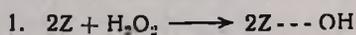
то из-за большой энергии активации первого акта (71 кДж·моль [10]) при низких температурах их протекание мало вероятно. Следовательно, образование радикалов связано с гетерогенными процессами. В пользу этого говорят также результаты опытов, проведенных в заполненном кусками таблеток SiO_2 реакторе с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

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

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

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

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



где R — алкильный радикал.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Vartikyan L. A., Minasyan V. T., Grigoryan G. L., Halbandyan A. B. — 7th International Symposium on Gas Kinetics Abstracts, August 23—27, 1982, Göttingen, Germany, p. 280.
2. Минасян В. Т., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 1, с. 45.
3. Вартикян Л. А., Гарибян Е. Г., Григорян Г. Л., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1980, т. 21, вып. 1, с. 174.
4. Carlier M., Sahetchian K., Sochet L-R. — Chem. Phys. Lett., 1979, v. 66, № 3, p. 557.

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

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

УДК 541.127+518.5

К ПРОБЛЕМЕ АВТОМАТИЗАЦИИ МОДЕЛИРОВАНИЯ СЛОЖНЫХ МНОГОСТАДИЙНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

С. А. ЯН и С. С. ПОГОСЯН

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

Поступило 10 XI 1987

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

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

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

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

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

1. выдвижение гипотезы о механизме реакции; 2. написание кинетической схемы реакции; 3. составление на основе кинетической схемы системы дифференциальных уравнений, описывающей процесс протекания химической реакции; 4. выбор алгоритма и составление программ для численного решения системы дифференциальных уравнений; 5. решение дифференциальных уравнений на ЭВМ; 6. сравнение расчетных кинетических кривых с их экспериментальными аналогами и минимизация функционала отклонений путем варьирования параметров реакции.

Если в рамках постулированной гипотезы не достигнуто удовлетворительного соответствия между моделью и экспериментом, то необходимо выдвижение новой гипотезы и повторение всей последовательности процедур.

В связи с трудоемкостью указанных этапов возникает естественное желание переложить на машину выполнение тех из них, которые поддаются формализации.

В настоящее время разработано большое число алгоритмов и программ для автоматизации этапов 3—6, например [2—5]*.

Что касается этапов 1, 2, то они традиционно считались творческими, неформальными (и неформализуемыми [6]) процедурами и выполнялись человеком на основе его опыта, интуиции и знаний. Между тем, и эти процедуры трудоемки и сложны, если учесть, что некоторые сложные реакции описываются несколькими сотнями элементарных стадий.

Нами разработан алгоритм для формализации этих творческих этапов и составлены программы для его реализации на ЭВМ.

Мы рассматриваем конечное множество переменных

$$X = \{x_1, x_2, \dots\}$$

для представления химических веществ и конечное множество операций

$$F = \{f_1, f_2, \dots\}$$

для представления элементарных реакций. При этом мы формулируем некоторые предикатные условия, уточняющие режим протекания реакции. Таким условием может быть, например, обязательный расход активных центров реакции—радикалов, и атомов и промежуточных веществ.

При такой формализации задача нахождения гипотетического механизма химической реакции сводится к нахождению такой последовательности операций $\tilde{f} \subseteq F$, что если входными для нее являются элементы подмножества $x \subseteq X$ исходных веществ, то выходными после ее выполнения являются элементы подмножества $Y \subseteq X$ конечных продуктов, при обязательном выполнении предикатных условий.

Решаются две задачи: нахождение последовательности операций максимальной длины, что приведет к получению из исходных веществ конечных продуктов при выполнении предикатных условий, и нахождение

* Об алгоритме генерирования дифференциальных уравнений химической кинетики, разработанном авторами, будет рассказано в следующем сообщении.

ние минимальных последовательностей для той же цели. Доказана теорема, что максимальная последовательность—единственная [7]. Что касается минимальных, то их может быть несколько. На их основе в диалоговом режиме человек-ЭВМ и строятся все возможные гипотетические механизмы реакции.

Автоматизацией последних звеньев цепочки процедур кинетических исследований химических реакций создается реальная база для построения универсальной автоматизированной имитационной модели, включающей автоматизированные процедуры всех этапов исследований химической реакции: от выдвижения гипотезы о механизме реакции до выдачи кинетических закономерностей в виде таблиц или графиков.

Нами разработана первая версия такой имитационной модели. Она оформлена в виде пакета прикладных программ с местной операционной системой, управляющей всем процессом моделирования химической реакции.

Кроме указанных процедур, она содержит также автоматизированные процедуры обслуживания модели, связанные с вводом в ЭВМ исходных данных, их расположением в памяти, настройкой модели на реальный объект, реальной задачей и всякого рода сервисными функциями. Естественно, что эта совокупность процедур может пополняться по мере автоматизации новых процедур, входящих в подготовку или эксплуатацию модели.

Пакет имеет модульную структуру, что обеспечивает его расширяемость и диалоговый режим работы на языке, близком к естественному. Это дает возможность пользоваться пакетом без специальной подготовки по программированию и вычислительной математике.

Весь пакет можно разбить на следующие подсистемы, функционирование которых может не зависеть по времени друг от друга.

1. *Блок управления подсистемами.* Эта группа программ обеспечивает организационную работу пакета (вызов программ, передача управления и т. д.), режим диалога с пользователем как на этапе ввода данных и корректировки баз данных, так и при самом решении задач.

2. *Подсистема решения задач.* В результате работы этой группы программ реализуются этапы решения и имитационной задачи: выдвижение гипотезы и составление формализованной схемы реакции; вывод дифференциальных уравнений; составление моделирующего алгоритма; решение системы дифференциальных уравнений; минимизация отклонений расчетных результатов от экспериментальных.

3. *Подсистема формирования Базы знаний.* Эта группа программ осуществляет: ввод данных об объекте и задаче; перевод данных в стандартную форму; формирование баз данных об объекте и задаче.

4. *Подсистема расширения пакета.* Эта группа программ реализует: расширение библиотеки стандартных процедур (введение новых процедур); замену старых алгоритмов более совершенными; перевод жомых процедур в стандартную форму.

Модульное строение пакета, диалоговый режим общения человека с ЭВМ и использование унифицированных форм информационных и

технических средств обеспечивают его адаптивность, совместимость и гибкость.

Минимальной машинной конфигурацией для функционирования пакета является стандартный комплекс ЕС ЭВМ, управляемый операционной системой ОС ЕС издания 4.1 и всех последующих изданий.

Авторы благодарны И. А. Варданян за полезные обсуждения в процессе работы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Моисеев Н. Н. — Математические задачи системного анализа. М., Наука, 1981.
2. Гольденберг М. Я., Крестинин А. В. — Численное интегрирование дифференциальных уравнений химической кинетики. Препринт ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1974.
3. Гонткоеская В. Т., Фурман Г. А., Озерковская Н. И. — Программа составления и численного интегрирования систем дифференциальных уравнений химической кинетики. Отчет. Черноголовка, 1970. ИХФ АН СССР.
4. Павлов Е. М., Брин Э. Ф., Крестинин А. В. — О минимизации функционалов на решениях дифференциальных уравнений химической кинетики. В сб. «Математические проблемы химии». Новосибирск, ВЦ СО АН СССР, 1975, т. 1.
5. Мостовая Е. М., Нейгауз М. Г. — Кин. и кат., 1981, т. 22, вып. 3.
6. Снаговский Ю. С., Островский Г. П. — Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов. М., Химия, 1976, с. 196.
7. Казарян Э. У., Погосян С. С. — Планирование вычислительных схем с учетом предикатных условий. «Математические вопросы кибернетики и вычислительной техники», Тр. ВЦ АН АрмССР, Ереван, 1984, т. 13.

Армянский химический журнал, т. 41, № II—2, стр. 104—107 (1988 г.)

УДК 541.15 : 541.124.13 : 541.124.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГОМОГЕННОГО РАСПАДА АЗОМЕТАНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ CO_2 ЛАЗЕРА

А. А. СУКИАСЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН и С. Д. ИЛЬИН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса, Ереван
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 VII 1987

В последнее время методом лазерного нагрева определены кинетические параметры реакций мономолекулярного распада ряда веществ [1]. Значения этих констант получены в условиях, исключающих влияние гетерогенных факторов.

Целью настоящей работы являлось определение кинетических параметров мономолекулярного распада азометана в гомогенных условиях. Интерес к количественным характеристикам этой реакции связан с тем, что азометан часто используется в качестве инициатора в процессах окисления и крекинга углеводородов. Кроме того, имеющиеся в литературе данные по константе скорости этой реакции противоречивы [2].

Методика эксперимента и расчета

Кинетические параметры изучаемой реакции (энергия активации и предэкспоненциальный фактор) определены по методике [3, 4] путем сравнения с известной эталонной реакцией. Расчеты проводили по следующим формулам:

$$\lg K_{2, \text{эфф}} = \frac{E_2}{E_1} \lg K_{1, \text{эфф}} + B$$

$$B = \lg \frac{A_{02}}{E_2} - \frac{E_2}{E_1} \lg \frac{A_{01}}{E_1} - \left(\frac{E_2}{E_1} - 1 \right) \lg \frac{C}{V_0}$$

Индексы 1 и 2 относятся соответственно к эталонной и исследуемой реакциям; $K_{\text{эфф}}$ —эффективные константы скорости, с^{-1} , отнесенные ко всему объему реактора V_0 , хотя реакция протекает только в малой части реактора, в зоне лазерного луча; E —энергия активации реакции; A_0 —предэкспоненциальный фактор; C —параметр, зависящий от объема лазерного луча в реакторе [1].

С изменением мощности лазерного излучения меняется температура газовой смеси в реакторе, следовательно, и эффективные константы скорости реакции. Графическое построение вышеприведенных уравнений в координатах $\lg K_{2, \text{эфф}} \sim \lg K_{1, \text{эфф}}$ выражается в виде прямой с тангенсом угла наклона, равным E_2/E_1 . Отрезок, отсекаемый от оси ординат, равен B . По известным E_1 и $\lg A_{01}$ найдены искомые E_2 и $\lg A_{02}$. Данные о кинетических параметрах эталонной реакции взяты из [2].

Азотетан (АМ) синтезирован по методу [5] и очищен многократным замораживанием при 233 и 193 К с последующим вакуумированием в затемненных сосудах. Чистоту определяли по давлению паров, ИК спектрам и газохроматографическим методом. Реакцию проводили в стеклянной кювете ($l=100$ мм, $d=40$ мм) с входными и выходными окнами из NaCl. Наблюдение за скоростью распада азотетана вели хроматографически на колонке «Полисорб-1» в режиме пламенно-ионизационного детектора. В качестве эталонной реакции выбран мономолекулярный распад изопропилбромида (ИПБ). Исходный ИПБ многократно возгонялся и бралась средняя фракция. Чистоту проверяли по давлению паров, ИК спектрам, ЯМР спектроскопическим методом. Анализировался ИПБ хроматографическим методом на колонке «Chromatop-N-Super» в режиме пламенно-ионизационного детектора.

В качестве сенсibilизатора для поглощения излучения газового CO_2 лазера к смеси добавлялись SF_6 в количестве $\sim 1,16$ кПа, азотетан—66,6 Па, изопропилбромид $\sim 66,6$ Па, буферный газ $\text{Ar} \sim 32,0$ кПа

Для лазерного нагрева использовался непрерывный CO_2 лазер ИЛГН-703, работающий в режиме свободной генерации, мощность которого варьировали в пределах от 1 до 10 Вт. Диаметр лазерного луча составлял $\sim 0,8$ см.

Результаты и обсуждение

Распад азометана в вышеуказанных условиях описывается уравнением реакции первого порядка (рис. 1).



При столь низких давлениях $P_{\text{AM}} = 66,6 \text{ Па}$ в наших условиях процесс распада не осложняется дальнейшими цепными реакциями. Подтверждением этому являются также опыты по добавкам ингибирующего газа—этилена $\sim 666,5 \text{ Па}$, который не оказывает какого-либо тормозящего действия на распад азометана.

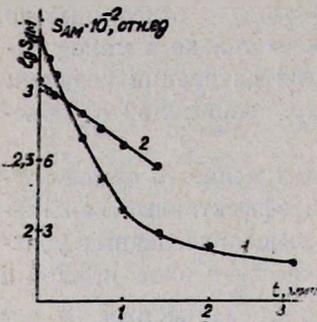


Рис. Кинетическая кривая мономолекулярного распада азометана (1) и его логарифмическая анаморфоза (2) при лазерном облучении мощностью 2 Вт смеси $66,6 \text{ Па} + 1,16 \text{ кПа SF}_6 + 32 \text{ кПа Ar}$.

Из литературных данных следует [6], что при общем давлении смеси выше $\sim 13,3 \text{ кПа}$, константа распада азометана не зависит от давления. Поэтому все опыты проводились при $P_{\text{общ}} = 33,25 \text{ кПа}$.

Известно, что эталонное вещество ИПБ распадается по реакции



Полученные кинетические данные распада ИПБ также подчиняются уравнению первого порядка. Кинетические данные по реакциям АМ и ИПБ обобщены в таблице. Коэффициент корреляции, рассчитанный из зависимости $\lg K_2$ и $\lg K_1$ по методу наименьших квадратов, составляет 0,994.

$$E_2/E_1 = 1,148 \pm 0,044 \quad B = 0,368 \pm 0,099$$

Зная $E_1 = 200 \text{ кДж/моль}$ и $\lg A_{01} = 13,62 \text{ с}^{-1}$ [2], находим параметры реакции распада азометана

$$E_2 \cong (230 \pm 8,8) \text{ кДж/моль}, \quad A_{02} = 10^{(13,26 \pm 0,5)} \text{ с}^{-1}$$

Таким образом, в гомогенных условиях константа скорости термического распада азометана имеет следующее значение:

$$K_p = 1,82 \cdot 10^{(15 \pm 1,5)} \exp \left[- \frac{230 \pm 8,8 \text{ кДж/моль}}{RT} \right]$$

Кинетические данные по распаду АМ и ИПБ

Мощность лазера, Вт	1,2	2,4*	4*	5	5*	7,5*	10,5
$\lg K_2$	-2,78	-3,017 -3,16	-2,65	-0,966	-2,06	-1,76	-0,144
$\lg K_1$	-2,85	-3,07	-2,576 -2,48	-1,087 -1,189	-2,08	-1,76	-0,58

* При другой конфигурации лазерного пучка с использованием лазера ИЛГН-701. Остальные точки получены с лазером ИЛГН-703.

Значение энергии активации гомогенного распада азометана, полученное в настоящей работе ($230 \pm 8,8$ кДж/моль), по сравнению с известными в литературе данными [2] незначительно выше, что, по-видимому, связано с особенностями применяемой методики «бесстеночного» реактора, исключая влияние гетерогенных факторов. Следует отметить, что о влиянии поверхности на гомогенный распад азометана было отмечено в работе [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Молин Ю. А., Панфилов В. Н., Петров А. К. — Инфракрасная фотохимия. Новосибирск. Наука, СО АН СССР, 1985.
2. Веденев В. Н., Кибкало А. А. — Константы скорости газофазных мономолекулярных реакций. М., Наука, 1972.
3. Сидельников В. Н., Петров А. К., Рубцова Н. Н., Самонов Ю. Н., Молин Ю. Н. — Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1976, № 5, 33.
4. Saub W. M., Bauer S. H. — Intern. J. Chem. Kin., 1975, v. 7, p. 509.
5. Renaud R., Letch L. C. — Can. J. Chem., 1954, v. 32, p. 545.
6. Steet C., Trotman-Dickenson A. F. — J. Chem. Soc., 1959, p. 975.

УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ НЕКОТОРЫХ ЖУРНАЛОВ И СПРАВОЧНИКОВ

Армянский химический журнал	Арм. хим. ж.
Биохимия	Биохимия
Бюллетень изобретений	Бюлл. изобр.
Вестники государственных университетов, например, Ленинградского	Вест. ЛГУ
Высокомолекулярные соединения	ВМС
Доклады Академии наук СССР	ДАН СССР
Доклады Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР	ДАН АрмССР
Журнал аналитической химии	ЖАХ
Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева	ЖВХО
Журнал неорганической химии	ЖНХ
Журнал общей химии	ЖОХ
Журнал органической химии	ЖОрХ
Журнал прикладной спектроскопии	ЖПС
Журнал прикладной химии	ЖПХ
Журнал Русского физико-химического общества	ЖРФХО, ЖРХО
Журнал структурной химии	ЖСХ
Журнал физической химии	ЖФХ
Журнал химической промышленности	Ж. хим. пром.
Заводская лаборатория	Зав. лаб.
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	Изв. АН СССР, ОХН
Известия Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР, серия химическая	Изв. АН АрмССР, сер. хим.
Кинетика и катализ	Кин. и кат.
Коллоидный журнал	Колл. ж.
Оптика и спектроскопия	Опт. и спектр.
Пластические массы	Пласт. массы
Промышленность Армении	Пром. Армении
Промышленность неорганической химии	Пром. неорг. хим.
Промышленность органической химии	Пром. орг. хим.
Реакционная способность органических соединений	Реакц. способн. орг. соедин.
Реферативный журнал „Химия“	РЖХ
Сборник „Органические реакции“	Орг. реакции
Синтезы гетероциклических соединений	Синт. гетер. соедин.
Синтезы органических препаратов	Синт. орг. преп.
Словарь органических соединений	Словарь орг. соедин.
Теоретическая и экспериментальная химия	ТЭХ
Успехи химии	Усп. хим.
Ученые записки государственных университетов, например, Ереванского	Уч. зап. ЕГУ
Фармакология и токсикология	Фарм. и токс.

Химико-фармацевтический журнал	Хим.-фарм. ж.
Химическая промышленность	Хим. пром
Химия гетероциклических соединений	ХГС
Химия природных соединений	ХПС
Электрохимия	Электрохимия
Acta Chemica Scandinavica	Acta Chem. Scand.
Acta chimica academiae scientiarum Hungaricae	Acta chim acad. sci. Hung.
Acta Crystallographica	Acta Cryst.
Analytical Chemistry	Anal. Chem.
Angewandte Chemie	Angew. Chem.
Angewandte Chemie, International Edition	Angew. Chem. Int. Ed.
Annalen der Chemie (Justus Liebig's Annalen der Chemie)	Lieb. Ann.
Annales de chimie (Paris)	Ann. chim.
Annali di chimica (Rome)	Ann. chim. (Rome)
Australian Journal of Chemistry	Austral. J. Chem.
Beilstein's Handbuch der organischen Chemie	Beilst.
Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft (до 1974 г)	Ber.
Biochemical Journal	Biochem. J.
Biochemische Zeitschrift	Biochem. Z.
Biochemistry	Biochemistry
Bulletin de la société chimique de France	Bull. soc. chim. France
Bulletin des Sociétés chimique Belgas	Bull. Soc. chim. Belg.
Bulletin of the Chemical Society of Japan	Bull. Chem. Soc. Japan
Canadian Journal of Chemistry	Can. J. Chem.
Chemical Abstracts	C. A.
Chemical Communications	Chem. Commun.
Chemical and Engineering News	Chem. Eng. News
Chemical Reviews	Chem. Rev.
Chimie analytique	Chim. analyt.
Chemiker Zeitung	Chem. Ztg.
Chemische Berichte	Chem. Ber.
Chemisches Zentralblatt	Zbl
Chemistry and Industry	Chem. and Ind.
Collection of Czechoslovak Chemical Communications	Coll. Czech. Chem. Commun.
Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Academie des Sciences	C. r.
Gazzetta chimica Italiana	Gazz. chim. Ital.
Helvetica Chimica Acta	Helv. Chim. Acta
Indian Journal of Chemistry	Indian J. Chem.
Industrial and Engineering Chemistry	Ind. Eng. Chem.
Inorganic Chemistry	Inorg. Chem.
Journal of the American Chemical Society	J. Am. Chem. Soc.
Journal of Applied Chemistry	J. Appl. Chem.
Journal of Biological Chemistry	J. Biol. Chem.
Journal of Chemical Physics	J. Chem. Phys.
Journal of the Chemical Society (London)	J. Chem. Soc.
Journal de chimie physique et de physicochimie biologique	J. chim. phys.
Journal of the Electrochemical Society	J. Electrochem. Soc.
Journal of Heterocyclic Chemistry	J. Heterocycl. Chem.
Journal of the Indian Chemical Society	J. Indian Chem. Soc.
Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry	J. Inorg. Nucl. Chem
Journal of Organic Chemistry	J. Org. Chem.
Journal of Organometallic Chemistry	J. Organomet. Chem

Journal of Physical Chemistry	J. Phys. Chem.
Journal of Polymer Science	J. Polym. Sci.
Journal für praktische Chemie	J. pr. Chem.
Justus Liebig's Annalen der Chemie	Lieb. Ann.
Makromolekulare Chemie	Makromol. Chem.
Monatshefte für Chemie	Monatsh. Chem.
Nature (London)	Nature
Die Naturwissenschaften	Naturwiss.
Organic Mass Spectrometry	OMS
Organic Magnetic Resonance	OMR
Proceedings of the Chemical Society	Proc. Chem. Soc.
Proceedings of the Royal Society (London)	Proc. Roy. Soc.
Pure and Applied Chemistry	Pure Appl. Chem.
Quarterly Reviews (London)	Quart. Rev.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	Rec. trav. chim.
Ročzniki Chemii	Ročzn. chem.
Spectrochimica acta	Spectrochim. acta
Tetrahedron	Tetrah.
Tetrahedron Letters	Tetrah. Lett.
Transactions of the Faraday Society	Trans. Far. Soc.
Zeitschrift für analytische Chemie	Z. analyt. Chem.
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie	Z. anorg. allg. Chem.
Zeitschrift für Chemie	Z. Chem.
Zeitschrift für Elektrochemie	Z. Elektrochem.
Zeitschrift für Naturforschung	Z. Naturforsch.
Zeitschrift für physikalische Chemie (DDR) (BDR)	Z. phys. Chem. (DDR) (BDR)
Zeitschrift für physiologische Chemie, Hoppe—Seylers	Z. physiol. Chem.

Не вошедшие в список журналы и периодические издания сокращаются в соответствии с сокращениями, принятыми в реферативных журналах.

Ֆիզիկական Բիւրո

Ազատյուն Վ. Վ. — Եղթայական այրման պրոցեսների քիմիական բնույթի ոչ
 դժարին ֆակտորները և կինետիկան 7

Այլիե Ս. Տ., Բեջանյան Յու. Ռ., Բագոսյուսկի Վ. Պ., Գերշեգոն Յու. Մ., Պոլի-
 տեկովա Գ. Գ., Ռոզենշտեյն Վ. Բ. — Տեսութաբերիչ գրադինի իրոթեր-
 մային ինքնարոցավառոււմը ջրածնի հետ 16

Բուլատով Վ. Պ., Վերեշչուկ Ս. Ի., Իոֆֆե Ա. Ա., Պորոյկովա Ա. Ի., Լոզովսկի
 Վ. Ա., Սարկիսով Ս. Մ., Խաբարով Վ. Ն. — SH, HSO ազդեկաւնների NO₂
 հետ և ռադիկալի SO₂-ի հետ սեակցիանների արագութեան հաստատունների
 շերմաստիճանային կախումը 26

Մոշկինա Ռ. Ի., Ռոմանովիչ Լ. Բ., Տեյտելբոյմ Մ. Ա., Պոլյակ Ս. Ս., Վեդենեև Վ. Ի. —
 Մեթան-թթվածնային խառնուրդների բաղադրութեան ազդեցութեանը
 սեակցիայի կինետիկայի և արագութեանի առջացման վրա 32

Թավադյան Լ. Ա., Մարդոյան Վ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Բեկաւային էֆեկտը եր-
 բարդային բուսիլպերօքսիդային ազդեկաւնների մասնակցութեամբ ջրածնի
 առումի պոկման սեակցիաններում 36

Մուրադյան Ա. Ա., Ղարիբյան Թ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Ռադիկաւնների առա-
 ջացումը ZnO և նատրիումով պրոմոտացված ZnO մակերեսների վրա
 C₁—C₂ ածխաջրածինների օքսիդացման ժամանակ 43

Հովհաննիսյան Ծ. Կ., Ղուկասյան Պ. Ս., Նալբանդյան Ա. Բ. — Ջրածնի օքսիդաց-
 ման սեակցիայում զարբերիչների կատալիտիկական ազդեկութեան կախ-
 վածութեանը կարբիդային ենթացանցում ածխածնի առումի պակասու-
 թեանից 50

Արզաչյան Է. Ն., Մկրյան Տ. Գ., Չոբանյան Ս. Ա. — Հալոգենածխաջրածինների,
 մետոսիլանի և հիդրադինի հետ H և O ատոմների գազաֆոզ տարրական
 սեակցիանների ստուսնաթրութեանը էՊՌ մեթոդով 54

Սուբխանյան Ա. Ա., Նալբանդյան Լ. Ա., Մանբուշյան Ա. Հ. — Անպատ սեակտո-
 բումա պրոպան-թթվածնային խառնուրդների փոխարկումը լազերային
 առջացման պայմաններում 58

Գորունց Ա. Կ., Առուստամյան Ա. Մ., Վարդանյան Ի. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. —
 Հարուցիչի՝ մակերեսից ծավալ գինեարցվող պերօքսիդային ազդեկաւնների,
 դերը օքսիանական միացութեանների ցածրշերմաստիճանային բացավառ-
 ման ժամանակ 65

Արրամյան Ա. Ն., Գրիգորյան Գ. Լ., Նալբանդյան Ա. Բ. — Պինդ կալիումի հիդր-
 օքսիդի փոխարկումը ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիների ազդեցութեամբ 69

Բաղդասարյան Ս. Ս., Վարդանյան Ի. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Պերօքսիդային
 միացութեանների և ռադիկաւնների սեակցիանները մեաազապերֆորիլային
 կատալիզատորների վրա 75

Ղարիբյան Թ. Ա., Գրիգորյան Ռ. Ռ., Մուրադյան Ա. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. —
 Մըջնայգեիզի օքսիդացումը պեմգայի վրա նստեցված արծաթի ներ-
 կայութեամբ 79

Սիւնասյան Վ. Թ., Վարաիկյան Լ. Ա., Գրիգորյան Գ. Լ., Նալբանդյան Ա. Բ. —
 Մակերիւթի մեծութեան և վիճակի ազդեցութեանը մեթանի օքսիդաց-
 ման սեակցիայի վրա 85

Կարն Խաղաղուամեն

Հովհաննիսյան Էմ. Ա., Լուսպարյան Ա. Պ., Վարդանյան Ի. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. —
 Հետերոգեն գործոնների դերը պրոպիլոնային ալգինիդի օքսիդացման սեակ-
 ցիայի առավելագույն արագութեան բացասական շերմաստիճանային
 ախրութում 90

Վալաւանյան Տ. Հ., Սլիկ Ռ. Ք. — Մեթանի օքսիդացուցիչ դեմբրացումը ցինկի
 պրոմոտացված օքսիդի վրա 94

Հարությունյան Ա. Ժ., Էլյան Ա. Մ., Գրիգորյան Գ. Լ., Նալբանդյան Ա. Բ. — SiO ₂ մակերևույթի վրա H ₂ O ₂ ևև C ₂ H ₂ սեպեցիայի ուսումնասիրությունը ազդե- կալային մակարդակով	97
Յան Ս. Ա., Պողոսյան Ս. Ս. — Բարդ բաղաժամով բիմեխան սեպեցիաների մոդե- լավորման ավտոմատացման խնդրի մասին	101
Սուբիասյան Ա. Ա., Խաչատրյան Լ. Ա., Իլյին Ս. Գ. — CO ₂ լազերի ճառագայթ- ման սակ ազդմանի հոմոգենային տրոհման կինետիկական պարամետ- րերի որոշումը	104
Ամազրերի անվանումների պայմանական կրճատումներ	108
Կանոններ հեղինակների համար	115

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Физическая химия

Առախյան Բ. Բ. — Нелинейные факторы химической природы и кинетика про- цессов цепного горения	1
Ալևե Բ. Գ., Բեդյանյան Յ. Ս., Բոգոսլովսկի Բ. Ս., Գերշենզոն Կ. Մ., Լո- վտենկովա Գ. Գ., Րոզենշտեյն Բ. Բ. — Изотермическое самовоспламе- нение тетрафторгидразина с водородом	18
Բուլատով Բ. Ս., Վերիգով Ս. Ս., Կոբլեցկի Ա. Ա., Կորոլովա Ա. Ս., Լոզով- սկի Բ. Ա., Սարգսյան Օ. Մ., Խաբարով Բ. Ս. — Температурная зависи- мость констант скорости реакций радикалов SH, HSO с NO ₂ и ради- кала NH ₂ с SO ₂	26
Մոշկինա Բ. Ս., Րոմանովիչ Լ. Բ., Կեյտելբոյմ Մ. Ա., Սոլոյակ Ս. Ս., Կե- դրևեց Բ. Ս. — Влияние состава метано-кислородных смесей на кинет- тику реакции и образование продуктов	32
Կավադյան Լ. Ա., Մարյան Բ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Полярный эффект в реакциях отрыва атома водорода с участием третичных бутилперок- сильных радикалов	36
Մուրադյան Ա. Ա., Գարիբյան Գ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Образование радикалов на поверхностях ZnO и ZnO, промотированном натрием при окислении C ₁ —C ₃ углеводородов	43
Օգանեսյան Ը. Կ., Գուկասյան Ս. Ս., Նալբանդյան Ա. Բ. — Каталитическая актив- ность карбидов в реакции окисления водорода в зависимости от де- фицита углерода в карбидной подрешетке	50
Տարկեսյան Է. Ս., Մկրտչյան Գ. Գ., Կոբանյան Ս. Ա. — Изучение газофазных эле- ментарных реакций атомов Н и О с галоидуглеводородами, моноси- ланом и гидразином методом ЭПР	54
Տուկեսյան Ա. Ա., Խաչատրյան Լ. Ա., Մանտաշյան Ա. Ա. — Превращение пропан- кислородных смесей в «бесступенчатом» реакторе в условиях лазерного подогрева	58
Դորուց Ա. Գ., Արստամյան Ա. Մ., Վարդանյան Ի. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Роль инициатора—пероксидных радикалов, генерируемых с поверхности в объем, при низкотемпературном воспламенении органических соеди- нений	65
Աբրահամյան Ա. Ս., Գրիգորյան Գ. Լ., Նալբանդյան Ա. Բ. — Превращение твердого гидроксида калия под воздействием паров пероксида водорода	69
Բաղդասիրյան Ս. Ս., Վարդանյան Ի. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Реакции пероксид- ных соединений и радикалов на металлопорфириновых катализаторах Գարիբյան Գ. Ա., Գրիգորյան Գ. Լ., Մուրադյան Ա. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Окис- ление формальдегида на серебре, нанесенном на пемзу	75
Մինասյան Բ. Գ., Վարդանյան Լ. Ա., Գրիգորյան Գ. Լ., Նալբանդյան Ա. Բ. — Влия- ние величины и состояния поверхности на реакцию окисления метана 85	85

Краткие сообщения

<i>Огаксян Э. А., Луспарян А. П., Варданян И. А., Налбандян А. Б.</i> — Роль гетерогенных факторов в области отрицательного температурного коэффициента максимальной скорости реакции окисления пропионового альдегида	90
<i>Валаспнян Т. А., Алиев Р. К.</i> — Окислительная димеризация метана на промотированном оксиде цинка	94
<i>Арутюнян А. Ж., Элячян А. М., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б.</i> — Изучение реакции C_3H_8 с H_2O_2 на поверхности SiO_2 на радикальном уровне	97
<i>Ян С. А., Погосян С. А.</i> — К проблеме автоматизации моделирования сложных многостадийных химических реакций	101
<i>Сукциасян А. А., Хачатрян Л. А., Ильин С. Д.</i> — Определение кинетических параметров гомогенного распада под воздействием излучения CO_2 лазера	104
Условные сокращения названий журналов	108
Правила для авторов	115

C O N T E N T S

Physical Chemistry

<i>Azatian V. V.</i> — Nonlinear Factors of Chemical Origin and the Kinetics of the Chain Combustions Processes	7
<i>Aliev E. T., Bejanian Yu. R., Bogoslovski B. P., Gershenson Yu. M., Politenkova T. G., Rosenshtein V. B.</i> — Isothermic Self-Ignition of N_2F_4 with Hydrogen	18
<i>Bulatov V. P., Vereshchuk S. I., Ioffe A. A., Poroykova A. I., Lazovskii V. A., Sarkissov O. M., Khabarov V. N.</i> — Temperature Dependence of the Kinetic Constants of the Reaction of SH, HSO, Radicals with NO_2 and NH_2 Radical with SO_2	26
<i>Moshkina R. I., Romanovich L. B., Teitelboim M. A., Polyk S. S., Vedenev V. I.</i> — The Influence of Composition of Methane-Oxygen Mixtures on the Kinetics and Formation of Products	32
<i>Tovadian L. A., Mardoyan V. A., Nalbandian A. B.</i> — Polar Effects in the Reactions of Hydrogen Elimination with Participation of Tert-Butylperoxy Radicals	36
<i>Muradian A. A., Garibian T. A., Nalbandian A. B.</i> — The Formation of Radicals on the Oxidation of C_1-C_3 -Hydrocarbons on the Surface of ZnO and ZnO Promoted with Sodium	43
<i>Oganesian Ts. K., Gukasian P. S., Nalbandian A. B.</i> — The Catalytic Activity of Carbides in Hydrogen Oxidation Reaction Related to Carbon Deficiency in Carbide Imperfect Lattice	50
<i>Sarkisian E. N., Mkrian T. G., Chobanian S. A.</i> — Investigation of Gas Phase Elementary Reactions of H and O Atoms with Halohydrocarbons, Monosilane and Hydrazine	54
<i>Suklasian A. A., Khachairian L. A., Mantashian A. A.</i> — The Conversion of Propane-Oxygen Mixtures in the Wallless Reaction Vessel Under Laser Heating Condition	58
<i>Dorunts A. G., Arustamian A. M., Vardanian I. A., Nalbandian A. B.</i> — The Role of Initiator—Peroxy Radicals, Generated from the Surface into the Volume at Low Temperature Ignition of Organic Compounds	65
<i>Abramian A. H., Grigorian G. L., Nalbandian A. B.</i> — The Conversion of Solid Potassium Hydroxide under the Influence of the Vapours of Hydrogen Peroxide	69
<i>Bagdassarian S. S., Vardanian I. A., Nalbandian A. B.</i> — The Reaction of Peroxy Compounds and Radicals on the Metalloporphin Catalysts	75

<i>Garibian T. A., Grigorian R. R., Muradian A. A., Nalbandian A. B.</i> — Formaldehyde Oxidation on Pumice Supported Silver Catalyst	79
<i>Minassian V. T., Vartikian L. A., Grigorian G. L., Nalbandian A. B.</i> — The Influence of the Extent and the State of the Reaction Vessel Surface on the Methane Oxidation Reaction	85

Short Communications

<i>Oganesian E. A., Lusarian A. P., Vardanian I. A., Nalbandian A. B.</i> — The Role of Heterogeneous Factors in the Negative Temperature Coefficient Region of Maximum Rate of Propionic Aldehyde Oxidation Reaction	90
<i>Valasanian A. G., Aliev R. K.</i> — Oxidative Dimerization of Methane on Promoted Zinc Oxide	94
<i>Arutyunian A. G., Elchian A. M., Grigorian G. L., Nalbandian A. B.</i> — A Study on the Level of Radicals of Mutual Conversion of C_3H_6 and H_2O_2 on SiO_2 Surface	97
<i>Yan S. A., Pogossian S. S.</i> — On the Problem of Automatization of Stimulation of the Complex Multistage Chemical Reactions	101
<i>Suklassian A. A., Khachatryan L. A., Ilyin S. D.</i> — Determination of Kinetic Parameters of Homogeneous Decomposition of Azomethane under the Influence of CO_2 Laser Irradiation	104
Conditional Abbreviations of the Titles of Some Periodicals and Reference-Books	108
Rules for Authors	115