# Издается с 1947г. Выходит 4 раза в год на русском, армянском и английском языках.

#### ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԴԱՆՅԱՆ Շ.Հ., ԳՅՈԻԼՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Գ.Հ., ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ Վ.Վ., ԹԱՎԱԴՅԱՆ Լ.Ա., ԻՆՈՒԿՅԱՆ Մ.Հ. (գլխ. իմբագրի փեղակալ), ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Հ.Գ., ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Կ.Ա., ԿՈԻՌՈՅԱՆ Ռ.Հ., ՏԱԿՈՔՅԱՆ Լ.Ա., ՏԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ Ս.Մ., ՏԱՍՐԱԹՅԱՆ Գ.Վ., ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ Ա.Հ., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Շ.Ա., ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ Ա.Հ., ՄԱՅՈՅԱՆ Ս.Գ.(գլխ. իմբագրի փեղակալ), ՈՄԿԱՆՅԱՆ Է.Ս., ՍԱՏԱԿՅԱՆ Ս.Ս. (պատասխանատու քարտուղար), ՍՈԻՔԻԱՍՅԱՆ Ա.Գ., ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ Ս.Х.(գլխավոր իմբագիր)

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

АВЕТИСЯН А.А., АЙРАПЕТЯН С.М., АКОПЯН Л.А., АСРАТЯН Г.В., БАДАНЯН Ш.О., ВАРТАНЯН С.А. (главный редактор), ВОСКАНЯН Э.С., ГРИГОРЯН Г.О., ГЮЛЬНАЗАРЯН А.Х., ДОВЛАТЯН В.В., ИНДЖИКЯН М.Г. (зам. глав. редактора), КОСТАНЯН К.А., КУРОЯН Р.А., МАНТАШЯН А.А., МАРКАРЯН Ш.А., МАРТИРОСЯН А.О., МАЦОЯН С.Г. (зам. глав. редактора), СААКЯН С.С. (отв. секретарь), СУКИАСЯН А.Г., ТАВАДЯН Л.А., ХАЧАТРЯН А.Г.

Ответственный за номер академик НАН РА МАНТАШЯН А.А.

Издательство

# СОДЕРЖАНИЕ

Манташян А.А. Превращение твердофазных неорганических соединений под воздействи-	
ем цепных газофазных реакций	5
Мартоян Г.А., Тавадян Л.А. Ценностный подход при анализе критических явлений в цепных разветвленных реакциях	17
Долуханян С.К. СВС процессы в водородсодер- жащих системах. Синтез бинарных и слож-	28
	20
Хачатрян А.Р., Тоноян А.О., Давтян Д.С., Вольперт В.А. и Давтян С.П. Регулирование	
конечной глубины превращения и ММР ха- рактеристик при распространении тепловых	
волн радикальной полимеризации в проточ- ных системах.	39
Тавадян Л.А. Регулирование цепных реакций жидкофазного окисления органических сое- динений воздействием гетерогенных катали-	
заторов	47
Гариоян Г.А. Роль радикалов в гетерогенно- гомогенных каталитических системах	60
Маркарян Ш.А. Времяразрешенная химически индуцированная динамическая поляризация ядер при фотолизе ацетона. Рассмотрение влияния растворителя	71
Гукасян П.С., Манташян А.А. Использование внутренней энергии химической реакции в виде высоких концентраций активных частиц для осуществления процессов эпоксидирова-	
ния и гидрирования	81
генного радикального инициирования цеп- ных процессов окисления органических сое-	88
Тоноян А.О., Давтян С.П. Практические аспекты	00
получения полимерных материалов в неизо- термических условиях полимеризации	92
Манташян А.А. Холодные пламена и осцилля- ции при окислении углеводородов	107
<i>Григорян Г.Л.</i> Радикальный распад пероксида водорода на границе раздела фаз	118

# ՔՈՎԱՆԴԱԿՈ**ԻԹՅՈԻՆ**

<i>Մանթաշյան Ա.</i> Տ Կարծրաֆազ անօրգանական միա- ցությունների փոխարկումը գազաֆազ շղթայական ռեակցիաների ազդեցությամբ	5
Մարդողյան Գ.Ա., Թավադյան Լ.Ա. Ճյուղավորված շղթայական ռեակցիաներում կրիտիկական երեւ- ույթների վերլուծության արժեքավորային մուրեցումը	17
Դոլուիւանյան Մ.Կ. Բիսպրոցեսները ջրածին պարո- նակող համակարգերում։ Բինար եւ բարդ հիդրիդնե- րի սինթեզը:	28
Հ <i>Ռ.Խաչապորյան, Ա.</i> Հ <i>Տոնոյան, Դ.Ս.Դավթյան,</i> <i>Վ.Ա.Վոլպերդ</i> եւ <i>Ս.Պ.Դավթյան</i> Սահմանային փոխարկման ասփիճանի եւ ՄՋԲ բնութագրերի կարգավորումը հոսքային համակարգերում ընթացող ռադիկալային պոլիմերացման ջերմային ալիքների տարածման դեպքում	39
<i>Թ-ավաղյան Լ.Ա.</i> Օրգանական միացությունների հեղուկաֆազ օքսիդացման շղթայական ռեակցիա- ների կարգավորումը հետերոգեն կառրալիզատորնե- րի ներգործությամբ	47
<i>Ղարիբյան Թ.Ա.</i> Ռադիկալների դերը հոմոգեն- հետելուգեն կատալիտիկ պյուցեսնելում	60
Մարգարյան Շ.Ա. Ժամանակի ընթացքում սուսըու- լուծված քիմիապես հայուցված միջուկների դինամի- կական բեւեռացումը ացեզունի ֆոզոդիզի ժամանակ։ Լուծիչի ազդեցությունը	71
<i>Ղուկասյան Պ.Ս., Մանթաշյան Ա.</i> Տ Ռեակցիոն համակարգի քիմիական էներգիայի օգտագործումը բարձր կոնցենպրացիայի ակտիվ մասնիկների ձեռով՝ օքսիդացման եւ հիդրման ռեակցիաների իրականագ- ման համար	81
<i>Առուսդւամյան Ա.Մ., Վարդանյան Ի.Ա.</i> Օրգանա- կան միացությունների օքսիդացման շղթայական պրոցեսների հետերոգեն ռադիկալային հարուցման եղանակո	88
Տոնոյան Ա․՜, Դավթյան Ս.Պ. Պոլիմերային նյութի սփացման գործնական հնարավորությունների քննարկումը պոլիմերացման ոչ իչոթերմիկ պայման- ների դեպօում	92
Մանթաշյան ԱՀ Սառը բոցերը եւ տատանումները ածխաջրածինների օքսիդացման պրոցեսում	107
Դ <i>րիգորյան Գ.Լ</i> . Ջրածնի պերօքսիդի քայքայումը ֆազերի բաժանման սահմանի վրա	118

# CONTENTS

Mantashyan A. A. The Conversion of Solid Phase Inorganic Compounds Under the Effect of Gas Phase Chain Reactions	5
Martoyan G.A., Tavadyan L.A. The Value Approach for the Analysis ot Critical Phenomena in Bran-	
ching Chain Reactions Dolukhanyan S.K. SHS-processes in Hydrogen Containing Systems Synthesis of Binary and	17
Complex Hydrides	28
Khachatryan H.R., Tonoyan A.K., Davtyan D.S., Volpert V.A. and Davtyan S. P. Regulation of the Limit Transformation Depth and MMD	
Characteristics During Heat Wave Propagation of Radical Polymerization in Flow System.	39
Tavadyan L.A. The Regulation of Organic Com- pounds Liquid Phase Oxidation Reactions by an	
Influence of Heterogeneous Catalysts	47
Garibyan T.A. The Role of Radicals in Catalitic Homogeneous-heterogeneous Processes	60
Markarian Sh.A. Time-resolved Cidnp During the Photolysis of Acetone Solvent Effect	71
Gukassyan P.S. and Mantashyan A.A. The Applica- tion of Reaction System Chemical Energy in the Form of High Concentration Active Particles for the Realization of Oxidation and Hydrogenation	
Realization	81
Arustamyan A.M., Vardanyan I.A. The Method of Heterogeneous Radical Initiation of Chain	
Processes of Organic Compounds Oxidation.	88
Tonovan A.O. and Davtvan S.P. Practical Aspects of	7
the Polymeric Materials Formation at Non- isothermic Conditions of Polymerization	92
Mantashvan A.A. Cool-flames and Oscillations in	
Hydrocarbon Oxidation	107
Grigorian G.L. Radical Decomposition of Hydrogen Peroxide on the Interface	118



# НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ СЕМЕНОВ

(к 100-летию со дня рождения)

Мировая научная общественность широко отмечает столетие со дня рождения великого ученого современности, лауреата Нобелевской премии, академика Николая Николаевича Семенова. Его научные открытия ознаменовали собой начало нового этапа в познании законов природы и легли в основу новой области науки - химической физики.

Н.Н.Семеновым был открыт новый класс химических реакций, названный им цепными разветвленными реакциями, и создана общая теория цепных реакций. Феноменологическая модель механизма цепных разветвленных реакций оказалась общей и справедливой также для ядерных процессов. Он показал, что в природе существуют два типа взрыва - цепной и тепловой. Теория цепных реакций и цепного взрыва привели к бурному развитию исследований кинетики и механизма сложных химических процессов, развивающихся посредством реакций свободных радикалов и атомов. Возникла качественно новая химия, которая дает неординарные практические результаты. Теория теплового взрыва легла в основу современной науки о горении и детонации.

Идеи Н.Н.Семенова оказали влияние на развитие отдельных направлений физики, биологии и сыграли принципиальную роль в развитии естествознания в целом.

Несомненно, творческое наследие Н.Н.Семенова будет и дальше оказывать свое плодотворное влияние на развитие науки, а его всемирно известные научная школа и детище - Институт химической физики РАН, как и прежде, будут лидирующими в научных дерзаниях и открытиях. Такие личности, как Н.Н.Семенов, перестают быть только национальной гордостью того государства, где они родились и работали, они являются гордостью всего человечества.

Неоценима роль Н.Н.Семенова в становлении и развитии химической физики в Армении - в подготовке высококвалифицированных кадров и организации Института химической физики НАН Республики Армения.

В связи с 100-летним юбилеем Н.Н.Семенова Президиум НАН Армении, коллектив ИХФ НАН РА, научная общественность нашей республики воздают должное великому естествоиспытателю ХХ века, с именем которого связана целая эпоха выдающихся достижений в мировой науке.

Вечный поиск нового, беззаветное служение науке, жизнь, отданная разгадке тайн природы, - таким запомнился нам Николай Николаевич Семенов - великий ученый и благородный человек.

В настоящем номере журнала публикуются статьи, отражающие научные направления в Армении, основы которых заложены школой химической физики Н.Н.Семенова.

3

# **ՏԱՅԱՍՏԱՆԻ ՏԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ** ԱՉԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

# НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ Армения

Кијшицишиј рիбршици и набири 49, №4, 1996 Химический журнал Армении

УДК-541.1+542.943+547.211

# ПРЕВРАЩЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ

# НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД

# ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЦЕПНЫХ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

А.А.Манташян

Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 20.5.1996

Предложен новый принцип осуществления процессов химического взаимодействия газтвердая фаза. Показано, что цепные газофазные реакции, в ходе которых возникают свободные радикалы и атомы, при контактировании с твердофазными соединениями вызывают в них химические превращения с высокими скоростями при существенно пониженных температурах. Осущеетвлены и изучены восстановительные процессы превращения сульфидов (молибдена, меди, железа и др.) и оксидов (железа, меди и др.) металлов, а также хлоридовозгонки различных соединений (оксидов железа, титана, металлургических шлаков, сульфидов металлов и др.) по воздействием цепных газофазных реакций.

Рис.7, библ.ссылок 27.

Процессы химического взаимодействия различных газов с твердофазными соединениями требуют высокую энергию активации и поэтому протекают при повышенных температурах. В данном сообщении обобщены результаты исследований, основанных на новом подходе к осуществлению химических процессов взаимодействия газовая фаза твердофазное соединение. Нами было высказано предположение о возможности осуществления процессов химического превращения твердофазных соединений под воздействием цепных газофазных реакций, т.е. в химически активной газовой среде, генерирующей свободные радикалы и атомы. Разработан подход, который базируется на положении теории химического превращения о том, что атомы и свободные радикалы, обладая высокой химической активностью, вступают в химические реакции с малой энергией активации и, следовательно, можно осуществлять высокоэффективные процессы с их участием. Естественно было ожидать, что активная газовая среда, создаваемая цепной реакцией, должна оказывать более эффективное химическое воздействие на твердофазные соединения, чем газ в молекулярном состоянии. В проточных условиях осуществления процесса при соответствующем подборе параметров можно постоянно поддерживать высокую концентрацию свободных радикалов и атомов в цепной газофазной реакции. Помещенное в такую химически активную газовую среду твердофазное соединение должно подвергаться более интенсивным химическим превращениям. Эти представления получили экспериментальное подтверждение.

Специально поставленные исследования показывают, что цепные газофазные реакции при контактировании с различными неорганическими соединениями действительно приводят к химическому превращению твердофазных соединений с высокими скоростями при существенно пониженных температурах [1-16]. Осуществляется общий радикальноцепной процесс химического превращения, определяемый взаимовлиянием реакций, протекающих в газовой и твердой фазах.

#### Методика эксперимента



Puc.1. Схема реакционного узла экспериментальной установки

1 - Кварцевый цилиндрический реактор; 2 - кварцевая лодочка с неорганическим твердофазным соединением; 3 - электропечь с терморегулирующим устройством; 4 - капилляр для отбора газообразных стабильных продуктов реакции; 5 - узел вымораживания свободных радикалов, помещенный в резонатор ЭПР; 6 - диафрагма для отбора реагирующих газов, поступающих на вымораживание.

Эксперименты проводились в проточных условиях. Схема реакционного узла экспериментальной установки приводится на рис.1. Процесс осуществлялся цилиндрическом В кварцевом реакторе (d=30-50мм), в котором помещалась кварцевая лодочка с твердофазным соединением. В реактор непрерывно поступала смесь газов, реагирующих по цепному механизму, в определенных соотношениях реагентов И при постоянной скорости потока. Эти параметры и температура в реакторе варьировались в различных экспериментах. Для обнаружения свободных радикалов и изучения их поведения из реактора через специальную диафрагму отбиралась небольшая

доля реагирующих газов и направлялась на вымораживание при температуре жидкого азота. Узел вымораживания был помещен в резонатор ЭПР. По ходу эксперимента производилась регистрация спектров ЭПР вымороженных радикалов и изучалась кинетика их накопления. На основании этих данных строились кинетические зависимости накопления радикалов непосредственно в зоне реакции. Принципы и подходы применения кинетического метода вымораживания радикалов даны в [17].

Для анализа продуктов превращения в газовой и твердой фазах были использованы различные методы: хроматографический, фотоколориметрический, рентгенофазовый, химический и др. Применялась также электронная микроскопия.

В экспериментах использовались различные газовые смеси, реагирующие по цепному механизму: водорода и различных углеводородов с кислородом, а тажие с хлором.

Объектами исследований были сульфиды металлов, в частности, дисульфид молибдена -  $MoS_2$ , халькопирит -  $CuFeS_2$ , а также оксиды металлов -  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CuO_3$ .

## Результаты и их обсуждение

Как показывают экспериментальные данные [1], под воздействием цепной реакции окисления метана ( $CH_4:O_2 = 3:1$ ) заметные превращения дисульфида молибдена -  $MoS_2$  (в том числе молибденитового концентрата) наблюдаются при T=873+973 K. Процесс протекает с выделением сероводорода -  $H_2S$ . Такие же результаты получаются при воздействии на молибденит цепной реакцией смеси водорода с кислородом [1,8]. Между тем, восстановление дисульфида молибдена (традиционным путем) осуществляется при T=1273+1473 K.

Цепная реакция окисления углеводорода или водорода оказывается более активной восстановительной средой, чем газы-восстановители,

используемые обычно в этих целях. Этот интересный результат, когда для восстановления используется не газ-восстановитель, а смесь восстановителя с окислителем, на первый взгляд может казаться противоречивым. Однако смесь водорода или углеводорода с кислородом, превращаясь по цепному механизму, приводит ĸ образованию атомов и свободных которые радикалов, вступают в реакции восстановления и ведут восстановителъный большей процесс С скоростью и эффективностью, чем газ-восстановитель в молекуляр-



Рис.2. Зависимость концентрации:

1 -  $H_2S$ , 2 -  $SO_2$  и 3 - свободных радикалоа в газовой фазе в процессе превращения халькопирита под воздействием цепной реакции окисления водорода при  $H_2:O_2 = 15:1; T = 886 K; \tau_k = 65c.$ Давление атмосферное. ном состоянии. Такая активная газовая среда с преобладанием восстановительной способности, естественно, будет реализовываться при определенных составах исходной реагирующей смеси газов и определенных температурах.

Влияние различных факторов на процесс более подробно изучено на примере халькопирита - *CuFeS*<sub>2</sub> [1,2, 4, 5, 7, 8]. На рис.2 приводится кинетика образования газообразных продуктов реакции при воздействии цепной реакцией окисления водорода на халькопирит [8].

Как видно из рис.2, в начале подачи газов в реактор, когда процесс еще не установился, наблюдается образование  $SO_2$  газа, очевидно, в результате частичного окисления халькопирита килслородом. Однако по мере развития цепного процесса концентрация  $SO_2$  резко уменьшается (кр.2, рис.2) и усиливается направление реакции с образованием  $H_2S$  (кр.1 рис.2). Далее процесс развивается во времени и до конца протекает с образованием  $H_2S$ .

Концентрация этого продукта в газовой фазе возрастает, проходит через максимум и затем уменьшается в результате уменьшения содержания серы в исходном халькопирите. Концентрация свободных радикалов в газовой фазе растет (кр.3 рис.2) симбатно возрастанию концентрации сероводорода. Наибольшие концентрации свободных радикалов фиксируются, когда концентрация  $H_2S$  достигает максимального значения, т.е. когда скорость процесса достигла максимума.

B

ность

состав

всех случаях

случае

ствия на халькопирит цепной реакцией окис-

ления метана наряду с  $H_2S$  образуется также  $CS_2$  с аналогичными кинетическими харак-

теристиками [4]. Замена метана на другие углеводороды (пропан,

бутан) увеличивает ин-

тенсивность процесса. Эксперименты показывают, что на интенсив-

смеси, время контакта, а также диаметр реак-

тора. Превращение замедляется или прекра-

щается полностью при

очень бедных как углеводородом (или во-

дородом), так и кисло-

родом смесях [4,5]. Из

процесса

80

влияют

реагирующей

воздей-



Рис.3. Зависимость максимального выхода  $H_2S$ от времени контакта при двух температурах:

I - при Т=1007 *K*; 2 - при Т=1073 *K*. Состав исходной газовой смеси: *CH*<sub>4</sub>: воздух =3:1.

рис.3 видно, что максимальный выход H<sub>2</sub>S при T=1007 К достигается,

8

когда  $\tau_{k} \cong 20c$  (кр.1 рис.3). При меньших и больших временах контакта концентрация  $H_2S$  уменьшается. Зависимость концентрации  $H_2S$ от  $\tau_k$  проходит через максимум. С повышением температуры максимальная скорость газофазной цепной реакции, а следовательно, и интенсивность общего процесса должны увеличиваться при меньших временах контакта. Данные, полученные при T=1073 K, показывают, что, действительно, максимальная интенсивность процесса достигается при  $\tau_k < 8c$ . На интенсивность процесса влияет также изменение диаметра реактора. С увеличением его процесс интенсифицируется [18], что также характерно для цепных реакций.

Полученные закономерности в целом характерны для цепных разветвленных реакций и говорят в пользу цепной природы процесса химического превращения в системе газовая фаза - твердофазное соединение.

Рис. 4. Спектры ЭПР свободных радикалов, вымороженных из газовой фазы при температуре жидкого азота:

а. из реакции окисления метана -  $CH_4:O_2 = 3:1.$  б. из процесса превращения халькопирита под воздействием цепной реакции окисления метана -  $CH_4:O_2 = 3:1.$  Данные получены при атмосферном давлении реагирующих газов и температуре 973 K.

В случае воздействия цепной реакцией окисления метана на халькопирит были получены более подробные данные по свободным радикалам [7,9]. Эксперименты проводились в температурном интервале 873÷1074 К при различных составах реагируищей газовой смеси и при различных скоростях газового потока (времени контакта). В реакции окисления метана при Т=973 К и соотношениях  $CH_1:O_2 = 3:1$ , без халькопирита в реакторе, в наибольших концентрациях образуются перекисные радикалы СН<sub>2</sub>О<sub>2</sub> (рис.4,а). С изменением времени контакта концентрация этих активных центров максимум проходит через (рис.5 кр. 1). Диафрагма, через которую производился отбор газов на вымораживание, во всех опытах находилась в фиксированном положении, в определенной точке реакционного пространства. При временах контакта т<sub>и</sub> = 12 - 16с достигается максимальная концентрация радикалов, т.е. цепная реакция находится в наиболее развитой стадии. Иная картина наблюдается, когда в реактор помещена лодочка с халькопиритом. При указанных временах контакта концентрация радикалов ниже примерно в 2 раза (рис.5 кр.2). Процесс протекает с малой интенсивностью, в газовой фазе обнаруживаются лишь незначительные концентрации сероводорода и сероуглерода.





1 - в реакции окисления метана  $CH_4:O_2 = 3:1; 2$  - в гомогенно-гетерогенном процессе превращения халькопорита,  $CH_4:O_2 = 3:1; 3$  - в том же процессе при  $CH_4:O_2 = 15:1$ .

При больших времеконтакта конценнах трация радикалов превышает их концентрацию в реакции окислеметана ния B OTCYTствие халькопирита. Максимальная концентрация теперь достигается при τ, ~60с и превышает максимальную концентрацию в реакции окисления метана более чем в 2 раза. Соответственно в зоне реакции фиксируются высокие концентрации сероводорода. Они достигают максимума при тех же временах контакта, что и конрадикалов. центрации В целом в присутствии халькопирита развитие процесса сдвигается в сторону более высоких времен контакта.

Еще более высокие

концентрации радикалов регистрируются при осуществлении процесса с более богатыми метаном смесями, когда СН<sub>4</sub>:О<sub>2</sub> = 15:1 (рис.5, кр.3). Однако в отсутствие кислорода процесс не протекает. Важным обстоятельством является также то, что спектры ЭПР парамагнитых частиц, зарегистрированные в гомогенно-гетерогенном процессе, отличаются от спектров ЭПР свободных радикалов, зарегистрированных в реакции окисления метана при тех же соотношениях метан-кислород. Для сравнения спектры ЭПР, зарегистрированные в двух случаях - в отсутствие и в присутствии халькопирита в реакторе, приводятся на рис.4. В присутствии халькопирита в газовой фазе регистрируются радикалы, спектры ЭПР которых (рис.4,6) похожи на спектры серусодержащих радикалов [19,20]. Таким образом, данцые по радикалам в совокупности с данными по кинетическим закономерностям говорят о том, что процесс гомогенно-гетерогенного превращения халькопирита в среде цепной реакции окисления метана в целом протекает по радикальноцепному механизму.

Далее необходимо было установить возможность применения данного подхода к другим примерам, реализовать новые процессы. Изучалась возможность восстановления металлов из их оксидов путем воздействия цепными реакциями. Как известно, для получения металлов из их оксидов в качестве газов-восстановителей традиционно используют водород, монооксид углерода, а также смеси этих газов [21]. Эксперименты показывают, что под воздействием цепных реакций окисления водорода и углеводородов имеет место более эффективное восстановление оксидов металлов [2,18,22].

В экспериментах в качестве исходных оксидов брались порошкообразные оксиды меди (CuO) и железа (Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) марки "х.ч.". Реакция окисления метана эффективно восстанавливает оксид меди в температурном интервале 673÷773 К при соотношениях  $CH_{+}O_{2} = (3+10):1$  и временах контакта т, = 15+25с. Время экспозиции зависит от количества образца, помещенного в реактор. В отсутствие кислорода процесс не протекает, наблюдается определенное сажеобразование. Восстановленные образцы приобретают новое качество - устойчивость к дальнейшему окислению. Изучение образцов с помощью электронной микроскопии показывает, что частицы восстановленного порошка приобретают округленную форму с гладкой поверхностью [18]. Процесс восстановления оксидов меди эффективно протекает также при воздействии цепной реакцией медленного окисления водорода  $(H_2: O_2 = 3 \div 10:1)$  при температуре 673 К.

Восстановление оксидов железа при воздействии цепной реакцией окисления метана протекает при более высоких температурах - 873÷1073 K [22]. Очевидно, это связано со структурными особенностями и прочностью химических связей оксидов железа. В зависимости от условий, в частности от температуры, процесс восстановления  $Fe_2O_3$  может протекать как с образованием отдельных оксидов, так и до полностью восстановленного железа [22]:  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_1O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ . Метан при этих температурах не восстановителем оксиды железа. Существует мнение, что метан не является восстановителем оксидов железа вообще.

Другие цепные реакции, под воздействием которых осуществлялись превращения твердофазных неорганических соединений, это реакции цепного взаимодействия углеводородов и водорода с хлором,

Изучались процессы превращения оксидов железа и титана в хлориды этих металлов [2,6,11,23], а также халькопирита в хлориды металлов и серу [24]. Процесс превращения оксидов железа Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и FeO под воздействием цепных реакций смеси метана и водорода с хлором начинается при температурах 723÷773 К и интенсифицируется с ее повышением. В зависимости от температуры, соотношения метана или водорода и хлора в исходной газовой смеси процесс может протекать направленно с образованием *FeC1*, или *FeC1*,. При осуществлении этих процессов образовавшийся в реакции продукт - хлорид железа, сублимируясь, переходит в газовую фазу и потоком газов выносится из реактора. Аналогичным образом диоксид титана TiO, превращаетсся в четыреххлористый титан при температурах 773÷1073 К. Во всех случаях превращению подвергались оксиды металлов марки "х.ч.". Процессы осуществлялись при различных соотношениях газообразных реагентов.



Рис. 6. Зависимость степени превращения TiO<sub>2</sub> в TiCl<sub>4</sub> от времени контакта т<sub>к</sub> при различных температурах:

I - 973; 2 - 873; 3 - 773 K. Продолжительность экспозиции 50 мин. Состав газовой смеси  $CH_4$ : $Cl_2 = 1:10$ .

Исследование влияния времени контакта на процесс подробно изучалось на примерах превращения диоксида титана в четыреххлористый титан и оксидов железа (*Fe*, O<sub>2</sub>, *Fe*<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe()) в треххлористое железо при различных температурах [2]. При всех изученных температурах установлено влияние времени контакта на интенсивность процесса превращения. Для примера на рис.6 приводятся зависимости степени превращения диоксида титана ТіО, от времени контакта при трех температурах - 773, 873 и 983 K. Соотношение

газов в исходной смеси CH<sub>4</sub>:Cl<sub>2</sub> = 1:10. Как видим, при всех температурах кривая зависимости проходит через максимум. Максимальная степень превращения при данном времени экспозиции (50 мин.) достигается при определенном времени контакта. При более низких и высоких временах контакта превращение замедляется. Наиболее активная зона газофазной реакции полностью контактирует с твердофазным реагентом только при определенных скоростях газового потока (определенных временах контакта). При больших временах контакта, очевидно, исходный метан в основном превращается в CCl, и HCl, прежде чем достигает зоны с диоксидом титана. К момонту достижения этой зоны газофазная цепная реакция в определенной мере уже затухает из-за расхода метана. Например, при Т=873 К в результате увеличения времени контакта от т, =8с до т, ~24с степень превращения уменьшается практически в 4 раза (рис.6 кр.2). Следовательно, продукты хлорирования метана и сам хлор плохо реагируют с диоксидом титана. Действительно, специально поставленные опыты по хлорированию *TiO*<sub>2</sub> четыреххлористым углеродом и хлористым водородом показывают, что в тех же условиях и за те же времена экспозиции степень превращения не превышает 10+12% [23]. При малых временах контакта, наоборот, газофазная реакция не успевает развиваться в достаточной степени и поэтому малоэффективно ее воздействие на диоксид. Чем быстрее проходит струя (малые времена контакта), тем резче это обстоятельство сказывается на процессе превращения. Отсюда следует также, что хлор и метан в молекулярном состоянии плохо реагируют с диоксидом титана.

Взаимовлияние процессов превращения в газовой и твердой фазах наглядно видно из результатов эксперименпроведенных TOB. при различных временах экспозиции, в условиях, когда поддерживались постоянными температура (Т=973 К) и время контакта (т, ~6с). Экспериментальные данные рис.7. приводятся на Процесс превращения ТіО, во времени проте-С кает ускорением (рис.7 кр. 1) и только при превращениях твердой фазы, превышающих 50%, наблюдается постепенное замедление процесса. Такая S-образная кривая превра-





 кинетика процесса при времени контакта 6с.
 кинетика при т, =6с после временной остановки процесса на разных стадиях и повторного включения.

щения типична для цепных разветвленных и вырожденно разветвленных реакций [25,26]. Самоускоряющийся процесс превращения твердофазного соединения действительно необычное явление. Интересным является также следующийй результат. Процесс был прерван на 10-ой минуте, путем выключения потока реагирующих газов и снова возобновлен. Затем процесс протекает иначе (кр.2, рис.7). Появляется определенный период индукции, после которого процесс снова протекает с ускорением и во времени стремится к тому же проценту превращения, который достигался в предыдущем эксперименте. Когда процесс прерывается на более глубоких стадиях превращения (более 60%), повторное включение уже не приводит к дальнейшему превращению (рис.7 кр.3). Процесс практически останавливается.

Полученные результаты показывают, что существует взаимовлияние процессов, происходящих в газовой и твердой фазах. В результате превращения твердофазного соединения под воздействием цепной газофазной реакции превращение в целом приобретает черты радикально-цепного процесса. Выявленные необычные для твердофазных неорганических соединений закономерности превращения (факт протекания процесса с ускорением, данные о свободных радикалах и их поведении в гомогенно-гетерогенном процессе в условиях контакта твердофазного соединения с цепной газофазной реакцией) определяют необходимость дальнейших целенаправленных и углубленных исследований. Новый подход осуществления процессов химического взаимодействия газовой фазы с твердой может иметь различные применения. Кроме того, на этой основе могут быть объяснены и факты, которые кажутся противоречивыми. Так, например, в работе [27] автор, изучая взаимодействие оксидов металлов с молекулярным хлором, установил, что при замене части хлора другими газами (СО и SO<sub>2</sub>) скорость хлорирования возрастает, а не уменьшается (как можно было бы предполагать). Очевидно, добавленные к хлору СО и SO<sub>2</sub> реагируют с ним с образованием свободных радикалов и атомов, которые реагируют с оксидом металла легче (с малой энергией активации), чем молекулярный хлор. В результате может возникнуть цепь превращений на радикальном уровне, в том числе и с участием твердого тела, что и приводит к возрастанию скорости процесса. Поэтому, несмотря на уменьшение концентрации молекулярного хлора в газовой фазе, скорость превращения возрастает. Можно отметить также, что термодинамические оценки, приведенные в работе, не противоречат полученным автором экспериментальным данным. Термодинамически менее выгодный процесс, но не запрещенный, в каких-то условиях может протекать с большей скоростью, чем более выгодный. Это вопрос кинетического плана.

Результаты исследований по превращению твердофазных соединений и материалов под воздействием цепных газофазных реакций позволили сделать ряд практических выводов и предложений, которые могут представить интерес для металлургии и промышленности по переработке природных материалов и минерального сырья.

Предложены способы десульфуризации сульфидов металлов при пониженных температурах. Серу можно удалять в виде сероводорода, *CS*<sub>2</sub> и *COS*. Эти процессы осуществляются в условиях воздействия цепной реакцией окисления природного газа. Воздействием цепной реакцией хлорирования удается осуществить превращение халькопирита *CuFeS*<sub>2</sub> с выделением элементарной серы, безводного треххлористого железа и хлорида меди [24]. Процесс протекает с высокими скоростями при пониженных температурах.

Таким же путем удается полностью извлекать железо из отвальных металлургических шлаков в виде безводного треххлористого железа  $Fe(I_3)$ . Надо отметить, что отвальные шлаки в медных производствах содержат 40÷45% железа и устойчивы к воздействию даже сильных неорганических кислот. Можно также удалять примеси железа из природных кварцитов и перлитов, превращая их в пригодное сырье для стекловарения. Во всех случаях железо удаляется в виде хлоридов - ценного продукта. Его можно удалять и из титановых рудных концентратов и шлаков, получая искусственный рутил  $(TiO_3)$  [23]. Оксиды металлов не только хлорируются, но и восстанавливаются уже реакциями окисления углеводородов и водорода.

Разрабатываемые подходы создают научную основу для расширения спектра новых процессов.

Таким образом, твердофазные неорганические соединения и материалы могут вступать в реакции со свободными радикалами и подвергаться эффективным превращениям при контактировании с цепными газофазными реакциями. Гомогенно-гетерогенный химический процесс при этом в целом проявляет черты радикально-цепных реакций.

## Կարծրաֆազ անօրգանական միացությունների փոխարկումը գազաֆազ շղթայական ռեակցիաների ազդեցությամբ

#### ԱՏՄահթայյան

Առաջարկվել է գազ-կարծը ֆազ քիմիական փոխազդեցության պրոցեսների կրագործնան հոր սկզբունը

Յույց է արված, որ շղթայական գազաֆազ ռեակցիաները, որոնց ընթացքում առաջանում են ազատ ռաղիկայներ ու առրոմներ, փոխազդեցության մեջ մանելով կարծրուֆազ միացություններ ի հետ՝ մեծ արագությամբ եւ էականորեն ավելի ցածը ջերմաարիձաններում վերջիններիս ենթարկում են թիմիական փոխարկման։ Իրականացվել եւ ուսումնասիրվել են մոյիբդենի, պղևծի, երկաթի եւ այլ տովֆոյների ու մի շարք մեգտալների (երկաթ, այլինծ եւ այլն) օրսիդների փոնարկման վերականգնողական պրոցեսները, ինչպես նան պարբեր միացությունների (երկաթի, դրիպոսնի օջսիդներ ա մերադուցիական թափուներ, մեգրաղների սովֆիդներ եւ այլն) թորացման պրոցիսները զագածազ շրթարական հանգիսների անգությունը։

#### The Conversion of Solid Phase Inorganic Compounds Under the Effect of Gas Phase Chain Reactions

#### A. A. Mantashyan

A new method of carrying out gas-solid phase chemical interaction processes has been developed. Gas phase chain reactions, resulting in the formation of free radicals and atoms, approved to cause chemical conversion of solid phase compounds at essentially low temperatures and with high rates.

Reduction processes of metal (molybdenum, copper, iron, etc.) sulfides and metal (iron, copper,elc.) oxides conversion and also chlorination of various compounds (iron oxides, titanium oxides, metallurgical slags, metal sulphides,etc.) have been carried out and studied.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Манташян А.А., Ниазян О.М. Арм. хим. ж., 1981, т.34, №6, с.523.
- 2. Mantashyan A.A., Bagdasaryan V.R., Zaprosyan A.V., Niazyan O.M. -Archivum Combustions, 1990, v. 10, № 1-4, p. 139.
- 3. Мартиросян В.А., Манташян А.А., Гюльзадян А.А., Арсентьев С.Д. - Арм. хим. ж., 1983, т.36, № 12, с.751.
- 4. Карапетян А.Э., Ниазян О.М., Манташян А.А. Арм. хим. ж., 1984, т.37, № 1, с.3.
- 5. *Карапетян А.В., Ниазян О.М., Манташян А.А.* Арм. хим. ж., 1984, т.37, №2, с.73.
- 6. Манташян А.А., Мартиросян В.А., Едигарян Н.З., Вардересян Г.Ц. - Арм. хим. ж., 1986, т.39, №1, с.3.
- 7. Багдасарян В.Р., Хачатрян Л.А., Ниазян О.М., Монташян А.А. -Кин. и кат., 1986, т.27, вып.1, с.16.
- 8. Косоян А.Ж., Хачатрян Л.А., Ниазян О.М., Манташян А.А. Арм. хим. ж, 1986, т.39, №4, с.208.
- 9. Bagdasaryan V.R., Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Mantashyan A.A. - React. Kinet. Catalyses Letters, 1986, v.30, № 2, p.391.
- 10. Багдасарян В.Р., Ниазян О.М., Манташян А.А. Арм. хим. ж., 1986, т.39, №9, с.553.
- Mantashyan A.A., Martirosyan V.A., Yedigaryan N.Z., Varderesyan A.A. - React. Kinet. Catalyses Letters, 1986, v.30, №2, p.333.
- 12. *Манташян А.А., Вардересян Г.Ц., Давтян И.А.* Арм. хим. ж., 1989, т.42, №5, с.332.

- 13. *Манташян А.А., Мартиросян В.А., Запросян А.В.* Арм. хим. ж., 1989, т.42, №6, с.351.
- 14. *Манташян А.А., Запросян А.В., Мартиросян В.А.* Арм. хим. ж., 1989, т.43, №3, с.551.
- 15. *Манташян А.А., Запросян А.В., Мартиросян В.А.* Арм. хим. ж., 1990, т.43, №3, с.353.
- 16. *Манташян А.А., Мартиросян В.А., Запросян А.Б.* Арм. хим. ж., 1990, т.43, №8, с.489.
- 17. Налбандян А.Б., Манташян А.А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван. Изд. АН АрмССР, 1975.
- Багдасарян В.Р. Превращение халькопорита и восстановление оксида меди под воздеиствием цепных газофазных реакций. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1991, с.20.
- 19. Radford H.E., Rice F.O. J. chem. Phys., 1960, v.33, №3, p.774.
- 20. Turmod Henpiksen.- J. Chem. Phys., 1962, v.35, №3, p.1258.
- 21. Некрасов З.И., Гладков И.А., Сидорова Л.Я., Федоссева В.В. физико-химия прямого получения железа. М., Наука, 1977, с. 100.
- 22. Антонян С.Б., Едигарян Н.З., Демирчян Р.А.- Арм. хим. ж., 1987, т.40, № 11, с.676.
- Запросян А.В. Изучение загоноперностей превращения оксидов металлов в хлориды в условиях воздействия на них смесью хло- ра с природным газом - метаном. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1980, с.25.
- 24. *Манташян А.А., Мартиросян В.А., Запросян А.В., Манташян К.А.* - Арм. хим. ж., 1993, т.46, № 1-2, с.8.
- 25. Семенов Н.Н. Цепные реакции. М., Наука, 1986.
- 26. Семенов Н.Н. 0 некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1958.
- 27. Евдокимов В.И. Кин. и кат., 1994, т.35, №3, с.349.

# ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈԻԹՅԱՆ ԳԻՏՈԻԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

# НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Кијширшић рիմիшиш ћишры 49, №4, 1996 Химический журнал Армении

УДК 541.11.124

# ЦЕННОСТНЫЙ ПОДХОД ПРИ АНАЛИЗЕ

# КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ЦЕПНЫХ

# РАЗВЕТВЛЕННЫХ РЕАКЦИЯХ

Г.А.Мартоян, Л.А.Тавадян

# Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна НАН Республики Армения, Ереван

## Поступило 22. V. 1996

Предложен новый ценностный метод исследования критических условий цепных разветвленных реакций. Данный метод основан на вариационном исчислении, не требует предварительных упрощений моделей цепных реакций и нацелен на выявление роли - кинетической значимости элементарных химических реакций в критическом состоянии реакционной системы. Возможности ценностного анализа критических явлений продемонстрированы на примере цепной разветвленной реакции горения водорода.

Рис. 1, табл. 1, библ. ссылок 20.

## Введение, постановка задачи

Определение критических условий реакции, когда при незначительных изменениях параметра реакционной системы происходит качественный переход из медленного режима реакции в автоускоренный, является одной из актуальных задач теории цепных разветвленных процессов. Повышенный интерес к этой проблеме тесно связан с решением практических задач горения, пожаровзрывобезопасности, ингибирования окислительных превращений и др. [1-11].

Задача определения пределов воспламенения изящным образом была решена Н.Н.Семеновым для одноцентровой задачи в условиях применимости метода квазистационарных концентраций [1]. Однако зачастую складывается ситуация, когда для определения критических условий цепной реакции необходимо учитывать ряд существенных факторов: многоцентровость и многокомпонентность реакционной системы, неизотермические условия реакции, нестационарные явления, связанные с изменением концентрации исходных и промежуточных веществ, включая носителей цепи при достижении реакционной системой критического перехода, предела воспламенения. В этом случае задача определения критических условий становится достаточно трудноразрешимой [12-16].

----

BJ: Polit

The Prob

В настоящей работе предлагается новый ценностный метод исследования критических условий цепных разветвленных реакций. Данный метод основан на предложенном нами "ценностном" подходе исследования кинетики сложных (многостадийных) химических реакций [17-20].

Помимо преодоления отмеченных выше трудностей, при определении критических условий реакции мы руководствовались тем, что очень важно также вскрыть "химическую" структуру предела посредством выявления роли кинетической значимости элементарных реакций цепного процесса в критических условиях, а также предложить универсальный компьютерный метод описания критического состояния реакционной системы.

#### Теория

Характерной особенностью предлагаемого подхода является то, что критическое состояние цепной реакции рассматривается как процесс. Подобная интерпретация предела воспламенения ранее была дана в [12].

При рассмотрении предела как эволюционного состояния реакционной системы нам представлялось целесообразным использование вариационного исчисления.

Кинетические уравнения цепной реакции записываются следующим образом:

$$\dot{C}_{i} = f_{i}(C_{1},...,C_{n}), \quad i = 1,2,...,n$$
 (1)

или

$$C_i = f_i^+ - f_i^- + S_i, \quad i = 1, 2, ..., n$$
 (2)

где  $C_i$ - концентрация i-го компонента реакции,  $S_i$  - внешний источник i-го компонента реакции,  $f_i^+$ ,  $f_i^-$  - скорости образования и расходования i -го компонента, соответственно.

Определим суммарную концентрацию компонентов реакции как

$$N = \sum_{i=1}^{n} C_i ,$$

где п - число компонентов реакционной системы.

Из (2) имеем

$$\dot{N} = \sum_{i=1}^{n} (f_i^+ - f_i^-) + S$$
,

где 
$$S = \sum_{i=1}^{n} S_i$$
.

При заданной температуре о критическом состоянии системы чаще всего судят по изменению давления. Отдельное, даже незначительное

изменение любого параметра реакционной системы может выводить систему из некоего экстремального состояния, после чего процесс пойдет или в автоускоренном режиме, или же в режиме, переходящем в стационарный. В условиях, близких к изотермическим, скорость изменения давления системы пропорциональна скорости изменения концентрации частиц (*N*). Сформулируем критическое условие цепной реакции как экстремальное состояние:

$$\partial \Delta P(t) / \partial P(t) = 0$$

или

$$\delta \mathcal{N}(t) = 0$$

которое эквивалентно условию:

$$J = \int \frac{dN}{dt} dt \to extremum \tag{3}$$

Когда расход и образование лабильных частиц незначительны, в функционале (3) можно ограничиться использованием величины суммарной концентрации активных промежуточных частиц  $(N_{ac})$ . В этом случае целевую функцию можно представить следующим образом:

$$J = \int_{0}^{1} N_{ac} dt \to extremum \tag{4}$$

В вариационном исчислении условиям (3), (4) соответствует нулевое значение соответствующего гамильтониана

$$\mathbf{H} = \Psi_0 f_0 + \sum_{i=1}^{n} \Psi_i f_i = \Psi_0 f_0 + H,$$
(5)

где  $f_0 = N$  или  $N_{ac}$ ,  $\Psi_0 = 1$  или -1 в случае решения задачи в смысле, соответственно, максимума и минимума.

Ч - сопряженная функция функции С,

$$\frac{d\Psi_i}{dt} = -\frac{dH}{dC_i}; \quad i = 1, 2, \dots, n \tag{6}$$

Условие (5) при учете (1) и (6) - это уравнение, описывающее предел воспламенения - критическое состояние реакционной системы.

В случае, когда тепловые факторы играют значительную роль, система кинетических уравнений (3) решается совместно с уравнением, описывающим изменение температуры реакционной системы. При этом целевая функция вариационного исчисления выбирается с учетом температурного фактора.

$$J = \int_{0}^{t} \frac{d(NT)}{dt} \to extremum$$

Согласно условию (7), уравнение предела определяется из следующей системы уравнений:

$$\dot{C}_i = f_i; \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

$$C\rho T = Q^+ - Q^-,$$

$$\Psi = -\partial H / \partial C_i; \quad i = 1, 2, \dots, n$$

$$\mathbf{H} = \Psi_0 \left( NT \right) + \sum_{i=1}^{n+1} \Psi_i f_i = \Psi_0 \left( NT \right) + H$$
(8)

Значение i = n + 1 соответствует уравнению  $C\rho T = Q^+ - Q^-$ .

*С*, *р* - удельная теплоемкость, плотность реакционной смеси, соответственно.

*Q*<sup>+</sup>,*Q*<sup>-</sup> - тепловыделение химической реакции и теплоотвод от реакционной смеси системы, соответственно.

С целью выявления кинетической значимости химических превращений уравнение предела **H** = 0 приводится к следующему виду [18-20]:

$$F(C_1^0, \dots, C_n^0, T, P, v_i, \dots, v_k, G_1, \dots, G_k) = 0$$
(9)

где  $v_i, G_i$  - скорости и ценности элементарных стадий, соответствующие критическому состоянию реакционной системы;  $C_i^0, T, P$  - исходные концентрации компонентов, температура, давление реакционной системы, соответствующие пределу; k - число элементарных стадий цепного превращения.

Ценность элементарной стадии в критических условиях определяется как

$$G_i = \partial F / \partial v_i$$

Ценность элементарной стадии позволяет определить вклад (*h*,) элементарной стадии в проявлении критичности цепной реакции

$$h_i(t) = v_i(t)G_i(t)$$
 (10)

Главное достоинство предлагаемого подхода заключается именно в возможности выявления химических основ (уравнения (9,10)) критических явлений. Это, в частности, позволит выявить эффективные рычаги и пути воздействия на предел воспламенения, критические условия цепной реакции.

### Примеры применения ценностного подхода

Проиллюстрируем возможности предложенного метода для несложных механизмов цепных разветвленных реакций [1].

## 1. Одноцентровое описание цепной реакции с

#### линейными превращениями

Для данного случая запишем соответствующую целевую функцию вариационного исчисления

$$J = \int_{0}^{1} \dot{n} dt \to \min, \qquad (11)$$

*n* - концентрация компонента, ответственного за цепной процесс, определяемая из уравнения n = 0n + S, где  $0 = f^+ - f^-$ .

Уравнение предела соответствует условию  $\mathbf{H} = 0$ , тогда, учитывая (11), имеем:

$$\mathbf{H} = \Psi_0 \mathbf{n} + \Psi \dot{\mathbf{n}} = 0$$

где 
$$\Psi_0 = -1$$
.

Одновременно, согласно (6),

$$\Psi = -\omega \Psi \tag{13}$$

Нетрудно заметить, что условию  $\Psi = 1$ , найденному из (12) с учетом (13), соответствует условие  $\varphi = 0$ . Последнее и есть уравнение предела для одноцентровой задачи.

#### 2. Одноцентровое описание цепной реакции

### с положительным взаимодействием цепей

Запишем уравнение предела, согласно вариационному методу, соответствующее целевой функции (11):

$$\mathbf{H} = (\Psi - 1)n = 0, \tag{14}$$

 $\Psi = -(2bn - \varphi) \,.$ 

где *b* - кинетический параметр, характеризующий положительное взаимодействие целей

$$\dot{n} = bn^2 - \varphi n + S$$

Из (14) для предела цепного воспламенения получим:

$$\dot{n} = 0 \tag{15}$$

Концентрация активных частиц, соответствующая экстремальному значению гамильтониана, определяется из условия

(12)

 $\partial \mathbf{H} / \partial n = 0$ 

Из (15) и (16) получим уравнение предела[1]:

 $\varphi = 2\sqrt{bS}$ 

### 3. Тепловое воспламенение

При такой постановке задачи принимается, что  $f_i = 0$ , i = 1, 2, ..., n. Пределу теплого воспламенения соответствует условие  $\hat{T} = 0$  или  $Q^+ = Q^-$ , т.е. тепловыделение химической реакции и теплоотвод от реакционной системы равны между собой.

Одновременно температура, соответствующая экстремальному значению гамильтониана **H** (уравнение (8)), согласно классической теории вариационного исчисления, определяется из условия:

$$\partial \mathbf{H} / \partial T = 0, \tag{17}$$

откуда получим:

$$\frac{\partial Q^+}{\partial T} = \frac{\partial Q^-}{\partial T} \tag{18}$$

Уравнения (17) и (18) представляют собой условие теплового воспламенения химической реакции [1].

#### 4. Многоцентровый случай

Рассмотрим достаточно упрощенную схему наиболее хорошо изученной цепной разветвленной реакции водорода с кислородом [1,3],

$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH$	(0)
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	(1)
$\dot{H} + O_2 \rightarrow \dot{O}H + \dot{O}$	(2)
$\dot{O} + H_2 \rightarrow OH + H$	(3)
$H \xrightarrow{\text{стенка}} \frac{1}{2} H_2$	(4)
$\dot{H} + O_2 + M \rightarrow H\dot{O}_2 + M$	(5)
$\dot{H} + H\dot{O}_2 \rightarrow 2\dot{O}H$	(6)
Запишем соответствующие кинетические ура	внения:

22

$$C_{1} = -(k_{2}C_{5} + k_{4} + k_{5}C_{5}M + k_{6}C_{4}) + k_{3}C_{2}C_{6} + k_{1}C_{3}C_{6}$$

$$C_{2} = k_{2}C_{1}C_{5} - k_{3}C_{2}C_{6}$$

$$C_{3} = (k_{2}C_{5} + 2k_{6}C_{4})C_{1} + k_{3}C_{2}C_{6} - k_{1}C_{3}C_{6} + 2k_{0}C_{5}C_{6}$$

$$C_{4} = k_{5}C_{1}C_{5}M - k_{6}C_{1}C_{4}$$

$$C_{5} = -k_{0}C_{5}C_{6} - (k_{2} + k_{5}M)C_{1}C_{5}$$

$$C_{6} = -(k_{0}C_{5} + k_{3}C_{2} + k_{1}C_{3})C_{6}$$

$$C_{7} = k_{1}C_{3}C_{6}$$
(19)

 $C_i$  (*i* = 1,...,7) соответствует концентрациям компонентов реакции  $\dot{H}(1), O(2), OH(3), HO_2(4), O_2(5), H_2(6), H_2O(7)$ ,  $k_i$  -константы скорости

элементарных стадий.

Суммируя уравнение для активных центров (*i* = 1,2,3,4) в системе (19), получим:

$$N_{ac} = 2v_0 + v_2 + v_3 - v_4 - v_5 + v_6 \tag{20}$$

Гамильтониан имеет следующий вид:

$$\mathbf{H} = \Psi_0 \dot{N}_{ac} + \sum_{i=1}^7 \Psi_i f_i = \Psi_0 N_{ac} + \sum_{i=0}^6 G_i^N v_i = \Psi_0 \dot{N}_{ac} + H = \sum_{i=0}^6 G_i v_i ,$$

где ценности стадий выражаются посредством сопряженных функций  $\Psi_i$ .  $G_i^N$  также представляет собой ценностную величину, характеризующую отклик скорости изменения концентрации активных компонентов реакции на единичное изменение скорости элементарной стадии

$$G^N = \partial N_{ac} / \partial v_i$$

Согласно (5), критическому переходу соответствует условие:

$$\sum_{i=0}^{5} G_i v_i = \sum_{i=0}^{5} h_i = 0$$
(21)

Для определения ценностей элементарной стадии преобразуем систему сопряженных уравнений (6) в вид:

$$G_i^N = E_i \left( G_0^N, G_1^N, \dots, G_6^N \right); \quad i = 0, 1, \dots, 6$$
 (22)

Начальные значения  $G^{N}(0)$  при t=0 можно определить из вида подынтегрального выражения (20) целевого функционала (4)

$$G_0^N(0) = 2\Psi_0, \qquad G_2^N(0) = G_3^N(0) = G_6^N(0) = \Psi_0,$$
  

$$G_4^N(0) = G_5^N(0) = -\Psi_0, \qquad G_1^N(0) = 0.$$

Для получения численных решений использовались следующие зна-

чения констант скорости реакций при температуре 700" К:

$$k_{0} = 1.5 \cdot 10^{-24} \text{ c M}^{3} / \text{vact} \cdot \text{ c,}$$

$$k_{1} = 5.53 \cdot 10^{-15} \text{ c M}^{3} / \text{vact} \cdot \text{ c,}$$

$$k_{2} = 1.88 \cdot 10^{-15} \text{ c M}^{3} / \text{vact} \cdot \text{ c,}$$

$$k_{3} = 3.87 \cdot 10^{-14} \text{ c M}^{3} / \text{vact} \cdot \text{ c,}$$

$$k_{4} = 2.26 \text{ c}^{-1},$$

$$k_{5} = 1.19 \cdot 10^{-32} \text{ c M}^{5} / \text{vact}^{2} \cdot \text{ c,}$$

$$k_{6} = 1.05 \cdot 10^{-10} \text{ c M}^{3} / \text{vact} \cdot \text{ c.}$$

Начальное условие следующее:

 $C_{3}^{0}:C_{5}^{0}=1:2$ 

С помошью компьютера, совместным решением системы уравнений (19) и (22) с соблюдением условия (21) выявлены "химия" предела воспламенения реакции водорода с кислородом, динамика скоростей, ценностей и, соответственно, вкладов элементарных стадий цепной разветвленой реакции горения водорода (рис., табл.). Расчеты показали, что на втором пределе воспламенения сушественен вклад гомогенной гибели атомов водорода по реакции (5).



Рис. Динамика вкладов элементарных стадий реакции 2H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> на 1-ом пределе воспламенения

Величины  $h_i$  приведены в следующих шкалах:  $h_1 \cdot 10^2$ ,  $h_2 \cdot 1$ ,  $h_3 \cdot 10^3$ .  $h_4 \cdot 1$ ,  $h_5 \cdot 10^2$ 

#### Таблица

Значе	ения	скорс	остей,	ценностей	и вкладов	элеме	нтарных	стадий
реакции	$2H_2$	$+0_{2}$ +	на 1-о	м пределе	воспламен	ения п	ри 1 = 1,2	5·10 <sup>-4</sup> c

i	0	1	2	3	4	5	6
част. /см <sup>3</sup> · с	4,5.10	7,6·10 <sup>3</sup>	0,56	1,1-10-3	0,55	1.28 10-2	6.85·10 <sup>-18</sup>
G,	0	-1,45·10 <sup>-4</sup>	-1,99	-2,01	2	2	-2
<i>h</i> <sub>i</sub> част. ∕ см <sup>3</sup> ∙ с	0	-1,1-10-2	-1,11	-2.2·10 <sup>-3</sup>	1,09	2,56.10-2	-1,37-10 <sup>-17</sup>

Из уравнения предела (21) получены следующие значения давления смеси, соответствующие первому и второму пределу воспламенения:

 $P_1 = 0.14 \text{ Topp}$ ,  $P_2 = 18.01 \text{ Topp}$ 

Интересно сравнить рассчитанные значения предельных давлений с вычисленными из уравнений одноцентровой кинетики цепных разветвленных реакций [1].

$$P_1 = \frac{1.5k_4}{k_2} = 0.10 \text{ Topp}$$
,  $P_2 = \frac{2k_2}{k_5} = 18.06 \text{ Topp}$ 

Несколько завышенная расчетная величина  $P_1$ , по сравнению с расчетом на базе одноцентрового подхода, может быть связана с рядом факторов, не учитываемых при одноцентровом подходе: а) приближением, обусловленным применением метода квазистационарных концентраций, б) неучетом гибели радикалов в объеме, в) расходом исходных концентраций при достижении первого предела воспламенения.

Расчеты также показали, что если в исходной смеси содержится некое количество *HO*<sub>2</sub> радикалов, вклад стадии (6) на втором пределе воспламенения значительно возрастает.

$$h_6 / h_2 = 4,35 \cdot 10^{-9}$$
 при  $\left[ HO_2 \right] = 0$ 

 $h_6 / h_2 = 0,19$  при  $\left[ HO_2 \right] = 3.22 \cdot 10^{11}$  част/с м<sup>3</sup>.

При этом значение предельных давлений смеси составляют:

$$P_1 = 0.14 \text{ Topp}, \qquad P_2 = 18.5 \text{ Topp}$$

Таким образом, предложенный ценностный метод позволяет определять численные значения пределов воспламенения, критических параметров вне зависимости от сложности модели цепной разветвленной реакции. И, что очень существенно, ценностный метод при этом дает возможность выявить роль элементарных химических превращений в проявлении критических явлений.

#### հյուղավորված շղթայական ռնակցիաննրում կրիտիկական նրեւույթների վերլուծության արժեքավորային մոտեցումը

#### Գ.Ա.Մարտոյան, Լ.Ա.Թավադյան

Առաջարկված է ճյուղավորված շղթայական ռեւուկցիաների կրիդիկական պայմանների հե որազուրման նոր, արժեքավորային մեթող։ Այն հիմնված է վարիացիոն հայշվի վրա, չի պահանջում շղթայական ռեակցիաների մոդելների նախնական պարզեցում եւ հպապասկառուղղված է բացահայտելու պարրական քիմիական ռեակցիաների կինեւրիկական նշանակություն դերը ռեւսկցկուն համակարգի կրիդիկական վիճակում։ Կրիպիկական հրատյթների արժեթավորային վերյուծության հնարավորությունները ցույց են պրված բրածնի այրման շղթայակուն ճյուղավորված ռեւսկցիայի օրինակափոխության վրա։

#### The Value Approach for the Analysis of Critical Phenomena in Branching Chain Reactions

#### G.A. Martoyan, L.A. Tavadyan

The new method of investigation of critical conditions in branching-chain reactions is proposed. This method is based on the variation calculation, it does not require an initial simplification of chain reactions models, and it is goal-directed to reveal the role of kinetic sighnificance of elementary chemical reactions in the critical state of reaction system. The possibilities of value analysis for critical phenomena are shown in the case of branching chain reaction of hydrogen combustion.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Семенов Н.Н.-Цепные реакции.М., Наука, 1986.
- 2. Льюис Б., Эльбе Т. Горение, пламя и взрывы в газах. М., Мир, 1968.
- 3. Налбандян А.Б., Воеводский В.В. Механизм окисления и горения водорода. М., АН СССР, 1949.
- 4. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1987.
- 5. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г.Н., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. М., Наука, 1980.
- 6. Мержанов А.Г. ФГВ, 1973, т.9, с. 3.
- 7. Азатян В.В. Кин. и кат., 1977, т. 18, №5, с. 1098.
- 8. Boddington T., Gray P. Proc.R.Soc.Lond., 1083, v.A390, p.13.
- 9. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., Наука, 1982.
- 10. Эмануэль Н.М., Гагарина А.Б. Усп. хим., 1966, т.35, №4, с.619.
- 11. Тавадян Л.А., Маслов С.А., Блюмберг Э.А., Эмануэль Н.М. -ДАН СССР, 1976, т. 231, №3, с.667.
- 12. *Мартоян Г.А., Гаспарян А.Г., Арутюнян Г.А.* Хим.физика, 1986, т.5, №2, с.258.
- 13. Aiken R.C. Combustion and Flame. 1982, v.47, p.281.
- Моин Ф.Б., Лось В.Т. Химическая физика процессов горения и взрыва. Черноголовка, 1977, с.26.
- 15. Бабушок В.И., Гольдштейн В.М. Предел самовоспламенения: переходные режимы реакции. Препринт, Новосибирск, 1985.
- 16. Азатян В.В., Динабург Е.Н., Наморадзе Н.А. ФГВ, 1973, т.9, №5,

c.716.

- 17. Тавадян Л.А. Арм.хим.ж., 1987, т.40, №2, с.81.
- 18. Мартоян Г.А., Тавадян Л.А. Кин. и кат., 1992, т.33, №3, с.491.
- 19. Тавадян Л.А., Мартоян Г.А. Хим.физика, 1994, т.13, №5, с.24.
- 20. Тавадян Л.А., Мартоян Г.А. Хим. ж. Армении, 1995, т. 48, № 1-3, с.3.

.

# ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

# НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Տայաստանի քիմիական հանդնա 49, №4, 1996 Химический журнал Армении

УДК 534.46:541.44:661.968

# СВС ПРОЦЕССЫ В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ.

# СИНТЕЗ БИНАРНЫХ И СЛОЖНЫХ ГИДРИДОВ

## С.К.ДОЛУХАНЯН

Институт химической физики им.А.Б.Налбандяна НАН Республики Армения, Ереван

#### Поступило 20.V. 1996

Предсказаны и реализованы процессы горения в системах Me-H,  $Me-Me^1-H$ , Me- неметалл-H. Обнаружены и исследованы ранее не известные в СВС явления и эффекты, такие как горение в низкотемпературной области, гидрогенолиз в волне горения, существование критических условий, при которых происходит смена режимов горения в сложных системах с параллельными реакциями, неединственность стационарных режимов и др. Синтезировано более 100 бинарных и сложных гидридов, а также водородсодержащих многокомпонентных тугоплавких соединений. Разработаны рекомендации для ряда высокопроизводительных технологических процессов по синтезу гидридов.

Рис.4, табл.4, библ.ссылок 15.

В 1981 г. в предисловии к сборнику "Некоторые вопросы макрокинетики" академик Н.Н.Семенов написал: "Крупное достижение отдела (макрокинетики, руководимого А.Г.Мержановым) относится к созданию новой научно-технической области - процессов СВС" (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) [1,2].

В Армении в ИХФ НАН развилось новое приоритетное направление в области СВС-процессов-"гидридное", что позволило разработать комплекс задач по синтезу различных гидридов и дейтеридов переходных металлов и водородсодержащих соединений в волне горения [3].

Гидриды металлов как крупный класс соединений, обладающих уникальными физико-химическими характеристиками [4], вызывают широкий интерес. Методы синтеза и изучения свойств гидридов переходных металлов были объектом многих работ. Однако трудность получения богатых водородом однофазных гидридов не позволяла широко исследовать их физико-химические свойства и найти новые области применения. Поэтому как поиск методов получения гидридов, так и изучение их свойств стали одним из важных научно-технических проблем материаловедения.

Перспективным направлением для получения гидридов стал метод

СВС. В ходе исследований СВС была предсказана и реализована принципиальная схема самораспространяющегося высокотемпературного синтеза гидридов. Первоначально предполагалось, что система  $Me - H_2$  как раз и не удовлетворяет основным принципам метода СВС [5]. Предварительный термодинамический анализ показал, что в ряде случаев взаимодействие переходных металлов с водородом происходит с выделением значительного количества тепла. Тем не менее, были серьезные сомнения в осуществимости синтеза гидридов в режиме СВС. Априорно было неясно, достаточна ли будет скорость реакций горения в системе  $Me - H_2$  для поддержания СВС процесса, не затухает ли процесс распространения волны горения из-за низких температур диссоциации гидридов.

Систематические исследования процессов горения в системе  $Me - H_2$  позволили установить основные закономерности и механизм горения металлов в водороде [6].

В отличие от других СВС систем (Me-C, Me-B, Me-Si, Me-N) горение в водороде протекает при относительно низких температурах (менее 1500<sup>°</sup>). Наибольшее влияние на процесс горения оказывает давление водорода, с ростом которого температуры горения ( $T_{\Gamma}$ ) и скорости горения ( $U_{\Gamma}$ ) растут. В водороде горят крупные порошки металлов, металлическая губка и стружка. Отличительной чертой процессов СВС в системах  $Me-H_2$  для металлов III и IV групп является независимость концентрации водорода в конечных продуктах от давления газа ( $P_{H_2}$ ), дисперсности и относительной плотности образца. В то же время для редкоземельных металлов и ниобия с повышением давления газа до 20-50 атм концентрация водорода в конечном продукте повышается, при более высоких значениях ( $P_{H_2}$ ) химический и фазовый составы продуктов стабилизируются. В исследованиях особое внимание было уделено вызвлению условий обеспецивающих полноту ре-

мание было уделено выявлению условий, обеспечивающих полноту реакции гидрирования и синтез однофазных гидридов с высоким содержанием водорода. В табл. 1 приведены характеристики некоторых синтезированных бинарных гидридов.

Данные специальных гравиметрических исследований (рис.1) и экспериментов по "закалке" (быстрый сброс давления газа из реакционного пространства после прохождения фронта горения) позволили установить стадии механизма горения металлов в водороде. Аналогично системе металл-азот [7], горение происходит в две стадии. В первой, быстрой стадии реакция происходит в узкой зоне распространения фронта горения с образованием промежуточных продуктов, в основном твердых растворов водорода в металле. Во второй стадии - в догидрировании, реакция идет во всем объеме разогретого волной образца с образованием конечного продукта - гидрида стехиометрического состава. Процесс горения в большинстве случаев (за исключением *Nb*) протекает в стационарном режиме.

Металл	Сод. Н, и D,,	Крист.	Параметры	Расчетная
	масс.%	структура	решетки, Д	формула
	4,25	ГЦК	a = 4,782	ScH.
Sc	3,01	ГЦК	<i>a</i> = 4,698	ScD 72
	3 255		a = 3.661	VH
	5,255	1112	c = 6,630	1112,9
I	4.41	ГЦК	a = 5.197	VD
				1122.1
	4,01	ГЦК	a = 4,460	TiH <sub>2</sub>
Ti	7,03	ГЦК	a = 4.51	TiD <sub>1.82</sub>
	2,16	Тетрагон.	a = 3,527	ZrHa
Zr			c = 4,476	2
	4,16	Тетрагон.	a = 3,520	ZrD, or
			<i>c</i> = 4,476	1.90
	1,09	Тетрагон.	<i>a</i> = 4.911	HſH <sub>2</sub>
Hſ			c = 4,405	
	2,11	Тетрагон.	a = 4,911	11fD <sub>1,93</sub>
	4.74	T	c = 4,405	
V	1,71	тетрагон.	a = 3,310	VH0.8
	0.05		c = 3.3.57	
3.74	0,95	Ορτορομή	b = 4.878	NLL
191		oproposito.	c = 3.453	NULL
La	1,89	ГЦК	a = 5,661	LaH <sub>2.66</sub>
	1,78	ГЦК	a = 5,446	NdHa
Nd	3,61	ГЦК	a = 5,364	NdD
		6.014	0.771	11125
Sm .	1,87	Пу	a = 5,771	SmH <sub>3</sub>
	4.70		c = 0.782	
Но	1,/8	П	a = 3,053	HoH <sub>3</sub>

Характеристики бинарных СВС гидридов и дейтеридов

Было также показано, что в CBC процессах с участием водорода для водорода фильтрационных затруднений нет, хотя реагенты разделены в пространстве.

Сопоставление результатов исследования процесса горения металлов в водороде с другими ранее исследованными СВС системами выявило ряд характерных особенностей. Оказалось, что горение в водороде протекает легче, чем горение тех же металлов с  $N_2, C, B, Si$  и др. неметаллами, поскольку не имеет ограничений при выборе параметров процесса (давление газа, размер частиц и относительная плотность образца и др.). Малый атомный радиус, относительно небольшая энергия связи в молекуле, высокий коэффициент диффузии в металл определяют поведение водорода в процессе горения и его высокую реакционную способность легко образовывать стехиометрические гидриды в

30

режиме горения.

Представлял научный и практический интерес синтез гидридов интерметаллических соединений с предварительным получением самих интерметаллидов в режиме горения. Гидриды интерметаллических соединений - OTHOсительно новый класс веществ, обладающих низкими температурами разло- $(100 - 300^{\circ}C)$ . жения перспективны в качестве материалов для водородной энергетики. В ходе исследований процессов СВС в системах ИМС - Н, были синтезированы гидриды интерметаллидов, представленные в табл.2 [8].



Рис.1. Гравиметрические кривые изменения веса образцов при горении металлов в водороде:

1 - титан, 2 - цирконий, 3 - самарий, 4 - диспрозий, 5 - неодим:  $P_{H_2} = 5 \cdot 10^{3}$ Га, диаметр образца - 15мм, относительная плотность - 0,5.

Таблица 2.

Соединение	Сод. <i>H</i> <sub>2</sub> масс. %	Крист.структура и параметры решетки	Темп.интервал диссоциации, <sup>0</sup> С
Zr,Co	-	Тетрагон. a = 6,387; c = 5,542	
-	2,02	Тетрагон. a = 6,906; c = 5,55	190-360
ZrCo	-	Кубич. а = 3,197	200-370
ZrCoH <sub>3</sub>	1,68	b = 10,57; c = 4,318	200 0.0
Zr <sub>2</sub> Ni	-	Тетрагон. a = 6,54; c = 5,340	-
Zr <sub>2</sub> NiH <sub>5</sub>	2,08	Тетрагон. a = 6,86; c = 5,657	170-250
ZrNi	-	Орторомб. $a = 3,29$ b = 9.998: $c = 4.080$	-
ZrNiH <sub>3</sub>	1,96	Орторомб. <i>a</i> = 3,53; <i>b</i> = 10,62; <i>c</i> = 4,328	220-260
Ti <sub>2</sub> Co Ti <sub>2</sub> CoH <sub>3</sub>	1,7	Кубич. <i>a</i> = 11,31 Кубич. <i>a</i> = 11,89	240-360

Характеристики интерметаллидов и их гидридов

Здесь обнаружена значительно более низкотемпературная область



Рис.2. Влияние давления и дисперсности интерметаллидов на горение системы Zr, Ni<sub>4</sub> – H<sub>2</sub> в области

0 - реакция горения не инициируется; I - синтез гидрида интерматаллида при температурах, не превышающих 400-500°C; III - реакция гидрогенолиза;

II - паралелльно идут обе вышеописанные реакции.

протекания самораспространяющихся процессов (120-500C<sup>4</sup>), несвойственная ранее изученным СВС системам. Показано, что в зависимости от давления водорода и дисперсности исходных порошков интерметаллидов процесс горения может протекать в двух различных направлениях. связанных в одном случае с реакцией образования гидридов интерметаллических соединений, в другом - с реакцией гидрогенолиза. Реакция гидрогенолиза заключается в разложении исинтерметаллиходного да с образованием устойчивого бинарного гидрида активного к водороду металла (*Ti*, *Zr*) и другого интерметаллида, либо металла, не-

активного к водороду. Эта реакция обычно протекает при высоких давлениях (> 5атм), причем во фронте горения развиваются относительно высокие температуры (600 – 700 С<sup>0</sup>), появляется свечение, а концентрация водорода в продуктах резко падает до 0,7-1,1 масс.%.

Различные режимы горения для системы  $ZrNi - H_2$  представлены на диаграмме "давление газа - дисперсность ИМС" (рис.2). В них выделены четыре области. В области 0 горение не инициируется; в области I при относительно низких давлениях водорода происходит синтез гидрида интерметаллида при температурах, не превышающих  $450-500^{\circ}C$ . В области III происходит реакция гидрогенолиза, конечными продуктами которой являются  $ZrH_2$  и гидрид другого интерметаллида  $ZrNiH_3$ . В промежуточной области II параллельно идут вышеописанные реакции.

Интересные результаты получены при исследовании процессов горения в тройных системах, содержащих, кроме водорода, другой неметалл - углерод или азот. Анализ результатов горения смеси Ti + xC (x < 1.0) в водороде показал, что существуют два режима горения [9]. В зависимости от условий процесса реализуется тот или иной режим горения, связанный с конкуренцией взаимодействия титана с углеродом, либо титана с водородом. Диаграмма "давление водорода - состав" (рис.3) хорошо демонстрирует существование двух областей протекания этих реакций:

1. при x < 0,4 распространение фронта горения связано с гидридной реакцией  $Ti + H_2$ ; здесь углерод в реакции не участвует (рис.3, область I);

2. при x < 0.4 распространение фронта горения связано с реакцией Ti + C, и ведущей реакцией является карбидная (рис.3, область II).

Было установлено также, что для каждого состава ПО углероду существуют критические значения давления водорода, относительной плотности образца и дисперсности металла, по достижении которых происходит смена режимов горения. В области. где имеет место лишь карбидная реакция, скорости И температуры горения высокие и не зависят от давления водорода. С достижением критических параметров скачкообпроисходит разное понижение Тг и



Рис.3.Зависимость фазового состава продуктов горения от давления водорода при различной дисперсности порошков титана:







Ur, которые снова растут с повышением давления (рис.4).

При горении систем с параллельными реакциями может существовать область неединственности стационарных режимов горения, когда скорости горения при прочих равных условиях зависят от условий (температуры) поджигания. Это предположение было теоретически впервые показано в работе [10] и экспериментально впервые подверждено при исследовании системы  $TI - C - H_2$ . Другими словами, в условиях конкуренции двух путей химического превращения исходных реагентов могут осуществляться как высокотемпературные, так и низкотемпературные процессы в зависимости от начальных условий под-

жигания.

В системе Ті-С-Н на основе нестехиометрических карбидов титана в области гомогенности  $TiC_{0.47} - TiC_{0.98}$  синтезированы в режиме горения карбогидриды с кубической (ГЦК) и гексагональной (ГПУ) структурами, причем карбогидриды с ГПУ структурами в чистом виде получены впервые (табл.3). Карбогидриды образуются только в том случае, когда ведущей реакцией является карбидная. В случае кубических карбогидридов во фронте горения образуется нестехиометрический карбид, в решетку которого уже в процессе остывания внедряются атомы водорода. Термограммы образования гексагонального карбогидрида ТіС045H11 несколько отличаются от термограмм образования кубических карбогидридов: на участке остывания имеется дополнительный пик повышения температуры (100°), что свидетельствует о реакции промежуточного продукта - высокотемпературной фазы TiCnas (ГПУ) - с водородом. Эта реакция идет также с выделением тепла. Кроме того, повидимому, время существования этой фазы очень короткое, поэтому исследователям до сих пор не удавалась ее обнаружить и стабилизировать.

Таблица З.

Формула	Сод. <i>H</i> <sub>2</sub>	масс.% С N <sub>2</sub>	Крист.структур а параметры решетки, А <sup>0</sup>	Температуры диссоциации, <sup>0</sup> С
$TiC_{0,4}H_{1,2}$	2,2	8,45 -	$\Gamma\Pi Y,$ a = 3,09, c = 5,08	400-840
$TiC_{0.45}H_{0.5}$	0,95	10,08 -	ГЦК, а = 4,296	380-840
TICOSHOS	0,9	10,39 -	ГЦК, а=4,296	425-840
$TiC_{0,6}H_{0,4}$	0,68	12,72 -	ГЦК, <i>TiN</i> <sub>0,28</sub> <i>H</i> <sub>1,33</sub>	760-810
ZrN <sub>0,3</sub> H <sub>1,52</sub>	1,52	- 3,81	$\Gamma\Pi Y,$ a = 3,27; c = 5,519	370-795
<i>TiN</i> <sub>0,28</sub> <i>H</i> <sub>1,33</sub>	2,2	- 7,6	$\Gamma\Pi Y,$ a = 3,044; c = 5,09	455-610

Характеристики СВС-карбогидридов и гидридонитридов.

Интересные результаты были получены при горении металлов в смеси двух реагирующих газов - азота и водорода [11-13]. Наиболее существенное влияние на процесс горения в тройной системе Me - N - H оказывает соотношение парциальных давлений реагирующих газов. В зависимости от параметров процесс может идти в трех различных направлениях:


Реакция I идет в сторону образования гидридов, когда давление водорода много больше давления азота и реакцию горения ведет водород. При обратном соотношении парциальных давлений газов происходит реакция III. Наиболее интересен случай, где в определенном для каждого металла диапазоне соотношений парциальных давлений газов P<sub>N</sub> / P<sub>H</sub> реакция идет в сторону образования гидридонитридов. Здесь в первой стадии горения реакцию ведет азот, а затем во второй стадии вместо объемного доазотирования, что было свойственно системам Me - N<sub>2</sub>, происходит реакция догидрирования. Эта реакция фактически протекает в условиях конкуренции реагирующих газов - азота и водорода. Во фронте горения в кристаллическую решетку (ГПУ) образованного в первой стадии процесса твердого раствора азота в металле (Ti,Zr) внедряются атомы водорода, сильно расширяя решетку в направлении параметра С. Ряд гидридонитридов титана и циркония представлены в табл.3. Аналогичная картина наблюдается в случае горения двух металлов IV группы - Ті и Zr в смеси N2 + H2. Были получены сложные гидридонитриды, такие как Тіо 72го 3 No 3 H13.

Введение металлов V группы (*Nb* и V) в систему  $Me^{IV} - N - H$  влияет на процесс структурирования. В результате горения бедных металлом V группы составов образуются также гидридонитриды с ГПУ структурой. Более богатые металлом V группы составы образуют гидридонитриды с ГЦК структурой. Последняя в случае титана близка к ГЦК структуре  $TiN_{0.6}$ , однако концентрация азота в продукте здесь ниже концентрации нижней границы области гомогенности Ti - N, причем вакансии по азоту занимают атомы водорода. Сумма индексов неметаллов в подобных соединениях > 1 (табл.4) [14,15].

Интерес к многокомпонентным фазам внедрения в настоящее время обусловливается получением экстремальных свойств по сравнению со свойствами их бинарных составляющих. Каждый элемент, вводимый в бинарную систему, может способствовать приобретению материалом новых специфических свойств.

Результаты исследования процессов горения многокомпонентных водородсодержащих систем свидетельствуют о сложном характере нескольких конкурирующих реакций в процессе горения, которыми можно управлять, зная оптимальные режимы их протекания, и получать соединения заданного фазового и химического составов. Кроме того, они выявили еще замечательное свойство водорода как реагента в СВС процессах. Водород способствует практически мгновенной гомогенизации многокомпонентных продуктов горения в СВС режиме, тогда как традиционные процессы гомогенизации требуют длительной (10-100 час) высокотемпературной выдержки.

Расчетная формула гидрида	Содержание неметаллов, % масс. <i>H N C</i>			Параметр ГЦК решетки а, А <sup>0</sup>	
$TI_{0.8}V_{0,2}N_{0,24}H_{1,24}$	2,32	6,56	-	4,210	
$Ti_{0,7}V_{0,3}N_{0,29}H_{1,80}$	1,51	5,01	-	4,217	
$T_{i_{0,7}}V_{0,3}N_{0,31}H_{1,81}$	1,35	-	8,64	4,210	
$Ti_{0,7}Nb_{0,3}N_{0,33}H_{1,06}$	1,08	4,40	-	4,602	
$Ti_{0.5}Nb_{0.5}N_{0.34}H_{1,00}$	0,99	4,60	-	4,561	

Однофазные сложные гидриды с ГЦК структурой

Таким образом, в ходе исследований процессов горения металлов в водороде были обнаружены и исследованы новые интересные явления и эффекты, ранее не известные в СВС процессах, такие как распространение фронта горения без свечения, гидрогенолиз в волне горения, обнаружение критических условий, при которых происходит смена горения, неединственность стационарных режимов горения, гомогенизация многофазных продуктов горения в атмосфере водорода и др. Исследования процессов горения конденсированных систем в водороде позволили не только пополнить обширный экспериментальный материал по СВС - процессам еще одним новым неисследованным классом, но и расширить представления о механизме и закономерностях фильтрационного горения, одного из важных разделов науки о горении.

В заключение отметим важность СВС материалов в современном материаловедении. Это порошковая металлургия, твердосплавная промышленность, химическая промышленность, электроника, ядерная и водородная энергетика. Это малотоннажная металлургия, потребности которой иногда исчисляются килограммами.

Гидридное направление в CBC, развитое в Лаборатории высокотемпературного синтеза ИХФ НАН РА, позволяет получить ряд бинарных и сложных гидридов, а также новых многокомпонентных однофазных легкодиспергируемых соединений и сплавов, которые могут найти широкое применение в науке и технике. Некоторые из разработанных технологических процессов уже внедрены в промышленность. Это технология получения гидридов *TiH*<sub>2</sub> и *ZrH*<sub>2</sub>, по которой было изготовлено более 20 тонн продуктов. Это технология синтеза дисилицида молибдена *MoSi*<sub>2</sub> на Кироваканском заводе высокотемпературных нагревателей, по которой и ныне работает завод в Ванадзоре.

# Քիսպրոցեսները ջրածին պարունակող համակարգերում։ Քինար եւ բարդ հիդրիդների սինթեզը։

#### Ս.Կ.Դոլուխանյան

Առաջին անգամ կանխագուշակվել եւ իրագործվել են այրման պրոցեսհերը Mc-H, Mc-Mc-H, Me- tx Me-H համակարգում։ Մշակվել են ջրածնում բարձր ջերմասպիճանային ինքնադրութածվող սինթեզի (ԲԻՍ) գիդական հիմունքները՝ դարբեր կոնդենսացված համակարգերի համար։ Հայտնաբերվել եւ հետազուրվել են ԲԻՍ պրոցեսների համար նախկինում անհայու երետույթներ եւ էֆեկտներ, որոնք հատկանշական են միայն ջրածին պարունակող համակարգերին, ինչպիսիբ են, ցածրաջերմնաստիճանային այրում սպեկտրի անտեսաննի պիրույթում, հիպրոգենովիզի ռեակցիան այրման ալիքում, գուգահեռ ընթացող ռեակցիաներում տեղի ունեցող այրման ոեժիմների կտրուկ փոփոխություն՝ կրիտիկական պայմանների առկայությամբ, այրման ոչ հզակի սպացիոնար ռեժիմներ եւ այլն։ Մշակվել են ջրածին պարունակող տարբեր, նյութնրի սինթեզին վերաբերող մի շարք խնդիրներ։ Մինթեզվել են ավելի քան 100 բինար եւ բայու ինդրիդներ, ինչայնը տեփոնություններ մի շարջ խնդիրներ։ Մինթեզին համար։

# SHS-PROCESSES IN HYDROGEN CONTAINING SYSTEMS SYNTHESIS OF BINARY AND COMPLEX HYDRIDES

#### S.K. DOLUKHANYAN

For the first time the combustion processes in the Mc-H, Me-Me-H, Me-nonmetal-H systems are foretold and realized. The scientific bases of SHS processes proceeding at combustion of various condensed systems in the hydrogen atmosphere were elaborated. New interesting phenomena and effects which unknown for SHS processes and are usual for hydrogen containing systems are discovered. For example, the law temperature combustion in the invisible spectrum area, the reaction of hydrogenolysis in the combustion wave, the existence of critical conditions, at which the change of combustion regimes the complicated systems with parallel reactions take place, the non unity of combustion stationary regimes and others. The complex problems of synthesizing various hydrogen containing materials are elaborated. More than 100 binary and complex hydrides and also hydrogen synthesizing technological processes are elaborated.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Некоторые вопросы макрокинетики под ред. *Мержанова А.Г.*, Черноголовка, 1981.
- 2. Авт.свид. 255221 (1967), СССР Мержанов А.Г., Шкиро В.М., Боровинская И.П. - Бюлл.изобр., 1971, № 10.
- 3. Авт. свид. 552293 (1975), СССР Долуханян С.К., Нерсесян М.Д., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. - Бюлл.изобр., 1976, № 12.
- 4. Водород в металлах. В 2-х т. под ред. Алефельда Г. и Фелькля И.М., 1981.
- 5. *Мержанов А.Г.* СВС-процесс: теория и практика горения. Препринт ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1980, с. 1-31.
- 6. Долуханян С.К., Нерсесян М.Д., Налбандян А.Б., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. - ДАН СССР, 1976, т.231, №6, с.675.
- 7. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Володин Ю.Е. ДАН СССР, 1972, т.206, №4, с.905.
- 8. Долуханян С.К., Акопян А.Г., Мержанов А.Г. ФГВ, 1981, №5, с.50.
- 9. Мартиросян Н.А., Мержанов А.Г., Долуханян С.К. ФГВ, 1981, №4. с.24.
- 10. *Мартиросян Н.А., Мержанов А.Г., Долуханян С.К.* ФГВ, 1983, №5,с.39.
- 11. Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Сейранян Г.Б., Агаджанян Н.Н.,

Налбандян А.Б.- ДАН СССР, 1984, т.276, № 1, с.131.

- 12. Dolukhanyan S.K., Hakobian H.G., Alexanian A.G. J.Self Propagating High Temperature Synthesis, 1992, v.1, №4, p.530.
- Dolukhanyan S.K., Alexanian A.G., Hakobian H.G. Hydrogen Energy, 1995, v.20, №5, p.391.
- 14. Karimyan R.A., Dolukhanyan S.K., J.Self Propagating High Temperature Synthesis. 1992, v.1, №2, p.186.
- 15. Агаджанян Н.Н., Долуханян С.К. ФГВ, 1996, №2, с. 126.

# ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈԻԹՅԱՆ ԳԻՏՈԻԹՅՈԻՆՆԵՐԻ ԱՉԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

# НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ Армения

Кијшицишић рիմիшиши hшипћи 49, №4, 1996 Химический журнал Армении

УДК 541.64.124+678

# РЕГУЛИРОВАНИЕ КОНЕЧНОЙ ГЛУБИНЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ММР ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ РАСПРОСТРАНЕНИИ ТЕПЛОВЫХ ВОЛН РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРОТОЧНЫХ СИСТЕМАХ.

А.Р.ХАЧАТРЯН, А.О.ТОНОЯН, Д.С.ДАВТЯН, В. А.ВОЛЬПЕРТ и С.П.ДАВТЯН

# Государственный инженерный университет Республики Армения, Ереван Поступило 22. V. 1996

Исследованы стационарные состояния радикальной полимеризации в цилиндрическом проточном реакторе фронтального действия. Получены приближенные выражения для выхода полимера и молекулярно-массовых характеристик полимера. На основании полученных выражений показано, что регулирование предельной глубины превращения, ММ и полидисперсности осуществляется добавками в исходную смесь незначительных количеств полимера и инициированием реакции смесью двух инициаторов, отличающихся энергиями активации.

Рис.2, библ. ссылок 9.

В работах [1-4] было показано, что при полимеризации метилметакрилата в цилиндрических и сферических реакторах фронтального действия конечная глубина превращения достигает 40-45%, при этом ширина молекулярно-массового распределения зависит от времени пребывания полимерного расплава в реакторе. Целью данной работы является математический анализ процесса и установление условий увеличения выхода полимера и регулирования ММР характеристик образовавшегося полимера в условиях стационарных тепловых волн в реакторах непрерывного действия.

Рассматривается полимеризация метилметакрилата в цилиндрическом реакторе с внутренней подачей. Полная система уравнений, описывающая стационарное протекание процесса, имеет вид:

$$\chi \left( \frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} \right) - \frac{ur_0}{r} \frac{dT}{dr} - q \frac{ur_0}{r} \frac{dM}{dr} = 0$$
(1)

$$-\frac{ur_0}{r} \cdot \frac{dM}{dr} = k_p MR$$
$$\frac{ur_0}{r} \cdot \frac{dR}{dr} = 2\sum_{i=1}^3 k_i I_i - k_i R^2$$
$$-\frac{ur_0}{r} \cdot \frac{dI_i}{dr} = k_i I_i, \quad i = 1-3$$

$$-\frac{ur_{0}}{r} \cdot \frac{dL}{dr} = 2\sum_{1}^{3} k_{i}I_{i} - \frac{1}{2}k_{i}R^{2}$$
$$\frac{ur_{0}}{r} \cdot \frac{dL_{1}}{dr} = k_{p}MR$$
$$\frac{ur_{0}}{r} \cdot \frac{dL_{2}}{dr} = k_{p}M(R+2R_{1}) + k_{t}R_{1}^{2}$$

Здесь T - температура, M - концентрация мономера;  $l_1, l_2, l_3$  - концентрации, соответственно, низкотемпературного, среднетемпературного, высокотемпературного инициаторов;

(2)

(3)

$$R = \sum_{j=0}^{\infty} R_j, \quad R_1 = \sum_{j=1}^{\infty} jR_j, \quad L = \sum_{j=0}^{\infty} L_j, \quad L_1 = \sum_{j=1}^{\infty} jL_j, \quad L_2 = \sum_{j=1}^{\infty} j^2 L_j$$

 $R_j$  - концентрация макрорадикалов длиной j;  $L_j$  - концентрация полимерных цепочек длиной j;  $L_j = R_1 + P_j$ ;  $P_j$  - концентрация "мертвых" полимерных цепочек длиной j;

$$k_{p} = k_{p}^{0} e^{-\frac{E_{p}}{RT}}, \quad k_{t} = k_{t}^{0} e^{-\frac{E_{t}}{RT}}, \quad k_{t} = k_{t}^{0} e^{-\frac{E_{t}}{RT}}$$

 $E_p, E_l, E_i$  - энергии активации роста цепи, обрыва цепи и инициирования  $(i = 1.2.3); k_p^0, k_l^0, k_l^0$  - соответствующие предэкспоненциальные множители;  $\mathcal{U}$  - скорость подачи реагентов на вход в реактор  $(r = r_0); r$  - координата вдоль радиуса цилиндра  $(r_0 \le r \le r_1), r_0$  и  $r_1$  - радиусы внутренней и внешней поверхностей реактора, соответственно;  $\chi$  - коэффициент температуропроводности, который предполагается независящим от температуры и концентрации мономера в смеси;  $qM_0$  - адиабатический разогрев.

Граничные условия имеют вид:

$$T = T_H$$
,  $M = M_0$ ,  $R = R_1 = L = L_2 = 0$  (4)

где  $T_H$  - температура реагентов на входе в реактор,  $M_0$  - начальная концентрация мономера,  $I_{i0}$  - начальная концентрация инициаторов i = 1,2,3.

Термическое инициирование и передача цепи на мономер в рассматриваемой модели не учитывалось, поскольку при полимеризации метилметакрилата эти факторы не существенны.

Проведено численное и приближенно-аналитическое исследование указанной модели. Счет проводился методом пристрелки с использованием итераций на переменной сетке по пространству, причем сетка не зависит от параметра пристрелки.

При счете использовались значения кинетических параметров, взятые из [5-9], остальные значения параметров варьировались в следующих пределах:

 $\chi = 0.3 - 0.5$  cm<sup>2</sup> / мин,  $qM_0 = 170 - 240^{\circ}$ .  $M_0 = 8.3$  моль / л.

$$T_{\mu} = 290 - 300K$$
,  $u = 0.9 - 2 \text{ см/мин}$ .

Скорость подачи реагентов на входе в реактор задавалась так, чтобы зона реакции была достаточно далеко от входа в реактор и фронт реакции был практически плоским.

Начальные концентрации инициаторов  $I_{i0}(i = 2.3)$  варьировались от 0 до 0,01 моль/л. Если использовались одновременно различные инициаторы, то их суммарная концентрация не превосходила 0,01 моль/л.

Определение конечной глубины превращения. Приближенная формула для расчета конечной глубины превращения при использовании одного инициатора в предположении узости зоны реакции и квазистационарности по радикалам (оба эти предположения выполняются для фронта, достаточно удаленного от входа в реактор), имеет вид:

$$M_K = M_0 - \frac{T_K - T_H}{q}$$
(5)

где  $T_{K}$  - конечная температура - находится как решение трансцендентного уравнения:

$$\frac{T_k - T_H}{qM_0} = 1 - e^{-2\sqrt{2I_0} \frac{k_p^0}{\sqrt{k_i^0 k_i^0}} \cdot e^{-\frac{E_p + \frac{1}{2}E_i + \frac{1}{2}E_i}{RT_k}}}$$
(6)

Уравнение (6) может решаться численно.

Сопоставление данных, полученных из приближенного уравнения (6), с результатами численного расчета уравнений (1) - (3) с начальными и граничными условиями (4) показало, что расчет по приведенной приближенной формуле дает ошибку, не превышающую несколько процентов. Например, при  $I_{20} = 0.005$  моль/л значения  $(M_0 - M_k)/M_0$  равны 0,36 (расчет) и 0,39 (численно), при  $I_{30} = 0.005$  моль/л - 0,62 (расчет), 0,67 (численно).

На рис.1 приведены зависимости предельных глубин превращения от концентрации низкотемпературного (кр.1), высокотемпературного инициаторов (кр.2) и суммарной концентрации двух последовательно использованных инициаторов (кр.3).





#### низкотемпературного

 $\left(k_{i2} = 10^{12}, E_{i2} = 104,5 кДЖ/моль, T_H = 393K\right)$ (кр.1), высокотемпературного инициатора  $\left(k_{i3} = 10^{15}, E_{i3} = 146,3 кДж/моль, T_H = 453K\right).$ (кр.2), последовательно двух инициаторов (кр.3).

Приведенный численный анализ и приближенные расчеты позволяют сделать следуюший вывод: конечная глубина превращения сильно зависит от типа инициатора (рис. 1, кр. 1-3) и слабо зависит от концентрации в диапазоне от 0,005 до 0,01 моль/л. При больших концентрациях инициатора ухудшаются ММР характеристики, при меньших - падает конечная глубина превращения. И то, и другое ухудшает качество полимера.

При использовании двух различных инициаторов приближенная формула может использоваться последовательно: сначала для одного - работающего при меньших температурах, а затем для второго -

работающего при больших температурах. При этом в качестве  $T_{II}$  берется значение  $T_k$ , найденное на первом этапе. В случае  $I_{20} = I_{30} = 0.005$ моль/л значения  $(M_0 - M_k)/M_0$  равны соотвественно 0,72 (расчет) и 0,73 (численно).

Основной вывод заключается в том, что при использовании различных инициаторов конечная глубина превращения определяется наиболее высокотемпературным инициатором и слабо зависит от наличия инициаторов, работающих при меньшей температуре. В данном случае роль низкотемпературного инициатора заключается в изначальном "запуске" реакции полимеризации.

Численный анализ и приближенные расчеты показали также, что учет гель-эффекта при больших глубинах превращения практически не сказывается.

Таким образом, наибольшая глубина превращения достигается для смеси инициаторов  $I_{20} = I_{30} = 0.005$  моль/л и равна 0,73. При использовании тех же инициаторов она может быть увеличена за счет следующих факторов. При не очень больших скоростях подачи (меньших 1см/мин) сказываются потери тепла на входе в реактор и конечная температура  $T_k$  уменьшается. Конечная глубина превращения растет за счет уменьшения скорости распада инициатора. Учет этого фактора позволяет доводить расчетную глубину превращения до 0,8-0,82.

Аналогичным образом действует уменьшение температуры реагентов на входе в реактор  $T_{\mu}$ .

Наличие потерь тепла на входе в реактор означает, что внутренная поверхность реактора будет разогреваться за счет химической реакции и, следовательно, должна искусственно охлаждаться.

Если в исходную смесь мономера и инициаторов добавлять небольшое количество полимера, то соответственно, будет увеличиваться конечная глубина превращения. При 10% содержании полимера в исходной смеси конечная глубина превращения может быть доведена до 0,93, при 20% - до 0,99.

Молекулярно-массовые характеристики. К ним относятся следу-

ющие величины: среднечисленная молекулярная масса -  $P_n = \frac{\sum j\alpha_j}{\sum \alpha_j}$ ,

среднемассовая молекулярная масса -  $P_{W} = \frac{\sum_{j} j^2 \alpha_j}{\sum_{j} i \alpha}$ , полидис-

персность - 
$$\frac{P_{W}}{P_n} = \frac{\sum \alpha_j \sum j^2 \alpha_j}{\left(\sum j \alpha_j\right)^2}$$

Очевидно, что достаточно определить среднечисленную P<sub>n</sub> молекулярную массу и полидисперсность Pw / Pn.

Среднечисленная молекулярная масса Р, в приближении квазистационарных концентраций достаточно точно может быть вычислена по приближенной формуле:

$$P_n = \frac{M_0 - M_k}{2\sum I_{i0}} - для диспропорционирования и$$

 $P_n = \frac{M_0 - M_k}{\sum I_{i0}}$  - для рекомбинации.

Например, в случае  $I_{20} = I_{30} = 0.005$  моль/л среднечисленная молекулярная масса, рассчитанная по приближенной формуле для диспропорционирования, равна 34000, по результатам численного анализа -33900.

Приближенная формула для расчета полидисперсности имеет вид:

$$\frac{P_{W}}{P_{n}} = \left(\frac{P_{W}}{P_{n}}\right)_{0} + B\left(r^{2} - R^{2}\right),\tag{7}$$

где R - радиус фронта;  $\left(\frac{P_W}{P_n}\right)$  - полидисперсность в зоне реакции, B числовой множитель, который в случае рекомбинации имеет вид:

$$B = \frac{I_0}{(M_0 - M_k)^2} \cdot \frac{3(k_p M_k)^2}{2k_t u r_0}.$$

Здесь  $I_0$  - суммарная концентрация инициатора. Значения констант скоростей реакций роста цепи и обрыва  $k_p$  и  $k_l$  берутся при конечной температуре  $T = T_k$ . В случае диспропорционирования B умножается на коэффициент 4/3.

В зоне реакции значение полидисперсности можно вычислить, считая процесс изотермическим (при  $T = T_k$ ). Тогда, как известно,  $\left(\frac{P_W}{P_n}\right) = 1.5$  и  $\left(\frac{P_W}{P_n}\right) = 2$  для рекомбинации и диспропорционирования,

соответственно.

Приведенная приближенная формула позволяет получить значение полидисперсности в любой точке реакора за зоной реакции (r > R), в том числе и на выходе из реактора  $(r = r_1)$ . Из нее видно, в частности, что полидисперсность зависит не только от содержания инициатора и констант скоростей реакций, но и от геометрических размеров реактора и скорости подачи реагентов. Сильно зависит полидисперсность и от конечного содержания мономера.

Как видно из (7), полидисперсность линейно зависит от  $r^2$  - квадрата расстояния до оси цилиндрического реактора. Результаты численного анализа подтверждают наличие этой линейной зависимости. Производилось также сопоставление величины коэффициента *B*, найденного в результате численного анализа (1) - (4) и по приближенной формуле (6). Например, в случае  $I_{30} = 0.005 \text{ моль}/л$ ,  $r_0 = 1 \text{ см}$ , u = 0.912 см/мин в обоихслучаях значение *B* получилось равным 0.0026. В случае  $I_{20} = I_{30} = 0.005$ моль/л значения *B* равны, соответственно, 0,0167 (приближенная формула) и 0,0175 (численный счет).

Результаты численного анализа показали, что значение полидисперсности в конце зоны реакции составляет 2,2 - 2,5 для диспропорционирования и 1,7 - 1,9 - для рекомбинации. Это доказывает, что сделанные выше допущения для расчета в зоне реакции справедливы.

Отметим, что учет гель-эффекта может приводить к увеличению *B*, а следовательно, и полидисперсности (за счет константы скорости обрыва цепи *k*, в знаменателе).

На рис.2 приведены зависимости полидисперсности от концентрации инициатора при использовании низкотемпературного (кр.1), высокотемпературного (кр.2) и последовательно двух инициаторов (кр.3) а) в зоне реакции и б) на выходе из реактора. Как видно из рисунка, концентрация инициатора мало влияет на полидисперсность, тогда как значения энергий активации оказывают на нее существенное влияние.

Одним из факторов, в сильной степени влияющих на полидисперсность, является время пребывания образовавшихся макрорадикалов в реакторе. Действительно, в зоне реакции (рис. 2а) полидисперсность существенно ниже, чем на выходе из реактора (рис. 26).



Рис.2. Влияние начальной концентрации инициатора на полидисперсность при использовании

низкотемпературного

 $(k_{r2} = 10^{12}, E_{r2} = 104.5$ кДж/моль,  $T_H = 393$ К) (кр.1), высокотемпературного инициатора

 $(k = 10^{15}, E_{13} = 146,3$  кДж/моль,  $T_H = 453 K$ ) (кр.2),

последовательно двух инициаторов (кр.3).

а) в зоне реакции и б) на выходе из реактора.  $M_0 = 8.3$  моль/л.

Анализ приближенной формулы (7) показывает, что с увеличением скорости подачи реагентов полидисперсность в зоне реакции практически не изменяется, тогда как на выходе из реактора она падает.

Как уже было отмечено выше, полидисперсность полимера на выходе из реактора существенно зависит от конечной глубины превращения. Если конечная концентрация мономера  $M_k$  достаточно мала, то значение полидисперсности на выходе из реактора будет близко к значению в зоне реакции. С этой точки зрения очень полезным оказывается добавление небольших количеств полимера в исходную смесь мономера и инициатора. Например, в случае  $I_{20} = I_{30} = 0.005 \, \text{моль}/л,$  $u = 0.912 \, \text{см/мин}, r_0 = 1 \, \text{см}, r_1 = 20 \, \text{см}$  для рекомбинации полидисперсность полимера на выходе из реактора равна 9 (конечная глубина превращения равна 0,82). Добавка 10% полимера в исходную смесь дает снижение полидисперсности до 2,6 (конечная глубина превращения равна 0,93).

Таким образом, проведенный численный и приближенный анализ позволяют утверждать, что в реакторе фронтальной полимеризации может быть получен полимер с высокой глубиной превращения и заданными ММР характеристиками, в том числе среднечисленной молекулярной массой и полидисперсностью, отвечающими требованиям, накладываемым при промышленном производстве.

# Մահմանային փոխարկման աստիճանի եւ ՄՉԲ բնութագրերի կարգավորումը հոսքային համակարգերում ընթացող ռադիկալային պոլիմերացման ջերմային ալիքների տարածման դեպրում

### **Տ.Ուխաչատրյան, Ա.Տ.Տոնոյան, Դ.Ս.Գավթյան, Վ.Ա.Վոլպերտ եւ Ս.Պ.Գավթյան**

հետազոտված են ֆրոնտալ գործողությամբ գլանային հոսքային ռեակորդներում ռադիկալային պոլիմերացման ստացիոնար վիճակները։ Ստացված են պոլիմերի ելքի եւ մոլեկուլայինզանգվածային բնութագրնքի մուրավոր արտահայտությունները։ Ստացված այսրահայտնների հիման վուս ցույց է պոլվել, որ սպացվող պոլիմերի սահմանային փոխարկման խորություն, ՄՁ եւ պոլիդիապերտության կարգավորումը իրականացվում է նլային խոստությոլի աննչուն քա նակությամբ պոլիմերի ավկացումով եւ ռեւսկցիան հաղացվում մինյունցից պարքեր ակտիվացո ման էներգիաներ ունեցող երկու հարուցուցիչների խառնարությո

### REGULATION OF THE LIMIT TRANSFORMATION DEPTH AND MMD CHARACTERISTICS DURING HEAT WAVE PROPAGATION OF RADICAL POLYMERIZATION IN FLOW SYSTEM.

#### H.R. Khachatryan, A.K. Tonoyan, D. S. Davtyan, V.A. Volpert and S. P. Davtyan

Stationary conditions of radical polymerization in cylinder flow reactor of a frontal action have been studied. Approximate expressions for the yield and molecular-mass characteristics of the polymer have been obtained. On the basis of obtained expressions it has been shown, that the regulation of the limit transformation depth, the MM and the polymolecularity of the formed polymer is executed by the additions of polymer small quantities to the initial blend and initiating the reaction by blend of two initiators with different activation energies.

# ЛИТЕРАТУРА

- 1. Бабаджанян .А.С., Вольперт Вит. А., Вольперт Вл.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П - ФГВ, 1988, т.24, №6, с.77.
- 2. Бабаджанян А.С., Вольперт Вит. А, Вольперт Вл.А, Меграбова И.Н., Давтян С.П. - ФГВ, 1989, т.25, № 1, с. 27.
- 3. Меграбова И.Н., Вольперт Вит.А, Вольперт Вл.А., Давтян С.П. ДАН СССР, 1989, т. 307, № 4, с. 899.
- 4. Бостанджиян С.А., Шуликовская М.В., Давтян С.П. Теоретические основы химической технологии - 1989, т. 23, № 3, с. 340.
- 5. Богдосорьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966.
- 6. Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. ВМС, 1974, т. А16, № 3, с. 611.
- 7. Тоноян А.О., Лейкин А.Д., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. - ВМС, 1974, т. А16, № 8, с. 1848.
- Куварина Л.З., Тоноян А.О., Алексанян Г.Г., Прут Э.Э., Давтян С.П., Жаров А.А., Розенберг Б.А, Ениколопян Н.С. - ВМС, 1974, т А16, № 5, с. 1005.
- 9. Давтян С.П., Жирков П.В., Вольфсон С.А. Усп. хим., 1984, т. 53, вып. 2, с. 231.

# ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

# НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Килинини рիմիшկши ишильи 49, №4, 1996 Химический журнал Армении

УДК 541:124.7+541.128.13+542.943.7

# РЕГУЛИРОВАНИЕ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

# ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ

# СОЕДИНЕНИЙ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ГЕТЕРОГЕННЫХ

# КАТАЛИЗАТОРОВ

# Л.А. Тавадян

Институт химической физики им.А.Б.Налбандяна НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 22. У. 1996.

Рассмотрены три подхода достижения высоких выходов целевых продуктов цепных реакций жидкофазного окисления воздействием гетерогенных катализаторов:

а) избирательное стимулирование стадии вырожденного разветвления цепи;

б) развитие цепного процесса с участием активных форм поверхности катализатора (передача цепи на поверхность);

в) избирательный "отрицательный" катализ многоцентровых цепных процессов. Приводятся примеры моделирования активных форм поверхности эффективного катализатора с учетом их участия в сложном цепном превращении.

Табл.1, библ. ссылок 35.

# Введение

Гетерогенный фактор (стенки реакционного сосуда, поверхность введенного в реакционную систему гетерогенного контакта) существенно влияет на развитие цепного процесса как в газовой, так и в жидкой фазах [1-10]. Тем не менее, основная причина, значительно сдерживающая использование гетерогенного фактора для решения важнейшей задачи химии - достижения высокой селективности химической, в частности, цепной радикальной реакции, высоких выходов целевых продуктов, заключается в ограниченности сведений о связи структуры, химической природы поверхности гетерогенного контакта с его каталитическим действием в условиях цепного превращения веществ.

Подобная постановка вопроса особо актуальна для каталитических реакций окисления в жидкой фазе, где, в отличие от газофазных каталитических реакций окисления, доминирует гетерогенно-гомогенной цепной механизм превращения. Это, как нам представляется, обусловлено следующими основными причинами:

а) высокие концентрации реагентов в объеме жидкости, обычно в

10<sup>2</sup> раз превышающие эти величины в условиях газофазного катализа;

б) способствование растворителя десорбции радикалов, зародившихся на поверхности катализаторов, инициирующих цепную радикальную реакцию в объеме.

В настояцей работе предлагается ряд подходов достижения высокой селективности цепных реакций жидкофазного окисления, основанных на конструировании активных форм поверхности катализатора с учетом их роли в сложной (многостадийной) реакционной системе цепного превращения. При этом модельные реакции выбирались из соображений более выпуклого освещения возможностей предлагаемых подходов.

#### Подходы гетерогенно-каталитического регулирования

#### реакций жидкофазного окисления

#### I. Избирательное стимулирование стадии

# вырожденного разветвления цепи.

Рассмотрим механизм реакции каталитического автоокисления бензальдегида, который представляется совокупностью следующих основных стадий [10,11]:

$$0.RCHO + O_{2} \rightarrow RCO + HO_{2}$$
 зарождение цепи

 $1.RCO + O_2 \rightarrow RCO_3$ 

продолжение цепи

2. 
$$RCO_3 + RCHO \rightarrow RCO_3H + RCO$$

3.  $RCO_3H \rightarrow RCO_2 + OH$ 

вырожденное разветвление цепи

4.  $RCO_3H + RCHO \rightarrow 2RCO_2H$ 

5.  $\dot{r} + RCHO \rightarrow rH + RCO$ 

передача цепи

6. $RCO_3 \to$ молек прод. 7. $2RCO_3 \to$ молек прод.

обрыв цепи



r - радикалы ОН, RCO2, HO2.

Обычно целевым продуктом реакции окисления бензальдегида является пербензойная кислота.

Кинетический анализ механизма реакции, который строится на выявлении кинетической значимости элементарных стадий в повышении селективности реакции, выхода целевого продукта, привел к следующему выражению [11]:

$$S = \frac{(k_2 k_3 / k_6 - k_4)[RCHO]_0 + k_3 K^{-1} \ln(1 - K)}{(k_2 k_3 / k_6 + k_4)[RCHO]_0}, \quad (K \neq 0)$$
(1)

где [RCHO]<sub>0</sub> - исходная концентрация безальдегида,

 $S = [RCO_3H] / \{[RCHO]_0 - [RCHO]\}$  - селективность,

 $K = \{ [RCHO]_0 - [RCHO] \} / [RCHO]_0 - конверсия.$ 

Прежде чем перейти к анализу уравнения (1), отметим, что необходимо считаться с ситуацией, когда уравнение для селективности реакций нельзя получить аналитическим путем. Тем не менее, это не препятствует разработке принципов целенаправленного воздействия на цепную реакцию, излагаемых в настоящей работе. Нами предложен универсальный "ценностный" метод выявления кинетической значимости элементарных стадий без ограничения на сложность (многостадийность) процесса [12-15].

Однако кинетический анализ приводит к аналогичным выводам и при учете квадратичной гибели радикалов (реакция 7). При выводе уравнения предполагалось доминирование линейной гибели радикалов в условиях каталитического окисления. Как следует из уравнения (1), для достижения высокой селективности реакции по перкислоте требуется реализация двух условий:

- интенсификация стадии вырожденного разветвления цепи;

строго избирательное действие катализатора - он не должен катализировать превращение перкислоты по реакции Байера-Вилигера (стадия 4) и не должен стимулировать образование радикалов ОН, образующих в реакции с бензальдегидом фенольные соединения



Фенолы тормозят цепной процесс и одновременно, согласно (1), ухудшают показатели процесса.

Вторым этапом является *поиск каталитической системы*, соответствующей выводам кинетического анализа.

Известно, что переходные металлы, в частности ионы кобальта, катализируют распад перкислоты на радикалы по механизму Габера-Вейса без образования гидроксильного радикала [1,16]

$$S - Co^{+2} + RCO_2H \rightarrow RCO_2 + S - Co^{+3}OH$$

 $S - Co^{+3}\overline{O}H + RCO_3H \rightarrow RCO_3 + S - Co^{+2} + H_2O_1$ 

S - поверхность.

Ионы металлов обладают достаточной кислотностью, что может привести к ускорению нецелевого расхода перкислоты по реакции Байера-Вилигера. Отсюда следует вывод, что необходимо создать электронодонорное окружение иону металла, которое понизит его кислотность.

Одновременно электронодонорное воздействие приведет к тому, что ионы кобальта, участвуя в реакциях попеременного окисления-восстановления в реакционной системе, будут преимущественно находиться в высшем окисленном состоянии  $S - Co^{+}\overline{O}H$ . Это, как показано нами в [17], в свою очередь пассивирует катализатор в реакции с пероксильными радикалами (стадия (6)). Напомним, что интенсификация стадии гибели радикалов приводит к падению длины цепи реакциии, согласно (1), понижению выхода целевого продукта. Однако здесь следует подчеркнуть еще один существенный момент. Электронодонорное окружение может понизить скорость лимитирующей стадии генерации радикалов, сопровождающейся переходом  $Co^+ \to Co^{+2}$ . Последнее, как было отмечено выше, приводит к снижению селективности реакции. Не спасает ситуацию и использование иона металла с наибольшим

окислительно-восстановительным потенциалом пары  $Me^{+(n+1)} / Me^{+n}$ .

В металлоферментативных системах, в частности, в молекулах порфиринов, эта трудность преодолевается благодаря тому, что ион металла окружен развитой *n*.π -системой. Это создает высокую плотность энергетических уровней, что, в свою очередь, значительно повышает скорость электронного переноса при одинаковой разности потенциалов между донором и акцептором электронов [18].

Взяв за основу выше приведенные выкладки, в качестве эффективного катализатора получения пербензойной кислоты мы предложили металлокомплексное соединение азотсодержащего угля на основе кобальта (МКСАЗУ -Co) [10]. Данный катализатор относится к разработанному нами по принципу химической бионики новому классу гетерогенных катализаторов [19,20], химический состав которых следующий:  $Me_1C_{26-32}H_{8-12}N_{5-8}$ . Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено сильное электронодонорное влияние подложки азотсодержащего угля на активный металлический компонент [10]. Следует отметить, что в жидкой фазе для реализации кинетического режима реакции, при котором реакция особенно чувствительна к химической природе поверхности катализатора, требуется интенсивное перемешивание раствора [6,9,10].

МКСАЗУ-Со наряду с повышением скорости реакции значительно увеличивает селективность процесса по пербензойной кислоте с 50 до 85 моль % при конверсии 98 моль%. Причем, как и предсказывалось, катализатор пассивен к реакции Байера-Вилигера и не способствует образованию ингибиторов цепной реакции.

# II. Развитие цепного процесса с участием активных форм поверхности катализатора (передача цепи на поверхность)

Воспользуемся примером жидкофазного окисления этилбензола для иллюстрации данного подхода стимулирования цепной реакции [20]

$$RH + O_2 \to R + HO_2 \qquad (0)$$

$$R + O_2 \to RO_2 \tag{1}$$

$$RO_2 + RH \rightarrow RO_2H + R$$
 (2)

$$ROOH = RO + OH (3)$$
$$A\Phi + H_2O (4)$$

 $RO(OH) + RH \rightarrow MOK(H_2O) + R$  (5)

$$RO_2 + RO_2$$
  $AO + MOK + O_2$  (6)  
 $2RO + O_2$  (7)

Целевым продуктом промышленно важной реакции окисления этилбензола является гидропероксид этилбензола. Кинетический анализ механизма реакции с позиций повышения селективности реакции привел к следующему выражению [20]:

$$S_d = -\frac{d[RO_2H]/dt}{d[RH]/dt} = \frac{v - \delta^{-1}}{v + \alpha + I},$$
(II)

где S<sub>d</sub> - дифференциальная селективность реакции,

V - длина цепи, равная  $k_2[RH]/(k_6v_1)^{1/2}$ ,

v, - скорость генерации радикалов,

 $\delta = k_3 \,/\, k_4$  - доля радикалов, образующихся при распаде гидропероксида,

 $\alpha = k_7 / k_6.$ 

Расчеты, сделанные согласно (II), и экспериментальные результаты свидетельствуют, что при приемлемых скоростях окисления и в случае инициирования цепей извне, не затрагивая гидропероксид, максимально достигаемая селективность реакции по гидропероксиду составляет примерно 80 мол.%. Однако на практике имеется насущная необходимость получения более высокой селективности процесса.

Наиболее очевидный вывод, который следует из (II), заключается в возможности достижения высокой селективности реакции по гидропероксиду повышением длины цепи реакции.

При этом катализатор не должен стимулировать нецелевое расходование гидропероксида. Особенно "губительно" для цепного процесса образование ингибитора-фенола.

$$Ph(CH_3)CHO_2H \xrightarrow{Ph(CH_3)CO + H_2O} (8)$$

$$PhOH + CH_3CHO (9)$$

Рассмотрим еще один выигрышный аспект, связанный с повышением длины цепи реакции. При больших значениях V приемлемая скорость цепной реакции  $W = v_i v$  осуществлявтся в случае сравнительно низкой скорости зарождения радикалов. Это имеет существенное значение, поскольку с увеличением  $v_i$  интенсифицируются стадии (3) и (7) образования алкоксильных радикалов, подверженных  $\beta$  - распаду [21]

$$\bigcirc -CHCH_3 \longrightarrow \bigcirc -C \swarrow^O + CH_3$$
(10)

Реакция (10) может в значительной степени ухудшить показатели процесса окисления, поскольку образующиеся продукты реакции являются источниками кислот (бензойной, муравьиной), стимулирующих нецелевое расходование гидропероксида по стадиям (8), (9) и коррозию контактирующей аппаратуры.

Повышение длины цепи реакциями с помощью катализаторов является сложной, весьма нетривиальной задачей.

Наиболее реальным нам представляется поиск каталитических систем, где осуществляется передача цепи на поверхность с участием стадий:

$$R\overline{O}_2 + S - e^{+n}\overline{O}_2 H \to RO_2 H + S - Me^{+n}\overline{O}_2$$
(11)

$$S - Me^{+n}\overline{O}_2 + RH \to R^+ + S - Me^{+n}\overline{O}_2H$$
(12)

 $R + O_2 \rightarrow RO_2$ .

Очевидно, что условием каталитического увеличения длины цепи реакции окисления является превышение скоростей стадий звена цепи с участием активных форм поверхности  $\left(S - Me^{+n}\overline{O}_2, S - Me^{+n}\overline{O}_2H\right)$  над

скоростью лимитирующей стадии продолжения цепи (2) в отсутствие катализатора. Реализация данного условия не лишена оснований при температуре ниже 150°С, при которых, по видимому, может быть устойчивой гидропероксидная группа поверхности.

Действительно, рассматривая скорости стадий (2 и 12) можно прийти к выводу, что неколько меньшая реакционная способность ион-радикала кислорода по сравнению с пероксильным радикалом [22,23] может с лихвой перекрываться концентрационным фактором. В принципе возможно создание условия превышения в реакционной системе количества ион-радикала кислорода над пероксильным радикалом в  $10^3 + 10^4$  раза.

Сравнивая скорости стадий (2 и 11), отметим, что низкие количества поверхностных гидропероксидных групп по сравнению с углеводородом (как минимум в 10<sup>3</sup> раза), могут быть компенсированы значительно более высокой реакционной способностью в реакции радикального отрыва атома водорода поверхностной гидропероксидной группы по сравнению с C-H связью этилбензола. Так, значение константы скорости отрыва атома водорода пероксильным радикалом [24] этилбензола от  $\alpha - C - H$  связи молекулы этилбензола при 90<sup>°C</sup> примерно в 10<sup>3</sup> раза меньше величины константы скорости реакции третбутилпероксильного радикала с  $\alpha$  -фенилэтилгидропероксидом и пероксидом водорода [25]. При участии в реакции поверхностной гидропероксидной группы это отношение будет значительно выше вследствие более низкого значения энергии OH - связи.

Поиск котолитических систем, удовлетворяющих выводам кинетического анализа, проводим на основе металлокомплексных соединений азотсодержащего угля. На самом деле, катализаторы этого класса могут привести к повышению селективности реакции окисления этилбензола. Электронодонорное влияние подложки на активный компонент катализатора способствует образованию комплексов кислорода [23,26]. При наличии последних, согласно вышеприведенным выкладкам, можно ожидать значительного увеличения длины цепи реакции. Пониженная кислотность ионов металлов на поверхности МКСАЗУ делает их инертными к нецелевым превращениям гидропероксида. По-видимому, по той же причине устойчивы поверхностные гидропероксидные группы, являющиеся необходимым атрибутом для передачи цепи на поверхность.

В работах [19,20] в качестве эффективных катализаторов жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов был предложен ряд металлокомплексных соединений азотсодержащего угля. При этом был обнаружен значительный рост длины цепи каталитической реакции при отсутствии нецелевых превращений гидропероксида. В таблице приведены характеристики реакции окисления этилбензола в присутствии катализатора МКСАЗУ-*Ni*: Кинетические параметры реакции жидкофазного окисления этилбензола в присутствии 15г/л МКСАЗУ-*Ni* и 1,3·10<sup>-4</sup> моль/л азодиизобутиронитрила (АИБН). Конверсия составляет 16 мол.%. Температура 363*K*, *P*<sub>O2</sub> = 90,7 кПа.

Опыт	МКСАЗУ-Ме	<i>W</i> <sub>02</sub> · 10 <sup>6</sup> моль/л.	S мол.%	ν
1	Ni	2,0	96	40
2	Ni <sup>(+)</sup>	0,3	81	18
3	Ni <sup>(**)</sup>	0,2	70	12
4	АИБН	2,1	83	10

Длина цепи измерялась методом ингибиторов [1].

 $Ni^* - P_{O_2} = 18 \text{ кПа}, Ni^{(**)}$  - поверхность, термически обработанная в вакууме.

Обратимся к литературным денным. В ряде работ [27,28] методом ЭПР удалось зафиксировать наличие пероксильных радикалов в объеме реакционной смеси при гетерогенно-каталитическом жидкофазном окислении углеводородов. Показано, что скорость реакции в основном обусловлена гомогенной реакцией продолжения цепи с участием пероксильных радикалов (стадия 2). Иными словами, в изученных системах роль катализатора сводилась к интенсификации стадий зарождения радикалов. Напротив, при окислении алкилароматических углеводородов в присутствии МКСАЗУ методом спиновых ловушек показано, что меньшая концентрация радикалов в объеме по сравнению с их концентрацией в некаталитической реакции обеспечивает более высокую скорость превращения этилбензола [19]. Это является еще одним свидетельством увеличения длины цепи за счет передачи цепи на поверхность.

Ввиду принципиальности вывода об участии активных кислородных форм поверхности МКСАЗУ в развитии цепного процесса приведем ряд дополнительных экспериментальных свидетельств в пользу такого заключения:

а) методом стационарной фотохимии при низких температурах обнаружено образование гидропероксида в реакции пероксильного радикала с МКСАЗУ-*Mn* [29]

$$S - O_2^- H + Ph(CH_3)CHO_2 \rightarrow Ph(CH_3)CHO_2H + S - \overline{O}_2;$$

б) значения теплот адсорбции кислорода на поверхности МКСАЗУ
 [19] соответствуют теплоте образования ион-радикала кислорода;

в) методом йодометрического анализа идентифицированы гидропероксидные группы на поверхности МКСАЗУ вплоть до 10<sup>-2</sup> моль/г (новые экспериментальные данные);

г) установлено уменьшение величины длины цепи и, соответственно, селективности реакции с понижением концентрации кислорода в реакционной среде (табл.1, опыт №2) и при термическом очищении поверхности от гидропероксидных групп (опыт №3);

д) показан отрицательный температурный коэффициент скорости окисления в присутствии ряда МКСАЗУ, связанный с "обескислороживанием" поверхности катализаторов с повышением температуры [19,20].

# III. Избирательный "отрицательный" катализ

### многоцентровых цепных реакций

Формальная кинетика и теоретические основы избирательного ингибирования и инициирования цепных реакций изложены в наших предыдущих работах [12,13,30]. Вопреки общепринятым представлениям теории цепных реакций, показана возможность изменения относительной интенсивности цепных превращений по различным направлениям посредством генерирования или гибели определенных активных центров реакции (чаще, атомов, свободных радикалов).

Поясним суть этого явления на примере реакции окисления 2-этилгексеналя, формальную схему цепных превращений которого можно представить следующим образом:





*MO*2 <u>ЭГ</u> \_ М<sup>2</sup> \_ \_ \_ продукты

# М - полипероксидный радикал.

Цепной процесс окисления 2 - этилгексеналя осуществляется двумя типами радикалов - ацильных  $(RCO, RCO_3)$  и полипероксидных  $(M, MO_2)$ . Такая ситуация обусловлена наличием в молекуле 2-этилгексеналя двух реакционных центров - альдегидной группы и двойной связи. Ацильные радикалы приводят к образованию целевых продуктов (2этилгексеновая кислота и перкислота). Напротив, полипероксидные радикалы ответственны за образование побочных продуктов реакции (полипероксид, насыщенные кислоты,  $CO_2$  и др). Для удобства изложения не будем вдаваться в подробности кинетического анализа, а выделим лишь основные кинетические условия осуществления принципа избирательного ингибирования в реакции окисления 2-этилгексеналя [12,30].

1.  $v_{M\dot{O}_2} < \overline{v}_{cp}$ ,

2.  $a_2 > [Inh] > a_1$ ,

v<sub>MO<sub>2</sub></sub> - составляющая длина цепи [12] образования целевого продукта,

инициируемого радикалами МО2,

v<sub>ср</sub> - средняя длина цепи образования целевого продукта,

[Inh] - концентрация ингибитора,

а1,а2 - кинетические параметры.

Принципиальным условием избирательного ингибирования является условие (1). В системах, содержащих альдегидную группу и двойную связь, условие (1) осуществляется вследствие малой интенсивности реакции превращения радикалов *MO*, в ацильные [12,30].

Второе условие относится, скорее, к реализации представленной

возможности. Условие (1) очерчивает интервал действенной концентрации ингибитора: с одной стороны, концентрация ингибитора должна превыщать некую необходимую для проявления ингибирующей функции величину, с другой - ограничена сверху концентрацией, соответствующей полному подавлению цепного процесса.

Выдерживание второго условия на практике не просто следствие расходования ингибитора в течение реакции. Данная задача на первом этапе была решена с использованием гомогенного ингибитора - танола [30], способного в некоторой степени к регенерации в реакционной системе,





Тем не менее, нам представляется привлекательным использование для избирательного ингибирования цепных реакций гетерогенных контактов - "отрицательных" катализаторов, способных многократно обрывать реакционные цепи. Здесь следует сделать существенную оговорку. Возможности выбора "отрицательных" катализаторов реакций жидкофазного окисления весьма ограничены. Экспериментальные исследования кинетическим методом ЭПР и соответствующий теоретический анализ [31] привели нас к следующему заключению: в жидкой среде, в отличие от газовой, не срабатывает механизм гетерогенной рекомбинации адсорбированных радикалов. Главная причина - "вымывание" адсорбированных радикалов в объем молекулами жидкой среды.

Гетерогенная гибель пероксильных радикалов в жидкой среде становится вероятной в результате переноса электрона от иона металла [17]

$$S - Co^{+2} + R_1 R_2 CHO_2 \rightarrow S - Co^{+3}O_2^- CHR_1 R_2 \rightarrow S - Co^{+3}\overline{O}H + R_1 R_2 CO$$

Однако при создании условий многократного обрыва цепи неизбежно приходится преодолевать проблему регенерирования (восстановления) активного компонента поверхности без образования свободных радикалов.

В настоящее время единственно известными гетерогенными ингибиторами многократного действия - "отрицательными" катализаторами в системах, не содержащих ароматических соединений, являются соединения селена (*WSe*<sub>2</sub>, *MoSe*<sub>2</sub> и др.) [32,33].

Как представляется, это связано с тремя причинами:

1. Восстановленные формы соединений селена, обладающих оптимальным значением потенциала ионизации, подвержены избирательному окислению со стороны наиболее сильного окислителя - пероксильного радикала;

2. При взаимодействии селенидов с гидропероксидом доминирует механизм безрадикального его превращения

$$Se)_{S} + R_{1}R_{2}CHO_{2}H \rightarrow (SeO)_{S} + R_{1}R_{2}CHOH$$

3. Окисленная форма соединений селена имеет возможность регенерироваться - восстанавливаться по двухэлектронному механизму без образования свободных радикалов [34]:

 $(Se)_{s} + R_{1}R_{2}CHO_{2} \rightarrow (SeOH)_{s} + R_{1}R_{2}CO$   $(SeOH)_{s} + R_{1}R_{2}CHO_{2} \rightarrow (SeO)_{s} + R_{1}R_{2}CO + H_{2}O$   $(SeO)_{s} + RCHO \rightarrow (Se)_{s} + RCO_{2}H(R(O)CHO)$ Каталитический цикл

На наш взгляд, заслуживает внимания мысль о том, что возможно способностью к "отрицательному" катализу в какой-то степени обусловлены уникальные биохимические свойства соединений селена [35]. Тем не менее, интуитивно, представляется вероятным создание многокомпонентных систем с аналогичным принципом действия "отрицательного" катализа.

Вышеприведенные рассуждения позволили рекомендовать селенид вольфрама в качестве эффективного "отрицательного" катализатора цепной реакции окисления 2-этилгексеналя. Посредством *WSe*, удалось повысить селективность реакции по 2-этилгексеновой кислоте от 45 до 72 мол.% при конверсии 46 мол.%.

#### Заключительные замечания

В настоящей работе не ставилась цель продемонстрировать все возможности гетерогенно-каталитического регулирования цепных реакций окисления. Тем не менее, из рассмотренных подходов можно сделать определенное заключение.

Решение задачи - достижение высоких выходов целевых продуктов

57

трудноуправляемых сложных свободнорадикальных цепных превращениях - во многом зависит от услешного преодоления следующих этапов:

а) выявление кинетической значимости элементарных стадий;

б) моделирование поверхности эффективного катализатора с точки зрения ее физико-химического участия в сложном химическом превращении.

#### Օրգանական միացությունների հեղուկաֆազ օրսիդացման շղթայական ռեակցիաների կարգավորումը հետերոգեն կատալիզատորների ներգործությամբ

#### Լ.Ա.Թավադյան

Դիւրարկված են հեղերոգեն կապալիզատրորների ներգործությամբ նեղուկաֆազ օքսիղացման շղթայական ռեակցիաներում նպակակային արգասիքների բարձր ելքի հասնելու երեք մոպեցում։

ա/ Շղթայի վերասերված ճյուղավորման փուլի ընդրողական խթանում

բ/ Շղթայական պրոցեսի զարգացում կատալիզատորի մակերեսի ակրիվ ձեւերի մասնակցությամբ (շղթայի փոխանցում մակերեույթի վրա)։

գ/ Բազմակենդրոն շղթայական պրոցեսների ընդրողական «բացասական» կապալիզ։

Բերված են էֆեկտիվ կատալիզատորի ակտիվ ձեւերի մոդելավորման օրինակներ՝ հաշվի առնելով բարդ շղթայական փոխարկումներում նրանց ֆիզիկա-քիմիական մասնակցությունը։

# THE REGULATION OF ORGANIC COMPOUNDS LIQUID PHASE OXIDATION REACTIONS BY AN INFLUENCE OF HETEROGENEOUS CATALYSTS

#### L.A. Tavadyan

Three approaches of achievement the high yield of special purpose products of the liquid phase oxidation chain reactions by the effect of heterogeneous catalysts are considered.

a' Selective stimulation of the chain degenerated branching stage.

b) Development of the chain processes with the participation of catalysts surface active forms (the transfer of the chain on the surface),

c) Selective "negative" catalysis of multicentral chain processes.

Examples of simulation of the effective catalysts surface active forms are given with consideration of their physic-chemical participation in the complex chain conversion.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Л., ОНТИ, 1934.
- 2. Налбандян А.Б., Варданян И.А. Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван, АН Арм.ССР. 1986.
- 3. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. - М., Наука, 1973.
- 4. Воеводский В.В. ДАН СССР, 1953, т.90, №5, с.815.
- 5. Азатян В.В. Усп. хим., 1985, т.54, № 1, с.33.
- 6. Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Великян И.В. Хим.физика, 1993, т. 12, №4, с. 466.
- 7. Гороховатский Я.Б., Корниенко Т.П., Шаля В.В. Гетерогенно-гомогенные реакции. - Киев, Техника, 1972.
- Лебедев Н.Н Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза.- М., Химия, 1981.

- Блюмберг Э.А., Нориков Ю.Д. Гетерогенный катализ и ингибирование реакций жидкофазного окисления органических веществ. Итоги науки и техники. Кин. и кат. М., 1984, т. 12, с.3.
- Товодян Л.А. Свободнорадикальные реакции в гетерогенном катализе и ингибировании жидкофазного окисления органических соединений. Автореферат дисс. на соиск. уч.ст.доктора хим.наук.М., 1988, 43с.
- Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. Минск, Наука и техника, 1974.
- 12. Тавадян Л.А. Арм.хим.ж., 1987, т.40, №2, с 81.
- 13. Мартоян Г.А., Тавадян Л.А. Кин. и кат., 1992, т.33, №3, с.491.
- 14. Tavadyan L.A., Martoyan G.A. Chem. Phys. Rep., 1994, v. 13, p. 783.
- 15. *Тавадян Б.А., Мартоян Г.А.* Хим.ж.Армении, 1995, т.48, №1-3, с.3.
- 16. Sheldon R.A., Kochi J.K. Metall-catalysed Oxidation of Organic Compounds. New York, Acad. Press, 1981.
- 17. *Тавадян Л.А., Мардоян В.А., Налбандян А.Б.* Арм.хим.ж., 1986,т.39, №3, с.137.
- 18. Лихтенитейн Г.И. Многоядерные окислительно-восстановительные металлоферменты. М., Наука, 1979, с.216.
- 19. Тавадян Л.А., Тоникян А.К. Арм.хим.ж., 1987, т.40, № 10, с.610.
- 20. Тавадян Л.А., Тоникян А.К. Кин. и кат., 1989, т.ЗО, №1, с.128.
- Tavadyan L.A., Nalbandyan A.B., Vidoci T., Gal D. Oxid.Commun., 1983, №4, №1-4, p. 189.
- 22. Нориков Ю.Д., Салуквадзе Л.В., Розентуллер Б.В., Спиридонов К.Н. Кин. и кат., 1981, т.22, №1, с.252.
- Скибида И.Л., Сахаров А.М., Эмануэль О.Н. Гомогенно-каталитическое окисление органических соединений. Активация молекулярного кислорода. Итоги науки и техники. Кин. и кат., М., 1986, т. 15, с. 110.
- 24. Эмануэль Н.М., Гал Д. Окисление этилбензола. М., Наука, 1984.
- 25. *Тавадян Л.А., Мардоян В.А., Налбандян А.Б.* Арм.хим.ж.,1986, т.39, №3, с.137.
- 26. Nishinaga A., Tomita H. J.Molec.Catal., 1980, v.7, №2, p. 179.
- 27. Гороховатский Я.Б., Евмененко Н.П., Кост В.М., Хижный В.А. -ТЭХ, 1973, т.9, №3, с.373.
- 28. Fukuzumi S., Ono J. J.Chem.Soc., Perkin trans. II, 1977, №6, p.784.
- 29. Тавадян Л.А., Тоникян А.К. Кин. и кат., 1988, т.29, с.731.
- 30. Тавадян Л.А., Маслов С.А., Блюмберг Э.А., Эмануэль Н.М. -ЖФХ, 1977, т.51, с.1301.
- 31. Тавадян Л.А., Тоникян А.К. Кин. и кат., 1988, т.29, №1, с.43.
- 32. Смирнова А.Л., Тавадян Л.А., Блюмберг Э.А. Нефтехимия, 1982, т.22, №4, с.513.
- 33. *Тавадян Л.А., Карапетян А.П., Мадатовян В.М.* Кин. и кат., 1987, т.28, №6, с. 1307.
- 34. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Селен и селениды, М., Наука, 1964.
- 35. Абрамова Ж.Н., Оксенгендлер Г.И. Человек и противоокислительные вещества. Л., Наука, 1985, с.50.

# ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

# НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Кијшицишић рիմիшцић հилићи 49, №4, 1996 Химический журнал Армении

УДК 541.128.13 + 541.515

# РОЛЬ РАДИКАЛОВ В ГЕТЕРОГЕННО-ГОМОГЕННЫХ

# КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Т.А.Гарибян

Институт химической физики им.А.Б.Налбандяна НАН Республики Армения, Ереван Поступило 22.V.1996

Кинетическим методом вымораживания радикалов (КМВР) с ЭПР обнаружены радикалы в газовой фазе при низком (13,3 Па) и атмосферном давлениях над поверхностью ряда катализаторов в процессах окисления  $C_1 - C_4$  углеводородов. Изучено взаимодействие радикалов, полученных вне зоны катализа, с типичными катализаторами этих процессов в зависимости от их пористости, удельной поверхности, Me - 0 связи и строения. На примере окислительной конденсации метана (ОКМ) установлена роль радикалов и показаны пути повышения эффективности каталитического превращения.

Рис. 4, табл. 1, библ.ссылок 36.

В области гомогенного цепного окисления различных соединений накоплены многочисленные данные по влиянию на эти процессы поверхности реактора. Установлены закономерности зарождения и гибели радикалов, активных частиц, ведущих эти процессы, влияния поверхности на продолжение и разветвление цепи [1-5].

Многие процессы каталитического окисления, считавшиеся ранее гетерогенными, протекают по гетерогенно-гомогенному механизму [6,7]. В обзорах [8,9] приведены примеры гетерогенно-гомогенного механизма глубокого и парциального окисления различных углеводородов, полученные косвенными методами и, в частности, с помощью метода раздельного калориметрирования. Однако до экспериментального обнаружения радикалов предложенные схемы окисления являлись лишь гипотетическими. Разработанный в ИХФ Армении под руководством академика А.Б.Налбандяна КМВР [4,10] позволил вплотную подойти к установлению роли радикалов в каталитических процессах парциального и глубокого превращения органических соединений [11].

В работе [11] обобщены результаты исследований реакций каталитического окисления  $CH_4$ ,  $CH_2O$ ,  $CH_3OH$  и  $C_3H_6$ , полученные сотрудниками лаборатории кинетики и катализа ИХФ НАН Армении. Установлено, что первая стадия процесса - активация исходных молекул - протекает на поверхности оксидных катализаторов с образованием промежуточных комплексов и радикалов. В активации молекул углеводородов участвуют поверхностные ион-радикальные формы кислорода O.  $O^{2^-}$ , а также пероксид-ион  $O_2^{2^-}$ , которые с повышением температуры переходят в ион-радикал  $O^-$  [12,13].

Согласно современным представлениям [7,14], основанным на кинетических изотопных и спектрокинетических данных, на поверхности оксидных катализаторов при окислении пропилена образуются  $\pi$  и  $\delta$  аллильные комплексы, которые при взаимодействии с кислородом превращаются в акролеин и продукты глубокого окисления в зависимости от условий проведения процесса (температуры, давления, содержания кислорода в реакционной смеси). В работе [7] предполагалось образование аллильного ра-



Рис. 1. Превращение  $C_2H_5CI$  и образование продуктов на Zn() в зависимости от времени эксперимента: 1 - конверсия, 2 - CO<sub>2</sub>, 3 - акролеин, 4 -  $C_3H_6$ 

дикала, который затем превращается в аллильный комплекс. В работе [15] было изучено взаимодействие пропилена с Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. MoO<sub>3</sub> и Q и Y молибдатом висмута при 723 К и давлении 6+130 Па, а в [16] - взаимодействие C3H5CI при 663 K с ZnO, MnO2, MgO и MoO3/MgO в богатой и бедной кислородом смеси. В газовой фазе над поверхностью катализаторов обнаружены аллильные и аллилперекисные радикалы. Установлено, что при взаимодействии С. Н. С. с оксидами в системах, содержщих небольшое количество кислорода (0,5 об.%), происходит частичное восстановление поверхности катализатора, приводящее к изменению состава продуктов: уменьшается количество СО2, появляются продукты рекомбинации и диспропорционирования аллильных радикалов (рис. 1). В объеме над ZnO на 80 мин, а над MnO<sub>2</sub> на 100 мин обнаруживаются аллильные радикалы. В продуктах глубокого окисления даже на MnO2 - катализаторе в этих условиях появляется акролеин. При помещении ампулы с отработанными катализаторами ZnO и MnO, в резонатоо ЭПР зарегистрированы Zn<sup>+</sup> и  $Mn^{+2}$ , соответственно.

На оксиде молибдена в продуктах реакции много акролеина, но отсутствуют радикалы в объеме. Эти данные указывают, что акролеин образуется на поверхности катализатора или через радикалы со скоростью большей, чем десорбция их в объем, или через другие промежуточные соединения. С помощью подвижного пробоотборника в изотермической зоне реакции проведено прямое доказательство наличия





Рис.2. Кинетические кривые превращения: а)  $CH_4$  и б)  $CH_2O$  на  $SiO_2$  при 900 K. Смеси в об.%.  $CH_4$ -33,8,  $O_2$ -16,7,  $N_2$ -50,0;  $CH_2O$ -2,3; воздух-97,7. инициированного катализатором гомогенного образования диаллила при окислении  $C_3H_6$  на ZnO [11].

Использование КМВР позволило при окислении  $CH_{A}$ на SiO, и Y-ALO, [17] обнаружить в газовой фазе радикалы НО, и  $CH_3O_2$ . Установлены закономерности их накопления в зависимости от температуры и состава смеси и показано, что максимальная концентрация радикалов над SiO, в 2,5 раза больше, чем над  $\gamma - A l_{2} O_{2}$ , а конверсия *СН*<sub>4</sub> на /1/,*О*<sub>3</sub> в 3 раза выше. Это указывает на большую долю гетерогенной стадии окисления СН. на  $\gamma - Al_2O_3$ . Основные продукты окисления  $CH_{A}$ на SiO, *СН*<sub>2</sub>*O*, *СО*, *СО*<sub>2</sub>, *Н*<sub>2</sub> и Н.О. На .41,0, в продуктах СН,О не обнаружен. Возникает вопрос, образуются ли радикалы только из СП<sub>А</sub> при его окислении или превращение CH,Oтакже протекает по гетерогенно-гомогенному механизму?

В работе [18] КМВР позволил обнаружить  $HO_2$  радикалы в газовой фазе над поверхностью  $SiO_2$  и  $AI_2O_3$ . На рис.2 для сравнения приводятся данные по окислению  $CH_{\star}$  и  $CH_{\star}O$  на  $SiO_{2}$  при 900 К. Как видно из рисунков, радикалы образуются при окислении как метана, так и формальдегида, и концентрация их в обоих случаях изменяется симбатно с концентрацией оксида углерода.

Анализ опытных данных показал, что переход реакции окисления  $CH_4$  в объем связан с доокислением образовавшегося на поверхности  $CH_2O$ , в результате чего образуется CO, а в газовую фазу десорбируют радикалы  $HO_2$ . Количество  $CO_2$  непрерывно растет с ростом времени контакта, что, по-видимому, является результатом полного окисления  $CH_4$  и  $CH_2O$  на поверхности  $SiO_2$ . На основании анализа полученных результатов в [17, 18] авторами предложена схема гетерогенно-гомогенного окисления  $CH_4$  на  $SiO_2$  и  $\gamma - Al_2O_3$ .

Для выявления соотношения скоростей зарождения и гибели радикалов на поверхности катализаторов изучено взаимодействие ряда радикалов, полученных вне зоны катализа, с типичными катализаторами окисления органических соединений при давлении 13,3 Па в различных температурных интервалах [16, 19-21]. Установлено влияние прочности Me-O связи исследуемых оксидов, их пористости и удельной поверхности, а также строения радикалов на процессы их гибели и зарождения. Вследствие высокой реакционной способности радикалов многие оксиды восстанавливаются в ходе такого взаимодействия. Восстановление катализаторов сопровождается образованием перекисных радикалов, частично вылетающих в объем. По мере восстановления, т.е. по мере упрочнения Me-O связи, гибель радикалов резко уменьшается, увеличиваются их подвижность на поверхности и вылет в газовую фазу [19]. Так, в продуктах окисления пропилена при атмосферном давлении в смесях, бедных кислородом, начинают преобладать диаллил и ален.

В работе [20] изучен распад диаллила на ZnO и  $Bi_2O_3$  при 773 K и P=7,5 Па в присутствии 0,13 Па  $O_2$ . Показано, что восстановленные катализаторы генерируют аллильные радикалы, десорбирующиеся с поверхности в газовую фазу. За генерацию радикалов ответственны приповерхностные  $Zn^+$  и  $Zn^0$  в ZnO и  $Bi^{2+}$  в  $Bi_2O_3$ .

При определенной же связи Me - O существенную роль при захвате радикалов играют удельная поверхность, пористость и кислотность катализаторов. В работе [21] изучено взаимодейетвие радикалов разного типа:  $CH_3O_2$ ,  $C_4H_9O_2$ ,  $C_3H_5$  и  $C_3H_5O_2$  с  $SiO_2$  и  $\gamma - AI_2O_3$  в зависимости от их удельной поверхности и пористости. Установлено, что с непористыми  $SiO_2$  радикалы  $C_3H_5$ ,  $CH_3O_2$  и  $C_4H_9O_2$ , не взаимодействуют. Увеличение пористости  $SiO_2$  приводит к росту гибели исследуемых радикалов.  $AI_2O_3$  независимо от пористости "прозрачен" для радикалов  $C_3H_5$ , тогда как радикалы  $CH_3O_2$  и  $C_4H_9O_2$  полностью захватываются им уже при комнатной температуре. В работе [21] показано также, что пористость  $SiO_2$  определяет направление процесса окисления  $C_3H_6$ , а в работе [22] - окисления  $CH_3O_2$  на  $AI_2O_3$ , в отличие от  $SiO_2$  (~ одинаковая удельная поверхность и пористость), хорошо объясняет описанные

ранее данные [17, 18], полученные при окислении  $CH_4$  на  $SiO_2$  и  $AI_2O_3$ . Выход радикалов и, следовательно, гомогенная составляющая процесса в присутствии  $SiO_3$  значительно выше.

Такая специфичность взаимодействия радикалов и катализатора определяет как пути превращения реагентов, т.е. в конечном счете - селективность реакции, так и каталитическую активность. Парциальное окисление на селективных катализаторах, в зависимости от условий эксперимента может сопровождаться, как мы видели выше, глубоким окислением продуктов реакции в газовой фазе с участием десорбирующихся с поверхности катализаторов радикалов. Последние могут образовываться и непосредственно в газофазных превращениях продуктов, как, например  $CH_2O$  или  $CH_3CH_2O$  и  $C_3H_4O$ , получающиеся при окислении метана или метанола и пропилена, соответственно [11]. Поэтому знание механизма процесса и роли радикалов в нем может повысить эффективность каталитической системы.

В последние годы значительный интерес ученых всего мира был прикован к процессу окислительной конденсации метана (ОКМ) в С углеводороды, имеющему большие практические перспективы. Эта реакция оказалась и удобной моделью для изучения гетерогенно-гомогенных процессов.



Рис.3. Зависимость накопления радикалов RO<sub>2</sub> от конверсии CH<sub>4</sub> при разных температурах над 10% K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Время накопления в узле вымораживания - 10 мин.

Образование радикалов в этом процессе было доказано различными методами, в том числе и методом ЭПР [23-25]. Так, в работе [24] с использованием КМВР нами были обнаружены радикалы в условиях ОКМ при низком атмосферном И давлениях прив сутствии ZnO и 10% Na201 ZnO а в [25] - в присутствии AL,O, И 10% К20/ АЛ20 в интервале температур 833+1053 К. Более акгенерации тивными в радикалов являются

промотированные калием и натрием катализаторы. В зоне реакции радикалы существуют в виде радикалов  $CH_3$  ввиду того, что равновесие реакции уже при 800 K смещено вправо [26]. Однако в холодных частях - в зоне вымораживания они стабилизируются и регистрируются в виде радикалов  $CH_3O_2$ . На рис.3 показана корреляция скорости превращения метана на 10%  $K_2O/AI_2O_3$  и концентрации радикалов  $CH_3$  в газовой фазе. Если  $CH_3$  образуется на поверхности и выходит в объем, то наблюдается параллельное изменение концентрации радикалов и скорости превращения  $CH_4$ . В случае превращения радикалов  $CH_3$  на поверхности эта корреляция нарушается. С помощью подвижного пробоотборника установлено [24, 25], что концентрация радикалов в газовой фазе, за слоем катализатора, в пределах изотермической зоны реактора убывает с увеличением расстояния от катализатора. При этом концентрация  $C_2$  - углеводородов увеличивается. Скорость гибели радикалов в газе описывается уравнением второго порядка, что еще раз свидетельствует о преобладании гомогенного образования  $C_2H_6$  [25].

Таблица

Относительная интенсивность сигнала ЭПР радикалов  $RO_2$ , образующихся при взаимодействии  $CH_4$ .  $C_2H_6$  и  $C_2H_4$ с ZnO и 10% Na<sub>2</sub>O/ZnO при 723-948 K и13,3 Па за 10 мин накопления

Углеводород	$T^0, K$	ZnO	10% Na20/ZnO	Тип радикала
		отн. ед.	отн. ед.	
CH	753	1	20	$CH_{3}O_{2}$
- 1	803	11	54	J 44
	823	19	66	and the second sec
	881	33	96	
	913	40	82	-
	948		52	and the second sec
$C_2H_6$	723		30	$C_{\gamma}H_{s}O_{\gamma}$
	813	4	105	
	833	8	120	and the second s
	873	10	130	_ 5 h h h
	883	-	135	
	913	-	152	
$C_2 H_A$	813	1	20	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	843	8	25	J ~
	873	10	30	
	883	-	-	

В работе [24] изучено окислительное превращение  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$  и  $C_3H_6$  и  $C_3H_8$  на ZnO и 10%  $Na_2O/ZnO$  при атмосферном и 13,3 Па давлении. В таблице дается сравнительная картина образования радикалов при окислении вышеуказанных углеводородов в интервале температур 720+950 K при P=13,3 Па. Как видно, 10%  $Na_2O/ZnO$  генерирует в газовую фазу значительно большее количество радикалов, чем ZnO. При взаимодействии  $C_2H_4$  и  $C_2H_6$  с ZnO в идентичных условиях десорбируется практически одинаковое, небольшое количество радикалов, что свидетельствует о быстром протекании дегидрирования  $C_2H_6$  в  $C_2H_4$  на ZnO. Термическое превраще-

ние  $C_2H_4$  через промежуточное соединение или полимерные радикалы приводит к образованию радикалов  $CH_3$  и  $CH_3O_2$ , коксованию поверхности и образованию оксидов углерода (исследования при атмосферном давлении). Прекращение подачи на оксид цинка  $C_2H_4$  и  $C_2H_6$ и вакуумирование системы при той же температуре (870 K) приводят к десорбции радикалов с поверхности катализатора в объем и накоплению их в узле вымораживания.

Промотированный катализатор работает стабильно, коксование поверхности не наблюдается в течение длительного времени. Выход радикалов C2H5 при подаче C2H6 на Na2O/ZnO растет с температурой. Эти данные вместе с данными по окислению С2 Н, на промотированном натрием оксиде цинка при атмосферном давлении говорят об участии радикалов С. Н. в ОКМ в газовой фазе. В продуктах обнаружен в основном C2 H4, в узле вымораживания - радикалы C2 H5. Реакция этильных радикалов протекает, по-видимому, в основном в газовой фазе, т. к. (табл.8) подача на катализаторы этилена приводит к прекращению генерации радикалов уже при 880 К, коксованию поверхности и выносу металлического цинка. При окислении С, Н, на Na, O / ZnO при атмосферном давлении в продуктах образуются в основном СО, и Н.О. Эти данные свидетельствуют о том, что генерация радикалов С2H5 из С2H6 осуществляется с большей скоростью, чем дегидрирование  $C_2 H_6$  в  $C_2 H_4$ .

Роль ионов щелочных металлов сводится к увеличению количества радикалов в газе и уменьшению коксования поверхности оксидов в связи с уменьшением числа кислотных центров поверхности [27]. Увеличение количества радикалов в газе в присутствии промотора объясняется также тем, что в активации  $CH_4$ , помимо центров  $O^{--}$  и  $O^-$ , начинают играть роль  $Me^+O^-$  центры, обнаруженные методом ЭПР на поверхности Li / MgO и Na / MgO в [28]. В работе [28] установлено также, что концентрация  $Me^+O^-$  центров коррелирует со скоростью образования радикалов.

Таким образом, ОКМ протекает по гетерогенно-гомогенному механизму с участием метильных и этильных радикалов.

Пероксид водорода также может играть инициирующую роль в реакциях окисления углеводородов. В [29] установлено, что термическое окисление  $CH_4$  в кислородсодержащие продукты инициируется добавками  $H_2O_2$ . В работах [30, 31] показано, что в реакторах с сильно развитой поверхностью и в присутствии оксидных катализаторов [32] распад  $H_2O_2$  до 723 K протекает преимущественно гетерогенным путем по радикальному механизму с выходом в объем радикалов  $HO_2$ . Радикалы OH,  $HO_2$  и  $O_2^-$  были обнаружены методом ЭПР на поверхности  $SiO_2$ ,  $\gamma - AI_2O_3$  и ZnO [32]. В работе [33] экспериментально показано, что образующиеся при гетерогенном распаде радикалы  $HO_3$  и OH ре-

агируют на поверхности с молекулой  $CH_4$ , приводя к образованию радикалов  $CH_3$  и  $CH_3O_2$ , переходящих с поверхности в газовую фазу и инициирующих гомогенный процесс. Известно также, что многие катализаторы превращения органических соединений, особенно в условиях недостатка кислорода, как в случае ОКМ, теряют со временем свою каталитическую активность из-за накопления на поверхности продуктов уплотнения (ПУ). Проблема коксования катализаторов имеет общий характер.ОКМ - окислительно-восстановительный процесс, в ходе которого на стадии реокисления поверхностных кислородных форм принимает участие пероксид водорода по реакциям [13]:

$$[O]_{s} + RH \rightarrow [OH]_{s} + R$$
 (активация)

2. 
$$[OH]_s + O_2 \rightarrow [O]_s + HO_2$$
  
3.  $[OH]_s + HO_2 \rightarrow [O]_s + H_2O_2$   
4.  $H_2O_2 \rightarrow 2OH$   
5.  $[OH] + OH \rightarrow [O]_s + H_2O$ 

Импульсное введение в реакционную смесь небольших (<0.1 об.%) концентраций Н, О, приводит к более интенсивному реокислению ПОверхности и восстановлению ее способности генерировать радикалы. При этом с поверхности снимаются продукты уплотнения, переходящие в газовую фазу в виде СО и СО, [34]. Нами [35, 36] был изучен процесс ОКМ со смесями, содержащими, в одном случае, метан и кислород, в другом - метан, кислород, пероксид водорода при одинаковых температурах (1000 К), скорости потока (0,3 л/ч) и атмосферном давлении на



(реокисление)

Рис.4. Зависимость суммарной концентрации C<sub>2</sub> - углеводородов от времени реакции. Катализатор 10% Na<sub>2</sub>OI ZnO.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> подается в импульсном,
 в постоянном режиме.

большом ряде катализаторов: 10% *PbO*/аэросил; *ZnO*; 10%  $Na_2O/ZnO$ ;  $Na_2O/MgO$  и  $La_2O_3/MgO$  [34]. Содержание  $H_2O_2$  в смеси не превышало 0,1 об.%. Для всех рассмотренных катализаторов постоянное присутствие паров  $H_2O_2$  в смеси приводило к росту соотношения  $C_2H_4/C_2H_6$ . Однако со временем эффект действия  $H_2O_2$  ослабевал и далее практически переставал сказываться.

На рис.4 (кр. 1,2) приведены зависимости суммарного количества C<sub>2</sub> - углеводородов от времени реакции (катализатор 10% Na<sub>2</sub>O/ZnO) при постоянной (1) и импульсной подаче пероксида водорода (2). Постоянная подача пероксида водорода подразумевает подачу смеси 9CH<sub>4</sub> +1O<sub>2</sub> +0,01H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в течение всего времени эксперимента. Импульсная, или попеременная, подача осуществлялась чередованием смесей  $9CH_4 + 1O_2$ и  $9CH_4 + 1O_2 + 0,01H_2O_2$ . Продолжительность импульса (время подачи каждой смеси) зависела от условий опыта (скорости потока, длины коммуникаций, катализатора). Для скорости потока 0,3 л/ч время ввода смеси  $CH_4 + O_2 + H_2O_2$  составляло 2 мин и 3 мин - для смеси СН<sub>4</sub>+0, на 10% Рb\аэросил, ZnO, 10% Na, 0/ZnO и 10% Na2O/MgO [34]. В случае 1% La2O3/MgO эксперименты проводились со смесью 50% CH<sub>4</sub> в воздухе при 760°C, Ратм. В этом случае катализатор дезактивировался после значительно большего времени работы (> 4 ч). Поэтому время, в течение которого подавалась смесь метан-воздух, удлинялось до 25 мин, после чего подавалась смесь метан-воздух-пероксид водорода в течение 1-2 мин. Как видно из рис. 26, при реализации попеременного импульсного режима подачи пероксида водорода удается поддерживать первоначальный высокий выход продуктов ОКМ во времени. Материальный баланс по углероду при ОКМ на всех изученных катализаторах для смесей, содержащих пероксид водорода, составляет 93-97%, в то время как для смесей  $CH_4 + O_2$  -50-55%. Это позволяет сделать вывод, что  $H_2O_2$  действительно способствует удалению ПУ, одновременно принимая участие в формировании активных центров поверхности и сохраняя тем самым эффективную работу катализатора во времени.

Таким образом, выявление стадий образования и гибели радикалов на поверхности, установление природы активных центров катализаторов, а также ведущих реакцию промежуточных комплексов и радикалов может помочь в выборе катализаторов и условий селективного превращения углеводородов в ценные продукты органического синтеза.

#### Ռադիկալների դերը հումոգեն-հետերոգեն կատալիտիկ պրոցեսներում

#### Թ.Ա.Դ.արիբյան

Օգտագործելով ուսղիկալների սառեցման կինեւթիկական մեթոդը, որը մշակված է Հայաստանի ԳԱԱ Քիմիական ֆիզիկայի ինսպիպոուլում, հաստապված է, որ շատ կադալիպիկ օբփդայցման պրոցեսներ, որոնք նախկինում համարվում էին հետերագեն, ընթանում են հետելագենհոմոգեն մեխանիզմով։ Մեթանի կոնդենսացման-օբսիդացման ռեակցիայի մոդելի հիման վրա ցույց է արված, որ ազատ ռաղիկալների դերի բացահայտումը թույլ է տալիս բարձրացնելու կատալիպիկ փոխարկումների արդյունավելությունը։

#### The role of radicals in catalytic homogeneous heterogeneous processes

#### T.A.Garibyan

By using the kinetic radical freezing method, developed at the Institute of Chemical Physics of Armenian NAS, it was founded, that various catalytic oxidative processes, which were considered as heterogeneous, occur by heterogeneous-homogeneous mechanism. On the model of the reaction of methane oxidative condensation it was shown, that revelation of free radicals role allows to increase catalytic processes effectively.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Семенов Н.Н. Цепные реакции. М., Наука, 1986, с.534.
- 2. Налбандян А.Б., Варданян И.А. Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван, Изд. АН Арм.ССР, 1986, с.224.
- 3. Азатян В.В. Усп. хим., 1985, т.54, с.33.
- 4. Налбандян А.Б., Манташян А.А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд.АН Арм.ССР, 1975, с.259.
- 5. Богоявленская М.Л., Ковальский А.А. ЖФХ, 1946, т.20, №11, с.1326.
- 6. Гороховатский Я.Б., Корниенко Т.П., Шаля В.В. Гетерогенно-гомогенные реакции. Киев, Техника, 1972, с. 128.
- 7. *Морголис Л.Я.* Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М., Химия, 1977, с.327.
- 8. Берман А.Е., Марголис Л.Я. Проблемы кинетики и катализа /под ред.Крылова О.В. М., Наука, 1981, т. 18, с. 48.
- Брайловский С.И., Темкин О.Н., Трофимова И.В. Проблемы кинетики и катализа /под ред.Крылова О.В. М., Наука, 1985, т.19, с.146.
- Гарибян Т.А. Новый принцип изучения кинетики и механизма газофазных реакций. Автореферат дисс. на соиск. уч.ст. канд.хим. наук. Москва, 1971.
- Garibyan T.A., Margolis L.Ya. Heterogeneous Homogeneous Mechanismof Catalytic Oxidation. Cat.Rev.Sci.Eng., 1990, v.31, No 4, p.355.
- 12. Липаткина Н.И., Швец В.А., Казанский В.Б. Кин. и кат., 1978, т. 19, №4, с.979.
- 13. Синев М.Ю., Марголис Л.Я., Корчак В.Н. Усп.хим., 1995, т.64, №4, с.349.
- 14. Grasselli R.R., Burington J.d. Adv.Catal., 1981, v.30, p.132.
- 15. Martir W. and J.H.Lunsford J.Am.Chem.Soc., 1981, v.103, p.3728.
- 16. *Мурадян А.А., Газарян К.Г., Гарибян Т.А., Налбандян А.Б.* Арм.хим.ж., 1983, т. 36, № 1, с.8.
- 17. Нерсесян Л.А., Гарибян Т.А., Марголис Л.Я., Налбандян А.Б. -ДАН СССР, 1975, т.220, с.605.
- 18. Нерсесян Л.А., Мурадян А.А., Гарибян Т.А., Марголис Л.Я., Налбандян А.Б. - Арм.хим.ж., 1978, т.31, с.33.
- 19. *Мурадян А.А., Газарян К.Г., Гарибян Т.А., Налбандян Н.Б.* Кин. и кат., 1984, т.25, №6, с.1415.
- 20. *Мурадян А.А., Гарибян Т.А., Налбандян А.Б.* Кин. и кат., ·1988,т.29, №6, с.1432.
- 21. Мурадян А.А., Григорян Р.Р., Манукян Н.С., Гарибян Т.А.- Хим.физика, 1991, т.10, №2, с.227.
- 22. Григорян Р.Р., Мурадян А.А., Гарибян Т.А., Симонова Л.Г.- Кин. и кат., 1991, т.32, №4, с.902.
- 23. Driscoll D.V., Marter W., Wang J. X., Lansford J.H. J. Am.Chem.Soc., 1985, v. 107, p.5062.
- 24. *Мурадян А.А., Гарибян Т.А., Налбандян А.Б.* Арм.хим.ж., 1988, т.41, № 1-2, с.43.

- 25. Синев М.Ю., Корчак Б.Б., Крылов О.В., Григорян Р.Р., Гарибян Т.А. - Кин. и кат., 1988, т.29, №5, с.1105.
- 26. Benson S.W. J.Am.Chem.Soc., 1965, v.87, p.972.
- 27. *Миначев Х.М., Усачев Н.Я., Удут В.Н., Ходаков В.С.* Усп.хим., 1988, т.57, вып.З, с.385.
- Ho T., Wang J.-H., Lin C.-H., Lunsford J.H. J.Am.Chem.Soc., 1985, v.107, p.5062.
- 29. *Минасян В.Т., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* Кин. и кат., 1985, т.26, №4, с.984.
- 30. *Минасян В.Т., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* Хим.физика, 1984, т.З, №7, с.993.
- 31. Вартикян Л.А., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. ДАН СССР, 1980, т.274, №4, с.914.
- Арутюнян А.Ж., Газарян К.Г., Гарибян Т.А., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. - Кин. и кат., 1988, т.29, №4, с.880.
- Minasyan V.T., Grigoryan G.L., Nalbandyan A.B. Oxid comm., 1988, v.11, p.87.
- 34. Вартикян Л.А., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. Арм.хим.ж., 1986, т.39, №4, с.205.
- 35. Вартикян Л.А., Минасян В.Т., Гарибян Т.А. Кин. и кат., 1994, т.35, №4, с.385.
- Garibyan T.A., Muradyan A.A., Grigoryan R.R., Vartikyan L.A., Minasyan V.T., Manukyan N.S. - Cat.Today, 1995, v.24, p.249.
# ՀԱՅԱՍՏՄՆԻ ՀՄՆՐԱՊԵՏՈԻԹՅՄՆ ԳԻՏՈԻԹՅՈԻՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

# НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Кијшифшир рифиции ишпри 49, №4, 1996 Химический журнал Армении

УДК 541.14+541.124

# ВРЕМЯРАЗРЕШЕННАЯ ХИМИЧЕСКИ

# ИНДУЦИРОВАННАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

# ЯДЕР ПРИ ФОТОЛИЗЕ АЦЕТОНА.

# РАССМОТРЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ

#### Ш.А.Маркарян

### Ереванский государственный университет

Поступило 2. V. 1996

С помощью времяразрешенной химически индуцированной динамической поляризации ядер (ХИДПЯ) изучен фотолиз ацетона под действием лазерного облучения (308нм.) Для основных продуктов (ацетон, бутанон, метан, этан) получены зависимости величин поляризации от микросекундной временной зволюции и интенсивности света. Обнаружены ранее не наблюденные поляризации некоторых продуктов. Эффекты ХИДПЯ трактуются в свете первоначально образованних геминальных (синглет- $S_1$  и триплет- $T_1$ ) и свободно-радикальных F-пар. Рассмотрено влияние растворителя (ацетона, образовання этих пар и характер продуктов. Обсуждена возможность двухфотонного процееса для  $\Omega$ -расцепления синглетного ацетона. Представлен детальный радикально-парный механизм фотолиза ацетона.

Рис.3, табл.1, библ.ссылок 14.

Времяразрешенная ХИДПЯ и химически индуцированная динамическая поляризация электронов (ХИДПЭ), как современные методы изучения элементарных стадий радикального фотопревращения кетонов дополняют друг друга. Возможности протекания двухфотонного процесса для  $\alpha$ -распада кетонов с участием триплетного  $T_1$  и синглетного  $S_1$  состояний рассмотрены в работах [1-3]. Существует множество работ по ХИДПЭ фотолиза ацетона [4,5].

Одним из основных вопросов в этих исследованиях, который до сих пор остается не полностью решенным, является подтверждение участия возбужденного синглетного ацетона  ${}^{1}Ac_{1}$  в начальной стадии фотораспада [6]. В работе [7] на основании определения коэффициента усиления ХИДПЯ сделано заключение о том, что  $\alpha$ -фотораспад дибензилкетона в основном протекает из синглетного состояния.

Основными задачами в области фотохимии кетонов в настоящее время являются выявление радикальных пар, их электронного состояния, временная эволюция сигналов ХИДПЯ (ХИДПЭ), спиновая динамика и динамика реакций, а также влияние различных факторов (температура, растворитель, концентрация добавляемого тушителя, интенсивность лазерного облучения) на эти процессы [4-9].

Полученные в данной работе результаты по ХИДПЯ продуктов фотораспада ацетона в ацетонитриле (как непротонодонорном полярном растворителе) указывают на протекание двухфотонного процесса Ораспада синглетного ацетона Ас, . Обнаруженные эффекты ХИДПЯ и анализ продуктов подтверждают, что, помимо первоначально образованной результате самотушения радикальной пары В (СН3) СОН СН2СОСН3, в триплетном электронном состоянии, т.н. геминальной триплетной пары, при высокой интенсивности лазерного излучения образуется также геминальная синглетная радикальная па-СН. . Показано, что поляризация для основных продукpa: CH.CO тов (метан, 2-бутанон, этан и ацетон), образующихся с участием метильных радикалов, рождается в свободно диффундируемых радикальных парах с некоррелированными спинами (*F*-пары).

#### Экспериментальная часть

Измерения проведены на ЯМР спектрометре "Bruker CXP-200-FT-NMR 200 МГц". Совместная конструкция спектрометра с флеш-лазерным источником света и процедура регистрации времяразрешенной ХИДПЯ описаны в работе [10]. В качестве лазерного источника света использован Хе/СІ эксимер лазер (308 нм. длительность импульса 20 нс) "Lambda-Physics EM6-100".Выходная энергия лазера варьировалась от 20 до 150 млДж/импульс. Спектры ХИДПЯ получены в среднем после 30÷50- кратного облучения при разных временах после действия лазера t от 0,5 до 1000 мкс. Концентрация ацетона C<sub>40</sub> = 5·10<sup>-2</sup> моль/л. Большинство измерений проведено в растворах ацетонитрила. Оптическая плотность для 5 мм ЯМР составила о.п 308 = 0,055. Образцы были обезгажены четырехкратным откачиванием воздуха, путем замораживания, отмораживания и запаивания ампул под вакуумом. Использовали стектроскопически чистый ацетон (Fluka) и дейтерированные растворители (ацетонитрил, вода, циклогексан) без дальнейшей очистки.

### Результаты и их обсуждение

На рис.1 показан протонный (200 МГц) спектр ХИДПЯ (интегральный эффект), полученный после действия лазерного облучения с наиболее высокой интенсивностью (t = 10 мкс) на раствор ацетона в ацетонитриле ( $C_{Ac} = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л). Приписание сигналов ХИДПЯ разным продуктам представлено в таблице. Поляризационные эффекты для очень коротких времен (t, время после действия лазерного облучения)  $t \le 1$  мкс ( $10^{-6} c$ ) регистрировались только для ацетона (1), бутанона (3) и метана (2). Образование этих продуктов, а также енола ацетона (9) можно наблюдать и при сравнительно низких интенсивностях света.



Рис. 1. Интегральные эффекты ХИДПЯ после лазерного фотолиза ацетона в ацетонитриле - d<sub>3</sub> C<sub>Ac</sub> = 5·10<sup>-2</sup> моль / л. Энергия одиночного импульса 130 млДж / импульс. Использованы 10мм ампулы. Обозначения даны в тексте и в таблице.

Для применения правила Каптейна с целью определения электронного состояния радикальной пары [11] использованы следующие значения магнитных параметров радикалов:

$$CH_3(g = 2.0025; a = -2.28 \text{ MT});$$
  $CH_3CO(g = 2.0005; a = +0.4 \text{ MT});$   
 $CH_3CO(g = 2.0044; a = -1.98 \text{ MT});$ 

$$(CH_{3})$$
,  $COH(g = 2.0031; a = +2.0 \text{ MT});$ 

Следует отметить, что знаки поляризации для ацетона, метана, 2-бутанона и З-метил-З-гидорокси-2-бутанона (10) согласуются с данными фотораспада триплетнего ацетона в водных растворах ранее изученного с помощью времяразрешенного [8] и стационарного [12] методов ЯМР. В этих работах рассматривается образование двух типов геминальных триплетных пар - одна образуется после  $\alpha$ -распада триплетного ацетона  $\overline{CH_3}$   $O\overline{CCH_3}^T$ , другая - в результате его самотушения  $(CH_3)_2 COH$   $CH_2 COCH_3$ . Однако, ограничиваясь рассмотрением этих пар, нельзя объяснить общую картину поляризационных эффектов, обнаруженных в данной работе. Существенным отличием является применение в нашем случае высокоинтенсивного лазерного облучения. Кроме того, в ацетонитрильном растворе, по сравнению с водным, поглощение света больше.

При использовании высоких интенсивностей света наблюдаются:

1). эмиссия сигнала этана (E, отрицательная поляризация), для которого при сравнительно низких интенсивностях света вообще не обнаруживают поляризационные эффекты. Отметим, что в водном растворе этан несет положительную поляризацию [8];

2). значительная поляризация для бутанона;

3) поляризация для продуктов (6)-(12), которые ранее не были идентифицированы.

На рис.2 представлены временные зависимости эффектов ХИДПЯ для четырех основных продуктов после лазерного флеш-фотолиза ацетона в ацетонитриле. Из рис.2 видно, что для 2-бутанона поляризация приобретает наибольшее значение уже при 10 мкс и после этого величина поляризации остается постоянной в течение временной эволюции. Интересно отметить, что такое же поведение временной эволюции по-



Рис.2. Временная эволюция эффектов ХИДПЯ для основных продуктов после фотолиза ацетона  $C_{Ac} = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л в ацетонитриле  $d_3: 1$  - ацетон, 2 - метан, 3 - бутанон, 4 - этан. ляризации наблюдено и для другого основного продукта - метана (кр.2 на рис.2). Между тем, в водном растворе временная шкала образования бутанона, после которого поляризация практически не меняется, соответствует более чем 100 мкс. Из вышеизложенного можно сделать вывод, что в нашем случае за поляризационные эффекты метана и бутанона ответственны одинаковые по электронному состоянию радикальпары. Очевидно, ние эти пары являются Fпарами (пары с некоррелированными элек-

тронными спинами). Действительно, химически единственный приемлемый путь образованин бутанона - это рекомбинация радикалов  $CH_3$  и  $CH_2COCH_3$ , которые могут встречаться только после выхода из соответствующих пар, образуя F-пары, которые и являются основным источиком поляризации бутанона (табл.). Сходная с бутаноном временная зависимость поляризации для метана указывает на то, что его образование обусловлено диспропорционированием  $CH_3$  и  $(CH_3)_2COH$ радикалов также в F-паре. Этот результат, а также факт быстрого образования бутанона исключает возможность создания положительной поляризации (A) метана в результате отрыва метильным радикалом атома водорода от молекулы ацетона.

Отрицательную поляразацию (E) для ацетона в принципе можно объяснить рекомбинацией радикалов или в геминальной паре  $CH_3CO$   $CH_3^T$ , или в паре  $CH_3CO$   $CH_3^F$ . В работе (8) в основу берется образование триплетной пары. Такое представление согласуется с положительной поляризацией, обнаруженной для этана [8]. Однако в нашем случае имеет место не только отличающийся ход временной зависимости поляризации ацетона, но и отрицательная поляризация для этана, обратная той, которая наблюдалась в работе [8] (рис. 1).

Образование этана, очевидно, является результатом рекомбинации двух метильных радикалов

$$2CH_3 \rightarrow C_2H_6$$

Отрицательная поляризция для этана может только являться результатом выхода метильных радикалов из такой геминальной радикальной пары, которая, согласно правилу Каптейна, должна находиться в синглетном электронном состоянии  $\overline{CH_3CO}$   $CH_3^{S}$ . Разумно представить, что при высокоинтенсивном лазерном облучении раствора ацетона в ацетонитриле, где происходит большее поглощение света, становится реальным существование двухфотоннго процесса для  $\alpha$  распада синглетного ацетона (см. схему).

Таким образом, при высоких интенсивностях лазерного облучения фотофизические и фотохимические процессы радикальных превращений ацетона в ацетонитриле отличаются от тех, которые наблюдались для водных растворов.

Одним из основных результатов является и то, что в нашем случае образование продуктов с участием метильных радикалов в основном происходит из свободно-диффундированных радикальных пар (F-пары). В частности, отрицательная поляризация для ацетона возникает в результате рекомбинации радикалов в F-паре:  $\overline{CH_3}$   $\overline{CO}$   $\overline{CH_3}^F$ . С другой стороны, в результате самотушения ацетона образуется геминальная пара в триплетном состоянии  $\overline{(CH_3)_2}$   $\overline{COH}$   $\overline{CH_2}COCH_3$ . Именно диспропорционирование в этой паре как дополнительный путь поляризации ацетона является причиной наблюдаемой усиленной отрицательной поляризации протонов ацетона

(рис.1.). Для представления совокупности фотофизических и фотохимических процессов необходимо учесть, что на возбужденное синглетное состояние ацетона  ${}^{1}Ac_{0}$  может действовать как эффективный тушитель (например, триэтиламин) [4,5,9], так и большая интенсивность лазера, приводящая к двухфотонному  $\Omega$ -распаду синглетного ацетона. Очевидно, что в отсутствие эффективного тушителя при большой интенсивности облучения может происходить только  $\Omega$ -распад синглетного ацетона. Вместе с этим, из-за достаточно длинного времени жизни триплетного ацетона в ацетонитриле ( $50\pm 2$ ) мкс при  $24^{0}C$  и ( $58\pm 2$ ) мкс при  $19^{0}C$  [13] становится реальным самотушение триплетного ацетона за счет межмолекулярного переноса атома водорода, приводящего к образованию геминальной триплетной радикальной пары:

$$(CH_3)_2 COH CH_2 COCH_3$$

Таким образом образование геминальных пар можно представить следующей схемой:

$$^{1}Ac_{0} \xrightarrow{hv} ^{1}Ac_{1} \xrightarrow{HTEP_{ROM6. nepex} ^{3}}Ac_{1} \xrightarrow{IAc_{0}} \overline{(CH_{3})_{2}\dot{C}OH} \dot{CH_{3}COCH_{3}}^{T}$$

Вышедшие в объем радикалы  $(CH_3)_2 COH$  и  $CH_2 COCH_3$  совместно с радикалами  $CH_3 CO$  и  $CH_3$  могут образовывать пары с некоррелированными электронными спинами (*F*-пары):  $\overline{CH_3 CH_2 COCH_3}^F$ ,  $\overline{CH_3 (CH_3)_2 COH}^F$ ,  $\overline{CH_3 CO CH_3}^F$ . Дальнейшая рекомбинация и диспропорционирование в вышеотмеченных радикальных парах приводят к наблюдаемым эффектам ХИДПЯ (табл.)

$$(CH_3)_2 COH CH_2 COCH_3^T \xrightarrow{Perom6.} (CH_3)_2 C(OH)CH_2 CH_3 (8)$$

$$E E$$

$$GH_3 COCH_3 + CH_2 = C(OH)CH_3$$

$$E E$$

$$(1) (9)$$

$$CH_3 CO CH_3^T \longrightarrow CH_3 COCH_3$$

$$E$$

$$\overline{CH_3} \quad CH_2COCH_3 \qquad F \qquad CH_3CH_2COCH_3$$

 $\dot{C}H_3 (CH_3)_2 \dot{C}OH$  рекомб.  $(CH_3)_3 COH$  (11) дисар. A  $CH_4 CH_2 = C(OH)CH_3$ A (2) A

AE

Выходящие из синглетной пары  $CH_3\dot{C}O\dot{C}H_3$  метильные радикалы несут отрицательную поляризацию и в итоге получается отрицательная поляризация протонов этана.

$$2CH_3 \longrightarrow C_2H_6 \quad (4)$$
  
E

Образование других, приведенных в таблице, продуктов представляется следующим образом:

 $2CH_3CO \rightarrow CH_3COCOCH_3$  (5)

 $CH_3CO + CH_2COCH_3 \rightarrow CH_3COCH_2COCH_3$  (6)

 $2CH_3COCH_2 \rightarrow CH_3COCH_2CH_2COCH_3$  (7)

О значительном вкладе F-пар говорит и тот факт, что при длинных временах (t = 1000 мкс) абсолютная величина отрицательной поляризации метильной группы енола (9) уменьшается. Это объясняется созданием положительной поляризации при диспропорционировании в паре  $CH_3 (CH_3)_2 COH^{*}$ , что частично компенсирует отрицательную поляризацию  $CH_3$  - группы енола. Эта же пара ответственна за создание положительной поляризации для метана.

На рис.3 показаны зависимости интенсивностей поляризации от энергии импульса для четырех основных продуктов, которые образуются с участием метильных радикалов. Из этого рисунка следует, что для всех этих продуктов характерна квадратичная зависимость и, следовательно, двухфотонный процесс ответственен за образование метильных радикалов.

Следует отметить, что отличительной чертой ацетонитрила как растворителя является то, что он является плохим (слабым) фотовос-

становительным агентом. Поэтому следует ожидать, что в растворителях, которые способны взаимодействовать с возбужденным агентом-ацетоном, эффекты ХИДПЯ будут иными. С этой целью были проведены эксперименты в циклогексане  $(C_6 D_{12})$ . Интересно отметить, что в этом случае отрицательная поляризация (Е) для ацетона проявляется начиная с t≥10мкс и усиливается при достижении t = 1000 мкс. Это наблюдение показывает возможность BO3никновения отрицательной поляризации (E)ацетона ИЗ



Рис.3. Зависимость абсолютной величины поляризации от энергии лазерного импульса для продуктов 1, 2, 3 и 4. Время регистрации после действия лазера 10мкс.

СН,СО СН, . Отметим, что метильные радикалы несут отрицательную поляризацию после выхода из синглетной геминальной пары. Таким образом, проведенный экскперимент в свою очередь подтверждает то, что основным путем создания отрицательной поляризации для ацетона является рекомбинация в паре  $\overline{CH_3COCH_3}^F$ . В циклогексане, помимо самотушения триплетного ацетона, согласно [14], может происходить также тушение триплетного ацетона молекулами циклогексана, за счет отрыва атома водорода из циклогексана. Полученные нами хидпя указывают по на существование результаты  $\overline{(CH_3)}_2 \dot{C}OH$   $\dot{C}_6 H_{11}$  триплетной радикальной пары, где  $g_{\dot{C}_6 H_{11}} = 2.0026$ . Действительно, как и следовало ожидать наблюдаемая при всех временах (после действия лазера) положительная поляризация метильной группы енола может являться результатом диспропорционирования именно в этой паре. Кроме этого, различие, в сравнении с полярным непротонодонорным ацетонитрилом, проявляется и в том, что до 5 мкс поляризация для ацетона положительна, а начиная с 10 мкс становится отрицательной. Вместе с тем, очень слабая поляризация A, и то после 10 мкс, наблюдается для метана. Это означает, что метана образуется мало и метильные радикалы в циклогексане, в отличие от растворов в ацетонитриле, образуются незначительно. Полученные данные говорят о способности протонодонорного растворителя, в данном случае циклогексана, взаимодеиствовать с возбужденным триплетным ацетоном с образованием кетильного  $(CH_3)_2 COH$  радикала. При этом, как

следует из литературных данных, полярность протонодонорного растворителя не является определяющим фактором в этом процессе. Константы скоростей тушения триплетного ацетона алканами и спиртами одного порядка - 10<sup>5</sup> л.моль.<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> [13,14].

Продукт		Протоны	м.д.	хидпя
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	(1)	CH <sub>3</sub> -	2,09	Ε
CH <sub>4</sub>	(2)	CH4	0,204	A
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(3)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	0,96	A
		$CH_3CH_2$	2,43	E
$C_2H_6$	(4)	CH <sub>3</sub> -	0,86	E
CH <sub>3</sub> COCOCH <sub>3</sub>	(5)	CH <sub>3</sub> -	2,25	А
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	(6)	-CH <sub>2</sub> -	3,50	А
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	(7)	- <i>CH</i> <sub>2</sub> -	2,64	А
$CH_3COCH_2(OH)C(CH_3)_2$	(8)	$\left(CH_3\right)_2 C$	1,18	Е
		-CH <sub>2</sub> -	1,95	ε
$CH_3C(OH) = CH_2$	(9)	CH <sub>3</sub>	1,74	ε
$CH_3COC(OH)C(CH_3)_2$	(10)	$(CH_3)_2C$	1,28	А
$(CH_3)_3 COH$	(11)	CH <sub>3</sub> -	1,23	А
$(CH_3)_2 C(OH)(HO)C(CH_3)_2$	(12)	CH <sub>3</sub> -	1,17	А

ХИДПЯ при фотолизе ацетона (0,05 моль/л в ацетонитриле)

#### Ժամանակի ընթացքում տարալուծված քիմիապես հարուցված միջուկների դինամիկական բեւեռացումը ացետոնի ֆոտոլիզի ժամանակ։ Լուծիչի ազդեգությունը

#### Շ.Ա.Մարգարյան

Ժամանակի ընթացքում տարալուծված քիմիսալես հարուցված միջուկների դինամիկական բնեռացման (ՔՀՄԴՔ) օգնությամբ ուսումնասիրվել է ացեւրոնի ֆուրոլիզը լազերային ճառագայթման (308 նմ) ազդեցությամբ։ Տիմնական վերջնանյութերի (ացետոն, բութունոն, մեթան եւ էթան) համար սպացվել են բեւեռացման մեծության կախվածությունները՝ միկրովայրկյանային ժամանակամիջոցից եւ լույտի ինպենսիվությունից։ Ուրոշ վերջնանյութերի համար հայտնաբերվել են նախկինում չգրանցված բեւեռացման էֆնկտինը։ ՔՀՄԴՔ էֆնկտիները բացագարվում են ելնելով սկզբից եւեթ գոյացող (գեմինալ) ուսոիկալային զույգերի՝ մինդնալ չլ եւ պորիսլիսը Tլ եւ ազապ ռադիկալային զույգերի /Բ/ առաջացմամբ։ Քննարկված է լուծիչի բևույթի (ացնարներլիկունիս, ցիկլոհեքսան, ջուր) ազդեցությունը այդ զույգերի առաջացմանն եւ վերջնանյութերի բևույթի վրա։ Բացահայտված է երկֆուտի պրոցեսի հնտրավորությունը սինգլեր ացետոնի (Հ-ծեղջման հաս մար։ Ներկայացված է ացետոնի ֆուտլիզի ռադիկալագույգային մանրամտոս մեխոսիզմը։

#### TIME-RESOLVED CIDNP DURING THE PHOTOLYSIS OF ACETONE SOLVENT EFFECT

#### Sh.A. Markarian

Laser flash photolysis (308nm) of acetone has been studied by the means of net CTDNP. The microsecond time-evolution and intensity dependencies of polarization for main products (acetone, butanone, methane and ethane) were obtained. Several not previously recognized polarization of products were found. Two types of geminate  $(S_1 \text{ and } T_1)$  as well as F-radical pairs were considered as sources for observed CIDNP effects. The solvent effect on the formation of these pairs and CIDNP pattern of products were discussed.

The possibility of two-photon process for  $\alpha$ -cleavage of singlet acetone was revealed. The detailed radical pair mechanism of acetone photolysis is presented.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. McGimpsey W.G., Scaiano J.C. J.Am.Chem.Soc., 1987, v. 109, p.2179.
- 2. Jent F., Paul H., Fischer H. Chem. Phys. Lett., 1988, v. 146, p. 315. д
- 3. Mukai M., Yamauchi S., Hirota N. J.Phys.Chem., 1989, v.93, p.4411.
- 4. *Hirota N., Tominaga K., Yamauchi S.* Bull.Chem.Soc.Japan, 1995, v.68, p.2997 и ссылки, приведенные там.
- 5. McLauchlan K.A., Simpson N.J.K., Smith P.D. in "Spin Chemistry", Ed.by Y.J.I'Haya, 1991, p.26.
- 6. Henne A., Fischer H. J.Am.Chem.Soc., 1977, v.99, p.300.
- 7. Sakata t., Terazima M., Azum T. in "Spin Chemistry", Ed.by Y.J. I'Haya, 1991, p.145.
- 8. Leuschner R., Fischer H. Chem. Phys. Lett., 1985, v. 121, p.554.
- 9. Markarian S.A., Fischer H. in 6th Organic Free Radical Internat. Symp., The Netherlands, 1992.
- 10. Vollenweider J.-K., Fischer H., Hennig J., Leuschner R. Chem. Phys., 1985, v.97, p.217.
- 11. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск, Наука, 1978, 296с.
- Vaish S.P., McAlpine R.D., Cocievera M. J.Am.Chem.Soc., 1974, v.96, p.1683.
- 13. Porter G., Dogra S.K., Loutfy R.O., Sugamori S.E., Yip R.W. -J.Chem. Soc.Faraday Trans.I, 1973, v.69, p. 1462.
- 14. Tominaga K., Yamauchi S., Hirota N. J.Phys.Chem., 1991, v.95, p.3671.

# ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

# НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Кијшиџпшић քիմիшиши hшильи 49, №4, 1996 Химический журнал Армении

УДК 541.128.54

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ВИДЕ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ П.С.Гукасян, А.А.Манташян

Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна НАН Республики Армении, Ереван Поступило 20.V.1996

Разработаны и использованы реакторы двух типов, которые позволят получать высокие концентрации свободных радикалов в ходе химической реакции в газовой фазе в особых режимах и на поверхности твердых тел в мягких условиях. Установлено, что реакционноспособные частицы - свободные пероксидные радикалы типа  $RO_2$ , в данных условиях осуществляют процессы эпоксидирования олефинов с высокой скоростью. Показана также возможность гидрирования CO,  $CO_2$ , альдегидов, кетонов и других соединений с помощью адсорбированных активированных форм водорода.

Рис.4, библ.ссылок 16.

Теория разветвленных цепных реакций Н.Н.Семенова привела к выводу о том, что в ходе химического превращения могут накапливаться сверхравновесные концентрации активных центров за счет химической энергии реагирующей системы [1]. Это предсказание теории было подверждено экспериментально на примере реакции окисления водорода [2].

В медленных цепных газофазных реакциях, в частности в вырожденноразветвленных реакциях окисления углеводородов, предполагалось существование активных центров типов R,  $RO_2$ .  $HO_2$  и др. Хотя в литературе обсуждалось множество схем с участием этих радикалов [1-3], тем не менее впервые в этих процессах экспериментально они были обнаружены благодаря кинетическому методу вымораживания радикалов в сочетании со спектрометром ЭПР [4]. Именно этим методом в ИХФ Армении показано, что в медленных газофазных реакциях окисления углеводородов концентрация радикалов достигает  $10^{13}$  см<sup>-3</sup> [4-6].



Рис. 1. Реакционные узлы.

а) Для изучения стабилизированных холодных пламен углеводородов:
 I - предпламенная зона, II - зона стабильного холодного пламени.
 б) Для изучения реакции активированного водорода

 в гетерогенных условиях:
 I - предреакционная зона, II - зона реакции - I,I'- электропечи;

г. предреакционная зона, п - зона реакции - т,т - электропечи;
 2,2' - капилляры подачи реагентов; 3,3' - диафрагмы; 4,4' - термопары;
 5,5' - узлы вымораживания; 6,6' - резонатор.

Представляло существенный интерес изучить реакции окисления углеводородов в особых режимах процесса и осуществлять химическое превращение в экстремальных условиях. С этой точки зрения эффективным оказался режим холодных пламен. Был создан новый метод стабилизации холодного пламени (СХП) [7] с применением кинетического метода вымораживания радикалов.

На рис. 1а приведена схема разработанного реактора. Реактор позволяет изучать СХП в условиях газофазного окисления различных углеводородов. Наиболее подробно изучена СХП пропана [7,8]. Реагирующая смесь  $C_3H_8$ :  $O_2 = 1:1$  при T=603 K и давлении 35,7 кПа поступает в I часть реактора, в которой подготавливается пламя. ХП возникает во II зоне реактора. Путем вымораживания незначительной доли (0,5%) реагирующих газов на пальцеобразном отростке сосуда Дьюара и регистрацией радикалов методом ЭПР можно получить прямые данные о концентрации и природе радикалов. Опыты показали, что во всех случаях в первой и во второй зонах реактора в наибольших концентрация ях регистрируются алкилпероксидные радикалы. При этом концентрация радикалов в зоне СХП намного превышает концентрацию их в

предпламенной зоне, достигая величины  $10^{14} + 10^{15}$  см<sup>-3</sup>.

На рис.2 приведены зависимости данные перокконцентрации сидных радикалов OT общего давления реакционной смеси в зоне пламени при двух температурах. Как видно, концентрация радиказоне пламени лов 8 достигает 10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup> при Добавки P = 70кПа. ацетальдегида и перуксусной кислоты в зону реакции в количествах, соответствующих максимальной концентра-



Рис.2. Зависимость концентрации перекисных радикалов в зоне холодного пламени пропана от общего давления смеси:

### 1 - T=625 K: 2 - T=613 K.

ции обнаруживаемых в реакции, увеличивали концентрации радикалов в зоне СХП еще в 1,5+2 раза. Таким образом, разработанный метод дает возможность получить высокие концентрации радикалов в реакционной зоне (~ $10^{15}$  см<sup>-3</sup>) при достаточно мягких условиях. Создается возможность успешно использовать данный режим для проведения различных процессов с участием радикалов  $RO_2$ . Таким образом, СХП может рассматриваться как высокоактивная реакционная среда, а разработанная конструкция реактора, в которой стабилизируется ХП, как реактор для осуществления окислительных процессов, представляющих также практический интерес. Так, было показано [3], что при введении олефинов - этилена и пропилена в зону СХП наблюдается их эффективное эпоксидирование. Образование оксидов олефинов имеет место в результате реакции

$$RO_2 + c = c \longrightarrow RO + c - c$$

(1)

Определена константа скорости эпоксидирования пропилена при T = 625K, которая оказалась равной  $K_{625K} = 1.2 \cdot 10^4 \,\mathrm{m}^{-1} \mathrm{cek}^{-1}$ .

Экспериментально было установлено, что высокие концентрации радикалов в СХП не только вызывают интенсивное превращение введенных в эту зону соединений (олефинов и др.), но также активно воздействуют на покрытия стенок реактора. Так например, при окислении пропана [9] и ацетальдегида [10] в режиме ХП наблюдается изменение состава солевых покрытий стенок реактора. Это является еще одним свидетельством в пользу того, что активные частицы могут вступать в различные реакции также на поверхности твердых тел. Для изучения таких реакций мы использовали видоизмененный вариант реактора [11], в котором образование и дальнейшие реакции активных частиц протекают на поверхности. Реактор (рис. 16) изготовлен из пирексовой трубки и расположен вертикально в электропечи. Здесь также использован принцип осуществления процесса в два этапа.

В первой части реактора происходит активация одного из компонентов реагирующих газов ( $H_2$ ), затем активные частицы поступают в зону II, где в разных опытах помещаются слои различных инертных носителей (порошки цеолита, кварца, тефлона и др.). Другие компоненты реагируощих газов подаются прямо в зону II с помощью подвижного капилляра 2'. В отличие от [11] в нашем случае капилляр 2' снабжен приспособлением, которое осуществляет его плавное передвижение во второй зоне. Конец капилляра имеет шарообразную форму с множеством отверстий для выхода газов, что обеспечивает равномерное распределение реагирующих газов во второй зоне. Методика позволяет полностью исключить контакт реагирующих газов с катализатором, а следовательно, и возможные отравления последнего. Реактор снабжен узлом отбора газов на вымораживание для изучения процесса на уровне реакции свободных радикалов.

В качестве катализатора в первой части реактора помещались слои сложных гидридов металлов -  $ZrNiH_3$  или  $ZrCoH_3$ . Изучено влияние температуры, расстояния между местом подачи реагентов и поверхностью катализатора, добавки кислорода, природы инертного носителя и др. на процесс гетерофазного гидрирования этилена, CO  $CO_2$  а также соединений, содержащих карбонильные группы.

Опыты проводились при T=373-573 *К*, P=90 кПа. Во всех опытах методом ЭПР было установлено, что в процессе парамагнитные частицы в газовой фазе не обнаруживаются. Иная картина наблюдается в твердой фазе, для изучения которой опыты проводились непосредственно в резонаторе радиоспектрометра "Varian E-4", куда помещался катализатор. После активации катализатора в токе водорода в твердой фазе регистрируется спектр ЭПР, приведенный на рис.3.



Наличие активной формы водорода при активации гидрида установ-

Рис.3. ЭПР спектры ZrNiH<sub>3</sub>;

1 - до активации, 2 - активированный в токе  $H_2$  при T=373 K. лено также с помощью индикаторного метода. С этой целью над катализатором в различных опытах помещался слой порошкообразного или спрессованного в виде таблетки WO ,. Известно, что в отличие от молекулярного который водорода. практически не взаимодействует с WO<sub>2</sub>, при температурах ниже 670 К [12], атомарный водород взаимодействует с ним, приводя к образованию вольфрамовой бронзы ( $H_xWO_3$ ). При этом происходит изменение окраски от желтой ( $WO_3$ ) до синей ( $H_xWO_3$ ). В наших опытах и порошок, и таблетки  $WO_3$ , начиная с T=370-420 K, превращаются в синюю бронзу. Наличие вольфрамовой бронзы установлено нами также методом рентгенофазного анализа. Показано, что образуется бронза состава  $H_{0,35}WO_3$ . С повышением температуры образуется  $WO_3$ .

Исходя из полученных данных и имея ввиду, что активные частицы водорода на поверхности очень подвижны и легко мигрируют от одного центра к другому (спилловер [13]), происходящие процессы можно предположительно представить в следующем виде:

$$ZrNiH_3 \Leftrightarrow ZrNiH_{(3-x)}xH$$
 (2)

$$ZrNiH_{(3-x)}H + xS \Leftrightarrow ZrNiH_{(3-x)} + xSH$$
(3)

$$WO_3 + xSH \rightarrow H_*WO_3 + xS$$
 (4)

где 5 - активные центры поверхности.

Изучена реакция гидрирования этилена. Определялась скорость процесса в зависимости от места подачи реагента и расстояния от поверхности катализатора [14], измерялась температура в разных точках реакционной зоны при начальной температуре реакции 320 K (рис.4). В результате реакции наблюдалось изменение температуры. Во всех случаях максимум тепловыделения расположен в зоне инертного слоя и соответствует местам подачи этилена. Величина  $\Delta T_{\rm max}$  тем больше, чем ближе к слою катализатора. С увеличением расстояния между местом подачи реагента и поверхностью слоя катализатора значение

∆*T*<sub>тах</sub> уменьшается и на расстоянии 10мм приближается к нулю.

Изменение  $\Delta T_{\rm max}$  показано на кр.4 рис.4. Отметим, что аналогичная зависимость наблюдается и для скорости реакции. Наблюдаемые явления можно объяснить уменьшением концентрации активного водорода с расстоянием из-за рекомбинации или дезактивации 8 пути. Зкспериментально измеренная энергия активации гидрирования этилена составляет  $1 \div 2$ ккал/моль.

Изучено также влияние добавок кислоро-



Рис.4. Распределение температуры по вертикали оси реактора (штрихованная линия соответствует границе раздела фаз).

При подаче этилена на расстоянии от раздела фаз 3 мм (1); 6 мм (2); 10 мм (3).

T=320 K;  $C_2H_4 = 3$ см<sup>3</sup>/мин;  $H_2 = 18$ см<sup>3</sup>/мин.

да на процесс гидрирования этилена. При T=320 К кислород в количествах 1+5% (от общей реагирующей смеси) вместе с этиленом подавался в реакционную зону II. Наблюдалось уменьшение скорости гидрирования этилена, что противоречит данным по влиянию кислорода на процесс гидрирования этилена на металлических катализаторах [15]. Это свидетельствует о том, что механизмы гидрирования в рассмотренных случаях разные. Если в экспериментальных условиях [15] кислород активирует металлическую поверхность, то в нашем случае, по-видимому, - в условиях спилловера водорода активными частицами, осуществляющими реакцию гидрирования, являются  $H_{anc}$ . Диффунди-

руя с гидридов на поверхность инертных носителей, они взаимодействуют с этиленом, в частности, по следующему механизму:

$$H_{anc} + C_2 H_4 \to C_2 H_{Sanc} \tag{5}$$

$$C_2 H_{\text{sanc}} + H_{\text{anc}} \to C_2 H_6 \tag{6}$$

В присутствии кислорода могут также идти процессы взаимодействия  $H_{adc}$  и  $C_2H_{5adc}$  с  $O_2$ , приводящие к образованию сравнительно малоактивных радикалов  $HO_{2adc}$  и  $C_2H_5O_{2adc}$ . При этом, естественно, скорость реакции гидрирования этилена будет уменьшаться, что и наблюдается на опыте.

В опытах, когда в реакционную зону II подаются CO и  $CO_2$ , основными продуктами процесса являются  $CH_4$  и  $H_2O$ . В продуктах реакции другие углеводороды обнаруживаются лишь в следах.

В случае подачи альдегидов и кетонов [16] при сравнительно низких температурах T=373 *К* основными продуктами реакции являются спирты.

$$RCOH + 2H_{anc} \to RCH_2OH \tag{7}$$

С повышением температуры T>373 К образуются углеводороды и в основном метан.

$$RCH_2OH + 2H_{anc} \rightarrow R'H + H_2O$$
 (8)

Таким образом, подходы двухэтапного осуществления процесса позволяют получать высокие концентрации активных реакционноспособных частиц в мягких условиях и осуществлять реакции эпоксидирования олефинов и гидрирования различных соединений.

Ռեակցիոն համակարգի քիմիական էներգիայի օգտագործումը բարձր կոնցենտրացիայի ակտիվ մասնիկների ձեւով՝ օքսիդացման եւ հիդրման ռեակցիաների իրականացման համար

#### Պ.Մ.Ղուկասյան, Ա.Տ. Մանթաջյան

Նախագծվել եւ օգւրագործվել են երկու սինդի ռեակտորներ, որոնք հևարավորություն են ընձեռում ստանալու բարձր կոնցենտրացիայի ակզդիվ կենտրոններ՝ գազ ֆազում եւ պինդ նյութի մակերեսի վրա։ Յույց է տրվել, որ նրանք ինդհնսիվ կերպով իրականացնում են գազաֆազ օքսիդացման եւ հետերոֆազ հիդրման ռեակցիւսներ։

### THE APPLICATION OF REACTION SYSTEM CHEMICAL ENERGY IN THE FORM OF HIGH CONCENTRATION ACTIVE PARTICLES FOR THE REALIZATION OF OXIDATION AND HYDROGENATION REALIZATION

### P.S.Gukassyan and A.A. Mantashyan

Two types of reactors which enable to obtain high concentrations of active centers in a gas phase and on the surface of solid substances have been designed and applied. It has been shown that in such reactors gas phase oxidation and heterogeneous hydrogenation reactions are carried out intensively.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Л., Госхимиздат, 1934.
- 2. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., АН СССР, 1958.
- 3. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе М., Изд.АН СССР, 1960.
- 4. Налбандян А.Б., Манташян А.А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд.АН АрмССР, 1975.
- 5. Манташян А.А. Исследование кинетики и механизма окисления углеводородов в газовой фазе методом вымораживания радикалов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук, Ереван, 1974, с.32.
- 6. Монтошян А.А. Хим.физика, 1996, т. 15, №4, с.75.
- 7. Манташян А.А., Гукасян П.С. ДАН СССР, 1977, т.234, №2, с.379.
- 8. Саядян Р.А., Гукасян П.С., Манташян А.А. Кин. и кат., 1981, т.34, №2, с.89.
- 9. Погосян М.Дж., Гукасян П.С., Манташян А.А. Кин. и кат., 1983, т.24, №6, с.1493.
- 10. Арцруни Г.К., Бейбутян М.В., Гукасян П.С., Налбандян А.Б. -Арм. хим. ж., 1984, т.37, №5, с.277.
- 11. Лунин В.В., Асхабова Х.Н., Романовский В.В. ДАН СССР, 1980, т.250, №4, с.896.
- 12. Levy R.B., Boudart M. Science 1973, v. 181, p.547.
- Sinflet J.H., Juchsi P.J. J. Amer. Chem. Soc. 1963, v.85, №8, p.3965.
- 14. Поладян Е.А., Гукасян П.С., Налбандян А.Б. ДАН СССР, 1984, т.247, №6, с.1417.
- 15. Amoriglio A., Amoriglio H. Catall., 1981, v.68, №1, p.86.
- 16. Поладян Ж.А., Гукасян П.С., Налбандян А.Б. Арм. хим. ж., 1989, т.42, №3, с.139.

# ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

# НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Кијшицишић рիմիшишић ћишћи 49, №4, 1996 Химический журнал Армении

УДК 541.124

# СПОСОБ ГЕТЕРОГЕННОГО РАДИКАЛЬНОГО

# ИНИЦИИРОВАНИЯ ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ

### ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

А. М. АРУСТАМЯН, И. А. ВАРДАНЯН

Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна НАН Республики Армения, Ереван

#### Поступило 15.VII. 1996

Предложен способ гетерогенного радикального инициирования цепных процессов окисления органических соединений, апробированный на примере низших алифатических альдегидов ( $C_1 - C_3$ ). Способ позволяет определить длину цепи (V) и выявить наличие гетерогенно-гомогенного механизма цепного процесса.

Библ. ссылок 16.

В литературе имеются различные способы генерации активных центров как в газовой фазе (термический, фотохимический и т.д.), так и на поверхности (нитью накала, зарождение цепей на стенках реакционного сосуда, либо на поверхности катализатора) [1].

В настоящем сообщении на основе анализа и обобщения опубликованных работ [2-11] мы предлагаем способ инициирования цепных радикальных реакций окисления органических соединений и определения длины цепи, основанный на предварительной адсорбции (конденсации) пероксидных соединений на поверхности реакционного сосуда и последующем быстром нагреве горючей смеси. Инициирующее действие сводится к генерации активных центров в результате гетерогенного радикального распада пероксидов [8,12] с частичным выходом активных центров в объем. Радикалы могут инициировать цепную реакцию как на поверхности, так и в приповерхностном слое. Основанием для этого заключения послужили результаты исследований по:

а) Установлению причин понижения температуры воспламенения смесей низших алифатических альдегидов ( $C_2$ ,  $C_3$ ) с кислородом, инициированных органическими пероксидами, предварительно адсорбированными при 77 или 249 K на поверхности вертикально установленного кварцевого реактора [2-7]. При быстром нагреве такие смеси воспламенялись на несколько десятков градусов ниже, чем смеси, не содержащие пероксидное соединение. В определенных условиях воспламенение имеет место при температурах, близких к комнатной

(302, 290 *K*), а при некотором критическом значении диаметра реакционного сосуда низкотемпературное воспламенение вовсе не имеет место. Специальными опытами показано, что введение в условиях минимальной адсорбции (при 333 *K*) в горючую смесь в газовой фазе пероксида в количестве  $\leq$  12 Торр не влияет на температуру самовоспламенения смеси, равную, 486 *K*. Понижение этой температуры до 427 *K*, а в некоторых случаях до комнатной, наблюдается только в случае адсорбции указанных количеств пероксида при низкой температуре, равной 249 *K*. Установлено также, что понижение температуры воспламенения горючей смеси вплоть до комнатной (обработка реактора - борная кислота) не связано с самовоспламенением изученного ряда органических пероксидов (*CH*<sub>3</sub>*CO*<sub>3</sub>*H*. *C*<sub>2</sub>*H*<sub>5</sub>*CO*<sub>3</sub>*H*. гидропероксид и пероксид третичного бутила) в количестве до 15 Торр в кислородной среде (*Р*<sub>обш</sub> = 100 Торр).

6) Непосредственной регистрации радикалов *R()*<sub>2</sub> в газовой фазе в ходе быстрого нагрева предварительно адсорбированных на поверхности реактора молекул пероксидного соединения и обнаруженной корреляции между выходом радиакалов и понижением температуры воспламенения [8,9].

в) Зависимости температуры воспламенения от величины диаметра [3] и характера обработки поверхности реакционного сосуда [4,5,7], природы и количества адсорбированного пероксидного соединения [2,4,5,7];

г) Зависимости температуры воспламенения смесей ацетальдегида с кислородом от величины поверхности (S), вводимой в реактор в виде таблетки из аэросила  $A_{175}$ , на которой предварительно адсорбируется пероксид, и степени его заселенности ( $\rho$ ) пероксидным соединением [10]. Эксперименты показали, что с ростом величины поверхности в определенных пределах температура воспламенения резко понижается. Экспериментально установлена также зависимость температуры воспламенения от степени заселенности поверхности. Резкое понижение  $T_B$  и ее наименьшее значение  $(T_B)_{\rm MMM}$  имеет место при некотором

оптимальном значении заселенности  $(\rho)_{\text{оптим.}}$  поверхности аэросила молекулами  $CH_3CO_3H$ , обеспечивающем оптимальное значение концентраций радикалов  $RO_2$ , приводящих систему к воспламенению. Показано также, что для конкретной величины S, при значении  $\rho$  большей или меньшей, чем  $(\rho)_{\text{оптим.}}$ , воспламенение наблюдается при более высокой температуре по сравнению с  $(T_B)_{\text{мнн}}$ . При постоянном значении  $\rho$  увеличение S сперва приводит к резкому понижению  $T_B$ , а при дальнейшем увеличении поверхности имеет место повышение  $T_B$ , хотя и не столь резкое, как ее падение.

Анализ полученного экспериментального материала позволяет заключить, что с помощью описанного выше гетерогенного способа зарождения цепей возможно инициировать гомогенный газофазный процесс. Радикалы, реагируя с исходным реагентом в газовой фазе или на поверхности, приводят к резкому понижению температуры воспламенения вплоть до комнатной. Этот способ инциировиния, возможности которого продемонстрированы на системах  $CH_3CHO+O_2$  и  $C_2H_5CHO+O_2$ , можно с уверенностью предложить как для инициирования [8] процесса медленного окисления органических соединений, так и для поджига [11] горючих смесей. Обладающий рядом преимуществ данный способ инициирования был применен в [8] для непосредственного определения одной из важных характеристик цепных процессов как длина цепей (V) в медленных реакциях окисления  $CH_2O, CH_3CHO, C_2H_5CHO$ , при малых степенях превращения альдегидов и вклада разветвления в процесс.

Известно, что длина цепи определяется отношением скоростей процессов продолжения и обрыва цепи ( $v = W_p$  /  $W_{odp}$ ) и зависит как от природы самой реакции, так и от условий ее протекания (температура, природа растворителя). При малых степенях превращения и вклада разветвления в общий процесс в качестве V с большей достоверностью может служить величина, равная количеству образовавшихся продуктов реакции, приходящихся на один радикал инициатора, перешедший с поверхности в объем.

Так, длина цепи для СН<sub>3</sub>СНО при 323 К оказалась равной 4-10<sup>3</sup>, что близко к значению 10<sup>3</sup>, полученному авторами [13]. Длина цепи для C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO при 423 К равна 3,1-10<sup>4</sup>, в то время как V для CH<sub>2</sub>O оказалась величиной порядка (1-6)-10<sup>5</sup> в интервале температур 523 -559 К [14]. Видно, что если оцененные значения длины цепей для CH<sub>3</sub>CHO, и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO, в пределах ошибок эксперимента близки к имеющимся в литературе значениям, то длина цепи для СН<sub>2</sub>О оказалась аномально высокой (на 2 порядка) [15]. Факт аномально высокого значения длины цепи для трудноокисляемого СН, О, а также сильное расхождение, а именно, превышение экспериментальных значений над расчетными значениями скоростей образования  $H_2O_2$  по реакции  $HO_2 + CH_2O \xrightarrow{K} H_2O_2 + HCO$  с использованием значения K [16] и экспериментальных значений концентраций НО, и СН, О [14] позволяет заключить о гетерогенном характере образования пероксидного соединения - Н2О2. Нами сделан следующий важный вывод: если при определении длины цепей с помощью данного способа инициирования получаются аномально высокие значения V, то можно утверждать, что в сложных цепных реакциях имеют место гетерогенные стадии с участием радикалов.

Таким образом, на основании анализа полученного нами обширного материала, касающегося способа инициирования с помощью пероксидных радикалов, генерированных при нагревании адсорбированных на поверхности реактора пероксидных соединений, можно рекомендовать его для гетерогенного инициирования цепных процессов окисления органических соединений, определения длины цепи и выявления гетерогенно-гомогенного механизма протекания цепного процесса.

# Օրգանական միացությունների օքսիդացման շղթայական պրոցեսների հետերոգեն թադիկալային հարուցման եղանակը

# Ա.Մ.Առուսփամյան, Ի.Ա.Վարդանյան

Օրգանական միացությունների շղթայական օքսիդացման պրոցեսների համար առաջարկված է հետերոգեն ռադիկալային հարուցման եղանակ, որը փորձարկված է ալիֆատիկ ալդեհիդների վրա (C1-C3)։ Եղանակը հնարավորություն է տալիս որոշել շղթայական պրոցեսների հետերոգեն-հոմոգեն մեխանիզմը։

# THE METHOD OF HETEROGENEOUS RADICAL INITIATION OF CHAIN PROCESSES OF ORGANIC COMPOUNDS OXIDATION.

# A.M. ARUSTAMYAN, I.A.VARDANYAN

A method of heterogeneous radical initiation of organic compounds oxidation chain processes has been suggested, aprobated on aliphatic aldehydes  $(C_1-C_3)$ . The method allows to determine the chain length v and to reveal the heterogeneous-homogeneous mechanism of the chain process.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1. Эмануэль Н. М., Кнорре Л, Г. Курс химической кинетики . М., Высшая школа, 1984, с. 17.
- 2. Арустамян А. М., Налбандян А. Б. ДАН СССР, 1981, т.256, No5, с.1145.
- 3. Арустамян А. М., Налбандян А. Б. Хим. физика, 1983, т.8, с. 1070.
- 4. Дорунц А. Г., Арустамян А. М., Налбандян А. Б. ДАН СССР, 1984, т. 276, No5, с. 1159.
- 5. Dorunts A.G., Arustamyan A.M., Nalbandyan A.B. Comb. and Flame, 1987, v.69, p.251.
- 6. Дорунц А. Г., Арустамян А. М., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Хим.физика, 1988, т.7, No4, с.564.
- 7. Дорунц А. Г., Арустамян А. М., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Хим. физика, 1988, т.7, No12, с.1709.
- 8. Дорунц А. Г., Баберцян Л. П., Арустамян А. М., Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. - ДАН СССР, 1987, т.292,No3, с.659.
- 9. Nalbandyan A.B., Vardanyan I.A., Arustamyan A.M., Dorunts A.G. -Dynamic of Reactive Systems. 1988, Part 1: Flame, v.113, p.58.
- Arustamyan A.M., Vardanyan I.A. Abstracts of Works in Progress Posters. 25-th International Symposium on Combustion. The University of California, Irven, 1994, p.317.
- 11. Дорунц А.Г., Арустамян А.М., Налбандян А.Б. Физика горения и взрыва, 1988, No6, с.11.
- 12. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. ДАН СССР, 1873, т.212, с.153.
- 13. Bowen E.J., Tictz E.L. J.Chem.Soc., 1934, v.234.
- 14. Баберцян Л. П., Оганесян Э. А., Варданян И. А. Арм. хим. ж., 1989, т.42, No5, с.279.
- 15. Семенов Н.Н. 0 некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1958.
- 16. Варданян И.А., Сачян Г.А., Налбандян А.Б. ДАН СССР, 1979, т. 193, No1, с. 123.

# ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՉԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

### НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Кијшиџпшић քիմիшиши ћшићи 49, №4, 1996 Химический журнал Армении

УДК 541(64+24):542.952

# ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ

### ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ

## УСЛОВИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А.О. ТОНОЯН, С.П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Республики Армения, Ереван

Поступило 22. V. 1996

На примере трех разнотипных полимеризационных процессов (радикальная полимеризация виниловых мономеров, отверждение эпоксидных соединений под действием аминов, анионная активированная полимеризация лактамов) кратко обсуждены кинетические особенности, имеющие место в адиабатическом режиме и в условиях распространения тепловых полимеризационных волн. В последнем случае для демонстрации практических возможностей фронтальной полимеризации рассмотрены проточные реактора разной геометрии. Вис 5, табо 1, библ. ссырах 60

Рис.5, табл.1, библ. ссылок 60.

В данном кратком обзоре на примере различных процессов неизотермической (адиабатическая, фронтальная и др.) полимеризации (радикальная, ионная) поликонденсации кратко рассмотрим лишь некоторые особенности с обсуждением возможности регулирования как самого процесса, так и качества образовавшегося полимера.

Дифференциальные уравнения, описывающие неизотермическую полимеризацию при наличии потоков конденсированных исходных веществ и продуктов реакции, в обычных приближениях теории горения имеют вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{ur_0}{r^n} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} = a\nabla T + q\varphi(b,T) - \frac{\alpha S}{V} (T - T_0)$$
(1)

$$\frac{\partial b}{\partial t} + \frac{ur_0}{r^n} \cdot \frac{\partial b}{\partial r} = -\varphi(b,t)$$
(2)

При записи (1), (2) предполагается, что функция тепловыделения  $\varphi(b,T)$  определяется либо одним кинетическим уравнением типа (2), либо системой. В уравнениях (1), (2)  $T,T_0$  - температура реакции и окружающей среды,  $a,\alpha$  - коэффициенты температуропроводности и теп-

лоотдачи,  $\nabla$  - оператор Лапласа,  $q = Q/c\rho$ . Q - тепловой эффект реакции, C - теплоемкость, r - радиальная или поперечная координата, b - реагент, S,V - поверхность и объем сосуда, соответственно, uскорость подачи реагентов на входе в реакционный сосуд, n = 0,1,2 соответственно для плоского, цилиндрического и сферического реакционных сосудов. Начальные и граничные условия для (1), (2) удобнее рассматривать для конкретных процессов.

# 1. Радикальная полимеризация виниловых мономеров

1.1 Объемная полимеризация при наличии конвективного теплообмена. В этом случае в (1), (2) a = 0, u = 0 и кинетика радиальной полимеризации опишется системой уравнений.

$$\frac{dT}{dt} = q \frac{dM}{dt} + \frac{\alpha S}{V} \left(T - T_0\right)$$
(3)

$$\frac{-\frac{dM}{dt} = k_p MR}{\frac{dR}{dt} = 2k_i I - k_i R^2}$$
$$-\frac{dI}{dt} = k_i I$$

Здесь  $k_p, k_i, k_i$  - константы скоростей роста цепей, инициирования и квадратичного обрыва, M - мономер, R - макрорадикалы, I - инициатор.

Начальные условия для (3), (4) имеют вид:

 $t=0, T=T_0, M=M_0, I=I_0, R=0$ 

Анализ решения (3), (4) удобнее вести с использованием известного в теории теплового взрыва [1] параметра Семенова,

$$Se = \frac{E_{s\phi}}{RT_0^2} \cdot \frac{VQM_0 I_0^{1/2}}{\alpha S} k_p (T_0) \left[ \frac{k_i (T_0)}{k_i (T_0)} \right]^{1/2}; \qquad E_{s\phi} = \frac{E_i - E_i}{2} + E_p$$

характеризующего отношения скоростей тепловыделения и теплоотвода. Зависимость температуры разогрева в ходе реакции от Se, полученной в [2], приведена на рис. 1. Из рис. 1а следует, что существует критическое значение параметра  $S \exp=0.55$ , ниже которого ( $Se<S\exp$ ) разогревы невелики (не более  $15^{\circ}$ ), реакция протекает в низкотемпературном режиме практически при постоянной температуре. При  $Se>S\exp$  процесс развивается существенно неизотермично (разогревы достигают  $100^{\circ}$  и более), осуществляется высокотемпературный режим полимеризации. Для молекулярно-массовых характеристик также наблюдается критический переход (рис. 16), при котором происходит существенное их изменение. При значениях  $Se \approx 1.2$  температура

93

(4)



Рис.1. Зависимость температуры разогрева и численной молекулярной массы от параметра Se.

разогрева реакционной смеси уже не зависит от параметра Семенова, что позволяет считать, что полимеризация протекает в адиабатическом режиме.

1.2. Адиабатическая полимеризация  $(a = 0, u = 0, \alpha = 0)$ . Иcследование радикальной полимеризации винильных мономеров в адиабатическом режиме показало, что принцип квазистационарных концентраций (KCK) Боденштейна-Семенова B классическом пониманеприменим, нии т.е. при выполнении классических требований наблюдается достаточно расхождение сильное между квазистационарным и истинным решениями системы (3), (4). Исследование [3,4] это-

го вопроса показало, что принцип КСК обеспечивает высокую точность, если одновременно выполняются следующие неравенства:

$$\left[k_{t}(t)k_{t}(t)J(t)\right]^{1/2} \cdot t \gg 1; \qquad \left[\frac{k_{t}(t)}{k_{t}(t)J(t)}\right]^{1/2} << 1$$
(5)

С обеспечением условий (5) теоретическое изучение [5] кинетики радикальной полимеризации в адиабатическом режиме в зависимости от способов инициирования:  $W_i = canst$  (световое или радиационное),  $W_i = k_i M^2$  (вещественное),  $W_i = k_{i1}I_1 + k_{i2}I_2$  (сложное),  $W'_i = k_i I + k_M M^2$ (смешанное), показало, что для первых трех случаев система (3), (4) имеет аналитические решения. Здесь наиболее важным выводом является то, что при вещественном инициировании глубина полимеризации значительно ниже и достигает 40-45% превращения. Низкие конверсии при вещественном инициировании связаны с тем, что в ходе адиабатического повышения температуры реакционной среды происходит полное "выгорание" инициатора задолго до израсходования мономера. С практической точки зрения важно увеличение выхода полимера при вещественном инициировании. Показано [5], что существенное увеличение выхода полимера достигается при использовании смесей разных инициаторов, отличающихся энергиями активации констант скоростей их распада. Действительно, исследование [6-9] кинетики адиабатической полимеризации стирола, метилметакрилата; н-бутилметакрилата под действием дициклогексилпероксиддикарбоната, пероксида динитрилазоизомасляной кислоты, пероксида бензоила, третбутила, кумила и их смесей показало, что при сложном инициировании выход полимера достигает 65-75% превращения.

Адиабатическая полимеризация представляет существенный методический интерес, поскольку информация, заложенная в кинетических кривых, намного больше, чем в изотермической полимеризации. Так, из одной кинетической кривой, полученной в условиях адиабатической полимеризации, возможно определение температурных зависимостей констант скоростей инициирования и эффективной константы полимеризации. На конечных стадиях полимеризации, после полного израсходования инициатора, в условиях пост-полимеризации возможно определение и элементарной константы бимолекулярной гибели цепей. Однако в этом случае необходима дополнительная информация о концентрации макрорадикалов, хотя бы в момент "выгорания" инициатора.

Адиабатическая полимеризация является эффективным способом для установления механизма полимеризации. Так, при термической полимеризации стирола [10] и н-бутилметакрилата [11] показан бимолекулярный механизм термического инициирования.

1.3. Молекулярно-массовое распределение (ММР) при адиабатической полимеризации. Показано [5], что в случае постоянной скорости инициирования до больших глубин превращения среднемассовая  $(P_W)$  и среднечисленная  $(P_n)$  молекулярные массы растут линейно. Аналогичным образом меняется отношение  $P_W / P_n$ , являющееся мерой полидисперсности образовавшегося полимера. При термическом инициировании отношение  $P_W / P_n$  так же, как и  $P_z / P_W$   $(P_z - средняя сте$ пень полимеризации) растет монотонно до конца процесса полимеризации.

В случае инициирования вещественным инициатором  $P_W$  и  $P_n$  падают в процессе реакции из-за увеличения скорости распада инициатора и уменьшения времени жизни макрорадикалов. В начале реакции  $P_n, P_W$  меняются симбатно, затем  $P_n$  падает сильнее, чем  $P_W$ . Это связано с тем, что образование полимера с низкомолекулярной массой вносит более существенный вклад в первый момент ММР. Поэтому в конце происходит некоторое расширение ММР образовавшегося полимера.

При сложном инициировании кривая изменения  $P_W / P_n$  от глубины превращения имеет несколько экстремумов, что связано с последовательным "выгоранием" инициаторов.

Исследование ММР характеристик при адиабатической полимеризации стирола [12] и н-бутилметакрилата и сравнение с теоретическими результатами показало их хорошее соответствие.

**1.4.** Распространение тепловых волн. При одномерной модели распространения фронта полимеризации в отсутствие потоков(u = 0) и теплопотерь ( $\alpha = 0$ ) для плоской волны уравнение (1) запишется следующим образом:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + q \frac{\partial M}{\partial t}$$

Система (4), (6) решалась численно при следующих граничных и начальных условиях:

$$t=0$$
,  $T(t=0, x=1) = T_0$ ,  $T(t=0, x=0) = T_3$ ,  $M = M_0$ ,  $I = I_0$ ,  $R = 0$ 

dT/dx = 0 при любых t > 0, где l - длина сосуда.

На основе численного счета была исследована [13] зависимость стационарной скорости распространения фронта, времени установления стационарного состояния, предельной степени превращения, шири-





Рис.2. Зависимость величины скорости фронта (а) и  $\alpha_m$  (б) от концентрации инициатора.

- Кр.1 данные из работы [17],
- кр.2 учет давления,
- кр.З учет гель-эффекта,
- кр.4 учет давления и гель-эффекта, точки эксперимент [19]

зоны реакции от ны различных кинетических параметров. После установления стационарного фронта в каждом слое реагирует одно и то же количество мономера. При этом степень превращения определяется так же, как и для адиабатической полимеризации "выгоранием" инициатора. Из сравнения профилей темлературы и конверсии [13] можно сделать вывод, что основное превращение мономера в полимер происходит В малом температурном интервале, т.е. основная масса мономера реагирует при температурах, близких к адиабатическому разогреву. Узость реакционной зоны в дальнейшем позволила динамику распространения полимеризацифронта онной волны исследовать аналитически. С использованием приближения [14] узости реакционной зоны при постоянной скорости инициирования [15], термическом инициировании [16], вещественном инициировании [17] изуче-

но влияние различных кинетических и теплофизических факторов на скорость распространения и предельную глубину превращения. Сравнение теоретических результатов [13, 15-17] с экспериментальными данными по полимеризации метилметакрилата в условиях распространения фронта [18,19] показывает, что наблюдается явное несоответствие как в значениях стационарной скорости (рис.2а точки и кр.1), так и в выходе образовавшегося полимера (рис. 26, кр.4 и 1). В эксперименте выход соответствует практически полному расходованию мономера (рис.26, кр.4), а в теории - лишь глубине превращения, равной 0,4-0,5. Анализ показывает, что подобное несоответствие экспериментальных и теоретических данных связано с высокими давлениями и весьма сильно выраженным гель-эффектом, что не учитывалось в теории. Учет [20] в теории отдельных факторов, давления (рис.2а, кр.2) или гельэффекта (рис.2а, кр.3) не приводит к описанию эксперимента. Лишь при одновременном учете [20] как давления, так и гель-эффекта (рис.2а, кр.4, рис.16, кр.4) теория хорошо согласуется с экспериментом.

Анализ ММР характеристик для фронтальной полимеризации виниловых мономеров показывает [13,16], что полидисперсность  $(P_w/P_n)$ полимера зависит от условий проведения реакции, но всегда больше двух. Наличие передачи цепи на мономер, либо низкомолекулярные агенты приводит к сужению ширины ММР.

В последние годы в литературе появился ряд работ [21-23], где впервые показано наличие конвективного массообмена в ходе распространения тепловых волн при полимеризации метилметакрилата. Этот факт является чрезвычайно важным, т.к. роль конвективного массообмена для фронтальных режимов не исследована не только для полимеризации, но и для процессов горения и СВС (самораспространяющегося высокотемпературного синтеза).

1.5. Фронтальные режимы протекания экзотермической реакции при радиально-симметричной подаче реагентов. Исследование процессов полимеризации в адиабатических условиях или в режиме распространения тепловых волн в периодических системах, за исключением отдельных случаев, не представляет особой практической ценности. Практическая значимость фронтальной полимеризации становится реальной при организации этого принципа в реакторах непрерывного действия, т.е. при наличии потоков исходных веществ и продуктов реакции. Казалось, что подобный процесс легко осуществить в трубчатых реакторах, направив поток исходных веществ в противоположном по направлению фронта реакции. Однако для жидких и вязкотекучих сред из-за градиента скорости течения по радиусу трубы возникает струйное течение [24] непрореагировавшегося мономера, длина которого может достигнуть десяти метров. Поэтому для жидких - исходных и вязко - текучих продуктов полимеризации - трубчатые реактора фронтального действия не представляют практического интереса. Практический интерес сразу же появляется, если химическую тепловую волну рассмотреть в цилиндрических и сферических координатах. В первом случае химически активная зона реактора расположена между двумя перфорированными концентрическими сферами. Благодаря радиальной симметрии рассматриваемая задача становится одномерной

и постановка (1), (2) для стационарного режима может быть записана следующим образом:

$$\frac{ur_0}{r^n} \frac{dT}{dr} - a\frac{1}{r^n} \cdot \frac{d}{dr} \left( r^n \frac{dT}{dr} \right) - q\varphi(b,T) = 0$$
<sup>(7)</sup>

$$\frac{ur_0}{r''} \cdot \frac{db}{dr} + \varphi(b,T) = 0 \tag{8}$$

Как и прежде, для цилиндрического реактора n = 1, для сферического - n = 2.

В работах [25-27] для различных источников тепловыделения (уравнение первого порядка, радикальная полимеризация) исследованы стационарные режимы работы цилиндрического и сферического реакторов при разных граничных условиях.

$$T(r=r_0) = T_H; \quad \frac{dT}{dr}\Big|_{r=r_1} = 0 \qquad \text{без теплопотерь}$$
(9)

$$T(r=r_0)=T_H;$$
  $\left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=r_1}=lpha(T-T_H)$  с теплопотериями на )

внешней границе (10)

Показано [27,28], что при  $\varphi(b,T) = bk_0 e^{-RT}$  в приближении узости реакционной зоны как условиями (9), так и (10), в аналитическом виде можно определить: распределение температуры по радиусу (T(r)) реактора, предельную температуру полимеризации  $(T_r)$  (горения) и координату фронта полимеризации (R) (горения) которые для цилиндрического реактора с внутренней подачей соответственно равны:

$$T(\mathbf{r}) = \begin{cases} T_r - q + q \left(\frac{\mathbf{r}}{R}\right)^{\frac{ur_0}{a}} & r_0 < \mathbf{r} < R\\ T_r & R < \mathbf{r} < r_1 \end{cases}$$

 $T_{\rm r} = T_{\rm H} + q - q \left(\frac{r_0}{R}\right)^{\frac{n_0}{a}}$ 

$$\left(\frac{ur_0}{R}\right)^2 = \frac{2a}{q}k_0 \int e^{-\frac{E}{RT}}dT$$

(11)

Уравнение (11) имеет простой физический смысл: зона реакции расположена таким образом, чтобы скорость поступления к ней реагентов равнялась скорости их расходования вследствие химической реакции. Учет теплопотерь на внешней границе приводит [27] к потере устойчивости тепловых волн с появлением колебательных [28] и спиновых [29,30] режимов распространения.

Численное решение уравнения (7) с системой (4) для радикальной

полимеризации в сферическом реакторе показало [31], что в зависимости от числа Пекле  $(Pe = ur_0 c\rho / \lambda)$  наблюдаются три режима полимеризации: фронтальныи-высокотемпературный (рис.3, кр.1), промежуточный-неустойчивый (рис.3, кр.2) и низкотемпературный. Низкотемпературный режим полимеризации осуществляется при очень малых (Pe < 0,02)



Рис.3. Влияние величины потока на температуру для высокотемпературного устойчивого (1) и промежуточного неустойчивого (2) режимов.

и больших (*Pe* > 0,48) скоростях подачи реагентов в реактор. Это означает, что в обоих случаях фронтальные режимы полимеризации вытесняются из реактора.

Зависимость глубины превращения и координаты фронта от величины потока показывает, что глубина реакции, как и при адиабатической полимеризации, достигает 40-45% превращения. С практической точки зрения важно увеличение выхода полимера. Вопросы регулирования как выхода, так и молекулярно-массовых характеристик освещены в работе [32]. Здесь выход полимера достигает до 90-95% при полидисперсности полимера 2-2,3.

В сферических и цилиндрических реакторах фронтального действия исследованы также стационарные тепловые режимы при изменении вязкости реагента в зоне реакции [33-36].

### 2. Реакции эпоксидных соединений с аминами

2.1. Адиабатический режим. Элементарный, тепловой эффект раскрытия эпоксидных циклов в 1,5 -2 раза выше теплового эффекта полимеризации виниловых мономеров. Поэтому температура адиабатического разогрева для этих систем существенно выше.

Исследование [37-43] кинетики и механизма реакции эпоксидных соединений (Э) с ароматическими и алифатическими аминами показало, что имеет место как прямое-некаталитическое [37], так и каталитическое [38] их взаимодействие. При этом кинетика адиабатической реакции [39,40] количественно хорошо описывается кинетической схемой:

$$A_{1} + \Im \leftrightarrow (A_{1} \Im) \qquad C + \Im \leftrightarrow (\Im C)$$

$$A_{1} + (A_{1} \Im) \leftrightarrow A_{2} + C \qquad A_{1} + (\Im C) \leftrightarrow A_{2} + C \qquad (12)$$

$$\stackrel{k_{2}}{A_{2}} + (\Im C) \leftrightarrow A_{3} + C,$$

учитывающей прямое взаимодействие первичных  $(A_1)$  аминов с эпоксидными группами (Э) через комплекс  $(A_1$ Э), а также каталитическое взаимодействие первичных и вторичных  $(A_2)$  аминов с эпоксидными группами через комплекс образующихся в ходе реакции гидроксильных групп (C) с эпоксидом. На примере реакций различных эпоксидных соединений (фенилглицидиновый эфир, эпоксидиеновые олигомеры и др.) с разными ароматическими (анилин, м-фенилендиамин, полиэтилен-полиамин и др.) и алифатическими аминами показано, что данный механизм является общим, а кинетика превращения количественно описывается схемой (12).

2.2. Отверждение эпоксидиановых олигомеров в режиме распространения фронта реакции. На рис.4 а,6 представлены [41] стационарные температурные профили при взамодействии ЭД-20 с м-фенилендиамином (а) и полиэтиленполиамином (б). В стационарном режиме как скорость фронта, так и предельная температура разогрева остаются постоянными. Специальные измерения профиля температур, проведенные помещением трех термопар по радиусу образца, показали, что температура остается неизменной. Этот факт свидетельствует о плоском фронте реакции отверждения. На основе экспериментальных данных показано, что порядок скорости распространения фронта от-



Рис.4. Профиль изменения температуры от Времени.

$$\begin{split} A_0 &= 2 \text{ моль/л, } \Im_0 = 3 \text{ моль/л,} \\ T_0 &= 60^0 \text{ , } T_3 = 200^0 \text{ (a), } A_0 = 2,3 \text{ моль/л,} \\ \Im_0 &= 3 \text{ моль/л, } T_0 = 30^0 \text{ , } T_3 = 200^0 \text{ (b).} \end{split}$$

верждения по амину и эпоксидным группам соответствует 0,62 И 0,73. Этот вывод хорошо согласуется с результатами [42] численного решения одномерного уравнения теплопроводности с кинетической схемой (12).Изучено также влияние начальных концентраций эпоксидных групп, амина, гидроксильных групп, кинетических и термодинамических величин на динамику фронта отверждения. Существенный вывод, который следует из результатов работы [42]. заключается в том, что в стационарном режиме температурный про-

филь намного опережает конверсионный, т.е. основная масса продукта в режиме стационарного распространения образуется в узком температурном интервале, близком к адиабатическому разогреву реакционной смеси. Это обстоятельство в дальнейшем позволило [43] использовать приближение Зельдовича об узости реакционной зоны и в аналитическом виде найти выражения: стационарной скорости фронта реакции, условия установления стационарного фронта и оценить ширину реакционной зоны.

2.3. Фронтальные режимы отвержедения эпоксидных соединений в трубчатом реакторе при наличии потоков. Процесс осуществляется следующим образом: реакционно-способный реагент подается в трубчатый реактор, состоящий из двух коаксиальных цилиндров. С торца реактора или же с его поверхности инициируется фронтальная полимеризация. Когда фронт реакции достигает центра реактора, включается поток, под давлением выдавливается или вытягивается готовое твердофазное изделие. Подобный процесс технологически осуществим, поскольку при образовании твердофазного продукта исключается образование струи. В работах [44,45] этот процесс исследован в одно и двухмерной постановках. В случае двухмерной постановки уравнение теплопроводности (1) имеет вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} = a \frac{1}{r} \frac{\partial}{r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + q W_p$$
(13)

где, как и прежде, *а* - коэффициент температуропроводности, *х.г* - поперечная и радиальная координаты, *W* - скорость химической реакции, которая определяется из кинетической схемы (12).

Начальными и граничными условиями для рассматриваемой задачи являются:

$$t = 0; A_1(x) = A_0; \quad \Im(x) = \Im_0; \quad A_2 = (\Im C) = (A_1 C) = 0$$
 (14)

$$T(t = 0, r_0 < r < r_1) = T_0; \qquad \begin{cases} W_p \neq 0 & \text{при } x < x_1 \\ W_p = 0 & \text{при } x \ge x_1 \end{cases} r_0 < r < r_1;$$

 $\begin{cases} T\left(r=r_{0}, x_{0} < x < x_{1}\right) = T_{m} \\ T\left(r=r_{1}, x_{0} < x < x_{1}\right) = T_{m} \end{cases}, \qquad \frac{\partial T}{\partial r} \bigg|_{r=r_{0}, r=r_{1}} = \alpha \left(T-T_{m}\right); \quad \frac{\partial T}{\partial n} \bigg|_{s, r > r_{1}} = h\left(T_{m}-T_{0k}\right)$ 

Здесь  $x_0, x_1$  - начало и конец реактора,  $r_0, r_1$  - радиусы внутренней и внешней стенок,  $T_0, T_m, T_{0k}$  - температуры потока, стенок реактора и окружающей среды, сооветственно,  $\alpha, h$  - коэффициенты теплопередачи от реакционной среды к стенке реактора и в окружающую среду.

Анализ задачи проведен на основе результатов численного счета в зависимости от скорости (u) и температуры ( $T_0$ ) потока, а также температуры стенок реактора ( $T_m$ ). Показано, что существуют три режима: высокотемпературный и низкотемпературный устойчивые и промежуточный неустойчивый. Низкотемпературный и промежуточный режимы не представляют интереса, поэтому кратко обсудим некоторые результаты для высокотемпературного режима. В высокотемпературном режиме для  $A_0/Э_0 \leq 0.7$  обнаружено качественное изменение структуры температурных и конверсионных профилей, т.е. появляется второй перегиб. Это явление объяснено тем, что кинетическая схема (12) представляет ряд последовательно-параллельных реакций и по анало-

гии [46,47] с процессом стадийного горения, в зоне реакции происходит стадийное превращение. Вопрос слияния и разделения тепловых волн при наличии потоков исследован в [44].

При увеличении теплопотерь происходит потеря устойчивости стационарного фронта и появляются колебательные режимы, имеющие как затухающий характер, так и колебания с постоянной и возрастающей амплитудами. Учет всех особенностей процесса позволил определить оптимальные размеры и условия работы реактора в стационарном режиме. На основе теоретических результатов была создана лабораторная установка фронтального дейстия. В таблице приведено сравнение некоторых результатов численного счета с экспериментальными данными:

Таблица

расстояние от начала образца, мм	распределение непрореагировавших эпоксидных групп по радиусу образца				
	теория		эксперимент		
10	4	4	3,7	4,3	
70	8,5	8,5	8,0	8,3	
140	9	9	9,1	9,2	

#### 3. Анионная активированная полимеризация лактамов.

3.1. Адибатический режим. Для процессов анионной активированной полимеризации лактамов тепловыделение происходит как за счет полимеризации, так и кристаллизации образовавшегося полимера. При этом, несмотря на то, что тепловые эффекты полимеризации (16.2 кДж/моль) и кристаллизации (25.4 кДЖ/моль) невелики, полимеризация часто сопровождается разогревом реакционной смеси [48]. Исследование [49] полимеризации  $\varepsilon$  - капролактама показало, что в зависимости от условий (начальная температура, концентрация мономера и катализатора) проведения реакции полимеризация и кристаллизация могут быть как совмещены, так и разделены. Именно этот фактор позволил [49,50] получить полную информацию о процессах, протекающих с соизмеримыми тепловыми эффектами, и исследовать [51,52] кинетику и механизм полимеризиции и кристаллизации.

3.2. Фронтальная полимеризация. Существование и единственность волны исследованы в работах [53,55]. Эти работы позволили определить условия для экспериментального изучения [56] фронтальной полимеризации  $\varepsilon$  - капролактама, где впервые для систем с низкими тепловыми эффектами были обнаружены спиновые режимы распространения с одно-, двух- и трехзаходными спинами. Для этих систем экспериментально были определены [57] структура волн и скорость распространения фронта реакции. Сопоставление экспериментальных данных [56] с теоретическими [57] показало удовлетворительное согласие между ними.

3.3. Фронтальная полимеризация є - капролактома в трубчатых реакторах непрерывного действия. Двухмерная постановка задачи сводится к уравнению (13) с граничными условиями (14). В качестве кинетических уравнений, описывающих тепловыделение за счет полимерзации и кристаллизации, использованы [58,59]:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + u \frac{\partial \eta}{\partial x} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\eta) (\eta + \varepsilon_1)$$
$$\frac{\partial \beta}{\nu} + u \frac{\partial \beta}{\partial x} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [\eta \beta_p(T) - \beta] (\beta + \varepsilon_2)$$

где  $\eta, \beta$  - глубина полимеризации и кристаллизации,  $k_0, E$  - предэкспоненциальный множитель и энергия активации,  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  - кинетические параметры,  $\beta_p(T)$  - равновесная степень кристаллизации, которая определяется выражением :

$$\beta_{p}(T) = 0.54 \left[ 1 - \frac{\eta (1 + \alpha_{1}T) - 1}{\eta (1 + \alpha_{1}T_{\text{FT}}) - 1} \right]^{\frac{1}{2}}$$

(16)

*Т*<sub>гп</sub> - температура плавления кристаллического полимера.

На основе численного анилиза уравнений (13)-(16) показано [60], что в высокотемпературном устойчивом стационарном режиме структуры тепловых волн и конверсионных профилей соответствуют либо совмещенному, либо разделенному процессам полимеризации и кристаллизации. Типичная структура температуры и конверсии для разделенных режимов приведена на рис.5. Здесь в отличие от стадийных процессов горения, один из источников тепловыделения (кристаллизация) имеет физическую природу.

В разделенном процессе полимеризации-кристаллизации обнаружены два различных по природе колебательных режима. В первом случае, когда температура колебательной волны доходит до температуры плавления кристаллического полимера или становится выше

 $(T_{\rm TT} = 483K)$ , часть тепла расходуется на процесс плавления, вследствие этого наблюдается снижение температуры. Уменьшение температуры ниже  $T_{\rm III}$ , в привосвою очередь, дит к возобнавлению зкзотермической кристаллизации, что опять увеличивает температуpy и таким образом приводит к чередованию этих процессов.

В других случаях наблюдаются колебания с постояннной и возрастающей амплиту-





дами. На основе анализа по влиянию различных факторов на характеристики стационарных тепловых волн определены условия работы трубчатого непрерывного реактора для процессов полимеризации, сопровождающихся кристаллизацией полимера. Работа подобного реактора экспериментально не исследована.

Разделы 2,3 и 3,3 выполнены при поддержке международного научного фонда Сороса в рамках гранта №МVQOOO, за что авторы выражают свою благодарность.

Պոլիմերային նյութի ստացման գործնական հնարավորությունների քննարկումը պոլիմերացման ոչ իչոթերմիկ պայմանների դեպքում

#### Ա.Տ. Տոնոյան, Ս.Պ.Դ.ավթյան

Ակնարկվում է վինիլային մոնոմերների ռադիկալային պոլիմերացման առանձնանապվությունների վերաբերյալ ադիաբափիկ կամ ջերմային ալիքի դարածման պայմաններում։ Քննարկվում են ֆրոնտալ պոլիմերացման գործնական կիրառությունների հնարավորությունները անընդհատ գործող ռեակտորներում տարբեր հուսքերի առկայությամը։

#### PRACTICAL ASPECTS OF THE POLYMERIC MATERIALS FORMATION AT NON-ISOTHERMIC CONDITIONS OF POLYMERIZATION,

#### A.0. Tonoyan and S.P. Davtyan

Peculates of the radical polymerization of vinyl monomers at the adiabatic or thermal wave propagation conditions. Consideration of the possible usage of frontal polymerization process in the continuous working reactors at the flux presence conditions.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1967, с. 491.
- 2. Жирков П.В., Давтян С.П., Карян А.А. ВМС, 1984, т.А26, №7, с.1405.
- 3. Гельман Е.А., Карян А.А., Тоноян А.О., Давтян С.П., Ениколопян Н.С. - ДАН СССР, 1980, т.253, с.380.
- 4. Гельман Е.А., Карян А.А., Давтян С.П., Вольперт А.И. ДАН СС-СР, 1981, т.260, №6, с.439.
- 5. Куварина И.М., Тоноян А.О., Алексанян Г.Г., Прут Э.В., Жаров А.А., Давтян С.П., Ениколопян Н.С. - ВМС, 1974, А 16, с.1005.
- 6. Тоноян А.О., Лейкин А.Д., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. - ВМС, 1973, А15, с.1847.
- 7. Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. 1974, А16, с.611.
- 8. Тоноян А.О., Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. - ВМС, 1974, А 16, с.768.
- 9. Макарова С.Б., Гукасова Е.А., Егоров Е.В., Давтян С.П. ВМС, 1977, Б 19, с.726.
- 10. Тоноян А.О., Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. - ВМС, 1974, Б16, с.799.
- 11. Гукасова Е.А., Давтян С.П., Ениколопян Н.С. ДАН СССР, 1976, т.231, с.1392.
  - 12. Тоноян А.О., Давтян С.П., Прихоженко А.И., Мильман В.Д. -

ДАН СССР, 1973, т.211, с.389.

- 13. Алексанян Г.Г., Арутюнян Х.А., Боденова В.Л., Давтян С.П. ВМС, 1975, А17, с.913.
- 14. Зельдович В.Б., Франк-Каменецкий Д.А. ДАН СССР, 1938, т.19, с.693.
- 15. Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С., Чечило М.И. -ФГВ. 1974, т.10, с.22.
- 16. Ба Ладжанян А.С., Сурков Н.Ф., Давтян С.П., Жижин Г.В. Хим. физика, 1986, т.5, No10, с.1421.
- 17. Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С. ДАН СССР, 1974, т.214, с.625.
- 18. Чечило Н.М., Хваливицкий Р.Я., Ениколопян Н.С. ДАН СССР, 1972, т.204, с.1180.
- 19. Чечило Н.М., Ениколопян Н.С. ДАН СССР, 1974, т.214, с.1131.
- 20. Давтян С.П., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. -ДАН СССР, 1977, т 232, с.379.
- 21. Pojman J.A., Graven R., Khen A., West W. J.of Physical Chemistry, 1992, v.96, No18, p.7466.
- 22. Nagy J.P., Sike L., Pojman J.A. J.Am.Chem.Soc., 1995, v.117, No12. p.3611.
- 23. Pojman J.A., Willes J., Fortenberry D., Ilyasenko V., Khan A.M. J.of Polymer Sci., 1995, v.33, p.643.
- 24. Бостанджян С.А., Боярченко В.Л., Жирков П.В., Зиненко Ж.А. -Ж. прикл.мех. и техн. физики, 1979, No 1, с. 130.
- 25. Бабаджанян А.С., Вольперт В.Л., Вольперт Вл.А., Меграбова И. Н., Давтян С.П. - ФГВ, 1988, №6, с.77.
- 26. Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П. - Препринт ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1986.
- 27. Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П. - ФГВ, 19В9, № 1, с.27.
- 28. Меграбова И.Н., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.Б. -ДАН СССР, 1989, т.307, №4, с.898.
- 29. Меграбова И.Н., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П. -ФГВ, 1990, №4, с.45.
- 30. Вольперт В.А., Соловьев С.Е., Давтян С.П. Юбилейный сборник "30 лет отдела ПиКМ" ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1991, т.II, с.157.
- 31. Бостанджян С.А., Шуликовская М.В., Давтян С.П. Теоретические основы хим. технологии, 1989, т.23, с.340.
- 32. Хачатрян А.Р., Давтян Д.С., Тоноян А.О., Давтян С.П. Хим. ж. Армении, 1996, т.49, № 1-3, с.3.
- 33. Жижин Г.В., Сегаль А.С., Давтян С.П. Кин. и кат., 1986, т.27, №5, с.1310.
- 34. Соловьев С.Е., Вольперт В.А., Давтян С.П. Инж.физ.ж., 1990, т.59, №6, с.85.
- 35. Соловьев С.Е., Вольперт В.А., Сурков Н.Ф., Давтян С.П. Хим. физика, 1991, т. 10, № 10, с. 1348.
- 36. Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Соловьев С.Е., Сурков Н.Ф., Давтян С.П. - SIAM, J.Appl.Math., 1992, v.52, p.368.

- 37. Арутюнян X А., Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. - ДАН СССР, 1974, т.214, с.832.
- 38. Тоноян А.О., Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. - ДАН СССР, 1973, т.212, с.1128.
- 39. Арутюнян Х.А., Тоноян А.О., Давтян С.Б., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. - ВМС, 1974, т. А 16, с.2116.
- 40. Арутюнян Х.А., Джавадян Э.А., Тоноян А.О., Давтян С.Г., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. - ЖФХ, 1976, № 50, с.2016.
- 41. Арутюнян Х.А., Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. - ВМС, 1977, т.А 19, с. 2726.
- 42. Арутюнян Х.А., Шкадинский К.Г., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С - ВМС, 1977, т. Б19, с.726.
- 43. Сурков Н.Ф., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. ДАН СССР, 1976, т. 228, с.141.
- 44. Давтян Д.С., Давтян С.П., Вольперт В.А., Панов Н.В, Худяев С.И. - Препринт, Черноголовка, 1990.
- 45. Тоноян А.О., Давтян Д.С., Давтян С.П. 3-rd International Simposiym of Self Propagation, Hing-Temperature Suntesing, 1995, p. 106, Wuhan.
- 46. Хайкин Б.И., Филоленко А.К., Худяев С.И. ФГВ, 1968, №4, с.591. с.591,
- 47. *Мержанов А.Г., Руманов Э.Н., Хайкин Б.А.* Ж. прикл.мех. и техн. физики, 1972, №6, с.99.
- 48. Коршак В.В., Фрунзе Т.М., Давтян С.Д., Курашев В.В. ВМС, 1979, т. А 21, №9, с. 1960.
- 49. Фрунзе Т.М., Давтян С.П., Котельников В.А., Волкова Т.В. -J.Polym.Sci., 1980, №18, р.1523.
- 50. Фрунзе Т.М., Давтян С.П., Шлейфман Р.Б., Годовский Ю.Н. -ВМС, 1981, т. Б 23, №5, с.383.
- 51. Фрунзе Т.М., Давтян С.П., Шлейфман Б.Б., Волкова Т.В. Acta Polymerica, 1981, v.32, p.439.
- 52. Фрунзе Т.М., Давтян С.П., Котельников В.А., Волкова Т.И. -ДАН СССР, 1980, т. 225, с.612.
- 53. Вольперт В А., Давтян С.П ДАН СССР, 1983, т. 268, с 62.
- 54. Вольперт В.А., Давтян С.П. ДАН СССР, 1983, т.273, с.115.
- 55. Вольперт В А, Меграбова И.Н., Давтян С.П. ФГВ, 1985, №2, с.8.
- 56. Бегишев В.П., Меграбова И.Н., Вольперт В.А., Давтян С.П. -ДАН СССР, 1984, т.283, с.306.
- 57. Вольперт В.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П. ФГВ, 1985, №4, с.46.
- 58. Бегишев В.П., Кипин И.А., Андрианова З.С., Малкин А.Я. ВМС, 1983, т.46,с.343.
- 59. *Малкин А.Я., Кипин И.А., Болгов С.А., Бегишев В.П.* Инж.физ. ж., 1984, т. 46, с. 124.
- 60. Тоноян А.О., Давтян Д.С., Давтян С.П. 3-rd International Symposium of Self Propagating, Hing-Temperature Syntesis, Wuhan, 1995, p. 107.
## ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

## НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Гијшициивр рիбрицив հиволь 49, №4, 1996 Химический журнал Армении

# COOL FLAMES AND OSCILLATIONS

# IN HYDROCARBON OXIDATION

#### A. A. MANTASHYAN

Institute of Chemical Physics NAS of Armenia

Stabilised cool flames and oscillations of propane and butane have been studied. An experimental technique has been developed, which enabled for the first time the detection of free radicals in stabilised cool flames of hydrocarbons. For this purpose, a two-section flow reactor has been constructed. Cool flame appears in the second section and stabilises there.

In order to detect free radicals and examine their behaviour, a small part of the gas flow was sampled from each section continuously and directed at low pressure to a freezing pin at liquid nitrogen temperature inside the cavity of an electron paramagnetic resonance (EPR) spectrometer.

It has been shown that when passing from the first section (preflame zone) to the stabilised cool flame zone, the concentration of radicals increases abruptly. For example, in the case

of propane  $(C_3H_8; O_2 = 1:1; P = 270torr; T = 320^{\circ}C)$ , the radical concentration

makes up  $6 \cdot 10^{12}$  moleculs / cm<sup>3</sup>, whereas in the cool flame zone it is  $3 \cdot 10^{14}$  moleculs / cm<sup>3</sup> at the same temperature. This abrupt change of radical concentration is caused by the self-accelerated chain process.

The temperature increase in the cool flame zone results in an increase of the radical quantity. The further temperature increase leads to the decrease of radical quantity, and the flame fades at  $T = 370^{\circ}C$  to  $380^{\circ}C$ .

Asymmetric profiles of temperature, radical concentration, and stable products appear in the cool flame zone along the vertical cross section of the reactor.

It is shown that the regularities observed are the results of non-linear processes with the participation of free radicals. The same results are obtained for other hydrocarbons and mix-tures.

By changing the process parameters, damped and stable oscillations are observed, which are correlated to cool flame characteristics.

Stabilised cool flames of propane and butane have been studied in a special two-section reactor.

Direct experimental data have been obtained on the behaviour and nature of free radicals in the stabilised cool flame. It has been ascertained that the appearance and stabilisation of the cool flame are accompanied by an abrupt increase of radical concentration caused by the rapid

self-accelerated chain process. The temperature increase above  $350^{0}C$  to  $360^{0}C$  adversely affects the process development. The radical concentration is decreased, and the cool flame is damped.

The oscillation regimes of the oxidative process have also been studied in the two-section reactor.

A correlation between the cool flame phenomenon and the oscillations has been verified.

### Introduction

Direct experimental data on free radicals in the chain reaction of hydrocarbon oxidation obtained for the first time in Refs.1 through 9 confirmed, in many respects, our ideas about a mechanism of these complex chemical reactions. At the same time, a necessity was revealed to study cool flames, oscillatory processes, and combustion chemistry as a whole on a new level. In the present report, the results of studies performed at the Laboratory of Hydrocarbon Oxidation of the Institute of Chemical Physics NAS of Armenia are summarised.

These results permit evaluation of a mechanism of cool flames and oscillations on the base of direct experimental data on free radicals.

### Experimental



Fig.1. Schematic diagram of reaction system. I: preflame region; II: stabilised cool flame region;

- 1,1': slit diaphragm;
- 2,2': pin for radical accumulation;
- 3,3': EPR spectrometer cavity;
- 4,4': thermocouple.

was developed to study stabilised cool flames with measurement of free radicals. In such a system, it is possible also to realise and study the oscillatory oxidation regimes [12,13]. The reactor sections consist of two cylindrical vessels of the same diameter  $(d_1 = d_2 = 6, 1cm)$ , made from glass or silica, and different lengths  $(l_1 = 28cm; l_2 = 11.5cm)$ connected to each other through a narrow tube (d = 0,7cm) [10,11] (Fig. 1). Each section was

A special two-sectional flow reactor [10,11]

heated separately. The temperature profiles in the zone of stabilised cool flame were measured by means of thin chromel-alumel thermocouples. Samples of the reacting gas mixture were taken from the stabilised cool flame zone for chromatographic analysis.

In order to measure free radical concentrations and to examine their behaviour, a small part of the gas flow was sampled continuously from each section of the reactor through a diaphragm. Gases were collected at low pressure for freezing at liquid nitrogen temperature. Paramagnetic specimens accumulated in a freezing pin placed into the cavity of an EPR spectrometer. Registration of EPR spectra was performed during the course of free radical accumulation. Only about 3% of the total amount of gases passed through the reactor was sampled through the diaphragm. Therefore, the process was essentially not disturbed. The kinetic method of radical freezing is described in detail in Refs.1 and 2.

Cool flames were studied for the oxidation of hydrocarbons with different structure: propane [10,11,16-18], propylene [19], normal and iso-butanes [20-23], and also their mixtures [23]. week blue luminescence, well visible in a dark room, is typical for stabilised cool flames. The technique enables one to change the temperature of a stabilised cool flame by changing the heating of the second section keeping the temperature of the first one constant. In this way, it is possible to study the structure of stabilised cool flame at the different temperatures and therefore to obtain information for all conditions appearing in cool flame flash in an isolated reaction vessel.

The two-sectional reactor also enables the study of the oscillatory oxidation regime under definite conditions [12,13] (velocity of gas flow, temperature, etc.). Oscillations were observed as the temperature changes in time. A differential thermocouple was used to determine the oscillations of the radical concentration. Each joint of the thermocouple was placed in thin-wall covers made from silica [24]. A surface of the covers was treated by diethylether of orto-silic acid. Such treatment enables to change the probability of the radical termination on the surface. As a result, two different probabilities of the radical termination were realised on the two covers of differential thermocouple and, therefore, different heat releases on these surfaces. The differential thermocouple registers the change in temperature difference -  $\Delta T$ , which is related to the changing radical concentration in time.

The study of stabilised cool flames was carried out at pressures in the range 250-350 torr and  $RH:O_2 = 1:1$ .

It should be noted that for the systems studied, cool flame appearance is accompanied by an abrupt temperature increase in the second section of the reactor. It takes place at well-defined residence times in the preflame zone. At the given temperature, the flame is stabilised, and the definite heat regime is established. Experimental results obtained for propane-oxygen mixture show that at a pressure of about 270*torr* and at the same initial temperature in the first and second sections  $(T_1 = T_2 = 609K)$ , cool flame appears at a residence time  $\tau = 28s$  in the first section.

It has been shown that an abrupt increase of free radical concentration compared to that in the preflame takes place in the stabilised cool flame zone. At the above-mentioned conditions, the concentration of free radicals in the first section is about  $6 \cdot 10^{12}$  molecules/cm<sup>3</sup>, whereas in the stabilised cool flame zone it is  $2.3 \cdot 10^{14}$  molecules/cm<sup>3</sup> at approximately the same temperature [10,11]. In this case, propane conversion does not exceed 5%. The temperature near the reactor wall in the second section is 618-619K, and in the middle of the reactor, it is about 624K. As a result, the temperature of the stabilised cool flame is higher by only  $20^{0}-24^{0}$  than that of the first section. Thus, the abrupt increase of the rate of oxidation reaction cannot be caused by such small overheating. The rate of propane oxidation would only be changed negligibly due to such temperature change, in accordance with Arrhenius law. The observed abrupt increase of the radical quantity may be caused by a self-acce-



Fig.2. EPR spectrum of peroxy radicals frozen from propane oxidation reaction.







lerated chain process.

To examine the temperature dependencies of the radical concentration in the cool flame, its temperature was changed by changing the heating of the second reaction section.

In the stabilised cool flame zone, the nonuniform temperature field established. and the temperature was also measured at the radical sampling point [11]. It should be noted that EPR spectra of free radicals detected before the appearance of cool flame (in the first section) and that the spectra of the radicals frozen out from the cool flame zone are identical over the whole temperarange studied ture (T = 603 - 663K; Fig2)

[11]. The registered spectra correspond to EPR spectra of alkylperoxy radicals  $RO_2$  or the mixture of  $HO_2$  and  $RO_2$  radicals. The temperature dependencies of the radical concentration at constant temperature (T=600-603 K) in the preflame zone (in the first section) are presented in Fig.3.

As can be seen, with the temperature increase to 620-630K, the concentration of the radicals also increases and then abruptly decreases. At 660-680K, the radical concentration decreases to a level of slow oxidation reaction, and the flame dies out. The same picture is observed for the brightness of cool flame luminescence.

Using the radical freezing method, other authors [25,26] showed that in a cool flame of ether [25] and *n*-heptane [26], the radical concentrations decrease as the temperature increases, while no rise in concentration has been observed. It must be noted that these authors performed the experiments in a very narrow range of the cool flame.

In our previous work [27], the behaviour of the radicals in propane oxidation in the negative temperature coefficient (NTC) region had been studied. The temperature dependence of the radicals in this case was the same as for stabilised cool flame.

The temperature suppresses a development of the cool flame like as if it suppresses the slow reaction under conventional conditions of thermal oxidation (Fig. 4).

Temperature dependencies of the radical concentration in stabilised cool flames of n- and iso-butanes and propylene [13] are presented in Fig.5.

In all the cases studied, the appearance of cool flame is accompanied by the abrupt increase of radical concentrations. The selfheating is higher than those in the preflame zone, while the initial temperature in both sections was kept the same [18,22].









 $I-iso-C_4H_{10}+O_2$  at P=280 torr;  $2-n-C_4H_{10}+O_2$  at P=216 torr (dark symbols = concentrations of radicals in preflame zone)

Temperature profiles were studied in detail both in slow reaction and in the stabilised cool flame of propane [18] and butanes [22]. It has been shown that the temperature is constant along the horizontal reactor axis, whereas it is changing along its vertical axis. Asymmetric temperature profiles with the maximum temperature above the horizontal axis of the reactor are established (Fig. 6) [23].

The maximum temperature in these profiles increases with the in-

crease of radical concentration, and then decreases at the higher temperatures in the NTC region [23]. The appearance of such high selfheating in the cool flame is obviously connected with the abrupt increase of free radical concentration. Taking into account a small conversion of hydrocarbon, it is natural to assume that the high values of heat release may be caused by the mutual interaction of the radicals.

1. 
$$RO_2 + RO_2 \rightarrow 2RO + O_2 - \Delta H_1$$
  
2.  $RO_2 + RO_2 \rightarrow aldehide + alcohol + O_2 - \Delta H_1$   
3.  $RO + RO_2 \rightarrow ROOH + aldehyde - \Delta H_3$   
4.  $RO + RO \rightarrow aldehyde + alcohol - \Delta H_4$   
5.  $RO_2 + HO_2 \rightarrow ROOH + O_2 - \Delta H_5$ 

According to thermochemical data, the value for  $\Delta H$  for reactions (3) and (4) may be equal to 65-95kcal / mol depending on RO radical structure. In these reactions, particularly in reaction (4), there is a possibility



Fig. 6. Temperature profiles and radical concentrations along the vertical axis of the reactor. of the generation of excited formaldehyde molecules, which, as it is known [28), are responsible for the luminescence in cool flame. It has been shown [29] that the excited formaldehvde molecules are formed by the mutual interaction of RO radicals.

Concentration profiles of free radicals, as well as the stable reaction products (aldehydes, alcohol's, peroxides, CO, CO, and others) coincide with the temperature profiles (Fig. 6). Thus, the cool flame may be considered as a complex chain process.

As it has been shown [12-15], the different regimes of oscillatory oxidation may be realised in a two-section reactor under certain flow conditions. The oscillatory oxidation has been studied by other researchers [30-32] in the well-stirred flow reactor. Data obtained in this two-section reactor evidence that the oscillations may also appear under conventional flow conditions without special stirring. Factors such as gas flow velocity, equalising of concentration and temperature profiles due to stirring, rate of heat removal, and so on are only able to vary the parameters at which the different types of oscillations may occur. But the phenomenon itself is connected with the chemistry of the process.

It has been shown for propane [12,13], propylene, and propylene-

mixtures propane [13,14] that two types of oscillations - clamped and stable - occur in the oxidation course of (Figs. 7 and 8). Oscillations occur during the cool flame stabilisation. Temperature oscillations are observed after the abrupt temperature increase in the second section of the reactor up to the cool flame stabilisation (Fig. 7). Cool flame stabilisation takes place with а damping of oscillations. The duration, frequency, amplitude and of damped oscillations are dependent on initial experimental conditionsinitial temperature in the first and second sections, gas flow velocity, and pressure.

Damped oscillations may transform to the stable ones with the constant amplitude and frequency dependent on initial parameters. One can obtain stable oscillations by varying pressure, gas flow velocity, or temperature of the stabilised cool flame. types of sta-Different ble oscillations, harmonic, quasiharmonic, and relaxational (Fig. 8) [13]. have been ob-For the served. last case, the time between two flashes is consid-



Fig. 7. Damped oscillations at  $T_2 = 593 K$  and residence time at  $\tau = 13 s$ .



Fig. 8. Different types oscillations at  $\tau = 12s$ : (a)  $T_2 = 586 K$ ; (b)  $T_2 = 584 K$  and (c)  $T_2 = 581 K$ .

erably higher than that in the case of harmonic oscillations which are sinusoidal. In addition, the amplitudes of relaxational oscillations considerably exceed those of harmonic ones, reaching up to  $40-50^{\circ}$ , while the amplitudes of harmonic oscillations are only a few degrees, sometimes only fractions of a degree. Maximum amplitudes typical for harmonic oscillations do not exceed  $10-15^{\circ}$ .



Fig. 9. Regions of existence of different regimes of oxidation of the mixture  $C_2H_8$ :  $O_2 = 1:1$  at P = 320 torr:

- (a) slow reaction;
- (b) nondamped oscillations;
- (c) damped oscillations; and
- (d) stable cool flame.

Oscillations of free radical concentrations [24] for the oscillation regimes studied were detected by means of a differential thermocouple. The difference in temperature can reach up to  $10-15^{\circ}$  depending on the absolute concentration of the radicals in the oxidation process. Under oscillatory regime, the differential thermocouple registers the oscillations of free radical concentrations. Oscillations of the radical concentration during propane oscillatory oxidation have been detected in this manner [24].

The regions of parameters for different regimes of oxidation in the case of propaneoxygen mixture at  $P = 4.2 \cdot 10^4 Pa$ are shown in Fig. 9 [13].

The whole set of the experi-

mental data indicates that there is a firm correlation between the phenomenon of cool flames and oscillations.

### Conclusions

I. A new method of cool flame stabilisation in a two-section reactor has been developed. The method enables the study of free radical behaviour in cool flame by using the EPR method.

2. The behaviour of free radicals in propane and butanes oxidation has shown that the cool flame appears as a result of self-acceleration of the chain reaction of hydrocarbon oxidation.

3. The temperature increase due to self-heating or increased heating of a stabilised cool flame leads to the decrease of radical concentrations in the temperature interval  $350^{\circ}C$  to  $400^{\circ}C$  followed by cool flame disappearance.

4. The phenomenon of oscillations had been studied. It has been shown that there is a relationship between the cool flames and oscillations. Small variations of the process parameters lead the stabilised cool flame into oscillatory regime.

### Մառը բոցերը եւ փափանումները ածխաջրածինների օքսիդացման պրոցեսում

### Ա.Տ.Մանթաշյան

Ուսումնասիրվել են պրոպանի եւ բուդանի կայունացված սառը բոցերը եւ պապանումները։ Մշակվել է փորձարական մեթոդ, որի օգնությումբ հնարավորություն է ընձեռվել, առաջին անգամ լինելով, կայունացված սառը բոցերում հայտնաբերել ռադիկալներ։ Այս նպատակով նախագծվել ու կիրառվել է երկսեկցիանոց հոսանքային ռեակտոր։ Մառը բոցն առաջանում է երկրորդ սեկցիայում։ Ազապ ռադիկալների հայտնաբերման ու նրանց վարքի հեղուզուրման նպատակով ռեակտորի յուրաքանչուր սեկցիայից գազի մի փոքր քանակություն ցածը ճնշման տակ անընդհատ ուղղվել է դեպի էլեկտրոնային պարամագնիսական ռեզոնանսը (ԷՊմԴ) ապեկտրոմետրի ռեւ զոնատում գտնվող մատը, որը սառեցվում է հեղուկ ազուրով։

Յույց է ւրոլել, որ առաջին սեկցիայից (բոցի նախապատրաստման տիրույթ) անցնելով սառը բոցի տիրույթ՝ ռադիկալների կոնցենտրացիան կպրուկ աճում է։ Օրինակ, պյուպանի դեպքում (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:O<sub>2</sub>=1:1; P=270 ւրոր, T=320°C) ռադիկայների կոնցենտրացիան կազմում է 6-10<sup>12</sup> մոլնկոլ/ամ<sup>3</sup>, այն դեպքում, երբ սառը բոցի տիրույթում, միեւնույն ջերմաստիճանում, այն հասնում է 3-10<sup>14</sup> մոլնկոլ/ամ<sup>3</sup>։ Ռադիկալների կոնցենտրացիայի այս կտրուկ աճը ինքնարագացմամբ ընթաց ցող շղթայական պրոցեսի հետեւանք է։

Ջերմաստիճանի բարձրացմամբ սառը բոցի տիրույթում ռադիկալների քանակությունն աճում է։ Ջերմաստիճանի հետագա բարձրացումը, սակայն, բերում է ռադիկալների քանակության տվազման, եւ T=370°+380°C-ում բոցը մարում է։

Ըստ ռեակտորի ընդլայման կտրվածքի, սառը բոցային տիրույթում ջերմստաիճանի, ռադիկայների կոնցենտրացիայի եւ կայուն արգասիքների բաշխման պրոֆիլները կյում են ափմմետրիկ բնույթ։

Յույց է դրվել, որ դիտարկվող օրինաչափություններն արդյունը են հանդիսանում ազադ ռադիկալների մասնակցությամբ ընթացող ոչ գծային պրոցեսների։ Նույնանման արդյունքներ են օտացվել նաև այլ ածխաջրածինների եւ նրանց խառնուրդների համար։

Փոփոխելով պրոցեսի պարամեւրրերը՝ դիպվել են մարող եւ կայուն պառամներ, որոնք առնչվում են սասը բոցի բնութագրերին։

Պրոպանի եւ բութանի սառը բոցերը ուսումնասիրվել են հատուկ երկսեկցիանոց ռեակտորում։ Ուղղակիորեն փորձնական տվյալներ են ստացվել կայունացված ռառը բոցում ռադիկալների բնույթի ու նրանց վարքագծի վերաբերյալ։ ՝՝Աստրագրվել է, որ սառը բոցերի ստաջացումն ու կայունացումը ուղնկցվում է ուսդիկալների կոնցենտրացիայի կտրուվ աճով, ուրը հեզմուսնը է հանդիսանում արագ ընթացող ինքնարագացված շղթայական պրոցեսի։ Զերմաստիճանի բարձրացումը 350-ից 360°C հակադարձ ազութություն է գործում պրոցեսի գարգացման ընթացքի վրա։ Ուսդիկալների կոնցենտրացիան նվագում է եւ սառը բոցը մարում է։

Օքսիդացման պրոցեսի տատանման ռեժիմները եւս ուսումնասիրվել են երկսեկցիանոց ռեակտորում։ հաստարվել է սառը բոցերի երեսպթի եւ տարանումների միջև եղած կապը։

#### Холодные пламена и осцилляции при окислении углеводородов

#### А.А.Манташян

Изучены холодные пламена и осцилляции при окислении пропана и бутана. Разработана экспериментальная методика, позволившая впервые обнаружить свободные радикалы в стабилизированных холодных пламенах. С этой целью сконструирован двухсекционный проточный реактор, в кртором холодное пламя возникает и стабилизируется во второй секции.

Для обноружения свободных радикалов и изучения их поведения из каждой секции непрерывно отбиралась небольшая доля газового потока и при низком давлении направлялась на вымораживание при температуре жидкого азота. Узел вымараживания был расположен в резонаторе радиопектрометра ЭПР.

Установлено, что при переходе из первой секции (предпламенная зона) во вторую - в зону стабилизированного холодного пламени, концентрация свободных радикалов резко возрастает. Например, в случае пропана (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:O<sub>2</sub>=1:1; P=270 торр, T=320<sup>o</sup>C) концентрация радикалов составляет 6-10<sup>12</sup> частиц/см<sup>3</sup>, тогда как в зоне холодного пламени она достигает 3-10<sup>14</sup> частиц/см<sup>3</sup> при той же температуре. Это резкое изменение концентрации радикалов является самоускоряющегося цепного процесса.

Повышение температуры в зоне холодного пламени приводит к повышению концентрации радикалов. Однако дальнейшее повышение температуры приводит к падению конценрации радикалов, при Т=370÷380°С холодное пламя затухает.

В холодном пламени возникают ассиметричные прфили температуры, концентрации радикалов и стабильных продуктов по вертикальному сечению реактора. Показано, что наблюдаемые зависимости являются результатом нелинейных процесов с участием свободных радикалов. Анологичные результаты получены в случае других углеродов и их смесей.

С изменением параметров прцесса наблюдаются стабильные и затухающие осцилляции, которые коррелируются с характеристиками холодного пламени.

Стабилизированные холодные пламена пропана и бутана изучались в специальном двухсекционном реакторе.

Были получены прямые эксперементальные данные о приподе и поведении свободных радикалов в стабилизированном холодном пламени. Показано что появление и стабилизация холодного пламени сопровождается резким повышением концентрации радикалов, являющимся следствием быстрого самоускоряющегеся цепного процесса. Повышение темлературы выше 350+360°С оказывает отрицательное действие на развитие процесса. Концентрация радикалов уменьшается и холодное пламя затухает.

Осцилляционные режимы окислительного процесса также изучались в двухсекционном реакторе.

Установлена связь между явлением холодного пламени и осцилляциями.

#### REFERENCES

- Mantashyan A.A., Nalbandyan A.B. Zh. Fiz. Khim., 1972, v.46, p.3030.
- Nalbandyan A.B., Mantasyan A.A. Elementary Processes in Slow Gas Phase Reactions. Izd. Akad. Nauk Arm. SSR, Yerevan, 1975.
- Mantashyan A.A., Beibutyan M.A., Sahakyan A.S., Nalbandyan A.B. -Dokl. Acad. Nauk SSSR, 1975, v.202, p.120.
- Poladyan E.A., Grigoryan G.L., Khachatryan L.A., Mantashyan A.A. -Kinet. i Kataliz, 1976, v.17, p.304.
- Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O.M. Zh.Fiz.Khim., 1977, v.51, p.341.
- 6. Arsentiev S.D., Mantashyan A.A. Arm. Khim. Zh. 1978, v.31, p.693.
- 7. Mantashyan A.A., Arsentiev S.D. Kinet. i Kataliz, 1981, v.4, p.898 and 1389.
- 8. Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Arsentiev S.D. -Combust. Flame, 1981, v.43, p.221.
- 9. Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Mantashyan A.A., Vedeneev V.I., Teitelboim M.A. - Intern. J. Chem. Kinet., 1982, v.14, p.1231.
- 10. Gookasyan P.S., Mantashyan A.A., Sayadyan R.H. Fiz. Goreniya i vzrywa, 1976, v.12, p.789.
- 11. Mantashyan A.A., Gookasyan P.S. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1977, v.234, p.379.
- 12. Bernatosyan S.G., Mantashyan A.A. Arm. Khim. Zh., 1983, v.36, p.28.
- 13. Mantashyan A.A., Bernatosyan S.G., Simonyan T.R. Oxidation Communic., 1983, v.5, p.207.
- 14. Mantashyan A.A., Bernatosyan S.G. Khim. Fiz., 1983, v.8, p.1064.
- 15. Bernatosyan S.G., Grigoryan R.R., Arsentiev S.D., Mantashyan A.A. -Arch. Combust., 1984, v.4, p.237.
- Mantashyan A.A., Gookasyan P.S., Sayadyan R.H. Arch. Thermodyn. Combust., 1978, v.9, p.273.
- 17. Mantashyan A.A., Gookasyan P.S., Sayadyan R.H. React. Kinet. Catal. Lett., 1979, v.11, p.225.
- Sayadyan R.H., Gookasyan P.S., Mantashyan A.A. Fiz. Goreniya i vzryva, 1980, v.16, p.135.
- Simonyan T.R., Mantashyan A.A. React. Kinet. Catal. lett., 1981, v.17, p.319.

- 20. Simonyan T.R., Mantashyan A.A. Fiz. Goreniya i vzryva, 1979, v.15, p.165.
- 21. Simonyan T.R., Mantashyan A.A. Arm. Khim. Zh., 1979, v.32, p.757.
- 22. Simonyan T.R., Mantashyan A.A. Arm. Khim. Zh., 1979, v.32, p.691.
- 23. Mantashyan A.A., Gookasyan P.S., Simonyan T.R., Sayadyan R.H. -Arh.Combust., 1982, v.2, p.13.
- 24. Pogosyan M.J., Bernatosyan S.G., Mantashyan A.A. Khim.Fiz., 1989, v.8, p.1433.
- 25. Carlier M., Sochet L.R. Combust.Flame, 1978, v.33, p.1.
- Sahetchian K.A., Heiss A., Dumas G.M.L., Ben-Aim R.I. Combust Flame, 1979, v.34, p.153.G.M.L., Ben-Aim R.I. - Combust. Flame, 1979, 7.34, p.153.
- 27. Mantashyan A.A., Grigoryan G.L., Sahakyan A.S., Nalbandyan A.B. -Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1977, v.204, p.1392.
- 28. Kondrotiev V.N. Acta Physicochem., URSS, 1936, v.4, p.556.
- 29. Zaslonko I.S., Kogarko S.M. Kinet. i Kataliz, 1970, v.11, p.296.
- 30. Lignola P.G., Carpio V., Insola A., Mondini C. Ber. Buns. Ges. Phys. Chem., 1980, v.84, p.369.
- 31. Gray P., Griffiths J.F., Gasko Z.M., Lignola P.G. Proc. R. Soc. A, 1981, v.374, p.313.
- 32. Gray P., Griffiths J.F., Moule R.J. Faraday Symp. Chem. Soc., 1974, v.9, p.103.

## ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈԻԹՅԱՆ ԳԻՏՈԻԹՅՈԻՆՆԵՐԻ ԱՉԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

## НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ Армения

Հայաստանի քիմիական հանդես 49, №4, 1996 Химический журнал Армении

УДК 541.124:541.127:541.128.13:541.183:546.284

# РАДИКАЛЬНЫЙ РАСПАД ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

## НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Г.Л.ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3.VI.1996

Изучен распад паров  $H_2O_2$  на оксидах-изоляторах  $(SiO_2, \gamma - AI_2O_3, MgO)$ , оксидах-полупроводниках (ZnO, CuO) и платине. С помощью ЭПР показано образование радикалов OH и  $HO_2$  на изоляторах и анион-радикалов  $O_2^-$  на полупроводниках. С помощью кинетического метода вымораживания радикалов (КМВР) показано, что во всех случаях в объем газа переходят радикалы  $HO_2$ .

Рассчитаны кинетические и термодинамические характеристики разложения  $H_2O_2$ , гетерогенной генерации и гибели радикалов  $HO_2$ . Рассмотрен радикальный механизм распада  $H_2O_2$  на оксидах-изоляторах.

Рис.3, табл.3, библ.ссылок 32.

В цепной теории Н.Н.Семенова [1] рассматривается возможность гетерогенного обрыва гомогенных цепей. Дальнейшие исследования показали, что на поверхности происходит не только гибель радикалов, но и другие превращения с участием радикалов. Это обстоятельство привело к пересмотру существующих представлений о химизме гетерогенных процессов. Начатые в семидесятых годах в Институте химической физики АН Армении исследования под руководством А.Б.Налбандяна по изучению механизмов гетерогенного превращения пероксидных соединений [2] (в том числе и пероксида водорода [3]) в этом аспекте занимают ведущее положение.

Если механизм гомогенного распада  $H_2O_2$  можно считать хорошо изученным, то относительно гетерогенного распада существующие в литературе данные противоречивы. Одни авторы считают [4,5], что на поверхности твердого контакта разложение  $H_2O_2$  протекает по механизму, где ведущее место занимают реакции радикалов OH и  $HO_2$ , другие [6,7] представляют процесс с участием ионов  $OH^-$ ,  $HO_2^-$ ,  $O^-$  и  $O_2^-$ . Эти выводы авторов основаны на косвенных измерениях и нуждаются в доказательствах. Знание механизма гетерогенного распада пероксида водорода приобретает особую актуальность еще и в связи с тем, что с помощью  $H_2O_2$  можно индуцировать и исследовать другие гетерогенно-гомогенные радикальные реакции при весьма низких температурах, некоторые из которых проявляют уникальные свойства [8].

В данной статье приводятся результаты комплексного исследования механизма гетерогенного распада паров  $H_2O_2$  на уровне молекулярных продуктов и промежуточных активных частиц.

# 1. Закономерности разложения Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Эксперименты по гетерогенному распаду паров пероксида водорода осуществлялись в стеклянных реакторах на вакуумно-проточных установках [9-11]. Использовались различные по природе и активности твердые контакты, включая сравнительно пассивные стекла, оксидыизоляторы ( $SiO_2$ ,  $\gamma - Al_2O_3$ , MgO), оксиды-полупроводники (ZnO, CuO) и платина. Стекла (молибденовое, пирексовое и кварцевое) использовались в виде трубок (d = 0,6 см), платина - в виде сетки и пластинки толщиной 0,01 см, а оксиды - в виде таблеток, спрессованных из порошков. Твердые вещества были марки "х.ч.", а источником паров  $H_2O_2$  служил концентрированный до 98% жидкий водород марки "ос.ч.".

В экспериментах были реализованы малые времена коңтакта  $(10^{-6} - 10^{-2} \text{ с})$  и низкие давления паров  $H_2O_2$  (P < 0,1 кПа). Температура процесса варьировалась в пределах от комнатной до 723K. Процесс в этих условиях протекает в кинетической области [9].

Активность использованных контактов в отношении распада  $H_2O_2$  увеличивается в ряду: стекла  $< SiO_2 < \gamma - Al_2O_3 < MgO < ZnO < CuO << платина. Распад пероксида на всех изученных образцах протекает по первому порядку [9,10]. Продуктами разложения являются вода и кислород. Исключение составляют те гетерогенные контакты, вещество которых вступает в непосредственную химическую реакцию с <math>H_2O_2$  [8].

В ходе разложения пероксида наблюдается изменение состояния поверхности [10,11], которое ярче проявляется для оксидов SiO<sub>2</sub> и <u> γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при низких температурах. Кинетическая кривая разложения</u> пероксида в этих условиях имеет автокаталитический характер (рис. 1), т.е. на начальных стадиях наблюдается увеличение скорости разложения. Показано, что такое изменение связано с действием продукта реакции - воды. Малые количества воды активируют поверхность, а большие, наоборот, пассивируют ее [11]. При малых степенях заполнения молекулы воды связываются с центрами адсорбции координационной связью, а с увеличением степени заполнения - водородной связью [12]. Адсорбированная вода не покрывает поверхность равномерно и послойно, а образует кластеры толщиной 2 - 3 молекулярных диаметра [13,14]. Ядро кластеров составляют координационно-связанные молекулы воды, которые сильно протонизированы и являются активными центрами адсорбции. При больших заполнениях происходит смыкание кластеров и образуется полимолекулярная пленка воды. Судя по результатам отрицательного действия воды в области глубоких превращений  $H_2O_2$  и уменьшению максимальной скорости при предварительной обработке образцов парами воды [10,11] можно полагать, что такая пленка в отношении разложения пероксида менее активна, чем изолированные кластеры. Откачка системы при температурах 350-450K приводит к удалению слабосвязанной с поверхностью воды, в результате чего разрушаются кластеры и поверхность переходит в первоначальное состояние, что и определяет обратимое изменение ее активности [11].



Рис. 1. Кинетические кривые расходования  $H_2O_2$  на SiO\_2(1) и  $\gamma - Al_2O_3(2)$  в расчете на единицу поверхности. T = 423K.

Изменение COCTORния поверхности под влиянием различных факторов непосредственно отражается на значении энергии активации разложения пероксида (табл.1). Например, для  $\gamma - Al_2O_3$  в области самоускорения процесса  $(t < 1 \cdot 10^{-3} c)$ E = 23.3 кДж моль<sup>-1</sup>, а при максимальных скоростях, когда активирующее действие воды наибольшее, значение

Е примерно в два раза меньше и составляет 11,0 кДж·моль<sup>-1</sup>. Аналогичная картина наблюдается и для других оксидов.

Таблица 1.

Значения скорости разложения пероксида  $(W_{\text{pas},n})$  и энергии активации (E) на различных поверхностях при коротких и больших временах контакта (t)

T,K	$W_{\text{pasn}} \cdot 10^{-17}$ , $\text{vact} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{c}^{-1}$										
	при	<i>t</i> < 1 · 10	<sup>-3</sup> c		при <i>t</i> > 1·10 <sup>-3</sup> с						
	стекло	SiO <sub>2</sub>	$\gamma - Al_2O_3$	MgO	стекло	SiO <sub>2</sub>	$\gamma - Al_2O_3$	MgO			
423	0,4	1,9	5,7	2,7	0,4	11,4	20,3	11,5			
473	0,6	2,6	11,1	6,9	0,6	15,8	28,8	20,3			
523	0,8	3,5	18,2	17,3	0,8	19,2	39,1	34,4			
573	1,0	4,3	31,6	38,4	1,0	23,0	45,4	53,2			
623	1,3	5,7	46,0	57,5	1,3	28,8	53,2	76,8			
Е кдж.	12,0	11,7	23,3	34,6	12,0	10,2	11,0	21,0			
моль.1											

\* - точность измерения E здесь и дальше составляет  $\pm 0,2$  кДж моль.<sup>-1</sup>. Для стекол и оксидов значения энергий активации разло-

120

жения  $H_2O_2$  с учетом всех факторов представлены в публикациях [10,15-17].

# 2. Изучение процесса на радикальном уровне

Для решения поставленных задач относительно химизма, кинетики и механизма гетерогенного распада  $H_2O_2$ , наряду с другими физикохимическими методами анализа, широко использовали метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Закономерности образования парамагнитных частиц на поверхности твердого тела в ходе распада на ней  $H_2O_2$  методом ЭПР изучили при комнатной температуре и при 77K. С помощью кинетического метода вымораживания радикалов (КМВР) процесс изучен также в газовой фазе.

Суть метода вымораживания радикалов подробно описана в публикациях [18-20]. Специфика изучения механизма гетерогенного распада паров пероксида водорода, однако требовала осуществления ряда усовершенствований метода КМВР, среди которых наиболее важными являются:

a). разработка съемного варианта узла вымораживания радикалов, позволяющая повысить эффективность и качество проводимых исследований [10,21];

6). определение условия количественного изучения гетерогенного процесса с помощью КМВР в тех реакционных системах, где в качестве твердых контактов используются пористые и порошкообразные вещества [22];

в). выяснение возможных изменений спектральных характеристик вымороженных из газа гидропероксидных радикалов при различных условиях их стабилизации в твердой матрице (матричная среда, температура, давление в накопителе и т.д.) [23].

### 2.1. Кинетические закономерности генерации и

## гибели радикалов НО2

Благодаря указанным выше усовершенствованиям с помощью КМВР в сочетании с прибором ЭПР удалось впервые экспериментально показать, что при соприкосновении паров  $H_2O_2$  с твердыми телами в широком интервале температур (начиная от комнатной и выше) с поверхности в объем газа переходят парамагнитные частицы, которые идентифицировались как радикалы  $HO_2$  [3,10,15,22-24].

Независимо от природы твердого контакта концентрация радикалов  $HO_2$  в газе растет во времени, достигая некоторого равновесного значения, которое определяется конкуренцией процессов гетерогенной генерации и их расходования (рис.2). Показано [22], что радикалы в этих условиях расходуются в основном благодаря их гетерогенной гибели. Следовательно, изменение концентрации радикалов  $HO_2$  описывается выражением:

$$\frac{d[HO_2]}{dt} = W_{rem} - W_{rw6} = K_{rem} [H_2O_2] - K_{rw6} [HO_2]$$

где  $W_{\text{ген}}W_{\text{гиб}}$  и  $K_{\text{ген}}K_{\text{гиб}}$  - скорости и константы скоростей гетерогенной генерации и гибели радикалов, соответственно.



Рис.2. Кинетические кривые накопления радикалов  $HO_2$  в газовой фазе при распаде  $H_2O_2$  на  $SiO_2$  в расчете на единицу поверхности. T, K = 473(1), 523(2), 573(3).

Используя экспериментально измеренные значения И раз л и НО, при различных временах контактемпературах та, И концентрациях  $H_{2}O_{2}$ и сопоставляя их с результатами решевышепредставния ленного дифференциального уравнения в условиях переменного значения концентра-H,O,[26] (об ции этом подробно описа-HO B публикациях [10,15,24,25]), определены кинетические характеристики гетерогенного распада водорода пероксида различных тверна дых контактах, некоторые ИЗ которых

представлены в табл.2.

Таблица 2.

Значения констант скоростей разложения пероксида водорода  $(K_{\text{раз n}})$ , генерации  $(K_{\text{ген}})$  и гибели  $(K_{\text{гиб}})$  гидропероксидных радикалов на различных поверхностях.

<i>T, K</i>	<i>К</i> <sub>раэл</sub> , см/с				K	с <sub>ген</sub> -10	⁴, см/	c	<i>К</i> <sub>гиб</sub> ·10 <sup>4</sup> , см/с			
	CT.	SiO2	Y- AlzOz	MgO	CT.	SiO₂	γ- Al <sub>2</sub> O3	MgO	CT.	\$102	γ- Al <sub>2</sub> O3	MgO
473 523 573 623	0,3 0,5 0,6 0,8	13,6 16,5 19,8 24,7	24,7 33,5 39,0 45,7	17,4 29,5 45,7 65,9	0,5 1,5 6,0 12,6	2,7 13,3 29,0 43,4	1,6 10,7 27,7 82,0	2,1 10,3 41,4 11,3	30,3 44,9 52,3 54,8	18,3 19,8 20,4 27,5	42,3 51,7 57,6 68,6	20,9 32,8 47,9 78,3
Е КДж моль"	12,0	10,2	11,0	21,0	52,9	51,9	70,0	74,4	7,7	8,2	6,4	20,9

122

$$\mu = \frac{W_{reh}}{W_{pa3n}} = \frac{K_{reh}}{K_{pa3n}}$$

Безразмерный параметр  $\mu$  - радикальный выход реакции распада  $H_2O_2$ . Его значение значительно меньше единицы. Так, при разложении  $H_2O_2$  на  $SiO_2$  при 473K  $\mu$  равняется  $1.9 \cdot 10^{-4}$ , т.е. примерно из 5000 распавшихся молекул пероксида только один радикал  $HO_2$  переходит с поверхности в объем. Повышение температуры приводит к увеличению значения  $\mu$ .

Другой, не менее важной, характеристикой процесса является вероятность гибели радикалов  $HO_2$  на поверхности ( $\gamma$ ). Зная величину  $K_{r\,\mu\delta}$ , по известной формуле  $\gamma = 4 \cdot K_{r\,\mu\delta}/U$ , где U - средняя скорость движения радикалов  $HO_2$ , можно вычислить значение  $\gamma$ . Значения  $\mu$  и  $\gamma$  для исследованных поверхностей представлены в табл.3.

Таблица 3.

Значения скорости генерации радикалов  $HO_2(W_{red})$ , радикального выхода ( $\mu$ ) и вероятности гибели ( $\gamma$ ) радикалов  $HO_2$  на различных поверхностях.

T,K	$W_{\rm ген} = 10^{-14}$ , част-см $^{-3}$ -с $^{-1}$			$\mu \cdot 10^4$				$\gamma \cdot 10^3$				
	ст.	SiO2	γ- Al <sub>2</sub> O3	MgO	ст.	SiO <sub>2</sub>	γ- Al <sub>2</sub> O3	MgO	ст.	SIO2	$\gamma$ - $Al_2O_3$	MgO
473	0,1	0,3	0,2	0,2	0,4	1,9	0,3	0,4	2,1	1,3	3,0	1,5
523	0,3	1,6	1,3	1,2	1,3	5,4	1,1	0,9	3,0	1,3	3,5	2,2
573	1,0	3,4	3,2	4,8	4,0	9,5	1,7	1,6	3,3	1,3	3,7	3,1
623	2,1	5,1	9,6	13,2	5,3	13,2	2,7	2,9	3,4	1,7	4,2	4,8

Представленные в табл.3 данные относительно гетерогенной гибели  $HO_2$  хорошо согласуются с результатами работ других авторов [27,28], несмотря на существенную разницу в методах получения и изучения радикалов  $HO_2$ , а также в обработке экспериментальных данных.

Таким образом, применение КМВР привело к установлению количественной взаимосвязи между закономерностями накопления радикалов в объеме газа и процессами, протекающими на поверхности твердого тела.

## 2.2. Радикалы на поверхности оксидов

Факт перехода с поверхности в объем радикалов  $HO_2$  указывает на то, что разложение  $H_2O_2$  на поверхности протекает через образование радикалов. Для получения непосредственной информации об этих частицах методом ЭПР изучено состояние поверхности в ходе распада на ней паров пероксида водорода [29]. Использовались отличающиеся по свойствам оксид-изолятор ( $SiO_2, \gamma - Al_2O_3$ ) и оксид-полупроводник (ZnO). Исследуемые порошки тренировались под откачкой (P < 0.1Па) в течение 1 ч. при температурах выше 473K. Опыты велись в проточных условиях. После определенного времени выдержки твердого образца в среде паров  $HO_2$  под давлением 67Па реакторампула снималась из печи, помещалась в резонатор прибора ЭПР и производилось измерение при комнатной температуре или при 77K.

Соприкосновение паров пероксида с  $SiO_2$  при комнатной температуре приводило к образованию на поверхности парамагнитных частиц, которые идентифицировались как радикалы  $HO_2$  [29]. Кинетика расходования этих радикалов в отсутствие пероксида при различных температурах представлена на рис.3. Величина энергии активации расходования радикалов  $HO_2$ , рассчитанная из данных рис.3, составляет при-





Рис.3. Кинетические кривые расходования радикалов  $HO_2$ , адсорбированных на  $SiO_2$ . T, K = 333(1), 353(2), 373(3), 393(4).

ными по рекомбинации слабосвязанных с поверхностью радикальных форм [30,31].

В аналогичных условиях разложения  $H_2O_2$ на поверхности  $\gamma - Al_2O_3$ регистрируется более сложный спектр. Анализ показал, что наряду с радикалами  $HO_2$  в данном случае фиксируются также радикалы OH, эффективность гибели которых значительно выше, чем у радикалов  $HO_2$ .

С помощью тяжелый

воды осуществляли дейтерообмен  $HO_2$  на  $DO_2$ , сигналы ЭПР которых по своим спектральным характеристикам отличаются друг от друга. Это еще раз доказывает образование на поверхности оксидов-изоляторов радикалов  $HO_2$ .

Распад паров  $H_2O_2$  на поверхности ZnO приводит к образованию частиц, сигнал ЭПР которых аналогичен спектру анион-радикала  $O_2^-$ [32]. Так как распад пероксида на этой поверхности так же, как и в случае оксидов  $SiO_2$  и  $\gamma - Al_2O_3$ , сопровождается переходом в объем гидропероксидных радикалов, то в дополнение к выводам работ [6,7] нами сделано заключение о том, что на поверхности ZnO наряду с ионами образуются также радикалы  $HO_2$  [29]. Поэтому правильнее сказать, что распад пероксида на поверхности оксидов переходных металлов протекает по смешанному ионно-радикальному механизму, а не чисто ионному, как принято считать в литературе.

### 3. Вопросы механизма

Совокупность полученных данных показывает, что распад  $H_2O_2$  на различных по природе поверхностях имеет общие и отличительные особенности. Общим является то, что во всех случаях с поверхности в объем газа переходят одни и те же радикалы  $HO_2$ . Исходя из этого факта можно полагать, что независимо от природы твердого контакта хемосорбция молекул  $H_2O_2$  приводит к образованию на поверхности той или иной формы активных частиц, которые затем превращаются в радикалы  $HO_2$ .

Не вдаваясь в подробности механизма образования радикалов  $HO_2$ в каждом конкретном случае, отметим лишь, что ни для каждого твердого контакта можно допустить наличие радикала  $HO_2$  на поверхности с частичным переходом в объем. Если для пассивных оксидов  $SiO_2$  и  $\gamma - Al_2O_3$  это не вызывает сомнения, то то же самое утверждать для более активных оксидов-полупроводников и для платины трудно, тем более, что в литературе отсутствуют такие данные.

Факт наличия гетерогенной генерации радикалов для всех этих контактов с учетом вышеизложенного заставляет полагать, что образование радикалов  $HO_2$  происходит по ударному механизму, а их переход в объем осуществляется в момент образования, минуя стадию адсорбции. Подавляющая часть радикалов, конечно, и в этом случае адсорбируется на поверхности, вступая в дальнейшие реакции с другими частицами. В общем случае для всех твердых контактов процесс гетерогенной генерации радикалов  $HO_2$  можно представить по следующей схеме:

$$ZA + H_2O_2 < ZHO_2 + AH$$
$$ZAH + HO_2$$

где A - адсорбированная на поверхности активная частица, образовавшаяся в результате разложения пероксида.

Распад  $H_2O_2$  на оксидах-изоляторах изучен достаточно подробно и получен богатый экспериментальный материал, что позволяет для этого случая обсудить механизм процесса более подробно. Итак, согласно измерениям ЭПР, хемосорбция молекул  $H_2O_2$  на изоляторах приводит к образованию радикалов OH и  $HO_2$  [29]. На поверхности, по-видимому, протекают различные элементарные акты с их участием, однако среди них лишь некоторые являются определяющими. Анализ показывает, что как таковыми можно рассматривать следующие:

1. 
$$2Z + H_2O_2 \xrightarrow{k_1} 2ZOH$$

2.  $ZOH + H_2O_2 \xrightarrow{k_2^a} ZHO_2 + H_2O$  $k_2^6 ZH_2O + HO_2$ 

3. 
$$ZOH + ZHO_2 \xrightarrow{k_3} ZH_2O + ZO_2$$

Расчет этой схемы в стационарном режиме приводит к кинетическим уравнениям, устанавливающим связь между отдельными параметрами реакции. Так, для скоростей разложения пероксида и генерации гидропероксидных радикалов получаются выражения:

$$W_{\text{pagn}} = 2K_I [H_2 O_2], \quad W_{\text{res}} = \frac{K_2^a K_I}{K_2^6} [H_2 O_2]$$

Сопоставление полученных выражений с выведенными эмпирическими формулами показывает, что коэффициенты пропорциональности в этих выражениях связаны друг с другом следующими соотношениями:

$$K_{\text{pain}} = 2K_I; \quad K_{\text{rest}} = K_I \frac{K_2^a}{K_2^6}; \qquad \mu = \frac{K_2^a}{2K_2^6}$$

Как следует из полученных выражений, энергия активации разложения пероксида равна  $E_1$ , а генерации гидропероксидных радикалов - $E_{\rm ren} = E_I + E_2^{\rm a} - E_2^{\rm 6}$ . Как следует из представленных в табл.2 данных,  $E_{\rm ren}$  значительно превышает  $E_I$  (примерно от 40 до 60 кДж-моль<sup>-1</sup>).

Параметр  $\mu$ , как следует из последнего выражения, характеризуется соотношением констант скоростей актов 2а и 26. Образовавшиеся по акту 2 радикалы  $HO_2$  либо прилипают к поверхности, либо выходят в объем. Вероятность выхода обозначим через V. Соответственно вероятность прилипания будет 1-v. Константы скоростей актов 2а и 26 зависят от  $K_2$  следующим образом:

$$K_2^a = v K_2, \quad K_2^b = (1-v) K_2$$

Следовательно, для µ получим:

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot \frac{\nu}{1 - \nu}$$

т.е. выход радикалов  $HO_2$  определяется только отношением вероятностей отрыва и прилипания. Процессы отрыва и прилипания радикалов, в свою очередь, зависят от природы и состояния поверхности. Следовательно, выход радикалов непосредственно связан с состоянием поверхности. Сделанное заключение полностью соответствует экспериментально обнаруженным закономерностям генерации радикалов  $HO_2$  при распаде пероксида водорода на различных твердых контактах.

Не останавливаясь на других аспектах процесса, отметим, что все

наблюдаемые закономерности гетерогенного распада паров  $H_2O_2$  в рамках рассмотренного механизма получают удовлетворительное объяснение. Нет сомнений в том, что на поверхности твердого контакта, кроме указанных в схеме элементарных актов, протекают и другие, однако они не отражают основные свойства процесса.

## Ջրածնի պերօքսիդի քայքայումը ֆազերի բաժանման սահմանի վրա

#### Գ.Լ.Գ-թիգորյան

Ուսումնասիրվել է  $H_2O_2$  գոլորշիների քայքայումը օքսիդ-մեկուսիչների ( $SiO_2, \gamma - AI_2O_3, MgO$ ), օքսիդ-կիսահաղորդիչների (ZnO, Cuo) եւ պրտրինի վրա։ ԻԴՈմեթոդով ցույց է գրվել OH եւ  $HO_2$  ռադիկալների առաջացում մեկուսիչների եւ անիռնռադիկալ  $O_2$  առաջացում կիսահաղորդիչների վրա։ Ուադիկալների սստեցմուն կինեգրիկական եղանակով ցույց է գրվել, որ բոլոր դեպքերում գազային ծավալ են անցնում  $HO_2$  ռադիկալներ։ Ուսումնասիրվել են մեկուսիչների մակերեսի վրա OH եւ  $HO_2$  ուսդիկալների առաջացման եւ վախճանի, ինչպես նաեւ գազի ծավալ անցած  $HO_2$  ռադիկալների կուզուսկման կինեգրիկական օրինաչափությունները։ Հաշվարկված են  $H_2O_2$ -ի քայքայման,  $HO_2$  ռադիկալների հեղուրոգն առաջացման եւ վախճանի կինեգրիկական եւ թերմոդինամիկական բնութագրերը։ Քննարկված է մեկուսիչների վրա  $H_2O_2$  քայքայման ռադիկալային մեխանիզմը։

### Radical Decomposition of Hydrogen Peroxide on the Interface

### G.L.Grigorian

Decomposition of  $H_2O_2$  vapours has been studied on the oxide isolators  $(SiO_2, \gamma - Al_2O_3, MgO)$ , oxide-semiconductors (ZnO, Cuo), and platin. In conjunction with ESR method it has been shown the generation of OH and  $HO_2$  radicals on the isolators and  $O_2^-$  anion-radicals on the semiconductors. With the kinetic method of radical freezing it has been shown that, in all cases,  $HO_2$  radicals escape to the gas phase.

Kinetic regulations of generation and termination of the OH and  $HO_2$  radicals, formed in the isolator surface, and also accumulation of gas phase escaped  $HO_2$  radicals have been studied. Kinetic and thermodynamic characteristics of  $H_2O_2$  decomposition and heterogen generation and termination of  $HO_2$  radicals have been calculated.

The radical mechanism of  $H_2 O_2$  decomposition on the isolators' surface has been discussed.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Л., ОНТИ, Госхимиздат, 1934, 555с.
- 2. Налбандян А.Б., Варданян И.А. Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван, АН АрмССР, 1986, 277с.
- 3. Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. ДАН СССР, 1977, т.235, №2, с.381.
- 4. Satterfield C.N., Stein T.W. Ind.Eng.Chem., 1957, v.49, №7, p.1173.
- 5. Саввин Н.Н., Мясников И.А., Гутман Э.Е., Базов В.П. Кин. и кат., 1978, т.19, №3, с.802.

- 6. Hort A.B., Mcfadyen J., Ross R.A. Trans.Far.Soc., 1963, v.59, №486, p.1458.
- 7. Murphy B.J., Ross R.A. J.Chem.Soc. (A), 1968, p.2044.
- 8. Григорян Г.Л. Гетерогенно-гомогенные радикальные реакции, индуцированные пероксидом водорода. Автореферат дисс. на соис. уч. ст. д.х.н., Киев, 1989, 44с.
- 9. *Минасян В.Т., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* Хим.физика, 1984, т.3, №7, с.993.
- 10. Арутюнян А.Ж., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. Кин. и кат., 1986, т.27, №6, с.1352.
- 11. Арутюнян А.Ж., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. Кин. и кат., 1987, т.28, №5, с.1121.
- 12. Кисилев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М., Наука, 1987, с. 185.
- 13. Голованова Г.Ф., Квливидзе В.И., Кисилев В.Ф. Связанная вода в дисперсных системах. М., МГУ, 1976, 14, с.178.
- 14. Курбатов Л.Н. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М., МГУ, 1957, с.223.
- 15. Vartikyan L.A., Grigoryan G.L., Nalbandyan A.B. Oxid.Commun., 1986, v.9, № 1-2, p.69.
- 16. Вартикян Л.А., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. ДАН СССР, 1981, т.257, №3, с.664.
- Шамб У., Сеттерфильд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М., ИЛ, 1958, 578 с.
- 18. Образование и стабилизация свободных радикалов (под ред. Басса А., Бройда Г.М., ИЛ, 1962, 622 с.
- 19. Панфилов В.Н. Кин. и кат., 1964, т.5, № 1, с.60.
- 20. Налбандян А.Б., Манташян А.А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, АН АрмССР, 1975, 259 с.
- 21. Grigoryan G.L. React.Kinet.Catal.Lett., 1984, v.24, №3-4, p.301.
- 22. Арутюнян А.Ж., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. Кин. и кат., 1985, т.26, №4, с.785.
- 23. Вартикян Л.А., Саркисян Э.Г., Григорян Г.Л. Кин. и кат., 1980, т.21, №6, с.1385.
- 24. Арутюнян А.Ж., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. Хим.физика, 1986, т.5, №8, с.1118.
- 25. Вартикян Л.А., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. Арм.хим.ж., 1981, т.34, № 12, с.985.
- 26. Выгодский М.Я. Справочник по высшей математике. М., Наука, 1975, с.717.
- 27. Чобанян С.А., Саркисян Э.Н. Хим.физика, 1983, №11, с. 1533.
- 28. Анцупов Е.В., Ксандопуло Г.И., Гершензон Ю.М. Хим.физика, 1987, т.6, №9, с.1268.
- 29. Арутюнян А.Ж., Газарян К.Г., Гарибян Т.А., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. - Кин. и кат., 1988, т.29, №4, с.880.
- 30. *Казанский В.Б.* Проблемы кинетики и катализа. М., Наука, 1968, т. 12, с. 36.
- 31. Тавадян Л.А. Кин. и кат., 1983, т.24, №2, с.396.
- 32. Lunsford J.U., Jayne J.P. J.Chem. Phys., 1966, v.44, p. 1487.