

Издается с 1947 г.

Выходит 4 раза в год на русском, армянском и английском языках

ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ Ա.Յ. – գլխավոր խմբագիր
ԻՆՃԻԿՅԱՆ Մ.Գ. – գլխավոր խմբագրի տեղակալ
ՍԱԿՅԱՆ Ս.Ս. – պատասխանատու քարտուղար

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՔՐԱ

ՔԱԴԱՆՅԱՆ Շ.Հ., ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Գ.Հ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Գ.
(պատասխանատու խմբագիր), ԹԱՎԱԴՅԱՆ Լ.Ա., ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Հ.Գ., ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Կ.Ա.
(պատասխանատու խմբագիր), ՀԱՅՐԱԳԵՏՅԱՆ Ս.Մ., ՍԱՐԳՍՐՅԱՆ Է.Ա., ՍԱՐԳՍ-
ՐՅԱՆ Շ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ՍԱՅՈՅԱՆ Ս.Գ. (պատասխանատու խմբա-
գիր), ՍԻՐԱԿԱՆՅԱՆ Մ.Ա.

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՐԴ

ՎԱՏՏԻՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱՔԱՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱՐՍՅԱՆ Ս.Գ., ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ Դ.Ս., ԳՐԻԳՈՐ-
ՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ Ա.Հ., ԴՌՎԱՄԹՅԱՆ Վ.Վ., ԿԱՐԱՏԻՆՅԱՆ Ս.Ս., ԿՈՒՈՒՅԱՆ
Ռ.Ա., ՍԱՏՆԻՇՅԱՆ Հ.Ա., ՀԱԿՈՑՅԱՆ Լ.Ա., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ա.Ս., ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ Ա.Գ.

МАНТАШЯН А.А. – главный редактор
ИНДЖИКЯН М.Г. – заместитель главного редактора
СААКЯН С.С. – ответственный секретарь

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

ԱՅՐԱՔԵՏՅԱՆ Շ.Մ., ԲԱԴՆՅԱՆ Ս.Օ., ԳՐԻԳՐՅԱՆ Դ.Օ., ԳՐԻԳՐՅԱՆ Շ.Գ. (ответств. ре-
дактор), ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Կ.Ա. (ответств. редактор), ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ Ս.Ա.
(ответств. редактор), ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ Է.Ա., ՄԱՇՅՅԱՆ Շ.Ա. (ответств. редактор), ՍԻՐԱ-
ԿԱՆՅԱՆ Մ.Ա., ԹԱՎԱԴՅԱՆ Լ.Ա., ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Ա.Գ.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԱՔՈՅԱՆ Լ.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Դ.Գ., ԲԱԲԱՅԱՆ Շ.Գ., ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ Դ.Ս., ԳԵ-
ՎՈՐԿՅԱՆ Ա.Ա., ԳՐԻԳՐՅԱՆ Շ.Կ., ԴՎԼԱՏՅԱՆ Վ.Վ., ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ Շ.Շ., ԿՐՈՅԱՆ Ր.Ա.,
ՄԱՏՆԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ա.Ս., ՍՈՒԿԻԱՍՅԱՆ Ա.Գ.

MANTASHYAN A.A. – Editor-in-chief
INJIKYAN M.H. – Deputy Editor
SAHAKYAN S.S. – Technical Editor

EDITORIAL BOARD

BADANYAN Sh.H., GRIGORYAN G.H., GRIGORYAN S.G. (executive editor),
GULNAZARYAN A.Kh., HAYRAPETYAN S.M., KHACHATRYAN H.G., KOSTANYAN K.A.
(executive editor), MARKARYAN E.A., MARKARYAN Sh.A. (executive editor), MATSOYAN S.G.
(executive editor), SIRAKANYAN M.A., TAVADYAN L.A.

EDITORIAL COUNCIL

AVETISYAN A.A., BABAYAN G.G., BABAYAN S.G., DOVLATYAN V.V., GAYBAKYAN D.S.,
GEVORKYAN A.H., GRIGORYAN S.K., KUROYAN R.A., KARAKHANYAN S.S.,
MATNISHYAN H.A., NORAVYAN A.S., SUKIASYAN A.G.

© Издательство "Тигутюн" НАН Республики Армения
Химический журнал Армении, 1998





Handwritten text in a circular stamp, likely in Cyrillic script. The text is arranged in several lines within the stamp's border.

АРАМ БАГРАТОВИЧ НАЛБАНДЯН

(к 90-летию со дня рождения)

Академик Арам Багратович Налбандян принадлежал к плеяде выдающихся химиков-кинетиков знаменитой научной школы лауреата Нобелевской премии академика Николая Николаевича Семенова.

Научные труды А.Б.Налбандяна получили широкую известность и явились весомым вкладом в развитие теории и практики цепных реакций. Его заслуги в науке получили всеобщее признание в научном мире.

Арам Багратович Налбандян пришел в науку в 30-е годы, после окончания Ереванского государственного университета, поступив в аспирантуру Института химической физики АН СССР под научным руководством Н.Н.Семенова. В ту эпоху теория цепных реакций проходила стадию становления и дальнейшего развития. Арам Багратович активно включился в исследования явления пределов воспламенения на примере модельной цепной разветвленной реакции окисления и воспламенения водорода. В этих исследованиях ярко проявились его незаурядные способности ученого-экспериментатора, глубоко чувствующего пульс и динамику сложных химических превращений. Особую значимость и широкую известность получили его исследования по влиянию поверхности реактора, ее обработки различными веществами на нижний предел воспламенения. Результаты исследований создали основу количественной интерпретации теории нижнего предела воспламенения. Открытое им, совместно с Ф.И.Дубовицким, явление расширения верхнего (второго) предела воспламенения водород-кислородных смесей под воздействием ультрафиолетового излучения и электрического разряда легло в основу представлений о положительном взаимодействии цепей. Арамом Багратовичем была создана модель химического реактора с вводом стержней для управления цепной разветвленной химической реакцией аналогично тому, как управляются ядерные цепные реакции в атомных реакторах.

В последующем исследования А.Б.Налбандяна в его лаборатории в ИХФ АН СССР, а затем и в ИХФ АН Армении были связаны с изучением детального механизма реакций фотохимического и термического окисления углеводов – цепных реакций с

вырожденными разветвлениями. Практическим результатом этих исследований стал разработанный им вместе с сотрудниками в ИХФ АН СССР оригинальный промышленный процесс окисления природного газа в формальдегид, прошедший успешные испытания в заводских условиях.

С именем Арама Багратовича Налбандяна связано основание в 1962г. в Ереване, на его родине, нового научного центра по химической физике – Лаборатории химической физики АН Армянской ССР, которая в 1975 году была преобразована в институт, ныне Институт химической физики Национальной Академии наук Республики Армения, носящий его имя. Институт, бессменным директором которого он был до конца жизни, развил свои исследования в лучших научных традициях Семеновской школы, столь бережно перенесенных Арамом Багратовичем. Здесь впервые были получены прямые экспериментальные данные по свободным радикалам в вырожденно-разветвленных цепных реакциях окисления углеводов и органических соединений и развернуты исследования по механизму сложных химических процессов на новом уровне. Работы института получили широкую известность и вывели его в ряд ведущих научных центров в области химической физики. Исследования института охватывают современные вопросы химической кинетики, теории и практики цепных реакций и процессов горения.

А.Б. Налбандян всегда уделял особое внимание подготовке научных кадров. В Армении возникла школа ученых-кинетиков, успешно работающих в области теории и практики химического превращения. Академик А.Б.Налбандян долгие годы и до конца жизни возглавлял Отделение химических наук Академии наук Армении.

Беспредельно преданный науке исследователь, получивший мировую известность ученый, внесший неоценимый вклад в науку о цепных реакциях, гражданин и патриот – таким был академик А.Б.Налбандян.

Данный номер "Химического журнала Армении" включает статьи из области химической кинетики и реакционной способности непосредственно из сферы научных интересов академика А.Б.Налбандяна. Авторами ряда статей являются ученики Арама Багратовича Налбандяна.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА
ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА.

А. А. МАНТАШЯН, А. А. САРКИСЯН и С. Д. АРСЕНТЬЕВ

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

Поступило 7 VII 1998

Методом математического моделирования проанализирована кинетическая модель механизма цепной вырожденно-разветвленной реакции окисления метана. Механизм основан на прямых экспериментальных данных по свободным радикалам и новых представлениях о химическом механизме окисления углеводородов, в котором важную роль играют нелинейные реакции свободных радикалов. Согласно этим представлениям и рассмотренному в данной работе механизму, алкилпероксильные CH_3O_2 радикалы, накапливающиеся в реальном эксперименте в концентрациях, превышающих величину 10^{13} см^{-3} , взаимодействуют между собой с образованием более активных алкоксильных радикалов CH_3O по реакции $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 = 2\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$. Образование основных продуктов окислительного процесса и дальнейшее развитие цепей связаны с реакциями алкоксильных радикалов: $\text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$; $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$; $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4(\text{RH}) = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3(\text{R})$ и т.д. Данный механизм естественно объясняет также образование метилового спирта, что не предусматривалось в прежних теориях.

Анализируемая модель включает элементарные акты (43 реакции), отражающие основные положения нового механизма.

Полученные результаты подтверждают справедливость новых представлений, соответствуют экспериментальным данным и полностью отражают принципиально важные закономерности поведения стабильных продуктов и свободных радикалов, наблюдаемые на опыте.

Рис. 4, табл. 6, библиографических ссылок 26.

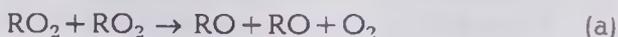
Химический механизм развития цепей и образования промежуточных продуктов в вырожденно-разветвленных цепных реакциях окисления углеводов представляет принципиальный интерес для теории сложных химических процессов. Практическая важность проблемы определяется необходимостью установления рациональных и высокоселективных путей переработки природного углеводородного сырья и нефтепродуктов в промышленно важные целевые продукты.

На протяжении ряда лет в Институте химической физики Академии наук Армении развивались новые представления о механизме газофазного окисления углеводов, основанные на прямых экспериментальных данных по свободным радикалам [1,2]. Согласно этим представлениям, образование основных промежуточных продуктов окисления парафиновых углеводов происходит в реакциях алкоксильных радикалов RO , а не непосредственно из алкилпероксильных радикалов RO_2 , как это было принято считать [3,4]. Экспериментально были обнаружены неожиданно высокие концентрации пероксильных радикалов RO_2 в реакциях термического окисления метана [5], этана [6], пропана [7], превышающие величину 10^{13} см^{-3} , а в холодных пламенах достигающие 10^{14} - 10^{15} см^{-3} [8-10].

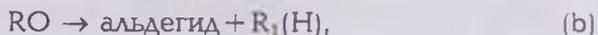
Была выявлена важная роль нелинейных реакций пероксильных радикалов в газофазном окислении углеводов. Экспериментально измеренная скорость реакции оказалась пропорциональной квадрату концентрации пероксильных радикалов RO_2 :

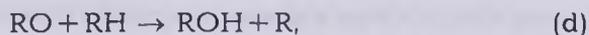
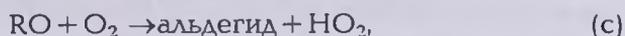
$$W = k (RO_2)^2,$$

что было подтверждено и при более подробном изучении зависимости W от концентрации RO_2 [11,12]. При этом значение константы пропорциональности k соответствует значению константы скорости элементарной реакции [13]:



Эти факты послужили основанием для нового механизма [1,2], объясняющего образование продуктов превращения и дальнейшее развитие цепей с помощью реакций более активных алкоксильных радикалов RO :





В данной работе поставлена цель провести кинетический анализ методом математического моделирования реакции газофазного окисления наиболее простого углеводорода — метана, основываясь на этих представлениях и экспериментальных данных по кинетическому поведению свободных радикалов.

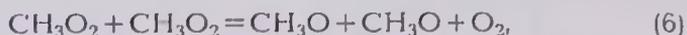
Кинетический анализ позволит на количественном уровне установить адекватность развиваемых представлений экспериментальным данным, полученным в условиях реально протекающего процесса.

Кинетическая модель реакции

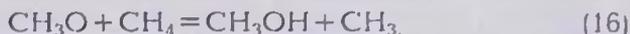
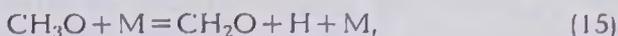
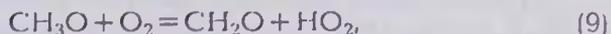
Кинетическая модель цепной вырожденно-разветвленной реакции окисления метана, включающая 43 элементарные стадии, представлена в табл. 1.

Она базируется на рассмотренных выше представлениях и отражает основные стадии цепного процесса. В развитии процесса участвуют 26 компонентов: стабильные молекулярные соединения и свободные радикалы. Соответственно процесс описывается совокупностью такого же числа дифференциальных уравнений. Решение задачи осуществлялось численным методом на ЭВМ.

Константы скоростей элементарных реакций взяты из литературных данных [14-16]. Из множества возможных элементарных стадий в модель включены только те, которые в соответствии с представлениями [1,2,5,12] должны играть принципиально важную роль и достаточно полно отражать ключевые каналы химического превращения. В схему включены также сопряженные с ними реакции, т.е. важнейшие реакции свободных радикалов, возникающих в цепи и обеспечивающих образование основных продуктов реакции. В схему не включены, например, реакции образования муравьиной кислоты, которая также обнаруживается в продуктах окисления метана [17], однако в существенно низких концентрациях. В анализируемой модели важная роль отведена нелинейной реакции CH_3O_2 радикалов



являющейся источником более активных алкоксильных радикалов CH_3O . Образование основных промежуточных продуктов процесса окисления метана — формальдегида и метанола, представлено следующими элементарными реакциями алкоксильных радикалов:



В модель включены также другие возможные реакции этих же радикалов — реакции с промежуточными продуктами и радикалами (реакции 10, 11, 13, 14).

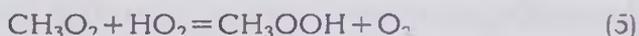
Данный механизм естественно объясняет образование метилового спирта при окислении метана, что не объясняли прежние модели [3, 4], т.к. в их основе лежало предположение о том, что первичные промежуточные продукты образуются непосредственно из пероксильных радикалов:



Для образования метилового спирта не были предусмотрены какие-либо каналы. Между тем, по экспериментальным данным, в частности по данным [17], содержание метилового спирта в продуктах реакции соизмеримо с содержанием формальдегида.

Следует отметить также, что, как показали в дальнейшем прямые эксперименты с применением ЭПР [18], метилпероксильные радикалы в действительности оказались весьма устойчивыми к термическому распаду в широком интервале температур и могут погибать лишь гетерогенно.

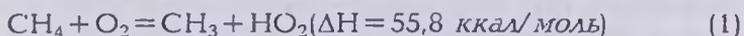
Образование гидроперекиси метила — CH_3OOH в рассматриваемой модели представлено реакцией



В модель включены возможные реакции разветвления (35) — (37), а обрыв цепей, согласно приведенной схеме, проис-

ходит в кинетической области в результате гетерогенных реакций (38)-(43).

Зарождение цепей в модели представлено гомогенной реакцией:



Гетерогенное зарождение цепей при численном моделировании имитировалось путем увеличения константы скорости этой реакции.

С целью выявления роли той или иной элементарной стадии варьировались константы скоростей отдельных элементарных реакций или блока реакций.

Основные расчеты проводились для условий $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1:2$, $p = 117 \text{ Торр}$, $T = 513^\circ\text{C}$, соответствующих условиям работы [17]. Значения констант приведены в табл.1. Производилось сопоставление результатов кинетического анализа методом математического моделирования и экспериментальных данных. В расчетах принималось, что модельная реакция окисления протекает в реакторе объемом 1 л.

Критерием адекватности рассматриваемого механизма реальной действительности служило соответствие результатов расчета экспериментальным данным: общему поведению процесса, кинетическим характеристикам накопления свободных радикалов и стабильных молекулярных продуктов, расходу исходных реагентов и др.

Результаты и их обсуждение

Расчеты, проведенные для $T = 513^\circ\text{C}$, показали, что реакция окисления метана, представленная данной моделью (табл.1), не начинается даже при временах более 10^4 с (т.е. $\approx 2,8 \text{ ч}$). Между тем, в реальном эксперименте при тех же условиях [17] период индукции составляет 4-5 мин, а время реакции — 15-17 мин (10^2 - 10^3 с). Этот результат является следствием того, что гомогенная реакция зарождения цепей (1) с энергией активации $E_1 = 55,8 \text{ ккал/моль}$ в этих условиях не обеспечивает необходимую скорость инициирования цепей и окислительный процесс не реализуется. Действительно, как было показано в серии

Модель окисления метана

№	Реакции	Lg (A)	n	E, ккал/моль
1	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_3 + \text{HO}_2$	13.8	0.0	55.8 (46.5)*
2	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O}_2$	11.5	0.0	0.0
3	$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CH}_4 + \text{HO}_2$	11.2	0.0	2.8
4	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$	13.3	0.0	0.0
5	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	10.7	0.0	-2.6
6	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	11.0	0.0	0.0
7	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	10.3	0.0	0.0
8	$\text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3 + \text{O}_2$	11.0	0.0	31.0
9	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	10.7	0.0	2.6
10	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO} + \text{CH}_3\text{OH}$	11.8	0.0	3.6
11	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	11.2	0.0	4.0
12	$\text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	14.0	0.0	21.0
13	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}$	12.4	0.0	9.9
14	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$	13.3	0.0	0.0
15	$\text{CH}_3\text{O} + \text{M} = \text{H} + \text{CH}_2\text{O} + \text{M}$	14.8	0.0	22.0
16	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3$	11.8	0.0	10.9
17	$\text{HCO} = \text{H} + \text{CO}$	10.7	0.0	14.0
18	$\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	14.4	0.0	16.9
19	$\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CO}$	13.5	-0.4	0.0
20	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	12.1	0.0	11.0
21	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	11.1	0.0	-1.2
22	$\text{HO}_2 + \text{CO} = \text{OH} + \text{CO}_2$	11.0	0.0	22.8
23	$\text{HO}_2 + \text{CH}_4 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3$	11.2	0.0	21.3
24	$\text{OH} + \text{CH}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	6.9	1.9	2.7
25	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	12.5	0.0	3.3
26	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{OH}$	12.3	0.0	1.3
27	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	12.1	0.0	0.0
28	$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	13.3	2.0	5.1
29	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	12.9	0.0	0.2
30	$\text{OH} + \text{CO} = \text{H} + \text{CO}_2$	7.2	1.3	-0.8
31	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	15.6	0.0	-1.0
32	$\text{H} + \text{CH}_4 = \text{H}_2 + \text{CH}_3$	13.9	0.0	11.9
33	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2 + \text{HO}_2$	13.0	0.0	6.3
34	$\text{H} + \text{CH}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{HCO}$	13.3	0.0	3.7
35	$\text{CH}_3\text{OOH} = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	14.8	0.0	42.8
36	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{HO}_2$	13.4	0.0	38.1
37	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} = \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	17.1	0.0	40.0
38	$\text{CH}_3\text{O}_2 = \text{X}$	-0.3	0.0	0.0
39	$\text{HO}_2 = \text{Y}$	-0.3	0.0	2.0
40	$\text{CH}_3\text{O} = \text{Z}$	-1.6	0.0	0.0
41	$\text{CH}_3 = \text{W}$	-0.3	0.0	0.0
42	$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{G}$	-1.6	0.0	0.0
43	$\text{CH}_3\text{OOH} = \text{J}$	-1.3	0.0	0.0

*Во всех основных расчетах принято $E_1=46,5$ ккал/моль, для имитации гетерогенного зарождения цепей.

Константы скоростей реакций (2)-(11), (13)-(16), (18)-(37) взяты из работы [14], а реакции (12), (17), (38)-(43) — из [16].

Размерности A для бимолекулярной реакции — $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; мономолекулярной — с^{-1} ; тримолекулярной — $\text{см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

работ, обобщенных в [19], в "бесстеночном реакторе" с лазерным подогревом гомогенное иницирование цепей в углеводород-кислородных смесях с необходимой скоростью протекает лишь при повышенных температурах. На основании этих данных был сделан вывод о том, что при проведении процесса в обычных реакторах иницирование цепей преимущественно происходит гетерогенно, на нагретых стенках реактора. В результате окислительный процесс в обычных реакторах протекает при существенно пониженных температурах — 350 - 500⁰С (в зависимости от углеводорода).

Таблица 2

Изменение периода индукции и времени реакции при различных значениях энергии активации E_1 . $CH_4 : O_2 = 1:2$; $P = 117$ Торр; $T = 513^{\circ}C$.

$E_{акт}, ккал/моль$	55,8	47,8	46,8	46,5	45,5
τ индукции, с	-	800	361	300	185
t реакции, с	-	-	980	956,2	855,9

Вариация скорости зарождения цепей путем уменьшения энергии активации реакции (1) показала, что процесс начинает протекать при значениях E_1 ниже 47 ккал/моль. В табл. 2 приводятся полученные в расчетах величины τ периода индукции и t времени практически полного превращения исходной реагирующей смеси при различных значениях E_1 .

Полная кинетика процесса по расходу исходных реагентов, накоплению стабильных промежуточных и конечных продуктов реакции, а также свободных радикалов приводится на рис.1. Данные получены при $E_1 = 46,5$ ккал/моль. Для сравнения на рис.2 приводится кинетика процесса, полученная в эксперименте [17] при тех же условиях реакции. Здесь нет данных по кинетике накопления свободных радикалов, однако имеется экспериментально измеренная максимальная концентрация пероксильных радикалов, которая составляет $\sim 1,4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ [17].

Сравнение рисунков показывает хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных. Практически совпадают периоды индукции τ и время процесса t . В согласии находятся также кинетические кривые стабильных продуктов. В частности, наблюдается практическое совпадение максимальных

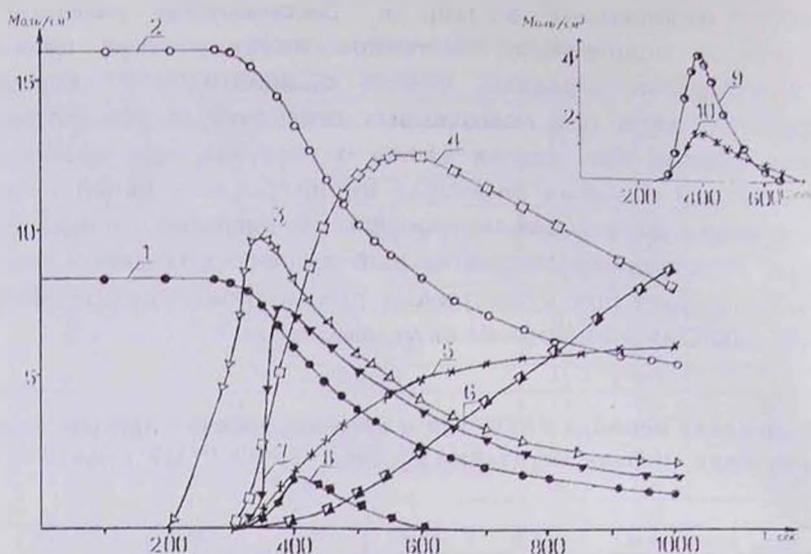


Рис. 1 Кинетика окисления метана при $\text{CH}_4: \text{O}_2=1:2$; $P=117 \text{ Torr}$, и $T=513^\circ\text{C}$, полученная в результате моделирования реакционной схемы (табл. 1). 1. \bullet - $[\text{CH}_4] 10^7$; 2. \circ - $[\text{O}_2] 10^7$; 3. Δ - $[\text{CH}_2\text{O}] 10^9$; 4. \square - $[\text{CH}_3\text{OH}] 10^9$; 5. \times - $[\text{CO}] 10^7$; 6. \blacktriangledown - $[\text{CO}_2] 10^7$; 7. \blacktriangledown - $[\text{CH}_3\text{O}_2] 10^{11}$; 8. \blacksquare - $[\text{HO}_2] 10^{11}$; 9. \bullet - $[\text{H}_2\text{O}_2] 10^9$; 10. \circ - $[\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}] 10^9$.

концентраций формальдегида, полученных в расчетах (рис.1) и измеренных экспериментальным путем (рис.2). В расчетах и в эксперименте наблюдается одинаковое смещение максимумов кинетических кривых накопления формальдегида и метилового спирта. Совпадают также времена достижения максимальных концентраций этих продуктов (рис.1 и 2). Расчетная концентрация $[\text{CH}_3\text{O}_2]_{\text{max}}$ составляет $2,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^3$, что близко к экспериментальным значениям [17]. Из кинетических кривых рис.1 видно, что максимальная концентрация $[\text{CH}_3\text{O}_2]_{\text{max}}$ радикалов выше максимальной концентрации $[\text{HO}_2]_{\text{max}}$ радикалов. Этот результат также отражает реальную ситуацию и соответствует экспериментальным данным. В работе [20] изучалось изменение соотношений концентраций радикалов (CH_3O_2) и (HO_2) при различных давлениях реагирующей смеси состава $\text{CH}_4: \text{O}_2=1:2$ и различных температурах. В соответствии с результатами этой работы при $P=117 \text{ Torr}$ и $T=513^\circ\text{C}$, т.е. в условиях, для которых проводились наши расчеты, должны преобладать CH_3O_2 радикалы. Согласно экспериментальным данным, концентрации

CH_3O_2 и HO_2 становятся соизмеримыми лишь с повышением давления и температуры. В частности, при $T=513 - 520^\circ\text{C}$ концентрации CH_3O_2 и HO_2 могут стать соизмеримыми при давлениях дважды, трижды превышающих наши давления.

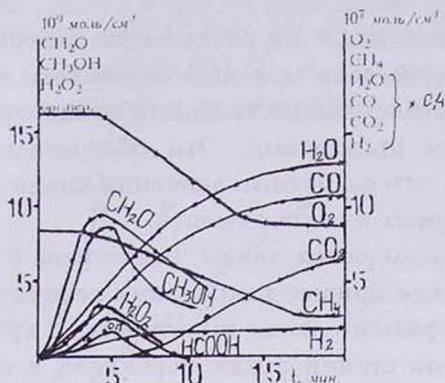


Рис. 2 Кинетика окисления метана при $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$; $P=117 \text{ Torr}$ и $T = 513^\circ\text{C}$, по экспериментальным данным [17].

Некоторое отличие в расчетных и экспериментальных результатах наблюдается для максимальных концентраций CH_3OH и оксидов углерода — CO и CO_2 . Для более наглядного сравнения расчетные и экспериментальные концентрации этих продуктов приводятся также в табл.3.

Таблица 3

Максимальные концентрации (моль/см³) некоторых продуктов по расчетным и экспериментальным данным.
 $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$; $P=117 \text{ Torr}$, $T=513^\circ\text{C}$.

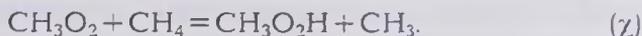
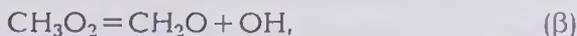
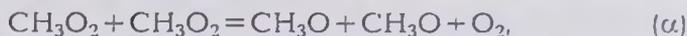
Продукты	CH_3OH	CO	CO_2
Эксперимент	$0,85 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$
Расчет	$1,184 \cdot 10^{-8}$	$0,576 \cdot 10^{-6}$	$0,7741 \cdot 10^{-7}$

Наблюдаемое отличие, очевидно, связано с тем, что модель не включает другие возможные реакции образования и расхода этих же продуктов, что имеет место в реальном эксперименте. В результате, как видно из кинетических кривых и данных табл.3, концентрация метанола в $\sim 1,39$ раз превышает экспериментальные значения. Вероятно, в эксперименте этот продукт, впрочем как и другие, превращается также гетерогенным

путем, приводя к образованию CO и CO₂. Последние в реальном эксперименте могут образоваться в результате гомогенного или гетерогенного превращения промежуточных продуктов реакции, а также распада других радикалов, не отраженных в модели (табл.1), таких как HCO₃ и HCO₂. Образование этих радикалов и возможные их реакции рассмотрены в работе [17] в связи с обнаружением муравьиной кислоты в продуктах реакции, однако в относительно меньших концентрациях по сравнению с другими продуктами. Эти обстоятельства могут быть причиной того, что расчетные значения концентраций CO и CO₂ ниже наблюдаемых в эксперименте.

Неплохо согласуются также расчетные и экспериментальные кинетические кривые накопления перекисей. Можно отметить, что экспериментальная кинетическая кривая (рис.2) отражает накопление органических перекисей в целом, в то время как расчетная (рис.1) относится конкретно к накоплению гидроперекиси метила. Образование последней в модели представлено реакцией (5).

В работах [11, 12] было предпринято подробное изучение закономерностей накопления метилпероксильных радикалов в реакции окисления метана с целью выявления роли каждого из следующих возможных каналов превращения с их участием:



Построение анаморфоз на основе экспериментально измеренных величин показывает [10, 11], что линейная зависимость скорости реакции наблюдается лишь от квадрата концентрации пероксильных радикалов (рис.3) по уравнению

$$W = K\alpha(\text{CH}_3\text{O}_2)^2.$$

Константа скорости реакции (α), полученная из наклона экспериментальной прямой (рис.3), составляет $6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, что соответствует рекомендуемой в работах [13,14] величине константы скорости этой реакции, включенной в схему под номером (6).

Построенные зависимости скорости реакции от концентрации CH_3O_2 радикалов в первой степени и от произведения концентраций $(\text{CH}_3\text{O}_2)\cdot(\text{CH}_4)$ в соответствии с уравнениями

$$W = K_{\beta}(\text{CH}_3\text{O}_2) \text{ и } W = K_{\gamma}(\text{CH}_3\text{O}_2) \cdot (\text{CH}_4)$$

оказались нелинейными (рис.3). Рис. 3 наглядно демонстрирует, что пероксильные радикалы CH_3O_2 в основном реагируют между собой, не распадаются и не реагируют с метаном.

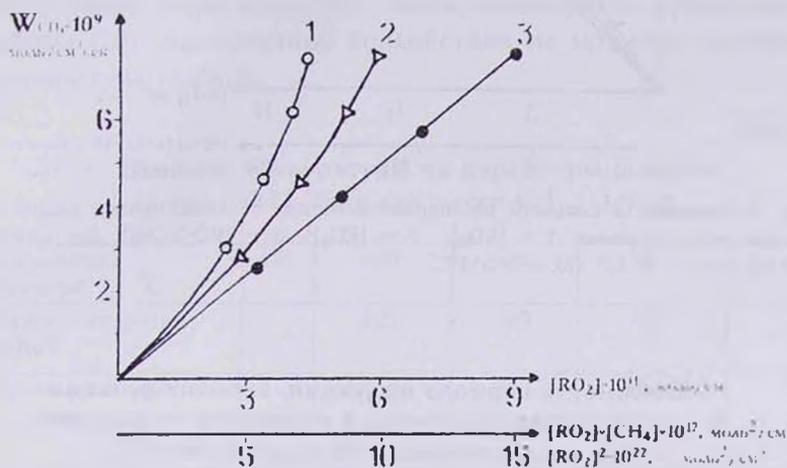
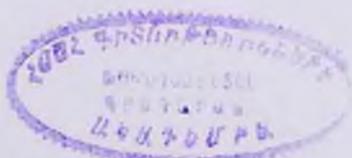


Рис. 3 Зависимость скорости расходования метана от концентрации радикалов по данным [11]: 1 — $[\text{RO}_2]$; 2 — $[\text{RO}_2]^2$; 3 — $[\text{RO}_2] \cdot [\text{CH}_4]$ Для смеси $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1:2$; $P = (5,52 - 7,31) \cdot 10^4 \text{ Па}$, и $T = 453^\circ\text{C}$.

Эти зависимости построены также на рис. 4 по данным, полученным в результате моделирования анализируемой схемы реакции окисления метана. В схему заведомо не включены реакции распада CH_3O_2 радикалов и их взаимодействия с метаном. Поэтому и не следовало ожидать линейной зависимости для этих двух случаев. Для построения этих анаморфоз были получены данные по скоростям реакции и концентрациям радикалов при различных давлениях. Данные по влиянию давления на процесс окисления приводятся в табл.4.

Получено соответствие с экспериментальными данными, представленными на рис. 3. Результаты иллюстрируют адекватность анализируемой модели реально протекающему процессу окисления метана. Иначе говоря, модель достаточно полно передает характерные особенности процесса окисления метана.



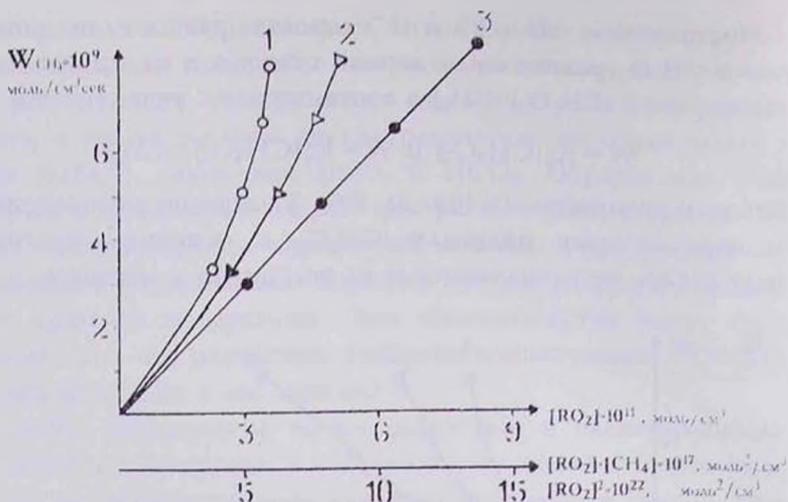


Рис. 4 Зависимость скорости расходования метана от концентрации радикалов по данным моделирования: 1 – $[RO_2]$; 2 – $[RO_2]^2$; 3 – $[RO_2][CH_4]$. Для смеси $CH_4/O_2=1:2$; $P=(5-8) \cdot 10^4$ Па, и $T=513^{\circ}C$.

Таблица 4

Зависимость периода индукции, времени реакции и концентрации продуктов и радикалов от давления $P_{исх}$ исходной смеси $CH_4/O_2=1:2$; $T=513^{\circ}C$

Изменение давления, <i>Torr</i>	87,7	102,4	117	131,6	146,3	219,4
Период индукции, $t_{инд}, c$	550	400	300	225	200	100
Время реакции $t_{реак}, c$	-	>1000	950	800	660	500
Максимальные концентрации продуктов и радикалов, <i>моль/см³</i>						
$H_2O_2 \cdot 10^9$	3,609	4,815	4,115	7,608	9,173	18,45
$H_2O \cdot 10^6$	0,852	0,9533	1,289	1,40	1,607	2,592
$CO \cdot 10^7$	3,338	4,583	5,793	6,428	7,236	10,86
$CO_2 \cdot 10^7$	1,435	3,478	8,293	8,335	1,104	26,34
$CH_2O \cdot 10^9$	6,694	7,898	9,349	10,34	11,57	17,74
$CH_3OH \cdot 10^8$	0,918	1,054	1,184	1,316	1,441	2,056
$HO_2 \cdot 10^{11}$	0,4118	0,5926	1,683	1,7479	2,23	5,178
$CH_3O_2 \cdot 10^{11}$	4,748	5,483	7,041	7,889	8,565	10,76

Вариация исходных параметров — давления (табл.4) и температуры (табл.5) — не выявила никаких противоречий рассматриваемой модели с общими представлениями о цепных реакциях и с экспериментальными данными.

Как видим, с повышением давления реагирующей смеси, как и следовало ожидать, сокращаются время реакции и период индукции (табл.4). Возрастают максимальные концентрации свободных радикалов. Из данных табл.4 следует, что с повышением давления меняется соотношение $(\text{CH}_3\text{O}_2)/(\text{HO}_2)$ в пользу HO_2 радикалов, что также согласуется с результатами работы [20]. Аналогичное воздействие на процесс оказывает и температура (табл.5).

Таблица 5

Влияние температуры на параметры реакции
при $P=117$ Торр для смеси $\text{CH}_4 : \text{O}_2=1:2$;

Изменения температур, °C	455	480	513	527	550
Период индукции, $\tau_{\text{инд.}}$ с	-	523	300	72,8	14
Время реакции $t_{\text{реак.}}$ с	-	>1000	950	602	47,4
Максимальные концентрации продуктов и радикалов, моль/см ³					
$\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 10^9$	-	3,736	4,115	6,074	4,13
$\text{H}_2\text{O} \cdot 10^6$	-	0,9679	1,289	1,531	1,579
$\text{CO} \cdot 10^7$	-	4,667	5,791	5,831	5,872
$\text{CO}_2 \cdot 10^7$	-	0,3439	8,293	19,35	20,41
$\text{CH}_2\text{O} \cdot 10^9$	-	9,374	9,349	10,11	14,19
$\text{CH}_3\text{OH} \cdot 10^8$	-	1,037	1,184	2,251	3,08
$\text{HO}_2 \cdot 10^{11}$	-	0,344	1,683	6,842	16,89
$\text{CH}_3\text{O}_2 \cdot 10^{11}$	-	5,845	7,041	12,74	32,61

Повышение температуры, как и следовало ожидать, ускоряет процесс — сокращает время реакции и период индукции, увеличивает выход продуктов, возрастают степень и скорость превращения.

Данные табл. 4 и 5 могут быть предметом более подробного кинетического анализа. Однако здесь не ставится такая задача; эти данные приводятся лишь для проверки и подтверждения основной характеристики анализируемой модели — важной роли нелинейных реакций с участием свободных радикалов.

Для установления влияния на процесс реакций (35)-(37), в которых имеют место разветвления цепей, производилась вариация энергий активаций каждой из них при постоянных исходных значениях двух других (табл.6).

Таблица 6

Зависимости различных параметров реакции от величин энергий активации реакций (35), (36), (37); $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1:2$; $P=117 \text{ Торр}$; $T=513^\circ\text{C}$

Изменение	$E_{35}, \text{ ккал/моль}$			$E_{36}, \text{ ккал/моль}$			$E_{37}, \text{ ккал/моль}$		
	40,8	42,8	44,8	36,1	38,1	40,1	38,0	40,0	41,0
$\tau_{\text{инд}}, \text{ с}$	300	300	300	258	300	328	215	300	400
$t_{\text{реак}}, \text{ с}$	950	956	964	879	956	>1000	411	956	>1000
Максимальные концентрации продуктов и радикалов, моль/см^3									
$\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 10^0$	4,130	4,115	4,055	4,178	4,115	4,098	3,685	4,115	4,663
$\text{H}_2\text{O} \cdot 10^6$	1,290	1,289	1,283	1,305	1,289	1,283	1,525	1,289	0,872
$\text{CO} \cdot 10^7$	5,795	5,791	5,777	5,819	5,791	5,781	5,246	5,791	4,389
$\text{CO}_2 \cdot 10^7$	8,325	8,293	8,163	8,891	8,293	8,093	13,69	8,293	2,03
$\text{CH}_2\text{O} \cdot 10^9$	9,352	9,349	9,337	9,343	9,349	9,351	10,13	9,349	8,734
$\text{CH}_3\text{OH} \cdot 10^8$	1,185	1,184	1,184	1,184	1,184	1,185	1,186	1,184	1,182
$\text{HO}_2 \cdot 10^{11}$	1,708	1,683	1,653	1,745	1,683	1,685	2,369	1,683	1,203
$\text{CH}_3\text{O}_2 \cdot 10^{11}$	7,049	7,041	7,010	7,078	7,041	7,031	7,214	7,041	4,785

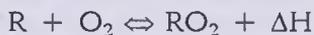
Уменьшение энергии активации реакции E_{35} до 40,8 ккал/моль и увеличение до 44,8 ккал/моль против исходной $E_{35}=42,8 \text{ ккал/моль}$ (использованной в основных расчетах (табл.1)) не приводят к каким-либо изменениям периода индукции, времени реакции, концентраций продуктов и радикалов. Изменения энергий активации реакции (36) в пределах $E_{36}=35-42 \text{ ккал/моль}$ приводят в основном к изменениям периода индукции и времени реакции и мало сказываются на других показателях. Более чувствительным процесс оказывается к реакции (37). В этом случае при $E_{37}>41 \text{ ккал/моль}$ наблюдается сильное увеличение как периода индукции, так и времени реакции, т.е. значительное замедление процесса.

Вариации скоростей реакций (7), (9), (12), (16) и других элементарных актов позволяют установить вклад каждой из них. На конкуренцию этих элементарных реакций естественным образом сказывается изменение температуры, давления и состава исходной реагирующей смеси.

Рассмотрение более детального механизма окисления метана и влияния различных параметров на протекание процесса методом математического моделирования является отдельной задачей. Надо отметить, что анализом механизма медленного горения углеводородов методом математического моделирования занимаются достаточно широко [14-16, 21-25]. Такой анализ будет предметом также наших дальнейших исследований, однако с определенной целью.

Таким образом, полученные в данной работе результаты позволили установить соответствие модели окисления метана, в которой важная роль отведена нелинейным реакциям свободных радикалов, экспериментально наблюдаемым фактам и кинетическим закономерностям процесса. Анализ этой модели методом математического моделирования показывает справедливость механизма окисления метана, согласно которому, образование продуктов связано с различными реакциями алкоксильных радикалов CH_3O . Пероксильные радикалы CH_3O_2 , будучи малоактивными и накапливаясь в значительных концентрациях, лишь взаимодействуют между собой с образованием более активных и реакционноспособных алкоксильных радикалов CH_3O . Результаты данной работы подтверждают новые представления [1,2,5] о механизме окисления углеводородов в целом.

Очевидно, такой механизм может быть справедлив для низкотемпературного окисления, т.е. медленного горения парафиновых углеводородов. Он нарушится при повышенных температурах, когда образование пероксильных радикалов затруднено из-за того, что равновесие в реакции



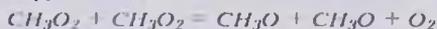
сдвигается влево. В этих условиях концентрация алкильных радикалов R превалирует над концентрацией пероксильных радикалов RO_2 и поэтому преобладают реакции радикалов R . Как показали исследования, в "бесстеночном реакторе" с лазерным подогревом [19] в результате этих обстоятельств углеводород-кислородная смесь направленно превращается в олефины, т.е. превалируют крекинговые процессы. Однако в случае окисления метана в том же "бесстеночном реакторе" при повышенных температурах процесс протекает с образованием окислительных (кислородсодержащих) продуктов [26]. В

случае окисления метана алкильный (метильный) радикал в силу отсутствия С-С связи трудно распадается и поэтому начинает вступать в другие реакции с кислородом, которые затруднены при низких температурах.

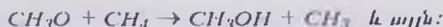
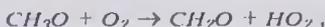
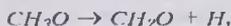
ԱՄԹԱՆԻ ԹԵՐՄԻԿ ՕՔՈՒԿԱՅՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՌԵՄԱՏԻԿԱԿԱՆ ՄՈԳԵԼԱՎՈՐՈՒՄԸ

Ա.Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Լ.Ա. ՍԱՐԿԻՍՅԱՆ և Ս.Գ. ԱՐՏԵՆՏԵՎ

Մաթեմատիկական մոդելավորման մեթոդով ծրագրավորվել է մեթանի օքսիդացման այլատիպաժ ճյուղավորմամբ շղթայական ռեակցիայի մեխանիզմի կինետիկական մոդելը: Մեխանիզմը հիմնվում է ազատ ռադիկալներին վերաբերող ուղղակի փորձարարական տվյալների և ածխաջրածինների օքսիդացման քիմիական մեխանիզմին վերաբերող նոր պատկերացումների վրա, որ կարևոր գեր են խաղում ազատ ռադիկալների ոչ գծային ռեակցիաները: Համաձայն այդ պատկերացումների և տվյալ աշխատանքում գիտարկված մեխանիզմի՝ ալիլայերօքսիդային ռադիկալները՝ CH_3O_2 , որոնց կուտակման իրական կոնցենտրացիան փորձի ընթացքում գերազանցում է 10^{-13} սմ³ արժեքը, փոխազդում են միմյանց հետ, առաջացնելով առավել ակտիվ ալիօքսիռադիկալներ՝ CH_3O , ըստ հետևյալ ռեակցիաների.



Օքսիդացման պրոցեսի հիմնական արգասիքների առաջացումը և շղթաների հետագա զարգացումը կապված է ալիօքսիռադիկալների ռեակցիաների հետ



Տվյալ մեխանիզմը ընկալանորին բացատրում է նաև մեթիլ սպիրտի առաջացումը, որը չէր նախատեսվում նախորդ տեսություններում: Վերլուծվող մոդելը ներ է առնում նվազագույն թվով տարրական ակտեր (43 ռեակցիաներ), որոնք արտացոլում են նոր մեխանիզմի հիմնական գրույթները:

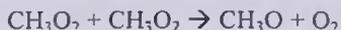
Ստացված արդյունքները հաստատում են նոր պատկերացումների ճշմարտացիությունը, համապատասխանում են փորձարարական տվյալներին և լիովին արտացոլում են կայուն արգասիքների և ազատ ռադիկալների փորձում գիտված վարքագծի սկզբունքորեն կարևոր օրինաչափությունները՝ հաստատելով նոր պատկերացումների ճշմարտացիությունը:

MATHEMATICAL MODELING OF THE MECHANISM FOR METHANE THERMAL OXIDATION

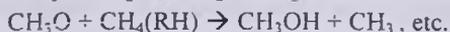
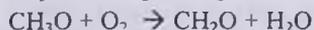
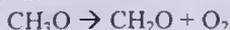
A. A. MANTASHYAN, L. A. SARKISYAN and S. D. ARSENTIEV

The kinetic model of methane oxidation of degenerated-branched chain reaction mechanism was analyzed by the method of mathematical modeling. The

mechanism is based on direct experimental data concerning free radicals and new notions concerning the chemical mechanism for hydrocarbon oxidation where non-linear reactions of free radicals play an important role. In compliance with these notions and the mechanism suggested by the present paper alkylperoxy radicals CH_3O_2 being accumulated during the real experiment in concentrations exceeding the value 10^{13} cm^{-3} , interact with each other resulting in the formation of more active alkoxy radicals:



The formation of oxidation process main products and further development of chains connected with alkoxy radicals reactions:



The present mechanism explains naturally also the formation of methanol, which was not foreseen by previous theories. The model analyzed, includes a minimal number of elementary acts (43 reactions), reflecting the main statements of new mechanism. The obtained results confirm the justice of new notions, they correspond to experimental data and reflect, on the whole, the principally important kinetic laws of stable products' and free radicals' behaviour observed experimentally, confirming new notions to be true.

Simulation is carried on for the mixture $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$; at $P=117$ torr and $T=513$ °C in correspondence with previously carried out experiments [17]. All the kinetic characteristics of the process coincide practically: the induction period, the exposure time, kinetic data and concentration values on stable products and free radicals. In compliance with [1.2] the experimentally measured rate for the reaction is proportional to peroxy radicals squared order: $V=k[\text{RO}_2]^2$ and this law is observed for various concentrations which is reflected in linear dependence of V from $(\text{RO}_2)^2$, obtained experimentally. V plotted versus (RO_2) and $(\text{RO}_2)(\text{RH})$ do not result in linear dependence neither for experimental nor for simulation data. This fact testifies these reactions to be absent and so they were included in the model discussed. These laws, structured on the basis of experimental data on modeling, are presented on fig. 3 and 4 respectively. They coincide.

So the model of the process consisting of 43 reactions based on mentioned above reactions of peroxy and alkoxy radicals describes sufficiently low temperature oxidation of methane.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 1996, т.15, №4, с.75.
- [2] *Mantashyan A.A.* // Chem. Phys. Reports, 1996, v.15, №4, p.545.
- [3] *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
- [4] *Штерн В.Я.* Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.
- [5] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М.* // Журнал физ. химии, 1977, т.51, №2, с.341.

- [6] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М.* // Арм. хим. ж., 1978, т.31, №1, с.49.
- [7] *Поладян Е.А., Григорян Г.Л., Хачатрян Л.А., Манташян А.А.* // Кинетика и катализ, 1976, т.17, вып. 2, с. 304.
- [8] *Гукасян П.С., Манташян А.А., Саядян Р.А.* // Физика горения и взрыва, 1976, №5, с.789.
- [9] *Манташян А.А., Гукасян П.С.* // ДАН СССР, 1977, т.234, №2, с. 379.
- [10] *Mantashyan A.A., Vernatsosyan S.G., Simonyan T.R.* // Oxidation Communications, 1983, v.5, №1-2, p.207.
- [11] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М., Арсентьев С.Д.* // Кинетика и катализ, 1981, т.22, вып.3, с.580.
- [12] *Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Arsentyev S.D.* // Combustion and Flame, 1984, v.43, p. 221.
- [13] *Parkes.* // Intern. J. Chem. Kinet., 1977, v.9, p.451.
- [14] *Веденсев В.И., Карнаух А.А., Манташян А.А., Тейтельбойм М.А.* // Кинетика и катализ, 1990, т.31, вып.1 с.8.
- [15] *Pitz W.J., Westbrook C.K.* // Combustion and Flame, 1986, v. 63, p. 113.
- [16] *WilkR.D., Pitz W.J., Westbrook C.K., Gemansky N.P.*, Western State Section Combustion Institute., 1989, Pullman, Washington, p. 1.
- [17] *Ниязян О.М., Хачатрян Л.А., Манташян А.А.* // Арм. хим. ж., 1977, т.30, №2, с. 114.
- [18] *Саякян А.А., Манташян А.А., Налбацян А.Б.* // Арм. хим. ж., 1975, т.28, №10, с.767.
- [19] *Mantashyan A.A.* // Combustion and Flame, 1998, v.112, №1/2, p.261.
- [20] *Хачатрян Л.А., Ниязян О.М., Манташян А.А.* // Арм. хим. ж., 1981, т.34, №4, с 267.
- [21] *Miller Gary* // Combustion and Flame, 1995, v.101, №1/2, p.101.
- [22] *Basevich V.A.* // Chem.Phys. Report, 1997, v.1, №8-9, p.1502.
- [23] *Kojima Shinji* // Combustion and Flame, 1994, v.99, №1, p.87.
- [24] *Fisher E.* // Combustion and Flame, 1997, v.108, №1/2, p.87.
- [25] *Kang, Ryu, Choi, Kang and Yeo* // Combustion and Flame, 1996, v.108, №1/2, p.129.
- [26] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Великян И.В.* // Химическая физика 1993, т.12, №4, с.466.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
РЕАКТИВНОЙ ДИФФУЗИИ

С. А. ХАРАТЯН

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

Поступило 7 УИ 1998

В работе представлена модель реактивной диффузии, описывающая кинетику формирования и роста многофазной диффузионной зоны продуктов реакции с последующим осаждением слоя твердого реагента при его ограниченной скорости подвода к поверхности контакта. Система уравнений диффузии вместе с начальными и граничными условиями в безразмерных координатах решалась численно на ЭВМ. Получены зависимости толщин диффузионных слоев и скоростей их нарастания во времени при различных значениях управляющих параметров. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными по карбидизации и силицированию ряда переходных металлов. Получено хорошее согласие.

Рис. 9, библиографических ссылок 15.

При химическом взаимодействии металлов с различными реагентами (С, Si, В, N₂, O₂ и др.) обычно они разделены пленкой продуктов реакции. Взаимодействие в таких системах часто происходит по механизму реактивной (или реакционной) диффузии (РД) — путем диффузии реагентов через слои продуктов (диффузионная зона) и твердофазных химических реакций на межфазных границах, обуславливающих непрерывный рост пленки. Если в данной бинарной системе металл—реагент возможно образование не одной, а нескольких химических

соединений, то диффузионная зона оказывается многослойной. Как правило, количество и порядок расположения фаз в диффузионной зоне соответствуют диаграмме состояния соответствующей бинарной системы. Каждый слой характеризуется собственным значением коэффициента диффузии D_i и значениями граничных концентраций C_{ij} , определяемыми из диаграммы состояния соответствующей системы как пределы области гомогенности данной фазы. Кинетика процесса реакционной диффузии в такой системе в общем случае связана со скоростью роста всех отдельных фаз.

Наиболее интересными и важными для практики случаями протекания процессов РД являются процессы газовой коррозии, химико-термическая обработка (ХТО) поверхности металлов для создания различных покрытий, воспламенение и горение металлов в окислительных средах и т.д.

В литературе наиболее подробно проанализирован случай, когда лимитирующей стадией процесса РД является диффузионный перенос реагента в твердой фазе [1-2]. При этом развитые модели основаны на использовании т.н. граничного условия первого рода, что соответствует предположению о неограниченной скорости подвода диффундирующего компонента (д.к.) к поверхности контакта. В рамках таких моделей возможно рассматривать лишь закономерности роста уже сформировавшейся диффузионной зоны с постоянными концентрациями на границах раздела фаз. При подобной постановке задачи полная система уравнений решается аналитически. В результате получают распределения концентрации д.к. во всех фазах и закон перемещения границ раздела (или же роста толщин слоев — δ), который известен в литературе как параболический ($\delta^2 = kt$). С помощью этих моделей описываются многие экспериментально установленные закономерности по РД, преимущественно для случаев продолжительного реагирования.

Однако в ряде случаев, при ограниченной скорости подвода реагента к поверхности контакта концентрация д.к. на внешней поверхности оказывается переменной. В этом случае рост диффузионных слоев отклоняется от параболического закона. Для учета ограниченной скорости подвода д.к. в литературе используют граничное условие третьего рода [3, 4] на границе

раздела металл — внешняя среда ($q = \alpha(C_{\text{пред.}} - C_{0,1})$, где q — плотность потока д.к. к поверхности, α — коэффициент пропорциональности, характеризующий интенсивность взаимодействия поверхности с окружающей средой). Однако применимость этого подхода основывается лишь на одном экспериментальном факте — переменной концентрации д.к. на поверхности, что является необходимым, но не достаточным условием доказательства его правомерности.

Постановка задачи

Для описания процессов РД в бинарной системе с ограниченной скоростью подвода д.к. нами впервые было предложено использование граничного условия второго рода [5]. Суть подхода заключается в том, что на границе контакта металла с реагентом задается ограниченный (а именно, постоянный) поток д.к., величина которого в соответствии с [6-8], а также с результатами наших работ по карбидизации и силицированию многих переходных металлов из газовой фазы [9-13], определяется не только условиями проведения процесса (температура, давление, состав насыщающей среды и т.д.), но и фазовым составом диффузионного слоя, в данной стадии граничащего с внешней средой. Принимается, что значение скорости подвода д.к. постоянно для данной фазы, но меняется при переходе от одной фазы к другой. Граничное условие имеет следующий вид:

$$D_n \frac{\partial C}{\partial x} = k_n^{ef} \quad (1)$$

где k_n^{ef} — эффективная константа, физический смысл которой зависит от того, какой процесс лимитирует подвод д.к. к поверхности. Такими процессами могут быть: а) транспорт д.к. или газа, его содержащего, к поверхности контакта; б) адсорбция; в) гетерогенное превращение адсорбированных молекул с образованием д.к. (например, атомизация простого или распад сложного газа). В случае, когда д.к. подается из твердой или жидкой фазы путем испарения, k_n^{ef} определяется скоростью испарения. В случае, например, проведения карбидизации металлов в различных углеводородных средах k_n^{ef} является

константой распада газа на металлической (I стадия) или же конкретной карбидной поверхности и определяет интенсивность диффузионного насыщения в этой стадии. Исходя из этого нами было предложено считать величину k_n^{ef} удобным и универсальным критерием науглероживающей способности углеродсодержащего газа по отношению к конкретному металлу, т. к. она в значительной мере зависит не только от состава газовой фазы, но и от конкретного металла, который подвергается карбидизации [14].

Согласно предположению о лимитирующей роли подвода д.к., в бинарной системе с самого начала процесса невозможно образование фаз, концентрация д.к. в которых превосходит значение, обеспечиваемое подводом. Отсюда следует, что в таких условиях фазы должны возникать не сразу, а последовательно.

Решение данной диффузионной задачи приводит к переменной концентрации д.к. на поверхности, аналогично случаю с использованием граничного условия третьего рода. Однако, в отличие от последнего, применение граничного условия (1) обосновано множеством экспериментальных данных. Оно выражается в поэтапном формировании фаз в диффузионной зоне и соблюдении постоянства скорости изменения привеса во времени в пределах каждой стадии [6-13].

В рамках обсуждаемой модели процесс изотермической реакционной диффузии, приводящей к образованию многофазной диффузионной зоны, описывается дифференциальными уравнениями диффузии в пределах каждой фазы совместно с условием (1) на внешней поверхности.

Описание математической модели

Рассмотрим схему формирования многофазного диффузионного слоя для симметричных форм образца ($n=0$ — пластина, $n=1$ — цилиндр, $n=2$ — сфера), условно разбив процесс на отдельные стадии.

В начальные периоды взаимодействия (I стадия: $0 \leq t \leq t_p$) происходит растворение д.к. в металле, причем концентрация д.к. на поверхности растет по ходу взаимодействия и стремится

к пределу растворимости C_{O_2} . Схематический разрез диффузионной зоны в этой стадии взаимодействия приведен на рис.1.

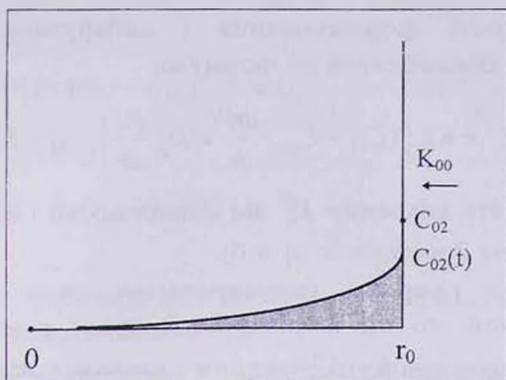


Рис.1. Схема диффузионной зоны в первой стадии насыщения

Для описания процесса в данном случае рассматривается уравнение диффузии в твердом растворе (2) с коэффициентом диффузии д.к. в металле, равным D_p с соответствующими начальными (3) и граничными (4-5) условиями.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{n}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right); 0 \leq r \leq r_0 \quad (2)$$

$$t = 0; C(r, 0) = 0 \quad (3)$$

$$t > 0; r = r_0; C = C_{O_2}(t); D_p \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r_0-0} = K_p \quad (4)$$

$$r = 0; \frac{\partial C}{\partial r} = 0; \text{ (условие симметрии).} \quad (5)$$

Здесь граничное условие (4) — это условие (1) применительно к твердому раствору, а K_p — соответственно значение k_n^{ef} на поверхности металла (твердого раствора).

I стадия заканчивается при $t = t_p$, когда поверхностная концентрация д.к. $C_{O_2}(t)$ достигает своего предельного значения: $C_{O_2}(t_p) = C_{O_2}$. Наступает вторая стадия ($t_p \leq t \leq t_1$), в которой появляется возможность формирования новой фазы на поверхности металла, ожидаемой из диаграммы состояния данной бинарной системы металл—реагент при данной температуре. Так как эта новая фаза имеет повышенное содержание внедряемого элемента, то ее образование

сопровождается скачкообразным повышением концентрации последнего и возникновением межфазной границы с твердым раствором.

Возможность формирования I диффузионного слоя на поверхности проверяется по формуле:

$$r = r_1; (C_{11} - C_{02}) \frac{dr_1}{dt} = D_p \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_1=0} - K_{11} \quad (6)$$

здесь K_{11} — это значение k_n^{ef} на поверхности I фазы.

Возможны 2 варианта: а) и б).

а). Если скорость формирования этого слоя окажется положительной, то он формируется сразу с момента $t = t_p$ с начальной толщиной $\delta_2^H \ll r_0$ и дальше решается диффузионная задача одновременного растворения (ур.(2) и (5)) и роста I диффузионного слоя. На рис.2 приведен схематический разрез диффузионной зоны в этой стадии насыщения.

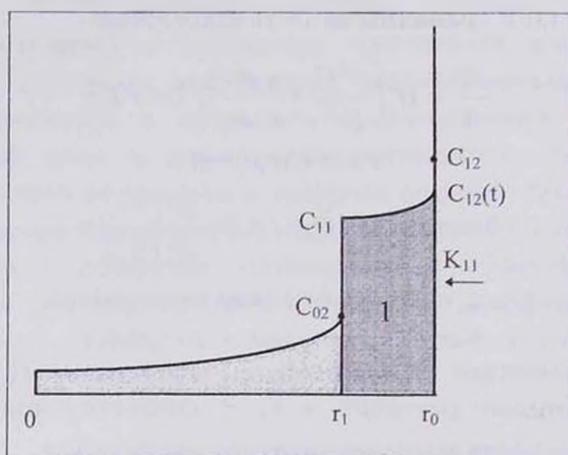


Рис.2. Схема диффузионной зоны во второй стадии насыщения.

Для описания роста I слоя имеем уравнение диффузии д.к. в этом слое (7) с коэффициентом диффузии D_1 с начальным (8) и граничными (9-11) условиями:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{n}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right); r_1 \leq r \leq r_0 \quad (7)$$

$$t = t_p; \delta_1(t_p) = \delta_1^H \ll r_0; (r_1 = r_1(t_p)) \quad (8)$$

$$t > t_p; r = r_1 - 0; C = C_{02}; \text{ и } r = r_1 + 0; C = C_{11}. \quad (9)$$

$$r = r_1; (C_{11} - C_{02}) \frac{dr_1}{dt} = D_p \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_1-0} - D_1 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_1+0}; \quad (10)$$

$$r = r_0; C = C_{12}(t); D_1 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_0-0} = K_{11} \quad (11)$$

Граничное условие (11) фактически представляет условие (1) применительно к слою I.

В процессе выдержки концентрация внедряемого элемента на поверхности ($C_{12}(t)$) все время продолжает повышаться, стремясь к предельному значению C_{12} , которое определяется условиями равновесия поверхности с окружающей средой и при достаточной активности насыщающей среды равно верхней границе области гомогенности данной фазы и определяется из диаграммы состояния. Составы фаз на границе раздела при постоянной температуре остаются неизменными.

Как следует из уравнения (10), интенсивность роста слоя новой фазы определяется скоростью диффузионных процессов внутри как этой фазы, так и твердого раствора, которые действуют в противоположных направлениях.

б). Если скорость формирования I слоя окажется отрицательной, то возможны два варианта продолжения:

1. I слой не образуется, а процесс растворения протекает при граничном условии I рода ($C_{02} = \text{const}$). При этом непрерывно проверяется возможность формирования I диффузионного слоя по ур.(6). Процесс растворения с граничным условием I рода продолжается до тех пор, пока скорость формирования слоя I не становится положительной. В последнем случае и с этого момента — t'_p (в общем случае $t'_p \geq t_p$) все делается как в случае а).

2. I слой образуется (с начальной толщиной δ_1^H), но не растет, т.е. при $t > t_p; \frac{dr_1}{dt} = 0$, откуда следует, что

$$D_p \left. \frac{\partial x}{\partial r} \right|_{r_1=0} = D_1 \left. \frac{\partial x}{\partial r} \right|_{r_1+0} = D_1 \left. \frac{\partial x}{\partial r} \right|_{r_0=0} = K_{11} \quad (12)$$

При этом допускается изменение (понижение и обратное повышение до предельного значения) концентрации C_{02} . Последнее уравнение позволяет рассчитать значение этой концентрации (и следовательно, профиль концентрации в области твердого раствора).

Это делается до тех пор (процесс растворения с изменением C_{02} и при постоянной начальной толщине I слоя), пока C_{02} вновь не станет равным своему предельному значению $C_{02} = \text{const}$. С этого момента одновременно с процессом растворения растет и I слой и все делается как в случае а).

II стадия завершается при $t=t_1$, когда $C_{12}(t)$ достигает своего предельного значения $C_{12}(t_1) = C_{12} = \text{const}$.

Если на диаграмме состояния металл-внедряемый элемент в данных условиях возможно образование еще одной фазы, то при достаточной активности окружающей среды следующая — третья стадия процесса ($t_1 \leq t \leq t_2$) связана с возможным формированием II диффузионного слоя (фазы) на поверхности металла.

Возможность формирования II диффузионного слоя проверяется по формуле:

$$r = r_2; (C_{211} - C_{12}) \frac{dr_2}{dt} = D_1 \left. \frac{\partial x}{\partial r} \right|_{r_2=0} - K_{22} \quad (13)$$

где K_{22} — это значение k_n^{ef} на поверхности II фазы. Здесь так же, как и в случае проверки формирования I слоя, возможны 2 варианта:

а). Если скорость роста II слоя окажется положительной, то этот слой формируется сразу с момента $t=t_1$ с начальной толщиной $\delta_2^H \ll r_0$ и дальше решается диффузионная задача одновременного роста двух слоев с процессом растворения. Схематический разрез диффузионной зоны в этой стадии насыщения приведен на рис.3.

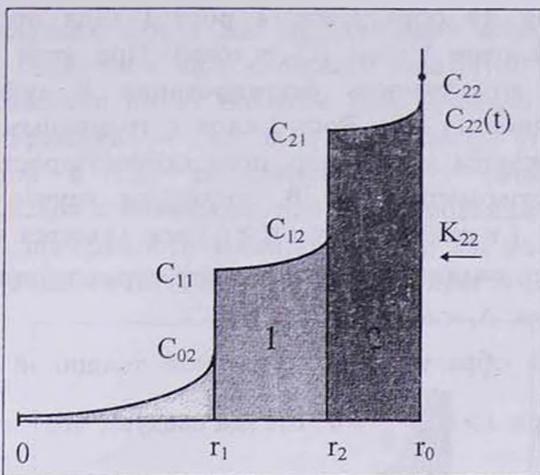


Рис.3. Схема диффузионной зоны в третьей стадии насыщения.

Для описания роста II слоя имеем уравнение диффузии д.к. в этом слое (14) с коэффициентом диффузии D_2 с начальным (15) и граничными (16-18) условиями:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_2 \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{n}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right); \quad r_2 \leq r \leq r_0 \quad (14)$$

$$t = t_1; \quad \delta_2(t_1) = \delta_2^H \ll r_0; \quad (r_2 = r_2(t_1)) \quad (15)$$

$$t > t_1; \quad r = r_0 - 0; \quad C = C_{12}; \quad r = r_2 + 0; \quad C = C_{21} \quad (16)$$

$$r = r_2; \quad (C_{21} - C_{12}) \frac{dr_2}{dt} = D_1 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_2-0} - D_2 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_2+0} \quad (17)$$

$$r = r_0; \quad C = C_{22}(t); \quad D_2 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_0-0} = K_{22} \quad (18)$$

Здесь граничное условие (18) представляет фактически условие (1) применительно к II слою.

В процессе выдержки концентрация внедряемого элемента на поверхности ($C_{22}(t)$) все время продолжает повышаться аналогично II стадии, стремясь к предельному значению C_{22} .

б). Если скорость роста II слоя окажется отрицательной, то возможны два варианта продолжения:

1. II слой не образуется, а рост I слоя протекает при граничном условии I рода ($C_{12} = \text{const}$). При этом непрерывно проверяется возможность формирования II диффузионного слоя по уравнению (13). Рост I слоя с граничным условием I рода продолжается до тех пор, пока скорость роста II слоя не становится положительной. В последнем случае и с этого момента $-t'_1$ (в общем случае $t'_1 \geq t_1$) все делается как в случае а), с той лишь разницей, что в момент образования II слоя (t'_1) толщина I слоя $\delta_1 = \delta_1(t'_1)$

2. II слой образуется (с начальной толщиной δ_2^H), но не растет, т.е. при $t > t_1$; $\frac{dr_2}{dt} = 0$, откуда следует, что

$$D_1 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_1=0} = D_2 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_2=0} = D_2 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_2=0} = K_{22}; \quad (19)$$

При этом допускается изменение (понижение и обратное повышение до предельного значения) концентрации C_{12} . Последнее уравнение позволяет рассчитать значение этой концентрации (и следовательно, профиль концентрации в I слое). Это делается до тех пор (рост I слоя с переменной концентрацией $C_{12}(t)$ и при постоянной толщине II слоя), пока $C_{12}(t)$ опять не станет равным своему предельному значению $C_{12}(t) = \text{const}$. С этого момента одновременно с I слоем растет и II слой и все делается как в случае а).

III стадия завершается при $t = t_2$, когда $C_{22}(t)$ достигает своего предельного значения: $C_{22}(t_2) = C_{22} = \text{const}$.

Если, согласно диаграмме состояния, возникновения других фаз не ожидается, то процесс формирования диффузионной зоны завершается и далее происходит рост составляющих его слоев.

Интересно отметить, что в ряде случаев в диффузионной зоне могут отсутствовать фазы, образования которых следовало бы ожидать на основании диаграммы состояния. Это можно объяснить тем, что вследствие относительно малой интенсивности диффузионных процессов в этой фазе толщина ее слоя может оказаться настолько малой, что его трудно обнаружить.

В тех случаях, когда д.к. представляет конденсированное вещество и подается в виде сложного газа (этот вид диффузионного насыщения имеет большое практическое применение), например, кремний — из SiH_4 или SiCl_4 , углерод — из углеводородов и т.д., то следующая — четвертая стадия процесса связана с возможностью формирования и нарастания слоя д.к. на поверхности (внешний слой). На рис.4 приведена схема зоны взаимодействия, соответствующая этому случаю.

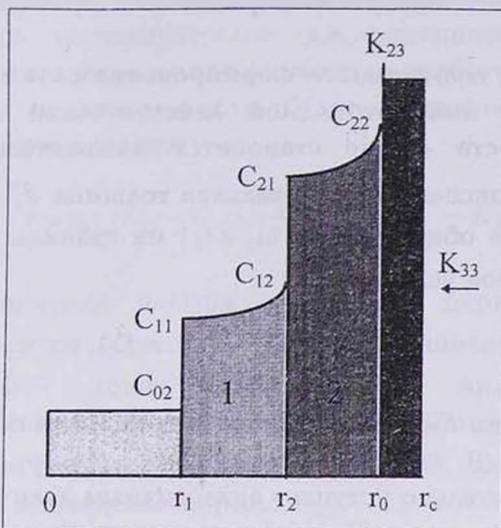


Рис.4. Схема диффузионной зоны в четвертой стадии насыщения.

В этой стадии протекают процессы растворения д.к. в металле и рост двухслойной диффузионной зоны с одновременным нарастанием слоя д.к. (внешнего слоя); либо, если последний не образуется, то рост диффузионных слоев протекает при граничном условии I рода $C_{22}(t) = \text{const}$.

Возможность осаждения слоя д.к. проверяется по формуле:

$$r = r_c; \quad \rho_c \frac{d\delta_c}{dt} = K_{33} - K_u \quad (20)$$

где
$$K_u = \min \left\{ K_{23}; D_2 \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{r_0=0} \right\} \quad \text{вариант I} \quad (21)$$

или
$$K_u = D_2 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_0=0} \quad \text{вариант I.} \quad (22)$$

Наличие указанных двух вариантов обусловлено особенностями гетерогенного зарождения слоя реагента (точнее, образованием зародышей д.к. на поверхности): если на поверхности данной фазы зарождение происходит без затруднений, сразу после выполнения кинетического условия его роста, то имеет место вариант I, в противном случае — вариант II.

Проверка возможности формирования слоя д.к. проводится до тех пор, пока этот слой действительно не образуется (скорость роста δ_c не становится положительной). В этом случае ему присваивается начальная толщина $\delta_c'' \ll r_0$ и с этого момента t_2' (в общем случае $t_2' \geq t_2$) на границе $r = r_0$ задается иное граничное условие:

$$r = r_0; \quad D_2 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_0=0} = K_{23}, \quad (23)$$

здесь величина K_{23} характеризует интенсивность подвода д.к. к поверхности II фазы из конденсированного слоя д.к. Она обычно значительно уступает аналогичным величинам (K_{00}, K_{11}, K_{22}) при подводе д.к. из газовой фазы ($K_{23} \ll K_u$).

Условие (23) работает до тех пор, пока $C_{22}(t) < C_{22}$. Если при наличии внешнего слоя значение $C_{22}(t)$ достигает своего предельного значения C_{22} , то с этого момента условие при $r = r_0$ заменяется на $C = C_{22} = \text{const}$ (т.е. на граничное условие I рода). Последнее условие работает также в интервале $t_2 \leq t \leq t_2'$ в отсутствие внешнего слоя.

Расчет скорости нарастания уже образовавшегося внешнего слоя производится по формуле:

$$r = r_c; \quad \rho_c \frac{d\delta_c}{dt} = K_{33} - K_u \quad (24)$$

где $K_u = K_{23}$; пока $C_{22}(\tau) \neq 1$

или
$$K_u = D_2 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_0=0} \quad \text{при } C_{22}(t) = C_{22} = 1. \quad (25)$$

На других границах имеем уравнения баланса (10) и (17).

Из этих уравнений вытекает, что направление и скорость перемещения той или иной границы раздела определяются разностью потоков д.к., подводимого к границе раздела и отводимого от нее. Так, если интенсивность диффузионных процессов в данной фазе значительно меньше интенсивности в соседних фазах, то эта фаза будет не расти, а растворяться. С другой стороны, при достаточно резком понижении скорости подвода д.к. к поверхности, которое обычно имеет место при формировании внешнего слоя д.к., граничащая с слоем твердого реагента фаза может полностью исчезать (рис.6б). Она может вновь появиться, если будет выполнено следующее условие ее возникновения:

$$r = r_0; (C_{21} - C_{12}) \frac{dr_2}{dt} = D_1 \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r_0=0} - K_{23} \quad (26)$$

Если в процессе насыщения граница первой фазы (r_1) доходит до центра образца ($r_1 = 0$), то граничное условие (9) заменяется на условие симметрии (5). Аналогично, при достижении r_2 нуля, граничное условие (16) заменяется на (5). Схематические разрезы диффузионной зоны, соответствующие этим случаям, приведены на рис.5.

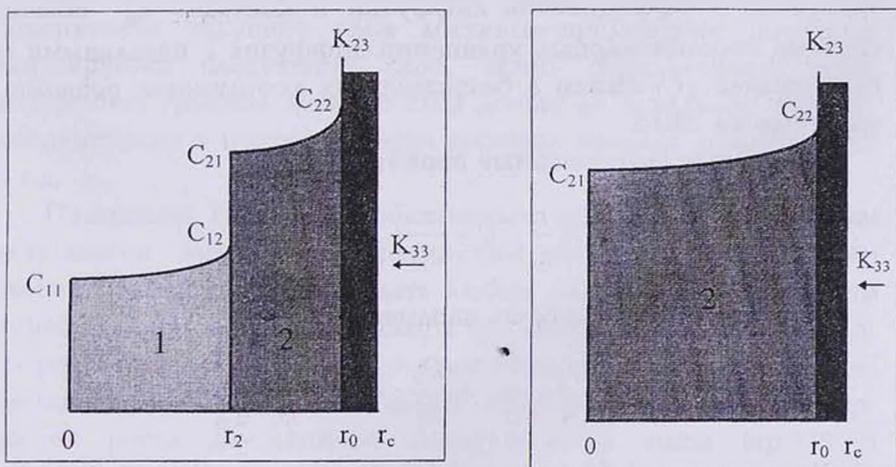


Рис.5. Схемы диффузионной зоны в завершающих стадиях насыщения: а – после достижения передней границы I фазы центра образца, б – после достижения передней границы II фазы центра образца.

Процесс диффузионного насыщения заканчивается при $t = t_k$, при котором, после достижения r_2 нуля ($\delta_2 = r_0$), в центре образца имеется: $r = 0$; $C = C_{22} = 1$. Это соответствует превращению всего образца в фазу с высоким содержанием д.к. и с концентрацией, равной верхней границе области ее гомогенности.

Решение задачи и некоторые результаты

Поскольку аналитическое решение полной системы уравнений в рамках предложенного подхода представляется невозможным, нами проанализирован ряд частных случаев, позволяющих получить приближенно-аналитические выражения [14,15]. Это, в первую очередь, случай формирования только твердого раствора, для которого задача решается до конца как для полубесконечного тела, так и для образцов конечных размеров, имеющих симметричные формы (пластина, цилиндр, шар). В случае же формирования одно- и двухслойной зон аналитическое решение задачи получено в квазистационарном приближении, что во многих случаях дает хорошие результаты.

Для подробного анализа закономерностей формирования и роста многослойной диффузионной зоны при различных значениях коэффициентов диффузии и констант k_n^{σ} полная система нестационарных уравнений диффузии с начальными и граничными условиями в безразмерных координатах решалась численно на ЭВМ.

Основные безразмерные переменные:

$$X = \frac{r}{r_0}; \quad C = \frac{c}{c_{22}}; \quad \tau = \frac{D_1}{r_0^2} \cdot t;$$

Основные безразмерные параметры:

$$\omega_{21} = \frac{D_2}{D_1}; \quad \omega_{01} = \frac{D_p}{D_1}; \quad \psi_{ij} = \frac{K_{ij} \cdot r_0}{D_1 \cdot C_{22}};$$

Численное решение системы проводилось методом сеток по неявной разностной схеме с использованием метода прогонки, при котором решение задачи является наиболее устойчивым.

Наиболее важные особенности численного решения подобных задач связаны с: 1 — наличием нескольких движущихся границ (в данном случае, $r_1(t)$, $r_2(t)$ и $r_c(t)$), причем направление движения не ограничено; 2 — переменной поверхностной концентрацией; 3 — наличием множества возможных маршрутов протекания процесса, которые должны автоматически выбираться в ходе решения. Программа составлена на языке Паскаль и работает на любом персональном компьютере. Полное решение задачи для случая последовательного формирования твердого раствора, двух диффузионных слоев и зоны осажденного конденсированного д.к., до превращения всей частицы металла в богатую д.к. фазу, на компьютере Pentium-100 длится не более 15 с.

При решении задачи выдаются на экран монитора все основные зависимости процесса от времени: скорости роста и толщины всех сформировавшихся слоев, значения концентрации д.к. на ключевых позициях (центр образца, внешняя граница). При желании по ходу численного решения, в диалоговом режиме, можно останавливать счет и наблюдать за профилями концентраций во всех растущих фазах, менять управляющие параметры задачи, например, значения k_n^{ef} , и следить за релаксацией системы. Во всех ключевых моментах процесса выдаются сообщения типа: концентрация на поверхности текущего слоя достигла предельного значения, формируется следующий слой, исчез определенный слой, внутренняя граница данного слоя дошла до середины образца, концентрация в центре образца достигла предела гомогенности и т.д.

Программа снабжена собственным пакетом для обработки результатов вместе с графическим блоком, позволяющим рассматривать и анализировать любые расчетные зависимости в графическом виде, сопоставлять их, записывать в файлы и т.д. На рис.6 приведены результаты некоторых численных расчетов, демонстрирующие многообразие кинетических закономерностей роста двухслойной диффузионной зоны (кр.1,2) в рамках предложенной модели, в том числе при формировании слоя д.к. (кр.3) на поверхности образца (случай д,е).

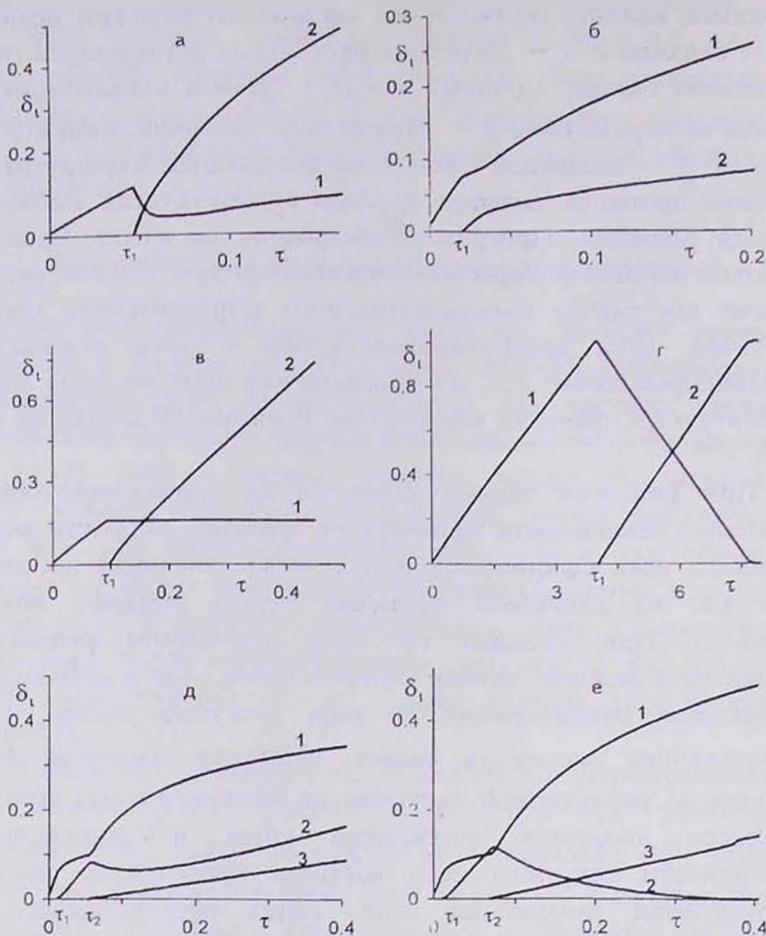


Рис.6. Расчетные зависимости толщин диффузионных слоев (кр.1, 2) и слоя д.к. (кр.3) от времени при различных значениях параметров: а - $\psi_{11} = 1,0$, $\psi_{22} = 5,0$, $\omega_{21} = 5$, б - $\psi_{11} = 1,5$, $\psi_{22} = 2,0$, $\omega_{21} = 0,2$, в - $\psi_{11} = 0,7$, $\psi_{22} = 1,7$, $\omega_{21} = 10$, г - $\psi_{11} = 0,11$, $\psi_{22} = 0,2$, $\omega_{21} = 5$, д - $\psi_{11} = \psi_{22} = 2,0$, $\psi_{33} = 1,0$, $\psi_{23} = 0,5$, $\omega_{21} = 0,7$, е - $\psi_{11} = \psi_{22} = 2,0$, $\psi_{33} = 1,0$, $\psi_{23} = 0,2$, $\omega_{21} = 1$.

Отметим, что проведение процесса насыщения металла д.к. с соблюдением граничных условий второго рода не только легко осуществимо экспериментально, но и удобно для управления процессом. Оно позволяет проводить процесс в различных режимах, например, при полном слиянии или разделении стадий формирования различных фаз, что важно, например, для получения чистых однофазных продуктов. В соответствии с полученными результатами при практическом осуществлении

процесса диффузионного насыщения важное значение имеет влияние размера и геометрической формы образца на закономерности насыщения. Так, при одинаковых условиях насыщения, в зависимости от геометрии образца, могут иметь место различные режимы превращения металла в конечные продукты, вплоть до получения продуктов различного фазового состава. Это надо учитывать особенно при работе с порошками металлов различной дисперсности, например, в процессах СВС, при реакционном спекании порошков и т.д.

В заключение приведем ряд экспериментальных данных по карбидизации (рис.7-8) и силицированию (рис.9) некоторых переходных металлов из газовой фазы, которые наиболее убедительно демонстрируют правомерность как исходных положений, так и выводов, вытекающих из анализа обсуждаемой модели.

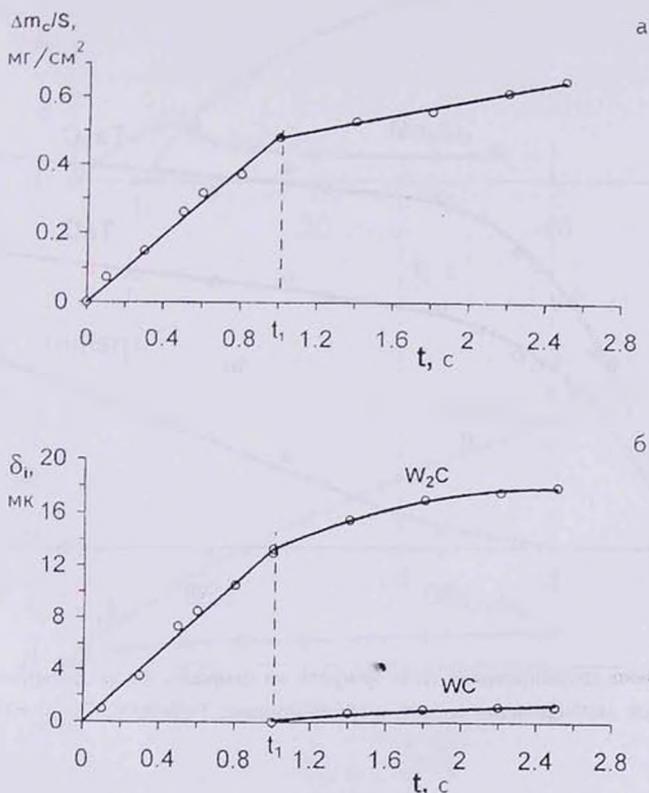


Рис.7. Стадийное формирование диффузионной зоны при карбидизации вольфрама в среде метана. $T=2350^\circ\text{C}$, $P_{\text{CH}_4}=10 \text{ Торр}$. а — кинетика абсорбции углерода, б — кинетика роста карбидных слоев.

Это, в первую очередь, относится к поэтапному формированию многофазной диффузионной зоны (рис.7, 9), это: постоянство скорости на каждом отдельном этапе взаимодействия (рис.7), наличие максимума для временной зависимости толщины слоя I фазы после формирования II слоя (рис.9), резкое торможение процесса при формировании на поверхности слоя твердого реагента (рис.8), переход от поэтапного формирования отдельных фаз в диффузионной зоне к одновременному формированию при увеличении скорости подвода д.к. (рис.9) и т.д.

Выражаю свою глубокую признательность за сотрудничество и полезные обсуждения тематики данной работы математику-программисту Альберту Юзбашяну и к.х.н. Аркадию Арутюняну.

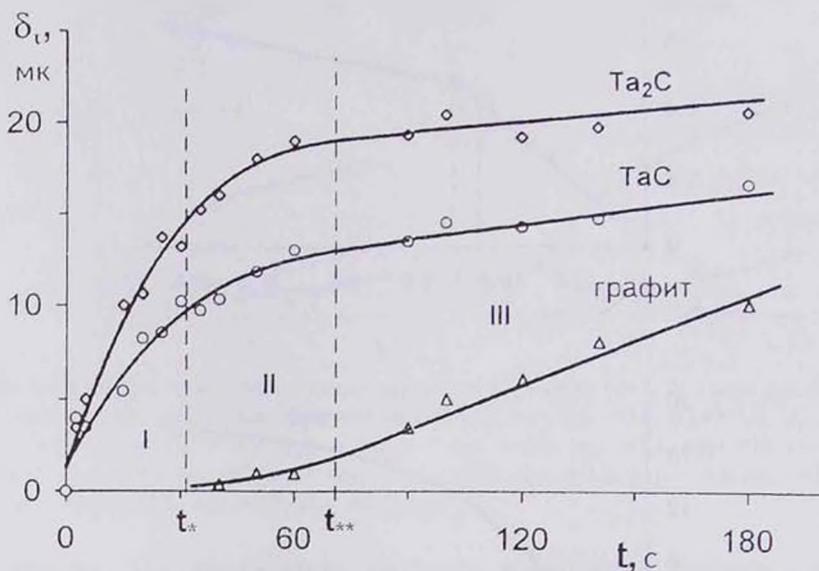


Рис.8. Влияние формирования слоя графита на скорость роста диффузионной зоны карбидов при карбидизации тантала в среде этилена: $T=2450^{\circ}C$, $P_{C_2H_4}=10$ Торр.

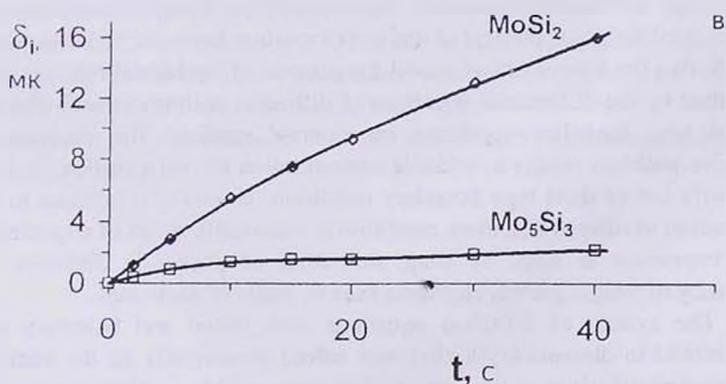
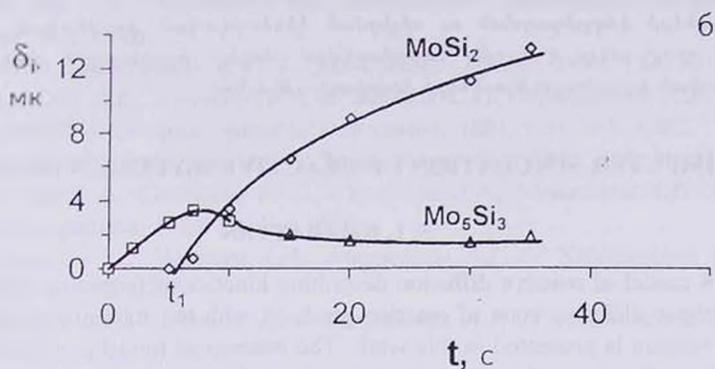
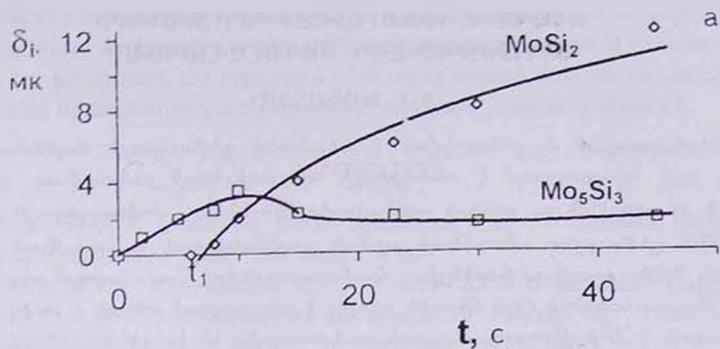


Рис.9. Закономерности формирования диффузионной зоны силицидов молибдена из газовой фазы (силан): $T=1650^{\circ}\text{C}$. а - $P_{\text{SiH}_4}=0,2 \text{ Torr}$, б - 0,4, в - 1,0.

**ՈՒՆԱԿՏԻՎ ԳԻՖՈՒՋԻԱՅԻ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ
ՀԱՄԱԿԱՐԳՉԱՅԻՆ, ՄՈԳԵԼԱՎՈՐՈՒՄԸ**

Ս. Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ

Ներկայացված և քննարկված է ռեակտիվ գիֆուզիայի մաթեմատիկական մոդել, որը նկարագրում է ռեակցիայի արգասիքների բազմաֆազ գիֆուզիոն զոնայի ձևավորման ու աճման օրինաչափությունները՝ փոխազդեցություն մակերևույթին գիֆուզիոզ ռեագենտի տրման սահմանափակ արագության պայմաններում: Դիֆուզիայի դիֆերենցիալ հավասարումների համակարգը՝ սկզբնական և եզրային պայմանների հետ միասին բերվել է անստարչափ տեսքի և լուծվել թվային եղանակով, էՆՄ-ի միջոցով: Արդյունքում ստացվել են կոնցենտրացիայի բաշխման պրոֆիլները բոլոր ֆազերում և նրանց շերտերի աճման օրինաչափությունների կախվածությունը ժամանակից, խնդրի հիմնական պարամետրերի փոփոխման լայն տիրույթում: Հաշվարկի արդյունքները համեմատվել են մի շարք անցումային մետաղների կարբիդացման ու սիլիցման կինետիկական փորձնական տվյալների հետ, որով ցույց է արվել առաջարկված մոդելի ելակետային դրույթների և հիմնական եզրակացությունների իրավացիությունը:

COMPUTER SIMULATION OF REACTIVE DIFFUSION PROCESSES

S. L. KHARATYAN

A model of reactive diffusion describing kinetics of formation and growth of multiphase diffusive zone of reaction products with the subsequent deposition of solid reagent is presented in this work. The essence of model consists that on the interface of contact of metal with reagent is set limited (namely constant) flow of diffusive reagent (d.r.), the value of which is determined both by conditions of process realization and by phase composition of diffusive layer, contacted in the given stage with external medium. The value of d.r. transport rate is accepted, that it's constant for given phase, but varies at transition from one phase to other.

Within the framework of model the process of isothermal reactive diffusion is described by the differential equations of diffusion in limits of each phase with the second type boundary condition on external surface. The decision of given diffusive problem results in variable concentration d.r. on a surface, is similar to a case with use of third type boundary condition. However in contrast to latter, the application of offered boundary condition is reasonable by set of experimental data. It is expressed in stage by stage formation of phases in diffusive zone and constancy of weight growth rate upon time in limits of each stage.

The system of diffusion equations with initial and boundary conditions transformed to dimensionless kind was solved numerically on the computer. The important peculiarities of the numerical decision of this problem are caused with: 1 – presence of several moving boundaries, the direction of their movement being not limited; 2 – variable surface concentration and, 3 – the set of possible routes of process, which should automatically get out during the decision. On the basis of analysis of model and results of numerical calculations the basic controlling

parameters of problem are revealed. The results of calculations on dependences of diffusive layers thickness and rates of their increase upon time at various values of controlling parameters are compared with experimental data on carbidization and siliconizing of number of transition metals and good consent is obtained.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Борисов В.Т., Голиков В.М., Дубинин Г.Н.* // Физика металлов и металловедение, 1965, т.20, вып.1, с.69.
- [2] *Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э.* Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М., Наука, 1981, с.350.
- [3] *Замятнин М.М.* // ДАН СССР, 1949, т.68, №3, с.545.
- [4] *Гегузин Я.Б., Кагановский Ю.С.* // Физика металлов и металловедение, 1979, т.39, вып.3, с.553.
- [5] *Харатьян С.Л., Арутюнян А.Б., Мержанов А.Г.* // ДАН СССР, 1982, т.266, №3, с.665.
- [6] *Horz G., Lindenmaier K.* // J. Less-Common Metals, 1974, v.35, №1, p.85.
- [7] *Федосеев Д.В., Кочергина А.А., Внуков С.П., Городецкий А.Е., Успенская К.С.* // Журнал физической химии, 1981, т.55, №3, с.692.
- [8] *Dawson P.H., Robertson J.B.* // Trans. Farad. Sos., 1964, v.60, №493, p.157.
- [9] *Харатьян С.Л., Сардарян Ю.С., Саркисян А.А., Мержанов А.Г.* // Химическая физика, 1984, №11, с.1604.
- [10] *Харатьян С.Л., Чатилян А.А., Мержанов А.Г.* // Химическая физика, 1987, т.6, №2, с.225.
- [11] *Харатьян С.Л., Чатилян А.А., Мержанов А.Г.* // Кинетика и катализ, 1990, т.31, вып.4, с.882.
- [12] *Харатьян С.Л., Чатилян А.А., Доруц А.Г.* // Химическая физика, 1995, т.14, №5, с.137.
- [13] *Харатьян С.Л., Чатилян А.А., Воскерчян Г.А., Манасарян З.А.* // Химическая физика, 1997, т.16, №7, с.40.
- [14] *Харатьян С.Л., Арутюнян А.Б., Мержанов А.Г.* Реакционная диффузия в бинарных системах при граничном условии второго рода. Препринт ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1985, с.31.
- [15] *Харатьян С.Л., Арутюнян А.Б., Мержанов А.Г.* // Химическая физика, 1985, №8, с.1131.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕТЕРОГЕННОГО
ИНГИБИРОВАНИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ
В ГОРЮЧИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

Յ. Գ. ԴՅՕՇԵՆԻԴՅԷ, Դ. Ն. ԼՕՐԴԿԻՍԱՆԻԴՅԷ,
Գ. Տ. ԲԵԶԱՐԱՇՎԻԼԻ և Մ. Դ. ՄՍԵՐԻԴՅԷ

Кафедра химической кинетики
Тбилисского государственного университета им. И.Джавахишвили
Тбилиси, Республика Грузия

Поступило 7 VII 1998

Методом вертикальной трубы экспериментально изучено ингибирующее влияние порошков различных неорганических солей на распространение пламени в водород-воздушных и этан-воздушной смесях атмосферного давления. Выявлены различные вклады термических и химических гетерогенных факторов в суммарный процесс подавления горения исследуемых смесей твердыми частицами порошков. Полученные данные сопоставляются с результатами математического моделирования ингибированного пламени водорода, проведенного с использованием ЭВМ.

Рис. 8, табл. 1, библиографических ссылок 21.

Введение

Исследование воздействия ингибиторов различных типов на процессы воспламенения на сегодняшний день остается актуальной научной задачей. Определение предельных концентраций ингибирующих добавок в зоне реакции, изучение зависимости этих концентраций от характеристических параметров горючей смеси и химической природы самого ингибитора

ра, исследование влияния ингибирующих агентов на скорость горения могут дать ценную информацию о закономерностях процессов воспламенения и их ингибирования.

К числу активных ингибирующих добавок можно отнести порошки ряда неорганических солей, на основе которых изготавливаются высокоэффективные огнегасящие составы. Детальный механизм ингибирования реакций горения частицами порошков различного состава все еще остается недостаточно изученным, хотя выяснению этого вопроса посвящены многие научные исследования [1-15]). В целом можно резюмировать, что воздействие частиц порошков на распространение пламени можно объяснить механизмами "термического" или химического ингибирования [6]. В свою очередь химическое ингибирование может осуществляться гетерогенно (т.е. гетерогенной гибелью ведущих активных центров реакции горения на поверхности твердых частиц) или гомогенно (путем возгонки частиц и увеличения скорости гибели активных центров реакции в газовой фазе). Кроме того установлено, что частицы порошков могут вызвать турбулизацию газового потока перед фронтом пламени [12], что весьма усложняет общую картину исследуемого процесса.

Настоящая работа посвящена изучению механизмов ингибирования распространения пламени в водород-воздушных и стехиометрической этан-воздушной смеси атмосферного давления (и начальной комнатной температуры) порошками некоторых неорганических солей. Был использован метод "вертикальной трубы", который в некоторых опытах сочетался с видеосъемкой процесса. Для теоретической интерпретации полученных данных был применен также метод математического моделирования ингибированного пламени с помощью ЭВМ.

Методика эксперимента

Опыты проводились в вертикальных цилиндрических реакторах, распространение пламени в которых регистрировалось с помощью чувствительных фотоэлементов. В реакторах по парциальным давлениям приготавливались реакционные смеси " $C_2H_6 + \text{воздух}$ " и " $H_2 + \text{воздух}$ " различного состава. Сум-

марные давления смесей составляли 1 атм. С верхней части реактора с помощью специального бункера подавались частицы исследуемых порошков, а смесь поджигалась у нижней части, которая перед каждым опытом открывалась для поддержания постоянного давления. Методом взвешивания определялась предельная концентрация твердых частиц W_c ($кг/м^3$) в объеме реактора, достаточная для подавления распространения пламени снизу вверх. Относительная погрешность при определении W_c составляла $10+15\%$.

Вышеуказанные фотоэлементы были присоединены к специальному осциллографу, показания которого давали возможность определять также и видимую скорость перемещения фронта пламени в реакторе.

В качестве ингибирующих добавок использовались Na_2SO_4 (безводная соль), NaF , $NaHCO_3$ и $CaCO_3$. Частицы этих порошков измельчались, а затем отсеивались через стандартные сита для получения отдельных фракций с различной дисперсностью порошков. После высушивания определялась удельная поверхность твердых частиц — S ($м^2/кг$) методом воздухопроницаемости слоя порошка. Относительная погрешность в определении S составляла около 5%.

Результаты и их обсуждение

В первую очередь было изучено гетерогенное ингибирование распространения пламени в бедных водород-воздушных смесях, в которых процентное содержание водорода составляло 10, 12 и 14%. Эксперимент проводился в реакторе с внутренним диаметром 35 мм и высотой 800 мм. Результаты опытов представлены на рис.1. Видно, что увеличение удельной поверхности твердых частиц приводит к резкому уменьшению их предельной концентрации в реакторе.

Для выяснения вопроса о том, через какой канал осуществляется ингибирование пламени в условиях данного эксперимента — гомогенный или гетерогенный, необходимо оценить максимальный разогрев твердых частиц в зоне горения. Согласно [5], при прохождении через ламинарное пламя изменение температуры твердой частицы (θ) можно описать следующим уравнением:

$$\frac{d\theta}{dx} \approx \frac{12\lambda}{V_s(C_p\rho)_s d^2} (T - \theta). \quad (1)$$

Здесь x — координата по нормали к фронту пламени, λ — коэффициент теплопроводности газовой среды, T — температура газа, V_s — скорость передвижения твердой частицы относительно фронта пламени, $(C_p \rho)_s$ — "объемная" теплоемкость твердой фазы, d — диаметр частицы.

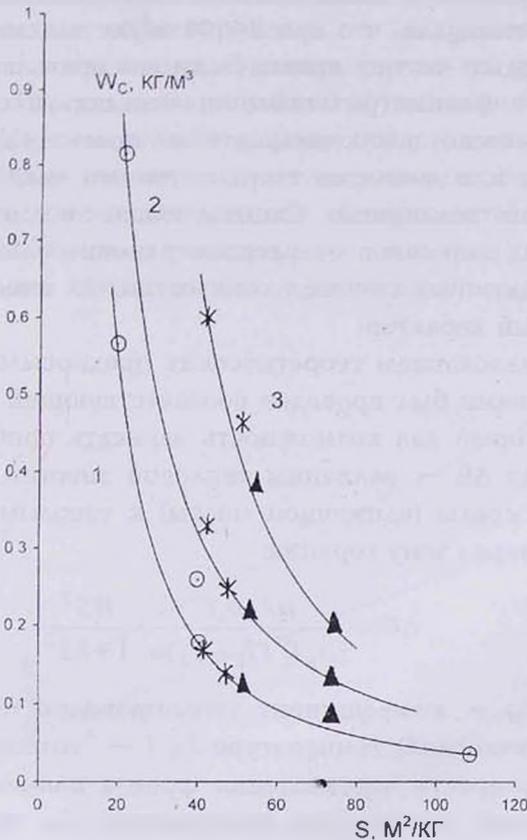


Рис. 1. Зависимость предельной массовой концентрации порошков Na_2SO_4 (O), NaF (Δ) и $CaCO_3$ (*) от удельной поверхности частиц при различных содержаниях H_2 в исходной смеси с воздухом: 1 — 10%; 2 — 12%; 3 — 14%.

Изменение параметра V_s в зоне горения можно приближенно описать с помощью следующего уравнения, полученного с использованием известной формулы Стокса:

$$\frac{dV_s}{dx} \approx \frac{1}{V_s} \left[\frac{18\eta}{\rho_s d^2} (V_G - V_s) + g \right] \quad (2)$$

где η — коэффициент вязкости газовой среды, V_G — скорость газового потока перед фронтом пламени, ρ_s — плотность твердой частицы, а g — ускорение свободного падения.

Уравнения (1) и (2) решались одновременно численным методом с учетом условий данного эксперимента. Полученные результаты показали, что при $S < 100 \text{ м}^2/\text{кг}$ максимальная температура твердых частиц практически не превышает 700 К . На основе термогравиметрического анализа порошков Na_2SO_4 , NaF и CaCO_3 можно заключить, что в таких условиях степень разложения или возгонки твердых частиц является пренебрежимо малой величиной. Следовательно, воздействие частиц исследуемых порошков на распространение пламени в бедных водород-воздушных смесях в данных опытах имеет, в основном, гетерогенный характер.

С использованием теоретических предпосылок, принятых в работе [5], нами был проведен соответствующий теоретический анализ, который дал возможность записать приближенное выражение для ΔE — величины тепловой энергии, передаваемой из газовой среды (единичной массы) к твердым частицам, проходящим через зону горения:

$$\Delta E \approx \frac{\alpha \lambda_0 \rho_s l}{3 \rho_0 T_0^2 (T_1 - T_2) u} \cdot \frac{WS^2}{1 + bS^2} \quad (3)$$

Здесь λ_0 — коэффициент теплопроводности газа при начальной (комнатной) температуре T_0 , l — "толщина" зоны горения, u — скорость перемещения фронта пламени, ρ_0 — плотность газовой среды при температуре T_0 ; коэффициент b определяется химическим составом твердых частиц и газовой фазы, а также условиями проведения опытов. Параметр α выражается следующим образом:

$$\alpha = \int_{T_0}^{T_1} T^2 (T - T_0) dT,$$

где T_1 — максимальная температура пламени.

Если гетерогенное ингибирование пламени обусловлено действием термического фактора (охлаждением зоны горения), то можно допустить, что достижение предельной концентрации твердых частиц в реакторе ($W = W_c$) соответствует критическому значению величины ΔE : $\Delta E = (\Delta E)_{кр}$. В таких условиях распространение пламени становится невозможным. $(\Delta E)_{кр}$ зависит от состава реакционной смеси, от условий проведения эксперимента, и если они зафиксированы, то $(\Delta E)_{кр}$ можно приближенно считать постоянным. В таком случае из уравнения (3) получаем, что W_c является линейной функцией от $1/S^2$: $W_c \sim (1/S^2 + b)$. Экспериментальные данные, представленные на рис.2, удовлетворительно согласуются с этим выводом. Все это указывает на то, что в условиях данного эксперимента гетерогенное ингибирование бедного водородного пламени обусловлено преимущественно эффектом охлаждения зоны горения.

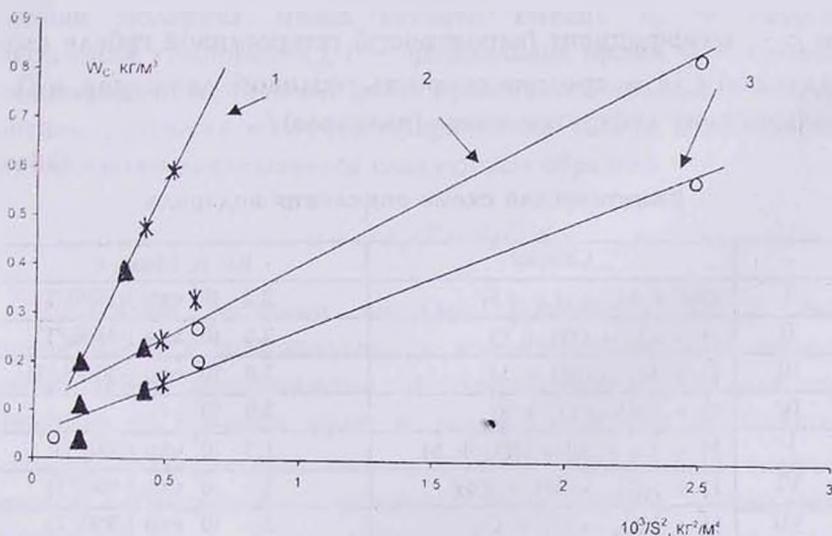
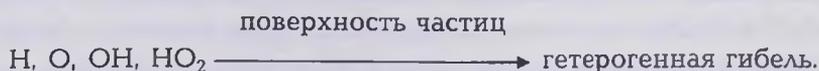


Рис.2. Зависимость предельной концентрации порошков $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{O})$, NaF (Δ) и CaCO_3 (*) в реакторе от параметра $1/S^2$ при различных содержаниях H_2 в исходной смеси с воздухом ($P=1$ атм.): 1 — 10%; 2 — 12%; 3 — 14%.

Как уже отмечалось, помимо термического ингибирования, твердые частицы могут действовать и как гетерогенные химические ингибиторы. Для выяснения возможной роли гетерогенных химических факторов нами было предпринято математическое моделирование ингибированного водород-воздушного пламени. Упрощенная кинетическая схема высокотемпературного окисления водорода включала 11 элементарных стадий, которые представлены в таблице; там же указаны выражения для соответствующих констант скоростей, заимствованные из работ [17, 18].

Для описания гетерогенной гибели атомов и радикалов на поверхности твердых частиц к указанным стадиям были добавлены еще 4 стадии:



Константы скоростей записывались следующим образом (см. [16]):

$$k_{\text{ГЕТ. } j} = \frac{\varepsilon_j U_j D_j \rho_s S}{3\varepsilon_j U_j + 4D_j \rho_s S} SW \quad (4)$$

где ε_j — коэффициент (вероятность) гетерогенной гибели атома (радикала) j , U — средняя скорость теплового движения, а D_j — коэффициент диффузии атома (радикала) j .

Таблица

Кинетическая схема окисления водорода

v	Стадия	Kv ; м, Моль, с
I	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$2,2 \cdot 10^7 \exp(-2590/T)$
II	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	$2,2 \cdot 10^8 \exp(-8450/T)$
III	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$3,0 \cdot 10^7 \exp(-5066/T)$
IV	$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	$3,0 \cdot 10^7$
V	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$1,5 \cdot 10^3 \exp(500/T)$
VI	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$2,5 \cdot 10^8 \exp(-950/T)$
VII	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$2,5 \cdot 10^7 \exp(-350/T)$
VIII	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$3,0 \cdot 10^7$
IX	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$2,3 \cdot 10^4 \exp(600/T)$
X	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$3,0 \cdot 10^7$
XI	$\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	$6,0 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}$

Математическая модель одномерного ламинарного пламени включала систему следующих базисных уравнений [19]:

уравнение непрерывности потока

$$-\frac{d}{dx}(\rho v) = \frac{d\rho}{dt}, \quad (5)$$

уравнение теплопроводности

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - C_p \frac{d}{dx}(\rho v t) + \sum_{v=1}^{11} \Omega_v Q_v - q = C_p \rho \frac{dT}{dt}, \quad (6)$$

уравнение диффузии

$$(D_j \rho) \frac{d^2 \alpha_j}{dx^2} - \frac{d}{dx}(\rho v \alpha_j) + R_j = \frac{d}{dt}(\rho \alpha_j), \quad j = 1, 2, \dots, 7. \quad (7)$$

Здесь v — скорость газового потока относительно фронта пламени, λ и C_p — средний коэффициент теплопроводности и теплоемкость газовой среды в зоне пламени, Ω_v — скорость элементарной стадии v , Q_v — тепловой эффект этой стадии, α_j — концентрация компонента j в газовой фазе, моль/кг ($\alpha_j = f_j/M$, где f_j — мольная доля компонента j в газовой среде, а M — средняя молярная масса газовой смеси), R_j — скорость накопления компонента j , t — формальное время, q — скорость теплопередачи из газовой фазы (единичного объема) к твердым частицам, которая в случае сферических частиц в ламинарном приближении записывается следующим образом:

$$q = \frac{\lambda}{3} \rho_s (T - \theta) S^2 W \quad (8)$$

Численное решение системы уравнений (5)÷(7) было осуществлено с использованием конечно-разностной схемы в стационарном приближении. В таких условиях частные производные по t равны нулю и $\rho v = \rho_0 v_0$, где ρ_0 — плотность исходной реакционной смеси, а v_0 — нормальная скорость горения. Граничные условия записывались следующим образом:

$$\text{при } x = 0 \quad T = T_0 = 300 \text{ K}, \quad \alpha_j = \alpha_j^0;$$

$$\text{при } x = l \quad \frac{dT}{dx} = 0, \quad \frac{d\alpha_j}{dx} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, 7$$

где α_j^0 — концентрация j в исходной реакционной смеси, а l — "толщина" пламени.

Численные значения физических параметров были заимствованы из соответствующей справочной литературы. На рис.3 представлены результаты расчета неингибированного пламени водорода в условиях атмосферного давления ($T_1 = 1400$ K).

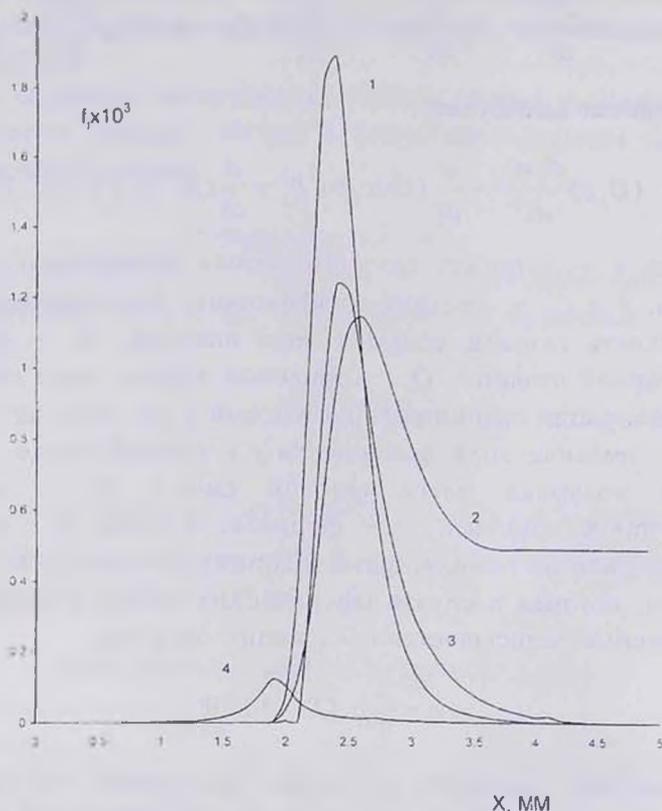


Рис.3. Расчетные концентрационные профили f_i неингибированного пламени водорода (12% H_2 в исходной смеси с воздухом) при $P=1$ атм и $V_0=0,25$ м/с: 1— H , 2 — OH , 3 — O , 4 — HO_2 .

Для упрощения моделирования ингибированного пламени были выбраны крупные частицы Na_2SO_4 с удельной поверхностью 42 м²/кг. В таких условиях θ незначительно превышает 300 K. Когда при моделировании процесса ингибирования учитывалась только гетерогенная гибель активных центров реакции на

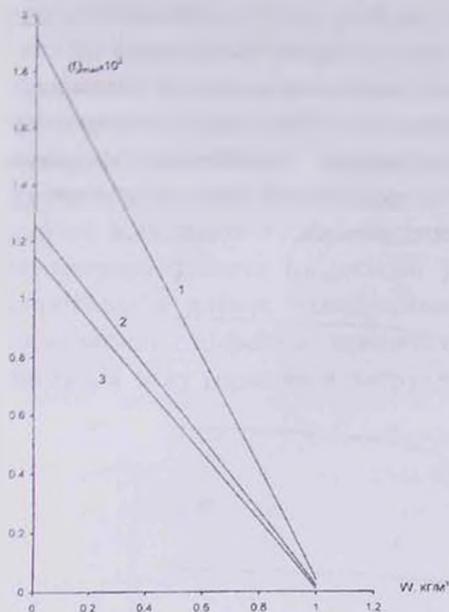


Рис. 4. Зависимость максимальных концентраций активных центров горения водорода $(f_i)_{\max}$ (12% H_2 в исходной смеси с воздухом) от содержания частиц порошка Na_2SO_4 в реакторе (в условиях термического ингибирования) при $S(Na_2SO_4) = 42 \text{ м}^2/\text{кг}$ и $V_0 = 0,25 \text{ м/с}$. 1 — Н, 2 — О, 3 — ОН.

увеличение концентрации термического ингибитора в реакторе приводит к резкому уменьшению концентраций атомов и радикалов в зоне горения. Следовательно, воздействие твердых частиц порошка на распространение пламени в бедной водород-воздушной смеси обусловлено, в основном, охлаждением зоны горения, а не гетерогенной гибелью ведущих активных центров реакции на поверхности этих частиц.

Далее нами было предпринято изучение воздействия твердых частиц порошков на распространение пламени в богатой водород-воздушной смеси. Вначале было осуществлено математическое моделирование ингибирования пламени по вышеописанной схеме (состав исходной реакционной смеси: 70% $H_2 + 30\%$ воздуха). Учитывались факторы как "термического", так и гетерогенного химического ингибирования (гетерогенной гибели активных центров реакции на поверхности твердых

поверхности частиц, то оказалось, что полученные таким путем концентрационные профили почти не отличаются от соответствующих профилей неингибированного пламени. Это означает, что химический гетерогенный фактор в данном случае играет лишь незначительную роль.

Учет термического фактора при моделировании ингибированного пламени значительно изменил вышеуказанные профили в зоне горения водорода. На рис. 4 показаны зависимости максимальных концентраций активных центров реакции от параметра W , когда частицы порошка оказывают только охлаждающее воздействие на пламя. Как видно из

частиц). Результаты моделирования показали, что в данном случае крупные частицы порошка Na_2SO_4 могут действовать не только как термические, но и как гетерогенные химические ингибиторы (рис.5). Это означает, что в отличие от "бедного" пламени, в случае ингибирования "богатого" водородом пламени, помимо фактора охлаждения, значительную роль может играть также и фактор гетерогенной гибели атомов и радикалов на поверхности частиц порошка.

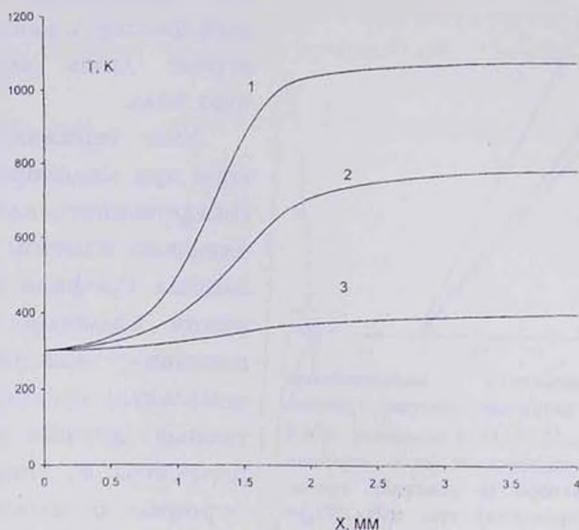


Рис.5. Расчетные температурные профили богатого пламени водорода (70% H_2 в исходной смеси с воздухом) при $P=1$ атм и $V_0=0,70$ м/с: 1 — неингибированное пламя; 2 — гетерогенное химическое ингибирование частицами порошка Na_2SO_4 ($S=42$ м²/кг, $W=0,5$ кг/м³ и $\epsilon_1=0,5$); 3 — термическое ингибирование частицами порошка Na_2SO_4 ($S=42$ м²/кг, $W=0,5$ кг/м³).

Эксперименты по изучению влияния твердых частиц на распространение пламени в богатой водород-воздушной смеси (% $\text{H}_2=70$) были проведены в вертикальном реакторе с внутренним диаметром 50 мм и высотой 1500 мм. Определялась скорость перемещения пламени в реакционной смеси атмосферного давления в присутствии частиц порошка Na_2SO_4 со средним диаметром $d=85$ мкм. Результаты измерений показали, что в данном случае подавление пламени невозможно даже при очень высоких концентрациях твердых частиц (вплоть до 5 кг/м³). Кроме того, введение частиц порошка в реактор вызывает

сильное увеличение видимой скорости пламени, как это показано на рис.6.

По нашему мнению, причиной такого неожиданного результата являются газодинамические возмущения, возникающие из-за присутствия крупных твердых частиц перед фронтом пламени (подобные эффекты не учитывались при математическом моделировании данного процесса). Такие возмущения вызывают турбулилизацию газового потока и усложняют геометрию фронта (подобные усложнения также были зафиксированы в наших экспериментах). По-видимому, эти газодинамические эффекты препятствуют проникновению твердых частиц в зону горения и затрудняют подавление пламени.

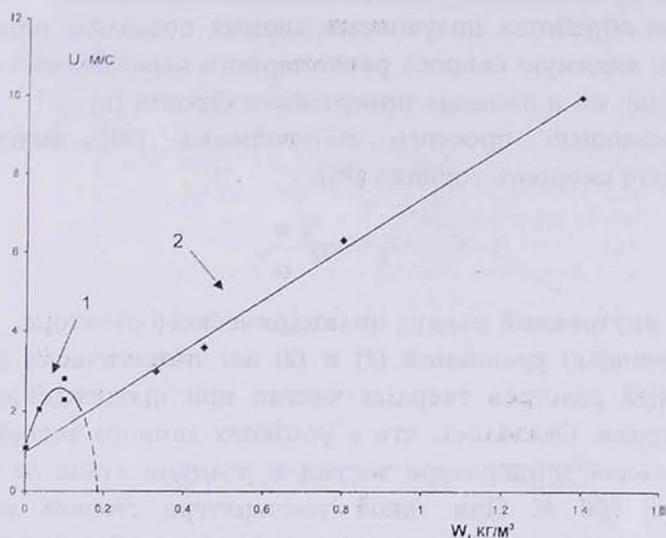


Рис.6. Зависимости видимой скорости перемещения фронта богатого пламени (70% H_2 в исходной смеси с воздухом) при атмосферном давлении от концентрации частиц порошков $NaHCO_3$ и Na_2SO_4 в реакторе: 1 — $d (NaHCO_3) \approx 5$ мкм, 2 — $d (Na_2SO_4) \approx 85$ мкм.

На основе вышеизложенного можно предположить, что использование твердых частиц малых размеров может привести к ослаблению турбулизации и, в конечном счете — подавлению процесса горения. Такое предположение было подтверждено результатами дополнительных опытов, в которых в качестве ингибирующих добавок использовались частицы $NaHCO_3$ очень малых размеров ($d \approx 5$ мкм). Как видно из рис.6, увеличение

массовой концентрации указанных частиц в реакторе до $\sim 0,1 \text{ кг/м}^3$ вызывает увеличение скорости перемещения пламени примерно в 2,5 раза, но уже при $W \approx 0,18 \text{ кг/м}^3$ происходит полное подавление горения.

Помимо водород-воздушных смесей, нами было изучено также гетерогенное ингибирование распространения пламени в стехиометрической этан-воздушной смеси атмосферного давления. В качестве ингибирующих добавок использовались порошки безводного Na_2SO_4 , удельные поверхности которых составляли 19, 30 и $37 \text{ м}^2/\text{кг}$. Приготовление реакционной смеси и подача твердых частиц в реактор осуществлялись по вышеописанной методике. Кроме того, с помощью видеосъемки производилась регистрация распространения пламени. Соответствующая обработка полученных данных позволяла определять не только видимую скорость равномерного перемещения фронта пламени (u), но и площадь поверхности фронта (σ).

С помощью простого соотношения [20] вычислялась нормальная скорость горения (V_0):

$$V_0 = \pi r_0^2 \frac{u}{\sigma}, \quad (9)$$

где r_0 — внутренний радиус цилиндрического реактора.

С помощью уравнений (1) и (2) мы теоретически оценили возможный разогрев твердых частиц при прохождении через зону горения. Оказалось, что в условиях данного эксперимента максимальная температура частиц в пламени этана не должна превышать 600 К . При такой температуре степень возгонки Na_2SO_4 ничтожно мала, что указывает на преобладание гетерогенных факторов при ингибировании горения этана частицами порошка данной соли.

Согласно известной теории А.Ван-Тиггелена [6,21], если гетерогенное ингибирование пламени обусловлено гетерогенной гибелью ведущих активных центров реакции горения на поверхности твердых частиц, то квадрат нормальной скорости распространения ингибированного пламени (V_{in}^2) является линейной функцией концентрации частиц в реакторе:

$$V_{in}^2 \approx V_0^2 - AW \quad (10)$$

Здесь V_0 представляет нормальную скорость распространения неингибированного пламени, а коэффициент A зависит от химической природы твердого ингибитора, дисперсности частиц, а также от условий проведения эксперимента. На рис.7 представлена зависимость V_m^2 от параметра W в условиях данного эксперимента. Видно, что указанная зависимость является практически линейной для различных фракций исследуемого порошка. Такой результат, по-видимому, может служить указанием на преобладание химических факторов при гетерогенном ингибировании этан-воздушного пламени частицами порошка Na_2SO_4 .

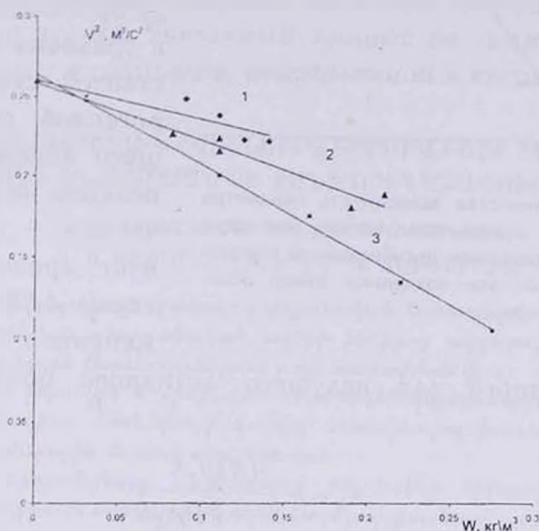


Рис.7. Зависимости нормальной скорости горения стехиометрической этан-воздушной смеси ($T_0=295$ К и $P=1$ атм) от концентрации порошков Na_2SO_4 в реакторе при различных дисперсностях твердых частиц: 1 — $S=19$ м²/кг, 2 — $S=30$ м²/кг, 3 — $S=37$ м²/кг.

На рис.8 показана зависимость коэффициента A от удельной поверхности частиц в логарифмических координатах. Эта зависимость описывается прямой линией, наклон которой составляет 1,19 со стандартным отклонением $\pm 0,11$. Следовательно, можно считать, что наклон данной прямой практически равен 1. Такой результат указывает на существование пропорциональной зависимости между величинами S и A :

$A \approx A_0 S$, где A_0 — коэффициент пропорциональности. С учетом сказанного выражение (10) принимает следующий вид:

$$V_m^2 \approx V_0^2 - A_0 S W. \quad (11)$$

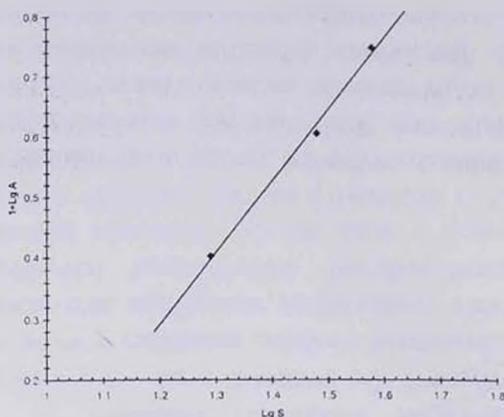


Рис. 8. Логарифмическая зависимость параметра A от удельной поверхности частиц порошков Na_2SO_4 при гетерогенном ингибировании горения стехиометрической этан-воздушной смеси атмосферного давления.

Если в условиях данного эксперимента ингибирование пламени обусловлено действием химического гетерогенного фактора, то можно предположить, что между произведением " $A_0 S W$ " в уравнении (11) и константой скорости гетерогенной гибели ведущего активного центра реакции на поверхности частиц — $k_{\text{гет}}$ существует пропорциональная связь: $A_0 S W \sim k_{\text{гет}}$. С применением уравнения

(4), записанного для ведущего активного центра горения, получим:

$$A_0 \sim \frac{\varepsilon U D \rho_s S}{3 \varepsilon U + 4 D \rho_s S} \quad (12)$$

Результаты нашего эксперимента показывают, что коэффициент A_0 практически не зависит от удельной поверхности частиц — S . На основе выражения (12) можно заключить, что в таком случае выполняется неравенство: $3 \varepsilon U \ll 4 D \rho_s S$. Следовательно, $A_0 \sim U$. Полученный результат указывает на протекание гетерогенной гибели ведущего активного центра реакции на поверхности частиц порошка в области, не лимитируемой диффузией этого центра к твердым частицам.

Таким образом, экспериментально и теоретически изучено гетерогенное ингибирование распространения пламени в бедных водород-воздушных смесях порошками неорганических солей при атмосферном давлении. Показано, что процесс инги-

бирования имеет термический характер, т.е. обусловлен охлаждением зоны горения твердыми частицами. Изучение гетерогенного ингибирования распространения пламени в богатой водород-воздушной смеси показывает, что крупные частицы порошка вызывают сильные газодинамические возмущения перед фронтом пламени. Это обуславливает значительное ускорение фронта и затрудняет подавление горения. Уменьшение диаметра частиц способствует ослаблению газодинамических возмущений. Экспериментально изучено ингибирование горения этан-воздушной смеси стехиометрического состава порошками сульфата натрия. Показано, что в условиях данного эксперимента эффект ингибирования обусловлен гетерогенной гибелью ведущих активных центров реакции на поверхности частиц. Указанный процесс не лимитируется диффузией атомов и радикалов, направленной к твердым частицам.

**ԱՅՐՎՈՂ ԳԱԶԱՅԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐԳՆԵՐՈՒՄ ԲՈՑԻ ՏԱՐԱԾՄԱՆ
ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ԻՆՀԻՍԵՄԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ**

**Զ. Գ. ԶՈՅՆԵՆԻԶԵ, Դ. Ն. ԼՈՐԴԿԻՊԱՆԻԶԵ,
Գ. Ս. ԲԵԶԱՐԱՇՎԻԼԻ և Մ. Դ. ՄՈՒՍԵՐԻԶԵ**

Ուղղահայաց խողովակի եղանակով փորձնական ճանապարհով ուսումնասիրվել է տարբեր փոշենման անօրգանական աղերի ինհիբիցիոն ազդեցությունը օդաջրածնային և օդ-էթանային խառնուրդներում բոցի տարածման վրա:

Պարզված են ջերմային և քիմիական հետերոգեն գործոնների տարբեր ալանդները փոշիների պինդ մասնիկների կողմից հետազոտվող խառնուրդներում բոցի տարածման դոմարային ճնշման պրոցեսի վրա:

Ստացված արդյունքները համեմատելի են էՂՄ-ի միջոցով իրականացված ջրածնի բոցի ինհիբիցիոն մաթեմատիկական մոդելավորման տվյալների հետ:

**SOME REGULARITIES OF HETEROGENEOUS INHIBITION OF FLAME
PROPAGATION IN COMBUSTIBLE GAS MIXTURES**

**Z. G. DZOTSENIDZE, D. N. LORDKIPANIDZE,
G. S. BEZARASHVILI and M. D. MUSERIDZE**

Presented work is dedicated to investigation of the inhibition mechanism of flame propagation in "Hydrogen-air" and "Ethane-air" mixture by powders of inorganic salts. "Vertical tube" technique and flame simulation were used as the research methods. As a result of tests carried out in lean "Hydrogen-air" mixture, positive linear correlation between the square of solid particles' mean diameter and the critical concentration of powders in the tube has been determined. Theoretical treatment leads to the conclusion, that correlation of such kind must point out thermal mechanism of flame inhibition. As to the flame propagation in rich

"Hydrogen-air" mixture, results of flame simulation indicate the ability of particles, penetrated into reaction zone, to decrease the fundamental flame speed by means both thermal and by chemical inhibition.

It has been found experimentally, that in the case of "Ethane-air" stoichiometric mixture, the square of fundamental flame speed is decreasing linear function of the particles' concentration in gas phase. This fact indicates, that inhibition must be caused mainly by the heterogeneous removal of chain carriers on the surface of solid particles and that the rate of the removal at the same time isn't limited by the diffusion of these carriers to the surface.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Dolan J.E.* // 6th Symposium (Int.) on Combustion. New York, 1956, p.787.
- [2] *Lee T.G., Robertson A.F.* // Int. Symposium on the use of models in fire research. Washington, 1961, p.93.
- [3] *Friedrich M.* // Chemiker Zeitung: Chemische Apparatur, 1960, Bd. 84, №17, S.560.
- [4] *Haggerty W., Markels M., Friedman R.* // Fize research abstracts and reviews, 1961, v.3, №3, p.133.
- [5] *Rosser W.A., Inami S.H., Wise H.* // Combustion and flame, 1963, v.7, №2, p.107.
- [6] *Dewitte M., Vrebosch J., Van-Tiggelen A.* // Combustion and flame, 1964, v.8, №4, p.257.
- [7] *Dodding R.A., Simmons R.F., Stephens A.* // Combustion and flame, 1970, v.15, №3, p.313.
- [8] *Laffitte P., Delbourgo R., Combourieu J., Dumont J.C.* // Combustion and flame, 1965, v.9, №4, p.357.
- [9] *Hoffmann W.* // Chemie Ingenieur Technik, 1971, Bd. 43, №9, S.556.
- [10] *Birchall J.D.* // Combustion and flame, 1970, v.14, №1, p.85.
- [11] *Iya K.S., Wollowitz S., Kaskan W.* // 15th Symposium (Int.) on Combustion. Pittsburgh, 1974, p.329.
- [12] *Bulewicz E.M., Kucnerowicz-Polak B.J.* // Combustion and flame, 1987, v.70, №2, p.217.
- [13] *Баратов А.Н., Вогман Л.Р., Кобзарь В.Н., Азатян В.В.* // Физика горения и взрыва, 1976, т.12, №1, с.72.
- [14] *Безарашвили Г.С., Баратов А.Н., Азатян В.В., Мусеридзе М.Д., Дзоцендзе З.Г.* // Кинетика и катализ, 1979, т.20, вып.3, с.584
- [15] *Ксандопуло Г.И., Дубинин В.В.* Химия газофазного горения. М., Химия, 1987, с.174.
- [16] *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1987, с.107.
- [17] *Baulch D.L., Drysdale D.D., Home D.G., Lloyd A.C.* Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions. London, Butterworths, 1972, p.430.
- [18] *Bowman C.T.* // Combustion Science and Technology, 1971, v.3, №1, p.37.
- [19] *Гишфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961, с. 409.
- [20] *Linnett J.W.* // 4th Symposium (Int.) on Combustion. Baltimore, 1953, p.20.
- [21] *Van-Tiggelen A., Deckers J.* // 6th Symposium (Int.) on Combustion. New-York, 1956, p.61.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №3-4, 1998 Химический журнал Армении

УДК 541.123/128.541.16

ДИНАМИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА
БИМОЛЕКУЛЯРНУЮ ХИМИЧЕСКУЮ РЕАКЦИЮ

Л. А. ТАВАДЯН, Г. А. МАРТОЯН и В. А. МАРДОЯН

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

Поступило 7 VII 1998

Рассмотрены новые физические модели, описывающие различные аспекты динамического влияния среды на бимолекулярную химическую реакцию — изменение реакционной способности реагентов посредством воздействия среды на их молекулярно-динамические характеристики. Динамическое воздействие среды обсуждается с позиций ее влияния как на вероятность образования контактной пары с химически анизотропными реагентами взаимноориентированных благоприятным для реакции образом, так и на продвижение фрагментов молекул по координате реакции. Обнаружено новое проявление динамического влияния среды — отсутствие воздействия полярности жидкой среды на реакцию между полярными молекулами.

Используя принцип инвариантности В.А.Амбарцумяна, с точки зрения теории столкновений, описана кинетика бимолекулярной химической реакции при непрерывном ее переводе из разреженной газовой среды в плотную газовую и далее в конденсированную среду.

Проводится сопоставление теоретических расчетов кинетических параметров бимолекулярных реакций, основанных на предложенных физических моделях динамического влияния среды, с экспериментальными данными.

Рис. 4, табл. 2, библиографических ссылок 35.

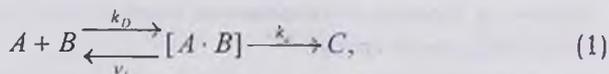
Введение

Исследование влияния среды на поведение химической реакции представляет собой актуальную задачу химической кинетики. Важным вопросом в этой проблеме является выявление динамической составляющей влияния среды. Под динамическим эффектом среды подразумевается изменение реакционной способности реагентов за счет воздействия среды на их молекулярно-динамические характеристики. Динамическое влияние среды на бимолекулярную реакцию в основном затрагивает два аспекта: 1) влияние среды на процесс образования контактной пары с реагентами взаимноориентированных благоприятным для реакции образом; 2) воздействие среды на движение фрагментов реагирующих частиц по координате реакции.

В настоящей работе рассматриваются предложенные нами физические модели, описывающие различные особенности проявления динамического влияния среды на химическую реакцию. В ряде случаев проводятся теоретические расчеты и их сопоставление с экспериментальными данными.

Модель структурно-ориентационного соответствия для реакций химически анизотропных реагентов

Теория столкновений реакций, протекающих в конденсированной фазе, предлагает диффузионное сближение реагентов *A* и *B* и их химическое взаимодействие в контактной паре [1-3]. Контактная пара [AB], так называемый "штосс"-комплекс, представляется в виде находящихся в сфере взаимного контакта реагентов *A* и *B*, окруженных клеткой среды.



где k_D — диффузионная константа скорости реакции, ν_i — частота трансляционных перемещений *A* и *B*, k_c — константа скорости реакции частиц в контактной паре.

Следует отметить, что теория столкновений в жидкости предполагает наличие в основном дисперсионных сил в межмолекулярных взаимодействиях.

В стационарном случае константа скорости бимолекулярной реакции равна

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_c K}, \quad (2)$$

$K = k_D / v_1$ — константа равновесия образования контактной пары реагентов.

При отсутствии специфических взаимодействий со средой и дальнедействующих сил между реагентами k_D и k_c оцениваются как в работах [4,5]:

$$k_D = 4\pi(r_A + r_B)D, \quad k_c = \frac{k_{rg}}{4\pi(r_A + r_B)^3},$$

где D — коэффициент взаимной диффузии частиц A и B , r_A , r_B — эффективные радиусы частиц A и B , k_{rg} — константа скорости реакции в разреженной газовой среде.

Следует отметить, что схема (1) записана для химически изотропных реагентов. Однако в большей части реагирующие частицы характеризуются сильно выраженной анизотропией реакционной способности. Нами в работе [6] предложена модель структурно-ориентационного соответствия в рамках теоретического подхода "черного пятна" [7] (рис.1).

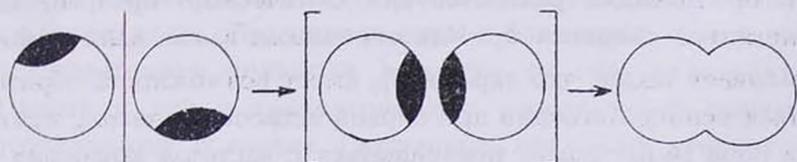
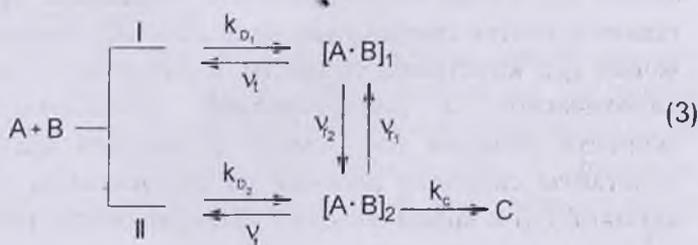


Рис.1. Схема реакции между химически анизотропными молекулами. Черным отмечена реакционноспособная сфера. Квадратные скобки обозначают клетку среды.

Схематически предложенная модель представляется следующим образом:



Данная модель в отличие от изотропной модели (1) предполагает наличие двух типов контактных пар, в которых реагенты ориентированы для реакции благоприятно $[A \cdot B]_2$ (реакционные сферы — "черные пятна", совмещены) и неблагоприятно $[A \cdot B]_1$. Отличительной чертой предлагаемой модели является то, что состояние $[A \cdot B]_2$ с благоприятной для реакции ориентацией реагентов реализуется одновременно за счет вращательных (канал I) и трансляционных (канал II) движений молекул. При этом, как и в модели "черного пятна", предполагается независимость поступательных и вращательных движений молекул. Данное предположение имеет экспериментальное подтверждение [11,12]. Одновременно частота распада (ν_i) контактных пар $[A \cdot B]_1$ и $[A \cdot B]_2$ принимается одинаковой. Данное приближение приемлемо при условии отмеченного выше отсутствия анизотропных по характеру специфических и дальнедействующих взаимодействий между частицами.

Более детально предложенная модель комментируется следующим образом. Контактная пара $[A \cdot B]_1$, образующаяся в результате встреч реагентов с константой скорости k_D , $[A \cdot B]_1$, может либо диссоциировать с частотой ν_i , либо с частотой вращения ν_r превращается в новую пару $[A \cdot B]_2$ с благоприятной ориентацией реагентов для химического превращения с константой скорости k_c . Как отмечалось выше, данная модель учитывает также, что пара $[A \cdot B]_2$ имеет возможность образовываться непосредственно при первой встрече реагентов; контактная пара $[A \cdot B]_2$ может превращаться с частотой вращения ν_r в $[A \cdot B]_1$ с неблагоприятной для реакции ориентацией реагентов или диссоциироваться.

Предлагаемая модель является упрощенным вариантом модели "черного пятна" в ее трактовке в виде кинетической схемы [7]. Отказ от ступенчатого механизма ориентации реагентов в клетке преследовал цель получить аналитическое выражение для константы скорости, в котором: 1) четко разделены кинетическое и диффузионное составляющие константы скорости реакции (см. ниже); 2) имеется явная зависимость константы скорости реакции от соотношения частот трансляционной (ν_i) и вращательной (ν_r) подвижности реагентов.

Последнее позволяет четко очертить предельные режимы ее протекания в зависимости от соотношения v_i / v_r .

Отличительной чертой предлагаемого подхода также то, что геометрическому стерическому фактору придается динамический смысл. Данный фактор рассматривается как вероятность совмещения реакционноспособных сфер. Это позволит рассматривать роль анизотропии молекулярных движений (см. ниже), в особенности в кинетической области протекания химической реакции.

Приведенный механизм бимолекулярной реакции химически анизотропных молекул в конденсированной фазе приводит к следующему выражению для константы скорости:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{ak_D} + \frac{1}{bKk_c}, \quad (4)$$

$$\text{где } a = \frac{\sigma_r + \sigma_i v_i / v_r}{\sigma_r + v_i / v_r}, \quad b = \frac{\sigma_r + \sigma_i v_i / v_r}{1 + v_i / v_r}, \quad \sigma_r = v_{r_2} / v_r,$$

$$\sigma_i = k_{D_2} / k_D, \quad v_r = v_{r_1} + v_{r_2}, \quad k_D = k_{D_1} + k_{D_2}$$

Уравнение (4) в целом идентично общепринятому уравнению (2) и отличается наличием коэффициентов a , b , характеризующих вероятность образования контактной пары с реакционно-ориентированными реагентами. Величины σ_r и σ_i характеризуют вероятность образования пары с благоприятной для реакции ориентацией реагентов в клетке за счет вращательных движений в ней и трансляционных перемещений реагентов, соответственно. В случае изотропных движений молекул геометрический стерический фактор реакции $f = \sigma_i = \sigma_r = \theta_A \theta_B$, где θ_A, θ_B — доля поверхности молекулы, занимаемой реакционноактивным центром.

В уравнении (4), аналогично (2), первое и второе слагаемые относятся к диффузионной ($k_c \gg v_i$) и кинетической ($k_c \ll v_i$) области протекания реакции.

Следует отметить, что недавно в рамках новой модели химически анизотропных частиц А.И. Михайловым [8] также получено выражение для константы скорости бимолекулярной реакции. При этом выводы, сделанные в [8], в основном подтверждаются следствиями уравнений (4), полученными нами ранее в [6].

Рассмотрим некоторые предельные случаи уравнения (4):

1. $v_i / v_r \ll \sigma_r$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_D} + \frac{1}{\sigma_r K k_c}$$
2. $v_i / v_r \gg 1$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\sigma_i k_D} + \frac{1}{\sigma_i K k_c} \quad (5)$$
3. $\sigma_r, \sigma_i \ll v_i / v_r \ll 1$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\sigma_r K v_r} + \frac{1}{\sigma_r K k_c}$$

Уравнения (5) позволяют сделать следующие выводы.

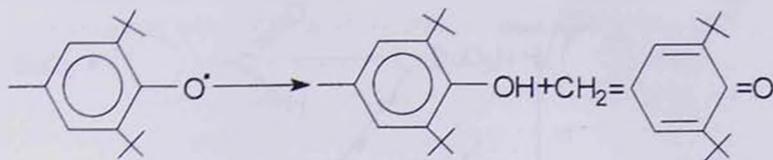
I. Стерические факторы σ_i , σ_r в кинетической составляющей константы скорости реакции проявляют во всех случаях. В кинетической области масштаб действия молекулярной динамики среды обусловлен возможной разницей в значениях σ_i и σ_r , а также интервалом изменения анизотропией молекулярных движений, который повлияет на абсолютные значения σ_i и σ_r . Для "активационных" реакций в зависимости от величины σ_i / σ_r константа скорости реакции меняется в пределах $(\sigma_r \div \sigma_i) K k_c$. То есть в зависимости от значения $\sigma_i v_i / \sigma_r v_r$ реагенты "выбирают" наиболее доступный путь (каналы I и II) образования клетки с благоприятной ориентацией реагентов.

II. В целом в диффузионной области протекания бимолекулярной реакции предложенная модель бимолекулярной реакции в конденсированной среде описывает экспериментальные наблюдения зависимости степени усреднения анизотропии реакционной способности (k/k_D) от молекулярно-динамических характеристик молекул [9,10].

В диффузионной области протекания бимолекулярной реакции величина k в зависимости от соотношения v_i / v_r изменяется в интервале $k_D(\sigma_i \div 1)$. При условии $v_i / v_r \ll \sigma_r$ в режиме "пробуксовывания" стерический фактор реакции не проявляется и $k=k_D$ [9].

Одновременно при условии $v_i / v_r \gg \sigma_r$, σ_i в диффузионной области $k/k_D = \sigma_i$. Данное выражение предсказывает наличие "квазидиффузионного" режима реакции, т.е. когда для малых σ

константа скорости диффузионно-контролируемой бимолекулярной реакции во много раз меньше обычной микродиффузионной константы k_D [10]. Например, константа скорости диффузионно-контролируемой реакции феноксильных радикалов между собой на порядки меньше величины k_D .



III. Бимолекулярная реакция лимитируется ориентацией реагентов в клетке среды [11] при условиях доминирования вращательных движений ($v_r \gg v_t$) и высокой анизотропии реакционной способности молекул $\sigma \ll 1$.

Экспериментально установлено, что для низкомолекулярных соединений в полимерных матрицах в молекулярных кристаллах высокосимметричных молекул (циклогексан, бензол и др.) реализуется режим I: $v_r \gg v_t$. В случае же жидкостей, стекол и кристаллов низкосимметричных молекул (изотропилбензол, этанол и др.) реализуется режим, близкий к II [8].

Установлено также, что значение v_r/v_t растет с увеличением размеров молекул среды по отношению к размерам диффундирующей молекулы и понижением температуры [11,12].

Эффект отсутствия воздействия полярности среды на реакцию между полярными молекулами. Модель "замороженной" ориентационной поляризации молекул реакционной клетки растворителя.

Обычно в конденсированной фазе молекулярные движения (трансляционные, вращательные) реагентов скоррелированы с молекулярными движениями частиц среды [11,12]. Однако в полимерных матрицах ниже температуры их стеклования [9,10] и в охлажденных жидкостях [13,14] наблюдалась независимость движений низкомолекулярных частиц от молекулярных движений частиц среды. При этом частота ориентационных движений "инородных" молекул значительно превосходит основную частоту ориентационных движений частиц среды.

Наши исследования методом спинового зонда также показали, что частота вращения нитроксильного радикала в охлажденном *n*-бутиловом спирте ($T < 270\text{ K}$) намного превышает среднюю частоту ориентационных движений молекул растворителя [15] (рис.2).

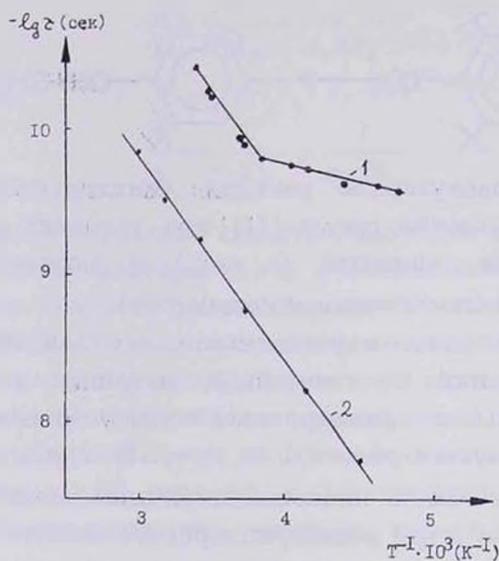


Рис.2. Зависимость характерных времен вращения нитроксильного радикала (1) и ориентационных движений молекул растворителя — *n*-бутилового спирта (2) от обратной температуры.

Более того, в зависимости характерных времен вращения нитроксильного радикала от обратной температуры наблюдается явно выраженной излом. Это свидетельствует о том, что при низких температурах движения нитроксильного радикала протекают в сравнительно автономном режиме.

Таким образом, в определенных условиях в конденсированной среде возможна ситуация, когда "инородные" молекулы находятся как бы в "замороженной" клетке, т.е. когда ориентационные движения растворенных молекул намного интенсивнее ориентационных движений частиц среды.

Ситуация, при которой реагенты в исходном реакционном состоянии находятся в "замороженной" клетке среды, привела к новому интересному наблюдению. Электростатические свойства охлажденных растворителей не влияли на протекание бимо-

лекулярной реакции между полярными реагентами. Так, в большом ряду растворителей изменение полярности среды при 241 К не влияло на значение константы скорости реакции отрыва атома водорода третбутилпероксильным радикалом от бензальдегида [6] (табл.1).

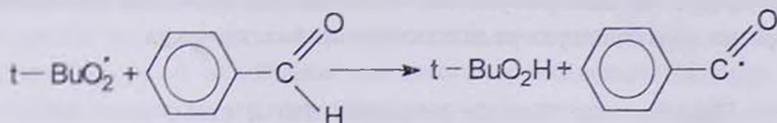


Таблица 1

Логарифмы констант скорости реакции третбутилпероксильного радикала с бензальдегидом в различных растворителях при 241 К. Константы скорости определялись кинетическим методом ЭПР с импульсным введением реагентов

№	Растворитель	ϵ , 241 К [17]	k , л/моль·с
1	Гептан	1,92	-0,38±0,05
2	Толуол	2,38	-0,36±0,03
3	Хлорбензол	6,18	-0,41±0,06
4	Дибутилловый эфир	6,37	-0,36±0,04
5	Хлороформ	6,56	-0,40±0,06
6	Этилацетат	6,82	-0,35±0,05
7	Валериановая кислота	7,18	-0,39±0,05
8	1,2 - Дихлорэтан	13,4	-0,40±0,04
9	Метилэтилкетон	23,3	-0,38±0,07
10	n-Бутанол	25,3	-0,39±0,06
11	Ацетон	26,2	-0,37±0,06

ϵ — диэлектрическая проницаемость среды.

Согласно теории Дебая [18], среда в полной мере взаимодействует с переменным электрическим полем вращающейся частицы при условии быстрой молекулярной релаксации среды. Для действительной части комплексной диэлектрической проницаемости среды справедливо

$$\epsilon = n^2 + \frac{\epsilon_c^2 - n^2}{1 + (\nu_p / \nu_c)^2}, \quad (6)$$

где ϵ_c , n^2 — статическая и оптическая диэлектрическая проницаемость среды, соответственно; ν_p , ν_c — средние частоты ориентационных движений молекул реагентов и среды.

В условиях "замороженной" клетки среды, окружающей реакционную пару ($v_c \ll v_p$), из (6) следует, что проявляется только оптическая составляющая диэлектрической проницаемости: $\epsilon \rightarrow n^2$. Иначе говоря, в данной ситуации исходные вещества реагируют в практически нулевом электрическом поле среды и, как результат, отсутствует влияние полярности среды на химическую реакцию полярных молекул.

Прогнозирование реакционной способности в вязких средах с учетом структурно-ориентационного "возмущения"

На сегодня накоплен достаточно обширный экспериментальный материал по реакциям в вязких средах [11,19-27], для которых установлено влияние молекулярной динамики среды на скорость кинетически контролируемых реакций. При этом степень действия на реакцию изменения вязкости среды значительно превосходит предсказанное выше возможное воздействие на реакцию изменения анизотропии молекулярных движений химически анизотропных реагентов. Так, изменение величины константы скорости кинетически-контролируемой реакции от вязкости среды [20-22] на несколько порядков превышает величину возможного изменения анизотропии молекулярных движений молекул в этих условиях [11,12]. Из этого следует, что необходимо учитывать новые факторы динамического влияния среды на бимолекулярную реакцию.

Для реакций в вязких средах характерно также уменьшение ширины спектра констант скорости однотипных реакций — т.н. "нивелировка" реакционной способности, хотя соответствующие реакции не являются диффузионно-контролируемыми [25].

Описанные в литературе теоретические модели главным образом строятся на выявлении вязкости среды на вероятность химического превращения (k_c) реагентов в контактной паре [A·B]. При этом теоретические модели отличаются механизмом преодоления сопротивления среды при движении реагентов по координате реакции.

Несмотря на большую ценность предлагаемых теоретических подходов, вскрывающих внутреннюю природу наблюдаемых явлений, немногочисленные модели [20,22,25] предсказывают

также "нивелировку" реакционной способности при переводе реакций от слабвязкой среды в вязкую. Более проблематично обстоят дела с количественным предсказанием скорости реакций в вязких средах.

В работе [27] предложен новый подход, количественно определяющий влияние молекулярно-динамических характеристик среды на скорость активационной реакции. В основу теоретической модели заложена концепция свободного объема [22], которая предполагает, что химическая реакция в вязких средах осуществляется в динамическом флуктуационном объеме, стенки которого не препятствуют ее протеканию.

Отличительным и ключевым в данном теоретическом подходе является учет возможного использования энергии динамической флуктуации свободного объема на преодоление энергетического барьера реакции.

В понятиях свободного объема константа скорости реакции в вязких средах (k_η) представляется в виде:

$$k_\eta = k_l \exp[-(V^* - \Delta V^*) / V_f], \quad (7)$$

где k_l — константа скорости реакции в слабвязкой среде, V^* — необходимый для начала реакции флуктуационный свободный объем среды, V_f — равновесный свободный объем среды, ΔV^* — изменение объема реагирующих молекул при достижении переходного состояния реакции.

По существу в уравнении (7) учитывается, что потенциальная энергия флуктуационного объема способствует уменьшению объема реагирующей пары и соответственно ее прохождению через активационный барьер реакции.

Согласно принципу Хемонда [28], величина Δx^* и соответственно ΔV^* уменьшаются с понижением энергии активации реакции и ростом k_l (рис.3). Это служит причиной нелинейной зависимости k_η от k_l — "нивелировке" реакционной способности.

Представив профиль свободной энергии химической реакции в клетке среды в виде пересекающихся парабол, получим следующее выражение для k_η :

$$k_\eta = \frac{(f \cdot K)^{1-\gamma}}{v_0^\gamma} v k_i^\gamma, \quad \gamma = 1 - \frac{RT \ln(v_0 / fv)}{4(\Delta G_c^z)_0}, \quad (8)$$

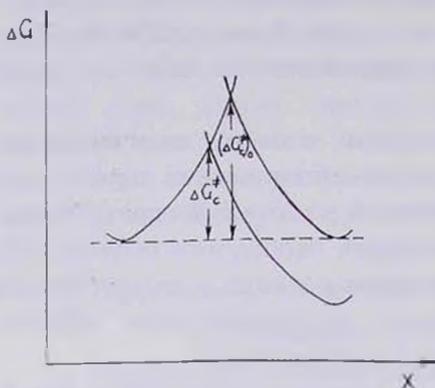


Рис.3. Профиль свободной энергии химической реакции в клетке среды, представленный в виде пересекающихся парабол.

ν — частота вращения реагентов в данной среде, характеризующая частоту образования флуктуационного объема, необходимого для свободного молекулярного движения. Одновременно характеризует микровязкость среды вокруг реагентов; ν_0 — характерная частота относительно движения соседних частиц в конденсированной среде; f — как отмечалось выше, геометрический стерический фактор, равный статическому ве-

су благоприятных для реакции ориентаций реагентов; $(\Delta G_c^{\ddagger})_0$ — в ряду однотипных реакций свободная энергия активации реакции при изменении свободной энергии реакции, равной нулю (рис.3). $(\Delta G_c^{\ddagger})_0$ является характерным параметром, когда энергетический профиль реакции представляется в виде пересекающихся парабол [29].

В табл.2 приведены рассчитанные по уравнению (8) и экспериментальные данные констант скорости реакций, протекающих в полимерных матрицах [11,20,22,25,26] и на поверхности силикагеля [30]. Для сравнения приведена также величина $k_\eta = (\nu / \nu_0)k_1$, являющаяся следствием большинства теоретических моделей кинетически-контролируемых реакций в вязких средах [31].

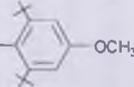
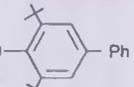
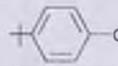
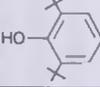
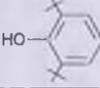
При расчете константы скорости поверхностной миграционной реакции (k_s) использовалось соотношение [30]:

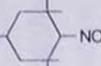
$$k_s = (r_A + r_B)^{-1} k_\eta.$$

Все данные табл.2 относятся к кинетически-контролируемым реакциям и не лимитируются поступательной или вращательной диффузией реагентов, т.е. в соответствии с (5) реализуется условие

$$fk_D \gg k_\eta \ll fk\nu_r.$$

Сопоставление оцененных по формуле (8) величин констант скорости реакций с экспериментальными данными

Реакции	Т, К	Среда	k_i , л/моль·с	ν , с ⁻¹	k_n (эксп), л/моль·с	k_n (расч), л/моль·с	γ	$(\nu/\nu_0)k_i$, л/моль·с
$RO_2^+ + HO$ - 	353	ПП	$2 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^8$	$8,1 \cdot 10^2$	$8,0 \cdot 10^2$	0,72	30
$RO_2^+ + HO$ - 	353	ПП	$3,3 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^2$	0,72	5,0
 + HO_2R	295	ПП + 2% C_6H_5Cl	0,12	$8 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,75	$4,8 \cdot 10^{-7}$
 + HO_2R	295	ПП	0,12	$8 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	0,71	$4,8 \cdot 10^{-8}$
$>NO^+ + HO$ - 	313	ПП	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,75	$1,6 \cdot 10^{-7}$
$>NO^+ + HO$ - 	333	ПП	$3 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^8$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	0,75	$6,8 \cdot 10^{-7}$
$(CH_3)_3CO_2^+ \rightarrow ((CH_3)_3CO)_2 + O_2$	230	$(SiO_2)_s$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^9$	$4,5 \cdot 10^9$	$(1,0 \cdot 10^9)^*$	0,87	$1,4 \cdot 10^8$

Примечание: ПП — твердый полипропилен, $(SiO_2)_s$ — поверхность силикагеля, $>NO^+ - C_6H_5CO$ -

* — Размерность k_s — в $dm^2/моль \cdot с$, величина ν измерялась методом спинового зонда.

Для оценок полагалось, что $f = 10^{-2}$ [10], $\nu_0 = 2 \cdot 10^{12}$ с, $K = 1$ л/моль [11], $(\Delta G_c^{\ddagger})_0 = 36$ кДж/моль [20], $(\Delta G_c^{\ddagger})_0 = 42$ кДж/моль [30].

Как видно из результатов, приведенных в табл.2, в целом имеется удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными данными для широкого диапазона значений констант скорости реакций в слабвязкой жидкости ($3 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^5$ л/моль·с).

Значение коэффициента нивелировки также согласуется с экспериментальными данными $\gamma_{\text{эксн}} = 0,5 \div 0,7$ [20,25,26].

Теория столкновений бимолекулярной химической реакции на основе принципа инвариантности

Химические реакции в рамках теории столкновений для газовой и конденсированной сред обычно рассматривались отдельно друг от друга [5,32]. Представлялось, что с точки теории столкновений возможно общее описание химической реакции в газовой и конденсированной средах. При такой постановке проблемы преследовалась цель описать динамическое влияние среды при непрерывном переводе реакции из разреженной газовой среды в плотную газовую и конденсированную среды. Это также представило бы возможность исследовать поведение химической реакции в очень важной промежуточной области — в плотном газе и слабвязкой жидкости. Данное физическое состояние вещества в качестве среды протекания химической реакции часто упускалось из виду.

На первом этапе для простоты не рассматривались обсужденные выше возможное динамическое влияние среды при прохождении через энергетический барьер реакции и химическая анизотропия реагентов. Последний фактор позволял не дифференцировать молекулярное движение частиц на трансляционное и вращательное.

С позиций теории столкновений задача динамического влияния среды на химическую реакцию сведена нами [33] к задаче переноса. В соответствии с такой концепцией ставилась цель определить вероятность акта химического превращения при прохождении реагента А через реакционную среду, содержащую реакционноспособные частицы В.

При рассмотрении влияния среды на химическую реакцию как задачу переноса стало возможным использование эффективного метода решения подобных задач — принципа инва-

риантности (ПИ) В.А.Амбарцумяна [34,35]. Обычно применение ПИ позволяет найти точную функциональную связь между искомой характеристикой изучаемого процесса и макроскопическими параметрами. Далее с целью физического осмысления найденных зависимостей макроскопические параметры выражаются посредством микроскопических характеристик исследуемого объекта. Подобная схема расчета зачастую позволяет избежать накопления ошибок, связанных с приближенным характером исходных микроскопических физических моделей.

Для случая описания поведения химической реакции применение ПИ позволило выразить величину константы скорости реакции через характеристики переноса (коэффициенты отражения, прохождения и поглощения частиц) и далее, через параметры, обычно описывающие среду химического превращения (концентрация частиц, сечение соударения, коэффициент диффузии и пр.).

Задача динамического влияния среды решалась на основе выявления отклонения величины константы скорости реакции в данной среде от значения константы скорости в разреженном газе ($k_{r.g.}$).

В рамках одномерного случая переноса частиц, используя ПИ, удалось впервые описать влияние среды при непрерывном переводе реакции из разреженной газовой среды в плотную газовую и далее в конденсированную среды.

В частности, когда среда представляла собой один из реагентов, константа скорости бимолекулярной реакции (k_{η}) в данной среде равна

$$k_{\eta} = k_{r.g.} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{k_{r.g.}}{\sigma v_{\eta}} + \frac{v_{\eta}}{\bar{v}} \right] \right\} \left(\frac{k_{r.g.}}{\sigma v_{\eta}} + \frac{v_{\eta}}{\bar{v}} \right)^{-1}, \quad (9)$$

где \bar{v}, v_{η} — средние скорости движения частиц в разреженном газе и в исследуемой среде, соответственно; σ — сечение столкновения А с В.

Для газовой среды из (9) можно получить:

$$k_{\eta} = \frac{k_{r.g.} \lambda}{\delta} \left[1 - \exp(-\delta / \lambda) \right], \quad (10)$$

где λ — средняя длина свободного пробега частиц в газе, δ — характерное расстояние между частицами в конденсированной среде.

Из уравнения (10) следует, что для газофазной реакции динамическое влияние среды становится существенным при условии, когда длина свободного пробега частиц соизмерима с размерами самих частиц. Принимая, что $v_{\eta} = 2D / \delta, \lambda = (\sigma N)^{-1}$, $\sigma = \pi(r_A + r_B)^2$ с помощью уравнения (9) рассчитана зависимость k_{η} от коэффициента диффузии (D) частиц в конденсированной фазе и числа частиц в газе (рис.4).

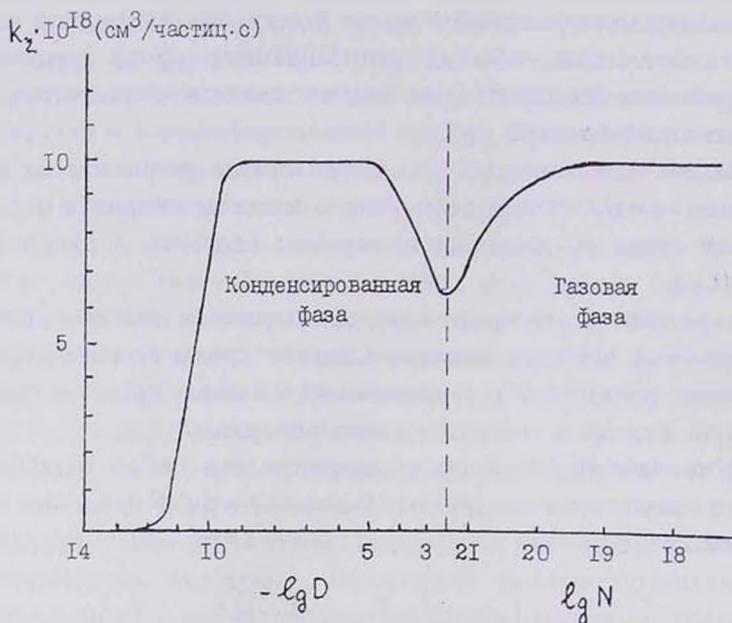


Рис.4. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции от коэффициента взаимной диффузии D ($\text{см}^2/\text{с}$) и концентрации частиц в газе N ($\text{част.}/\text{см}^3$). Расчет проведен для условий: $r_A=r_B=2 \cdot 10^{-8}$ см, $k_{\eta,g}=10^{-17}$ $\text{см}^3/\text{част} \cdot \text{с}$, $\bar{v}=5 \cdot 10^4$ $\text{см}/\text{с}$, $\delta=6 \cdot 10^{-8}$ см.

Как следует из рис.4, уравнение (9) предсказывает возможность значительного понижения величины константы скорости реакции в переходной области — в плотном газе и слабвязкой жидкости. Причем, как установлено в работе [33], понижение значения k_{η} в переходной области значительнее при присут-

ствии в реакционной среде дополнительно нейтральных частиц. Это явление объясняется эффектом "рыхлой" клетки. Введенное нами это понятие подразумевает, что частичное блокирование первичных актов столкновения реагентов молекулами среды не компенсируется повторными столкновениями контактной пары реагентов, окруженной в данном случае "недостроенной" клеткой из частиц среды.

ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ ԳԻՆԱՄԻԿ ԱՉԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՐԿՄՈՒԼԵԿՈՒԼԱՐ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՎՐԱ

Լ. Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ, Գ. Ա. ՄԱՐՏՈՅԱՆ և Վ. Ա. ՄԱՐԴՈՅԱՆ

Դիտարկված են հեղինակների կողմից առաջարկված նոր ֆիզիկական մոդելներ, որոնք նկարագրում են երկմոլեկուլյար քիմիական ռեակցիաների վրա միջավայրի դինամիկ ազդեցության տարրերը դրսևորումները՝ ռեակցիաների ռեակցիոնունակության փոփոխությունը՝ կախված նրանց մոլեկուլյար-դինամիկական բնութագրերի վրա միջավայրի թողած ազդեցությունից:

Միջավայրի դինամիկ ազդեցությունը քննարկվում է ինչպես քիմիական անհատորոպ ռեակցիաների հպումային զույգի փոխադարձ բարենպաստ դաստիարակմամբ առաջացման հավանականության վրա նրա ազդման տեսանկյունից, այնպես էլ ռեակցիայի կոորդինատով մոլեկուլների շարժման վրա ունեցած ազդեցությամբ: Հայտնաբերված է միջավայրի դինամիկ ազդեցության նոր դրսևորում բնույթային մոլեկուլների միջև ընթացող ռեակցիայի վրա հեղուկ միջավայրի բնույթային ազդեցության բացակայությունը:

Կիրառելով Վ. Հ. Համբարձումյանի ինվարիանտության սկզբունքը բախումների տեսության տեսանկյունից, նկարագրվել է երկմոլեկուլյար քիմիական ռեակցիայի կինետիկայի վարքը վերջինիս նոսրացրած գազային միջավայրից դեպի խիստ զտրվյալ, սուպ կոնցենտրացված միջավայր անընդհատ անցման դեպքում:

Իկրվում են ռեակցիաների կինետիկական պարամետրերի տեսական հաշվարկները՝ հիմնված միջավայրի դինամիկ ազդեցության առաջարկված ֆիզիկական մոդելների վրա և համադրվում են փորձնական տվյալների հետ:

DYNAMIC INFLUENCE OF MEDIUM ON BIMOLECULAR CHEMICAL REACTION

L. A. TAVADYAN, G. A. MARTOYAN and V. A. MARDOYAN

The new physical models, describing the various aspects of dynamic influence of medium on the bimolecular chemical reactions – the alteration of reactivity of reagent through influence of medium on their molecular-dynamic characteristics have been put forward.

Dynamic effect of the medium is discussed in terms of its influence on the probability of "starting" state formation for reaction of chemicaly anisotropic rea-

gents as well as on the movement of molecules' fragments along the reaction coordinate.

The new manifestation of dynamic effect of medium is discovered, namely, the absence of influence of the liquid medium polarity on the reaction between polar molecules. The observed phenomenon is connected with the effect of "frozen" reaction cell when in cooled liquids the frequency of reagents rotary motion is much higher than the frequency of orientational motion of the solvent.

Theoretical approach is presented which takes into account the possibility of energy utilization of the preliminary fluctuation of medium free volume for the overcoming the reaction energy barrier. By means of that approach the main laws of proceeding the activated chemical reaction in the viscous medium are predicted.

Using Hambarsumyan's principle of invariance, from collision theory, a behavior of bimolecular chemical reaction is described in the process of their continuous transfer from dilute gaseous medium into the dense, and then into the condensed one. The significant reduction of the reaction rate constant in the intermediate region (dense gas and low-viscous liquid) is predicted.

Theoretical calculations and their comparison with experimental data are presented.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Bjerrum N.* // J. Phys. Chem., 1924, B108, s.82.
- [2] *North A.M.* The collision theory of chemical reactions in liquids. L; New York, John Willy sons, 1975.
- [3] *Френкель Я.Н.* Кинетическая теория жидкости. М., Изд. АН СССР, 1945.
- [4] *Stoluchovskii M.V.* // Trans. Faraday Soc., 1937, v.33, p.1185.
- [5] *Энтелис С.Г., Тигер Р.П.* Кинетика реакций в жидкой фазе. М., Химия, 1973.
- [6] *Тавадян Л.А., Мардоян В.А., Налбандян А.Б.* // Хим. физика, 1986, т.5, №10, с.1377.
- [7] *Solz K., Stockmayer W.* // Intern. J. Chem. Kinet., 1973, v.5, p.733.
- [8] *Михайлов А.И.* Тезисы докладов. V международная конференция "Физика и химия элементарных химических процессов". Черноголовка, 1997, с.26.
- [9] *Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А.* Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М., Химия, 1986.
- [10] *Burshtein A.I., Khudyakov I.V., Yakobson B.I.* // Progress React. Kinetics., 1983, v.13, p.221.
- [11] *Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л.* Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., Наука, 1982.
- [12] *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые метки и зонды в физико-химии полимеров. М., Наука, 1986.
- [13] *Дзюба С.А., Цветков Ю.Д.* // Журн. структ. химии, 1987, т.28, №3, с.15.
- [14] *Дзюба С.А., Кригер Ю.Г., Семенов А.Р., Эргашов У.У.* // Хим. физика, 1988, т.7, №6, с.752.
- [15] *Тавадян Л.А.* // Арм. хим.ж., 1991, т.44, №1, с.8.

- [16] *Tavadyan L.A., Mavdoyan V.A., Musaelyan M.V.* // Intern. J. Chem. Kinet., 1996, v.28, p.555.
- [17] Handbook of Chemistry and Physics. New York; Chem. Rubber Publ., 1956. p.3516.
- [18] *Дебай П.* Полярные молекулы. М., ГОНТИ, 1931.
- [19] *Kramers H.A.* // Physika, 1940, v.7, p.234.
- [20] *Делисов Е.Т.* Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л., Химия, 1990.
- [21] *Debrunner P.G., Franenfelder H.* Experiences in Biochemical Perception. N.Y. Acad. Press. 1982.
- [22] *Лебедев Я.С.* Физическая химия, современные проблемы. М., Химия, 1985.
- [23] *Александров Н.В., Гольданский В.И.* // Химическая физика, 1984, т.3, №2, с.185.
- [24] *Weidenmuller H.A., Zhang Ting-Sang* // J. Stat. Phys., 1984, v.34, №1/2, p.191.
- [25] *Карпухин О.Н., Похолок Т.В., Шляпинтох В.Я.* // ВМС, 1971, т.А13, №1, с.22.
- [26] *Рогинский В.А.* Фенольные антиоксиданты. М., Наука, 1988.
- [27] *Тавадян Л.А.* // Химическая физика, 1993, т.12, №6, с.858.
- [28] *Hammond G.S.* // J. Amer. Chem. Soc., 1955, v.77, p.334.
- [29] *Markus R.A.* // Amer. Rev. Phys. Chem., 1972, v.15, p.641.
- [30] *Тавадян Л.А.* // Кинетика и катализ, 1983, т.24, №2, с.396.
- [31] *Bergsino J.P., Gertner B.J., Wilson K.R.* // J. Chem. Phys., 1987, v.86, №3, p.1356.
- [32] *Делисов Е.Т.* Кинетика гомогенных химических реакций. М., Высшая школа, 1988.
- [33] *Мартоян Г.А., Тавадян Л.А.* // Химическая физика, 1998, т.17, №5, с.24.
- [34] *Амбарцумян В.А.* // ЖЭТФ, 1943, т.19, №9-10, с.224.
- [35] *Bellman R., Wing G.* An introduction to invariant imbedding. John Will-Sons, New York, 1975.

К МЕХАНИЗМУ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ
НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ. КВАНТОХИМИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ УЧАСТКОВ ПОВЕРХНОСТИ
ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ СИСТЕМЫ $\text{CH}_3\text{O}+\text{C}_2\text{H}_4$

Р. С. АСАТРЯН, А. Г. ДАВТЯН, Н. Ш. МАИЛЯН,
С. Д. АРСЕНТЬЕВ и А. А. МАНТАШЯН

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

Поступило 7 VII 1998

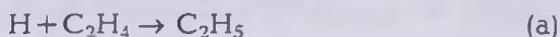
В рамках неограниченного метода Хартри-Фока с использованием гамильтониана MNDO проведен селективный анализ поверхности потенциальной энергии системы $\text{CH}_3\text{O}+\text{C}_2\text{H}_4$ и рассчитаны минимальные энергетические пути модельных процессов $\text{CH}_3\text{O}\rightarrow\text{H}+\text{CH}_2\text{O}$ и $\text{H}+\text{C}_2\text{H}_4\rightarrow\text{C}_2\text{H}_5$.

Показано, в частности, что синхронный перенос атома водорода метоксильного радикала к этилену по модели коллинеарной атаки энергетически менее предпочтителен, чем поэтапный распад CH_3O и прилипание моноводорода к ненасыщенному субстрату с образованием участвующих в развитии цепи алкильных радикалов.

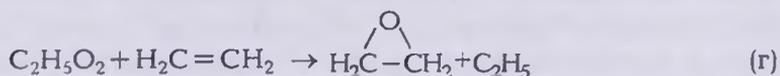
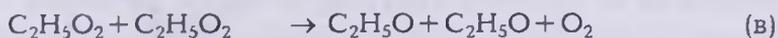
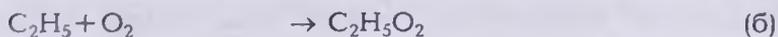
Проведен детальный анализ процесса присоединения метоксильного радикала CH_3O к этилену с образованием различных изомеров и координированных кислородом форм нового радикала $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$ и проанализирована схема возможных реакций с их участием. Сделан вывод, что данный радикал и реакции его дальнейшего превращения могут играть определенную роль в формировании механизма газофазного окисления олефинов.

Рис. 2, табл. 2, библиографических ссылок 43.

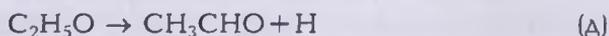
Согласно представлениям, развитым в работах [1,2], механизм вырожденно-разветвленных цепных газофазных реакций окисления углеводородов базируется на ведущей роли промежуточных радикалов RO_2 и RO . При окислении этилена — простейшего представителя олефиновых углеводородов, процесс развивается с участием тех же алкилперекисных (RO_2) и алкоксильных (RO) радикалов, что и при окислении парафиновых углеводородов, в частности этана. Алкильные радикалы при этом образуются в результате реакций присоединения атомов и радикалов к этилену [3,4]. Так, например, атомы водорода при температурах термического окисления этилена ($400\div 450^\circ C$) легче присоединяются к этилену (а), чем отрывают атом водорода.



Образующиеся радикалы C_2H_5 , в свою очередь, переходят в соответствующие алкилперекисные — $C_2H_5O_2$ (RO_2), а затем — в алкоксильные — C_2H_5O (RO) радикалы.

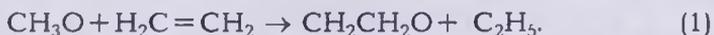


Последние, а также радикалы CH_3O , которые возникают в цепи превращений, могут стать источником прилипающих к этилену атомов водорода

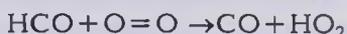
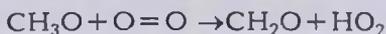


Так, развивающаяся цепь (а-е) сама себя обеспечивает алкильными радикалами.

В связи с этим, в частности, возникает вопрос о детальном механизме акта передачи атома водорода этилену: поэтапно — через стадии распада и прилипания моноводорода к ненасыщенной связи, как это описано выше, или синхронно — при непосредственном столкновении этилена с радикалом RO



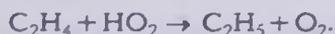
Последний процесс (обратный Н-отрыв), формально характеризующийся отрывом водородного атома атакующего радикала, находящегося в отдалении от реакционного центра — центра максимальной локализации спиновой плотности, наблюдается в случае нижеследующих известных реакций [5-7].



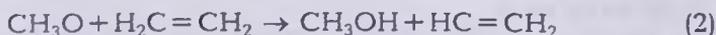
Однако эти процессы, хотя внешне и схожи с реакцией (1), но принципиально отличаются по природе взаимодействующих частиц — наряду с атакующим парамагнитным радикалом в этих реакциях участвует сореагент, обладающий открытой электронной оболочкой в основном состоянии (триpletный кислород). В то же время молекула этилена, участвующая в реакции (1), в обычных условиях диамагнитна. Учитывая необходимость перестройки центра локализации неспаренного электрона в процессе реакции, а также из общих теоретических соображений (спиновой поляризации олефиновой связи, максимального орбитального перекрытия, наличия корреляции величины спиновой плотности реакционного центра в ряду однотипных реакций с реакционной способностью радикала [8-13], следует, однако, ожидать меньшую вероятность протекания реакции (1) в режиме тепловых взаимодействий.

С другой стороны, если скручивать этилен (внутреннее вращение молекулы вокруг линии, соединяющей углеродные атомы), то образуется бирадикал, изoeлектронный молекуле O_2 , которая по существу тоже является бирадикалом. Таким образом, в определенных условиях должны проявляться сходства указанных систем, хотя известно, что внутреннее вращение на 90° градусов в изолированной молекуле этилена связано с большой затратой энергии (при экспериментальной оценке 40-60 ккал/моль [14] данные неэмпирического расчета [15], например, свидетельствуют, что бирадикальное состояние 1B_1 на 62 ккал/моль выше основного состояния).

В качестве процесса обратного Н-отрыва с участием этилена можно привести также реакцию, обратную присоединению алкильных радикалов к кислороду [16]



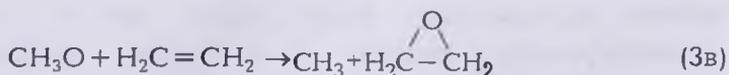
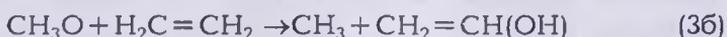
В теоретическом плане классические реакции Н-отрыва (при сближении радикала через активный центр) достаточно подробно исследованы в широком спектре квантовохимических методов (для простейших реакций моноводорода см. например, [17,18]). Наиболее приемлемой моделью при этом является аксиальная (коллинеарная) атака по разрывающейся связи R-H. По-видимому, в исследуемой нами системе данная модель будет реализована в реакции (2) с образованием метилового спирта и винилового радикала.



Помимо этих сечений, поверхность потенциальной энергии (ППЭ) системы $CH_3O + C_2H_4$ может включать также и каналы, приводящие к образованию других стабильных и метастабильных продуктов.

Особый интерес как для газофазных реакций олефинов, так и при моделировании активных центров полимеризации и сополимеризации виниловых мономеров, представляют процессы радикального присоединения [10,19]. Заметим, что ППЭ реакций $H(CH_3, CF_3, CH_2=CH) + C_2H_4$ и теоретические вопросы региоселективности процесса присоединения к замещенным этиленам исследованы весьма детально [11-13], в то время как реакции присоединения метокси радикала оставлены без должного внимания.

Другие же каналы, например реакции (3а)-(3в), могут привести к образованию различных изомеров C_2H_4O , генерированных в результате разрыва связи С-О атакующего реагента:



Вопросы термодинамической стабильности изомеров C_2H_4O являлись предметом специального теоретического исследования в рамках прецизионных неэмпирических методов ССП МО ЛКАО в различных базисах и с учетом электронной корреляции [20].

Наиболее стабильным изомером оказался уксусный альдегид (виниловый спирт и окись этилена, соответственно, по наилучшим оценкам МРЗ/TZdp на 10,8 и 27,4 ккал/моль менее стабильны). Превращение винилового спирта в уксусный альдегид по механизму 1,3-сигматропной миграции водорода, по данным работы [21], требует преодоления высокого активационного барьера (67,2 ккал/моль, оцененный, например, неэмпирическим методом СЕРА/DZP). Для превращения же окиси этилена в ацетальдегид в численных кинетических экспериментах [22] используется найденное Болдвином и др. [23] значение 52,34 ккал/моль.

Отметим, что интерес к радикальным превращениям этилена обусловлен не только его участием в процессе окисления и горения органического топлива, но также и его постоянным присутствием в атмосфере (как биогенной, так и антропогенной природы). В этом смысле самостоятельный интерес представляют превращения при типичных для тропосферы температурах ниже 298К. Радикалы же CH_3O , в свою очередь, могут образоваться и в других процессах, например, с участием атомов O и т.п.

В свете вышеизложенного в настоящей работе начаты теоретические исследования различных участков ППЭ системы $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$, являющейся простейшей моделью стереохимических превращений непредельных углеводородов с участием классических кислородсодержащих органических радикалов.

Методология расчета и обсуждение результатов

Среди разнообразных стереохимических моделей взаимодействия радикала CH_3O с C_2H_4 на первой стадии нами выбраны модели 1 и 2, как наиболее приемлемые с точки зрения поставленных выше задач, так и учитывающие закономерности теории радикальных превращений в модельных прототипах [8-13,17,18 и др.].

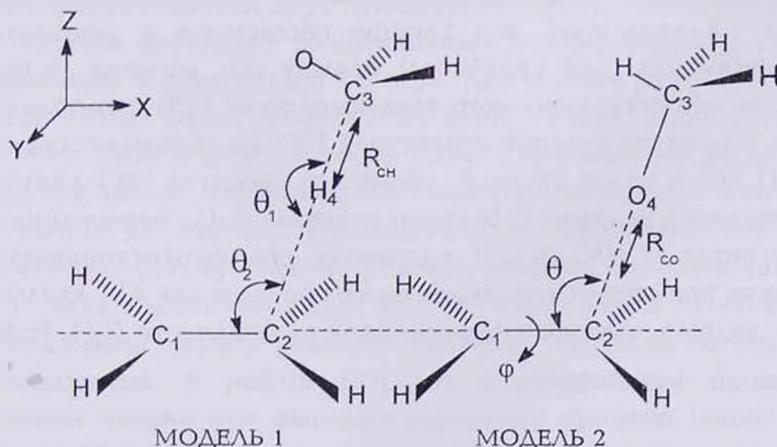
Кроме того, исследованы различные локальные минимумы ППЭ, соответствующие вероятным интермедиатам и продуктам, а также проведены различные модельные расчеты.

Из-за больших размеров реагирующей системы достаточно полное исследование ППЭ методами *ab initio*, тем более с

учетом эффектов базисного набора и электронной корреляции, весьма проблематично и технически ограничено. Поэтому в качестве исходного подхода нами был выбран неограниченный метод Хартри-Фока (UHF) с использованием гамильтониана MNDO [24]. Этот полуэмпирический метод в настоящее время широко и успешно апробирован на ППЭ систем как с закрытой, так и с открытой электронными оболочками [25], и известны его основные недостатки и достоинства. Для верификации результатов расчетов проведен анализ точности воспроизводства термодинамических параметров исследуемых систем (табл.1).

Как видно из данных таблицы, метод MNDO-UHF во всех рассматриваемых случаях переоценивает стабильность соединений, что может скорее отражаться на термодинамических характеристиках и, в меньшей степени — на профиле реакций.

Кроме того, известно [31], что метод MNDO, в отличие от данных MINDO/3 и *ab initio* с учетом эффектов корреляции, недооценивает стабильность циклической структуры этилкатаиона (переоценивает стабильность классической структуры) и, казалось, что в случае окиси этилена также будет наблюдаться отклонение. Однако, как видно из данных табл.1, порядок стабильностей изомеров C_2H_4O , в полном согласии с упомянутыми выше неэмпирическими расчетами [21], вполне удовлетворительно передается в рамках метода MNDO (относительная стабильность винилового спирта и окиси этилена по отношению к ацетальдегиду составляет 7,5 и 27 ккал/моль, соответственно).



**Рассчитанные и экспериментальные значения
теплот образования реагентов и продуктов различных
реакций метоксирадикала с этиленом**

Соединение	ΔH_f° (298K), ккал/моль	Литература	ΔH_{MNDO} , ккал/моль
CH ₃ O	-0,5; 2 ± 2	[26,27]	-5,75
C ₂ H ₄ (¹ A _g)	12,496	[29]	15,40
C ₂ H ₄ (¹ B ₁)	—	—	39,81
CH ₂ O	-27,7	[28]	-32,88
C ₂ H ₅	28 ± 1	[29]	10,52
CH ₃ OH	-48	[28]	-57,41
CH ₂ =CH	63-72*	[27,30]	63,72
CH ₂ =CH(OH)	-26,53	[20]	-34,87
CH ₃ CHO	-39,7	[20]	-42,41
	-12,15	[20]**	-15,54
CH ₃	34 ± 1	[26]	26,50
CH ₃ OCH ₂ CH ₂	—	—	-23,75
CH ₂ OCH ₂ CH ₃	—	—	-31,41

* — Последняя примиряющая точка в многолетнем споре между кинетиками и спектроскопистами поставлена в работе [30], согласно которой, ΔH_f (C₂H₃)=72 ± 2.

** — Сделан перерасчет на основе данных работы [20].

Контрольные расчеты пути реакции (а) под углом атаки согласно модели 1 с полной оптимизацией всех внутренних переменных (рис.1, кр.1) привели к наличию "раннего" переходного состояния (ПС) при R(CH)=2,15Å, высота которого составила 2,3 ккал/моль, что хорошо согласуется с результатами эксперимента (2,04 ккал/моль). Между тем, расчеты *ab initio* с учетом конфигурационного взаимодействия (КВ) переоценивают этот барьер (со сходной структурой ПС) на несколько ккал/моль [32,11,17]. В то же время E_a обратного процесса (59,3 ккал/моль) — процесса разрыва С-Н связи радикала C₂H₅, переоценивается в расчетах MNDO (в [22], например, для высокотемпературной области применяется экспериментальное значение 43,1 ккал/моль). Это, видимо, связано с переоценкой стабильности C₂H₅ (табл.1).

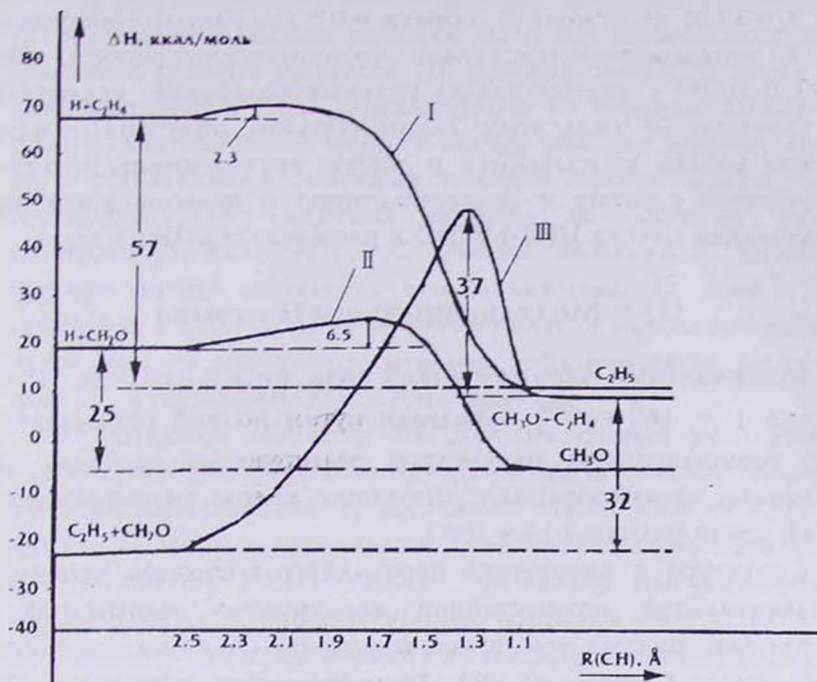


Рис. 1. Минимальные энергетические пути реакций $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$ (кр. I), $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$ (кр. II) и $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$ (кр. III) — модель 1.

Литературные данные [33] свидетельствуют также о том, что в рамках метода UHF-MNDO без учета КВ почти в 2 раза переоценивается активационный барьер в случае гомолитической диссоциации CH , CC , CN и NO связей молекулярных систем с образованием двух дублетных структур. В то же время учет низших двукратно возбужденных конфигураций в схеме КВ приводит к понижению барьера. Для оценки релевантности данного метода в рассматриваемых нами случаях (дубл. + сингл. \rightarrow сингл. + дубл. и дубл. \rightarrow сингл. + дубл.) проведен также дополнительный расчет минимального энергетического пути мономолекулярного распада (e), представляющего также самостоятельный интерес [34-36]. Высота барьера данного процесса (рис. 1, кр. II), локализованного при $R(\text{CH}) = 1,75 \text{ \AA}$, нами оценена в 31,5 ккал/моль (барьер реакции обратного процесса составляет 6,5 ккал/моль). В работе [35] для моделирования процесса окисления метана при высоких давлениях принято оценочное значение 30 ккал/моль, а авторами [22] для окисления этилена

при средних ($600 < T < 900 \text{ K}$) температурах использовано значение $E_a = 33,26 \text{ ккал/моль}$ (E_a обратн. = $9,7 \text{ ккал/моль}$). Наилучшие же в методологическом плане теоретические расчеты [36] (MP3/6-31G** с учетом вклада нулевых колебаний) указывают на значение 36 ккал/моль . Таким образом, полученные нами данные вполне вписываются в общую экспериментально-теоретическую картину и свидетельствуют о правомерности использования метода UHF-MNDO к решению подобных задач.

(1) – Модель обратного Н-отрыва

Минимальный энергетический путь (МЭП) реакции (1) по модели 1 – ($\theta_2^0 = 120^\circ$) определен путем полной оптимизации всех геометрических параметров реагирующей системы при различных фиксированных значениях длины разрывающейся $R(\text{CH})$ связи радикала ($\theta_1 = 180^\circ$).

Структура и энергетика переходного состояния уточнены дополнительной оптимизацией варьируемых параметров с учетом деформации угла атаки фрагмента CH_3O по терминальному атому C_2 этилена (θ_1). Геометрические параметры ПС, реагентов и продуктов приведены в табл.2.

Таблица 2

Геометрические параметры экстремумов реакции (1), рассчитанные методом UHF-MNDO согласно модели 1

Параметр*	Реагенты	ПС	Продукты
$R(\text{C}_1 - \text{C}_2)$	1,3347	1,3920	1,4751
$R(\text{C}_1 - \text{H})$	1,0891	1,0869	1,0823
$R(\text{C}_2 - \text{H})$	1,0891	1,1001	1,1093
$\theta(\text{C}_1 - \text{C}_2 - \text{H})$	123,2	122,2	110,5
$R(\text{C}_3 - \text{O})$	1,3604	1,2454	1,2166
$R(\text{C}_3 - \text{H})$	1,1175	1,1176	1,1060
$\theta(\text{O} - \text{C}_3 - \text{H})$	107,6	114,6	123,3
$\theta(\text{C}_1 - \text{C}_2 - \text{C}_3)$	–	113,1	113,1
$R(\text{C}_3 - \text{H}_4)$	1,1175	1,3200	–
$R(\text{C}_1 - \text{H}_4)$	–	1,4100	1,1093

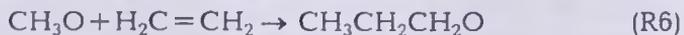
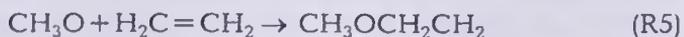
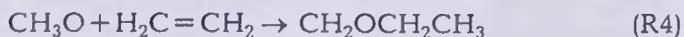
* – Длина – Å, углы – град.

На рис.1. наряду с МЭП реакции обратного Н-отрыва (кр. III), приведены данные реакций (а) и (е), являющихся составляющими общего процесса (1). Данные табл.2, а также рис.1 показывают, что ПС(1) локализовано во входном канале реакции (1), как это имеет место в случае реакции прямого Н-отрыва, с соблюдением основных выводов эмпирического правила Хаммонда [17]. Величина барьера по данному сечению составляет 37 ккал/моль. С учетом возможной переоценки барьера можно заключить, что данная реакция, хотя и может протекать в высокотемпературной области окислительного процесса, тем не менее относительно неблагоприятна по отношению к постадийному его осуществлению.

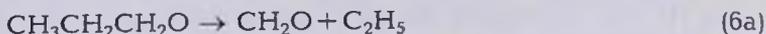
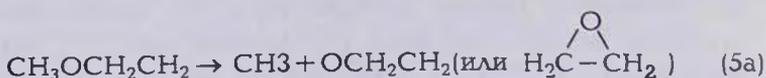
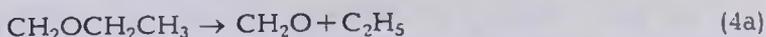
Необходимо заметить, что дополнительный учет электронной корреляции, по-видимому, также снизит высоту найденного нами барьера реакции (1). Для более точной оценки $E_a(1)$ необходимо дальнейшее проведение ограниченных расчетов *ab initio* в окрестностях ПС(1). Однако, поскольку мы рассматриваем сходные системы, корреляционные поправки должны быть близки и поэтому небезоснователен их сопоставительный анализ.

(2) – Модель присоединения и замещения

Следует ожидать, что превращение по каналу (1) может произойти также через промежуточную стадию образования комплексов, в частности, радикалов присоединения R4 и R6, и далее соответственно по реакциям (4а) и (6а)



Образование последнего радикала R6 можно интерпретировать как своего рода внедрение диметилена $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ в связь С-Н метоксирадикала, а радикал R4 может образоваться как при прямом 1,2-присоединении CH_3O , так и при изомеризации (1,4-миграция атома Н) эфирного радикала одноцентрового присоединения – R5, прямое расщепление которого, однако, приводило бы к образованию иных продуктов – (5а).



Радикалы присоединения могут служить источником образования основных продуктов реакции, как это имеет место, например, в случае возбужденного радикала $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*$ [37]. Распад указанных выше радикалов присоединения принципиально возможен, т.к. комплекс, образующийся при взаимодействии радикала с молекулой непредельного соединения, как известно [12], обладает большой внутренней энергией, измеряемой десятками килокалорий.

Авторы недавно проведенного исследования окисления этилена (в присутствии NO) в температурном интервале 220-330K [38] в качестве доказательства в пользу непосредственного распада определенной фракции химически активированных радикалов приводят оцененную ими величину барьера распада (β -гидроксизетоксирадикала $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, в 10-11 ккал/моль.

В рамках правила Ямагучи [9,11], разрешенная по спине модель 2 соответствует реакции присоединения по двойной связи, когда радикал CH_3O приближается в плоскости π -связи — реакция (R5).

Рис.2 показывает профиль реакции образования метоксиэтильного радикала $\text{CH}_3\text{OSCH}_2\text{CH}_2$ при фиксированном значении $\theta = 120^\circ$. Наличие потенциальной ямы (даже с учетом значительной переоценки стабильности в расчете) свидетельствует о важной роли этого радикала в процессе взаимодействия CH_3O с этиленом. С другой стороны, в начале пути образования этого радикала существует барьер, оцененный в рамках используемого нами метода в 22,5 ккал/моль. Отметим, что в результирующей системе имеет место внутреннее вращение терминальной группы CH_2 ("скручивание"). Хотя само вращение происходит уже в выходном канале реакции (сразу на $\sim 40^\circ$ начиная с $R(\text{CO}) = 1,5 \text{ \AA}$), но в области ПС (2,1-1,85 \AA) происходит смешивание электронных состояний различной мультиплетности и для адекватной оценки высоты барьера требуются дальнейшие более строгие расчеты, выходящие за рамки однодетерминантного приближения. Более того, при

вариации θ по данному пути обнаруживаются соразмерные барьеры, ведущие к образованию других продуктов: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2 = \text{CH}$ — реакция (2) и $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{OH}) + \text{CH}_3$ — реакция (3б), что также весьма интересно и требует дальнейшего уточнения.

Селективный обзорный анализ родственного участка ППЭ, соответствующего атаке CH_3O строго по центру двойной связи по биссектрисе угла $=\text{C}-\text{O}-\text{C} =$, дополнительно указывает на следующее:

а) в рамках использованного нами метода не был обнаружен локальный минимум, соответствующий циклическому π -комплексу, возможность образования которого не исключалась по мнению ряда авторов [39],

б) по данному сечению последовательно (начиная с $R \approx 1,8 \text{ \AA}$) расположены три перевала, ведущие соответственно к реализации классического Н-отрыва ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2 = \text{CH}$), образованию радикала R5 и, уже при малых значениях — высокоэнергетической фрагментации ($\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2$).

Таким образом, каналы присоединения, как мы и предполагали при выборе модели 2, предпочтительно реализуются лишь при терминально-ангулярном сближении метоксильного радикала к этилену.

Дальнейшие исследования показали, что цис-конформер радикала R5 находится по энергии выше транс-аналога (барьер вращения составляет 3,1 ккал/моль), что создает возможность для изомеризации в R4.

Радикал же R4 ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), который, вероятно, может образоваться как по механизму сигматропного 1,2-присоединения, так и изомеризацией R5, на 7,7 ккал/моль стабильнее последнего радикала, т.е. изомеризация по сути является экзотермическим процессом, выгодным термодинамически.

Энергия диссоциации этоксиметильного радикала с образованием продуктов, идентичных реакции (1) — реакция (4а), нами оценена в 41 ккал/моль, она, вероятно, также завышена и является результатом применения однопредельного приближения. На это указывает, например, обнаруженная еще в 1948г. в работах Маркуса $E_a = 19$ ккал/моль для распада близкопо структуре R4 метоксиметильного радикала [40]



с идентификацией при температурах ниже 473 K соединения $\text{CH}_3\text{OSCH}_2\text{CH}_2\text{OSCH}_3$ в качестве основного продукта.

Согласно новым данным [41], метоксиметильный радикал в газовой фазе распадается лишь при температурах термического окисления этилена (600-700 K) - время его жизни оценено меньше 1 мс.

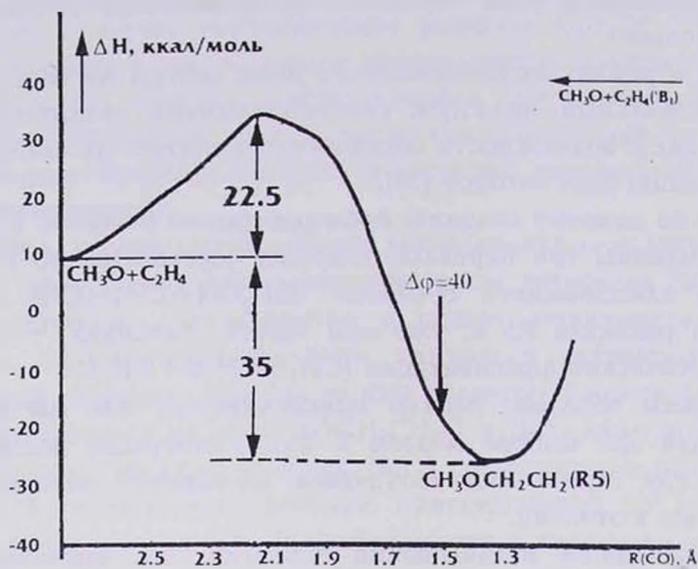
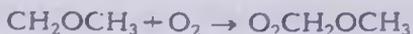


Рис.2. Минимальный энергетический путь реакции образования радикала $\text{CH}_3\text{OSCH}_2\text{CH}_2$ (R5) согласно модели 2. Горизонтальной стрелкой показана энергия реагентов при бирадикальной – “скрученной” структуре этилена, рассчитанной методом MNDO-UHF.

В пользу облегченного распада радикалов с локализованным центром на атоме кислорода свидетельствуют как упомянутое выше разложение $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, так и оцененные недавно в [42] в рамках неэмпирического метода ВАС-МР4 барьеры мономолекулярного распада 2-бутоксирадикала $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_3$ с образованием ацетальдегида и C_2H_5 (12,6 ккал/моль) или пропионового альдегида и CH_3 (16 ккал/моль).

Таким образом, при температурах термического окисления этилена принципиально возможны как образование радикалов присоединения типа R4 и R5, так и их распад с образованием молекулярных продуктов и алкильных радикалов – продолжателей цепи. Отметим, что дальнейшая судьба алкоксиалкильных

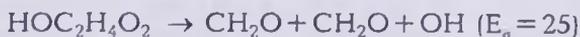
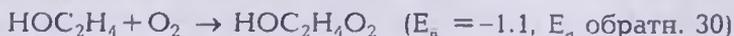
радикалов может определяться также и их координацией с окружающим кислородом. По мнению авторов работы [41], реакция



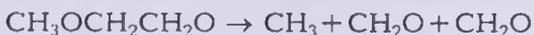
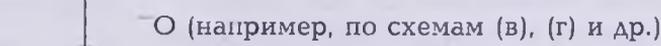
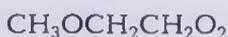
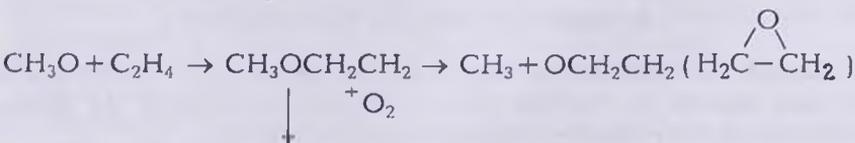
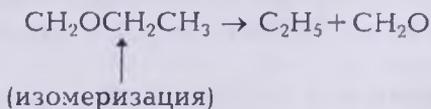
требует преодоления активационного барьера около 1,7 ккал/моль.

Проведенный нами качественный анализ на основе двух-центровых вкладов в полную энергию радикалов $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ и $\text{O}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ показал, что при координации радикала R5 с одним или двумя атомами кислорода происходит разрыхление скелетных связей C-C (на 10-12% в зависимости от конформации) и H₃C-O (на 1%), что свидетельствует о распаде именно по этим связям. В то же время наблюдается упрочение связи H₃CO-C, что говорит не в пользу распада координированных кислородом радикалов типа R5 по схеме $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$ (см. ниже).

Таким образом, вырисовывается механизм, где акт прилипания кислородсодержащего радикала к ненасыщенной связи может играть важную роль. Можно видеть аналогию с механизмом окисления олефинов Веддингтона [43] с участием OH радикалов, который использовался в машинных экспериментах [22] (энергии активации даны в ккал/моль):



Следовательно, не исключается возможность реализации нижеследующих звеньев цепного процесса:



В заключение отметим, что указанная схема, хотя и основана на сопоставлении с экспериментальными данными, тем не менее носит предварительный характер. Кроме учета конфигурационного взаимодействия в дополнительных расчетах по схеме MNDO, намечается также проведение контрольных расчетов в окрестностях найденных экстремумов ППЭ системы $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ более строгими методами *ab initio* в достаточно гибком базисе и с учетом эффектов электронной корреляции.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԱԾԵԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ԳԱԶԱՓԱԶ ՕՔՍԻԳԱՅՍԱՆ, ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՇՈՒՐՁ: $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼ ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՏԱՐԲԵՐ ՀՍՈՒՅԹՆԵՐԻ ՔՎԱՆՏԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ո. Ս. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Ա. Հ. ԳԱՎԹՅԱՆ, Ն. Շ. ՄԱՆԼՅԱՆ, Ա. Գ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Մեթօքսի ռադիկալի և էթիլենի փոխազդեցության պոտենցիալ էներգիայի մակերևույթի մի շարք տիրույթները, ինչպես նաև $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$ և $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$ մոդելային ռեակցիաների մինիմալ էներգետիկ ուղիները ուսումնասիրվել են Հարթրի-Ֆոկի չսահմանափակված մեթոդի սահմաններում:

Մասնավորապես ցույց է տրված, որ շղթայական ռեակցիայի զարգացման համար անհրաժեշտ ալկիլային ռադիկալների առաջացումը CH_3O -ից էթիլենին ջրածնի անցմամբ իրագործվում է փուլային մեխանիզմով:

Հաշվարկների արդյունքում բացահայտված է նաև մեթօքսի ռադիկալների և էթիլենի միացման հետևանքով առաջացած միջնակյալ ալկօքսիալկիլ ռադիկալների սկզբունքային դերը օլեֆինների գազաֆազ օքսիդացման մեխանիզմների ձևավորման հարցում:

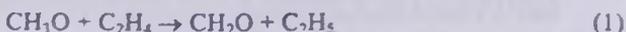
ON THE MECHANISM OF UNSATURATED HYDROCARBON GAS PHASE OXIDATION. QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF POTENTIAL ENERGY SURFACE SELECTED CROSS-SECTIONS FOR $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ SYSTEM

R. S. ASATRYAN, A. H. DAVTYAN, N. SH. MAILYAN, S. D. ARSENTIEV AND A. A. MANTASHYAN

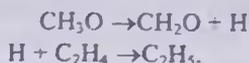
Though it is established for alkoxy (RO) and alkyl peroxy (RO₂) radicals to be the main particles in slow gas phase chain reactions, however the detailed mechanisms of many elementary steps are not investigated yet.

The aim of the present research is to calculate the potential energy of surface selected cross-sections for the interaction of alkoxy radicals with olefins considering the example of $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ system.

According to notions developed by Mantashyan and co-workers alkyl radicals, participating in chain propagation during unsaturated hydrocarbon oxidation, are formed just by the mentioned interaction. It is not clear if it takes place directly by a single step



or in two stages



That is a matter of discussion.

As the last simple reactions are studied in detail, the applicability of the chosen semi-empirical MNDO-SCF-MO-LCAO method is studied, taking into consideration their example, and satisfactory agreement has been achieved.

Calculated cross-section of potential energy surface for the reaction (1) shows the existence of a barrier, its height being more than the barrier for CH_3O decomposition (31,5 kcal/mol) by 5,5 kcal/mol. This result testifies the less probability for synchrony of H-transfer.

Since the semi-empirical method enables us to investigate the details for other cross-sections the probability for their realization was also studied. In particular different parameters for the process of methoxy radicals addition to ethylene have been studied and the possible mechanisms of monomolecular decomposition of adducts – alkoxy and coordinated by oxygen intermediate radicals of $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ type are considered.

The results are resumed as a scheme of much more probable elementary acts of hydrocarbon oxidation chain process.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 1996, т.15, №4, с.75.
- [2] *Mantashyan A.A.* // Chem. Phys. Rep., 1996, v.15, №4, p.545.
- [3] *Манташян А.А.* // Арм. хим. ж., 1979, т.32, №6, с.417.
- [4] *Манташян А.А., Арсентьев С.Д.* // Кинетика и катализ, 1981, т. 22, №4, с.898; №6, с.1389.
- [5] *Gutman D., Sanders N., Buttler J.E.* // J. Phys. Chem., 1982, v.86, №1, p.66, и ссылки, приведенные там.
- [6] *Demerjian K.L., Kerr J.A., Calbert J.C.* // Adv. Environ. Sci. Technol., John Willey, 1974, v.4, p.1.
- [7] *Krasnoperov L.N., Ing W.-Ch., Dean A.M., Bozzell J.W.* 25th Symp. (Int'l) Combust., The Combustion Institute, Irvine, 1994, p.230.
- [8] *Асатрян Р.С., Аброшян И.А.* // Вестник МГУ, Сер. хим., 1980, т.21, №6, с.584.
- [9] *Yamaguchi K.* // Int. J. Quant. Chem., 1982, v.22, N , p.459.
- [10] *Асатрян Р.С., Григорян С.Г., Арзуманян А.М., Матнишян А.А.* // Высокомолек. соед., 1985, т.27А, №12, с.2520.
- [11] *Delbecq F., Havsky D., Anh N.T., Lefour J.M.* // J. Amer. Chem. Soc., 1985, v.107, №6, p.1623.
- [12] *Canadell E., Eisenstein O., Ohanessian G., Poblet J.M.* // J. Phys. Chem., 1985, v.89, №22, p.4856.
- [13] *Olivella S., Canadell E., Poblet J.M.* // J. Org. Chem., 1983, v.48, №24, p.4696.

- [14] Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. М., Наука, 1981.
- [15] Buenker R.J., Peyerimhoff S.D. // Chem. Phys., 1976, v.9, p.75.
- [16] McAdam K.G., Walker R.W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans.2, 1987, v.83, №8, p.1509 и ссылки, приведенные там.
- [17] Asatryan R.S. // Organic Reactivity, 1988, v.25, Iss. 1(89), p.3.
- [18] Асатрян Р.С. IX Всес. совещ. по квантовой химии, Иваново, 1985, ч.2, с.121.
- [19] Асатрян Р.С., Майлян Н.Ш., Харатян В.Г., Асратян Г.В. // Высокомолек. соед., 1991, т.33Б, №2, с.91.
- [20] Bouma W.J., Radom L., Rodwell W. R. // Theor. Chim. Acta, 1980, v.56, №2, p.149.
- [21] Rodwell W.R., Bouma W.J., Radom L. // Int. J. Quant. Chem., 1980, v.18, p.107.
- [22] Wilk R.D., Pitz W.J., Westbrook C.K., Cernansky N.P. Paper WSSCI 89-31, Spring Meeting West State Section, The Combustion Institute 1989, Pullman, Washington.
- [23] Baldwin R.R., Keen A., Walker R.W. // J. Chem. Soc. Farad. Trans.1, 1984, v.80, p.435.
- [24] Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc., 1977, v.99, p.4899 (см. также стр. 4907).
- [25] Dewar M.J.S. // Further Perspect. Org. Chem., 1979, v.53, p.107 (см., также библиографический указатель гл. 4 книги Кларк Т. [1] Компьютерная химия. Пер. с англ., М., Мир, 1990).
- [26] Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, М., Наука, 1974.
- [27] Bischof P.F., Friedrich G. // J. Comp. Chem., 1982, v.3, №4, p.486.
- [28] Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л., Химия, 1978.
- [29] Castelano A.L., Marriott P.R., Griller D. // J. Amer. Chem. Soc., 1981, v.103, p.4262.
- [30] Klemm R.B., Kuo S.-Ch., Thorn R.P., Stief L.J., Monks P.S. 23th Informal Conf. Photochem., Pasadena, 1998, Poster paper M18.
- [31] Lischka H., Kohler H.-J. // J. Amer. Chem. Soc., 1978, v.100, №17, p. 5297.
- [32] Schlegel H.B., Bhalla K.C., Hase W.L. // J. Phys. Chem., 1982, v.86, №25, p.4883 (см., также стр. 4878).
- [33] Engelke R. // Chem. Phys. Lett., 1981, v.83, №1, p.151.
- [34] Harding L.B. 25th Symp. (Int'l) Combust., The Combustion Institute, Irvine, 1994, p.221.
- [35] Веденеев В.И., Гольденберг М.Я., Горбань Н.И., Тейтельбойм М.А. // Кинетика и катализ, 1988, т.29, №1, с.7.
- [36] Saebo S., Radom L., Scheafer III H.F. // J. Chem. Phys., 1983, v.78, №2, p. 845.
- [37] Александров Е.Н., Арутюнов В.С., Веденеев В.И., Князев В.Д., Козлов С.Н. // Химическая физика, 1987, т.6, №10, с.1413.
- [38] Tundall G.S., Orlando J.J., Bilde M., Ferronato C., Willington T.I., Vereecken L., Peeters J. 23th Informal Conf. Photochem., Pasadena, 1998.
- [39] Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. Пер. с англ., М., Мир, 1979, с. 373.
- [40] Marcus R.A., Darwent B.de B., Steacie E.W.R. // J. Chem. Phys., 1948, v.16, p.987.
- [41] Hoyerman K., Nacke F. 26th Symp. (Int'l) Combust., The Combustion Institute, Napoli, 1996, p.25.
- [42] Lendvay G. 23th Informal Conf. Photochem., Pasadena, 1998, Poster paper T12.
- [43] Ray D.J.M., Waddington D.J. // Combust. & Flame, 1973, v.21, p.327.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի րիմիակաՑ հանդես 51, №3-4, 1998 Химический журнал Армении

УДК 534.46:541,.44:661.968

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
ГИДРИДНИТРИДОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ IV-V ГРУПП

Տ. Կ. ԴՕԼՄԻԱՅԱՆ, Ա. Գ. ԱԼԵԿՏԱՅԱՆ, Ն. Ն. ԱԳԱԺԱՅԱՆ,
Ա. Գ. ԱԿՕՅԱՆ և Վ. Տ. ՏԵԽՏՄԱՆ

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

Поступило 7 VII 1998

В работе представлены структурные особенности моно- и биметаллических гидридонитридов Ti, Zr, V и Nb, синтезированных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Показано, что в однофазных α -твердых растворах Ti и Zr, а также в их α -сплаве с гексагональной плотной упаковкой (ГПУ) присутствие азота способствует растворению значительных количеств водорода по сравнению с α -Ti и α -Zr, а суммарное содержание N и H может достигнуть 65 ат. %. Горение нитридных фаз на основе $Me^{IV}-Me^V$ в водороде (СВС) приводит к гомогенизации и формированию однофазных биметаллических гидридонитридов с гранецентрированной кубической структурой (ГЦК). При этом наблюдается значительный рост параметра α кубической решетки гидридонитридов. На концентрационных треугольниках показаны фазовые области формирования гидридонитридов с ГПУ и ГЦК структурами. Рассмотрены два варианта трактовки достигнутых концентраций.

Рис. 2, табл. 4, библиографических ссылок 9.

Интерес к многокомпонентным фазам внедрения в настоящее время обуславливается получением материалов с улучшенными физико-химическими свойствами по сравнению со свойствами их бинарных составляющих. Каждый элемент, вводимый в бинарную систему, может способствовать приобретению материалом новых характерных свойств.

Широкие возможности и преимущества применяемого в наших исследованиях метода СВС [1] (отсутствие энергетических затрат, высокое качество конечного продукта, высокая производительность, безотходность и экологическая чистота процесса и т.д.) позволяют наилучшим образом обеспечить решение подобных проблем. Метод СВС оказался весьма эффективным также при решении ряда тонких синтетических задач: получение нестехиометрических соединений, прямой синтез многокомпонентных однофазных твердых растворов, синтез основных стабильных фаз, отраженных на сложных диаграммах состояния и др.

В последние годы в ИХФ НАН РА методом СВС было синтезировано большое количество гидридов и однофазных сложных соединений на основе переходных металлов IV-V групп с высоким содержанием водорода [2-6]. Эти соединения могут представлять интерес как для практического использования в качестве источников водорода, катализаторов, восстановителей, компонентов для синтеза в порошковой металлургии и водородной энергетике, так и для фундаментальной науки.

Как известно, гидриды являются типичными представителями фаз внедрения. Подгруппа титана, несомненно, занимает специфическое место в обширной проблеме водородсодержащих материалов. Известно, что с гидридами титана и циркония связано получение материалов с наивысшей объемной концентрацией водорода.

Другим важным классом фаз внедрения с участием водорода являются сплавы с двухкомпонентной подрешеткой неметалла — гидридонитриды и карбогидриды. Варьирование концентрацией внедренных атомов или замещение одного элемента другим дают привлекательную возможность регулирования характеристик полученных сложных гидридов и делают их удобными модельными объектами для изучения формирования фаз внедрения [7-9].

Экспериментальная часть

Система Me^V -N-H [2,3,6]. В системах Ti-N-H и Zr-N-H в экспериментально установленных условиях СВС приводит к формированию монометаллических гидридонитридов титана и

циркония с ГПУ структурой, в которой суммарное содержание неметаллов составляет $\Sigma_{\text{мет.}} = 58-65\%$ ($\Sigma_{\text{масс.}} = 5-9\%$). Табл.1 демонстрирует влияние больших количеств внедренных неметаллов — азота и водорода — на металлическую матрицу: превалирующим структурным состоянием оказывается α -фаза с ГПУ структурой металлического каркаса. При этом ситуация по неметаллическим составляющим (H и N) заметно различается:

а) концентрация водорода в сравнении с бинарным α -твердым раствором возрастает драматически за пределы эквивалентного уровня;

б) концентрация азота соответствует известной предельной растворимости в α -модификации металла.

Таблица 1

Структурные характеристики α -твердых растворов N в металлах и ГПУ гидридонитридов, полученных методом СВС

N	Фаза	Параметр, А°			V	$\Delta V/V$	Содер., масс.%	
		a	c	c/a			%	[H]
	Ti [ASTM]	2,95	4,686	1,58	35,15			
	TiN _{0,3}	2,993	4,821	1,61	37,401	0	—	8,05
1	TiN _{0,28} H _{1,33}	3,044	5,089	1,67	40,837	9,19	2,50	7,36
2	TiN _{0,30} H _{1,10}	3,041	5,08	1,67	40,49	8,2	2,06	7,88
	TiN _{0,88} Zr _{0,12} N _{0,31}	3,01	4,869	1,61	38,204	0	—	7,54
3	TiN _{0,88} Zr _{0,12} N _{0,28} H _{1,39}	3,06	5,110	1,66	41,438	8,47	2,38	6,70
	TiN _{0,81} Zr _{0,19} N _{0,25}	3,03	4,885	1,61	38,840	0	—	5,86
4	TiN _{0,81} Zr _{0,19} N _{0,35} H _{1,30}	3,08	5,160	1,61	42,392	9,15	1,97	5,74
	Ti _{0,65} Zr _{0,35} N _{0,25}	3,01	4,862	1,61	38,149	0	—	5,25
5	Ti _{0,65} Zr _{0,35} N _{0,10} H _{1,22}	3,13	5,119	1,63	43,431	13,85	1,82	3,97
	ZrN _{0,3}	3,27	5,30	1,62	49,080	0	—	4,40
6	ZrN _{0,26} H _{1,65}	3,27	5,52	1,68	51,117	4,15	1,77	3,77
7	ZrN _{0,3} H _{1,52}	3,272	5,519	1,69	51,170	4,25	1,57	4,33
	Zr [ASTM]	3,25	5,14	1,58	47,018	—	—	—
8	ZrN _{0,37} H _{1,09} [6]	3,27	5,480	1,67	50,747	—	1,12	5,31
9	ZrN _{0,47} H _{0,98} [3]	3,285	5,470	1,667	51,120	—	0,99	6,66
10	ZrN _{0,36} H _{0,8} [7]	3,247	5,529	1,70	50,483	—	0,82	5,19

Отметим, что, хотя бинарные гидриды этих металлов (структурный тип CaF_2) содержат 66,6 ат.% H_2 , гексагональные α -модификации Ti и Zr растворяют незначительные количества водорода (0,4-0,6 ат.%). Напротив, области α -твердых растворов азота в этих металлах заметно более протяженные — до 20-25 ат.%; устойчивый же нитрид отвечает эквиатомному составу кубической структуры типа NaCl . Как видно из таблицы, осевое соотношение параметров ППУ решетки c/α гидридонитридов возрастает по сравнению с таковыми для чистых α - Ti и α - Zr . При внедрении азота в α - Ti параметры a и c растут, а уже при внедрении водорода в $\text{TiN}_{0,3}$ наблюдается значительный рост параметра c . Картина аналогична и в случае Zr , и сплавов Ti-Zr . При этом приращение объема элементарной ячейки ($\Delta V/V$) как следствие внедрения атомов водорода в α -твердый раствор азота достигает 13,85% в случае биметаллического гидридонитрида.

По результатам проведенных исследований с привлечением также литературных данных были построены концентрационные треугольники (рис.1), на которых выделена фазовая область образования гексагональных гидридонитридов.

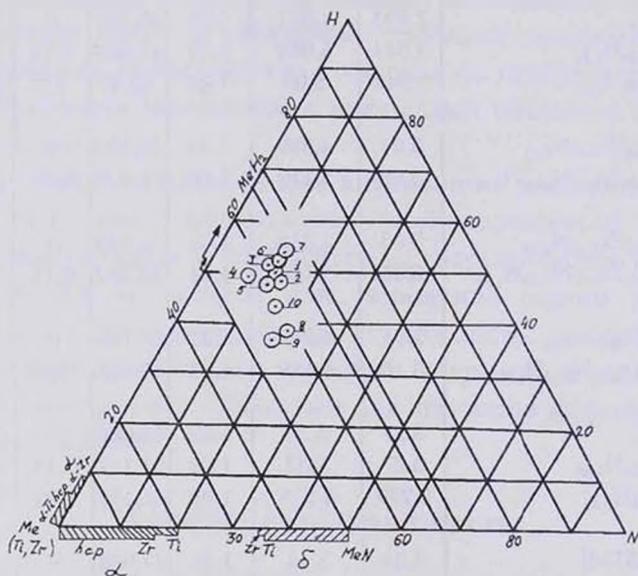


Рис.1. Концентрационный треугольник для системы $\text{Me}^{\text{IV}}\text{-N-H}$.

Обычно тройные диаграммы состояния строятся на основании серии изо- и политермических разрезов путем быстрой закалки исследуемых образцов с последующим фазовым анализом закаленных продуктов. Наши треугольные диаграммы построены иначе. Каждый состав на диаграмме имеет свою температуру горения, свойственную конкретной концентрации компонентов. Учитывая, что СВС реакции быстротечные процессы (1-15 см/с) и охлаждение продуктов с высоких температур происходит в течение нескольких минут, можно считать, что продукты СВС в какой-то мере "закалены" — каждый при своей температуре горения. Это, конечно, не изотермический разрез тройной диаграммы состояния, однако подобные концентрационные треугольники наглядны и информативны.

Рассмотрим фазовую область гексагональных гидридонитридов. Она заметно удалена от бинарных твердых растворов H_2 в Me и располагается вблизи составов MeH_2 (рис.1). Если рассматривать полученные гидридонитриды как двойные твердые растворы азота и водорода в α -Ti или α -Zr, то можно отметить, что присутствие азота способствует растворению значительного количества водорода, который в чистом α -Ti растворяется в ничтожных количествах. С другой стороны, указанные в табл.1 приращения элементарной решетки гидридонитридов свыше 4% позволяют рассматривать их как новые тройные соединения, хотя и тип исходной металлической ГПУ решетки не изменился.

Система Me^{IV} - Me^V -N-H. Сплавы на основе металлов IV и V групп лучше абсорбируют водород (вплоть до $H/Me=2$), чем чистые металлы V группы. Ранее нами был исследован ряд подобных систем [4,5]. Варьировались соотношение металлов и давление азота. Синтезированные гидридонитриды с ГЦК и ГПУ структурами имеют ряд специфических особенностей. Пока соотношение металлов находится в пределах $Me^{IV}/Me^V > 2$, конечными продуктами синтеза являются ГПУ гидридонитриды.

Здесь так же, как и в случае монометаллического гидридонитрида, проявляется эффект вхождения больших количеств атомов азота и водорода в металлическую матрицу. Суммарная концентрация азота соответствует известной предельной растворимости его в α -модификации Ti или Zr, а концентрация

водорода аномально высока по сравнению с α -твердыми растворами H_2 в Ti или Zr.

Рассмотрим систему Ti-V-N-H (табл.2). При горении смеси Ti и V в атмосфере азота (при определенных условиях) формируются нитриды с кубической структурой типа NaCl и ГПУ твердые растворы азота в Ti. Своеобразной особенностью этих нитридных ГЦК фаз на основе Ti и V в сравнении с кубической модификацией соответствующих бинарных нитридов являются: а) весьма низкое содержание азота в ГЦК фазе, б) уменьшение постоянной α кубической решетки сложного нитрида по сравнению с постоянной α бинарного нитрида титана.

В составах, бедных ванадием (N 1 и 2), при повторном сжигании двухфазных N-содержащих продуктов в H_2 происходит гомогенизация, в результате которой формируются богатые водородом однофазные титан-ванадиевые гидридонитриды с ГПУ структурой (табл.2).

Таблица 2

Структурные характеристики гидридонитридных композиций с участием Ti и V

N	Фаза	Крист. структура	Парамстр. А°		(H+N)/Me	Содер., масс.%	
			α	c		[H]	[N]
1	TiN [ASTM]	ГЦК	4,244			—	22,6
	Ti _{0,9} V _{0,1} N _{0,39}	ГЦК ГПУ	4,200			—	9,98
	Ti _{0,9} V _{0,1} N _{0,27} H _{1,2}	ГПУ	3,021	5,092	1,47	2,24	6,68
2	Ti _{0,3} V _{0,2} N _{0,36}	ГЦК ГПУ	4,206	—	—	—	9,24
	Ti _{0,8} V _{0,2} N _{0,26} H _{1,62}	ГПУ	3,036	5,092	1,88	2,55	5,62
3	Ti _{0,7} V _{0,3} N _{0,12}	ГЦК ГПУ	4,206		—	—	10,66
	Ti _{0,7} V _{0,3} N _{0,23} H _{0,8}	ГЦК	4,217		1,03	1,51	6,06
4	Ti _{0,6} V _{0,4} N _{0,38}	ГЦК	4,178		—	—	9,60
	Ti _{0,6} V _{0,4} N _{0,25} H _{0,55}	ГЦК	4,211		0,8	1,03	6,65
	VN [ASTM]	ГЦК	4,139		—	—	21,54

Составы, богатые ванадием после повторного сжигания в H_2 образуют однофазные гидридонитриды. Здесь также при горении в H_2 наблюдается процесс гомогенизации (образцы 3 и 4). Только в этом случае гомогенизация приводит к образованию ГЦК модификации. При этом величина постоянной кубической

ческой решетки за счет внедрения водорода восстанавливается, приближаясь к соответствующему значению для мононитрида титана.

Система *Ti-Nb-N-H* (табл.3) аналогична предыдущей системе, продукты горения смеси *Ti-Nb* двухфазны, с низким содержанием азота. При повторном воспламенении в H_2 происходит гомогенизация: в составах, бедных ниобием, — в сторону образования ГПУ гидридонитридов, в богатых ниобием составах — в сторону образования ГЦК гидридонитридов. При этом период решетки сложной кубической фазы повышается по сравнению с периодом нитрида титана. После горения этих составов в H_2 период ГЦК решетки продолжает повышаться. Надо отметить, что параметр a для кубических гидридонитридов *Ti-Nb* значительно отличается от a как для *TiN*, так и a для *NbN*.

Таблица 3

Структурные характеристики гидридонитридных композиций с участием *Ti* и *Nb*

N	Фаза	Крист. структура	Параметр a , Å	$(H+N)/Me$	Содер., масс.%	
					[H]	[N]
	TiN [ASTM]	ГЦК	4,244	—	—	22,60
	$Ti_{0,8}Nb_{0,2}N_{0,38}$	ГПУ			—	7,51
5	$Ti_{0,3}Nb_{0,2}N_{0,31}H_{1,3}$	ГПУ		1,61	1,9	6,25
	$Ti_{0,6}Nb_{0,4}N_{0,52}$	ГЦК	4,44	—	—	9,11
	$Ti_{0,6}Nb_{0,4}N_{0,4}H_{1,1}$	ГПУ				
6	$Ti_{0,6}Nb_{0,1}N_{0,4}H_{1,1}$	ГЦК	4,505	1,5	1,38	6,82
	$Ti_{0,4}Nb_{0,6}N_{0,72}$	ГЦК	4,450	—	—	11,8
	$Ti_{0,4}Nb_{0,6}N_{0,72}$	ГЦК				
7	$Ti_{0,1}Nb_{0,6}N_{0,15}H_{0,67}$	ГЦК	4,520	1,02	0,82	7,7
	NbN [ASTM]	ГЦК	4,386	—	—	13,1

Третья рассматриваемая система — это *Zr-Nb-N-H* (табл.4). Здесь ГПУ гидридонитриды образуются при низком содержании ниобия. Начиная с соотношения $Zr/Nb < 2,5$ и ниже наблюдается образование ГЦК гидридонитридов. И в этой системе в процессе горения происходит гомогенизация, приводящая к формированию однофазных продуктов горения. Введение ниобия приводит к понижению постоянной кубической решетки сложных нитридов на основе *Zr-Nb*. После горения в H_2 вели-

чина постоянной решетки растет за счет внедрения водорода и приближается к значению мононитрида Zr.

Расположение фазовых областей для трех рассматриваемых систем представлено на концентрационном треугольнике (рис.2).

Таблица 4

Структурные характеристики гидридонитридных композиций с участием Zr и Nb

N	Фаза	Крист. структура	Параметр		(H + N)/Me	Содер., масс. %	
			$\alpha, \text{Å}$	c		[H]	[N]
	ZrN [ASTM]	ГЦК	4,590	—	—	—	13,3
	Zr _{0,9} Nb _{0,1} N _{0,4}	ГЦК	4,62	—	—	—	5,25
8	Zr _{0,9} Nb _{0,1} N _{0,28} H _{1,3}	ГПУ	3,28	5,561	1,58	1,22	3,62
	Zr _{0,7} Nb _{0,3} N _{0,46}	ГЦК	4,53	—	—	—	6,10
9	Zr _{0,7} Nb _{0,3} N _{0,33} H _{1,15}	ГЦК	4,62	—	1,48	1,08	4,40
	Zr _{0,6} Nb _{0,4} N _{0,5}	ГЦК	4,50	—	—	—	6,65
10	Zr _{0,6} Nb _{0,4} N _{0,36} H _{1,09}	ГЦК	4,584	—	1,45	1,02	4,68
	Zr _{0,5} Nb _{0,5} N _{0,51}	ГЦК	4,47	—	—	—	6,72
11	Zr _{0,5} Nb _{0,5} N _{0,34} H _{1,04}	ГЦК	4,561	—	1,38	0,99	4,40
	NbN [ASTM]	ГЦК	4,386	—	—	—	13,1

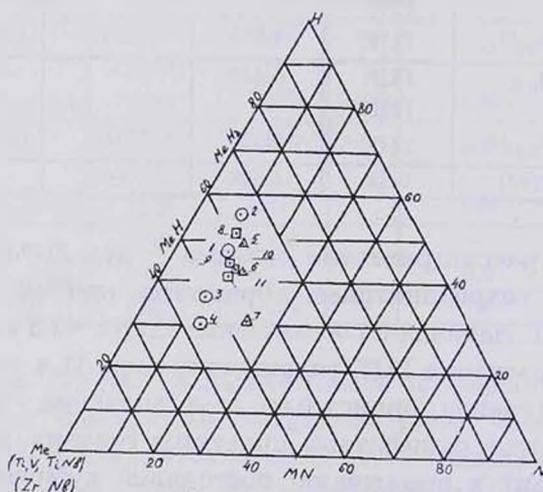


Рис.2. Концентрационный треугольник для системы Me^{IV}-Me^V-N-H.

И в этом случае наблюдается область ГПУ гидридонитридов. Специального внимания заслуживают кубические гидридонитриды с высоким содержанием водорода. Рентгеновские данные свидетельствуют о ГЦК упаковке металлической подрешетки. Что касается атомов азота и водорода, возможны два варианта трактовки достигнутых концентраций:

1. В первом варианте допускаем генетическую связь со структурным типом NaCl, свойственным кубическим нитридам. Тогда основная роль принадлежит октаэдрическим пустотам, часть которых заполняется атомами азота. В этом случае водород компенсирует дефицит азота, т.е. занимает вакансии по азоту в оставшихся октаэдрах. В пользу такой модели свидетельствует близость значений параметров α для ГЦК гидридонитридов и соответствующих моонитридов. Особенностью этого варианта является непривычное предположение о локализации большого количества водорода преимущественно в позициях большого размера. В этих составах есть еще особенность — сумма индексов неметаллов >1 . Это говорит о сверхстехиометрии по неметаллам. В этом случае атомы водорода, кроме октаэдр, должны размещаться в тетраэдрах.

2. Во второй модели мы предполагаем, что реализуется структурный тип CaF₂, свойственный бинарным гидридам (TiH₂ и ZrH₂), тогда атомы неметаллов должны заполнить преимущественно тетраэдрические поры в ГЦК подрешетке металла.

Полученные для исследуемых систем данные пока не позволяют сделать определенного суждения о природе синтезированных гидридонитридов. Требуются дополнительные исследования, чтобы установить, принадлежат ли эти составы к весьма протяженной области многокомпонентных твердых растворов или являются индивидуальной фазой внедрения. Ожидается, что последующие нейтронографические исследования позволят сделать выбор из предлагаемых моделей.

Проведенные исследования выявляют новые возможности СВС методики как синтеза сложных фаз, так и для анализа структурных особенностей полученных многокомпонентных соединений. Возможность активного подбора условий СВС позволяет в целенаправленной и сравнительно быстрой серии экспериментов получить данные об однофазных областях на трехкомпонентных диаграммах состояния.

IV-V խմբի մետաղների հիմն վրա բազմակոմպոնենտ
հիդրիդների սինթեզի գաղափարներ
ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ս. Կ. ԴՈԼՈՒԽՅԱՆ, Ա. Գ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Ն. Ն. ԱԳԱՋՅԱՆ,
Հ. Գ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Վ. Շ. ՇԵԽՄԱՆ

Ներկայացված են RfU եղանակով սինթեզված Ti -ի, Zr -ի, V -ի Nb -ի մոնո- և երկմետաղական հիդրիդները կառուցվածքային առանձնահատկությունները: Ցույց է տրվել, որ Ti -ի և Zr -ի միաֆազ α -պինդ լուծույթներում և հեքսագոնալ կիս ծրարված α - համաձուլվածքներում ազոտի առկայությունը նպաստում է ջրածնի զգալիորեն ավելի մեծ քանակների լուծմանը համեմատած α - Ti -ի և α - Zr -ի հետ: Ազոտի և ջրածնի գումարային պարունակությունը նրանցում կարող է հասնել մինչև 65 (ատ)%-ի:

$Me^{IV}-Me^V$ հիման վրա նիտրիդային ֆազերի այրումը ջրածնում (RfU) բերում է հոմոգենացման և նիստակենտրոն խորանարդային կառուցվածքով միաֆազ երկմետաղական հիդրիդներին ձևավորմանը, ընդ որում նկատվում է հիդրիդներին խորանարդային բյուրեղացանցի α պարամետրի զգալի աճ: Կոնցենտրացիոն եռանկյունների վրա ցույց են տրվել ստացված հիդրիդներին ձևավորման ֆազային տիրույթները: Երկու տարբերակով մեկնաբանվում են նաև հիդրիդներում ազոտի և ջրածնի բարձր կոնցենտրացիաների հնարավոր պատճառները:

THE STRUCTURAL PECULIARITIES OF THE POLYCOMPONENT
HYDRIDONITRIDES ON THE BASES IV-V GROUPS METALS

S. K. DOLUKHANYAN, A. G. ALEXANYAN, N. N. AGHAJANYAN,
H. G. HAKOBYAN and V. SH. SHEKHTMAN

The SHS method is highly effective for synthesis of hydridonitrides of transition metals. It has been found that in the combustion process under certain condition the monophase hydridonitrides with HCP structure and high hydrogen content are formed: $TiN_{0.3}H_{1.1}$, $ZrN_{0.3}H_{1.53}$, $Ti_{0.88}Zr_{0.12}N_{0.28}H_{1.39}$. If these compounds to regard as double solid solutions of N_2 and H_2 in α -Ti or α -Zr, then it can be noted, that the presence of nitrogen promotes the solubilization of great amount of hydrogen. Usually hydrogen has low solubility in these metals.

The total content of non-metals in described hydridonitrides is $\sum \alpha = 58-65\%$, ($\sum v = 5-9\%$). it is the main peculiarity of the obtained hydridonitrides.

On the another hand it has been shown that the axial relation of lattice parameters (c/a) of HCP hydridonitrides increases in comparison with that in α -Ti and α -Zr. It takes place by virtue of growth α and c parameters. In this case the increase of volume of elementary lattice $\Delta V/V$ as a result of hydrogen introduction has been observed. It permits to regard the HCP hydridonitrides as new ternary compounds. At combustion Ti-V-N-H, Ti-Nb-N-H and Zr-Nb-N-H systems poor of V or Nb HCP hydridonitrides also are formed. Introduction of great amount of nonmetals (N_2 , H_2) in the HCP lattice of the metallic frame manifested for Me-N-H

system. At increase of Nb or V, the combustion process leads to FCC hydridonitrides formation: $Zr_{0.7}Nb_{0.3}N_{0.25}H_{1.15}$, $Ti_{0.4}Nb_{0.6}N_{0.25}H_{1.15}$, $Ti_{0.2}Nb_{0.8}N_{0.4}H_{1.1}$, $Ti_{0.07}V_{0.3}N_{0.25}H_{0.8}$ etc.

The main peculiarity of the FCC modification is the sum of index >1 . For hydridonitrides the two models of NaCl or CaF_2 structure types are possible.

The concentration triangles were produced, where the FCC and HCP hydridonitrides regions were separated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мержанов А.Г., Боровинская И.П. // ДАН СССР, 1972, т.204, №2, с.366.
- [2] Долухаян С.К., Александян А.Г., Сейранян Г.Б., Агаджанян Н.Н., Налбандян А.Б. // ДАН СССР, 1984, т.276, №1, с.136.
- [3] Долухаян С.К., Александян А.Г., Налбандян А.Б., Мержанов А.Г. // ФГВ, 1985, №3, с.73.
- [4] Агаджанян Н.Н., Долухаян С.К. // ФГВ, 1990, №6, с.120.
- [5] Долухаян С.К., Каримян Р.А. // ФГВ, 1990, №6, с.116.
- [6] Александян А.Г., Долухаян С.К., Бейбутян В.М., Акопян А.Г., Шехтман В.Ш. // ФГВ, 1996, №6, с.62.
- [7] Андриевский Р.А., Бойко Е.Е., Калишин В.П. // Кристаллография, 1967, т.12, №6, с.1068.
- [8] Сумин В.В., Морозов В.В. // Физика металлов и металловедение, 1987, т.63, №6, с.1159.
- [9] Самсонов Г.В., Антонова М.М. // Журнал прикладной химии, 1973, т.46, №1, с.13.

ГЛУБОКОЕ ОКИСЛЕНИЕ РЯДА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА
НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МЕДИ

Յ. Փ. ՏԱԱԿՅԱՆ, Ր. Ր. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Ա. Ա. ՄՐԱԴՅԱՆ և Թ. Ա. ԳԱՐԻԲՅԱՆ

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

Поступило 25 VII 1997

Изучено глубокое окисление воздухом CH_4 , C_2H_6 , CH_3OH и их смесей, а также C_3H_6 и CO на оксиде меди, Cu -клиноптилолитовых катализаторах с разным содержанием меди (0,16 — 8,5вес.%) и на сверхпроводящих материалах: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и $\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$, приготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и печной керамической технологией (ПКТ).

Изученные катализаторы в глубоком превращении C_1 - C_4 углеводородов, CH_3OH и CO при $T=573\text{K}$ можно расположить в следующий ряд по каталитической активности (КА): 6,3 вес.% Cu -клиноптилолит > $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ /СВС/ > CuO > $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ > $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ /ПКТ/ > $\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ /СВС/.

Рис. 1, табл. 2, библиографических ссылок 18.

Одним из наиболее надежных и перспективных методов дезактивации промышленных выбросов в атмосферу является каталитический. Реакции глубокого окисления органических соединений практически необратимы, что позволяет полностью превратить токсичные органические вещества в безвредные продукты — CO_2 и H_2O . Особенно широко в этих целях используются оксидные каталитические системы (из-за дешевизны и стойкости к ядам), в том числе и катализаторы на основе окси-

да меди. Ранее нами было изучено глубокое окисление CH_3OH воздухом на SiO_2 и Cu/SiO_2 [1], а также на Al_2O_3 [2]. Установлено, что удельная поверхность и пористость носителя определяют направление процесса. Большую роль в глубоком окислении играют кислотность и Me-O связь оксидных систем [3].

Природные цеолиты, в частности клиноптилолиты, представляют собой минералы с типичной формулой $\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}/\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ меняется в клиноптилолитах от 6,5 до 10,5 и определяет ионнообменную емкость. В состав клиноптилолитов входят, кроме Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ионы Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} . От природы катионов, входящих в состав клиноптилолита, зависят его термо- и каталитические свойства. Алюмокремнекислый каркас клиноптилолита сохраняет свою устойчивость при вхождении во внутрикристаллическую полость различных катионов [4]. Поэтому введение катионов меди в клиноптилолит Ноемберянского месторождения (дешевого природного сырья) и изучение каталитических свойств модифицированного таким образом минерала в глубоком окислении C_1 - C_3 углеводородов, CO и CH_3OH представляло большой научный и практический интерес.

Синтезированные на основе CuO сложные оксидные системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и $\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$, обладающие высокотемпературными сверхпроводящими (ВТСП) свойствами, в настоящее время используются в качестве катализаторов парциального [5] и глубокого превращения углеводородов и CO [6]. В работе [7] была изучена термостимулированная десорбция (ТСД) кислорода в керамических образцах, приготовленных различными методами. Установлены три максимума (~550, ~690 и ~920К), соответствующие различным стадиям процесса на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, приготовленном методом СВС. В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, приготовленном ПКТ, имеется один отчетливый максимум при $T \sim 793\text{K}$. Наличие нескольких стадий десорбции кислорода связывается с разными формами существования атомов кислорода в структуре керамики.

Исходя из вышесказанного представлялось интересным исследовать КА ВТСП материалов, приготовленных разными методами в глубоком окислении C_1 - C_4 углеводородов, CH_3OH и CO , и сравнить ее с КА CuO и Cu -клиноптилолитовых катализаторов. Изучение каталитических свойств указанных ВТСП

материалов, в свою очередь, может дать дополнительную информацию о структурных особенностях, стабильности и механизме их деградации.

Экспериментальная часть

На проточной каталитической установке в цилиндрическом реакторе, $d=1,5$ см, при атмосферном давлении изучалось глубокое окисление воздухом 1,5об.% CH_3OH ; 2об.% CH_4 ; 2об.% C_2H_6 , а также смесей, содержащих 1,5об.% $\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{об.}\% \text{CH}_4$ и 1,5об.% $\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{об.}\% \text{C}_2\text{H}_6$. Скорость потока сохранялась постоянной и равной $480 \text{ см}^3/\text{мин}$. Объем катализаторов — $0,5 \text{ см}^3$. Окисление C_3H_6 и CO изучалось при атмосферном давлении в U-образном реакторе, $d=1,2$ см, $l=5$ см. Объем катализатора — $0,35 \text{ см}^3$. Смесей содержали $\text{CO}:\text{O}_2:\text{N}_2=1:5:4$ и $\text{C}_3\text{H}_6:\text{O}_2:\text{N}_2=1:6:17,5$. Скорость потока $11 \text{ см}^3/\text{мин}$. Интервал температур составлял 420-720К.

Исследования проводились на медьсодержащих катализаторах CuO и Cu^{2+} /клиноптилолит с разными весовыми процентами меди (0,16; 4,8; 6,3; 8,5); на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и $\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$, приготовленных СВС [8] и ПКТ методами, а также на $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$.

Cu^{2+} /клиноптилолит различного состава получали нанесением соответствующих количеств меди Ноемберянского месторождения Армении. Катализатор $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ — K_1 с $T_c=91\text{K}$ был получен в ИСМАН методом СВС [8]. Образцы K_2 — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с $T_c=89\text{K}$ и K_3 — $\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ синтезировались ПКТ и отжигались в воздухе: K_2 — 48 ч и при $T=1173\text{K}$; K_3 — 5 ч при 1123K .

Исходные реагенты и конечные продукты реакции анализировались хроматографически [9]. За изменением состояния катализаторов следили методом ЭПР. Регистрация спектров ЭПР образцов проводилась при температурах 77 и 298 с помощью спектрометра "Varian E-104A", работающего на частоте 9,3 ГГц с частотой модуляции 100 кГц. Для измерения использовались одинаковые навески образцов, которые помещались в кварцевую ампулу, установленную строго в центре резонатора ЭПР-спектрометра. Регистрация спектров ЭПР ВТСП-материалов проводилась при давлении кислорода над образцами в 200 мм рт.ст. и СВЧ-мощности 2 мВт [10].

Результаты и их обсуждение

Предварительными опытами было показано, что пекаталитическое окисление CO , C_3H_6 и CH_3OH в реакторе, полностью заполненном кварцевой насадкой, в исследуемых соотношениях смеси при указанной скорости потока начинается при температурах выше 573К для CO , C_3H_6 и 773К для CH_3OH . Метан и этан окисляются в этих условиях при температуре выше 850К.

а) Каталитическое окисление воздухом метанола, метана и этана, а также метан- и этан-метанольных смесей

В первой серии экспериментов было изучено окисление 1,5об. % CH_3OH воздухом на CuO и медьсодержащих клиноптилолитах с разным весовым процентом меди. Исследовалась также возможность использования $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (СВС), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (ПКТ) и $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ в качестве катализаторов этого процесса.

В табл.1 сведены данные, полученные в ходе этих исследований. Как видно, 6,3% Cu -клиноптилолит проявляет самую высокую активность, на нем конверсия CH_3OH в CO_2 100%. Катализатор сохраняет свою КА во времени. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, полученный методом СВС, также является активным и стабильным катализатором окисления CH_3OH . Конверсия последнего в CO_2 на нем более чем в 2 раза выше, чем на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, приготовленном ПКТ.

Таблица 1

Изменение конверсии и состава продуктов окисления CH_3OH при атмосферном давлении, $T=573\text{K}$, $W_{\text{потока}}=480 \text{ см}^3/\text{мин}$, состав смеси 1,5об. % CH_3OH в воздухе

Катализатор	CO_2 , об. %	Конверсия CH_3OH в CO_2 , %
CuO	1,05	70
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ /СВС/ - K_1	1,12	75
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ /ПКТ/ - K_2	0,4	30
$\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ - K_3	1,02	68
6,3% Cu - клиноптилолит	1,48	100
0,16% Cu - клиноптилолит		34
4,8% Cu - клиноптилолит		67
8,5% Cu - клиноптилолит		75

Окисление метанола на CuO начинается уже с 450K , а при 573K конверсия его достигает 70%, селективность в CO_2 — 100%. Однако после шести часов работы активность катализатора резко падает.

Известно, что одной из основных причин дезактивации катализаторов в ходе превращения органических соединений является образование и накопление продуктов уплотнения. В ходе окисления CH_3OH на CuO наблюдалось нарушение материального баланса по углероду, а при отжиге катализатора в воздухе хроматографический анализ показал наличие CO_2 в продуктах.

Нами были проведены исследования по реокислению дезактивированного CuO смесью воздуха и паров пероксида водорода ($<0,1$ об.%) при 600K в течение 2 ч. После такой обработки катализатора температура начала реакции снижалась на 20° . Сильно росла конверсия метанола в CO_2 ($600 - 96\%$) в первые 5 мин, но уменьшаясь со временем, она даже через 6 ч оставалась равной 80%, что выше, чем в первые минуты работы CuO , не обработанного смесью воздух- H_2O_2 . Отжиг дезактивированного CuO при 600K в воздухе не дает такого эффекта.

Подача смеси воздух- H_2O_2 в течение 5 мин после каждого часа подачи смеси метанол-воздух позволила поддерживать CuO в активном состоянии, с конверсией метанола в CO_2 93% в течение длительного времени (>24 ч) и воспроизводить результаты после остановки работы. Таким образом, периодическая подача воздуха с пероксидом водорода позволяет удалять образовавшиеся в ходе взаимодействия реагент-воздушной смеси продукты уплотнения, открывая активные центры катализатора и, возможно, создавая новые, за счет распада H_2O_2 на поверхности оксидов с образованием радикалов [11].

После того, как были найдены самый активный катализатор — 6,3% Cu -клиноптилолит и наилучшие условия эксперимента ($T=573\text{K}$, поток $480 \text{ см}^3/\text{мин}$), было проведено окисление воздухом при атмосферном давлении 2 об.% CH_4 ; 2 об.% C_2H_6 и смесей 2 об.% CH_4 + 1,5 об.% CH_3OH и 2 об.% C_2H_6 + 1,5 об.% CH_3OH . Данные сведены в табл.2, из которой видно, что наличие метанола в смеси с метаном и этаном увеличивает конверсию последних в CO_2 , конверсия CH_3OH при этом не меняется (99%). Повышение температуры окисления CH_4 на 20° приводит к уменьшению в продуктах CO_2 и образованию других кислородсодержащих продуктов.

Таблица 2

Конверсия в CO_2 метанола, этана и метан- и этан-метанольных смесей при окислении воздухом при атмосферном давлении, $T=573\text{K}$, $W_{\text{потока}}=480 \text{ см}^3/\text{мин}$, катализатор 6,3 вес.%
Cu – клиноптилолит

Смесь	Конверсия, %		
	CH_3OH	C_2H_6	C_2H_4
1,5 об.% CH_3OH + воздух	99		
2 об.% C_2H_6 + воздух		60	
2 об.% C_2H_4 + воздух			75
1,5 об.% CH_3OH + 2 об.% C_2H_6 + воздух	99	70	
1,5 об.% CH_3OH + 2 об.% C_2H_4 + воздух	99		90

б) Каталитическое окисление C_3H_6

При 573K реакция осуществлялась только на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (СВС) – K_1 , 6,3% Cu-клиноптилолите, CuO и $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Единственные продукты – CO_2 и H_2O . Конверсия пропилена на этих катализаторах 78, 81, 6, 10%, соответственно. На остальных изученных катализаторах – K_2 – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и K_3 – $\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$, приготовленных ПКТ при 573K, превращения пропилена не обнаружено.

Повышение температуры до 623K приводит к резкому увеличению конверсии пропилена на CuO – с 6 до 85%. На K_1 и Cu-клиноптилолите конверсия пропилена в CO_2 достигает 100%. При 773K – 100% конверсия пропилена в CO_2 наблюдается и на CuO , а на $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ она увеличивается до 35%. На K_2 и K_3 при 773K конверсия пропилена остается низкой – 2 и 12%, соответственно.

Сравнение данных, полученных по окислению C_3H_6 на K_1 и K_2 при разных температурах, с данными [6] по окислению $\text{C}_3\text{H}_5\text{-I}$ в тех же условиях показывает, что если при 570K бутен окисляется на K_1 более эффективно, чем C_3H_6 , то при 620K они конвертируют в CO_2 одинаково (100%). На K_2 конверсия бутена и в этих условиях остается ~2-3%.

Методом ЭПР измерялась относительная интенсивность НПС ($J_{\text{НПС}}$) исходных образцов, которая располагалась в следующий ряд: $\text{K}_1 > \text{K}_3 > \text{K}_2$. Сигнал ЭПР ионов Cu^{2+} в аксиаль-

ном окружении с параметрами $g_{\parallel} = 2,22 \pm 0,01$ и $g_{\perp} = 2,08 \pm 0,01$ и шириной линии $\Delta H = 150$ Гаусс вблизи 3200 Гаусс наблюдался лишь в образце K_2 , полученном ПКТ (рис.а). Параметры этого сигнала совпадают с параметрами, отнесенными к примесной фазе $YBaCuO_5$ [12,13].

Измерения $J_{НПС}$ и $J_{Cu^{2+}}$, коррелирующих с СП свойствами ВТСП материалов [10,14], на всех образцах до и после реакции окисления C_3H_6 показали, что K_1 и K_2 деградируют — теряют СП свойства. Это выражается в исчезновении НПС и появлении на K_1 ЭПР сигнала ионов Cu^{2+} (рис.в). Образец K_2 с самого начала (до реакции) имел Cu^{2+} ионы, отнесенные к примесной фазе Y_2BaCu_5 [12,13] (рис.а). В ходе реакции окисления C_3H_6 на K_2 количество ионов Cu^{2+} увеличивается ($J_{Cu^{2+}}$ выросла в 2 раза).

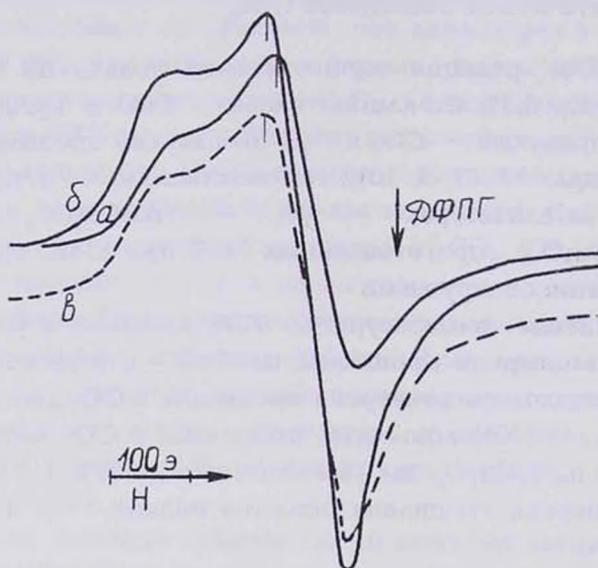


Рис. Спектры ЭПР ионов Cu^{2+} образцов $YBaCu_3O_{7-x}$ до и после реакции окисления C_3H_6 : а) исходный образец K_2 , б,в) K_2 и K_1 после реакции окисления C_3H_6 .

g -Фактор ЭПР сигнала ионов Cu^{2+} на K_1 и K_2 после реакции одинаковый, но несколько отличается от g -фактора ионов Cu^{2+} на K_2 до реакции.

Увеличение количества ионов Cu^{2+} и изменение g -фактора можно объяснить влиянием исходных реагентов — C_3H_6 , O_2 и

конечных продуктов реакции: воды [15], CO , CO_2 [16,17]. Потеря СП свойств K_1 , приготовленного СВС, не снижает его КА, в то время как K_3 , сохраняющий в ходе реакции окисления C_3H_6 свои СП свойства ($J_{\text{НПС}}$ и $J_{\text{Cu}^{2+}} = \text{const}$), проявляет низкую КА. Последнее имело место и при окислении C_4H_8 -1 на этих катализаторах [6].

в) Каталитическое окисление CO

В следующей серии экспериментов исследовалась относительная активность катализаторов при окислении монооксида углерода. Самым активным катализатором окисления CO является и в этом случае 6,3% Cu -клиноптилолит (410К — 100% конверсия). На втором месте по активности стоит CuO . Конверсия CO на нем достигает 99% при 458К. Однако катализатор быстро теряет свою активность, чего не наблюдается при окислении CO на K_1 . Конверсия CO на приготовленном методом СВС катализаторе K_1 , хотя и достигает 100% при более высокой температуре (573К), но остается неизменной в течение длительного времени. Попеременная подача $\text{CO} + \text{воздух}$ и $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CO} + \text{воздух}$ приводит к активации CuO . Конверсия в CO_2 сохраняется 99% во времени.

В работе [17] было показано, что в образцах K_1 и K_2 происходит снятие слабосвязанного кислорода (в K_1 — частичное, а в случае K_2 — полное), что приводит к уменьшению количества сверхпроводящей фазы образцов. В случае $\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ изменения свойств керамики не происходит, однако этот материал не является селективным катализатором. Активность катализаторов в этом процессе изменяется так же, как и в случае окисления пропилена в следующем ряду: 6,3% Cu -клинопт. > $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (СВС) > CuO > $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ > $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (ПКП) > $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$.

Из полученных данных следует, что среди изученных катализаторов наиболее эффективным является дешевый катализатор Cu -клиноптилолит, на котором с высокой конверсией и селективностью осуществляется глубокое окисление C_1 - C_3 углеводородов, CO и CH_3OH . В работе [18] показана зависимость КА окислов от энергии связи кислорода на поверхности. Известно, что энергия связи металл-кислород в оксиде меди

невелика, что и определяет малую термическую устойчивость его кислородных соединений.

Прохождение через тах зависимости КА от количества введенной в клиноптилолит добавки меди (табл.2, тах при 6,3 вес.%), имеющее место при окислении CH_3OH воздухом (а также, скорее всего, и при окислении других органических соединений), можно объяснить одновременно и противоположно действующими факторами: снижением энергии связи кислорода и усилением тормозящего действия CO_2 и H_2O — основных продуктов окисления CH_3OH .

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, полученный методом СВС, в отличие от K_2 и K_3 , полученных ПКТ, также является активным катализатором этих процессов. Температура, при которой K_1 проявляет максимальную активность в глубоком окислении CO , C_3H_6 , так же, как и C_4H_8-1 [6], в отличие от K_2 и K_3 , совпадает с температурой максимальной десорбции слабосвязанного кислорода [7], что является спецификой K_1 и определяет его КА.

Найдены условия, позволяющие держать катализатор CuO в активном состоянии во времени — попеременная подача смеси реагент — воздух, воздух — пероксид водорода.

Авторы выражают благодарность Международному научному фонду Дж.Сороса (Грант RYJ000) и Американскому университету Армении за финансовую поддержку работы.

ՄԻ ՇԱՐՔ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ Ե ԱԾԽԱԾՆԻ ՄՈՆԻՏՈՐՄԵՆԿԻ ԽՈՐՐԸ ՕՔՍԻԴԱՅՈՒՄԸ ՊՂՆՉԻ ՕՔՍԻԴԻ ՀԻՍԱՆ ՎՐԱ ՍՏԵՂԾՎԱԾ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՎՐԱ

Է. Յ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ա. ՄՈՒՐԵՂՅԱՆ և Թ. Ա. ՂԱՐԻՔՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթանի, էթանի, մեթանոլի և դրանց խառնուրդների, ինչպես նաև պրոպիլենի և CO -ի խորը օքսիդացումը օդով, տարբեր քանակությամբ պղինձ ($0,16-0,54\text{շն.}\%$) պարունակող Cu - կլինոպտիլոլիտային կատալիզատորների և գերհաղորդիչ նյութերի ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ և $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$) վրա պատրաստված բարձր ջերմաստիճանային ինքնատարածման սինթեզի (ՔԻՍ) և վառարանային (ՎԵ) եղանակով:

Հաստատված է, որ 300°C ջերմաստիճանում CH_4 -ի, C_3H_6 -ի և CH_3OH -ի խորը օքսիդացման ռեակցիաների համար կատալիզատորները ըստ իրենց կատալիտիկ ակտիվության կարելի է ներկայացնել հետևյալ շարքով՝ $6,34\text{շն.}\%$ Cu -կլինոպտիլոլիտ > $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (ՔԻՍ) > CuO > $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ > $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (ՎԵ) > $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ (ՔԻՍ).

DEEP OXIDATION OF CERTAIN ORGANIC COMPOUNDS AND CO BASED CuO CATALYSTS

E. F. SAAKYAN, R. R. GRIRORYAN, A. A. MURADYAN and T. A. GHARIBYAN

Deep oxidation of CH_4 , C_3H_6 and CO by air on the CuO, Cu-clinoptilolite, containing various quantity of copper (0,16-8,5 weight %), and on the complex oxide systems: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ prepared by the self-propagating high temperature synthesis (SHS) and by furnace method (FM) has been investigated. It has been established that 6,3%Cu-clinoptilolite and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (SHS) are effective catalysts for these processes. These catalysts preserve their catalytic activity (CA) for a long period of time. CH_3OH oxidation on CuO begins at 180°C and at 300°C conversion reaches 70%, selectivity-100%. However, after six hours conversion decreases down to 40%. Introduction of mixtures of reagent-air or air- H_2O_2 (<0,1 vol.%) allows to increase conversion up to 93%, and to keep CuO in stable state. Investigation of catalytic properties of the HTSC-materials has allowed to receive supplementary information about structure peculiarities, stability and the mechanism of degradation.

The catalysts for deep oxidation of CH_4 , C_3H_6 , Co and CH_3OH 300°C by their CA form the sequence: 6,3% Cu-clinoptilolite > $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (SHS) > CuO > $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ > $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (FM) > $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ (SHS).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Григорян Р.Р., Мурадян А.А., Гарибян Т.А., Симонова Л.Г. // Кинетика и катализ, 1991, т.32, с.902.
- [2] Григорян Р.Р., Гарибян Т.А. // Арм. хим. ж., 1991, т.44, №1, с.3.
- [3] Мурадян А.А., Гарибян Т.А. // Хим. физика, 1990, т.9, №5, с.635.
- [4] Хачатурян К.К. Сорбционные и разделительные свойства клиноптилолитовых пород различных месторождений. Дисс. на соиск. уч.ст.к.х.н., Тбилиси, 1987, 203с.
- [5] Lee I. K.J.S. NG. // Catal. lett., 1989, №2, p.403.
- [6] Мурадян А.А., Манукян Н.С., Газарян К.Г., Саакян Э.Ф., Гарибян Т.А., // Кинетика и катализ, 1994, т.35, №6, с.899.
- [7] Мержанов А.Г., Баринов Ю.Н., Боровинская И.П. // ОФХТ, 1990, т.3, №6, с.1111.
- [8] Мержанов А.Г., Боровинская И.П. // ДАН СССР, 1990, т.311, №1, с.96.
- [9] Мурадян А.А., Манукян Н.С., Гарибян Т.А. // Хим. физика, 1991, т.10, №10, с.1326.
- [10] Мурадян А.А., Гарибян Т.А., Газарян К.Г., Арутюнян М.Г. // СФХТ, 1991, т.4, №9, с.1761.
- [11] Арутюнян А.Ж., Газарян К.Г., Гарибян Т.А., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // Кинетика и катализ, 1988, т.29, №4, с.880.
- [12] Yu S.T., Hwong J.G., Tsai C-C., Lii K.H. // Solid state Commun, 1989, v.77, №2, p.683.

- [13] *Мурадян А.А., Саакян Э.Ф., Гарибян Т.А.* // Неорган. материалы, т.29, №5, с.697.
- [14] *Jones R., David J. Keeble, Maritin R. Harrison.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1990, v.86, №4, p.683.
- [15] *Черанев А.М., Розов С.П., Миронов В.С., Борисова Л.Н.* // ОФХТ, 1990, т.3, №6, с.1009.
- [16] *Tabata K.* // J. Mater. Sci. Lett, 1988, v.7, №2, p.147.
- [17] *Мурадян А.А., Гарибян Т.А., Арутюнян М.Г.* // Кинетика и катализ, 1992, т.33, №3, с.605.
- [18] *Поповский В.В.* Концепция энергий связи в проблеме предвидения каталитического действия, с.37 // в кн. Механизм гетерогенно-каталитических реакций окисления, Новосибирск, 1993г

ПРЕВРАЩЕНИЕ ХЛОРИДОВ МЕДИ В УСЛОВИЯХ
ВОЗДЕЙСТВИЯ ЦЕПНЫХ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

К. А. МАНТАШЯН, А. А. МАНТАШЯН и К. Ю. МЕЖЛУМЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван
Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН
Республики Армения, Ереван.

Поступило 7 VII 1998

Изучены превращения хлоридов меди под воздействием цепной газофазной реакции (метод ВЦР) окисления пропан-бутановой смеси. Процесс изучался в цилиндрических кварцевых реакторах, в струевых условиях осуществления цепной газофазной реакции, с помещенным внутри реактора образцом твердофазного хлорида меди определенной навески. О глубине процесса и продуктах превращения твердой фазы судили по данным рентгенофазового анализа. Опыты проводились в широком диапазоне температур (290-698⁰С) при различных содержаниях углеводорода (RH) и кислорода (O₂) в исходной реагирующей газовой смеси (RH:O₂=10:(1±10)), различных временах контакта газофазной реакции (τ_к) и различных временах экспозиции (t). Установлено, что в зависимости от условий процесса продуктами химического превращения безводного дихлорида меди (CuCl₂) являются: CuCl (кубической сингонии), Cu₂(OH)₃Cl (гексагональной и орторомбической сингонии), Cu(OH,Cl)₂·3H₂O (моноклинной сингонии), Cu₂O (кубической сингонии) и полностью восстановленная медь (кубической сингонии). Протекание процесса определяется такими параметрами, характеризующими цепной газофазный процесс, как отношение RH:O₂ и τ_к. При определенных условиях осуществления цепной реакции процесс протекает до полного превращения твердой фазы в металлическую медь. Воздействие на дихлорид меди только углеводородом не приводит к глубоким превращениям.

Рис. 2, табл. 5, библи. ссылок 20.

Эффективность применения нового принципа осуществления гетерофазных химических процессов методом ВЦР (воздействие цепной реакцией) апробирована на целом ряде неорганических материалов и соединений [1-3]. Расширен класс химических соединений, подвергающихся интенсивному превращению с помощью воздействия цепных газофазных реакций. Установление пределов применимости метода ВЦР для соединений с различными свойствами и строением, на наш взгляд, является объективной необходимостью.

Новый подход к осуществлению превращений твердофазных неорганических соединений позволил реализовать ряд процессов, представляющих также практический интерес. Были изучены превращения сульфидов и оксидов различных металлов, металлургических шлаков, а также природных кварцитов и перлитов под воздействием цепных реакций окисления и хлорирования углеводородов и водорода.

Следует особо отметить, что в последних работах в данной области [4,5] впервые были обнаружены также стабильные промежуточные продукты превращения, что свидетельствует о сложном характере химических превращений и многообразии элементарных стадий в ходе осуществления радикально-цепных гетерофазных химических процессов ВЦР-методом.

Атомы и свободные радикалы, возникающие в ходе цепной газофазной реакции, обладая высокой реакционной способностью, активно вступают в различные химические реакции с твердофазным соединением, обеспечивая протекание гетерофазных процессов с высокой скоростью при пониженных температурах. Осуществляется процесс гомогенно-гетерогенного химического превращения, определяемого взаимовлиянием реакций, протекающих в газовой и твердой фазах.

Основными объектами предыдущих исследований, результаты которых были обобщены в [1-3], являлись плохо диссоциирующие и плохо растворимые соединения – оксиды и сульфиды различных металлов. В настоящей работе предприняты исследования с целью изучения особенностей гетерофазных превращений в режиме ВЦР соединений другого класса – хлоридов металлов, в частности хлоридов меди. Выбор данного объекта исследования обусловлен и тем, что при воздействии цепной реакцией хлорирования метана на халькопирит (CuFeS_2)

образуется дихлорид меди (CuCl_2) [6-8]. Дальнейшее превращение дихлорида меди под воздействием цепной реакции окисления углеводородов в целях получения металлической меди (в частности порошкообразной меди) представляет также практический интерес.

Следует отметить, что, хотя хлориды меди считаются ионными соединениями, тем не менее для них характерно также наличие ковалентных связей. Так, например, в монохлориде меди (CuCl) связи носят преимущественно ковалентный характер и энергия связи составляет $D_0^{\text{CuCl}} = 89,7 \pm 2$ ккал/моль [9]. Вместе с тем энергии связей в углеводородах не меньше этой величины. Поэтому для радикалов, возникающих в реакции окисления углеводородов, взаимодействия с хлоридами меди могут протекать с такими же активационными барьерами, что и реакции продолжения цепи с углеводородами в газовой фазе. Правда, нужно учесть также отличие между углеводородами и хлоридами меди, которое заключается в наличии кристаллической решетки у последних.

Судя по теплотам образования ($\Delta H_{298}^{\text{CuCl}_2} = -5$ и $\Delta H_{298}^{\text{CH}_4} = -17,88 \pm 0,08$ ккал/моль [10]), дихлорид меди (CuCl_2) не должен быть существенно устойчивее к химическим превращениям, чем метан (CH_4). Значительной устойчивостью к химическим превращениям может обладать другой галогенид меди – CuF_2 , для которого $\Delta H_{298}^{\text{CuF}_2} = -66,0$ ккал/моль [10].

В данной работе изучались превращения хлоридов меди под воздействием цепной реакции окисления углеводородов, которая может быть применена для осуществления восстановительных процессов [1-3]. Концентрация свободных радикалов в цепных реакциях окисления различных углеводородов, в режиме медленного окисления при температурах $300-500^\circ\text{C}$ может достигать $10^{13} + 10^{14}$ см⁻³ [11-13], а в режиме холодных пламен (при $T = 350-370^\circ\text{C}$) превышает величину 10^{14} см⁻³ и приближается к значению 10^{15} см⁻³ [14].

Эти данные говорят о том, что при температурах $300-500^\circ\text{C}$ цепные реакции окисления углеводородов с такой концентрацией свободных радикалов могут быть газовой средой с достаточно высокой химической активностью для осуществления эффективных гетерофазных химических процессов.

Необходимо отметить, что при окислении углеводов (RH) образуются радикалы различного строения: R, RO, RO₂, R'CO₂, R'CO₃, HCO, HCO₃, HO₂, OH, H и др. [11-14]. Эти активные частицы вступают в различные элементарные реакции с твердофазными соединениями и как показано в [4,5], также приводят к образованию различных промежуточных продуктов.

Методика эксперимента

В качестве цепной реакции окисления углеводов выбрана реакция окисления пропан-бутановых смесей, которая начинает протекать достаточно интенсивно уже при температурах 350÷400°С. В качестве исходного хлорида меди использовался реактив – безводный дихлорид меди (CuCl₂) марки "х.ч."

Гетерофазный химический процесс превращения дихлорида меди осуществлялся в проточных условиях протекания цепной газофазной реакции в цилиндрическом кварцевом реакторе. Исходное твердофазное соединение (CuCl₂) различных навесок (от 0,5 до 4 г) помещалось в реактор в кварцевых лодочках. Реактор помещался в трубчатую терморегулируемую электропечь. С целью регистрации температуры в зоне реакции и терморегулирования нагревателя использовались хромель-алюмелевые и платино-платинородиевые термодпары. Термодпара в реакторе помещалась в кварцевый чехол. Измерения температуры производились с помощью потенциометра постоянного тока. Площадь (S) и глубина засыпки (h) образцов варьировались соответственно: S – от 2,8 до 12 см², h – от 0,1 до 0,8 см. Поток смеси реагирующих газов непрерывно поступал в реактор с торца с определенной скоростью. Время прохождения реагирующей смеси через нагретую зону реактора (или время контакта (τ_к)) поддерживалось постоянным в течение всего опыта. При фиксированных времени контакта и температуре в реакторе реализуется непрерывное протекание цепной реакции на определенной стадии ее развития. Таким образом, в течение всего опыта в реакторе поддерживается определенный режим протекания цепной реакции с определенной концентрацией свободных радикалов. Углеводородные газы (RH) и кислород (O₂) поступали из металлических

баллонов и до входа в реактор перемешивались в шарообразном стеклянном смесителе. Соотношения газовых реагентов ($RH:O_2$) и скорости потоков (W) контролировались реометрами и регулировались с помощью специальных металлических вентилях. Прореагировавшие газы после выхода из реактора с целью очистки поступали в последовательно соединенные ловушки, заполненные раствором щелочи и водой. Опыты проводились в широком диапазоне температур $290\div 698^\circ C$, при различных соотношениях углеводород-кислородных смесей ($RH:O_2$), различных временах контакта (τ_k) и различных временах экспозиции – продолжительности опыта (t).

Продукты превращения твердой фазы подвергались рентгенофазовому анализу на рентгеновских дифрактометрах марки "ДРОН" с излучением CuK_{α} . Расшифрованные дифрактограммы идентифицировались с помощью рентгенометрической картотеки ASTM. Количественные оценки основывались на измерениях и сравнениях рентгенограмм. Вероятный процент ошибки, согласно методике, составлял $2\div 7\%$. Осуществлялось также радиоспектроскопическое исследование образцов с применением метода ЭПР. Исследования проводились на ЭПР радиоспектрометрах "SE/X-2543-Radiopan" и "РЭ-1306". Продукты превращения, в частности $CuCl$, в определенных случаях подвергались химическому анализу. Для визуальных наблюдений использовался оптический микроскоп "МБС-9" с увеличением до 98 раз.

При проведении экспериментов учитывались некоторые физико-химические свойства дихлорида и монохлорида меди. Как известно, дихлорид меди при нагревании выше температуры плавления разлагается с выделением хлора [15]. По различным данным [15-17], для дихлорида меди $T_{пл} = 498; 596; 630^\circ C$. Распад дихлорида меди по реакции $CuCl_2 \rightarrow CuCl + \frac{1}{2}Cl_2$ начинается уже при $\sim 500^\circ C$ [18]. А по данным [19], дихлорид меди разлагается (выделяя хлор) при $993^\circ C$. При $110^\circ C$ $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ теряет две молекулы воды [16, 17]. По данным [15], $CuCl_2$ при $T > 380^\circ C$ имеет упругость пара ~ 13 Торр и достигает $685,3$ Торр при $T = 516,7^\circ C$. В то же время $CuCl$ плавится уже при $T_{пл} = 430^\circ C$ и кипит при $T_{кип} = 1490^\circ C$ [15, 17]. Но, в отличие от дихлорида ($CuCl_2$), монохлорид меди ($CuCl$) кипит без разложения, т.е. устойчив к распаду. При этом упругость пара

CuCl (в отличие от CuCl_2) составляет 61,5 *Torr* только при $T > 878^\circ\text{C}$ и 760 *Torr* при $T = 1367^\circ\text{C}$ [15]. В процессе проведения всех экспериментов эти факторы особо учитывались (показатели упругости пара и др.).

Основываясь на перечисленных физико-химических свойствах хлоридов меди, в данной работе поставлены также опыты в две стадии (т.н. двухстадийные опыты). В первой стадии опытов этой серии экспериментов CuCl_2 подвергался воздействию цепной газофазной реакцией при сравнительно низких температурах ($340 \div 355^\circ\text{C}$), при которых CuCl_2 полностью переходил в более устойчивый к температурным воздействиям CuCl . Во второй стадии процесс проводился при повышенных температурах. Такой подход позволял проводить и изучать гетерофазный процесс превращения хлоридов меди методом ВЦР в широком диапазоне температур ($290 \div 670^\circ\text{C}$).

Другие параметры процесса варьировались в следующих пределах: соотношения газовой смеси $\text{RH}:\text{O}_2$ от 1:1 до 10:1 (и более); времена контакта τ_k от 9 до 122 с; времена экспозиции t от 20 до 190 мин. Опыты проводились в реакторах с различными диаметрами. Однако основные результаты были получены в реакторе с $d = 4,4$ см и $l = 6,5$ см.

Во всех случаях исходный образец безводного CuCl_2 до проведения эксперимента подвергался дополнительной термообработке при $T > 150 \div 200^\circ\text{C}$ с целью исключения следов воды и обеспечения абсолютно безводного CuCl_2 .

Основные результаты и их обсуждение

Несмотря на наличие в литературе физико-химических показателей по дихлориду и монохлориду меди, тем не менее было необходимо экспериментально проверить поведение дихлорида меди в условиях нашего эксперимента с целью получения дополнительных данных. В реактор при различных температурах помещались образцы различных навесок, которые выдерживались определенное время в нагретом реакторе. Затем проверялось изменение массы и химического состава образца. Результаты некоторых опытов по термическому воздействию приводятся в табл.1.

Превращение CuCl_2 под воздействием температуры

Опыт №	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Время экспозиции $t, \text{мин}$	Масса исходного образца $m, \text{г}$	Содержание продуктов превращения, %		Примечания
				$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{(\#)}$	CuCl	
1	318	31	1,0015	100	—	—
2	360	21	1,001	24 75	— —	кристаллизация — 25 % CuO - следы (©)
3	353	32	1,0014	100	—	—
3	393	30	1,0014	98	следы	—
3	450	33	—	65	35	разупорядоченная кристалл. решетка
4	400	43	0,5013	83	17	—
5	425	45	0,5023	77	23	—
6	454	37	0,5000	11	89	—
7	461	15	1,0001	29	71	—

(#) Поглощение воды дихлоридом меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) происходило после эксперимента, в процессе проведения анализа. Данные приводятся по рентгенограммам. (©) Данные, включающие не полностью сформировавшуюся рентгеноаморфную кристаллическую фазу.

Из данных табл.1 следует, что до 400°C образцы CuCl_2 устойчивы к распаду, и при временах экспозиции 30-40 мин они не претерпевают изменений в химическом составе. Интересными являются результаты опытов №№3,3^{''},3^{'''}. Они проводились друг за другом, т.е. после первой обработки поднималась температура. В конце опыта №3^{''} (вторая обработка) образец по сути был под воздействием температуры $32+30=62$ мин, из которых 30 мин при 393°C . Заметные изменения наблюдаются лишь в конце третьей обработки, когда температура была доведена до 450°C , и образец находился при этой температуре еще 33 мин. Итого, образец подвергался тепловому воздействию $32+30+33=95$ мин. В этом случае только ~35% исходного CuCl_2 превратилось в CuCl . Наблюдается также разрушение кристаллической решетки.

Далее проверялось воздействие отдельных компонентов реагирующей газовой смеси (RH и O_2) на CuCl_2 при различных температурах (T) и различных временах экспозиции в струевых условиях. Эти результаты приводятся соответственно в табл. 2. По данным табл.2, при температуре $342,5^{\circ}\text{C}$ за время экспозиции 62 мин наблюдается определенное превращение исходного CuCl_2 в $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ и существенное разрушение кристаллической структуры при воздействии углеводородным газом. Повышение температуры до 350°C за время 69 мин приводит к полному превращению CuCl_2 в CuCl . Увеличение времени экспозиции до 121 мин при той же температуре (350°C) не приводит к дальнейшему превращению CuCl . При более высокой температуре (400°C) и $t=42$ мин исходный CuCl_2 полностью превращается в CuCl . Однако дальнейшего превращения CuCl не наблюдается. Воздействие на CuCl_2 углеводородным газом последовательно при 350°C в течение 61 мин и, затем при более высокой температуре 500°C в течение 121 мин, также не приводит к глубокому химическому превращению (опыт №11). Однако в этом случае CuCl практически полностью кристаллизован в кубической модификации и обнаруживается медь в следах (~1%).

Данные по воздействию кислорода показывают (табл.2), что при 355°C за время 41 мин наблюдается лишь превращение CuCl_2 в CuCl (оп. № 13).

Превращение CuCl_2 под воздействием отдельных компонент исходных газовых реагентов:
углеводородов – RH (пропан-бутановая смесь); кислорода – O_2

Опыт №	Газовый реагент RH или O_2	Температура T, °C	Время экспозиции t, мин	Масса исходного образца m, г	Содержание продуктов превращения, %					Примечания
					$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{(\#)}$ орторомбическая сингония	CuCl кубическая сингония	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ гексагональная сингония	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ моноклиническая сингония	Cu кубическая сингония	
8	RH	342,5	62	1,0003	12	—	8	—	—	кристаллизация-20% ©
					60	—	38	—	—	
9	RH	350	121	1,0005	—	77	—	3	—	кристаллизация-80% ©
					—	96	—	3	—	
10	RH	350	69	1,0003	—	60	—	—	—	кристаллизация 60% ©
					—	100	—	—	—	
11	RH	350 500	61 121	1,0005	—	93	следы	—	3	кристаллизация-96% двухстадийный опыт
					—	95	следы	—	1	
12	RH	400	42	1,0000	—	100	—	—	—	кристаллизация-100%
13	O_2	355	41	1,9612	28	—	2	—	—	кристаллизация 30 % ©
					88	—	12	—	—	

(#) Поглощение воды дихлоридом меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) происходило после эксперимента, в процессе проведения анализа. Данные приводятся по рентгенограммам. (©) Данные, включающие не полностью сформировавшуюся рентгеноаморфную кристаллическую фазу.

Сравнение данных табл.1 и 2. показывает, что воздействия компонентов реакционной газовой смеси в отдельности (без режима ВЦР) способствуют лишь превращению CuCl_2 в CuCl , но не приводят к более глубокому превращению. Соединение $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ могло образоваться после извлечения образцов из реактора, при его контактировании с воздухом. Тем более, что, согласно данным рентгенофазового анализа, образцы имеют не полностью сформировавшуюся рентгеноаморфную кристаллическую структуру и, вероятно, повышенную реакционную способность. В опытах по воздействию цепной реакцией кислород присутствует в реакционной смеси газов и образование подобных продуктов может иметь место непосредственно в реакционной зоне.

Большой интерес представляло изучение воздействия цепной реакцией при наиболее низких температурах. Как видно из данных табл.2, воздействие углеводородом при $342,5^\circ\text{C}$ и времени экспозиции 62 мин приводит к образованию $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (38%), а приблизительно 60% исходного CuCl_2 остается не превращенным (оп. № 8). При этом кристаллическая решетка разупорядочена и только ~12% CuCl_2 и ~8% $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ имеют соответственно ортогональную и гексагональную структуры. Между тем, при воздействии цепной реакцией ($\text{RH}:\text{O}_2 = 5:1$, $\tau_k = 17,4$ с) при более низкой температуре (290°C) и за вдвое меньшее время экспозиции (30 мин) (оп. №30, табл.4) уже ~20% исходного CuCl_2 превращается в $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (5÷6% в гексагональной модификации). Разупорядочена также структура непрореагировавшего CuCl_2 .

Более подробно влияние различных параметров цепной реакции ($\text{RH}:\text{O}_2, \tau_k, t$) изучалось при $340\div 355^\circ\text{C}$, когда процесс протекает более интенсивно (табл.3). Изучались смеси различного состава $\text{RH}:\text{O}_2 =$ от 2:1 до 10:1 при различных временах контакта от 11 до 113 с. Продуктами превращений являются CuCl – кубической кристаллической структуры, содержание которого в зависимости от параметров процесса может достигать 90÷100%, и $\text{Cu}(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – моноклинной кристаллической структуры (до 20%). Нужно отметить, что поглощение воды продуктами превращения – гидроксихлоридом меди ($\text{Cu}(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и дихлоридом меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – происходило после эксперимента, в процессе проведения анализа (табл.3).

Превращение CuCl_2 под воздействием цепной реакции при различных параметрах (t , τ_k , $\text{RH} : \text{O}_2$)
и $T = 340 + 355^\circ\text{C}$ (одностадийные опыты)

Опыт №	Темпе- ратура $T, ^\circ\text{C}$	Время экспози- ции $t, \text{мин}$	Время кон- такта $\tau_k, \text{с}$	Соотно- шение $\text{RH}:\text{O}_2$	Масса исходного образца $m, \text{г}$	Содержание продуктов превращения, %						Примечания	
						$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{(H)}$ ортором- бическая сингония	CuCl куби- ческая синго- ния	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ гексаго- нальная сингония	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ортором- бическая сингония	$\text{Cu}(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{(H)}$ моноклиная сингония	Cu_2O куби- ческая син- гония		
14	355	30	15,7	5:1	1,0016	4,5	95,5	—	—	—	—	кристаллизация — 100 %	
15	340	90	20	8:1	1,0004	15	—	4	—	6	—	кристаллизация — 25 %	
						45	—	35	—	20	—	©	
16	345	61	76	3:1	1,1555	10	—	—	8	2	—	кристаллизация — 20 %	
						50	—	—	40	—	—	©	
17	355	100	66	8:1	2,000	—	100	—	—	—	кристаллизация — 100 %		
18	340	46	104,2	6,7:1	2,0007	—	85	—	15	—	—	кристаллизация — 100 %	
19	355	31	14,2	10:1	2,0005	—	92	4	—	—	следы	кристаллизация — 100 %	
20	349	90	26,2	8:1	2,0009	—	100	—	—	—	—	кристаллизация — 100 %	
21	350	61	10	2:1	2,0005	3	86	—	—	—	—	3	кристаллизация — 92 %
						3	96	—	—	—	—	следы	©
22	350	71	20,5	5:1	1,0008	—	83	—	—	2	—	кристаллизация — 85%	
23	350	71	11,6	3:1	1,0009	—	68	—	—	2	—	—	кристаллизация — 70 %
						—	98	—	—	2	—	—	©
24	350	91	27,3	8:1	5,000	3	87	—	—	следы	—	кристаллизация — 90 %	
						3	97	—	—	—	—	—	©
												CuO — следы	
25	350	71	102,7	7:1	1,0011	—	96	—	—	3	следы	кристаллизация — 100 %	
26	340	91	108,1	6,7:1	2,0014	—	92	—	—	5	3	кристаллизация — 100 %	
27	350	121	44,3	10:1	1,0007	—	96	—	—	3	следы	кристаллизация — 100 %	
28	350	91	27,8	10:1	2,0011	—	97	—	—	3	следы	кристаллизация — 100 %	
29	340	91	113,4	10:1	2,0106	—	98	—	—	2	—	кристаллизация — 100 %	

(#) Поглощение воды дихлоридом меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и гидроксихлоридом меди ($\text{Cu}(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) происходило после эксперимента, в процессе проведения анализа. Данные приводятся по рентгенограммам. (©) Данные, включающие не полностью сформировавшуюся рентгеноаморфную кристаллическую фазу.

Отличительная особенность процесса в условиях ВЦР при этих температурах – более высокая степень кристаллизации продуктов превращения. Эти показатели достигаются при более низкой температуре, чем при воздействии только углеводородом или кислородом. Высокая степень кристаллизации при воздействии только углеводородом наблюдается лишь при повышенных температурах (400÷500°С) (оп. №11,12, табл.2). Тем не менее, воздействие цепной реакцией при температурах 340÷350°С, при всех изученных составах газовой фазы и временах контакта, не приводит к дальнейшему превращению монохлорида меди.

Более глубокие превращения наблюдаются при повышении температуры. В табл.4 приводятся данные, полученные при температурах 290°С и выше, при различных τ_k и различных соотношениях углеводород-кислородной смеси (RH:O₂). Так, например, при 390 °С и $\tau_k = 51,2$ с для смеси RH:O₂=5:1 (оп. №39) за время экспозиции 61 мин в продуктах превращения наряду с CuCl (~90%) обнаруживаются Cu₂O (~9%), а также CuO и Cu (в следах). В то же время при более высокой температуре (438°С) за то же время экспозиции (60 мин), но при бедных кислородом смесях (RH:O₂=8:1) и малых временах контакта (20,32 с), в продуктах обнаруживается только CuCl в основном с разупорядоченной решеткой (оп.№34, табл.4). Это означает, что, хотя температура здесь выше примерно на 50°С и смесь более богата углеводородом, тем не менее при $\tau_k = 20,32$ с цепной процесс в такой бедной кислородом смеси не развит до достаточно высокой степени. В первом случае, хотя температура и ниже 390°С, но смесь более богата кислородом и время контакта существенно выше, поэтому (в соответствии с закономерностями цепных газофазных процессов [20]) в реакторе реализуется развитая цепная реакция с наиболее высокой концентрацией радикалов. Иначе говоря, в реакторе реализуется химически более активная среда, и в результате обеспечивается более глубокое химическое превращение. Следует отметить, что с увеличением времени контакта растут скорость превращения и концентрация свободных радикалов, т.е. цепной процесс переходит в более развитую стадию.

Как известно, скорость цепной реакции возрастает во времени с ускорением согласно закону Н.Н. Семенова [20]:

$$V = Nc^{0,5},$$

Превращение CuCl_2 под воздействием цепной реакции при различных параметрах (t , τ_k , $\text{RH} : \text{O}_2$)
и различных температурах (одностадийные опыты)

Опыт №	Температура T , °C	Время экспозиции t , мин	Время контакта τ_k , с	Соотношение $\text{RH} : \text{O}_2$	Масса исходного образца m , г	Содержание продуктов превращения, %								Примечания
						$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{(H)}$ орторомбическая сингония	CuCl кубическая сингония	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$ гексагональная сингония	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$ орторомбическая сингония	$\text{Cu}(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{(H)}$ моноклинная сингония	Cu_2O кубическая сингония	CuO кубическая сингония	Cu кубическая сингония	
30	290	30	17,4	5:1	1,0014	25 81	—	5+6 19	—	—	—	—	—	кристалл—30% ©
31	380	45	9,1	10:1	1,0002	—	100	—	—	—	—	—	—	кристалл—100%
32	381	21	27,7	80:1	3,0007	—	65	—	—	следы	5	—	—	спец. опыт кристалл—70%
33	428	40	20,5	8:1	1,001	—	100	—	—	—	—	—	—	разупорядоч. кристалл. решетка
34	438	60	20,32	8:1	1,0006	—	100	—	—	—	—	—	—	разупорядоч. кристалл. решетка
35	480	31	38,5	8:1	1,000	—	100	—	—	—	—	—	—	кристалл—100%
36	398	91	29	1,6:1	1,0002	15 20	35 60	6 10	4 8	—	—	—	—	кристалл—60% ©
37	421	90	90	2:1	2,000	—	100	—	—	—	—	—	—	кристалл—100%
38	600	22	71	2:1	1,0435	—	61,5	—	—	—	—	—	38,5	кристалл—100% кристаллы Cu вытянуты вдоль оси 2.00
39	390	61	51,2	5:1	2,0012	—	90	—	—	—	9	следы	следы	кристалл—100%
40	600	22	16,95	2:1	1,001	—	77	—	—	3	—	—	—	кристалл—80%
41	600	91	16,95	2:1	1,001	5	30	—	—	—	—	—	20	кристалл—55% кристалл—55% ©
						2	39	—	—	—	—	14		
						3	70	—	—	—	25			

(#) Поглощение воды дихлоридом меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и гидроксидом меди ($\text{Cu}(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) происходило после эксперимента, в процессе проведения анализа. Данные приводятся по рентгенограммам. (©) Данные, включающие не полностью сформировавшуюся рентгеноаморфную кристаллическую фазу.

где V — скорость цепной газофазной реакции, $\text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$; N — постоянная для данной реакции; Φ — фактор разветвления, зависит от констант скорости разветвления и обрыва цепей, с^{-1} ; τ — время, в нашем случае время контакта, с .

Скорость реакции и концентрация радикалов связаны соотношением

$$V = \frac{[R]}{\Delta t},$$

где $[R]$ — концентрация радикалов, $\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$; Δt — время элементарного акта развития цепи, с .

При осуществлении цепной реакции в струевых условиях процесс как бы стабилизируется на определенной стадии развития, характеризуемой данным временем контакта (τ_k), т.е. временем, в течение которого газовая смесь находится в реакторе от момента вхождения до выхода. Однако по данному закону скорость цепной реакции растет до того времени, пока не сказывается уменьшение концентрации исходных реагентов. В идеальном случае это достигается при расходе 50% реагентов. Затем скорость будет уменьшаться, проходя через максимум, из-за существенного расхода реагентов (на глубоких стадиях превращения газофазной цепной реакции).

Влияние времени контакта, т.е. степени развитости цепной реакции, видно также по данным, полученным при 600 °С (табл.4). Во-первых, здесь мы имеем более активную реагирующую смесь ($\text{RH}:\text{O}_2 = 2:1$), во-вторых — более высокую температуру. В результате при $\tau_k = 16,95 \text{ с}$ за время экспозиции $t = 91 \text{ мин}$ (оп. №41) процесс протекает с образованием металлической меди (до 20÷25%). Одно только увеличение времени контакта до значений $\tau_k = 71 \text{ с}$ (оп. №38) позволяет осуществлять более глубокое превращение практически за ~4 раза меньшее время экспозиции ($t = 22$ вместо 91 мин в предыдущем эксперименте). Более того, здесь реализуется высокая степень кристаллизации (~100%), а кристаллы меди (Cu) вытянуты вдоль определенной оси. Этот факт представляет самостоятельный интерес с точки зрения получения материалов и соединений определенной структуры. При больших временах контакта (71 с) цепная газофазная реакция, очевидно, была более развита, в то время как при времени контакта 16,95 с

процесс может находиться в периоде индукции, когда газофазная цепная реакция только начинает развиваться. Отсюда и меньшая активность газовой среды при малых временах контакта, несмотря на то, что в обоих случаях процесс осуществлялся при одной и той же температуре и использовались реагирующие смеси одного и того же состава $RH:O_2 = 2:1$.

Однако изучение особенностей процесса при повышенных температурах затруднено из-за того, что исходный $CuCl_2$ сублимирует в определенной мере. Исходя из этого обстоятельства дальнейшее изучение процесса осуществлялось в двухстадийных экспериментах. В первой стадии $CuCl_2$ при относительно низкой температуре ($\sim 350^\circ C$) превращался в $CuCl$ (в соответствии с приведенными в табл.3 данными). Затем повышалась температура и опыт продолжался при более высокой температуре. Такой подход позволял избежать сублимацию и осуществлять процесс без потерь вещества также при повышенных температурах. Результаты этих экспериментов приводятся в табл.5. Они получены при различных $RH:O_2$, τ_k , t . В табл.5 некоторые параметры (температура, время экспозиции и время контакта) даны в виде дробей, в которых числитель относится к первой стадии, а знаменатель — ко второй стадии процесса. Прежде всего надо отметить, что во второй стадии при $600^\circ C$ во всех случаях в продуктах превращения обнаруживается металлическая медь. При определенных параметрах ее выход может достигнуть практически 100%. Медь обнаруживается даже при $500^\circ C$ (оп. № 44), тогда как в одностадийных опытах медь получалась только при $600^\circ C$ (табл. 4). Кроме того, в двухстадийных опытах достигается высокая степень кристаллизации (практически 100%).

Сравнение результатов опытов при практически постоянных параметрах и различных составах исходной реагирующей смеси показывает, что эффективность процесса зависит от соотношения $RH:O_2$. В целом наименее эффективна смесь $RH:O_2 = 8:1$. Эффективность возрастает с повышением содержания кислорода в исходной смеси и наиболее результативным из изученных соотношений оказывается смесь $RH:O_2 = 2:1$. В этом случае при практически тех же τ_k и t исходный $CuCl_2$ всецело переходит в полностью восстановленную медь.

Превращение CuCl_2 под воздействием цепной реакции при различных параметрах (t , τ_k , $\text{RH} : \text{O}_2$) и различных температурах (двухстадийные опыты)

Опыт №	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Время экспозиции $t, \text{мин}$	Время контакта $\tau_k, \text{с}$	Соотношение $\text{RH}:\text{O}_2$	Масса исходного образца $m, \text{г}$	Содержание продуктов превращения, %						Примечания
						$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{(H)}$ ортором- биическая сингония	CuCl куби- ческая син- гония	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ гексаго- нальная сингония	$\text{Cu}(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{(H)}$ моноклинная сингония	Cu_2O куби- ческая син- гония	Cu куби- ческая син- гония	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
42	$\frac{348}{605}$	$\frac{79}{63}$	$\frac{31,7}{22,6}$	8:1	1,0004	—	88	—	5	—	7	кристалл. — 100% изменение τ_k и $\text{RH}:\text{O}_2$ существенно измен. содерж. Cu кристалл. — 100%
43	$\frac{350}{600}$	$\frac{61}{61}$	$\frac{47,6}{33,9}$	5:1	1,0002	—	68	—	2	—	30	
44	$\frac{350}{500}$	$\frac{61}{121}$	$\frac{47,6}{38,3}$	5:1	1,0005	—	95	—	—	—	5	кристаллизация — 100%
45	$\frac{350}{550}$	$\frac{61}{61}$	$\frac{47,6}{36}$	5:1	1,0002	—	97	—	—	—	3	кристаллизация — 100%
46	$\frac{350}{354 + 584}$	$\frac{61}{21}$	$\frac{47,6}{47,6 - 34,5}$	5:1	0,3615	— —	66 96	— —	следы следы	— —	3 3+4	кристалл. — 70% ⊙
47	$\frac{350}{600}$	$\frac{61}{33}$	$\frac{47,6}{33,9}$	5:1	1,0007	—	93	4	—	—	3	кристалл. — 100% отличается от №43 (меньше в 2 раза (II стадия))
48	$\frac{350}{600}$	$\frac{61}{91}$	$\frac{47,6}{33,9}$	5:1	1,0001	—	17	4	2	2	77	кристаллизация — 100%
49	$\frac{350}{600}$	$\frac{61}{91}$	$\frac{47,6}{33,9}$	2:1	1,0005	— —	9 2	— —	5 3	— 5	86 90	кристалл — 100%. результаты двух идентичных опытов
50	$\frac{350}{600}$	$\frac{61}{91}$	$\frac{31,7}{22,6}$	2:1	1,0009	— —	— —	— —	следы следы	3 4	67 95	кристалл. — 70% ⊙

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
51	$\frac{350}{600}$	$\frac{61}{91}$	$\frac{23,8}{16,95}$	2:1	1,000	—	5	—	—	следы	95	кристаллизация — 100%
52	$\frac{355}{600}$	$\frac{61}{91}$	$\frac{19,04}{13,56}$	2:1	1,001	—	следы	—	—	следы	98	кристаллизация — 100%
53	$\frac{340}{670}$	$\frac{90}{30}$	$\frac{19,1}{13}$	8:1	1,001	—	89	—	—	—	11	кристаллизация — 100%
54	$\frac{340}{406}$	$\frac{60}{20}$	$\frac{19,4}{17,5}$	8:1	1,0049	—	100	—	—	—	—	кристаллизация — 100%
55	$\frac{425}{556}$	$\frac{20}{34}$	$\frac{49}{41}$	2,67:1	4,1103	—	100	—	—	—	—	кристаллизация — 100%
56	$\frac{350}{600}$	$\frac{98}{60}$	$\frac{26,2}{18,7}$	8:1	3,0002	—	90	—	—	—	10	кристаллизация — 100%
57	$\frac{340}{590}$	$\frac{59}{61}$	$\frac{29,6}{20,8}$	80:1	3,0016	—	55	5	—	—	—	кристаллизация — 60%. спец. опыт
58	$\frac{345}{645}$	$\frac{31}{30}$	$\frac{39,6}{26,7}$	5:1	2,0024	—	60	—	—	—	40	кристаллизация — 100%
59	$\frac{349}{500}$	$\frac{90}{25}$	$\frac{26,2}{24 + 18}$	8:1	2,0008	5	85	—	3	—	—	кристаллизация — 93-95%
60	$\frac{350}{698}$	$\frac{60}{61}$	$\frac{39,3}{25,2}$	5:1	2,0001	—	$\frac{3}{4}$	—	—	—	$\frac{67}{96}$	кристаллизация — 70% {©}
61	$\frac{355}{649}$	$\frac{17 + 31}{45}$	$\frac{58,5}{40}$	1:1	2,0006	—	65	—	—	—	35	кристаллизация — 100%

(#) Поглощение воды дихлоридом меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и гидроксихлоридом меди ($\text{Cu}(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) происходило после эксперимента, в процессе проведения анализа. Данные приводятся по рентгенограммам. {©} Данные, включающие не полностью сформировавшуюся рентгеноаморфную кристаллическую фазу.

Это, очевидно, связано с тем, что в богатых кислородом смесях (при тех же τ_k) цепной процесс оказывается более интенсивным, соответственно с более высокой концентрацией радикалов. Примечательно, что в отсутствие кислорода (двухстадийные опыты) только воздействие углеводородом приводит лишь к образованию CuCl (оп. №11, табл. 2). В то же время, при той же $T = 500^\circ\text{C}$ (во второй стадии) при $\text{RH}:\text{O}_2 = 5:1$ (режим ВЦР) в продуктах превращения обнаруживается медь (опыт №44, табл.5). Влияние соотношений $\text{RH}:\text{O}_2$ наглядно видно также при сравнении результатов опытов №48 и 49 (табл. 5), полученных при одних и тех же параметрах. При $\text{RH}:\text{O}_2 = 5:1$ выход меди составляет 77%, а при $\text{RH}:\text{O}_2 = 2:1$ – 90 %. Уменьшение времени контакта до 13,56 с (оп.№52) при том же времени экспозиции 91 мин приводит к практически полному превращению дихлорида меди в металлическую медь.

Из данных табл. 5 видно также, что с увеличением времени экспозиции выход меди растет практически по линейному закону, а выход CuCl линейно уменьшается. Данные, полученные при $\text{RH}:\text{O}_2 = 5:1$, $\tau_k = 33,9$ с и различных t (оп. №№43,47,48), приведены на рис.1.

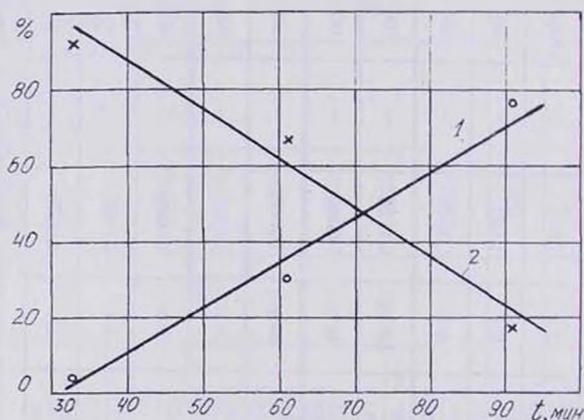


Рис.1. Зависимость выхода CuCl и Cu от продолжительности опыта при $T=600^\circ\text{C}$ (во второй стадии), $\tau_k=34-35$ с для смеси $\text{RH}:\text{O}_2=5:1$. (по данным табл.б.)
1 — • — Cu ; 2 — x — CuCl .

Оценка эффективной энергии активации ($E_{эф}$) выхода меди, по данным опытов №№ 43, 48, 58, 60 (температурный интервал: $600-698^\circ\text{C}$), приводит к величине $E_{эф} = 6,9-10,22$ или

8,45±1,55 ккал/моль. Такие же низкие эффективные энергии активации процесса были получены и в предыдущих исследованиях при восстановлении и хлорировании сульфидов и оксидов металлов методом ВЦР [1-3].

Некоторые аспекты сложных процессов превращения хлоридов меди под воздействием цепной газофазной реакции окисления углеводородов отражают также данные по спектрам

ЭПР продуктов превращения, полученных в различных условиях (рис.2). Они выявляют образование соединений и структур с парамагнитными свойствами.

ЭПР спектр исходного CuCl_2 приводится на рис.2а. Монохлорид меди не поглощает в широком диапазоне изменения напряженности магнитного поля. Изменение магнитного поля производилось от 3000 до 3700 Г. Иначе говоря, парамагнитные свойства проявляет Cu^{+2} , а соединения Cu^{-1} не обладают этими свойствами. На рис.2в приводится запись образца CuCl в магнитном поле. В этом случае в диапазоне 3000÷3700 Г не фиксируется сигнал ЭПР. С другой стороны, в зависимости от степени превращения CuCl_2 (состава продуктов и степени кристаллизации) наблюдаются изменения вида

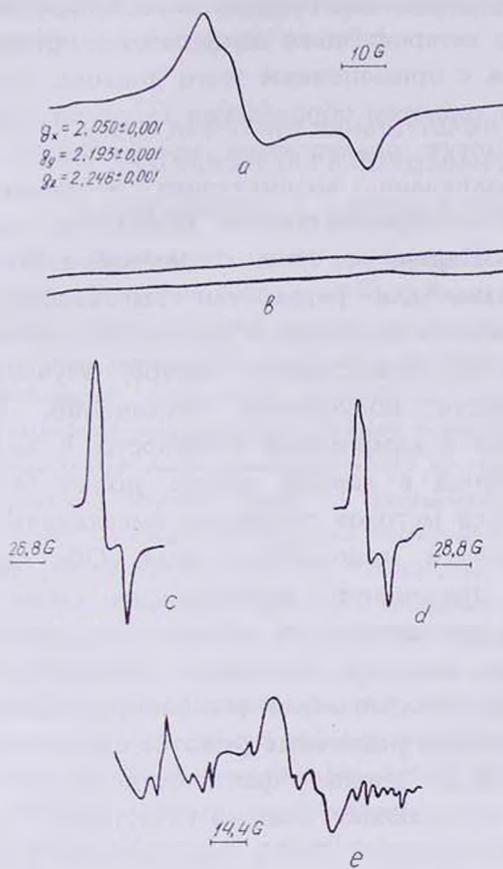


Рис.2. Спектры ЭПР образцов, превращенных методом ВЦР при различных условиях: а — исходный CuCl_2 ; б — CuCl ; в — обработка при $T=340^\circ\text{C}$; $t=90$ мин; RH: $\text{O}_2=8:1$; $\tau_k=20$ с (CuCl_2 — 45%; $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ — 35%; $\text{Cu}(\text{OH},\text{Cl})_2$ — 20%; CuCl — практически нет); д — обработка при $T=340^\circ\text{C}$; $t=46$ мин; RH: $\text{O}_2=6,7:1$; $\tau_k=104,2$ с (CuCl — 85%; $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ — 15%); е — обработка при $T=500^\circ\text{C}$ (во второй стадии); $t=61$ мин; $\tau_k=36$ с; RH: $\text{O}_2=5:1$ (CuCl — 97%; Cu — 3%).

спектра ЭПР и интенсивности сигнала (рис.2с,2d,2е). Эти данные свидетельствуют о характере происходящих химических и физических процессов в твердой фазе. Более обстоятельное исследование методом ЭПР процессов, происходящих в твердой фазе, должно стать предметом специального исследования.

Таким образом, полученные результаты расширяют возможности метода ВЦР для осуществления гетерофазных процессов. Впервые изучен процесс гетерофазного химического превращения хлоридов металлов с применением этого подхода. Данные по энергиям связи и теплотам образования хлоридов меди показывают, что они могут подвергаться превращению с участием свободных радикалов, возникающих в цепных реакциях, а полученные экспериментальные результаты подтверждают этот вывод. Наряду с этим создаются научно-обоснованные предпосылки для разработки высокоэффективных процессов переработки хлоридов и других соединений меди в практических целях. Представляет интерес изучение физико-химических свойств полученных соединений, их структурных особенностей и химической активности. В частности, подход, примененный в данной работе, может быть использован для разработки методов получения высококачественных медных порошков и монохлорида меди. Оба они, помимо других важных применений, используются также в качестве катализаторов и каталитических добавок. Полученные данным нетрадиционным методом продукты превращения CuCl_2 могут обладать иной каталитической активностью. Важно отметить также, что, используя различные режимы протекания процесса в условиях ВЦР, можно фактически получать химические соединения, обладающие новыми качествами. Как показано, продукты превращения CuCl_2 под воздействием цепной реакции образуются с разной степенью кристаллизации (в том числе и в рентгеноаморфном состоянии), а, следовательно, должны обладать различными физико-химическими свойствами.

Авторы выражают благодарность С.С.Петросян (ИХФ НАН РА), Р.Б.Товмасын (ИОНХ НАН РА), Э.Р.Аракеловой (ГИУА) и О.П.Тер-Галстян (ИХФ НАН РА) за содействие в проведении рентгенофазового анализа. Авторы выражают также призна-

тельность С.Д.Арсентьеву (ИХФ НАН РА) за помощь в выполнении анализа методом ЭПР спектроскопии, а также Г.А.Манукяну (ГИУА) за систематическую помощь в процессе разработки экспериментальной техники.

Настоящая работа выполнена в рамках научно-исследовательских тем, финансируемых из государственных централизованных источников Республики Армения (шифры проектов: 92-1143; 97-252), а также при поддержке научного проекта по программе INTAS (№ 94-0771).

ՊՂՆՁԻ ՔԼՈՐԻՂՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ ԳԱՉԱՖԱԶ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԵԹՈՂՈՎ

Կ. Ա. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Կ. Յու. ՄԵԺԼՈՒՄՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պղնձի քլորիդների փոխարկումը պրոպան-բուտանային խառնուրդի օքսիդացման գազաֆազ շղթայական ռեակցիաների ազդեցությամբ (ՇՆԱ - մեթոդ): Պրոցեսն ուսումնասիրվել է կլարցե գլանաձև ռեակտորներում, գազաֆազ շղթայական ռեակցիաների իրականացման հոսքային պայմաններում, ռեակտորում տեղադրված կարծրաֆազ պղնձի քլորիդի նմուշի որոշակի կշռաքանակի առկայությամբ: Պրոցեսի խորություն և կարծր ֆազի փոխարկման արգասիքների մասին դատողություններ են արվել ըստ ռենտգենաֆազ անալիզի տվյալների: Փորձերն արվել են ջերմաստիճանային լայն միջակայքում ($T = 290 \div 698^\circ\text{C}$), ելային խառնուրդում ածխաջրածնի (RH) և թթվածնի (O_2) տարբեր հարաբերությունների (RH: $O_2 = 10:(1 \div 10)$), գազաֆազ ռեակցիայի տարբեր կոնտակտի տևողությունների (τ , վ) և ռեակցիայի տարբեր ժամանակահատվածների (t) դեպքում: Հաստատվել է, որ կախված պրոցեսի պայմաններից՝ պղնձի անջուր երկքլորիդի ($CuCl_2$) քիմիական փոխարկման արգասիք են հանդիսանում $CuCl$ -ը (խորանարդային սինգոնիա), $Cu_2(OH)_3Cl$ -ը (հեքսագոնալ և օրթորոմբիկ սինգոնիա), $Cu(OH,Cl)_2 \cdot 3H_2O$ -ն (մոնոկլին սինգոնիա), Cu_2O -ն (խորանարդային սինգոնիա) և ամբողջովին վերականգնված պղինձը՝ Cu (խորանարդային սինգոնիա):

Պրոցեսի ընթացքը պայմանավորված է գազաֆազ շղթայական պրոցեսի այնպիսի բնութագրական պարամետրերով, ինչպիսիք են RH : O_2 հարաբերությունը և τ_{pr} : Շղթայական ռեակցիայի ընթացքի իրականացման որոշակի պայմանների դեպքում կարծր ֆազի փոխարկումը գործնականորեն ընթանում է ընդհուպ մինչ լիովին վերականգնումը մետաղական պղնձի: Պղնձի երկքլորիդի վրա պարզապես ածխաջրածնի ազդեցությունը խորը փոխարկումների չի բերում:

THE CONVERSION OF COPPER CHLORIDES UNDER THE EFFECT OF GAS PHASE CHAIN REACTIONS

K.A. MANTASHYAN, A.A. MANTASHYAN and K. Yu. MEZHLYUMYAN

Hetero-phase conversion of copper chlorides (CuCl_2 and CuCl) under the effect of hydrocarbon oxidation (propane-butane gases) in gas phase chain reactions (ECR method) has been studied.

Hydrocarbon gas chain reaction was carried out at flow conditions in cylindrical quartz reactor with the sample of initial anhydrous CuCl_2 placed in. The process was conducted in one-stage and two-stage modes. During the two-stage experiments copper dichloride was converted into copper chloride at $T=350^\circ\text{C}$ (the first stage) at a definite exposure time, then further conversion was carried out at higher temperature (the second stage). This approach enabled to avoid sublimation and decomposition of CuCl_2 before it would be converted into non-sublimating and non-decomposable CuCl , taking place at higher temperatures.

The composition of conversion products, crystallisation degree and crystal structures have been studied by X-ray diffraction method. EPR spectra for the reaction products were obtained for different stages of the process and for various parameters of its execution.

The results show that the intensity of the process and its direction depend on temperature, hydrocarbon-oxygen mixture composition, flow rate of gaseous mixture (contact time of gas phase chain reaction) and other parameters. In all cases decomposition of crystal structure takes place at the beginning of the process and then CuCl_2 is being converted into CuCl .

During conversion the following copper compounds: $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O and CuO and reduced copper powder are formed. Copper is formed mainly from CuCl . Depending on process parameters and the exposure time the fraction for crystallisation of conversion products is being changed. EPR spectra of samples processed at various conditions differ from each other representing different composition of products and structure peculiarities of the new solid phase formed.

The intensity of the process depends on the composition of initial reacting gaseous mixture ($\text{RH}:\text{O}_2$) and contact time τ_c provided other parameters being constant. The influence of initial hydrocarbon (RH) - oxygen (O_2) mixture has been studied in a wide range of $\text{RH}:\text{O}_2=10:(1\div 10)$ at various contact times (τ_c) and temperatures (T).

The content of oxygen being increased, the efficiency of conjugated effect on solid phase conversion is increased, which may be supposed to be connected with the intensification of chain reaction. In case of the composition of gaseous mixture being constant ($\text{RH}:\text{O}_2 = \text{const}$), at low temperatures ($-380\div 400^\circ\text{C}$) the conversion is more intensive for high contact times. For high temperatures, just the contrary, the conversion process is more intensive at low contact times. This is connected with the fact that the time required for gas phase chain reaction to achieve its maximal rate decreases by increasing the temperature.

Starting from $T=500^\circ\text{C}$ formation of copper powder in cube crystal modification is observed. Depending on process parameters, for certain

temperature and exposure time, initial copper chloride converts into metallic copper. The higher the temperature – the more intensive the process.

So gas phase chain reaction takes place, being in contact with copper chlorides, resulting in the intensive conversion and hetero-phase chemical process by participation of free radicals and atoms.

The results obtained show that copper dichloride can be processed successfully into copper monochloride, a good catalyst in chemical industry. The other product of conversion – reduced copper powder is of different practical applications. The sphere for application of this product may be extended taking into account that copper powder reduced by ECR method appears to be resistant to oxidation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №3, с.5.
- [2] *Манташян А.А.* // Кинетика и катализ, 1997, т.38, №5, с.671.
- [3] *Mantashyan A.A.* // The conversion of solid inorganic compounds under the effect of gas phase chain reactions. Proceedings of 4-th International conference of chemical kinetics, Gaithersburg, Maryland USA, 1997, p.129.
- [4] *Манташян А.А., Манташян К.А., Арсентьев С.Д.* // Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №1-2, с.5.
- [5] *Манташян А.А., Манташян К.А.* // ДНАН Армении, 1997, т.97, №4, с.50.
- [6] *Манташян А.А., Мартиросян В.А., Запросян А.В., Манташян К.А.* // Арм. хим. ж., 1993, т.46, №1-2, с.8.
- [7] *Манташян А.А., Мартиросян В.А., Вардересян Г.Ц., Запросян А.В., А.с. 1742342 (1992).* // Б. И. 1992, №23.
- [8] *Манташян А.А., Манташян К.А., Пат. 350 (1997), РА.* // Ардонаберакан сепаканутюн, 1997, №1.
- [9] Уэллс А. Структурная неорганическая химия, М., Мир, 1988, т.3, с.223.
- [10] Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник /под ред. К.С. Краснова. Л., Химия, 1979, с.81,278.
- [11] *Mantashyan A.A.* // Chem. Phys. Reports, 1996, v.15, №4, p.545.
- [12] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 1996, т.15, №4, с.75.
- [13] *Налбандян А.Б., Манташян А.А.* Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд. АН Арм.ССР, 1975.
- [14] *Mantashyan A.A.* // Cool flame and oscillation in hydrocarbon oxidation. Proceedings of 25-th International symposium on combustion, Pittsburgh, Pennsylvania USA, Pergamon Press, 1994, p.927-932.
- [15] *Фурман А.А.* Неорганические хлориды. М., Химия, 1980.
- [16] *Ефимов А.И.* Свойства неорганических соединений. Справочник. Л., Химия, 1983.
- [17] Справочник химика. Л.-М., Химия, 1964, т.2.
- [18] Краткая химическая энциклопедия./ под ред. И.Л. Кнунянца. М., Изд. Советская энциклопедия, 1964, т.3.
- [19] *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М., Химия, 1974.
- [20] *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1958.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ
МОЛИБДЕНИТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЦЕПНЫХ
ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ
ВОДОРОДА И УГЛЕВОДОРОДОВ

А. Ж. КОСОЯН и А. А. МАНТАШЯН

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

Поступило 10 XII 1997

Изучен процесс превращения молибденита под воздействием цепных реакций окисления водорода и углеводородов в двух реакторах: без свободного объема и со свободным объемом. Исследования проводились при атмосферном давлении в струевых условиях при температурах 873–1023К и разных временах контакта и соотношениях исходных веществ (H_2 : воздух=3:1; 3:1,3; углеводород : воздух =3:1; 1,5:1). Показано, что в реакторе без свободного объема степень десульфуризации молибденита увеличивается. Установлено, что интенсивность процесса находится в зависимости от параметров, влияющих на интенсивность цепной газофазной реакции.

Рис. 5, библиографические ссылки 8.

Как было показано в работах [1-3], молибденит под воздействием цепных газофазных реакций окисления водорода и углеводородов подвергается превращению с выделением сероводорода. В случае углеводородов наряду с сероводородом выделяется CS_2 . Процесс осуществляется при температурах 873–1023К. Между тем, восстановление молибденита только водородом с образованием сероводорода протекает лишь при температурах выше 1200К. В случае воздействия цепной

реакции, протекающей с участием атомов и радикалов, обладающих исключительно высокой активностью, превращение твердой фазы осуществляется при существенно пониженных температурах. Однако при сравнении экспериментальных данных, полученных при воздействии теми же цепными реакциями на халькопирит [4-6] и молибденит [3], были наблюдаемы некоторые отличия. Так, уменьшение свободного объема реактора, в котором развивается газофазная цепная реакция, приводит не к снижению интенсивности процесса превращения молибденита, как это наблюдается в случае халькопирита [6], а наоборот — к повышению [3]. Между тем, с точки зрения общих представлений о закономерностях протекания цепных реакций [7, 8] уменьшение диаметра реактора должно было оказывать подавляющее действие на процесс.

Исходя из этого в данной работе поставлена цель провести сопоставительные исследования кинетики процесса в различных реакторах, в том числе в реакторе, полностью заполненном порошкообразным молибденитом.

Экспериментальная часть

Во всех предыдущих исследованиях процесс превращения сульфидов металлов под воздействием цепной газофазной реакции осуществлялся в цилиндрическом реакторе, в котором находилась лодочка с образцом сульфида. В данной работе опыты проводились в различных реакторах: а) в цилиндрическом реакторе диаметром 1,6 см, в который помещалась кварцевая лодочка с навеской молибденита; б) в U-образном реакторе диаметром 0,8 см, заполненном молибденитовым концентратом; в) в цилиндрическом вращающемся реакторе диаметром $d=1,6$ см, длиной в 10 см, с навеской порошкообразного молибденита, распределенной по всей длине внутри реактора.

Навеска молибденитового концентрата в составе MoS_2 -81,5%, $CuFeS_2$ -5,52%, SiO_2 -5,7%, в разных опытах составляла 1-5 г. Реакторы помещались в электрический обогреватель, снабженный терморегулятором. Схема установки с U-образным реактором приводится на рис.1. Эксперименты проводились в проточных условиях при 873—1023К. В реактор подавалась газовая смесь

водорода или углеводорода с воздухом при атмосферном давлении в соотношениях: H_2 :возд. = 3:1; 3:1,3; углеводород:возд. = 3:1; 1,5:1 и различных скоростях газового потока. Время контакта газовой смеси с катализатором (τ) в разных опытах менялось от 3 до 40 с.

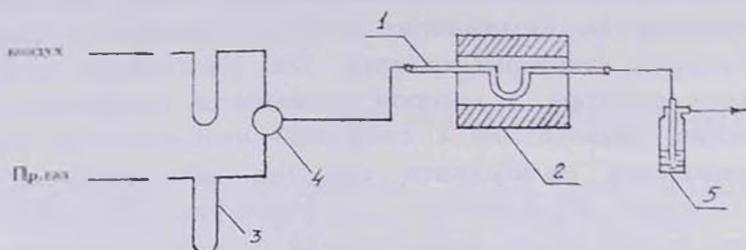


Рис. 1. Схема установки: 1 — реактор, заполненный молибденитовым концентратом; 2 — терморегулируемый обогреватель; 3 — реометры; 4 — смеситель; 5 — поглотитель.

Продолжительность опыта в экспериментах со смесью углеводородов с воздухом составляла в отдельных случаях 6 ч, в случае водорода с воздухом — до 30 мин.

Для анализа отходящих газов на содержание H_2S , CS_2 и SO_2 периодически, с определенной частотой, отбиралась газовая смесь с конца реактора, при выходе из зоны реакции. Отбор проб проводился через специальные устройства с помощью шприца. Анализ газов производился хроматографически. Разделение газов обеспечивалось на колонках длиной $l=300$ см и диаметром $d=0,3$ см, заполненных полисорбон-1 или реоплексом, при температуре 323К. Детектирование производилось с помощью катарометра.

Результаты и их обсуждение

На основе экспериментальных данных были построены кривые изменения содержания сероводорода, а также сероуглерода и сернистого газа в реакционных газах по ходу опыта, при различных временах и различных условиях проведения процесса.

Опыты, проведенные в цилиндрическом реакторе, показывают, что в интервале температур 973-1007К при всех изученных соотношениях реагирующей газовой смеси — угле-

водород:возд. (природный газ:возд. = 3:1; 1,5:1) и всех скоростях подачи газовой смеси в реактор ($\tau=3-40$ с) единственным газообразным серусодержащим продуктом является SO_2 . Только с повышением температуры до 1023К наряду с SO_2 в зависимости от условий образуются также H_2S и CS_2 . При этих температурах, но при малых временах контакта ($\tau=3$ с), процесс также протекает с образованием только SO_2 . На рис.2 (кр.а) и рис.3 приводятся кинетические кривые образования серусодержащих продуктов при различных временах контакта ($T=1023\text{K}$, углеводород:возд. = 3:1).

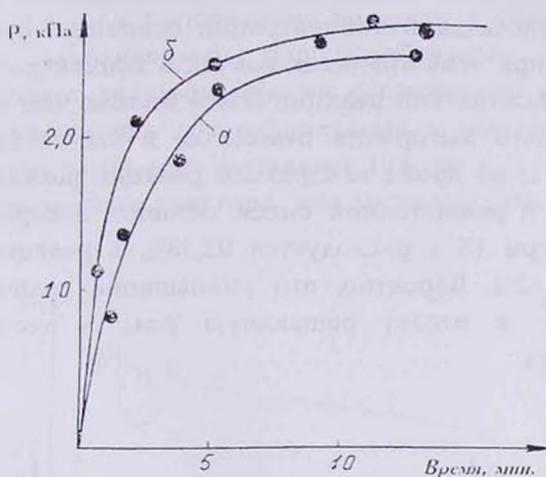


Рис.2. Кинетика выделения SO_2 при $T=1023\text{K}$; $d_{\text{реак}}=16$ мм, $m=0,5$ г; $\tau=3$ с; а) углеводород : воздух = 3:1; б) углеводород : воздух = 1,5:1.

При увеличении времени контакта до 7 с характер процесса меняется. Если в первом случае выход SO_2 растет во времени, достигая предельного значения, и далее остается постоянным, то при $\tau=7$ с (рис.3) выход SO_2 уменьшается уже на начальных стадиях процесса и на третьей минуте этот продукт исчезает. При времени контакта 7 с по мере уменьшения образования SO_2 появляется H_2S , выход которого растет во времени, достигая максимального значения 1,21 кПа на 30-40-ой минуте. В этих условиях образуется также CS_2 , но в меньших концентрациях, чем H_2S . Сравнивая результаты, полученные при двух временах контакта (3 и 7 с), видим, что такие серусо-

держатся продукты, как H_2S и CS_2 , образование которых можно связать с протеканием цепной реакции, возникают лишь при более высоких временах контакта. в условиях, когда газофазная реакция более развита и концентрации свободных радикалов и атомов должны быть достаточно высокими. Повышение времени контакта до 15 с не приводит к изменению закономерностей изменения выходов серосодержащих продуктов. Однако при этом времени контакта концентрации продуктов более низкие, чем при 7 с. Максимальная концентрация H_2S уменьшается от 1,21 до 0,69 кПа. Уменьшается также концентрация CS_2 . Вместе с этим увеличивается время достижения максимальной концентрации основного продукта (H_2S). Очевидно, при этих временах контакта концентрация активных центров в газофазной реакции более низкая, чем при 7 с, из-за существенного выгорания реагентов, в частности, кислорода. Так, при 7 с, во время газофазной реакции расходуется 83,21% кислорода, в реакционной смеси остается неизрасходованным 16,79%, а при 15 с расходуется 92,58%, в реакционной смеси остается 7,42%. Вероятно, это уменьшение количества кислорода вдвое и играет решающую роль в десульфуризации молибдена.

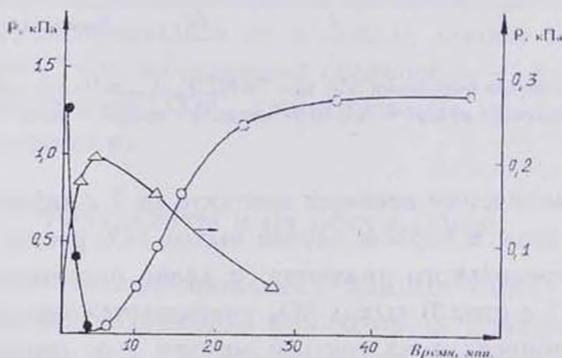


Рис. 3. Кинетика выделения (°) — H_2S ; (●) — SO_2 ; (Δ) — CS_2 при $T=1023K$; углеводород : воздух = 3:1; $d_{реак}=16$ мм; $m=0,5$ г; $\tau=7$ с.

Увеличение содержания кислорода в реагирующей смеси, при 1023K приводит к увеличению эффективности воздействия цепной газофазной реакцией. Так, смесь состава углеводород:возд. = 1,5:1

оказывает более сильное воздействие на твердую фазу (рис.4), чем смесь состава углеводород:возд. = 3:1. Выделение серосодержащих продуктов усиливается. Вероятно, при этих составах реагирующей смеси скорость цепной реакции в целом более высокая и соответственно реализуются более высокие концентрации атомов и радикалов. Тем не менее, и в данных условиях, но при малом времени контакта (3 с), как и прежде, сера выделяется только в виде SO_2 (рис.2 кр.б). Более того, выход его в этом случае увеличивается, очевидно, в связи с увеличением концентрации кислорода в реагирующей смеси.

При переходе от реактора со свободным объемом с диаметром 1,6 см к U-образному реактору с диаметром 0,8 см, полностью заполненному порошкообразным молибденитом (рис.5), процесс десульфуризации существенно интенсифицируется. Если степень десульфуризации в реакторе со свободным объемом за 90 мин составляет 10%, то в U-образном, полностью заполненном реакторе она достигает 30%.

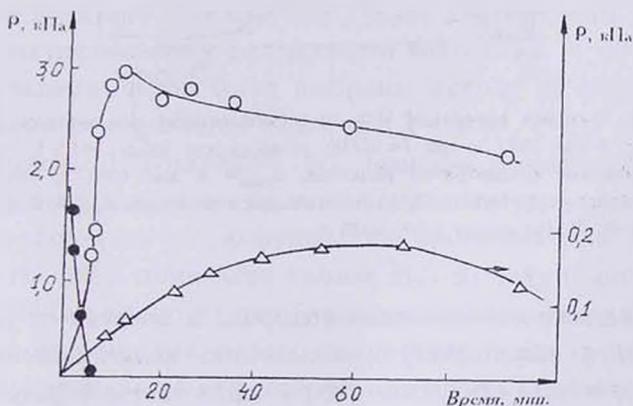


Рис.4. Кинетика выделения (○) — H_2S ; (●) — SO_2 ; (Δ) — CS_2 при $T=1023K$; углеводород: воздух = 1,5:1; $d_{реак}=16$ мм, $m=0,5$ г, $\tau=7$ с.

На рис.5 приводится кривая изменения содержания сероводорода в реакционных газах по ходу процесса в U-образном реакторе при превращении молибденита под воздействием цепной реакции окисления водорода (H_2 :возд. = 3:1), при навеске в 1 г. Температура в этих опытах составляла 873К, время контакта — 30 с. Увеличение времени контакта до 40 с

приводит к уменьшению максимальной концентрации и общего количества выделяющегося H_2S в 1,7 раз. Уменьшение времени контакта до 15 с также приводит к уменьшению максимальной концентрации сероводорода в 1,5 раз.

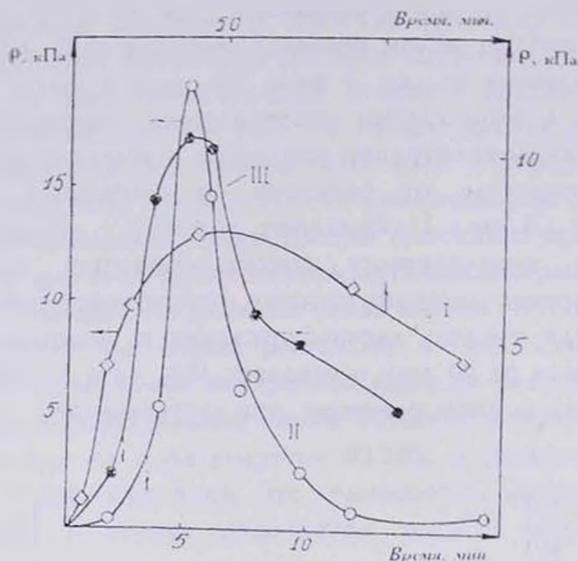


Рис.5. Кинетика выделения H_2S : 1) в заполненном концентратом реакторе, $d_{\text{реак}} = 8 \text{ мм}$, $m = 2 \text{ г}$, при $T = 1023\text{K}$; углеводород: воздух = 1,5:1; $\tau = 7 \text{ с}$. 2) в заполненном концентратом реакторе, $d_{\text{реак}} = 8 \text{ мм}$, $m = 1 \text{ г}$, при $T = 873\text{K}$; H_2 : воздух = 3:1; $\tau = 30 \text{ с}$. 3) во вращающемся реакторе, $d_{\text{реак}} = 16 \text{ мм}$, $m = 5 \text{ г}$, при $T = 873\text{K}$; H_2 : воздух = 3:1; $\tau = 30 \text{ с}$.

Изменение соотношения водорода и воздуха от 3:1 до 3:1,3 приводит к некоторому уменьшению выделившегося H_2S и задержке начала процесса превращения твердой фазы.

Были проведены опыты с разными навесками молибденита (1 и 2 г) при воздействии цепной реакцией окисления водорода. Рассчитанные по приведенным кривым общие количества образовавшегося сероводорода соответственно составляют 14 и 26 мл. Это означает, что в первом случае имеет место 3,9%, а во втором случае 3,6% десульфуризация, тогда как в обыкновенном, незаполненном цилиндрическом реакторе с диаметром 1,6 см процент десульфуризации составлял 2,4% при навеске в 1 г [3]. Надо отметить также, что при навеске в 1 г реактор заполнен

частично и над навеской оставался свободный объем, тогда как при засыпке навески в 2 г реактор заполнен полностью.

Из сказанного следует, что в полностью заполненном реакторе без свободного объема процесс протекает существенно глубже. Изменение навески от 1 до 2 г изменяет количество извлеченной серы практически вдвое. Процент извлеченной серы при этом остается постоянным. Этот важный факт говорит о том, что глубина превращения не зависит от количества образца.

Рентгенофазовый анализ твердой фазы — молибденита, показывает, что в ходе процесса десульфуризации под воздействием цепной реакции окисления водорода имеет место разрушение кристаллической решетки твердой фазы, порою с образованием молибдена (в следах). Данные по анализу твердой фазы для десульфуризации под воздействием цепной реакции окисления природного газа не имеются.

Превращение молибденита под воздействием цепной реакции окисления водорода было исследовано также во вращающемся реакторе с диаметром 1,6 см, длиной в 10 см. Проводились эксперименты с различными навесками — от 1 до 5 г. Условия экспериментов были выбраны исходя из результатов, полученных в неподвижном реакторе: $T = 873\text{K}$, $\tau = 30\text{ с}$, соотношение водорода и воздуха = 3:1. Навеска порошкообразного молибденита распределена по всей длине внутри реактора тонким слоем. Процесс десульфуризации протекает при навесках более 2 г. На рис.5 приведена кривая H_2S по ходу процесса при навеске 5 г. Как видно из рис.5, закономерность выделения сероводорода не меняется, однако концентрация его существенно ниже, чем в неподвижном реакторе, для навески в 1 г.

Следовательно, можем сказать, что на процесс выделения сероводорода при воздействии цепной реакцией окисления водорода и углеводородов на молибденит существенную роль играет величина свободного объема реактора. Вопреки ожиданиям, в отсутствие свободного объема в реакторе процесс протекает более интенсивно.

Полученные результаты в целом свидетельствуют о взаимосвязи цепной газофазной реакции с процессом десульфуризации молибденита.

ՋՐԱԾՆԻ ԵՎ ԱԾԽԱՋՐԱԾՆԻ ՌՔՍԻԴԱՑԱՆ ԳԱՉԱՖԱԶ ԸՂԹԱՅԱԿԱՆ,
ՌԵԱԿՑԻՆԵՐԻ ԱՉԳԵՑՈՒԹՅԱՍԻ ՄՈԼԻԲԳԵՆԻՏԻ ԾՆՄԲԱՋՐԿՐՈՆ
ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հ. Ժ. ԿՈՍՍՈՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՏՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է մոլիբդենիտի փոխարկման գործընթացը՝ ջրածնի եւ ածխաջրածինների օքսիդացման շղթայական ռեակցիաների ազդեցությամբ. երկու տիպի՝ առանց ազատ ծավալի եւ ազատ ծավալով ռեակտորներում: Հետազոտությունները կատարվել են մթնոլորտային ճնշման տակ. հուբային պայմաններում. 873-1023K ջերաստիճանային միջակայքում եւ տարբեր կոնտակտի տևողությունների դեպքում: Գազաֆազ ելանյութերի հարաբերությունը կազմել է $H_2:օդ = 3:1, 3:1.3$: ածխաջրածին:օդ = $3:1, 1.5:1$: Ցույց է տրվել, որ առանց ազատ ծավալի ռեակտորում մոլիբդենիտի ծծմբազրկման աստիճանն ավելանում է: Հաստատվել է, որ փոխարկման ինտենսիվությունը կախվածություն մեջ է գտնվում այն պարամետրերից, որոնցով պայմանավորված է շղթայական ռեակցիայի ինտենսիվությունը:

KINETIC LAWS FOR THE CONVERSION OF MOLYBDENITE UNDER
THE EFFECT OF HYDROGEN OR HYDROCARBON GAS PHASE
OXIDATION CHAIN REACTIONS

H. J. KOSOYAN and A. A. MANTASHYAN

The process of molybdenite conversion has been studied under the effect of hydrogen and also of hydrocarbon gas phase oxidation chain reactions in two type reactors: in a reactor with and without free volume. Studies have been carried out at atmospheric pressure, flow conditions, the temperature being 873+1023K and at different ratios of gas phase initial reagents (H_2 : air = 3:1; 3:1.3; hydrocarbon : air = 3:1; 1.5:1), while the reduction of molybdenite only by hydrogen occurs above 1200K. In the case of chain reaction, proceeding by participation of atoms and radicals, possessing exclusively high activity, the conversion of solid phase takes place at essentially low temperatures. However the comparison of experimental data obtained for chalkopyrite and molybdenite indicated some differences. The decrease of reactor free volume results in intensification of reduction process for molybdenite (contrary to chalkopyrite) while in the view of general notions concerning the laws of chain reactions, the decrease of reactor diameter should exert more efficient influence on the process.

The aim of the present investigation was to carry out comparative studies for the kinetics of the process in various reactors, including the reactor filled in with molybdenite powder.

Experiments carried out in cylindrical type reactor showed that at 973+1007K, for all the studied ratios of gas mixture – hydrocarbon : air and at all gas flow rates ($\tau = 3\div 40$ s) the only sulfur containing product is SO_2 . The increase of temperature to 1023K results in the formation of H_2S And CS_2 , along with SO_2 . However at low contact times ($\tau = 3$ s) the process proceeds only by formation of SO_2 . The

character of the process is being changed if the contact time is increased to 7 s. Comparing these results we see that, when chain reaction is much more developed ($\tau = 7$ s), i.e. the concentration of free radicals and atoms is quite high and the process is more intensive, then H_2S and CS_2 are formed.

The increase of oxygen concentration in reaction mixture (hydrogen:oxygen = 1.5:1), at 1023K, influences the solid phase compound efficiently, probably because of the higher chain reaction rate and as a result of higher concentrations of free radicals and atoms participated.

The desulfurization degree for molybdenite appeared to be increased in the reactor without free volume. For example, for the mixture of hydrocarbon:oxygen = 1.5:1; $T=1023K$; $\tau = 7$ s if reactor diameter is decreased from 16 to 8 mm. being filled in with molybdenite, desulfurization degree is increased from 10% up to 30%, the exposition time being 90 min. For the mixture of hydrogen:oxygen = 3:1; $T=873K$; $\tau = 30$ s; it is increased from 2,4% up to 4%, the degree of conversion being independent on mass of the sample.

Based on experimental data a conclusion could be put forward that the process of hydrosulfide formation, is essentially influenced by free volume, when molybdenite is effected by chain reactions.

The results obtained testify the interrelations of gas phase reaction with desulfurization process of molybdenite.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манташян А.А., Ниязян О.М. // Арм.хим.ж., 1981, т.34, №6, с.523
- [2] Косоян А.Ж., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М., Манташян А.А. // Арм.хим.ж., 1986, т.39, №4, с.208
- [3] Косоян А.Ж., Ниязян О.М., Манташян А.А. Превращение молибденита под воздействием цепной реакции окисления водорода (препринт). Ереван, 1987
- [4] Карапетян А.З., Ниязян О.М., Манташян А.А. // Арм.хим.ж., 1984, т.37, №1, с.73
- [5] Карапетян А.З., Ниязян О.М., Манташян А.А. // Арм.хим.ж., 1984, т.37, №2, с.75
- [6] Багдасарян В.Р., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М., Манташян А.А. // Кинетика и катализ, 1986, т.27, №1, с.16
- [7] Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., АН СССР, 1958
- [8] Штерн В.Я. Цепные реакции углеводородов в газовой фазе. М., АН СССР, 1955.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №3-4, 1998 Химический журнал Армении

УДК 536.46

МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
ГОРЕНИЯ СВС КАРБИДНЫХ СИСТЕМ
В УСЛОВИЯХ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Г. А. НЕРСИСЯН

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

Поступило 7 VII 1998

Исследован механизм горения простых и сложных карбидных систем типа $Me-C$ (где $Me-Ti, Si, W, Nb$ и др.) и SiO_2-Al-C в присутствии галогенсодержащих активных органических добавок. Показано, что галогениды металлов, которые образуются в ходе реакции горения, сильно интенсифицируют процесс массопереноса и способствуют протеканию процесса карбидизации при сравнительно низких температурах, в том числе и в трудногорящих системах. Обнаружены и исследованы ранее не известные в СВС явления и эффекты. Выявлены макрокинетические особенности горения карбидных систем в условиях активации и основные достоинства предложенного подхода.

Рис. 6, табл. 1, библиографические ссылки 14.

Карбиды переходных металлов (TiC, SiC, NbC, WC и др.) и композиции на их основе в связи с широким комплексом уникальных свойств (высокая твердость, химическая стойкость, огнеупорность и др.) имеют большое применение в различных областях техники. Среди традиционных методов получения этих материалов особое место занимает метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1-2]. С развитием СВС в области синтеза карбидов переходных металлов возникло множество задач, решение которых является

важным и актуальным. К числу таких задач можно отнести активацию процесса горения в трудногорящих смесях, удаление из ряда металлов защитных окисных пленок, препятствующих процессу горения, расширение концентрационных пределов горения и синтез нестехиометрических карбидных фаз, получение мелкодисперсных карбидных порошков, кристаллов совершенной формы, усов и волокон.

Решение этих и многих других проблем предполагает нестандартные подходы и приемы. Один из таких подходов заключается в проведении процесса карбидизации в присутствии функционально активных химических добавок.

Еще на заре развития СВС-процессов метод химической активации успешно был применен при синтезе нитридов переходных металлов стехиометрических составов. С этой целью при синтезе были использованы добавки хлоридов и фторидов различных металлов (NH_4Cl , ZnCl_2), обладающих активирующим действием, связанным с "протравливающей" способностью галогенов [3]. Показано, что введение даже небольших количеств этих добавок (~2 масс.%) заметно повышает количество азота в продуктах.

В дальнейшем была сделана попытка использовать активирующие добавки для активации реакции горения в бинарной системе Me-B [4]. В частности, на примере Mo-B показано, что эти добавки в ряде случаев способны активировать процесс горения в этой слабозкотермической боридной системе.

Однако все эти работы носили весьма частный характер, не затрагивали вопросы механизма, методологии выбора активаторов и были направлены на решение конкретных задач.

В настоящей работе обобщены основные результаты, полученные нами при горении в условиях химической активации простых и сложных карбидных систем.

Методика эксперимента

Эксперименты по горению металлов с углеродом проводились в бомбе постоянного давления на спрессованных цилиндрических образцах диаметром 20 мм, в атмосфере аргона при давлении 0.5 МПа. В экспериментах были использованы

следующие порошки: титан марки ПТМ с размерами частиц $\mu < 50$ мкм; порошкообразный ниобий, $\mu < 50$ мкм; кремний кристаллический, молотый, $\mu < 10$ мкм; порошкообразный вольфрам со средним размером частиц $\mu = 5$ мкм; кварцевый песок, молотый, $\mu < 5$ мкм; алюминиевый порошок марки АСД-4, $\mu < 15$ мкм; сажа ламповая марки ПМ-16э, $\mu < 0.001$ мкм. В качестве активаторов горения были использованы: порошкообразный поливинилхлорид (ПВХ), хлорнаирит (ХН), гексахлорбензол (ГХБ) и фторопласт (ФТ-4) со средним размером частиц $\mu < 10$ мкм. Максимальные температуры горения измерялись вольфрам-ренийевой термопарой толщиной 0.1 мм. Средние значения скоростей горения определялись по сигналам нескольких термопар, заделанных в образец на определенном расстоянии друг от друга.

Сгоревшие образцы в дальнейшем были исследованы методом растрово-электронной микроскопии, рентгеноструктурным и химическими анализами. Микроструктурный анализ проводился на изломах образцов на электронном микроскопе марки "BS-300".

Результаты и их обсуждение

1. Оценка каталитической активности галогенсодержащих функциональных добавок

При осуществлении той или иной реакции горения в твердой фазе важное значение приобретают процессы массопереноса, которые главным образом ответственны (наряду с температурой горения) за протекание процесса в режиме самораспространения. Массоперенос от одного компонента к другому при реакции в твердой фазе можно увеличить уменьшением размера реагирующих частиц, но в еще большей степени он может быть интенсифицирован, если в реакции горения будет участвовать газовая фаза, т.е. газообразные переносчики реагентов. В этом случае в массообмен вовлекается вся поверхность раздела фаз, что существенно интенсифицирует реакцию синтеза и приводит к увеличению скорости горения. Газообразные переносчики реагентов могут быть введены специально в инертную газовую среду, в которой происходит

горение, либо образоваться путем возгонки или разложения специально введенных в конденсированную фазу добавок. Один из возможных случаев — использование в качестве добавок порошкообразных органических галогенсодержащих веществ. Преимущество использования этих веществ в качестве добавок заключается в том, что они в условиях горения сравнительно легко поддаются термолизу и при этом выделяют реакционноактивный галоген (фтор, хлор и др.) который способен "окислять" реагенты до переходящих в газовую фазу, галогенидов.

Для сравнительной оценки каталитической активности ряда галогенсодержащих органических веществ, в частности фторопласта $(-C_2F_4-)_n$, поливинилхлорида $(-CH_2-CHCl-)_n$, гексахлорбензола C_6Cl_6 , хлоркаучука $(-C_{10}H_{11}Cl_7-)_n$, изучалось горение смеси состава $Ti + xC(\text{сажа}) + yC(\text{добавка})$, при $\Sigma C [xC(\text{сажа}) + yC(\text{добавка})] = 0,3$.

Указанный состав из-за дефицита углерода при нормальных условиях не взаимодействует в режиме горения и выбран специально для определения степени активности этих добавок.

Проведенные исследования показали, что вышеназванные вещества обладают активирующим действием и способны инициировать волну горения в указанной системе.

На рис.1 приведены зависимости температур горения — T_r от количества галоида в шихте- γ (в масс.%). Как видно, каталитическая активность указанных добавок разная. Наибольшую активность проявляет фторопласт, причем его минимальное количество, необходимое для активации реакции горения, в 4-5 раз меньше, чем хлорсодержащих добавок. Последние же по активности располагаются в следующий ряд: гексахлорбензол, поливинилхлорид, хлоркаучук.

Отметим, что температура горения в зависимости от типа добавки меняется по разному: в случае фторопласта рост T_r имеет экспоненциальный характер; гексахлорбензола — линейный; поливинилхлорида и хлоркаучука — характер изменения T_r описываются кривыми с максимумами. Из кривых видно, что в большинстве случаев процесс горения идет при температурах заметно ниже температуры плавления титана ($T_{п.т}^{Ti} = 1940K$) [5]. Такой режим карбидизации титана нами был условно назван "низкотемпературным".

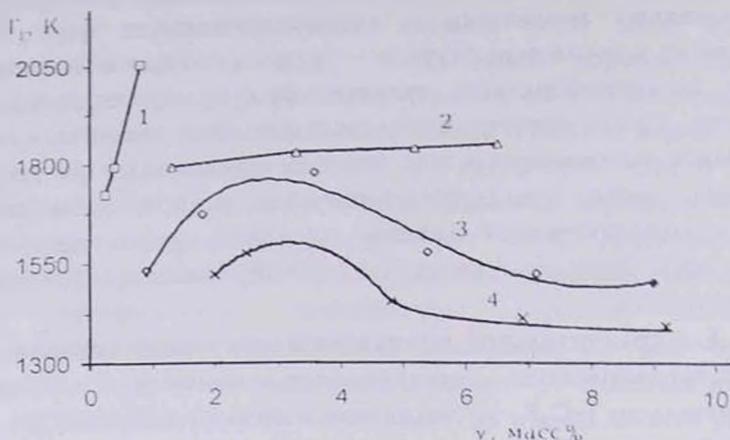


Рис.1 Зависимости T_g от γ при горении составов $Ti+xC(\text{сажа})+yC$ (добавка), где $x+y=0,3$. Добавка: 1. $(-C_2F_4-)_n$; 2. C_6Cl_6 ; 3. $(-CH_2-CHCl-)_n$; 4. $(-C_{10}H_{11}Cl_7-)_n$.

Низкотемпературный режим карбидизации титана является прямым следствием использования добавок, поскольку, по литературным данным [6], взаимодействие в бинарной системе $Ti-\alpha C$ возможно лишь при условии плавления и капиллярного растекания титана по порам образца.

Эксперименты с добавками элементарного йода показали, что он по активности значительно уступает активностям фтора и хлора. В частности, горение состава $Ti+0,3C$ (сажа) стало возможным лишь при добавлении к исходной шихте ~13 масс.% и более йода.

Следовательно, можно констатировать, что в реакциях карбидизации каталитическую активность проявляют все галоиды, причем их активность уменьшается в ряду $F > Cl > J$.

2. Неединственность стационарных режимов горения и химическая стадийность

Теоретическими и экспериментальными исследованиями показано [7-8], что в сложных системах, где химическое превращение может идти по конкурирующим направлениям, возможна неединственность стационарных режимов горения. Возникновение неединственности связано с определенным поведением

констант скоростей конкурирующих реакций в диапазоне температур, развивающихся в волне горения. Какой из двух возможных в области неединственности режимов горения будет осуществляться, определяется условиями зажигания.

С этой точки зрения системы переходной металл-углерод-галогидорганическая добавка являются очень удобной моделью для экспериментального изучения неединственности стационарных режимов горения, т.к. добавка, содержащая в своей молекуле галоген и углерод, способна взаимодействовать с переходным металлом по двум направлениям: галогенирования и карбидизации.

Экспериментальные исследования показали справедливость этого предположения, в частности на модельных системах Ti-C-ПВХ, Si-C-(ФТ-4), Nb-C-(ФТ-4) были обнаружены и подробно исследованы явления неединственности стационарных режимов горения.

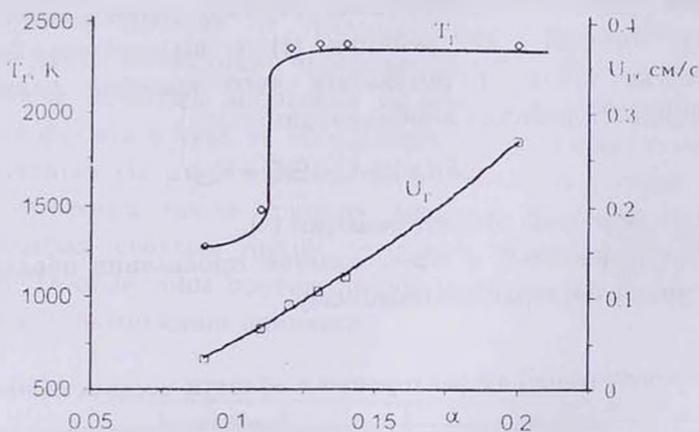


Рис.2 Зависимости T_g и U_g от температуры зажигания (T^*) для смеси Si-C-(C_2F_4)_n.

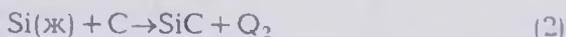
Более подробно явление неединственности рассмотрим на примере горения системы Si-C-(C_2F_4)_n. По данным экспериментальных исследований, в системе Si-C-(C_2F_4)_n возможны две реакции — фторирования и карбидизации, причем направление реакции определяется температурой зажигания смеси (T^*) [9]. Из рис.2 видно, что в зависимости от T^* процесс протекает в двух режимах: низкотемпературном при $T^* < 2373K$ и

высокотемпературном при $T > 2373\text{K}$. Значения T , для обоих режимов сильно отличаются и равняются 1500 и 2373K, соответственно. Результаты рентгенофазового и химического анализов продуктов реакции горения показали, что низкотемпературный режим горения — результат образования фторидов кремния по реакции:



где Q_1 — тепловой эффект реакции (1).

Образцы, сгоревшие в высокотемпературном режиме, в основном однофазны и состоят из SiC β -модификации. Поскольку без добавки фторопласта процесс карбидизации кремния не имеет места, то можно предположить, что в высокотемпературном режиме протекают две реакции: фторирования и карбидизации. Так как скачкообразное изменение температуры горения не отражается на характере равномерного роста скорости горения, можно утверждать, что эти реакции идут последовательно: сначала непосредственно во фронте горения идет реакция (1) с выделением большого количества тепла, в результате чего кремний плавится и инициируется реакция карбидизации:



где Q_2 — тепловой эффект реакции (2).

В системах Ti-C и Nb-C химизм проявления неединственности аналогичен вышеописанному.

Таблица

Значения температуры горения в области неединственности

Система \ Режимы	Низкотемпературный	Высокотемпературный
	T_n , К	T_1 , К
Si-C-добавка	1500	≥ 1773
Ti-C-добавка	973-1123	≥ 1573
Nb-C-добавка	973-1073	≥ 1573

Из вышесказанного следует, что применение активирующих добавок в процессах горения приводит к определенной последовательности химических реакций, в частности, реакция галогенирования всегда предшествует реакции карбидизации и

создает теплокинетическую базу для последней. При этом, варьируя значения параметров процесса, горение можно либо завершить на стадии галогенирования, либо проводить до конца. Раздельное существование реакций галогенирования и карбидизации свидетельствует о том, что эти две реакции могут протекать как в режиме отрыва, так и в режиме слияния.

Весьма своеобразно эти режимы чередуются при горении смеси состава $Ti-\alpha C(-C_2F_4)_n$. Экспериментальные исследования показали [10], что фронт горения смеси $Ti-\alpha C(-C_2F_4)_n$ при $0,075 < \alpha < 0,09$ (где α — количество углерода в атомных долях, содержащееся в исходной смеси) не устойчив и имеет пульсирующий характер следующего содержания: после инициирования реакции плоская "низкотемпературная" волна горения распространяется по образцу с некоторой постоянной скоростью; через некоторое время во фронте горения происходит непродолжительная вспышка, после же каждой вспышки фронт как бы "остывает" и продолжает распространяться с прежней скоростью. В отличие от традиционного автоколебательного горения (когда происходит чередование вспышек и депрессии), здесь после вспышек депрессия не наступает, скорость перемещения фронта в нуль не обращается, а имеет строго постоянное значение. На рис.3 приведены продольные шлифы образцов, полученных после горения системы $Ti-\alpha C(-C_2F_4)_n$. На этих шлифах светлые линии — места вспышек во фронте горения. Темные зоны соответствуют медленному (низкотемпературному) протеканию процесса.

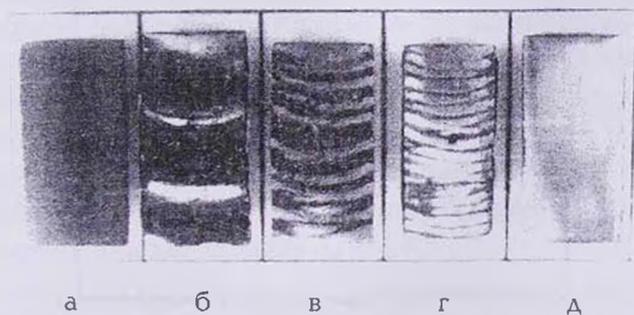


Рис.3 Продольные шлифы образцов, полученных после горения системы $Ti+\alpha C(-C_2F_4)_n$ при α : а — 0.075; б — 0.0775; в — 0.08; г — 0.085; д — 0.09.

Проявление автоколебательного горения в данном случае обусловлено сложным механизмом химического превращения, в частности, многостадийностью процесса, которая оказывает существенное влияние на проявление тепловых факторов.

3. Трудногорящие системы и механизм их активации

Среди громадного многообразия химических реакций существует очень много таких, которые не могут быть проведены в режиме самораспространения, либо из-за наличия диффузионных преград (например, в системах Nb-C, Ta-C при $\mu_{Me} \geq 50 \text{ мкм}$), либо из-за недостаточной их экзотермичности (например, Si-C, W-C и др.).

Использование функционально активных добавок является одним из наиболее оптимальных вариантов решения проблемы. Сложность организации процесса горения в системах Nb-C и Ta-C, главным образом, имеет диффузионный характер. В частности, по имеющимся представлениям, процесс горения в системах Nb-C и Ta-C трудноорганизуем из-за твердофазного механизма взаимодействия исходных компонентов и требует большие энергии активации. Проведенными исследованиями показано, что введение небольших количеств фторсодержащих добавок (менее 1 масс.%) активирует процесс массопереноса за счет образования легколетучих галогенидов ниобия и тантала.

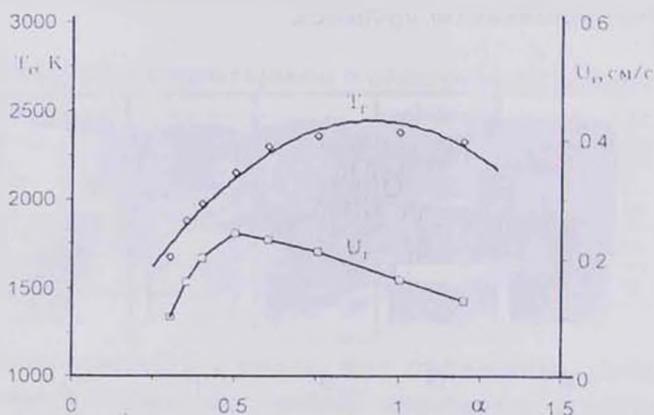
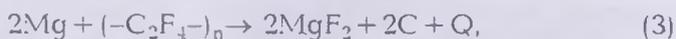


Рис.4 Зависимости T_g и U_g от α при горении смеси Nb- α C.

На рис.4 приведены зависимости T_f и U_f от α при горении смеси Nb- α C, активированной ФТ-4. Количество ФТ-4 в смеси -0,5 масс.%, размер частиц исходного ниобия $d_{\text{Nb}} \leq 63 \text{ мкм}$. Видно, что незначительное количество ФТ-4 способно инициировать процесс горения в системе Nb- α C в диапазоне α $0,3 \leq \alpha \leq 1,2$. Температура горения во всем исследованном интервале α ниже температуры плавления ниобия ($T_{\text{пл}}^{\text{Nb}} = 2523 \text{ K}$) [5], что косвенно свидетельствует в пользу газотранспортного механизма реакции, осуществляемого при помощи фторидов ниобия — NbF₃ и NbF₅. После горения эти фториды из-за низких температур испарения покидают образец, и в зависимости от значения α можно получить однофазные карбиды ниобия (NbC, Nb₂C) с высокой чистотой. Аналогичные результаты получены и для системы Ta-C, а в целом данный подход применим и к другим металлам этой подгруппы.

Значительно сложнее стоит вопрос активации слабозкзотермических смесей типа W-C, Mo-C, Si-C и др. Расчетные температуры горения этих смесей достаточно низки ($T_f \approx 1273 \text{ K}$) и не обеспечивают протекания волны в режиме самораспространения. Для активации этих систем необходим дополнительный подвод тепла. Один из возможных путей сообщения дополнительной энергии — это введение в исходную шихту функционально активных добавок и высокоэнергетических смесей. Экспериментальными исследованиями показано, что если для активации смеси Si-C достаточно введение в исходную шихту определенного количества фторопласта, то для W-C, Mo-C такой подход нереализуем. Условия горения, видимо, не способствуют образованию фторидов вольфрама и молибдена — главных транспортных агентов. По этой причине для активации этих систем была использована комбинированная высокоэнергетическая добавка — $\text{Mg} + (-\text{C}_2\text{F}_4)_n$. Исследования показали [11], что -10 масс.% добавки указанного состава достаточно, чтобы температуру системы W-C поднять до 2773K и получить однофазный карбид вольфрама. Процесс протекает последовательно в две стадии:



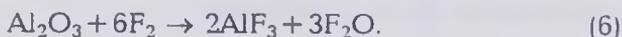
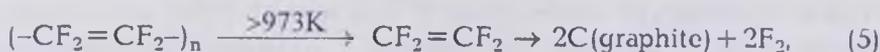
причем реакция (4) идет за счет тепла реакции (3). В результате суммарной реакции наряду с WC образуется MgF_2 , который в дальнейшем удаляется кислотным обогащением. Показано, что в данных системах тепловая активация сочетается с рядом химических процессов, облегчающих взаимный транспорт компонентов, т.е. реализуется теплокINETический механизм активации.

Механизм активации реакции горения в системе Si-C с фторопластом аналогичен системам Nb-C, Ti-C, с той лишь разницей, что количество добавки здесь значительно больше для обеспечения энергетики системы.

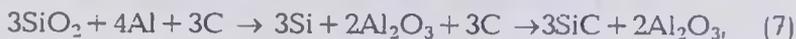
4. Активация СВС с восстановительной стадией

В настоящее время реакции с восстановительной стадией занимают прочное место в СВС процессах. Имея высокие энергетические характеристики, эти реакции легко осуществимы в режиме СВС. Однако, несмотря на это, когда в качестве металла-восстановителя используется алюминий, при проведении синтеза возникают определенные трудности. В частности, в тех процессах, когда $T_r < T_{п.а.}^{Al_2O_3} = 2323K$, окисная пленка алюминия сильно препятствует протеканию процесса. Поэтому активация алюминия является весьма важной задачей как для СВС, так и для других технологических процессов.

Изучение данной проблемы нами проводилось на модельной системе SiO_2-Al-C , интерес к которой связан с тем, что конечный продукт состава Al_2O_3/SiC имеет широкое применение в новой технике. Выяснилось, что для удаления защитной окисной пленки из алюминиевых частиц и активации процесса горения достаточно в исходную шихту ввести 0,3-0,5 масс.% фторопласта [12]. Процесс очистки протекает по следующей приближенной схеме:



Освобождаясь от окисной пленки и будучи в активном состоянии, алюминий вступает в дальнейшее взаимодействие:



Необходимо добавить, что в зависимости от условий горения реакцию (7) можно завершить на стадии восстановления, когда нет процесса карбидообразования. В этой стадии температуры горения составляют 1623-1673К. Следовательно, можно утверждать, что карбидизация кремния начинается с момента его плавления ($T_{пл}^{Si} = 1673K$) [13].

Разработанный способ активации алюминия, в силу своей простоты, можно использовать не только в СВС-процессах, но и во многих других технологических схемах, где используется алюминий.

5. Кристаллообразование при СВС с активацией

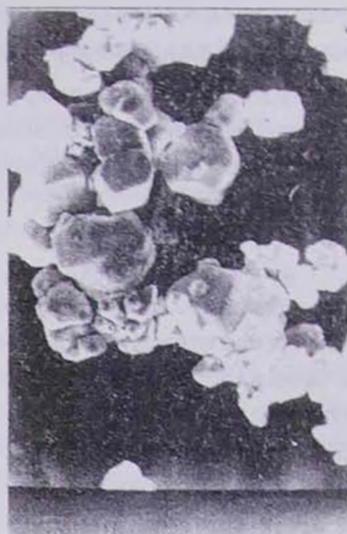
Многолетними исследованиями показано, что СВС карбиды, как правило, имеют неправильную форму частиц и пористую структуру. Малые времена горения и условия синтеза практически не способствуют формированию и росту хорошо сформированных монокристаллических карбидных кристаллов, имеющих четко выраженную огранку.

Однако, согласно [14], кристаллообразованию в режиме СВС во многом способствуют активные функциональные добавки, введенные в исходную шихту. На примере горения смесей Ti-C, Si-C, W-C, Nb-C показано, что замена части сажи в исходной шихте галоидсодержащими органическими веществами позволяет получать часть карбида в виде совершенных кристаллов размерами десятки микрон. На рис.5 приведены типичные фотографии этих кристаллов. Подобная картина характерна для роста кристаллов из расплавов или из высококонцентрированной газовой фазы. По результатам проведенных исследований, в процессе кристаллообразования непосредственное участие принимают сравнительно легколетучие хлориды и фториды металлов, образовавшиеся на начальных стадиях процесса.

Необходимо добавить, что в системе Si-C, наряду с обычными карбидными кристаллами, в небольшом количестве образуются нитевидные кристаллы SiC. Образование нитевидных кристаллов протекает по механизму ПЖТ (пар-жидкость-твердая фаза).



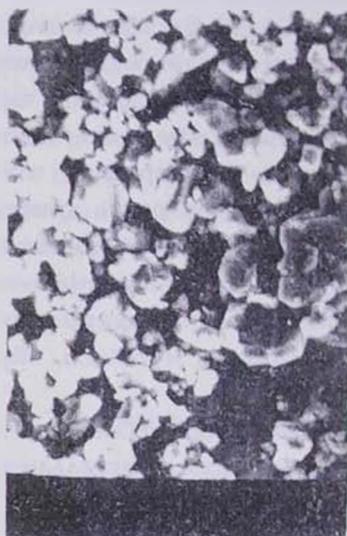
а



б



в



г

Рис. 5 Фотографии карбидных кристаллов полученных в режиме активированного горения: а – TiC; б – WC; в – NbC; г – SiC.

Согласно существующим представлениям, по данному механизму компоненты, находящиеся в газовой фазе (в данном случае углерод- и кремнийсодержащие вещества), растворяются в жидком кремнии, что индуцирует рост нитевидных кристаллов SiC (рис.б). Из рисунка видно, что на нитевидных кристаллах наблюдаются шарики расплавленного кремния — промежуточной фазы, через которую осуществляется перенос вещества к растущему кристаллу. В этих условиях вырастают "усы" карбида кремния толщиной около 0,1-0,5 мкм и длиной сотни микрон.



Рис.б. Фотография "усов" карбида кремния.

Таким образом исследовано взаимодействие в системах Me-C (где Me—Ti, Si, Nb, W и др.) и SiO₂-Al-C в условиях активации галогенсодержащими органическими полимерами. Показано, что при горении наибольшую активность проявляют фторсодержащие добавки. С точки зрения теории горения конденсированных систем обнаружены и исследованы весьма интересные явления: низкотемпературный режим карбидизации, конкурирующие реакции и неединственность стационарных режимов горения, новая форма проявления автоколебательного горения, расширение концентрационных пределов горения и т.д. Установлено, что сущность

активации заключается в газотранспортном механизме протекания процесса, связанном с превращениями легколетучих галогенидов металлов. Показано, что химическая активация при помощи галогенсодержащих добавок позволяет решать ряд проблем синтетического характера: активировать многие трудно протекающие простые и сложные карбидные реакции; синтезировать карбиды в форме совершенных кристаллов (TiC, SiC, NbC, WC) и волокон (SiC), использовать при синтезе крупнодисперсные фракции порошков металлов и т.д.

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԽԹԱՆՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԿԱՐՔԻՎԱՅԻՆ
ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ԲԻՍ-ԱՅՐՄԱՆ ՄԱԿՐՈԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ
ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հ. Հ. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՎԵԼ Է ՀԱՂՈՋԻՆ ԿԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԵԿՄԻՎ ՀԱՎԵԼԱՆՅՈՒԹՅՈՒՆ ԿԱՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ $Me-C$ (որտեղ $Me-Ti, Si, W, Nb$ և այլն) և SiO_2-Al-C տիպի պարզ և բարդ համակարգերի այրման մեխանիզմը: Ցույց է տրվել, որ քիմիական ռեակցիայի ընթացքում առաջացող մետաղների հալոգենիդները մեծապես խթանում են ելային կոմպոնենտների տեղափոխման գործընթացը և ապահովում կարբիդային պրոցեսների ընթացքը համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններում, այդ թվում նաև դժվարափառ համակարգերում: Բացահայտվել և ուսումնասիրվել են բիս-պրոցեսներում նախկինում անհայտ նոր երևույթներ: Ցույց են տրվել խթանման պայմաններում կարբիդային համակարգերի այրման մակրոկինետիկական առանձնահատկությունները և առաջարկվող մոտեցման հիմնական առավելությունները:

MACROKINETIC PECULIARITIES OF SHS CARBIDE SYSTEMS
COMBUSTION IN CONDITIONS OF CHEMICAL ACTIVATION

H. H. NERSISYAN

The basic results received at experimental investigation of combustion laws of $Me-C$ systems (where $Me-Ti, Si, Nb, W$ and other) and SiO_2-Al-C in conditions of activation of combustion reaction by halogencontaining organic polymers (polyvinylchloride, chlororesin, polytetrafluoroethylene) are discussed in this work.

The investigation of catalytic activity of halogencontaining organic substances has shown, that during combustion the greatest activity show fluorincontaining additives, the typical representative of which is polytetrafluoroethylene.

From the point of view of the theory of combustion of condensed systems rather interesting phenomena were found out and investigated, such as: a low-temperature mode of carbidization (when temperature of combustion is lower than a melting point of metal to be carbiding), competing reactions and non-singularity of stationary modes of combustion, new form of display of auto oscillatory combustion, expansion of concentration limits of combustion and etc.. It has been established, that all these phenomena are connected with formation of high-volatile halogenides of metals in the initial stages of process – the basic gaseous carriers of reagents.

It has been shown that the chemical activation of solid-phase combustion through the halogencontaining additives allows to solve a number of problems of synthetic character, including: to activate many slow proceeding simple and complex carbide reactions (including reactions with reducing stages with participation of metallic aluminium); to synthesize carbides in the form of perfect crystals (TiC, SiC, NbC, WC) with sizes from 10 up to hundreds mk , thin fibres and whiskers with 0.1-0.5 mk (SiC) in diameter; to use at synthesis large-grain fractions of metal powders; to synthesize non-stoichiometric carbide phases with a deficiency of carbon and so on.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Шкиро В.М.* Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций. Государственный реестр открытий, №287, 1984.
- [2] *Мержанов А.Г., Боровинская И.П.* // ДАН СССР, 1972, т.204, №2, с.366.
- [3] Горение пористых образцов металлов в газообразном азоте и ситгез нитридов. Отчет по теме: СВС неорганических соединений. Черноголовка, 1971, 48 стр.
- [4] *Новиков Н.П., Боровинская И.П., Болдырев В.В.* // ФГВ, 1977, т.13, №3, с.342.
- [5] *Стормс Э.* Тугоплавкие карбиды. М., Мир, 1977, 485 с.
- [6] *Шкиро В.М., Боровинская И.П.* // ФГВ, 1976, №6, с.945.
- [7] *Хайкин Б.И., Худяев С.И.* // ДАН СССР, 1979, т.245, №1, с.155.
- [8] *Мартirosян Н.А., Долухаян С.К., Мержапов А.Г.* // ФГВ, 1983, т.10, №5, с.39.
- [9] *Нерсисян Г.А., Никогосов В.Н., Харатьян С.Л., Мержанов А.Г.* // ФГВ, 1991, т.27, №6, с.77.
- [10] *Нерсисян Г.А., Никогосов В.Н., Харатьян С.Л., Мержапов А.Г.* // ДАН СССР, 1990, т.314, №4, с.891.
- [11] *Абовян Л.С., Нерсисян Г.А., Харатьян С.Л.* // Химическая физика, 1994, т.13, №10, с.127.
- [12] *Nersisyan H.H., Abovyan L.S., Kharatyan S.L.* 4th International Symposium on Self- Propagating High-Temperature Syntesis. Abstract. Spain 1997, p.37.
- [13] *Гиссин Г.Г.* Карбидокремниевые материалы. М., Металлургия, 1977, с.215.
- [14] *Nersisyan H.H., Kharatyan S.L.* International Journal of Self-Propagating High-Temperature Syntesis, 1995, v.4, №2, p159.

**ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА
В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ
ВАНАДИЙФОСФОРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**В. Ф. ЗАЖИГАЛОВ, М. ГАНСИОР, Л. А. ВАРТИКЯН,
Т. А. ГАРИБЯН и И. В. БАЧЕРИКОВА**

Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины, Киев
Институт катализа и физико-химии поверхности АН Польши, Краков
Институт химической физики им.А.Б.Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 7 VII 1998

В работе использован ряд металлоксидных ванадийфосфорных катализаторов, таких, как $VPbO$, $VZnO$, $VPcSO$, $VPbNaO$. Катализаторы исследовались методами РФА, ЭПР, ТПД, NH_3 и $TPBH_2$, определена их удельная поверхность. Реакция изучалась при $T=92^\circ C$ в атмосфере аргона при непрерывном перемешивании. Впервые установлено специфическое воздействие VPO катализаторов на жидкофазное окисление фенола H_2O_2 , при котором образуются изомеры феноксифенола с суммарным выходом 30%. Установлено также, что при окислении азотсодержащих гетероциклических соединений преимущественно образуются N -оксиды. Последнее может найти применение в синтезе полупродуктов медицинского назначения.

Табл. 2, библиограф. ссылок 9.

Жидкофазное окисление ароматических углеводородов перекисью водорода на гетерогенных катализаторах является одним из перспективных путей получения ценных продуктов для химической и фармацевтической промышленности. В по-

следнее время с появлением новых каталитических систем, таких, как металлосодержащие силикаты, алюмофосфаты, титансиликаты, данные процессы получили существенное развитие [1-3]. Так, например, фирма Elichem планирует создание производства гидрохинона и катехола с использованием катализатора типа TS-1 [4]. Оксидные ванадийфосфорные (V-P-O) катализаторы хорошо известны как эффективные контакты процессов селективного окисления углеводородов в газовой фазе [5]. В настоящей работе впервые показана возможность их применения в процессах жидкофазного окисления ароматических углеводородов.

Экспериментальная часть

В качестве катализаторов в работе были использованы V-P-Me-O композиции с атомным отношением $P/V=1,15$, Me (Bi, Zn, Cs или комбинация Bi-Na)/ $V=0,05-0,30$, содержащие в своем составе фазу $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ и индивидуальные фазы α -, β - $VOPO_4$, $(VO)_2P_2O_7$, $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$.

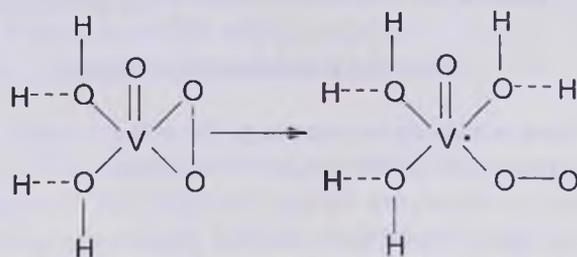
Катализаторы исследованы методами РФА, ЭПР, ТПД, NH_3 , ТПВН₂ и определена их удельная поверхность.

Реакцию проводили в термостатированном реакторе при 92°C в атмосфере аргона в течение 1 ч. Окислитель H_2O_2 (30%) в количестве 0,28 мл вводили в реактор по каплям после загрузки катализатора (0,05 г) и субстрата (0,3 мл) с растворителем (ацетонитрил или ацетон + вода). Перемешивание осуществляли с помощью шейкера Mixer, Type 37600 (1000 об/мин). Продукты анализировали на хроматографе "Varian 3400" с капиллярной колонкой DB-1 (L=30 м и d=0,32 мм) в комбинации с масс-спектрометром "Incos-50" фирмы Finigan.

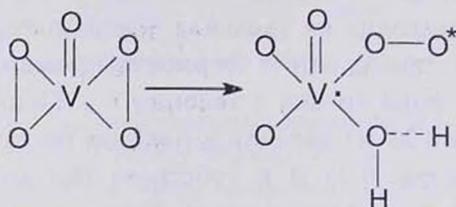
Результаты и их обсуждение

Сравнение каталитической активности изученных систем показало, что катализатор состава V-P-Zn-O наиболее активен в окислении бензола и фенола, поэтому в табл.1 представлены исследованные субстраты и обнаруженные в реакциях их жидкофазного окисления пероксидом водорода основные продукты реакции на этом катализаторе. Специальными опыта-

ми было установлено, что P_2O_5 (H_3PO_4) в данных условиях не катализирует процессы жидкофазного окисления указанных углеводородов. Показано также отсутствие существенного выделения ванадия из катализаторов (исключение – растворимый $\alpha-VOPO_4$). Тем не менее, при исследовании растворов после проведения реакции методом ЭПР установлено наличие сигнала со сверхтонкой структурой. Данный спектр по своей форме и параметрам отличается от известных спектров растворов, содержащих ионы $V(4+)$. Предположительно его можно отнести к диссоциированной структуре моно- или диперокси-комплекса ванадия ($5+$).



или



Взаимодействие неспаренного электрона с ядрами ванадия ($5+$) приводит к появлению данного сложного сигнала. Окончательная интерпретация спектра может быть осуществлена после его моделирования с учетом возможной структуры комплексов. Следует указать, что, несмотря на наличие в растворе пероксо-комплексов ванадия, для некоторых из изученных реакций состав продуктов (табл.) существенно отличается от полученных в работе [6, 7] при окислении этих углеводородов на перокси-комплексах ванадия. Сопоставление показателей процессов на изученных катализаторах показывает существенное влияние природы как основной оксидной ванадий-фосфорной композиции, так и природы добавки в V-P-O систему. Среди фаз фосфатов ванадия наибольшую активность проявляет полугид-

рат гидрофосфата ванадия. Можно предположить, что это связано со слоистой структурой данного соединения и его способностью включать в межслойное пространство различные молекулы [8].

Таблица 1

Исследованные субстраты и продукты их жидкофазного окисления на V-P-Zn-O

№	Субстраты	Продукты	Выход*, мол.%
1	Бензол	Фенол	6
2	Фенол	Гидрохинон	4
		Феноксифенол	30**
3	Толуол	Бензальдегид	3
		Крезол	7**
		Метил-1,4-бензохинон	2
4	Нафталин	1-Нафтол	2
		1,4-Нафтохинон	1
		1,4-Дигидроксинафтфлин	2
5	α -Нафтол	1,4-Нафтохинон	10
		1,4-Дигидроксинафтфлин	1
6	α -Пиколин	α -Пиколин-N-оксид	5
7	β -Пиколин	Гидроксипиколин-N-оксид	9
		β -Пиколин-N-оксид	4
8	γ -Пиколин	γ -Пиколин-N-оксид	6
9	Пиридин	Пиридин-N-оксид	7
		Гидроксипиридин-N-оксид	8
		Гидроксипиридин	2
10	Циклогексанол	Циклогексанон	12

* Максимальный выход продуктов

** Суммарный выход трех изомеров

Исследования образцов катализаторов на основе данной фазы, содержащих различные добавки, показали влияние концентрации и природы добавки на направление окисления. В связи с близостью гранулометрического состава исследованных образцов и величинами их удельной поверхности (табл.2) различие в каталитических свойствах не может быть связано с влиянием внешней поверхности или пористой структуры. Так же не существует закономерной связи между другими характеристиками поверхности (соотношение P/V, эффективный заряд на атомах кислорода или ванадия, концентрация кислотных

центров А, доля сильно кислотных центров С/А, относительная прочность связи кислорода катализатора, табл.2) и их каталитическими свойствами. Установлено, что на V-P-Zn-O ($Zn/V=0,05$) катализаторе окисление толуола протекает в сторону образования бензальдегида (основной продукт) и крезола, в то время, как на V-P-Bi-O ($Bi/V=0,3$) процесс идет с образованием крезола и метил-1,4-бензохинона. Соотношение между этими двумя продуктами изменяется в зависимости от концентрации висмута в катализаторе.

Таблица 2

Физико-химические свойства поверхности фосфатов ванадия с добавками металлов (*)

Катализатор (отношение элементов)	$E_{св}$, элект- ронов, эВ		$(P/V)_s$	Адсорбция аммиака		$1/T \cdot 10^3$	$S_{ya}, \text{ м}^2/\text{г}$
	O 1s	V 2p		A, $\text{моль}/\text{м}^2$	C/A		
V-P-Bi-O (1:1,5;0,1)	532,1	517,5	1,82	0,256	0,75	1,65	18
V-P-Bi-O (1:1,15;0,3)	531,8	517,5	2,09	0,400	0,90	1,66	20
V-P-Bi-Na-O (1:1,15;0,1:0,02)	532	517,5	1,85	0,214	0,68	1,65	17
V-P-Zn-O (1:1,15;0,05)	532	517,6	1,54	0,144	0,57	1,68	19
V-P-Zn-O (1:1,15;0,2)	532,2	517,7	1,78	0,236	0,49	1,65	18
V-P-Cs-O (1:1,15;0,05)	532	517,5	1,80	0,122	0,43	1,65	22

В работе выявлена специфичность действия фосфатов ванадия как катализатора жидкофазного окисления. Во-первых, при окислении фенола, кроме традиционного продукта гидрохинона, установлено образование феноксифенолов (три изомера с суммарным выходом до 30%). Образование феноксифенолов при жидкофазном каталитическом окислении фенола является новым направлением процесса, ранее не отмеченным ни на одном из исследованных в литературе катализаторов. Можно предположить, что они являются продуктами конденсации фенола гидроксоциклодиенильным радикалом, образующимся при окислении фенола в присутствии пероксида водорода [9]. Во-вторых, при окислении азотсодержащих гетероциклических

соединений установлено преимущественное образование N-оксидов (суммарный выход до 15%), что также отличает данные образцы от известных гетерогенных и гомогенных катализаторов жидкофазного окисления. Последнее направление окисления может быть использовано для синтеза полупродуктов медицинского назначения.

Установленные выше факты позволяют считать фосфаты ванадия новым типом каталитических систем для жидкофазного окисления углеводородов, перспективным для дальнейших углубленных исследований.

ԱՐՈՍԱՏԻԿ ԱԾԻԱՋՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՀԵՂՈՒԿԱՓԱՉ ՕՔԻԳԱՅՈՒՄԸ ՋՐԱԾՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԳՈՎ ՄԵՏԱՂՕՔՍԻԳԱՅԻՆ ՎԱՆԱԴԻՈՒՎ- ՖՈՍՖՈՐԱԿԱՆ ԿԱՏԱԼԻՋԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄ

Վ. Յ. ՋԱԺԻԳԱԼՈՎ, Մ. ԳԱՆՄԻՌ, Լ. Ա. ՎԱՐՏԻԿՅԱՆ,
Թ. Ա. ՂԱՐԻՔՅԱՆ և Ի. Վ. ԲԱՉԵՐԻԿՈՎԱ

Ջրածնի պերօքսիդով արամատիկ ածխաջրածինների հեղուկաֆազ օքսիդացումը Համարվում է հեռանկարային մեթոդ քիմիական և դեղագործական արդյունաբերությունում մի շարք թանկարժեք նյութերի ստացման համար: Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է նոր տիպի վանադիում-ֆոսֆոր օքսիդացման մետաղ պարունակող համակարգերի վրա, որտեղ հարարբերությունը $P/V = 1,15, Me(Bi-Zn-Cs \text{ կամ } Bi-Na \text{ կոմբինացիան})/V = 0,05-0,30$:

Կատալիզատորները ուսումնասիրվել են ռենտգենաֆազային, էՊՌ, NH_3 ջրմասստիճանային ծրագրավորման վերականգնման մեթոդներով և որոշվել է նրանց տեսակարար մակերեսը: Ռեակցիան իրագործվել է $92^\circ C$ -ում արգոնի մթնոլորտում, 1 ժամ խառնման օգնությամբ, վերջնանյութերը որոշվել են քրոմատոգրաֆիական եղանակով կապիլյարային աշտարակի վրա մասս-սպեկտրոմետրի հետ համակցված: Աշխատանքում բացահայտված է վանադիումի ֆոսֆատների որպես հեղուկաֆազ կատալիզատորների գործունեության յուրահատկությունը: Հաստատված է, որ ֆենոլի հեղուկաֆազ կատալիտիկ օքսիդացման ժամանակ ֆենօքսիֆենոլների երեք իզոմերների գումարային (ելքը մինչև 30%) ստացումը համարվում է պրոցեսի ընթացման նոր ուղղություն, որը հայտնի չէ գրականության մեջ:

Ազոտ պարունակող հետերոցիկլիկ միացությունների օքսիդացման ժամանակ N-օքսիդների գումարային ելքը 15% է, տվյալ նմուշները նույնպես տարբերվում են հեղուկաֆազ օքսիդացման հետերոգեն և հոմոգեն հայտնի կատալիզատորներից, որը կարող է օգտագործվել բժշկական նշանակություն ունեցող նյութերի սինթեզման համար:

LIQUID-PHASE OXIDATION OF AROMATICS HYDROCARBONS WITH HYDROGEN PEROXIDE ON METALLOXIDE VANADIUM-PHOSPHORUS CATALYSTS

V. F. ZAZHIGALOV, M. GANSIOR, L. A. VARTIKYAN,
T. A. GHARIBYAN and L. V. BACHERIKOVA

Liquid-phase oxidation of aromatic hydrocarbons with hydrogen peroxide is known to be one of the perspective methods for many chemicals and medicines production. In this work a new type of the catalysts for such reaction based on vanadium-phosphorus oxide system was investigated.

We used the samples of VPBiO, VPZnO, VPCsO and VPBiNaO composition having P/V ratio about 1.15 Me(Bi, Zn, Cs)/V=0,05-0,3. All the catalysts were studied by XRD, XPS, TPD NH₃ and TPR H₂ techniques. The reaction was carried out at 92°C in pure argon atmosphere for one hour under stirring with 1000rpm. Products of the reaction were analyzed chromatographically and mass-spectrometrically. It was established specific action for VPO catalysts in phenol oxidation. In this case, the yield of phenoxiphenol was up to 30%. This direction of phenol liquid-phase oxidation is a new one and not described in scientific literature before. N-oxides with the yield up to 15% were proved to be the major products of N-containing heterocyclic compounds oxidation. Further development the method of N-containing aromatic compounds oxidation can be an efficient route for preparation of semiproducts for medicine.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Reddy K.R., Ramaswamy A.V., Ratnasamy P. // J.Catal., 1993, v.143, №1, p.275.
- [2] Conception P., Corma A., Lopez Nieto J.M., Perez-Pariente J. // Appl. Catal.A-1996, v.143, №1, p.17.
- [3] Heiemann H. // 11th Int.Congr.Catal.Stud.Surf.Sci.Catal., Amsterdam, Eisevier, 1996, v.101, p.69.
- [4] Dartt C.B., Davis M.E. // Appl.Catal. A. 1996, v.143, №1, p.53.
- [5] Vanadyl pyrophosphate catalysts. G.Centi-Ed. // Catal.Today, 1993, v. 16, №1, p.1.
- [6] Mimoum H., Saussine L., Daire E., Postel M., Fisher J., Weiss R. // J.Am.Chem.Soc., 1983, v.105, №11, p.3101.
- [7] Hata E., Takai T., Yamada T., Mukaiyama S. // Chem.Lett., 1994, №10, p.1849.
- [8] Alagna L., Prosper T., Tomlinson S. // Mater.Res.bull., 1987, v.22, №5, p.691.
- [9] Кисленко В.Н., Берлин А.А. // Успехи химии, 1991, т.60, №5, с.949.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №3-4, 1998 Химический журнал Армении

TO THE MECHANISM OF THERMAL OXIDATION
OF METHANE

Ye. KEHEYAN and I. A. VARDANYAN*

Instituto di Chimica Nucleare, C.P., Rome, Italy

*Institute of Chemical Physics,
National Academy of Sciences of Republic of Armenia, Yerevan, Armenia

Submitted 24 II 1998

Abstract. The influence of the nature of the surface of the reaction vessel on the kinetics of methane oxidation in the gas phase has been explained by a heterogeneous-homogeneous mechanism, involving reactions of radicals not only in the gas phase but also on the solid surface.

INTRODUCTION

The search of alternative fuels different from petroleum and less polluting was the reason for the new series of investigations devoted to the methane oxidation. The new interesting result obtained in this area was the observation of multistage low temperature ignition, single and multiple cool flames, region of negative temperature coefficient (NTC) of the maximum rate of the reaction [1]. For the C_2H_5CHO oxidation reaction we have shown that the surface of the reaction vessel and the heterogeneous reactions of radicals play a significant role for the NTC phenomenon [2].

On the basis of a study of the kinetics of CH_3CHO and C_2H_5CHO oxidation reactions in the gas phase and their dependence on the nature of the reaction vessel surface it has been concluded [3,4] that the surface takes part not only in the chain termination but also in the chain propagation. This conclusion is based on the following results. The CH_3CHO and C_2H_5CHO oxidation reactions were studied under conditions excluding homogeneous reactions of peroxy radicals. Experiments were

carried out at 453 K in a "capillary" reaction vessel at very low pressures ($P \cong 2 \times 10^{-1}$ kPa) and residence times ($t \sim 10^{-3}$ s). Under such conditions the oxidation of aldehydes leads to acids and traces of peracids as final products. Peroxy radicals were also discovered in the gas phase. Under experimental conditions used the formation of peroxy radicals and peracids can be only the result of heterogeneous consumption of aldehydes. It was concluded that the heterogeneous consumption of aldehydes proceeds with the participation of peroxy radicals.

This conclusion was proved upon a direct investigation of the interaction of peroxy radicals with the aldehyde on the surface of SiO_2 and KCl/SiO_2 [3]. The reaction of the CH_3O_2 radicals with adsorbed $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ was investigated by IR spectroscopy and mass-spectrometry. In addition, the reaction of adsorbed CH_3CO_3 radicals with CH_3CHO was studied by ESR spectrometry. In both cases direct evidence was found for the interaction of peroxy radicals with aldehyde on the surface.

During the study of the kinetic behaviour of $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ oxidation in the gas phase [4] at 803 K extraordinary results depending on the surface to volume ratio (S/V) have been received: a remarkable increase of the maximal rate of aldehyde consumption and H_2O_2 concentration but a decrease of HO_2 radicals concentration in the volume with increasing of S/V. Usually in such chain processes a proportional dependence between the rate of the aldehyde consumption and the concentration of radicals in the volume has been observed. The data were explained by the existence of the heterogeneous interaction of HO_2 radicals with aldehyde resulting in the formation of H_2O_2 .

These data also provided the background for a second look at the mechanism of methane oxidation [2,5,6]. To illustrate the new point of view we consider the results of the gas phase oxidation of methane [5,6].

EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

Our experiments [5,6] were carried out in a quartz vessel ($l = 17$ cm, $d = 7$ cm) at atmospheric pressure in flow conditions using the radical freezing methods, combined with ESR spectrometry. The temperature range was 713-785 K. The methane concentration was varied from 33-80% in the gas flow and that of O_2 from 7 to 20%. The major products of methane oxidation were CO and H_2O . In the reaction vessel treated with boric acid the intermediate peroxy compound, methylhydroperoxide - CH_3OOH and hydrogen peroxyde - H_2O_2 , responsible for the chain

branching, were observed. As leading active centers of methane oxidation reaction, HO_2 radicals were detected. The maximum concentration of HO_2 radicals was $\sim 10^{13}$ particles/cm². The $[\text{CH}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]$ ratio was less than or equal to one.

In a reaction vessel treated with KBr the methane oxidation proceeds very slowly and no peroxy radicals and peroxy compounds are detected. Detectable quantities of the products are found only at the highest temperature (762 K). $[\text{CH}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]$ ratio was in excess of 1.

To develop the new point of view let us consider here for example the kinetics of methane oxidation at 738 K in a reaction vessel treated with boric acid (Fig.1). The mixture composition is $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=33:20:47$. In Fig.2 the dependence of maximum concentrations of intermediates and HO_2 radicals on methane and oxygen concentrations is shown. We see that the increase of the CH_4 and oxygen concentration as a rule leads to the increase of the CH_3OOH concentration and the $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{CH}_2\text{O}]$ ratio. The increase of concentration of CH_3OOH was very significant, and only slight changes of $[\text{H}_2\text{O}_2]$ and $[\text{HO}_2]$ were observed.

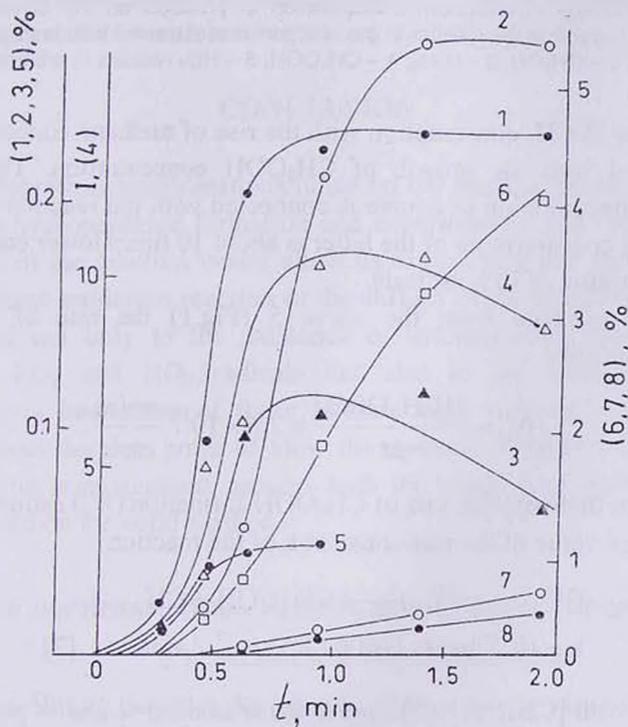


Fig. 1. Kinetics of methane oxidation in the reaction vessel treated with boric acid at 738 K. $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=33:20:47$, 1 - CH_2O , 2 - CH_3OH , 3 - H_2O_2 , 4 - HO_2 , 5 - CH_3OOH , 6 - CO , 7 - CO_2 , 8 - H_2 .

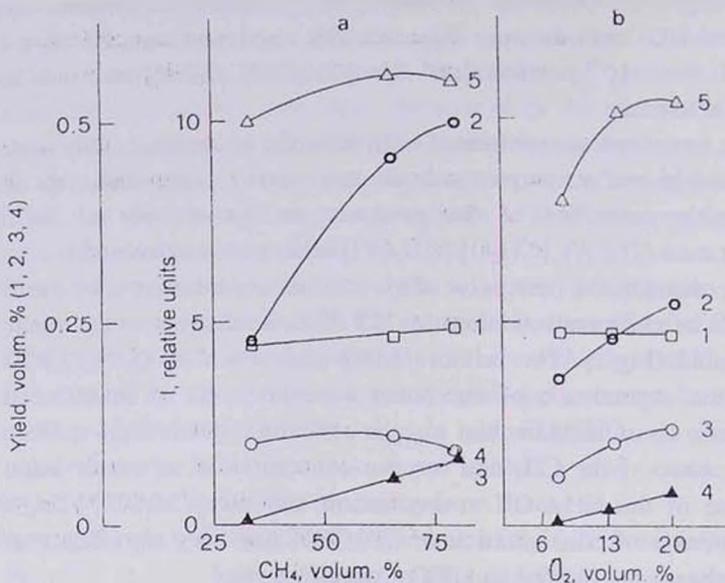


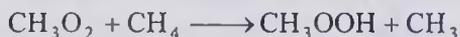
Fig. 2. Dependence of maximum concentration of products on the concentration of methane and oxygen in the mixture in the reaction vessel treated with boric acid, $T=738$ K, 1 - CH_2O , 2 - CH_3OH , 3 - H_2O_2 , 4 - CH_3OOH , 5 - HO_2 radicals in arbitrary units

The rise of CH_4 consumption with the rise of methane concentration is accompanied with the growth of CH_3OOH concentration. The rise of CH_3OOH concentration of course is connected with the reaction of CH_3O_2 radicals, the concentration of the latter is about 10 times lower compared to the concentration of HO_2 radicals.

Let us estimate from the curve 5 (Fig.1) the rate of CH_3OOH accumulation (W_1)

$$W_1 = \frac{\Delta[\text{CH}_3\text{OOH}]}{\Delta t} \cong 2,6 \times 10^{14} \frac{\text{molec}}{\text{cm}^3 \text{s}}$$

and compare that with the rate of CH_3OOH formation (W_2) estimated using the published value of the rate constant k of the reaction



$$k = 10^{-13} \exp(-18600 / RT) \text{ cm}^3 / \text{molec} \cdot \text{s} \quad [7]$$

at $T=738\text{K}$ with $[\text{CH}_4]=3.1 \times 10^{18} \text{ particle/cm}^3$, $[\text{HO}_2]=2.2 \times 10^{12} \text{ particle/cm}^3$ at time when W_1 reaches its maximum value. Taking into account that $[\text{CH}_3\text{O}_2] < [\text{HO}_2]$, let us accept $[\text{CH}_3\text{O}_2] \cong 2.2 \times 10^{11} \text{ particle/cm}^3$. Hence we obtain for the rate of CH_3OOH formation (W_2) the following value:

$$W_2 = 3 \times 10^{-18.5} \times 2.2 \times 10^{11} \times 3.1 \times 10^{18} \cong 2 \times 10^{11.5} \frac{\text{molec}}{\text{cm}^3 \text{s}}$$

We see that W_2 is many times lower than the experimental rate of CH_3OOH accumulation W_1 . If we even suppose that $[\text{CH}_3\text{O}_2] \approx [\text{HO}_2] = 2 \times 10^{12} \text{ particle/cm}^3$, the rate of the gas phase formation of CH_3OOH shall be lower than the experimental registered value. The conclusion doesn't change if we estimate W_2 using CH_2O instead of CH_4 as a reagent.

These data indicate that besides the gas phase formation there is another way of CH_3OOH formation. Taking into consideration the experimental data for the heterogeneous formation of peroxy compounds during the oxidation of aldehydes we can confirm the presence of such a channel of methylhydroperoxide formation during the thermal oxidation of methane. The fact that the change of the reaction vessel surface from boric acid to KBr leads to the remarkable change of product concentrations, particularly such as peroxy compounds and peroxy radicals, shows that in the case of methane oxidation their formation is also connected not only with homogeneous but with heterogeneous reactions of peroxy radicals.

CONCLUSION

The theoretical considerations made on the basis of estimation of the rate of the hydroperoxide formation and experimental data depending on the surface of the reaction vessel allow us to conclude that the sensitivity of the methane oxidation reaction to the surface of the reaction vessel can be ascribed not only to the existence of heterogeneous recombination stages of RO_2 and HO_2 radicals but also to the existence of the heterogeneous interaction of these radicals with methane and aldehyde (CH_2O). From the new point of view the methane oxidation represents a heterogeneous-homogeneous process with the reaction of radicals in the gas phase and on the solid surface.

ՄԵԹԱՆԻ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

Ե. Մ. ԿԵՀԵՅԱՆ և Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ինսակցիոն անոթի մակերևույթի բնույթի ազդեցությունը մեթանի գազաֆազ օքսիդացման կինետիկայի վրա բացատրված է ռեակցիայի հետերոգեն-հոմոգեն մեխանիզմով, որն իր մեջ ներառում է ռադիկալների ռեակցիաները ոչ միայն գազային ֆազում, այլ նաև պինդ մակերևույթի վրա:

К МЕХАНИЗМУ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Е. М. КЕГЕЯН и И. А. ВАРДАНЯН

Влияние природы поверхности реакционного сосуда на кинетику газофазного окисления метана объяснено гетерогенно-гомогенным механизмом реакции, включающим в себя реакции радикалов не только в газовой фазе, но и на твердой поверхности.

REFERENCES

- [1] *Vanpee M.* Proceedings of Intern. Conf. on Comb. Technology for a Clean Environment, Lisboa, 1995, p.779.
- [2] *Vardanyan I.A., Nalbandyan A.B.*, The modern state of the problem of gas phase oxidation of organic compounds, Edited by Arm. Ac. Sci. Yerevan, 1986.
- [3] *Bakhchadjyan R.H., Vardanyan I.A.* // *IJCK*, 1994, v.26, p.595.
- [4] *Lusparyan A.P., Oganesyanyan E.A., Vardanyan I.A., Nalbandyan A.B.* // *Arm. Chim. J.*, 1985, v.38, p.333.
- [5] *Keheyan E.M., Vardanyan I.A., Nalbandyan A.B.* // *Kinetika i Kataliz*, 1976, v.17, p.p.856, 862, 1151.
- [6] *Vardanyan I.A., Nalbandyan A.B.* // *IJCK*, 1985, v.17, p.901.
- [7] *Tsang W., Hampson R.F.* Chem. Kin. data base for Comb. Chemistry, J. Phys. Chem. Ref., 1986, v.15, p.1087.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԳԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №3-4, 1998 Химический журнал Армении

УДК 541.128.13

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР РЕАКЦИИ АКТИВАЦИИ C_1-C_4
УГЛЕВОДОРОДОВ НА КАРБИДЕ ВОЛЬФРАМА

Ս. Ս. ԳՍԿԱՅԱՆ և Շ. Կ. ՕԳԱՆԵՅԱՆ

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

Поступило 7 VII 1998

Изучена активация CH_4 ; C_3H_8 ; $n-C_4H_{10}$ и $i-C_4H_{10}$ углеводородов на WC.

Методом вымораживания радикалов с применением ЭПР установлено, что в системе $RH + WC$ в присутствии следов кислорода температурный предел обнаружения перекисных радикалов сдвинут в сторону низких температур примерно на $250-300^\circ$ по сравнению с таковым в газофазной реакции $RH + O_2$. Рассчитано значение энергии активации выхода радикалов из углеводородов: $E_{C_4} = 82,6$, $E_{C_3} = 61,5$ кДж/моль. Показано, что в процессе активации углеводородов основными являются реакции:



Рис. 2, библиографические ссылки 17.

Карбиды некоторых металлов [1,2] проявляют каталитическую активность при активации водорода, близкую к активности благородных металлов Pt, Pd и др. Активация водорода на карбидах металлов и использование этого обстоятельства для восстановления различных соединений хорошо изучены. В работах [3,4] показано, что в присутствии карбидов скорость реакции восстановления оксидов металлов водородом существенно увеличивается, а температура начала процесса восстановления

понижается. В работе [5] изучена активация пропана на WC и использован этот процесс в реакции восстановления Fe_2O_3 . Активация других углеводородов на карбидах не изучена.

В настоящей работе методом ЭПР изучен процесс активации CH_4 , C_3H_8 , $n-C_4H_{10}$ и $i-C_4H_{10}$ на WC в интервале температур 600-750K. Процесс изучался в присутствии кислорода, что способствовало образованию радикалов и регистрации их методом ЭПР [6].

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на проточной установке. Реактор — кварцевая трубка диаметром 0,015 м — был вертикально расположен в электропечи, температура которой регулировалась с помощью терморегулятора "КВП1-503" с точностью до $\pm 1^\circ$. Реакционная смесь быстрой струей проходила через реактор с катализатором и направлялась на пальцеобразный отросток сосуда Дьюара с жидким азотом (77K), находящийся в резонаторе ЭПР. Радикалы замораживались при этой температуре. Для улучшения условий вымораживания и стабилизации радикалов к реакционной смеси добавляли углекислый газ.

Опыты проводились со смесью $RH:CO_2 = 1:1$. Давление смеси в реакционной зоне составляло 10^{-2} Торр. Кислород подавался в количествах менее 1% от смеси углеводорода с углекислым газом. Кислород подавался с целью увеличения выхода радикалов с поверхности в объем.

Согласно данным [5], пропан на поверхности карбидов активируется как водород и осуществляет реакции восстановления неорганических оксидов при низких температурах, а в работе [9] отмечается, что в присутствии избытка водорода небольшие количества кислорода мало влияют на процесс активации. Исходя из этого мы предполагаем, что в наших условиях 1% кислорода практически не влияет на процесс активации.

Катализатор был приготовлен следующим образом: из дисперсных порошков SiO_2 и WC готовились таблетки толщиной 0,5 мм, затем на поверхность таблетки наносился (осаждался из спиртовой суспензии) тонкий слой порошка WC ($d = 0,1$ мм). Таблетки катализатора после высушивания в токе водорода при $T = 500K$ помещались на кварцевую сетку в центральной части реактора.

Результаты и их обсуждение

Исследования показали, что во всех экспериментах, проводимых при 600-720К, обнаруживаются алкилперекисные радикалы, концентрация которых увеличивается с ростом температуры. В отсутствие кислорода радикалы не обнаруживаются. При этих температурах без катализатора радикалы также не обнаруживаются. Это означает, что радикалы образуются благодаря активации углеводородов на поверхности катализатора — карбида вольфрама. Количественные измерения показывают, что стационарная концентрация радикалов в зоне реакции составляет $10^9-10^{10} \text{ см}^{-3}$. Как показано в работе [6], в условиях нашего эксперимента время газофазного элементарного акта продолжения цепи (τ) намного превышает время контакта ($\tau/t_k = 10^3-10^4$), т.е. цепное превращение углеводородов в объеме не может играть существенную роль и поэтому детектируемые перекисные радикалы в основном являются первичными активными центрами процесса. Как видно из рис.1, накапливаемые (за время опыта 30 мин в линейной области накопления радикалов) и детектируемые концентрации

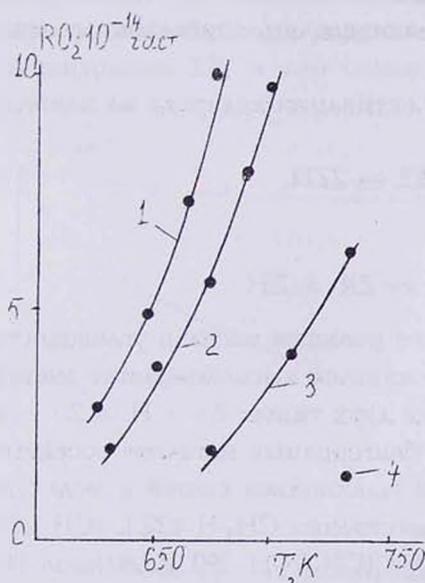


Рис.1. Зависимость выхода радикалов от температуры. 1 — C_4H_{10} , 2 — $i-C_4H_{10}$, 3 — C_3H_8 , 4 — CH_4 .

радикалов для разных углеводородов обнаруживаются при различных температурах. Если в случае бутана и изобутана они обнаруживаются при 625-640К, то в случае пропана — при 670К, а метана — при 725К. Наблюдаемая зависимость обусловлена двумя факторами: 1 — значениями энергии разрываемой связи С-Н в молекулах углеводородов; 2 — значениями энергии связи углеводородного радикала с активными центрами поверхности. Именно этим вторым фактором можно объяснить, что темпера-

турный предел обнаружения радикалов у бутана на 20 градусов ниже, чем у изобутана, несмотря на то, что энергии разрываемой С-Н связи в молекуле $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ на 42 кДж/моль меньше, чем в нормальном бутане.

Исходя из экспериментальных данных по температурной зависимости накопления радикалов (рис.1) рассчитаны значения эффективной энергии активации образования радикалов, выходящих в объем. Получены следующие значения: $E_{C_4} = 82,6$; $E_{C_3} = 61,5$ кДж/моль.

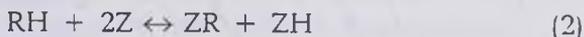
В работе [7] показано, что на стенках кварцевого реактора протекает реакция $\text{RH} + \text{O}_2$ с последующим выходом активных центров (RO_2 и HO_2) в объем. Нижний температурный предел обнаружения радикалов в работе [7] примерно на 70-100° выше, чем в данной работе. Специальными опытами показано, что в условиях нашего эксперимента (пониженные концентрации O_2) в отсутствие катализатора реакция $\text{RH} + \text{O}_2$ не протекает с заметной скоростью, и радикалы в детектируемых количествах не накапливаются. С повышением температуры $T > 850\text{K}$ протекает объемная реакция зарождения радикалов с энергией активации для C_3H_8 301,6 кДж/моль, что равно эндотермике [8] гомогенной реакции зарождения.

Полученные данные позволяют сделать определенные выводы о механизме процесса.

По аналогии с механизмом активации водорода на карбидах [9-11]

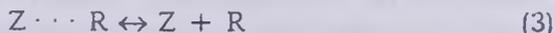


можно написать реакцию



Движущей силой протекания реакции распада углеводорода на поверхности карбида может явиться высвобождение энергии в результате образования связей двух типов: $\text{Z} \cdots \text{H}$ и $\text{Z} \cdots \text{R}$. Энергия связи $\text{Z} \cdots \text{H}$ в случае благородных металлов составляет 265 кДж/моль [12]. Энергия распадающихся связей в молекулах углеводородов составляет соответственно $\text{CH}_3\text{-H}$ 422,1, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-N}$ 390, $(\text{CH}_3)_3\text{C-N}$ 380, $(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{H-N}$ 390 кДж/моль [13]. Таким образом, если энергия связи $\text{Z} \cdots \text{R}$ составляла бы ~125 кДж/моль, то реакция (2) протекала бы самопроизвольно, практически без энергетических затрат.

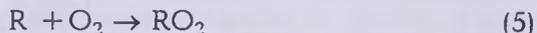
Часть углеводородных радикалов может десорбировать в объем, при этом энергия десорбции может быть больше энергии связи $Z \cdots R$



Однако, как предполагается в работе [14], этот процесс будет ускоряться в присутствии кислорода. Затрата энергии на генерацию органических перекисных радикалов по реакции (4)



на десятки кДж/моль меньше энергии, необходимой для прямой десорбции с поверхности по реакции(3), т.к. теплоэффект реакции (5) ($105\text{-}126 \text{ кДж/моль}$) будет частично компенсировать



энергию десорбции радикалов с поверхности.

С целью доказательства реальности реакции (2) были проведены эксперименты с добавками H_2 и He , что, согласно реакциям (1) и (2), должно повлиять на процесс выхода радикалов с поверхности в объем. Согласно реакциям (1) и (2), в присутствии H_2 равновесие в (2) должно быть сдвинуто в сторону рекомбинации радикалов, что приводит к уменьшению концентрации ZR , и тем самым выходящая в объем концентрация радикалов должна уменьшаться. Данные на примере пропана с добавками He и H_2 приведены на рис.2.

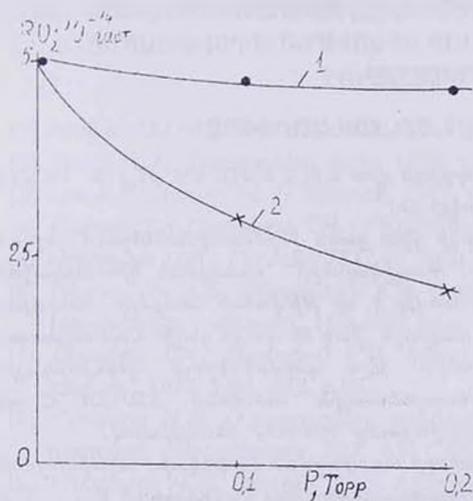
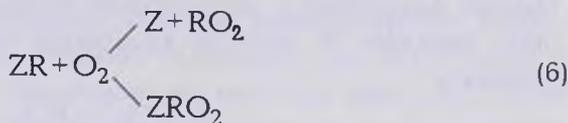


Рис.2. Зависимость выхода радикалов от добавок: 1 - He 2- H_2 $T=650\text{K}$.

Из рисунка видно, что добавки инертного газа He практически не влияют на процесс выхода радикалов, в то время как добавки H_2 понижают концентрацию алкилперекисных радикалов.

Во всех опытах радикалы HO_2 в объеме не обнаруживаются. Радикалы

HO₂ не обнаруживаются также при полной замене RH водородом, несмотря на то, что в продуктах реакции обнаруживается вода, т.е. протекает реакция $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ на поверхности. По-видимому, можно предполагать, что, RO₂ лучше десорбируется в объем, чем HO₂, т.к. согласно работе [9], HO₂ на поверхности быстро распадается. В работах по гетерогенному распаду H₂O₂ в присутствии парафиновых углеводородов [15,16] показано также, что концентрация радикалов RO₂ превышает концентрацию радикалов HO₂. Авторы считают, что выход алкилпероксидных радикалов с поверхности в объем осуществляется по реакции (6).



Об этом свидетельствуют также работы по радикальному гетерогенному распаду надкислот, где показано, что при одинаковых условиях скорость накопления радикалов HO₂ на порядок меньше скорости накопления радикалов RO₂ [17].

Полученные данные свидетельствуют о существенной активации углеводородов на поверхности карбида, а также об основной роли реакции (2) в этих процессах.

ՎՈՒՅԻՐԱՄԻ ԿԱՐԲԻԴԻ ՎՐԱ C₁-C₄ ԱԾԽԱԶԻՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎԱՅՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷՊՈՒ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Պ.Ս. ՂՈՒԿԱՅԱՆ և Ծ.Կ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է վոլֆրամի կարբիդի վրա CH₄; C₂H₆; n-C₄H₁₀ և i-C₄H₁₀ ածխաջրածինների ակտիվացման ռեակցիան:

Ապացուցվել է վոլֆրամի կարբիդի վրա ցածր ջերմաստիճաններում նշված ածխաջրածինների տրոհման վաստը: Ռադիկալների սառեցման կինետիկական եղանակով, էՊՈ-ի կիրառմամբ հաստատվել է, որ թթվածնի հետքերի առկայության դեպքում RH + WC սխտեմից գազային ֆազ են դուրս գալիս համապատասխան ալկիլպերօքսիդային ռադիկալները: Այս պայմաններում պերօքսիդային ռադիկալների հայտնաբերման ջերմաստիճանային սահմանը 250-300° C -ով ավելի ցածր է, քան նրանց ուղղակի առաջացումը RH+O₂ ռեակցիայով:

Հաշվվել է պերօքսիդային ռադիկալների առաջացման էֆֆեկտիվ ակտիվացման էներգիաների արժեքները, որոնք համապատասխանաբար հավասար են E_{C₄} - 82,6 E_{C₃} - 61,5 կՋոուլ/մոլ:

Յույց է տրվել, որ ածխաջրածինների ակտիվացման պրոցեսում հիմնականը հետևյալ ուսակցիաներն են՝



որտեղ Z-ը մակերեսային ակտիվ կենտրոնն է:

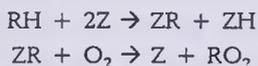
INVESTIGATION OF C₁-C₄ HYDROCARBON ACTIVATION REACTION ON TUNGSTEN CARBIDE BY ESR METHOD

P. S. GUKASSYAN and Tz. K. HOVHANNESYAN

Activation reactions of CH₄, C₃H₈, n-C₄H₁₀ and i-C₄H₁₀ hydrocarbons on tungsten carbide were studied. At low temperatures the mentioned hydrocarbons appeared to undergo decomposition on tungsten carbide. Applying ESR it was established by radicals freezing method that respective alkyl peroxy radicals pass into gas from RH+TC system if trace amounts of oxygen are present. At these conditions peroxy radicals are detected at temperatures lower by 250-300°C than in case of their generation directly by RH+O₂ reaction.

Efficient activation energy for peroxy radicals' formation was accounted to be equal to: E_{C₄} = 82,6 kJ/mol, E_{C₃} = 61,5 kJ/mol.

The following reactions were shown to take place:



where Z is the surface active centre.

It was shown also that the concentration of radicals passed into gas from surface is being decreased by the effect of hydrogen.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Muller J.M.; Gault F.G. // Bull. Soc. Chim. France, 1970. v.2, p.416.
- [2] Bohm H. // Electrochim. Acte, 1970. v.15. p.1273
- [3] Lev R.B.; Budart M. // Science, 1973. v.181, p.471.
- [4] Клымак З.А., Самсонов Т.В. // Кинетика и катализ, 1970, т.11, вып 6, с.1394.
- [5] Оганесян Ц.К., Гукасян П.С. // Арм. хим. ж., 1991, т.44, №5, с.267.
- [6] Налбандян А.Б., Манташян А.А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Изд. АН Арм. ССР, 1975, с.259
- [7] Гарибян Т.А., Григорян Р.Р., Манташян А.А., Налбандян А.Б. // Арм. хим. ж., 1972, т.25, №2, с.95.
- [8] Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд. АН СССР, М., 1958, с.393.
- [9] Ильченко Н.И., Долгих Л.Ю. // Кинетика и катализ, 1985, т.26, вып.4, с.902.
- [10] Оганесян Ц.К., Гукасян П.С. // Арм. хим. ж., 1988, т.41, №1, с.50.

- [11] *Оганесян Ц.К., Гукасян П.С.* // Арм. хим. ж., 1990, т.43, №1, с.3.
- [12] *Оливе Г.Х., Оливе С.* Химия каталитического гидрирования СО. М., Мир, 1987, с.242.
- [13] *Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н., Медведев В.А., Франкевич Е.Л.* Энергия разрыва химической связи. М., Изд. АН СССР, 1962, с.215
- [14] *Рогинский С.З.* Гетерогенный катализ. М., Наука, 1979, с.322
- [15] *Арутюнян А.Ж., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* // Химическая физика, 1986, т.5, №8, с.1118.
- [16] *Элчян А.М., Григорян Г.Л.* // Химическая физика 1990, т.9, №5, с.639.
- [17] *Налбандян А.Б., Варданян И.А.* Современное состояние проблемы газо-фазного окисления органических соединений. Ереван, Изд. АН Арм.ССР, 1986, с.227

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի րիմիական հանդես 51, №3-4, 1998 Химический журнал Армении

УДК 541(64+127):547.952

ФРОНТАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАК НОВЫЙ МЕТОД
СИНТЕЗА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С. П. ДАВТЯН и Д. С. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Армении

Поступило 7 VII 1998

Приведен анализ литературы по фронтальной полимеризации различных мономеров в условиях отсутствия и наличия потоков исходных веществ и продуктов реакции. С некоторыми обобщениями результатов обсуждены теоретические и экспериментальные работы по фронтальной радикальной полимеризации в проточном цилиндрическом реакторе с радиально-симметричными потоками. Рассмотрены структура стационарных тепловых автоволн, влияние различных кинетических факторов на глубину превращения и молекулярно-массовые характеристики, возможность их регулирования, гидродинамические возмущения. Отдельные экспериментальные данные публикуются впервые.

Рис. 10, табл. 2, библиографических ссылок 86.

1. О некоторых особенностях фронтальной
полимеризации

Начало систематических исследований процессов фронтальной полимеризации относится к 70-м годам. В настоящее время в литературе достаточно много работ [1-40], посвященных исследованию закономерностей распространения фронта тепловых волн как процессов радикальной [1-32] и ионной [33-36] полимеризации, так и для поликонденсации эпоксидных соединений под действием аминов [37-40]. В этих работах изучено влияние высоких давлений [1-4], природы и концентрации ини-

циатора [3,32], мономера [2,11,25-27], начальной температуры реагентов и теплопотерь [4,32,33], гравитационного конвективного массопереноса полимерного расплава [16,31] на структуру тепловых волн, скорость распространения, глубину превращения, молекулярно-массовые характеристики и устойчивость тепловых полимеризационных автоволн.

Измеренные значения скорости распространения фронта полимеризации в зависимости от различных параметров процесса меняются в пределах 1-3 см/мин. При этом сама скорость фронта (U), независимо от прилагаемых к системе высоких давлений [3], природы мономера [11, 25-27], растворителя [26], является функцией начальной концентрации инициатора (I_0) и меняется по закону $U \sim I_0^n$, где в зависимости от природы инициатора принимает значения от 0,223 до 0,34. Если учесть, что ошибка определения составляет 5-7%, то подобное изменение трудно объяснить существующими представлениями теории радикальной полимеризации, и этот вопрос остается открытым по сей день.

Важным аспектом в теории и практике фронтальной полимеризации является вопрос предельной глубины превращения и молекулярно-массовых характеристик образовавшегося полимера.

Для любых высокотемпературных режимов (адиабатический [41-44], фронтальный [3, 11, 25-27]) полимеризации наблюдаемое на практике неполное превращение мономера в полимер имеет кинетическую природу. В ходе неизотермической полимеризации повышение температуры ускоряет реакцию распада инициатора вследствие более высокой энергии активации этой реакции. В результате интенсивное образование первичных радикалов увеличивает скорость бимолекулярной гибели цепей.

При прочих равных условиях для процессов фронтальной полимеризации предельная глубина превращения определяется природой инициатора и мономера. Так, она должна быть выше для инициаторов, имеющих более высокие энергии активации реакций их распада, а также для мономеров, способных образовывать разветвленные и сетчатые полимеры при высоких температурах. При образовании сетчатых полимеров подвижность макрорадикалов, связанных одним концом с полимерной сеткой, существенно ниже, чем у линейных цепей, что умень-

пает скорость бимолекулярной гибели цепей и соответственно увеличивается глубина превращения.

Подобным образом можно объяснить тот факт, что при фронтальной полимеризации метакриловой кислоты [28] и акриламида [25, 26], в отличие от метилметакрилата [2, 11], глубина превращения больше и достигает 0,6-0,9.

Глубина превращения в сильной степени зависит и от прилагаемых к системе высоких давлений. В работе [4] показано, что при фронтальной полимеризации метилметакрилата под давлением от 2 до 4 кб конверсия от 0,85 возрастет до практически полного превращения мономера в полимер. Учет лишь таких кинетических факторов, как давление и гель-эффект, позволил количественно описать [11] зависимость скорости фронта и глубины превращения от концентрации инициатора.

Другим важным аспектом процессов фронтальной полимеризации является устойчивость стационарных тепловых полимеризационных автоволн.

В фронтальных процессах возникают разнообразные нестационарные явления, приводящие к изменению во времени распространения фронта с образованием разнохарактерных колебательных и спиновых режимов.

Потеря устойчивости стационарных автоволн химической природы экспериментально и теоретически наиболее полно исследована для процессов горения и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [45-58].

Для процессов фронтальной полимеризации в периодических условиях нестационарные эффекты в виде одно-, двух- и трехзачодных спиновых режимов впервые экспериментально обнаружены [21, 33] и теоретически описаны [35] при анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама и теоретической полимеризации металломономеров. В дальнейшем на примере радикальной фронтальной полимеризации метакриловой кислоты было показано [28], что одномерная потеря устойчивости в виде периодических колебаний объясняется простым механизмом формирования геометрической формы фронта. В этой работе специальными измерениями было также показано, что в зависимости от температуры реагирующей жидкости непосредственно перед фронтом могут возникнуть не только

одно-, двух- и трехзаходные, но и многозаходные спиновые режимы распространения полимеризационных автоволн.

Потеря устойчивости стационарных полимеризационных автоволн и вырождение фронтальных режимов может произойти [16,31] и вследствие гравитационного конвективного массопереноса более плотного полимеризационного расплава из зоны реакции в мономерную среду при распространении фронта вертикально, сверху вниз.

Отметим, что фронтальная полимеризация в периодических системах представляет определенную практическую ценность как более простой способ химического формирования изделий различной геометрии [59] и для получения полимерных композиций с термохромными [24] или другими свойствами.

Особую значимость фронтальная полимеризация приобретает в условиях непрерывного осуществления процесса. Казалось, подобный процесс легко осуществим в трубчатых реакторах, когда поток исходных реагирующих веществ направлен перпендикулярно фронту реакции. Однако из-за налипания сильновязкой прореагировавшей массы к стенке и образования градиента скоростей течения по сечению трубы в приосевой части реактора образуется сильно вытянутая струя мономерной жидкости [60], которая, дойдя до конца реактора, покидает его, не прореагировав.

Полимеризация в трубчатом реакторе исследована в работах [61-64]. В стационарной постановке изучена также задача, где проведено усреднение по сечению: температуры, глубины превращения и концентрации инициатора без учета [65] и с учетом [66] осевой теплопередачи.

Несомненное преимущество перед трубчатым должны иметь реакторы фронтальной полимеризации с радиально-симметричными потоками исходных веществ и продуктов реакции, в частности, реакторы, имеющие цилиндрическую симметрию. Здесь активная зона реактора расположена между двумя коаксиальными цилиндрами. Практически это осуществляется следующим образом. Смесь мономера с инициатором подается в цилиндрический реактор фронтального действия через перфорированную трубку, окружающую центральную вертикальную ось симметрии, а продукты реакции отбираются через проницаемую наружную цилиндрическую поверхность. Ра-

диальная симметрия устраняет неравномерность времен пребывания в реакторе отдельных компонентов реагирующей смеси, что должно привести к улучшению свойств образовавшегося полимера.

Фронтальная полимеризация в цилиндрическом проточном реакторе при радиально-симметричной подаче исходных реагентов и продуктов реакции теоретически и экспериментально исследована в работах [67-75].

В данной работе рассмотрена обобщенная кинетическая модель фронтальной радикальной полимеризации в цилиндрическом реакторе, приближенно-аналитическими и численными методами проведен краткий анализ этой модели. Более подробно представлены результаты экспериментальных исследований фронтальной полимеризации метилметакрилата в цилиндрическом реакторе с обсуждением структуры тепловых волн, возможностей регулирования глубины превращения, молекулярно-массовых характеристик и устойчивости стационарных тепловых автоволн к разнохарактерным возмущениям.

2. Постановка задачи и краткий анализ некоторых результатов

Фронтальную полимеризацию в цилиндрическом реакторе рассмотрим как для простых реакций нулевого и первого порядка, так и для трехслойной радикальной полимеризации виниловых мономеров:



В принятых в теории горения обозначениях система нестационарных дифференциальных уравнений, описывающих процесс полимеризации в цилиндрическом проточном реакторе для конденсированных исходных веществ и продуктов реакции, в двумерной постановке имеет вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\chi}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\chi}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} - U \frac{r_0}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + q\Phi(a, t) \tag{2}$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -U \frac{r_0}{r} \cdot \frac{\partial a}{\partial r} - \Phi(a, t), \quad (3)$$

где функция $\Phi(a, t)$ описывает кинетику реакции нулевого или первого порядка.

Для процессов трехстадийной радикальной полимеризации виниловых мономеров уравнение (3) необходимо заменить системой уравнений, описывающих расход инициатора (I) и мономера (M), а также изменение концентрации макрорадикалов (R) по кинетической схеме (1).

$$\begin{aligned} \frac{\partial I}{\partial t} &= -U \frac{r_0}{r} \cdot \frac{\partial I}{\partial r} - 2fk_1 I \\ \frac{\partial M}{\partial t} &= -U \frac{r_0}{r} \cdot \frac{\partial M}{\partial r} - k_p RM \\ \frac{\partial R}{\partial t} &= -U \frac{r_0}{r} \cdot \frac{\partial R}{\partial r} + 2fk_1 I - k_t R^2 \end{aligned} \quad (4)$$

Для учета молекулярно-массовых характеристик образовавшегося полимера к выражениям (2), (4) необходимо добавить систему уравнений, описывающих изменение нулевого (R, P), первого (R₁, P₁) и второго (R₂, P₂) моментов молекулярно-массового распределения (ММР) для "живых" (R, R₁, R₂) и "мертвых" (P, P₁, P₂) макромолекул, т.е.

$$\begin{aligned} \frac{\partial R_1}{\partial t} &= -U \frac{r_0}{r} \cdot \frac{\partial R_1}{\partial r} + k_p RM - k_t RR_1 \\ \frac{\partial P}{\partial t} &= U \frac{r_0}{r} \cdot \frac{\partial P}{\partial r} + 2fk_1 I - \frac{1}{2} k_t R^2 \\ \frac{\partial P_1}{\partial t} &= U \frac{r_0}{r} \cdot \frac{\partial P_1}{\partial r} + k_p RM \\ \frac{\partial P_2}{\partial t} &= U \frac{r_0}{r} \cdot \frac{\partial P_2}{\partial r} + k_p M(R + 2R_1) - k_t R_1 R_2 \end{aligned} \quad (5)$$

Начальные и граничные условия для системы (2)-(5) имеют вид:

$$t = 0; r_0 \leq r \leq r_1; T = T_0; M = M_0; I = I_0; R = R_1 = R_2 = P = P_1 = P_2 = 0 \quad (6)$$

$$\begin{aligned} T(r = r_0, t) &= T_0 \\ \frac{\partial T(r = r_1, t)}{\partial r} &= 0. \end{aligned} \quad (7)$$

В уравнениях (2)-(7) T — температура, χ — коэффициент температуропроводности, $q = \frac{Q}{c \cdot \rho}$, Q — тепловой эффект реакции, c, ρ — теплоемкость и плотность реакционной смеси, r, φ — радиальная и угловая координаты, t — время, U — скорость подачи исходных реагентов через боковую перфорированную поверхность внутреннего цилиндра с радиусом r_0 , r_1 — радиус внешнего пронизываемого цилиндра, T_0 — исходная температура, M_0, I_0 — начальные концентрации мономера и инициатора.

В работах [67,68] с использованием приближения [76,78] Зельдовича и Франк-Каменецкого для стационарной одномерной задачи (2), (3) найдены аналитические выражения для распределения температуры волны по радиусу реактора и зависимость координаты фронта полимеризации от расхода. Здесь интересно, что в области малых скоростей подачи координата фронта меняется немонотонно с увеличением расхода. Эта зависимость быстро приобретает линейный характер, т.е.

$$r_{\text{фр}} = r_0 \cdot \frac{U}{V}, \quad (8)$$

где V — скорость подачи.

При выполнении зависимости (8) в реакторе формируются характерные для фронтальных режимов профили температур и конверсии, а сама зона реакции полимеризации является узкой, т.е. основное превращение происходит в узком температурном интервале вблизи температуры адиабатического разогрева.

Численное исследование [69] стационарной одномерной системы (2), (4) с начальными и граничными условиями (6), (7) для иницированной полимеризации метилметакрилата показало, что, как и для реакций нулевого и первого порядка, зависимость $r_{\text{фр}}$ от U для малых расходов проходит через минимум, а затем достаточно быстро приобретает линейный характер.

При малых расходах, как это видно из рис.1, из-за незначительных тепловыделений разогревы относительно невысокие, поэтому инициатор расходуется медленно, полимеризация протекает по всему объему реактора и конечная глубина превращения сравнительно высока (кр.1). При установившемся фронтальном режиме (кр.2-5) увеличение расхода удаляет

фронт от центра к выходу, причем профили глубины превращения перемещаются пропорционально расходу параллельно самим себе.

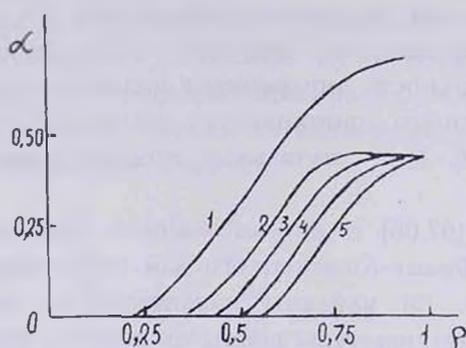


Рис. 1. Распределение глубины превращения α по радиусу реактора при значениях расхода 0,04 (1), 0,3 (2), 0,35 (3), 0,4 (4), 0,45 (5).

Из данных рис.1 следует также, что в стационарных фронтальных режимах глубина превращения составляет 0,4-0,45. С практической точки зрения представляет определенный интерес получение полимера с глубиной превращения до 0,9-0,95 со среднечисленной молекулярной массой не менее $5 \cdot 10^4$ и полидисперсностью не более 2,5.

С этой целью в работах [79-80] приближенно-аналитически и численными методами исследована одномерная стационарная постановка системы (2), (4), (5) с начальными и граничными условиями (6), (7). Использование приближения узости зоны реакции, а также принципа квазистационарных концентраций [81,82] для макрорадикалов и моментов ММР позволило получить приближенные выражения для глубины превращения, молекулярных масс и полидисперсности.

$$M_0 - M_k = \frac{T_k - T_0}{qM_0} = 1 - \exp \left[-2\sqrt{2I_0} \cdot K_0 \cdot \exp \left(-\frac{E_{\text{эф}}}{RT} \right) \right] \quad (9)$$

$$\bar{P}_n = \frac{M_0 - M_k}{\alpha \cdot \sum_{i=1}^2 I_{i0}} \quad (10)$$

$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = \left(\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \right)_0 + \frac{3}{2} \cdot \frac{I_0}{(M_0 - M_k)^2} \cdot \frac{(k_p M_k)^2}{2k_t U r_0} (r^2 - R^2) \quad (11)$$

где M_k — остаточная концентрация мономера, T_k — конечная температура волны, $K_0 = k_{pc} / (k_{io} \cdot k_{id})^{1/2}$, $E_{эф} = E_p \cdot \frac{1}{2} (E_i + E_t)$, $\alpha = 1, 2$ — соответственно для диспропорционирования и рекомбинации, $\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}$ — полидисперсность в зоне реакции и равна 1,5 при рекомбинации и 2 — при диспропорционировании.

Численный счет системы (2), (4)-(7) для процесса полимеризации метилметакрилата показал, что расхождение между значениями глубины превращения, среднечисленной молекулярной массы и полидисперсности, определенное по выражениям (9)-(11), составляет 3-5%, поэтому они могут быть использованы для анализа возможностей регулирования глубины превращения и ММР характеристик полимера.

Анализ выражений (9)-(11) показывает, что независимо от природы и концентрации инициатора при фронтальной полимеризации метилметакрилата глубина превращения достигает 0,5 при полидисперсности образовавшегося полимера от 7 до 15 и более. Заметим, что полидисперсность в сильной степени зависит от остаточной концентрации мономера и координаты фронта реакции. Действительно, как это видно из выражения (11), при $M_k \rightarrow 0$, $\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \rightarrow \left(\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \right)_0$, как и при $(r^2 - R^2) \rightarrow 0$. А это означает,

что увеличение конечной глубины превращения так же, как и увеличение скорости подачи, должно привести к улучшению ММР характеристик образовавшегося полимера.

Анализ выражений (9)-(11) позволяет заключить, что при фронтальной полимеризации использование смеси двух инициаторов, отличающихся энергиями активации их распада, а также добавки небольших количеств полимера в исходную реакционную смесь позволяют получить полимер с глубиной превращения более 0,9 и необходимыми в условиях эксплуатации ММР характеристиками.

В работах [67, 71] в двумерной постановке (2), (4) исследована устойчивость фронтальных стационарных автоволн к малым

возмущениям. Показано, что при малых скоростях подачи в системе возникают затухающие и периодические колебания, а также колебания с возрастающей амплитудой. В последних двух случаях происходит потеря устойчивости стационарных автоволн. При этом потеря устойчивости может быть как одномерной, так и двумерной. При одномерной потере устойчивости фронт колеблется или же удаляется к выходу из реактора, не теряя цилиндрическую форму волны. В противном случае, когда цилиндрическая форма фронта искажается, происходит двумерная потеря устойчивости.

На рис.2а и 2б показаны границы одномерной и двумерной потери устойчивости на плоскости (Z, X_2) в зависимости от параметров X_2 и K . Здесь K — волновое число, $Z = E_{\text{эф}} \cdot \frac{T_k - T_0}{2RT_k^2}$, $X_2 = \frac{Ur_0}{\chi}$, $X_1 = \frac{Ur_0^2}{\chi r_{\text{фр}}}$. Значения параметров, обеспечивающие устойчивость стационарных фронтальных режимов, находятся ниже кривых, приведенных на рис.2а,2б.

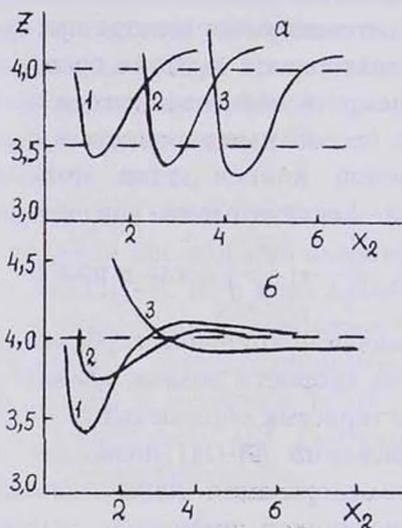


Рис. 2. Границы одномерной (а) и двумерной устойчивости стационарного фронта для значений параметров а — $X_1 = 0,25$ (1), 2,52 (2), 3,254 (3), б — $X_1 = 0,25$; $K=0$ (1), 1 (2), 2 (3).

Анализ данных работ [68,70] показывает, что в области $Z > 4$ и $X_2 < 2,12$, где наблюдается одномерная потеря устойчивости, возникают периодические автоколебания. А в области двумер-

ной потери устойчивости с волновым числом K есть вероятность возникновения K -очаговых спиновых режимов, при которых K очагов повышенной температуры вращаются по углу с постоянной скоростью. Действительно, исследование нелинейной устойчивости стационарного фронта показало [71] возникновение двух, трехочаговых спиновых режимов в соответствии со значениями K .

Исходя из данных, приведенных на рис.2а,2б для реальных значений параметров Z , X_1 , X_2 , характерных для фронтальной полимеризации метилметакрилата, устойчивость полимеризационных автоволн приближенно может быть представлена следующим образом:

$$Z = \frac{E_{\text{эф}}(T_k - T_0)}{2RT_k^2} < 4, \quad X_2 = \frac{Ur_0}{\chi} > 3 \quad (12)$$

3. Фронтальная полимеризация в цилиндрическом проточном реакторе. Выход на стационарное состояние и структура тепловых волн

Методика проведения экспериментов и очистка исходных веществ подробно описаны в работах [72,73], а схематическое изображение цилиндрического реактора показано на рис.3.

Температурные профили, полученные при разных скоростях подачи исходной реагирующей смеси в реактор, приведены на рис.4 (кр.1-8). При низких скоростях подачи из-за малого количества поступающей в реактор активной реагирующей массы температура вдоль радиуса реактора растет медленно (кр.1), здесь полимеризация идет по всему объему с разными скоростями. По мере увеличения скорости потока (рис.4, кр.2,3) возрастает количество активной реакционной массы, что приводит к увеличению как скорости реакций и температуры, так и сужению температурных профилей и удалению зоны реакции. Таким образом, при значениях скорости подачи 3-3,5 л/ч и больше в реакторе устанавливается фронтальный режим полимеризации. Поэтому дальнейшее увеличение расхода удаляет тепловую волну по радиальному направлению, что показано на рис.4 (кр.5-8).

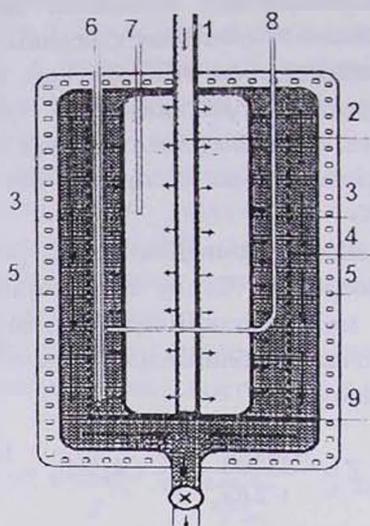


Рис.3. Схематическое изображение цилиндрического реактора фронтальной полимеризации. 1 — патрубок; 2 — перфорированная поверхность трубчатой формы с радиусом 1 см; 3 — полимеризационная волна; 4 — пронцаемая цилиндрическая поверхность с радиусом 11 см; 5 — электронагревательные элементы; 6,7,8 — рубашки для термопар; 9 — ограничивающая поверхность.

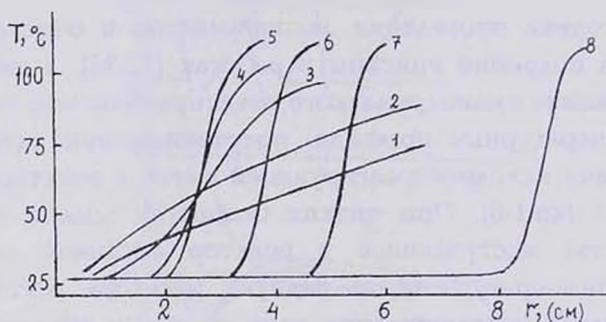


Рис.4. Температурные профили, полученные полимеризацией метилметакрилата под действием 0,015 моль/л ДЦПК при скоростях подачи (л/ч): 0,5 (1), 1 (2), 2 (3), 2,5 (4), 6 (5), 12 (6), 20 (7), 40 (8).

При иницировании смесью ДЦПК (дициклогексилпероксидикарбонат) и ПТБ (гидроперекись третбутила) оказалось, что при определенных концентрациях инициаторов, а именно $[\text{ДЦПК}] \geq 0,0045$ моль/л и $[\text{ПТБ}] \leq 0,002$ моль/л, наблюдается качественное изменение структуры тепловых волн, т.е. происходит расщепление волны на две составляющие (рис.5 а,б). Первая — низкотемпературная составляющая соответствует ДЦПК, а

вторая — ПТБ. Расщепление тепловых волн на две составляющие связано с увеличением скорости полимеризации, а следовательно, и скорости тепловыделения под действием ДЦПК и, соответственно, с уменьшением скорости полимеризации на участке распада ПТБ.

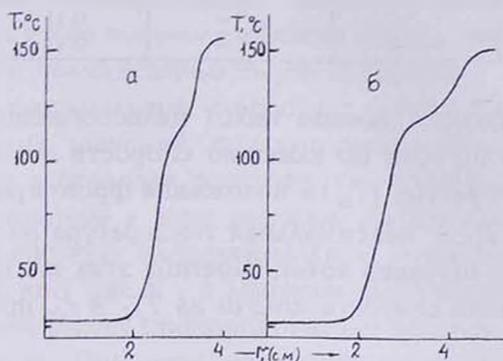


Рис. 5. Температурные профили, полученные полимеризацией метилметакрилата под действием 0,015 моль/л ДЦПК при скоростях подачи 6 л/ч и концентрациях [ДЦПК]+[ПТБ] (моль/л): а—0,045+0,002, б—0,045+0,001.

Структура тепловых волн, приведенных на рис.5, в теории горения известна под названием стадийного горения [83-85].

Фронтальную полимеризацию проводили также под действием смеси ДЦПК и ПБ. Здесь, за исключением того, что незначительно возрастает предельная температура волны, наличие в системе ПБ практически не сказывается на структуре тепловых волн, полученных на инициаторе ДЦПК (рис.4). Подобное действие ПБ (гидроперекись бензоила) в паре с ДЦПК ранее [41] при адиабатической радикальной полимеризации стирола объяснено индуцированным распадом [86] ПБ под действием ДЦПК.

4. Глубина превращения и молекулярно-массовые характеристики

В табл.1 приведены данные по влиянию скорости потока на глубину превращения, среднечисленную молекулярную массу (\bar{P}_n) и полидисперсность (\bar{P}_w / \bar{P}_n) образовавшегося полиметилметакрилата под действием ДЦПК.

Таблица 1

№	Скорость подачи, л/ч	Температура потока, °С	Концентрация инициатора, МОЛЬ/Л	Глубина превращения	\bar{P}_n	\bar{P}_w / \bar{P}_n
1	0,5	2,5	0,015	0,63	5,4	11
2	1,0	— " —	— " —	0,56	4,8	7,7
3	2,0	— " —	— " —	0,45	3,9	4,1
4	2,5	— " —	— " —	0,41	3,5	3,9
5	6,0	— " —	— " —	0,41	3,6	3,8

Для наглядности данные табл.1 целесообразнее рассматривать с зависимостями по влиянию скорости подачи на максимальную температуру (T_M) и положение фронта реакции ($r_{фр}$).

Величина T_M — максимальная температура на профилях 1-8 рис.4, а $r_{фр}$ — значения точек перегиба этих же кривых на оси абсцисс. Влияние скорости подачи на T_M и $r_{фр}$ представлено на рис.6.

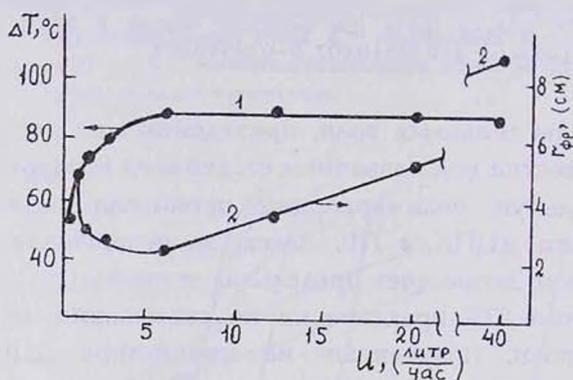


Рис. 6. Влияние скорости подачи на максимальную температуру разогрева (1) и координату фронта полимеризации (2).

При малых скоростях потока и относительно невысоких разогревах (рис.6, кр.1) реакционная смесь пребывает в реакторе достаточно долго. Из-за низких температур скорость распада ДЦПК невысокая и за время его пребывания в реакторе инициатор не успевает расходоваться до конца. Подобный тепловой режим обеспечивает относительно высокую глубину превращения, высокую среднечисленную молекулярную массу полимера и широкое молекулярно-массовое распределение (табл.1). Высокая полидисперсность связана с полимеризацией

метилметакрилата при разных температурах (рис.4, кр.1) и разными временами пребывания компонентов реакционной смеси в пределах реактора.

С увеличением расхода предельная температура разогрева в реакторе растет, инициатор расходуется быстрее, что, в свою очередь, приводит к возрастанию скорости бимолекулярной гибели цепей, и в итоге конечная глубина превращения, среднечисленная масса и полидисперсность уменьшаются.

Увеличение максимальной скорости с ростом расхода продолжается до таких значений, при которых инициатор полностью расходуется в пределах реактора, т.е. происходит полное "выгорание" инициатора в зоне реакции. Дальнейшее увеличение расхода не действует на максимальную температуру (горизонтальная часть кр.1 рис.6), а месторасположение полимеризационного фронта растет пропорционально расходу (линейный участок кр.2 рис.6). При этих значениях скорости подачи в реакторе устанавливается фронтальный режим полимеризации, и фактически происходит параллельный перенос тепловых полимеризационных волн по направлению к выходу реактора.

Из данных рис.6 (кр.2) по выражению (8) можно определить скорость распространения полимеризационного фронта. Для этого необходимо величину подаваемого в реактор потока заменить скоростью его радиального течения. Тогда с учетом конкретных размеров реактора для скорости распространения фронта получим $U=1,1$ см/мин, что фактически совпадает со скоростью плоского фронта [3, 5, 11].

В установившемся фронтальном режиме, как это видно из данных табл.1, глубина превращения для ДЦПК составляет 0,4, среднечисленная молекулярная масса достигает значения $3,5 \cdot 10^4$, которые не зависят от скорости подачи, а полидисперсность уменьшается с ее увеличением.

Достаточно широкое молекулярно-массовое распределение в условиях практического отсутствия гель-эффекта связано с тем, что после полного израсходования в зоне реакции инициатора по мере уменьшения концентрации макрорадикалов и падения скорости гибели цепей увеличиваются времена их "жизни". Вследствие этого за время пребывания расплава полимера (растворенного в собственном мономере) в пределах реактора образуется, хотя и малая, доля полимера, которая по своим

размерам существенно превосходит средние размеры макромолекул, образованных в зоне реакции. Несмотря на то, что доля этой фракции не более 2-3% от общего количества образовавшегося полимера, наличие этой сверхмолекулярной фракции приводит к достаточно высокой полидисперсности.

Увеличение скорости подачи уменьшает времена пребывания "долгоживущих" макромолекул в пределах реактора, вследствие этого уменьшается их средняя длина и соответственно сужается ММР суммарного полимера.

Независимость среднечисленных молекулярных масс от скорости подачи объясняется постоянством концентрации макромолекул за зоной реакции.

Таким образом, анализ данных, приведенных в табл.1, позволяет сделать следующие заключения: фронтальная полимеризация в цилиндрическом реакторе непрерывного действия приводит к низким конверсиям и практически не обеспечивается необходимое качество полимера; увеличение концентрации инициатора, хотя и приводит к некоторому увеличению глубины превращения, но ухудшает молекулярно-массовые характеристики образовавшегося полимера; значения среднечисленных молекулярных масс определяются глубиной превращения, природой и концентрацией используемого инициатора; уменьшение температуры потока полезно действует на глубину превращения и молекулярно-массовые характеристики.

Как уже было отмечено, с практической точки зрения представляет большой интерес проблема существенного увеличения глубины превращения и регулирование молекулярных масс и полидисперсности полимера. С этой целью на основе теоретических предпосылок [79], кратко изложенных в параграфе 2, рассмотрим результаты экспериментального исследования по влиянию смесей инициаторов ДЦПК и ПТК, а также добавок полиметилметакрилата на глубину превращения и ММР характеристики образовавшегося полимера.

5. Регулирование глубины превращения и ММР характеристик

Кинетические закономерности высокотемпературных тепловых режимов полимеризации (фронтальная, адиабатическая)

определяются "выгоранием" инициатора и во многом идентичны (см. например [42]). Поэтому методически проще теоретические результаты (9-11) проверять вначале в адиабатическом режиме, а затем в автоволновых условиях в цилиндрическом проточном реакторе.

Кинетика адиабатической блочной полимеризации метилметакрилата была исследована под действием ДЦПК, смеси ДЦПК с ПТБ и с добавками разных количеств полиметилметакрилата. Не вдаваясь в подробности кинетических особенностей, здесь

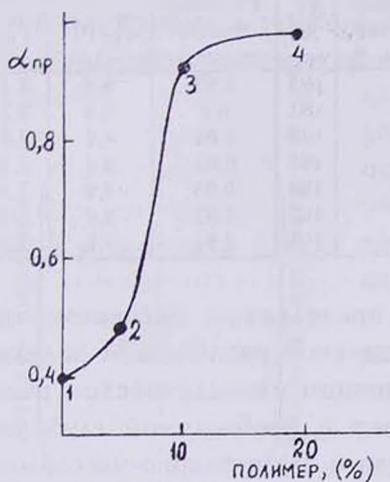


Рис.7. Зависимость глубины превращения от добавок метилметакрилата. Точки: 1,2 — [ДЦПК]=0,005 моль/л, 3,4 — [ДЦПК]+[ПТБ]=0,005+0,005 моль/л.

лишь рассмотрим зависимость предельной глубины превращения ($\alpha_{пр}$) от добавок полиметилметакрилата (рис.7).

Анализ данных рис.7 показывает, что наиболее эффективно использование добавок полиметилметакрилата в количестве 10-13% при иницировании полимеризации смесью ДЦПК с ПТБ.

Таким образом, качественное согласие результатов адиабатической полимеризации метилметакрилата с теоретическим анализом позволяет считать, что регулирование выхода и молекулярно-массовых характеристик в процессах фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров может быть осуществлено использованием смеси двух инициаторов, отличающихся энергиями активации констант скоростей их распада и добавками растворенного в мономере 10% полимера.

Фронтальную полимеризацию метилметакрилата в цилиндрическом реакторе проводили под действием смеси ДЦПК и ПТБ в присутствии десяти процентов полиметакрилата, имеющего среднечисленную молекулярную массу и заранее растворенного в метилметакрилате. Влияние расхода на величину адиабатического разогрева (ΔT), глубину превращения,

среднечисленную молекулярную массу и полидисперсность представлено в табл.2.

Увеличение глубины превращения, в свою очередь, благоприятно сказывается на молекулярно-массовых характеристиках образовавшегося полимера. Так, полученный полиметилметакрилат имеет ширину ММР, равную 2,2-2,4, при этом, как и следовало ожидать, при высоких конверсиях полидисперсность слабо зависит от скорости подачи.

Таблица 2

№	Скорость потока, л/ч	[Δ[ПК] + [ПТБ], моль/л	Количество добавленного полимера, %	ΔТ, °С	Глубина превращения	$\bar{P}_n \cdot 10^{-4}$	\bar{P}_w
1	3,5	0,0073 + 0,0043	10	195	0,92	5,4	2,4
2	6,0	— " —	10	191	0,9	5,5	2,3
3	6,0	— " —	0	146	0,68	4,2	2,8
4	8,0	— " —	10	195	0,92	5,4	2,3
5	12	— " —	13	196	0,93	4,9	2,3
6	20	— " —	10	195	0,92	5,4	2,3
7	6	0,005 + 0,005	10	194	0,91	7,9	2,2

Таким образом, результаты проведенных экспериментов позволяют считать, что при фронтальной радикальной полимеризации метилметакрилата в проточном цилиндрическом реакторе может быть получен полимер с необходимой глубиной превращения и удовлетворительными молекулярно-массовыми характеристиками. Однако остается открытым один из важных вопросов, а именно, устойчивость стационарных тепловых автоволн к разнохарактерным возмущениям, возникающим в процессе работы цилиндрического реактора.

6. Геометрическая форма фронта и устойчивость

Факторы, приводящие к потере устойчивости полимеризационных тепловых волн, могут быть как чисто внешними, типа случайных флуктуаций напорно-расходных характеристик, температуры потока и стенок реактора, так и внутренними, проявляющимися образованием в реакторе застойных зон и явлением гравитационного конвективного массопереноса [16].

Необходимо отметить, что наличие в реакторе застойных зон и возможность их увеличения в условиях длительной эксплуатации реактора может привести к деформации геомет-

рической формы фронта и вырождению стационарных тепловых волн. А конвективный массоперенос расплава полимера, обладающего несколько более высокой, по сравнению с мономером, плотностью, из зоны реакции в мономерную среду может стать причиной распада фронтальных режимов.

Потеря устойчивости стационарных тепловых волн может иметь место также и при малых скоростях подачи реакционной смеси в реактор.

С целью выяснения наличия застойных зон в трех точках тепловой волны, соответствующих максимальной и минимальной разогревам, а также в области точки перегиба, измерялось распределение температуры по высоте реактора. Оказалось, что

для каждой точки, практически по всей высоте реактора, температура остается постоянной и лишь у верхней (нижней) стенок реактора наблюдается некоторое незначительное изменение.

Подобное распределение температуры позволяет считать, что геометрическая форма фронта (рис.8) является цилиндрической с некоторыми искривлениями в верхней и нижней частях. Геометрическая форма фронта остается неизменной при проведении фронтальной полимеризации в различных условиях, т.е. при иницировании лишь одним инициатором (ДЦПК), смесью ДЦПК и ПТБ, с добавками к исходной смеси 10%

Рис.8. Геометрическая форма тепловой волны, полученной при $[ДЦПК] + [ПТБ] = 0,005 + 0,005$ моль/л, скорости подачи 6 л/ч и добавке 10% полиметилметакрилата.

полиметилметакрилата, а также при полимеризации в течение 40 ч. Эти результаты свидетельствуют о том, что если в реакторе существуют застойные зоны, то, по крайней мере, их рост во времени не наблюдается. Более того, увеличение величины потока, а следовательно, и скорости радиального течения приводят к уменьшению температуры у стенок реактора до входного значения. Подобное поведение температуры в верхней и нижней частях реактора говорит в пользу того, что радиально-

симметричное течение исходной реагирующей жидкости препятствует образованию застойных зон.

Рассмотренные экспериментальные данные показывают также, что конвективный массоперенос расплава полимера из зоны реакции в мономерную среду либо отсутствует, либо не влияет на фронтальные режимы полимеризации. Действительно, конвективный массоперенос более плотного полимера под воздействием естественной гравитации, как это показано в [16], может осуществляться лишь вертикальным опусканием полимерного расплава в виде капель. Поэтому, если исходить из геометрии фронта, форма которого приведена на рис.8, то естественно ожидать, что конвективный массоперенос может иметь место лишь по верхней искривленной вовнутрь части фронта, где непосредственно под расплавом полимера находится исходная реагирующая среда. Однако попытки именно в этой части реактора зафиксировать хотя бы незначительное повышение температуры вследствие опускания капель горячего расплава полимера оказалось тщетными. Поэтому можно предположить, что если и имеет место конвективный массоперенос, то радиально-симметричное течение реагирующей жидкости уносит капли по направлению зоны реакции. Отметим, что в работе [16] авторы визуально наблюдали, что даже циркулярные потоки, вызванные кипением мономера, находящиеся непосредственно под фронтом, препятствуют гравитационному конвективному массопереносу. Поэтому можно заключить, что конвективный массоперенос расплава полимера в мономерную среду не сказывается на фронтальных режимах полимеризации в результате практически цилиндрической формы фронта и радиально-симметричных потоков реагирующей жидкости.

Изучение устойчивости тепловых полимеризационных автоволн в условиях малых скоростей подачи исходной реакционной смеси в реактор показало, что начиная со скоростей подачи 2-2,5 л/ч наблюдается растягивание в радиальном направлении температурных профилей и уменьшение их предельной температуры. При скоростях подачи 1,5 л/ч в системе возникает колебательный режим, имеющий затухающий характер (рис.9б). Дальнейшее уменьшение расхода до 1 л/ч приводит к изменению характера колебания, наблюдаются периодические колебания практически с постоянной амплитудой (рис.9в). Здесь имеет

место одномерная потеря устойчивости, когда зона реакции колеблется около стационарного состояния, сохраняя цилиндрическую форму фронта. Следует отметить, что попытки для температуры потока 27°C и скорости $0,5$ л/ч обнаружить тепловые режимы с возрастающей амплитудой колебания или же спиновые режимы были безуспешны.

С целью обнаружения тепловых режимов с возрастающей амплитудой колебания или же спиновых температура потока была уменьшена до 17°C . Здесь затухающие и периодические колебания, наподобие рис.9б и рис.9в, были зафиксированы при расходах $2,5-3$ и 2 л/ч, соответственно. А при уменьшении расхода до $1-1,5$ л/ч в реакторе возникает колебательный режим с возрастающей амплитудой, форма которого приведена на рис.9г. Как и следовало ожидать, в определенный момент времени, когда амплитуда колебания становится соизмеримой с внешним радиусом реактора (r_1), волна покидает пределы реактора и в системе устанавливается низкотемпературный режим полимеризации.

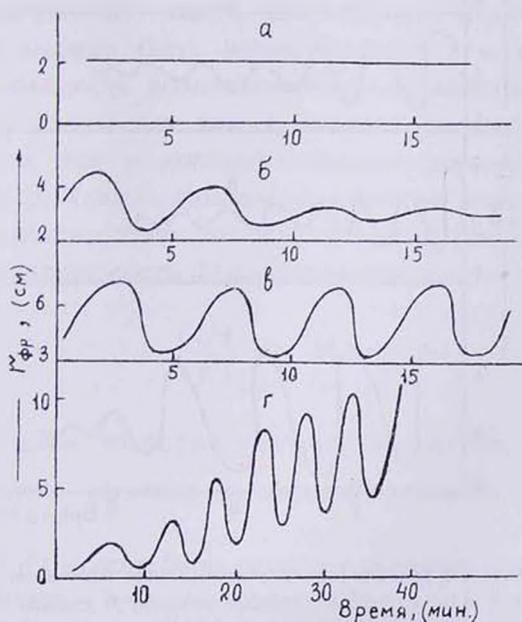


Рис. 9. Зависимость радиуса фронта от времени при $[\text{ДЦПК}] = 0,005$ моль/л, температуре потока 27°C и скоростях подачи (л/ч): ф — 4; б — 1,5; в — 1; г — температура потока 17°C и скорость подачи $1,5-2$ л/ч.

Затухающие, периодические и с возрастающей амплитудой колебания, представленные на рис.9б,в,г, подтверждают результаты теории [70,71]. Однако следует отметить, что наши попытки обнаружить спиновые режимы были безуспешны. По всей вероятности, трудности здесь вызваны несовершенными методами измерения.

В стационарном фронтальном режиме полимеризации возмущения типа кратковременного изменения напорно-расходных характеристик также приводят к возникновению колебательных режимов, но в отличие от рис.9б, в данном случае, как видно из рис.10а, система в 2-3 раза быстрее релаксирует к прежнему стационарному состоянию. Амплитуда и частота колебания зависят от вязкости расплава полимера за зоной реакции, определяемой глубиной превращения (рис.10б,в).

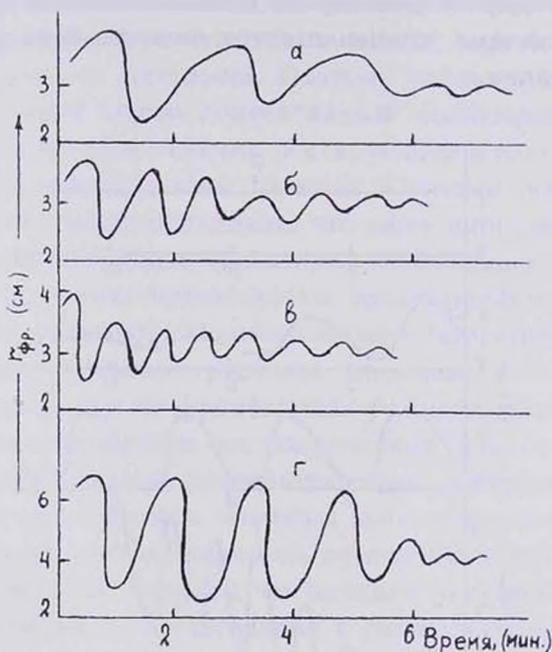


Рис.10. Колебательные режимы при скачкообразном изменении расхода (а, б, в), скорость подачи 6 л/ч. а - $[ДЦПК]=0,005$ моль/л, б - $[ДЦПК]+[ПТБ]=0,0073+0,0043$ моль/л, в - $[ДЦПК]+[ПТБ]=0,0073+0,0043$ моль/л, добавки полимера 10%; г - $[ДЦПК]+[ПТБ]=0,0073+0,0043$ моль/л, добавки полимера 10% и скачкообразное изменение расхода от 6 л/ч до 14 л/ч.

Затухающие колебания фронта полимеризации возникают также и при резком изменении расхода. Однако, если скорость подачи скачкообразно меняется на величину более, чем 8-10 л/ч, то в начальный период колебания имеют практически периодический характер (рис.10г), а затем достаточно быстро релаксируют до установления нового стационарного состояния.

Достаточно высокая устойчивость цилиндрических полимеризационных тепловых автоволн к флуктуациям напорно-расходных характеристик связана с гидравлическим сопротивлением вязкого расплава полиметилметакрилата, находящегося за зоной реакции.

7. Оценка устойчивости фронтальных режимов

Автоколебательные режимы, представленные на рис.9,10, в сочетании с зависимостью координаты фронта от величины расхода в виде (8), позволяют определить область расходов, которая обеспечивает устойчивые фронтальные режимы полимеризации метилметакрилата.

Из данных рис.9в,г, видно, что скорость подачи исходных реагентов не должна быть ниже, чем 3-4 л/ч, в противном случае есть опасность возникновения нестационарных тепловых режимов, связанных как с недостаточными скоростями тепловыделения, так и дополнительными потерями тепла на входе в реактор. Таким образом, в качестве нижнего предела устойчивости можно взять тот минимальный расход, при котором линейная зависимость (8) выполняется, т.е.

$$\left(\frac{U}{V}\right)_{\min} \geq \frac{r_{\text{фр}}^*}{r_0} \quad (13)$$

$r_{\text{фр}}^*$ — минимальное значение месторасположения полимеризационного фронта, начиная с которого линейно зависит от расхода.

На основе (8) может быть написан верхний предел существования устойчивых стационарных режимов, исходя из того, что при больших расходах фронт может быть вынесен из пределов реактора, т.е. $r_{\text{фр}} > r_1$. Во избежание подобных явлений необходимо ограничить скорость подачи.

$$\frac{U}{V} < \frac{r_1}{r_0}. \quad (14)$$

Если полимеризационная волна сосредоточена вблизи внешней проницаемой поверхности, имеющей радиус r_1 , то любые случайные флуктуации напорно-расходных характеристик могут привести к колебательным режимам типа рис. 10а,б,в, и, следовательно, к выбросу зоны реакции из реактора. Очевидно, что для избежания подобных явлений реакционная зона должна находиться на таком расстоянии от внешней проницаемой поверхности, которое заведомо больше амплитуды колебания волны. Для этого неравенство (14) необходимо усилить, т.е.

$$\frac{U}{V} < \alpha \cdot \frac{r_1}{r_0}, \quad (15)$$

где $\alpha = 0,7-0,8$.

Объединение (13) и (15) позволяет написать необходимое условие существования устойчивых стационарных фронтальных режимов, т.е.

$$\frac{r_{\text{ФР}}^*}{r_0} \leq \frac{U}{V} < \alpha \cdot \frac{r_1}{r_0}. \quad (16)$$

Условие (16) обеспечивает устойчивость фронтальных режимов полимеризации от возмущений, возникающих при флуктуации напорно-расходных характеристик, так и тепловых возмущений при малых расходах. Однако, как уже было отмечено в параграфе 2, потеря устойчивости стационарных тепловых автоволн может иметь место и от теплопотерь в окружающую среду.

При интенсивной теплопередаче через поверхность реактора в окружающую среду из-за уменьшения величины T_k условия (12) могут не выполняться, поэтому температуру на рубашке реактора необходимо задать заранее. Очевидно, что температура рубашки реактора должна быть выше температуры стеклования, но выбирается так, чтобы при реальных скоростях теплопередачи в окружающую среду значение предельной температуры адиабатического разогрева $-T_k$ удовлетворило неравенствам (12).

При выполнении условий (12), (16) фронтальные режимы полимеризации устойчивы, кривизна практически не сказывается на скорости фронта, а температура за зоной реакции близка к адиабатическому разогреву.

8. Заключение

В появившихся за последние годы в литературе публикациях значительное место занимают работы, направленные на исследование возможностей практической реализации методов фронтальной полимеризации. Кратко рассмотрены лишь некоторые из них.

В работах [24, 27] смесь мономеров триэтиленгликольдиметакрилата с акриламидом использована в качестве связующего для получения термохромной композиции на основе $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с глицерином. Отмечается, что образцы, полученные в виде стержней, имели высокую совместимость ингредиентов и позволяли на расстоянии до одного метра, с точностью до $0,5^\circ\text{C}$, определить температуру ($80\text{-}140^\circ\text{C}$) источника тепла. Попытки авторов синтезировать указанную композицию традиционными способами в изотермических условиях, как правило, приводили к расслоению компонентов композиции и, следовательно, к отсутствию в образцах термохромных свойств.

Сообщается также в [59], что физико-механические свойства (предельная разрывная прочность, удлинение, ударная вязкость) образцов, полученных фронтальной анионной сополимеризацией ϵ — капролактама с ω — додекалактамом, на 20-25% выше, чем у сополимеров, полученных обычным способом в изотермических условиях.

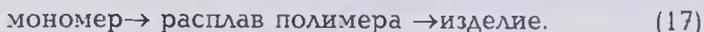
Аналогичные результаты получены также на образцах отвержденных эпоксидных олигомеров под действием м-фенилендиамина в условиях распространения фронта реакции.

Рассмотренные примеры позволяют считать, что фронтальная полимеризация, протекающая в периодических условиях, может быть использована как новый метод химического формирования различных изделий из полимерных и композиционных материалов с обеспечением необходимых физико-механических свойств.

Однако необходимо отметить, что получение готовых изделий, удовлетворяющих тем или иным свойствам, связано со знанием как кинетических закономерностей процесса образования полимера, так и тех особенностей, которые имеют место в ходе полимеризации.

Одной из таких особенностей для широкого класса процессов получения полимерных материалов является экзотермичность реакции полимеризации и низкие значения коэффициентов температуропроводимости мономер-полимерной смеси. Подобное соотношение кинетических и теплофизических характеристик полимеризационной среды в сочетании с реально наблюдаемыми на практике скоростями может привести к неоднородному распределению температуры и конверсии по объему образца и, следовательно, к ухудшению свойств образующихся полимерных материалов. Здесь же необходимо отметить, что обеспечение хорошего теплоотвода в ходе экзотермической реакции, а затем нагрев полимера при переработке его в готовое изделие влекут за собой значительные материальные и энергозатраты.

Идеальная схема производства полимерных материалов должна включать как стадию образования полимера, так и получение конечных изделий. Подобный процесс, как это видно на примере краткого рассмотрения литературных данных по радикальной полимеризации метилметакрилата (параграфы 3-7), принципиально можно осуществлять в условиях фронтальной полимеризации в реакторах с радиально-симметричными потоками исходных и продуктов реакции, где, исключая стадию переработки, можно осуществить технологическую схему:



Фронтальная полимеризация по схеме (17) обеспечивает существенное уменьшение энерго- и материальных затрат, поскольку процесс поддерживается за счет самой экзотермичности химической реакции; экологичность процесса — в силу замкнутости технологического цикла и исключения из реакции растворителей.

ՖՐՈՆՏԱԼ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ԻՐԻՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՆՈՐ ԵՂԱՆԱԿ

Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ և Դ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ

Վերլուծվել և քննարկվել են ելանյութերի և ռեակցիայի արգասիքների հոսքի առկայություն և բացակայության պայմաններում տարբեր մոնոմերների ֆրոնտալ պոլիմերմանը վերաբերող գրական աղյուսները:

Տվյալների որոշակի ընդհանրացմամբ քննարկվել են շառավղա-սիմետրիկ հոսքով դրանային հոսքային ռեակտորում ֆրոնտալ ռադիկալային պոլիմերմանը վերաբերող տեսական և գործնական աշխատանքները: Քննարկված են՝ ստացրոնար ջերմային ավտոալիքների կառուցվածքը, կինետիկական տարբեր գործոնների ազդեցությունը փոխարկման խորություն և մոլեկուլար-զանգվածային բնութագրիչների վրա, նրանց կարգավորման հնարավորությունը, ինչպես նաև ֆրոնտալ ստացրոնար ավտոալիքների կայունության կախվածությունը տարաբնույթ (ջերմային, հիդրոդինամիկ) գոգումներից: Առանձին փորձնական տվյալներ հրատարակվում են առաջին անգամ:

FRONTAL POLIMERIZATION AS A NEW METHOD OF SYNTHESIZING OF POLYMERIC MATERIALS

S. P. DAVTYAN and D. S. DAVTYAN

Literature on the frontal polymerization of various monomers under the presence and absence of initials and products fluxes is reviewed. Theoretical and experimental works of frontal radical polymerization in the cylindrical reactor with radial-symmetric fluxes is discussed and some of the results were outlined. Reviewed are: the structure of stationary thermal auto-waves, impact of various kinetic factors on the extend of conversion and molecular-mass characteristics, and the possibility to regulate them, as well as the stability of the frontal stationary auto-waves towards various (thermal and hydrodynamic) perturbations.

Some of the obtained results are published for the first time.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чечило Н.М., Хвсливицкий Р.Я., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1972, т.204, №5, с.1180.
- [2] Чечило Н.М., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1974, т.214, с.1131.
- [3] Чечило Н.М., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1975, т.221, с.1140.
- [4] Чечило Н.М., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1976, т.230, с.160.
- [5] Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С. // ФГВ, 1974, т.10, №1, с.22.
- [6] Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С., Чечило Н.М. // ФГВ, 1974, т.10, №5, с.643.
- [7] Ениколопян Н.С., Кожушнер М.А., Ханукаев Б.Б. // ДАН СССР, 1974, т.217, №3, с.612.
- [8] Мержанов А.Г., Смирнов Н.Ф. // ФГВ, 1976, №5, с.659.
- [9] Манлис Г.Б., Смирнов Н.Ф. // ФГВ, 1977, №5, с.665.
- [10] Алексаян А.Г., Арутюнян Х.А., Боднева В.Л., Давтян С.П., Прут Э.В., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // ВМС, 1975, т.17А, с.913.
- [11] Давтян С.П., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1977, т.232, №2, с.379.
- [12] Лсбедева М.И., Давтян С.П. Препринт ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1981.

- [13] *Давтян С.П., Жирков П.В., Вольфсон С.А.* // Успехи химии, 1984, т.253, вып.2, с.231.
- [14] *Pojman J.A.* // J. Amer. Chem. Soc., 1992, v.113, p.6284.
- [15] *Nagy J.P., Pojman J.A.* // Chemical physics letters., 1992, v.200, №1, p.3299.
- [16] *Pojman J.A., Graven R., Khan A.* // J. Of Physical Chemistry, 1992, v.96, №18, p.7466.
- [17] *Pojman J.A., Leard D.C., West W.* // J. Amer. Chem. Soc., 1992, v.114, №9, p.8298.
- [18] *Nagy J.P., Pojman J.A.* // J. Of Physical Chemistry, 1993, №97, p.3443.
- [19] *Pojman J.A., Nagy J.P., Salter C.J.* // J. Amer. Chem. Soc., 1993, v.115, p.11044.
- [20] *Бабаджаян А.С., Сурков Н.Ф., Сегаль А.С., Жижиков Г.В., Давтян С.П.* // Химическая физика, 1986, т.5, №10, с.1421.
- [21] *Помогайло А.Д., Давтян С.П., Толчак А.А., Джарджималиева Г.А.* Твердофазная фронтальная полимеризация металломаномеров. В сб."8-ой Всесоюзный симпозиум химической физики процессов горения и взрыва. Кинетика и горение" Ташкент, 1986, с.8-10.
- [22] *Volpert V.A., Volpert V.A., Davtyan S.P.* // SIAM J.Appl. Math., v.52, p.368.
- [23] *Savostyanov A.P., Kritskaya D.A., Ponomorev A.N., Pmogajlo A.D.* // J. of Polym Sci., P.A. Polym. Chem., 1994, v.32, p.1201.
- [24] *Nagy J.P., Pojman J.A., Sike L.* // J. Amer. Chem. Soc., 1995, v.117, p.3611.
- [25] *Pojman J.A., Willis J., Fortenberry D., Ilyashenko V.M., Khan A.M.* // J. of Polym Sci., P.A. Polym. Chem., 1995, v.33, p.3783.
- [26] *Pojman J.A., Curtis G., Ilyashenko V.M.* // J. Amer. Chem. Soc., 1996, v.118, p.3783.
- [27] *Khan A.M., Pojman J.A.* // Elsevier Trans, J., 1996, v.4, №8, p.253.
- [28] *Pojman J.A., Ilyashenko V.A., Khan A.M.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1996, v.92, p.2825.
- [29] *Goldfide P.M., Volpert V.A., Ilyashenko V.M., Khan A.M., Pojman J.A., Solovyov S.E.* // J. Phys. Chem., 1975, v.101, p.3474.
- [30] *Pojman J.A., Willis J., Khan A.M., West W.W.* // J. of Polym Sci., P.A. Polym. Chem., 1996, v.34, p.991.
- [31] *Bowder C., Garbey M., Ilyashenko V.M., Pojman J.A., Solovyov S.E.* // J. Phys. Chem., 1976, v.101, p.678.
- [32] *Pojman J.A., Fortenberry D., Ilyashenko V.M.* // Int. J. Of Self-Propagation HTS, 1997, v.6, №3, p.335.
- [33] *Бегищев В.П., Давтян С.П., Вольперт В.А., Малкин А.Я.* // ДАН СССР, 1984, т.279, №4, с.909.
- [34] *Вольперт В.А., Давтян С.П.* Существование решения типа будущей волны для систем, связанных с полимеризацией и кристаллизацией. Препринт ОИХФ АН СССР, Черногоровка, 1982.
- [35] *Вольперт В.А., Давтян С.П.* // ДАН СССР, 1983, т.268, №1, с.62.
- [36] *Вольперт В.А., Мсграбова И.Н., Давтян С.П.* // ФГВ, 1985, <18541, с.46.
- [37] *Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1975, т.223, №3, с.657.

- [38] *Сурков С.П., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1976, т.228, №3, с.141.
- [39] *Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Шкадинский К.Г., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // ВМС, 1977, т.19А, с.2726.
- [40] *Малкин А.Я., Бегишев В.П., Гусева Л.Р., Кастарев К.Г.* // ВМС, 1994, т.36А, №5, с.759.
- [41] *Топоян А.О., Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // ВМС, 1974, т.16А, с.768.
- [42] *Куварица Н.М., Топоян А.О., Алексанян Г.Г., Давтян С.П., Прут Э.В., Жаров А.А., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // ВМС, 1974, т.16А, с.1005.
- [43] *Гукасова Е.А., Давтян С.П., Макарова С.Б., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1972, т.231, с.1392.
- [44] *Макарова С.Б., Гукасова Е.А., Давтян С.П., Ениколопян Н.С.* // ВМС, 1977, т.19Б, с.726.
- [45] *Максимов Ю.М., Байриш А.А.* // ФГВ, 1969, №1, с.76.
- [46] *Максимов Ю.М., Шкадинский К.Г.* // ФГВ, 1971, №3, с.454.
- [47] *Шкадинский К.Г., Хайкип Б.И., Мержанов А.Г.* // ФГВ, 1971, №1, с.19.
- [48] *Адушин А.П., Мартемьянова Т.М., Мержанов А.Г., Хайкин Б.И., Шкадинский К.Г.* // ФГВ, 1973, №5, с.613.
- [49] *Мержанов А.Г., Филопенко А.К., Боровинская И.П.* // ДАН СССР, 1973, т.211, №3, с.584.
- [50] *Филопенко А.К., Веретинников В.И.* // ФГВ, 1975, №3, с.584.
- [51] *Шкиро В.М., Нерсисян Г.А.* // ФГВ, 1978, №1, с.149.
- [52] *Ивлева Т.М., Мержанов А.Г., Шкадинский К.Г.* // ДАН СССР, 1978, т.247, №5, с.1086.
- [53] *Адушин А.П., Каспарян С.Г., Шкадинский К.Г.* // ДАН СССР, 1979, т.239, №5, с.1112.
- [54] *Максимов Ю.М., Пак А.Т., Лавренчук Г.В., Нейбороденко Ю.С., Мержанов А.Г.* // ФГВ, 1973, №3, с.156.
- [55] *Адушин А.П., Каспарян С.Г.* // ДАН СССР, 1980, т.252, №6, с.1404.
- [56] *Вольперт В.А.* // ФГВ, 1987, №3, с.81.
- [57] *Ивлева Т.М., Мержанов А.Г., Шкадинский К.Г.* // ФГВ, 1980, №2, с.3.
- [58] *Адушин А.П., Каспарян С.Г.* // Препринт ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1980.
- [59] *Davtyan S.P., Topoyan A.O., Davtyan D.S., Bagdasaryan A.E.* // J. Polym. Sci., 1999.
- [60] *Бостанджян С.А., Боярцешко В.И., Жирков Н.И., Зиненко Ж.А.* // Журнал прикладной механики и технической физики, 1979, №1, с.130.
- [61] *Ваганова Д.А.* // Журнал прикладной механики и технической физики, 1977, №1, с.114.
- [62] *Бутаков А.А., Зеппин А.М.* // ФГВ, 1978, №5, с.191.
- [63] *Максимов Э.И., Смирнов Л.П.* Критические явления и распространение фронта при полимеризации. В сб. "Горение и взрыв". Материалы IV Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., Наука, 1977, с.164.
- [64] *Максимов Э.И.* // Закономерности процессов в реакторе вытеснения с учетом продольного переноса и боковых теплопотерь. Препринт ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1977.

- [65] *Жирков Н.И., Боярченко В.И.* Квазистационарный подход к задаче о тепловом взрыве при течении реагирующих сред. В сб. "Горение и взрыв". Материалы IV Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., Наука, 1977, с.282.
- [66] *Жирков Н.И., Бостанджян С.А., Боярченко В.И.* // Теоретические основы химической технологии, 1980, т.14, №5, с.702.
- [67] *Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт В.А., Давтян С.П.* // Фронтальные режимы протекания экзотермической реакции в цилиндрических и сферических реакторах. Препринт ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1988.
- [68] *Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт В.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П.* // ФГВ, 1989, т.24, №6, с.77.
- [69] *Бостанджян С.А., Шуликовская М.В., Давтян С.П.* // Теоретические основы химической технологии, 1989, т.23, №3, с.340.
- [70] *Бабаджанян А.С., Вольперт Вит.А., Вольперт В.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П.* // ФГВ, 1989, т.25, №1, с.27.
- [71] *Меграбова И.Н., Вольперт В.А., Вольперт В.А., Давтян С.П.* // ДАН СССР, 1989, т.307, №4, с.899.
- [72] *Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян Д.С., Савченко В.И., Абросимов А.Ф.* // Фронтальная радикальная полимеризация метилметакрилата в проточном цилиндрическом реакторе. Препринт ИХФЧ РАН, Черногловка, 1988.
- [73] *Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян Д.С., Абросимов А.Ф., Савченко В.И.* // ВМС, 1999, А, №1.
- [74] *Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян Д.С., Савченко В.И., Абросимов А.Ф.* // ВМС, 1999, А, №1.
- [75] *Давтян С.П., Тоноян А.О., Давтян Д.С., Савченко В.И.* // ВМС, 1999, А, №1.
- [76] *Зельдович Я.Б., Фралик-Каменецкий Б.А.* // Ж. физической химии, 1938, т.42, с.100.
- [77] *Фралик-Каменецкий Б.А.* // Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1967.
- [78] *Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.В.* Математическая теория горения и взрыва. Наука, 1980.
- [79] *Хачатрян А.Р., Тоноян А.О., Давтян Д.С., Вольперт В.И., Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №4, с.39.
- [80] *Тоноян А.О., Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №4, с.92.
- [81] *Давтян С.П., Гельман Е.А., Карян А.А., Тоноян А.О., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1976, т.231, с.1392.
- [82] *Гельман Е.А., Карян А.А., Давтян С.П., Вольперт В.И.* // ДАН СССР, 1981, т.260, с.1390.
- [83] *Хайкин Б.И., Филопенко А.К., Худяев С.И.* // ФГВ. 1968, №4, с.591.
- [84] *Мержанов А.Г., Руманов А.К., Хайкин Б.И.* // ФГВ. 1972, №6, с.99.
- [85] *Хайкин Б.И., Филопенко А.К., Худяев С.И., Мартемьянова Т.М.* // ФГВ, 1973, №5, с.1916.
- [86] *Rado R. Hazor M* // J. Polym. Sci., 1960, v.45, p.257.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի րիմիական հանդես 51, №3-4, 1998 Химический журнал Армении

УДК 539.196:547.455.623

ДЕГИДРАТАЦИЯ γ -ОБЛУЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ УГЛЕВОДОВ

Г. В. АБАГЯН, А. Г. АБАГЯН и А. С. АПРЕСЯН

Институт физических исследований НАН Республики Армения, Ереван

Поступила 30 IV 1997

Исследованы процессы дегидратации в твердых γ -облученных моно-, ди- и полисахаридах. Выявлены условия и направления развития реакции дегидратации первичных α - гидроксилкильных радикалов, возникающих в результате γ -облучения α - и β -глюкозы, моногидрата α -глюкозы, β -мальтозы, дигидрата трегалозы и целлюлозы. Полученные результаты проанализированы с позиций кинетики химических реакций с широкой дисперсией реакционной способности. Показано, что свободная энергия активации реакции дегидратации в наиболее кинетически жестких матрицах соизмерима с энергией кристаллической решетки или с теплотой плавления кристаллов углеводов.

Рис.3, табл.3, библи. ссылок 13.

Под воздействием кислот и оснований углеводы претерпевают многочисленные превращения, одним из которых является енолизация с последующей дегидратацией [1]. В обычных условиях дегидратация углеводов инициируется также воздействиями света, тепла и ионизирующих излучений, причем процесс дегидратации с участием свободнорадикальных состояний протекает при значительно низких энергиях активации. Поэтому физические воздействия на углеводы, которые протекают по свободнорадикальному механизму, существенно влияют на процесс дегидратации. Было установлено, что механические [2] и радиационные воздействия [3] значительно активизируют этот процесс. В частности показано [4], что процесс

дегидратации в дисахаридах под воздействием серной кислоты с участием свободнорадикальных состояний описывается уравнением реакции первого порядка с константой скорости $k = 4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 143К.

Однако путь, по которому может протекать дегидратация, трудно предсказуем, т.к. зависит от многих факторов: конформации, внутри- и межмолекулярных взаимодействий, т.е. от природы матрицы, в которой стабилизирован образующийся в результате воздействий радикал.

С целью установления влияния кристаллической матрицы углеводов на протекание этого процесса в данной работе исследованы условия развития реакции дегидратации в твердых γ -облученных моно-, ди- и полисахаридах, содержащих в своей структуре глюкопиранозное кольцо.

Методика эксперимента

Исследованы коммерческие препараты α -глюкозы, моногидрата α -глюкозы, моногидрата β -мальтозы, дигидрата трегалозы, целлюлозы без дополнительной очистки. β -Глюкозу получали по методике, предложенной в работе [6], из коммерческого препарата безводной α -глюкозы. В случае необходимости перед облучением проводили тщательное обезвоживание препарата в условиях вакуума ($1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$). Облучали γ -лучами от Co^{60} с интегральной дозой в пределах $5 \cdot 10^3$ - $4 \cdot 10^4 \text{ Гр}$ при 77 и 300К. Термоотжиг образцов проводили в термостатируемых смесях с выдержкой при разных температурах (10 мин). Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре "РЭ-1306" 3 см диапазона в интервале температур 77-400К. В качестве эталона ширины спектра использовали поликристаллический образец парамагнитных ионов Mn^{2+} в кубической решетке MgO .

Результаты эксперимента и обсуждение

В γ -облученных дозой 1 Мрад при 77 К обезвоженных образцах исследованных углеводов обнаружены и идентифицированы парамагнитные центры с локализацией неспаренного электрона на различных атомах углерода. Отнесение их к радикалам $\dot{\text{C}}(1) - \dot{\text{C}}(4)$ проведено нами с помощью полуэмпирических

правил анализа спектров ЭПР, изложенных в работе [7]. Характеристики идентифицированных парамагнитных центров и соединения, в которых они наблюдаются, приведены в табл.1. Они в основном образуются в результате отрыва атома Н от С(1)-Н, С(3)-Н или С(4)-Н связей, а в β-глюкозе — также и от С(2)-Н связей. В спектрах ЭПР этих радикалов при 77К α-протон не проявляется [8-10].

Таблица 1

Параметры спектров ЭПР радикалов со свободной валентностью на различных атомах углерода глюкопиранозного кольца

Ради- калы	Место лок. свободной валентности	Константы СТВ, мТ		g-фактор	Соединения, в которых обнаружен радикал
		$a_H(\beta_1)$	$a_H(\beta_2)$		
R ₁	С(1)	2,3	—	2,0036	α- и β-глюкоза, моногидрат α-глюкозы, мальтоза, трегалоза, целлюлоза
R ₂	С(2)	1,6	2,7	2,0034	β-глюкоза
R ₃	С(3)	2,8-3,1	2,8-3,1	2,0030— 2,0036	мальтоза, трегалоза, целлюлоза
R ₄	С(4)	2,6	2,6	2,0030	моногидрат α-глюкозы

α-Гидроксиалкильные радикалы типов $\dot{C}(1) - \dot{C}(4)$, стабильные в углеводах при низкой температуре, условно названы нами первичными, а продукты их превращений, устойчивые в углеводах при более высокой температуре, — вторичными (табл.2).

Спектры ЭПР γ-облученных при 77К соединений, а также их превращения при повышении температуры образцов с соответствующим анализом сверхтонкой структуры (СТС) спектров ЭПР приведены в работах [8-10]. Согласно данным ЭПР в γ-облученных при 77К обезвоженных твердых углеводах при повышении температуры, наряду с частичной гибелью радикалов, наблюдается превращение первичных радикалов во вторичные. Для α-гидроксиалкильных радикалов в твердых углеводах характерны реакции дегидратации, распада, окисления и гибели (рекомбинации или диспропорционирования). Дегидратация — наиболее быстро протекающая из этих реакций.

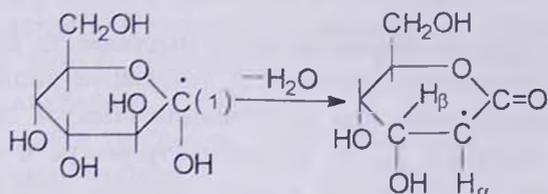
Анализ спектров ЭПР исследованных соединений позволил установить направления и условия протекания реакции дегидратации первичных α-гидроксиалкильных радикалов $\dot{C}(1) - \dot{C}(4)$.

Параметры спектров ЭПР радикалов дегидратации исследованных углеводов

Радикалы	Предполагаемые химические структуры	Число и соотнош. интенсив. СТС	Расщепление, mT	g-фактор	Соединения и температурная область регистрации, °К
R ₅	$\begin{array}{c} \text{H}_\beta \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{H}_\alpha \quad \text{OH} \end{array}$	4 1:1:1:1	$\Delta H_\alpha = 1,7$ $\Delta H_\beta = 3,8$ в α -глюк. $\Delta H_\beta = 2,9$	2,0042	α -глюкоза 233–410, моногидрат α -глюкозы 90–335, β -глюкоза 138–350, трегалоза 200–300, целлюлоза 300–400
R ₆	$\begin{array}{c} -\text{O}-\text{C}(1)-\text{C}(2)- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	2 1:1	$\Delta H_\alpha = 1,6$	2,0042–2,0045	β -глюкоза 250–410, мальтоза 300–380
R ₇	$\begin{array}{c} -\text{C}(3)=\text{C}(2)-\text{C}(1)- \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{OH} \\ \rightleftharpoons \\ \text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(1) \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$	2 1:1	1,7	2,0041–2,0044	α -глюкоза 310–415, моногидрат α -глюкозы 240–360, мальтоза 300–380, трегалоза 293–380, целлюлоза 200–450
R ₈	$\begin{array}{c} -\text{C}(3)=\text{C}(2)-\text{C}(1)- \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\ \rightleftharpoons \\ \text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(1)- \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$	1	0,8 – 1	2,000	α -глюкоза 233–410, моногидрат α -глюкозы 273–380, мальтоза 300–380, трегалоза 293–380, целлюлоза 200–450

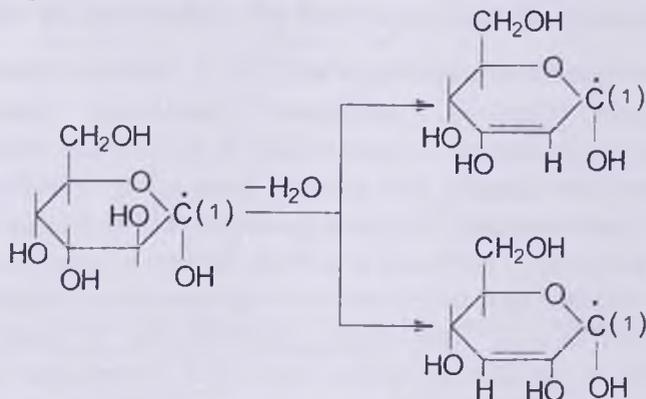
Условия наблюдения и характеристики спектров ЭПР радикалов дегидратации в исследованных углеводах приведены в табл.2.

Существуют два различных пути превращения первичных $\dot{C}(1)$, $\dot{C}(3)$, $\dot{C}(4)$ радикалов с выделением молекулы воды. Первый — согласно



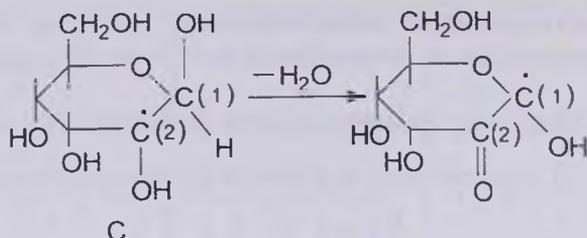
это образование вторичного радикала R_3 (табл.2), соответствующего квадруплетному спектру ЭПР, в котором неспаренный электрон взаимодействует с одним α - и одним β -протонами. Вклад α -протона в СТС подтверждается, согласно [11], асимметрией низкополевой компоненты в спектре ЭПР, соответствующем квадруплету.

Второй путь приводит к образованию радикалов аллильного типа R_7 , R_8 согласно



Образование подобных радикалов предполагается также в работе [12]. Термостабильность их примерно одинакова, и в спектрах ЭПР наблюдаются одновременно дублетный и синглетный сигналы. Спектры ЭПР, приведенные в работе [9], свидетельствуют об образовании подобного типа радикалов.

В β -глюкозе при дегидратации радикалов $C(2)$ свободная валентность переходит на атом $C(1)$ согласно



приводя к образованию вторичного радикала R_6 , которому соответствует дублетный спектр ЭПР (табл.2). В данной структуре α -протон проявляется при регистрации спектра ЭПР, соответствующего радикалу R_6 , на радиоспектрометре 8 мм диапазона [9]. Радикалы дегидратации, в свою очередь, либо изомеризуются, либо теряют вторую молекулу воды или передают свободную валентность соседней молекуле с образованием молекулярных продуктов радиолиза.

Условия развития реакции дегидратации и дальнейших превращений возникающих при этом радикалов в исследованных моно-, ди- и полисахаридах, продемонстрированы на рис.2. Для удобства сравнения концентрация радикалов по оси ординат на рис.2 представлена в относительных единицах.

Вызванное дегидратацией падение концентрации радикалов R_3 со свободной валентностью на $\dot{C}(3)$ в четырех углеводах — моногидрате глюкозы, дигидрате трегалозы, моногидрате мальтозы и целлюлозе — происходит в различных температурных интервалах (рис.2). Эти данные показывают сильную зависимость кинетических параметров одной и той же реакции от свойств матрицы. Наиболее жесткой является кристаллическая решетка целлюлозы, где заметные превращения радикалов R_3 начинаются вблизи комнатной температуры, а завершаются выше 380К. К мягким системам относится моногидрат глюкозы, у которого дегидратация радикала R_3 завершается при температуре на 100° ниже комнатной. Другим примером роли матрицы является дегидратация радикала R_1 . В дигидрате трегалозы реакция становится возможной при температуре на 150° более высокой, чем в β -глюкозе.

Кинетическую жесткость матрицы можно характеризовать, в первом приближении, интервалами температуры ΔT_p от начала до завершения соответствующего превращения. Прямой и

строгой корреляции между кинетической жесткостью и физико-химическими свойствами кристаллов углеводов (температура и теплота плавления, плотность, характеризующая свободный объем) обнаружить не удалось. Так, температуры плавления моногидрата мальтозы и дигидрата трегалозы практически одинаковы, а кинетическая жесткость матрицы в реакции дегидратации радикала R_3 отличается на $60-70^\circ$. Такое же несоответствие наблюдается для реакции образования и гибели радикала дегидратации (рис.2). Несмотря на то, что $T_{пл}$ β -глюкозы на 53° выше, чем дигидрата трегалозы, по кинетическим данным матрица дигидрата трегалозы значительно жестче. Для понимания этих данных необходим более подробный анализ локальных условий, существующих вблизи определенной химической связи, участвующей в конкретной реакции.

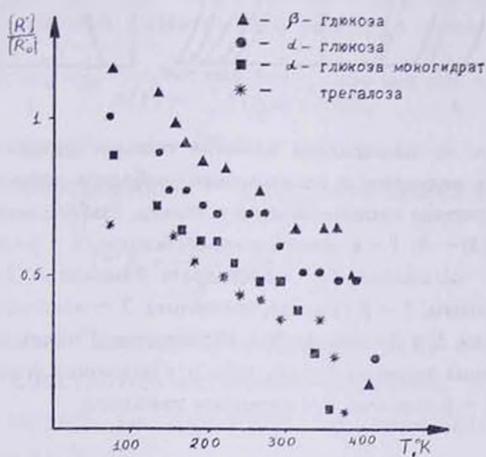


Рис.1. Изменение относительной концентрации свободных радикалов в γ -облученных при 77K углеводах, при повышении температуры (для наглядности использованы различные значения начальных концентраций).

Мономолекулярная реакция отщепления молекулы воды от α -гидроксирадикала в твердых поликристаллических углеводах не описывается уравнением реакции первого порядка, характерным для этого процесса в замороженном растворе [4]. Для всех наблюдаемых реакций зарегистрирована кинетическая неэквивалентность радикалов с одинаковой химической структурой, выражающаяся в ступенчатой форме кинетических

кривых (рис.1). Действительно, за время выдержки при постоянной температуре концентрация радикалов быстро устанавливается на определенном постоянном уровне и при дальнейшей экспозиции в этих условиях не меняется. После повышения температуры вновь быстро достигается новая квазиравновесная концентрация, и выдержка в течение многих часов не приводит к завершению реакции. Поэтому кинетика радикальных превращений при постоянной температуре характеризуется не значениями константы скорости, а зависимостью глубины превращения от температуры (рис.2).

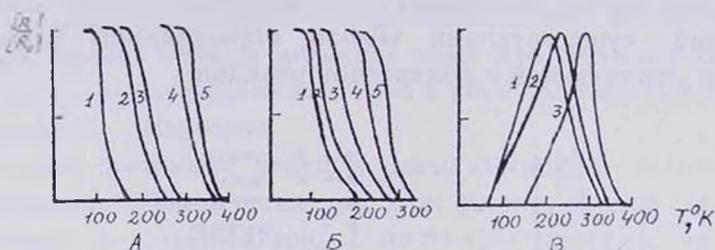


Рис.2. Зависимость от температуры развития реакции дегидратации первичных α -гидроксиалкильных радикалов с локализацией свободной валентности на С(3) (А) и С(1) (Б) атомах углерода глюкопиранозного кольца, стабилизированных в различных углеводах. Для С(3) — А: 1 — в моногидрате α -глюкозы, 2 — β -глюкозе, 3 — дигидрате трегалозы, 4 — целлюлозе, 5 — моногидрате β -мальтозы. Для С(1) — Б: 1 — в моногидрате α -глюкозы, 2 — β -глюкозе, целлюлозе, 3 — моногидрате β -мальтозы, 4 — дигидрате трегалозы, 5 — α -глюкозе. В — образование и гибель радикалов дегидратации (соответствующих радикалу R_5 , см. табл.2) в различных углеводах: 1 — моногидрате α -глюкозы, 2 — β -глюкозе, 3 — дигидрате трегалозы.

Воздействие ближайшего окружения на кинетику химических реакций в твердом теле можно описать в рамках представлений о возникновении распределений по свободным энергиям активаций. С этой точки зрения свободная энергия активации процесса E складывается из свободной энергии активации собственной химической реакции $E_{\text{хим}}$, которая может быть близка по величине к значению ее в жидкой или газовой фазах, и потенциала $\Delta E_{\text{матр}}$, величина которого определяется локальными значениями упругого, электрического и других полей в той точке кристалла, где расположена реагирующая частица. По физическому содержанию $\Delta E_{\text{матр}}$ описывает сдерживающее влияние матрицы на протекание химических реакций, которое

может быть вызвано дефицитом свободного объема, влиянием межмолекулярных связей и т.д. Тогда $E = E_{\text{хим.}} + \Delta E_{\text{матр.}}$.

В структурно неоднородных системах, каковыми являются поликристаллические углеводы, величины потенциала $\Delta E_{\text{матр.}}$ меняется от нуля или некоторого минимального значения $\Delta E_{\text{мин.}}$ до максимально возможной величины $\Delta E_{\text{макс.}}$, т.е. $\Delta E_{\text{мин.}} \leq E_{\text{матр.}} \leq \Delta E_{\text{макс.}}$.

Можно предположить, что для любого радикала вероятность оказаться в точке кристалла с произвольным значением потенциала $\Delta E_{\text{матр.}}$ одинакова, т.е. эта вероятность никак не связана с величиной $\Delta E_{\text{матр.}}$ [13]. Тогда распределение реакционных центров по свободным энергиям активаций будет равномерным — каждому интервалу значений E будет соответствовать одинаковая доля реакционных центров Δn . При существовании распределений по константам скорости кинетическое уравнение мономолекулярной химической реакции имеет вид:

$$n(t) = \int_{K_{\text{мин}}}^{K_{\text{макс}}} f(k) e^{-K_{\text{Б}} t} dk,$$

где t — время наблюдения, k — константа скорости

$$K = \frac{K_{\text{Б}} t}{h} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

h , $K_{\text{Б}}$ — постоянные Планка и Больцмана, $f(k)$ — функция распределения по константам скорости, величина $f(k)dk$ характеризует долю частиц во фракции со значениями констант скорости от k до $k+dk$

$$K_{\text{мин}} = \frac{K_{\text{Б}} t}{h} \exp\left(-\frac{E_{\text{мин}}}{RT}\right), \quad K_{\text{макс}} = \frac{K_{\text{Б}} t}{h} \exp\left(-\frac{E_{\text{макс}}}{RT}\right)$$

— минимальные и максимальные значения константы скорости.

При равномерном распределении по свободным энергиям активации приближенное кинетическое уравнение реакции имеет вид [13]:

$$n(t) = \frac{E_{\text{макс}} - RT \ln\left(\frac{K_{\text{Б}} T}{h} \cdot t\right)}{E_{\text{макс}} - E_{\text{мин}}}. \quad (1)$$

В условиях $T=\text{const}$ это уравнение описывает изменение глубины превращения $n(t)$ со временем; при логарифмическом законе кинетические кривые быстро выходят на кажущийся предел, когда для заметного увеличения глубины реакции время наблюдения необходимо увеличить на порядок величины.

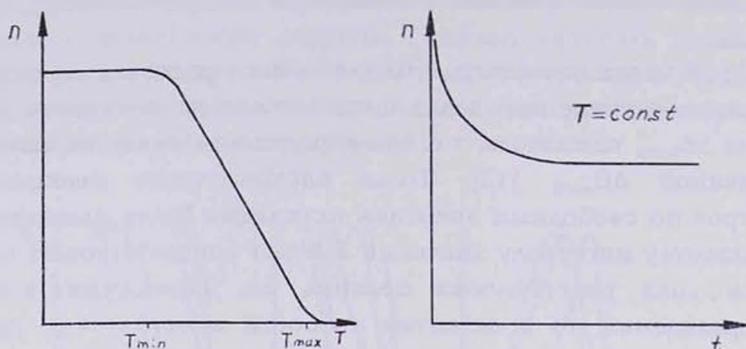


Рис.3. Схема определения значений T_{max} , T_{min} , для расчета E_{max} и E_{min} , из экспериментальных данных о зависимости глубины превращения от температуры.

В режиме ступенчатого повышения температуры и с достаточно большим временем наблюдения при каждой температуре уравнение (1) описывает зависимость глубины превращения от температуры; эта зависимость близка к линейной. Рис.3 иллюстрирует путь расчета E_{min} и E_{max} из экспериментальных данных зависимости глубины превращения от температуры. Результаты оценок E_{min} и E_{max} для реакции дегидратации представлены в табл.3.

Таблица 3

Оценки параметров E_{min} и E_{max} для реакции дегидратации радикала R_3 в поликристаллических углеводах

Реакция	Соединение	$T_{\text{мин.}}$ К	$T_{\text{макс.}}$ К	$E_{\text{мин.}}$ кДж/моль	$E_{\text{макс.}}$ кДж/моль	ΔE
$C(3) \rightarrow C(2)$	мономер α-глюкозы	130	200	37,6	62,7	25,1
	дигидрат трегалозы	210	300	62,7	92	29,3
	мономер мальтозы	270	350	83,7	117,1	33,4
	целлюлоза	300	380	92	117,1	25,1

$$E_{\text{min}} = RT_{\text{min}} \ln\left(\frac{K_B T}{h} \cdot i\right), \quad E_{\text{max}} = RT_{\text{max}} \ln\left(\frac{K_B T}{h} \cdot i\right).$$

Минимальная свободная энергия активации дегидратации радикала R_3 в моногидрате глюкозы близка или не намного больше энергии активации этой реакции в растворах (согласно [4], при 140К, $E = 46.5$ кДж/моль), где нет сдерживающего влияния кристаллического поля. Если для ориентировочной оценки принять, что энергия активации реакции дегидратации равна 33–37 кДж/моль, то для наиболее кинетически жесткой матрицы — целлюлозы, сдерживающий реакцию потенциал находится в пределах 58–84 кДж/моль, т.е. соизмерим с энергией кристаллической решетки или с теплотой плавления кристаллов углеводов [1].

Գ-ՃԱՌԱՊ-ԱՅԹՎ ԱԾ ՊԻՆԴ ԱԾԻԱՋՐԵՐԻ ԳԵՀԻԴՐԱՏՈՒՄԸ

Հ. Ո. ԱՔԱՂՅԱՆ, Ա. Հ. ԱՔԱՂՅԱՆ և Ա. Ս. ԱՊՐԵՍՅԱՆ

Հետազոտվել է γ -ճառագայթված պինդ միա-, երկ- և պոլի- ածխաջրերի, մասնափրապես α - և β -գլյուկոզաների, α -գլյուկոզայի մոնոհիդրատի, β -մալտոզայի, սրկալոզայի երկհիդրատի և էքյուլոզայի դեհիդրատացումը: Հայտնաբերված են այդ միացություններում ճառագայթման հետևանքով առաջացած առաջնային α -հիդրօքսիլակիլ ուղիկայինների դեհիդրատացման զարգացման ուղղությունները և պայմանները:

Ցույց է արվել, որ առավել կարծր մատրիցաներում դեհիդրատացման ուսկյրայի ակտիվացման ազատ էներգիան համաչափելի է ածխաջրերի բյուրեղների բյուրեղապանցի էներգիայի կամ բյուրեղների հալման ջերմության հետ:

THE DEHYDRATION OF γ -IRRADIATED SOLID CARBOHYDRATES

G. V. ABAGHYAN, A. H. ABAGHYAN and A. S. APRESSYAN

Under the influence of acids and bases carbohydrates undergo numerous changes one of which is dehydration. However, in ordinary conditions, dehydration of carbohydrates is initiated also under the influence of light, heat and ionizing radiations. The process of dehydration with free-radical states proceeds with significantly low energy of activation. Therefore physical actions on carbohydrates, which proceed in free-radical mechanisms have an essential influence on the dehydration processes.

In our work the processes of of dehydration in solid γ -irradiated mono, di- and polysaccharides have been investigated. The condition and directions of the development of the reaction of dchydratation of the primary α -hydroxyalkyl radicals, arising as a result of γ -irradiation of α - and β -glucose, β -maltose, monohydrate of α -glucose, dihydrate of trehalose and cellulose have been determined by the ESR method. It has been established that the processes of the dehydration of the radicals in four investigated carbohydrates – monohydrate of

glucose, dihydrate of trehalose, monohydrate of maltose and cellulose occur in different temperature intervals. These data are evidence of strong dependence of kinetic parameters of one and the same reaction on matrix properties. The kinetic nonequivalence of radicals with identical chemical structure is registered for all observed reactions, which expresses itself in the stepped form of kinetic curves.

The obtained results have been analysed from the point of view of kinetics of chemical reactions with wide dispersion of reaction ability. It has been shown, that in matrix, which are kinetically harder, the free energy of reaction of activation of dehydration is comparable with the energy of crystal lattice or with the melting heat of the carbohydrate crystals.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А., Усов А.И., Чижов О.С., Шибаев В.Н. Химия углеводов, М., Химия, 1967, с.97.
- [2] Горохов Г.И., Абагян Г.В., Бутягин П.Ю. // Изв. вузов, Лесной журнал, 1965, №6, с.135.
- [3] Орешко В.Ф., Коротченко К.А. // ДАН СССР, 1960, т.133, №5, с.1219.
- [4] Абагян Г.В., Апресян А.С. // *Studia Biophys.*, 1977, т.64, №3, с.217.
- [5] Dizdaroglu M., Scherz H., von Sonntag C. // *Z.Naturforsch.*, 1972, т.27Б, №1, с.29.
- [6] Hudson C., Dole J. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, т.39, с.320.
- [7] Бутягин П.Ю., Дубинская А.М., Радциг В.А. // *Успехи химии*, 1969, т.38, №4, с.593.
- [8] Абагян Г.В., Автореф. дисс. "Свободнорадикальные процессы при различных физических воздействиях на твердые углеводы и ДНК" доктор физ.-мат. наук, М., ИХФ АН СССР, 1985.
- [9] Абагян Г.В., Аташян С.М. // *Арм. хим. ж.*, 1987, т.40, №1, с.3.
- [10] Абагян Г.В. // *Арм. хим. ж.*, 1984, т.37, №5, с.287.
- [11] Lefebvre R., Mariani J. // *J. Chem. Phys.*, 1965, т.42, №5, с.1480.
- [12] Dizdaroglu M., Henneberg D., Neuwald K., Schomburg G., von Sonntag C. // *Z. Naturforsch.*, 1977, т.32Б, №2, с.213.
- [13] Лебедев Я.С. // *Кинетика и катализ*, 1978, т.19, №6, с.1367.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №3-4, 1998 Химический журнал Армении

УДК 536.513(088.8)

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ГАЗА
В СТРУЕВЫХ УСЛОВИЯХ

Г. Н. САРГСЯН и Р. С. ЕСАЯН

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

Поступило 10 III 1998

Представлена методика измерения температуры газов в струевых условиях, основанная на зависимости коэффициента динамической вязкости от температуры.

Путем теоретического анализа проблемы получена формула, которая описывает зависимость температуры газа в реакторе от его начальной температуры при условии, когда поток газа организуется через капилляры. С помощью представленного метода экспериментально измерена температура газа (воздуха) в струевых условиях.

Рис. 1, табл. 1, библиографических ссылок 3.

В научных исследованиях и в промышленных условиях для поддержания нужной температуры в реакционной зоне химические реакторы, как правило, помещаются в термостат (печку). Однако часто при изучении газофазных процессов прямое определение температуры газа в реакционной зоне затруднено [1, 2], т. к., во-первых, движущийся газ не всегда находится в термодинамическом равновесии со стенками реактора и датчиками температуры, во-вторых, в случае стеклянных реакторов, в зоне реакции существует сильное термическое излучение печки, и в-третьих, происходит рекомбинация активных частиц на поверхности датчика температуры, приводящая к повышению его температуры.

В связи с этим разработку способов определения температуры газов является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является создание способа измерения температуры газов в химических реакторах, в струевых условиях, не зависящего от термического излучения и рекомбинации активных частиц на поверхности датчиков. В основу его положена зависимость коэффициента динамической вязкости газов от температуры.

Принципиально важным моментом является установление стационарно-вязкостного режима течения газа через капилляры, связывающие реактор с системами напуска исходного и выходного газов.

Измерение температуры газа проводится на установке, представленной на рисунке.

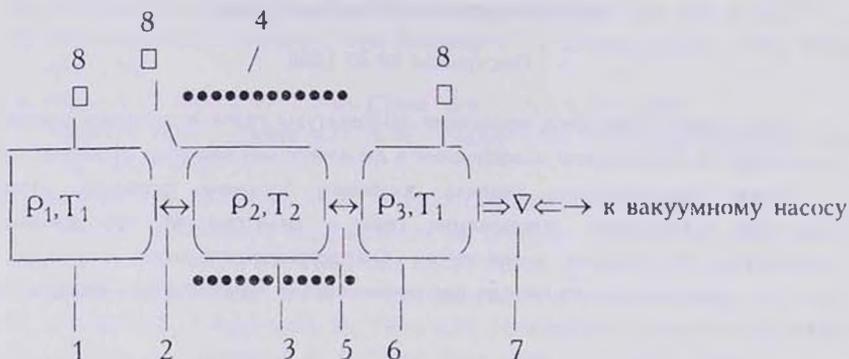


Рис. Схематическое представление системы использованной в данной работе для измерения температуры газа в реакторе в поточных условиях.

Исходный газ из объема 1, в котором давление P_1 и температура T_1 сохраняются постоянными в течение всего эксперимента, через капилляр 2 (или систему капилляров) поступает в реактор 3, помещенный в печь 4. Затем через капилляр 5, находящийся внутри печи и имеющий температуру, равную температуре реактора T_r , он поступает в буферный объем 6 и через дозирующий вентиль 7 скачивается форвакуумным насосом. Для измерения давления в системе используются ртутные манометры 8, присоединенные к разным отсекам системы.

При повышении температуры печи давление в реакторе повышается, при этом (т.к. система открытая) скорость выходящего потока через капилляр 5 возрастает и одновременно уменьшается скорость входящего потока через капилляр 2. Однако со временем, когда температура стабилизируется и принимает свое новое постоянное значение, устанавливается определенная величина потока в системе с новым распределением значений давления из-за увеличения его сопротивления трубопроводу (за счет увеличения динамической вязкости газа с ростом температуры). Буферный объем 6 дает возможность уменьшить колебания давления в системе и обеспечивает стационарный режим течения газа через капилляры. Через некоторое время величина массового потока стабилизируется и принимает постоянное значение во всей системе.

Приравнявая значения величин массовых потоков через капилляры 2 и 5, что возможно при стационарном режиме течения газа через систему, получаем формулу, дающую возможность определения температуры газа в реакторе.

Величина массового потока Q в вязкостном режиме течения газа при условии $l/d > 100$ задается формулой [2]:

$$Q = (\pi d)^4 (P_1^2 - P_2^2) / (960 \cdot l \cdot \eta \cdot 2), \text{ л·Торр/с}, \quad (1)$$

где η — коэффициент динамической вязкости, Па·с; d — диаметр трубопровода (капилляра), см; l — длина трубопровода (капилляра), см; P_1, P_2 — значения давлений на концах трубопровода (капилляра), Торр.

Коэффициент динамической вязкости η задается формулой [2,3]:

$$\eta = 4,99 \cdot 10^{-2} \rho \lambda \nu, \text{ Па·с}, \quad (2)$$

где ρ — плотность газа; λ — длина свободного пробега частиц газа; ν — средняя арифметическая скорость частиц газа.

Зависимость η от температуры возникает из-за зависимости входящих в его состав параметров ρ, λ, ν от температуры и дается выражением:

$$\eta = 4,99 \cdot 10^{-2} \alpha \frac{\sqrt{T}}{\left(1 + \frac{C}{T}\right)}, \quad (3)$$

где α — коэффициент, не зависящий от температуры; C — коэффициент Сюзерленда.

Множитель $\left(1 + \frac{C}{T}\right)$ учитывает уменьшение эффективного диаметра частиц при повышении температуры и его величина зависит от типа газа.

Следовательно, поток исходного газа при температуре T_1 через капилляр 2 в реактор будет выражаться формулой:

$$Q = A_1 \frac{(P_1^2 - P_2^2) \left(1 + \frac{C}{T_1}\right)}{\sqrt{T_1}}, \quad (4)$$

где
$$A_1 = \frac{\pi d_1^4}{2 \cdot 960 \cdot l_1 \cdot 4.99 \cdot 10^{-2} \cdot \alpha}$$

Величина массового потока через капилляр 5 из реактора при температуре газа T_2 выражается формулой:

$$Q_2 = A_2 \frac{(P_2^2 - P_3^2) \left(1 + \frac{C}{T_2}\right)}{\sqrt{T_2}}, \quad (5)$$

где
$$A_2 = \frac{\pi \cdot d_2^4}{2 \cdot 960 \cdot l_2 \cdot 4.99 \cdot 10^{-2} \cdot \alpha}$$

если состав газа мало меняется за время его прохождения через реактор.

В случае, когда состав газа сильно меняется, надо подобрать соответствующее значение P и внести поправку в α .

При подаче смеси газов под величинами C и α будут пониматься их средние величины, учитывающие вклад каждого газа в общий поток.

Как известно из кинетической теории газов [3], коэффициент динамической вязкости смеси газов не всегда равняется среднему арифметическому значению коэффициентов вязкости отдельных газов. Однако во многих случаях, когда коэффициенты динамической вязкости отдельных компонентов смеси не сильно отличаются или состав газа не сильно меняется, данный способ дает малую погрешность при измерении.

Приравнивая величины потоков Q_1 и Q_2 , что возможно при стационарном режиме течения газа через систему, будем иметь

$$\frac{T_2}{\left(1 + \frac{C}{T_2}\right)^2} = \frac{T_1}{\left(1 + \frac{C}{T_1}\right)^2} \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^2 \left(\frac{P_2^2 - P_3^2}{P_1^2 - P_2^2}\right)^2. \quad (6)$$

Таким образом получается формула (6), по которой можно вычислить температуру газа в реакторе при известных значениях T_1, P_1, P_2, P_3 , решая кубическое уравнение

$$T_2^3 - \beta T_2^2 - 2\beta C T_2 - \beta C^2 = 0, \quad (7)$$

где

$$\beta = \frac{T_1}{\left(1 + \frac{C}{T_1}\right)^2} \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^2 \left(\frac{P_2^2 - P_3^2}{P_1^2 - P_2^2}\right)^2.$$

Требованиями к данному способу измерения температуры газов являются: а) стационарный и вязкостный режим течения газа через систему, б) значения давлений P_1, P_2, P_3 не превышают атмосферное.

Таблица

Данные измерения температуры воздуха с помощью вышеизложенного метода

$P_1, \text{ торр}$	$P_2, \text{ торр}$	$P_3, \text{ торр}$	$T_1, \text{ K}$	$T_p, \text{ K}$	$T_2, \text{ K}$
664	399	310	287	373	370

В таблице приведено значение температуры газа ("Воздух"), определенное вышеизложенным методом на основании многократных измерений с использованием капилляров с диаметром $d=0,2 \text{ мм}$, в реакторе, представляющем собой стеклянный шар объемом 0,5 л. Реактор помещен в печьку с воздушным подогревом. Скорость массового потока через систему ($Q=222,5 \text{ см}^3 \cdot \text{Торр}/\text{с}$) и отношение $A_2 / A_1 = 5,4$ измерялись экспериментально, в начале эксперимента, когда по всей системе одинаковая температура $T_1=T_2$, то $\frac{A_2}{A_1} = \frac{P_1^2 - P_2^2}{P_2^2 - P_3^2}$.

Из таблицы видно, что при температуре стенок реактора $T_p = 100^\circ\text{C}$ ошибка в определении температуры газа в реакторе составляет 3° .

Следует отметить, что при данном способе измерения температуры, когда состав газа меняется незначительно, используется не абсолютная величина коэффициента динамической вязкости, а его относительная величина (отношение при разных температурах), и погрешности, связанные с определением его абсолютной величины могут возникнуть лишь при определении величин исходной температуры газа и давлений в системе. Точность определения давления должно бы не превышать $\Delta P \approx 0,1 \text{ Торр}$.

При наличии химической реакции, т.е. при сильном изменении состава газа в реакторе, необходим подбор соответствующих значений коэффициента Сюзерленда (С) и постоянной α , фигурирующей в формуле (3).

Использование предложенного способа измерения температуры особенно актуально при протекании химической реакции с тепловыделением, когда температура газовой среды не равняется температуре стенок реактора (термодинамическое равновесие между средой и стенками реактора не успевает устанавливаться).

Авторы выражают благодарность акад. И.А. Вардапян за полезные обсуждения результатов данной работы.

ՇԹԱՅԻՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԳԱԶԵՐԻ ՋԵՐՍԱՍԻՃԱՆԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿ

Գ. Ն. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ռ. Ս. ԵՍԱՅԱՆ

Մշակված է եղանակ, որը հնարավորություն է տալիս չափելու գազերի ջերմաստիճանը, օգտվելով նրանց մածուցիկության դինամիկական գործակցի կախվածությունից ջերմաստիճանից:

Գազերի հոսքը դեպի ռեակտոր ել նրանից դուրս իրականացվել է մագանոթների միջոցով: Հոսքի ստացիոնար ու մածուցիկ ռեժիմի պայմաններում հավասարացնելով գազերի գանգվածային շիթերի արագությունները առաջին ել կրկրորդ մագանոթներում ստացված է մի բանաձևով, որը նկարագրում է ռեակտորում գազի ջերմաստիճանի կախվածությունը ներհոսող գազի սկզբնական ջերմաստիճանից:

METHOD OF MEASUREMENT OF GAS TEMPERATURE IN FLOW CONDITIONS

G. N. SARGSYAN and R. S. YESSAYAN

Under flow conditions the gas in the reaction vessel isn't always in the thermal equilibrium with its walls. The temperature sensor often can be ineffective for temperature determination if there is the thermal radiation, which is adsorbed also by the temperature sensor, or the gas medium is aggressive to the material of the sensor. The methods of the gas temperature measurement in flow conditions independent on thermal radiation and active particles recombinations have been developed.

This method is based on the dependence of the gas dynamic viscosity coefficient on temperature.

The gas flow into and out of the reactor takes place through a capillary. Making equal the values of mass flow rates through the capillaries, which is possible in the case of the stationary regime of the flow through the system, we have the formula for the determination of the gas temperature in the reactor.

The requirements on the use of this method are:

1. Stationary regime of flow through the system.
2. The maximal permissible value of pressure in system is $P \sim 1 \text{ atm}$.

As it is known from the gas kinetic theory, the coefficient of the dynamic viscosity of the gas mixture is not always equal to the average arithmetical value of dynamic viscosity's coefficients of gases. But in many cases when these coefficients do not strongly differ, this method doesn't give a great mistake of measurements.

It is necessary to mention also, that when the composition of gases is varied insignificantly, the relative value of coefficient of dynamic viscosity of gas (the attitude by the different temperatures) is used. The mistakes connected with the determination of the absolute value in this case are absent.

By this method we have measured the air temperature when reactors wall temperature was 373K.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ленеберг Ф.* Измерение температур в технике. М., Metallургия, 1980 г.
- [2] *Королев Б.И., Кузнецов В.И., Пипко А.И., Полянский В.Я.* Основы вакуумной техники. М., Энергия, 1975 г.
- [3] *Ферцигер Д., Копер Г.* Математическая теория процессов переноса в газах. М., Мир, 1976 г.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՇԿՐԵՄՈՒ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №3-4, 1998 Химический журнал Армении

УДК 541.128.13 + 541.11.127 + 541.459 + 541.49

РЕАКЦИИ ПАРОВ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА С ТВЕРДЫМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ

Г. А. ГРИГОРЯН, А. Н. АБРАМЯН, Н. Я. САРКИСЯН и Г. С. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 7 VII 1998

Показано, что на границе раздела фаз пары H_2O_2 вступают в химическую реакцию с гидроксидами, надпероксидами, солями щелочных металлов и оксидами переходных металлов. Открыто явление перехода кристаллических солей и оксидов в газовую фазу в виде комплексов.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 19.

Распад паров пероксида водорода на различных по природе поверхностях приводит к образованию на поверхности активных частиц — ионов и радикалов [1-3]. Как показали прямые ЭПР измерения [2], разложение H_2O_2 на оксидах-изоляторах приводит к образованию OH и HO_2 частиц, которые на поверхности проявляют характерные свойства свободных радикалов, а на оксидах переходных металлов, наряду с ними, образуются также анион-радикалы O_2^- [2]. В обоих случаях наблюдается интенсивный переход радикалов HO_2 в объем газа. Исходя из этого сделано предположение, что чисто ионный механизм распада H_2O_2 на оксидах-полупроводниках, предложенный в работах [4,5], не совсем полный. По-видимому, схему реакций ионов необходимо дополнить элементарными актами с участием радикалов OH и HO_2 , т.е. распад H_2O_2 в этом случае представить по ионно-радикальному механизму.

Образование промежуточных активных частиц (ионов и радикалов) при распаде H_2O_2 на границе раздела фаз позволяет успешно применить эту реакцию для изучения механизмов многих сложных гетерогенных и гетерогенно-гомогенных процессов [6-9].

Наряду с этим в отдельных случаях H_2O_2 (или фрагменты его распада) вступают в химическую реакцию с твердыми соединениями. Эти реакции встречаются впервые и представляют определенный интерес. Остановимся на некоторых из них.

1. Превращения гидроксидов, надпероксидов и солей щелочных металлов

Гидроксиды щелочных металлов реагируют с парами H_2O_2 с большой скоростью, приводя к образованию соответствующих надпероксидов (MeO_2). В этом случае не наблюдается переход радикалов в объем газа.

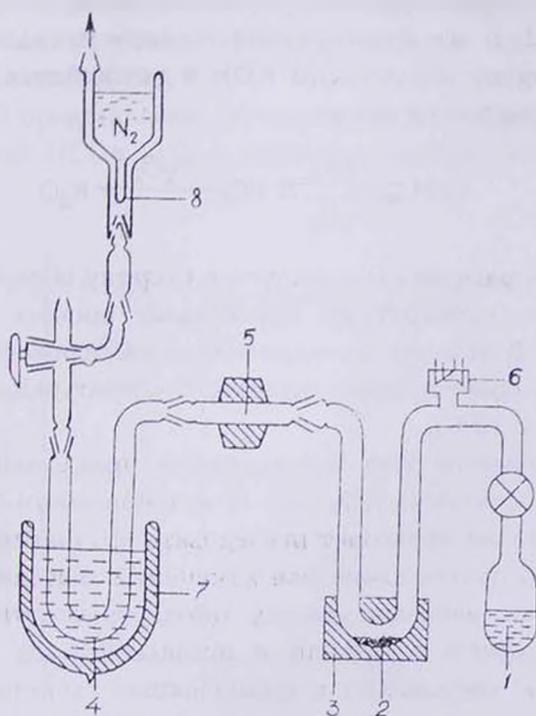
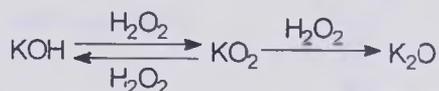


Рис. 1. Схема установки: 1 — ампула с H_2O_2 , 2 — реактор с образцом, 3 — электрическая печь, 4 — ловушка, 5 — нагреваемая зона, 6 — манометрическая лампа, 7 — сосуд Дьюара, 8 — узел вымораживания радикалов.

На примере КОН процесс изучен более подробно. Эксперименты проводились в проточных условиях на установке, упрощенная схема которой представлена на рис. 1. Из ампулы 1, содержащей концентрированный (>95%) пероксид водорода, пары H_2O_2 направлялись в U-образный реактор 2, помещенный в электрическую печь 3. Образец исследуемого вещества в виде порошка помещали в реактор 2. Диаметр реактора составлял 1 см, длина реакционной зоны — 2 см. Давление паров пероксида водорода не превышало 2,7 Па (выше этого давления наблюдается конденсация паров H_2O_2 на поверхности твердого КОН с образованием жидкой фазы), температурный интервал изучения процесса составлял 270-550К, время контакта — $2 \cdot 10^{-4}$ с [10].

Начиная с 270К под воздействием паров H_2O_2 твердый КОН превращается в KO_2 . С повышением температуры увеличивается скорость образования надпероксида и её максимальное значение достигается при 330К.

Надпероксид в этих условиях является промежуточным продуктом. Устанавливается равенство между скоростями образования KO_2 и его расходования по двум направлениям — обратно в сторону образования КОН и дальнейшего превращения в K_2O по следующей схеме:



До 330К равновесие сдвинуто в сторону образования KO_2 , а выше этой температуры преобладает процесс превращения KO_2 в K_2O . В отличие от гидроксидов надпероксиды реагируют с H_2O_2 при сравнительно высоких температурах (в случае KO_2 — начиная с 320К).

На основании этих исследований предложен одностадийный метод получения KO_2 [11]. Получение таким способом надпероксида калия позволяет исследовать его физико-химические свойства в большом диапазоне изменений значений параметров системы. Так, впервые удалось зарегистрировать спектр ЭПР KO_2 в аморфном состоянии и исследовать его реакционную способность параллельно с физическими свойствами [12], что делать при других способах получения KO_2 почти невозможно. Показано, что надпероксид калия в аморфном состоянии более реакционноспособен, чем в кристаллическом.

Соли щелочных металлов при низких температурах (<350K) проявляют достаточную инертность в отношении паров пероксида водорода. Распад H_2O_2 в этих условиях протекает очень медленно. Реакция подробно изучена на примере кристаллического KCl [13] в проточных условиях при парциальном давлении паров H_2O_2 13,3 Па и времени контакта $\sim 10^{-3}$ с. В диапазоне температур 390-450K распад H_2O_2 протекает со значительной скоростью. В объеме газа, кроме H_2O , O_2 , радикалов HO_2 и нераспавшегося H_2O_2 , появляется новое неизвестное соединение X (о нем речь пойдет ниже). Начиная с 450K в продуктах реакции появляются также ClO_2 и KOH. Выше 570K, кроме продуктов разложения H_2O_2 — воды и кислорода, образуются только ClO_2 и KOH. При этом диоксид хлора непрерывно уносится потоком газовой смеси, а KOH остается на поверхности KCl. При длительном проведении реакции вся доступная поверхность соли покрывается слоем KOH. В результате прекращается доступ молекул пероксида водорода к соли и, естественно, дальнейшее образование ClO_2 и KOH. В этих условиях H_2O_2 разлагается на поверхности образовавшегося KOH.

На рис.2 представлены температурные интервалы образования радикалов HO_2 и ClO_2 , а также их спектры ЭПР при 77K.

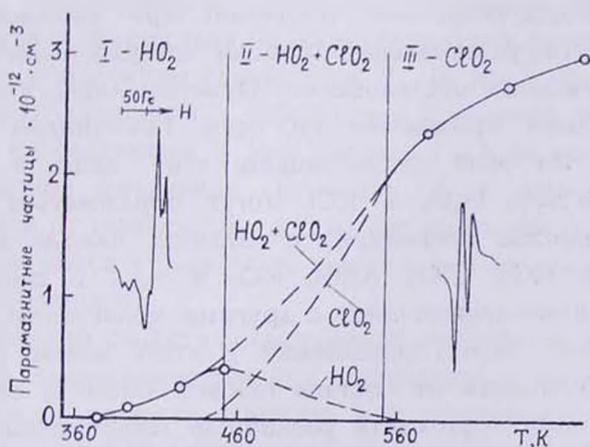
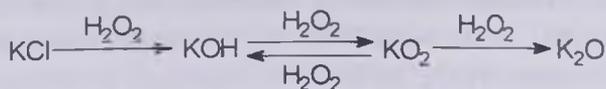
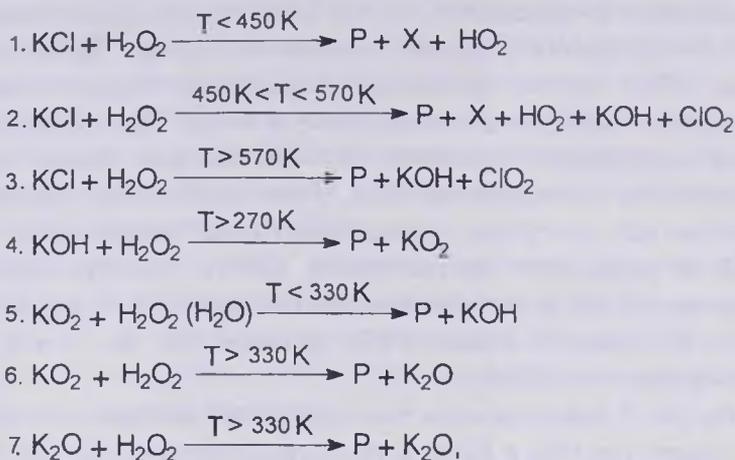


Рис.2. Температурные интервалы образования радикалов HO_2 и ClO_2 и их спектры ЭПР при 77K.

Весь процесс преобразования KCl под влиянием паров H₂O₂ до образования K₂O схематически можно представить следующим образом:



Наиболее полная схема стадий, приводящих к такому превращению, может быть представлена следующим образом:



где P = H₂O + O₂ (продукты разложения H₂O₂). Каждая из написанных стадий, безусловно, протекает через множество элементарных актов, установление природы которых является предметом специальных исследований. Отметим лишь, что представленная схема применима ко всем галогенидам щелочных металлов. Из этой схемы видно, что лишь в результате взаимодействия H₂O₂ с KCl могут образоваться многочисленные простые соединения и частицы, каждая из которых (например, HO₂, ClO₂, KOH, KO₂ и т.д.), в свою очередь, способна взаимодействовать с другими молекулами, приводя к образованию новых соединений. В итоге можно утверждать, что в зависимости от состава газовой смеси и температуры процесса могут протекать различные гетерогенные реакции, приводя к большому количеству разнообразных соединений.

2. Образование новых соединений

Среди рассмотренных в предыдущем параграфе процессов наиболее интересным является образование и выход в объем неизвестного соединения X. Оказалось [13], что образование подобных соединений характерно не только для галогенидов, но и для ряда оксидов переходных металлов. Интересно, что в случае кислородсодержащих солей не наблюдается образования X.

Характерной особенностью соединения X является то, что при его разложении всегда выделяется исходное кристаллическое вещество, т.е. в состав X входит молекула соли или оксида. Принимая, что в состав молекулы X входит одна молекула исходного твердого соединения, мы рассчитали концентрацию этого соединения в газовой фазе, которая для всех испытанных твердых веществ одинаково низка и составляет примерно $10^{11} - 10^{12}$ *част.см⁻³*. Отметим, что равновесная концентрация исследуемых нами солей и оксидов в газовой фазе в изученном интервале температур на несколько порядков ниже. Например, для KCl при 390K она составляет примерно 10^8 *част.см⁻³* [14].

С помощью вымораживания при 77K и накопления удалось изучить некоторые кинетические закономерности образования, перехода в объем газа и дальнейшего разложения соединения X в различных условиях [13,15]. Показано, что образование X происходит параллельно с генерацией радикалов HO₂. В тех случаях, когда в объеме газа не обнаруживаются радикалы HO₂, отсутствуют и молекулы соединения X. На рис.3 представлена температурная зависимость накопления в газовой фазе радикалов HO₂ и соединения X при распаде H₂O₂ на поверхности KCl. Симбатное изменение количеств обоих компонентов в газовой смеси от температуры указывает на то, что X и радикалы HO₂ образуются в результате одних и тех же элементарных актов на поверхности.

С целью изучения свойств соединения X на примере KCl и ZnO исследованы закономерности его разложения в газовой фазе, на поверхности твердого контакта и в жидкой среде [15,16]. Эксперименты проводились в проточных условиях (рис.1) при давлении H₂O₂ 13 Па и времени контакта 10^{-3} с. После реактора газовую смесь конденсировали во второй U-образной трубке 4 при 77K. Время конденсации — порядка одного часа.

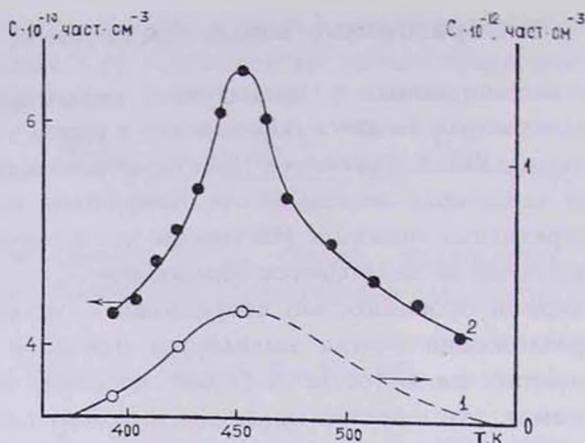


Рис.3. Температурная зависимость накопления в газовой фазе радикалов NO_2 (1) и неизвестного соединения (2) при распаде H_2O_2 на поверхности KCl .

Когда температуру конденсата поднимали до комнатной и после перехода его в жидкое состояние проводили откачку, то по удалении летучих компонентов (в основном воды и неразложившегося H_2O_2) на стенках трубки 4 оставался белый налет исходного соединения (соли или оксида).

Если температуру ловушки 4 поднимали от 77К на несколько десятков градусов так, чтобы конденсат не превращался в жидкость, то откачка системы в таком состоянии приводила к удалению всех компонентов снегообразного конденсата. Соединение X легко сублимирует вместе с H_2O и H_2O_2 , т.е. характеризуется хорошей летучестью.

Интересные результаты были получены, когда температуру конденсата поднимали до точки плавления (~270К). Конденсат превращался в желеобразную массу и в таком состоянии сохранялся долго. При откачке он испарялся значительно медленнее, чем снегоподобный конденсат при более низких температурах. Повышение температуры до 288К не меняло картины, а выше этой температуры желе превращалось в обычный жидкий раствор, где происходило разложение молекул X с выделением исходного соединения. Раствор в этом состоянии при откачке испарялся очень быстро.

Молекулы соединения X обладают сильными ассоциирующими свойствами. При низких температурах, когда они не

разлагаются, образуются ассоциаты с окружающими молекулами (в нашем случае H_2O и H_2O_2), приводя к резкому увеличению вязкости раствора. Низкие концентрации соединения X и достаточно высокая вязкость желе указывают на то, что большинство молекул раствора включены в состав ассоциатов.

В другой серии экспериментов была изучена стабильность молекул X в объеме газа. С этой целью поток газовой смеси после реактора 2 пропускали через нагреваемую зону 5 и вымораживали в ловушке 4. Начиная с 670K количество KCl в ловушке 4 постепенно уменьшалось, а выше 730K следов соли не было обнаружено. Соединение X при 670K и выше разлагается в зоне 5 и исходное кристаллическое вещество выделяется на стенках коммуникаций между зонами 5 и 4. Если в зоне 5 помещали гетерогенный контакт, то температура разложения X резко падала. Так, на таблетках из порошка SiO_2 температура разложения X для KCl составляет ~425K, для ZnO — 410K, а на активных контактах эта температура еще ниже. На основании этих данных можно утверждать, что связи в молекуле X достаточно прочны.

Таким образом, совокупность вышеприведенных результатов показывает, что неизвестное соединение X, скорее всего, является комплексом.

В литературе существует много данных относительно реакций активных частиц с твердыми соединениями. С точки зрения полученных нами данных определенным интерес представляют результаты работ [17-19], где изучены взаимодействия атомов с солями и оксидами. Показано, что в ходе процесса происходит "решеточная атомизация" и в объем газа переходят атомы кристаллической решетки [17,18], а также положительные ионы и электроны [19]. В отличие от этих данных в нашем случае активные частицы (ионы и радикалы) образуются на поверхности в ходе распада H_2O_2 , затем, реагируя с веществом твердого контакта, они приводят к образованию сложных молекул-комплексов, часть которых переходит в объем газа.

В данной работе не ставится целью детализировать структурные особенности молекул этих комплексных соединений. В рамках существующих представлений в каждом конкретном

случае можно представить ту или иную структуру. В общих чертах процесс можно представить следующим образом.

При соприкосновении с парами пероксида водорода поверхность твердого вещества покрывается радикалами или ионами. Поступающие из газа молекулы H_2O_2 по ударному механизму [3] легко реагируют с этими адсорбированными частицами, превращаясь в воду и кислород. По-видимому, именно на этой стадии и начинается формирование комплексного соединения. Отделившись от кристаллической решетки, они затем частично переходят в газовую фазу. Устанавливается равновесие между процессами образования и перехода в газовую фазу молекул комплексной соли.

Таблица

Данные по образованию комплексов при взаимодействии паров H_2O_2 с кристаллическими соединениями

Образуют комплекс		Не образуют комплекс	
Соединения	T, K начала	Соединения	300 – T, K
LiCl	420	LiNO ₃	520
LiBr	415	NaNO ₃	570
NaF	445	KNO ₃	600
NaCl	410	Li ₂ SO ₄	670
NaBr	400	Na ₂ SO ₄	670
NaI	380	K ₂ SO ₄	670
KF	415	CuSO ₄ – 5H ₂ O	670
KCl	390	MnO ₂	420
KBr	370	γ-Al ₂ O ₃	670
KI	350	SiO ₂	670
CsCl	360	MeOH,	570
CuCl ₂	340	где Me – атом	
CuO	320	щелоч. металла	
ZnS	350		
ZnO	350		
MoO ₃	570		
WO ₃	400		

При относительно высоких температурах комплексная соль на поверхности вступает в дальнейшие превращения, приводя к образованию других соединений, например, диоксидов галоген-

нов и гидроксидов щелочных металлов, что и наблюдается экспериментально [13].

Открытое явление, кроме теоретического интереса, может иметь и важное практическое значение. Разложение комплексного соединения на твердых поверхностях с выделением исходного кристаллического вещества, можно полагать, найдет применение для получения многокомпонентных твердых систем, применяемых в катализе, радиоэлектронике и других областях науки и техники, тем более, что способность образовывать подобные комплексы с их дальнейшим распадом характерна для многих кристаллических соединений (табл.). На примере KCl и ZnO [16] показана высокая эффективность полученных таким способом катализаторов.

ՋՐԱՇՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԳՈԼՈՐՇԻՆՆԵՐԻ ՈՒԵԿՅՑԻԱՆԵՐԸ ՊԵՆԿ ՄԵԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ն. ԱՔՐԱՄՅԱՆ, Ն. Յա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ ֆազերի լամբանման սահմանի վրա ջրածնի պերօքսիդի գոլորչիները փոխազդում են ալկալիական մետաղների հիդրօքսիդների, գերօքսիդների և աղերի, անցումային մետաղների օքսիդների ու այլ պինդ միացությունների հետ:

Բացահայտվել է, որ որոշ աղերի և օքսիդների դեպքում առաջանում են կոմպլեքսային միացություններ, որոնք մասամբ անցնում են գազ ֆազ:

THE REACTIONS OF HYDROGEN PEROXIDE WITH SOLID COMPOUNDS

G. L. GRIGORYAN, A. N. ABRAMYAN, N. Ya. SARCSYAN and G. S. GRIGORYAN

It has been shown that on the interface the hydrogen peroxide vapour react with hydroxides, superoxide, salts of alkaline metals and oxides of transition metals.

It has been determined that hydroxides of alkaline metals ($MeOH$) react with H_2O_2 vapour with high rate leading to the formation of proper superoxides (MeO_2) which are an intermediate products under this condition. During this process the equality was established between the rate of superoxide formation and the rate of its consumption in two directions: formation of hydroxide and the subsequent conversion into the oxide of the alkaline metal (Me_2O).

Based on this investigation it was suggested single-stage method of KO_2 obtaining.

It has been shown that under low temperatures ($<350K$) the halogenides of alkaline metals ($MeHal$) have the sufficient inertia towards the hydrogen peroxide vapour. However, starting with $\sim 390K$ the decomposition of H_2O_2 proceeds with the considerable rate. In the gas phase besides H_2O , O_2 , HO_2 radicals and non-decomposed H_2O_2 , a new unknown compound was generated, the structure of which

has not been determined yet. The formation of such compositions is typical not only for halogenides of alkaline metals but also for some oxides of transition metals.

It has been determined that during the decomposition of the mentioned compound an initial crystalline substance is always educed, and that its formation occurs at the same time as the generation of HO₂ radicals to the gas phase.

It has been studied the appropriateness of decomposition of unknown compound in the gas phase, on the surface of the solid substance and in the liquid medium. Based on the results obtained it has been concluded that, most likely, this compound is a complex type.

The discovered phenomenon of the transition of the several crystalline salts and oxides into gas phase in the form of complexes, besides theoretical interest, is also of practical importance. The decomposition of the complexed compound on the solid surface by educing the initial crystalline substance allows to obtain multicomponent solid systems. On KCl and ZnO examples, the high efficiency of the catalysts obtained by this method has been shown.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // ДАН СССР, 1977, т.235, №2, с.381.
- [2] Арутюнян А.Ж., Газарян К.Г., Гарибян Т.А., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // Кинетика и катализ, 1988, т.29, №4, с.880.
- [3] Григорян Г.Л. // Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №4, с.118.
- [4] Hart A.B., McFadyen J., Ross R.A. // Trans. Far. Soc., 1963, v.59, №4866, p.1458.
- [5] Murphy B.J., Ross R.A. // J. Chem. Soc. (A), 1968, p.2044.
- [6] Эчян А.М., Григорян Г.Л. // Химическая физика, 1990, т.9, №5, с.639.
- [7] Vartikyan L.A., Grigoryan G.L., Nalbandyan A.B. // Oxid. Commun., 1986, v.9, №1-2, p.69.
- [8] Minasyan V.T., Grigoryan G.L., Nalbandyan A.B. // Oxid. Commun., 1988, v.11, №1-2, p.87.
- [9] Эчян А.М., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // ДАН СССР, 1985, т.285, №3, с.671.
- [10] Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // Кинетика и катализ, 1988, т.29, №3, с.560.
- [11] Налбандян А.Б., Григорян Г.Л., Абрамян А.Н., А.с. 1374683 (1987) // Б.И. 1987.
- [12] Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // Арм. хим. ж., 1989, т.42, №4, с.211.
- [13] Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // ДАН СССР, 1986, т.289, №4, с.896.
- [14] Справочник химика. М. Л., Химия, 1963, т.1, с.602.
- [15] Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л. // ЖФХ, 1990, т.64, с.2548.
- [16] Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л. // Кинетика и катализ, 1992, т.33, №5-6, с.1205.
- [17] Jaeger S.De., Willems M., Vinckier C. // J. Chem. Phys., 1982, v.86, №18, p.3569.
- [18] Рубцов Н.М., Азатян В.В., Бородулин Р.Р., Ростомян Г.Б., Сорока Л.Б. // Химическая физика, 1984, т.3, №12, с.1719.
- [19] Гранкин В.Л., Стыров В.В., Тюрин Ю.И. // Кинетика и катализ, 1982, т.23, №6, с.1480.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. "Химический журнал Армении" публикует на русском, армянском и английском языках оригинальные статьи, письма в редакцию, краткие сообщения, а также обзорные статьи по специальному заказу редакции. В журнале публикуются статьи, посвященные вопросам общей, физической, неорганической, органической, аналитической химии, химии элементоорганических, высокомолекулярных, природных, биологически активных соединений, а также химической технологии.

2. Объем оригинальной статьи, как правило, не должен превышать 10-12 страниц, обзорной — 25 страниц машинописного текста.

3. Письма в редакцию должны содержать существенно новые результаты, требующие закрепления приоритета. Объем не должен превышать 2-х страниц. В виде кратких сообщений (не более 4-х страниц машинописного текста) может быть опубликован материал, дополняющий или корректирующий ранее опубликованный, но не требующий публикации в виде полной статьи.

Необоснованное разделение материала по одному вопросу на несколько статей не рекомендуется. Редакция сохраняет за собой право принимать решение о сокращении и объединении материалов.

4. Текст статьи должен быть напечатан через 2 интервала, заголовки не подчеркиваются. Формулы и буквенные обозначения следует четко вписывать черными чернилами.

5. Авторы должны снабжать статьи индексом Универсальной десятичной классификации (УДК).

6. В статьях должно быть принято в основном следующее расположение материала:

а) Заглавие статьи, инициалы и фамилии авторов, полное название учреждения и города.

б) Краткое резюме (500-600 знаков), содержащее изложение основных результатов исследования. Использование сокращений и условных обозначений в резюме недопустимо. К статьям, написанным на русском языке, дополнительно следует представить резюме на армянском и английском языках. Английское

резюме рекомендуется представить объемом в одну полную страницу в тщательно отредактированном виде.

в) Вводная часть, содержащая краткое критическое рассмотрение ранее опубликованных работ в данной области и цель работы.

г) После вводной части следуют разделы: 1) "Методика эксперимента"; 2) "Результаты экспериментов"; 3) "Обсуждение результатов"; 4) "Выводы" (при необходимости). По усмотрению авторов разделы 2 и 3 можно объединить в раздел "Результаты и их обсуждение". Соблюдение данной структуры статьи преследует цель четко выделить в разделе "Методика эксперимента" методы и технику эксперимента, использованные реагенты и аппаратуру, условия проведения эксперимента (состав реагирующей системы, давление, концентрация, диапазон температур и т.п.). В разделе "Результаты эксперимента" приводятся основные экспериментальные данные, включая таблицы, графики. Обсуждение результатов содержит интерпретации экспериментальных зависимостей и фактов, выявление новых характеристик и закономерностей на их основе, а также обобщение и выводы.

д) В конце статьи приводится список цитированной литературы.

Примерные образцы библиографических описаний

Книги, монографии

[1] Ингольд К., Робертс Б. Реакции свободнорадикального замещения. М., Мир, 1974, с.255.

Статьи из журналов

[1] Григорян Г.О., Мурадян А.Б., Григорян К.Г., Григорян О.В. //Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №1, с.35.

Авторские свидетельства и патенты

[1] Лукьянова Р.С., Панасевич-Коляда В.И., А.с. 371220 (1972) //Б.И. 1973, №11.

[2] Пат. 2309747 (1973). ФРГ//С.А. 1973, vol.79, №126622.

Авторефераты диссертаций

[1] Кулешов В.Г. Автореф. дисс. "....." канд. хим. наук. М., МГУ, 1979.

7. Все вновь полученные соединения должны быть названы. Для названий следует пользоваться номенклатурой, рекомендованной ИЮПАК (см. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М., 1979).

8. Для краткости и наглядности соединения рекомендуется нумеровать, используя римские цифры; при многократном упоминании соединений дается ссылка на их номер. Для распространенных реагентов, растворителей допускается использование буквенных сокращений (напр., ТГФ, ДМСО и т.п.). В остальных случаях сокращения не допускаются.

9. Рисунки выполняются на белой бумаге форматом А4 или А5 четко, черными чернилами или тушью и прилагаются к статье. Размер рисунка не должен превышать 150-200 мм. Кривые на рисунках нумеруются арабскими цифрами, расшифрованными в подписях к рисункам, которые сдаются на отдельных листах бумаги. В тексте статьи указывается место рисунка. На обороте рисунков карандашом указываются фамилии авторов, название статьи, номер рисунка. Не допускается дублирование материала в таблицах, на рисунках и в тексте.

10. Размерность единиц дается в соответствии с Международной системой единиц СИ.

11. Рукопись представляется в трех экземплярах, подписанных всеми авторами. Следует также приложить текст статьи, набранный на дискете.

12. В случае возвращения статьи автору для доработки первоначальный текст обязательно возвращается в Редакцию вместе с исправленным текстом. При задержке статьи автором более чем на 1 месяц без уважительных причин первоначальная дата поступления не сохраняется.

13. В авторской корректуре допускаются лишь исправления ошибок, допущенных при наборе.

14. Редакция может обеспечить авторов оттисками опубликованной статьи за наличный счет.

15. Рукопись статьи представляется в редакцию с приложение обычной документации (направление, акт экспертизы), точного адреса и телефона автора, с которым следует вести переписку.

16. Сокращения названий журналов проводить в соответствии с принятыми в "Реферативном журнале".

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Նալբանդյան Ա.Բ. (ծննդյան 90-ամյակի առթիվ)	5
Մանթաշյան Ա.Հ., Սարկիսյան Լ.Ա. և Արսենտոս Ս.Դ. Մեթանի թերմիկ օքսիդացման մեխանիզմի մաթեմատիկական մոդելավորումը	7
Խարատյան Ս.Լ. Ռեակտիվ դիֆուզիայի պրոցեսների համակարգչային մոդելավորումը	25
Չոճենիձե Զ.Գ., Լորդկիսյանիձե Դ.Ն., Բեգարաշվիլի Գ.Ս., Սուսերիձե Մ.Դ. Այրվող գազային խառնուրդներում բոցի տարածման հետերոգեն ինհիբիբան մի քանի օրինաչափություններ	46
Թավադյան Լ.Ա., Սարտոյան Գ.Ա., Սարդոյան Վ.Ա. Միջավայրի դինամիկ ազդեցությունը երկմոլեկուլյար քիմիական ռեակցիաների վրա	63
Ասատրյան Ռ.Ս., Դավթյան Ա.Հ., Մաիլյան Ն.Շ., Արսենտեվ Ս.Դ., Մանթաշյան Ա.Հ. Չհագեցած ածխաջրածինների գազաֆազ օքսիդացման մեխանիզ- մի շուրջ՝ $CH_3O + C_2H_4$ համակարգի պոտենցիալ էներգիայի մա- կերևույթի տարբեր հատույթների քվանտաքիմիական ուսումնա- սիրությունը	82
Դոլուխանյան Ս.Կ., Ալեքսանյան Ա.Գ., Աղաջանյան Ն.Ն., Հակոբյան Հ.Գ., Շելխտման Վ.Շ. IV-V խմբի մետաղների հիման վրա բազմակոմ- պոնենտ հիդրիդոնիտրիդների կառուցվածքային առանձնահատ- կությունները	99
Սահակյան Է.Ֆ., Գրիգորյան Ռ.Ռ., Մուրադյան Ա.Ա., Ղարիբյան Թ.Ա. Մի շարք օրգանական միությունների և ածխածնի մոնոօքսիդի խորր օքսի- դացումը պղնձի օքսիդի հիման վրա ստեղծված կատալիզատոր- ների վրա	110
Մանթաշյան Կ.Ա., Մանթաշյան Ա.Հ., Մեծլումյան Կ.Յու. Պղնձի քլորիդների փոխարկումը գազաֆազ շղթայական ռեակցիաների ազդեցության մեթոդով	121
Կոսոյան Հ.Ժ., Մանթաշյան Ա.Հ. Ջրածնի և ածխաջրածնի օքսիդացման գազաֆազ շղթայական ռեակցիաների ազդեցությամբ մոլիբդե- նիտի ծծմբազրկման կինետիկական օրինաչափությունները	144
Ներսիսյան Հ.Հ. Քիմիական խթանման պայմաններում կարբիդային համակարգերի ԲիՍ-այրման մակրոկինետիկական առանձնա- հատկությունները	154

Ջածիգալով Վ.Ֆ., Գանսիոր Մ., Վարտիկյան Լ.Ա., Ղարիբյան Թ.Ա., Բայերիկովա Ի.Վ. Արոմատիկ ածխաջրածինների հեղուկաֆազ օքսիդացումը ջրածնի պերօքսիդով մետաղօքսիդային վանագիում- ֆոսֆորական կատալիզատորների ներկայությամբ	170
Կեհեյան Ե.Մ., Վարդանյան Ի.Ա. Մեթանի ջերմային օքսիդացման մեխա- նիզմի վերաբերյալ	177
Ղուկասյան Պ.Ս., Հովհաննիսյան Ծ.Կ. Վոլֆրամի կարբիդի վրա C_2C_4 ածխաջրածինների ակտիվացման ուսումնասիրությու- նը ԷՊՌՆ եղանակով	183
Դավթյան Ս.Պ., Դավթյան Դ.Ս. Ֆրոնտալ պոլիմերումը իբրև պոլիմերային նյութերի սինթեզի նոր եղանակ	191
Աբադյան Հ.Ո., Աբադյան Ա.Հ., Ապրեսյան Ա.Ս. Կ-ձարագայթված պինդ ածխաջրերի դեհիդրատացումը	221
Սարգսյան Գ.Ն., Եսայան Ռ.Ս. Շթային պայմաններում գազերի ջերմաստի- ճանի որոշման եղանակ	233
Գրիգորյան Գ.Լ., Աբրաայան Ա.Ն., Սարգսյան Ն.Յա. Գրիգորյան Գ.Ս. Զրածնի պերօքսիդի գոլորչիների ուսուցիչները պինդ միացությունների հետ	240
Կանոններ հեղինակների համար	251

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Налбандян А.Б.</i> (к 90-летию со дня рождения)	5
<i>Манташян А.А., Саркисян Л.А., Арсентьев С.Д.</i> Математическое моделирование механизма термического окисления метана.	7
<i>Харатян С.Л.</i> Компьютерное моделирование процессов реактивной диффузии	25
<i>Дзоценидзе З.Г., Лордкипанидзе Д.Н., Безарашвили Г.С., Мусеридзе М.Д.</i> Некоторые закономерности гетерогенного ингибирования распространения пламени в горючих газовых смесях	46
<i>Тавадян Л.А., Мартоян Г.А., Мардоян В.А.</i> Динамическое влияние среды на бимолекулярную химическую реакцию	63
<i>Асатрян Р.С., Давтян А.Г., Маилян Н.Ш., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.</i> К механизму газофазного окисления непредельных углеводородов. Квантохимическое исследование различных участков поверхности потенциальной энергии системы $\text{CH}_3\text{O}+\text{C}_2\text{H}_4$	82
<i>Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Агаджанян Н.Н., Акопян А.Г., Шехтман В.Ш.</i> Структурные особенности многокомпонентных гидридонитридов на основе металлов IV-V групп	99
<i>Саакян Э.Ф., Григорян Р.Р., Мурадян А.А., Гарибян Т.А.</i> Глубокое окисление ряда органических соединений и монооксида углерода на катализаторах на основе оксида меди	110
<i>Манташян К.А., Манташян А.А., Межлумян К.Ю.</i> Превращение хлоридов меди в условиях воздействия цепных газофазных реакций	121
<i>Косоян А.Ж., Манташян А.А.</i> Кинетические закономерности десульфуризации молибденита под воздействием цепных газофазных реакций окисления водорода и углеводородов	144
<i>Нерсиян Г.А.</i> Макрокинетические особенности горения СВС карбидных систем в условиях химической активации	154
<i>Зажигалов В.Ф., Гаснер М., Вартикян Л.А., Гарибян Т.А., Бачерикова И.В.</i> Жидкофазное окисление ароматических углеводородов пероксидом водорода в присутствии металлооксидных ванадийфосфорных катализаторов	170

<i>Кегеян Е.М., Варданян И.А.</i> К механизму термического окисления метана	177
<i>Гукасян П.С., Оганесян Ц.К.</i> Изучение методом ЭПР реакции активации C_1-C_4 углеводородов на карбиде вольфрама	183
<i>Давтян С.П., Давтян Д.С.</i> Фронтальная полимеризация как новый метод синтеза полимерных материалов	191
<i>Абагян Г.В., Абагян А.Г., Апресян А.С.</i> Дегидратация γ -облученных твердых углеводов	221
<i>Саргсян Г.Н., Есаян Р.С.</i> Способ определения температуры газа в струевых условиях	233
<i>Григорян Г.Л., Абрамян А.Н., Саркисян Н.Я., Григорян Г.С.</i> Реакция паров пероксида водорода с твердыми соединениями	240
Правила для авторов	251

CONTENTS

<i>Nalbandyan A.B.</i> (on the 90th birthday anniversary)	5
<i>Mantashyan A.A., Sarkisyan L.A., Arsentiev S.D.</i> Mathematical modeling of the mechanism for methane thermal oxidation	7
<i>Kharatyan S.L.</i> Computer simulation of reactive diffusion processes.....	25
<i>Dzotsenidze Z.G., Lordkipanidze D.N., Bezarashvili G.S., Museridze M.D.</i> Some regularities of heterogeneous inhibition of flame propagation in combustible gas mixtures.....	46
<i>Tavadyan L.A., Martoyan G.A., Mardoyan V.A.</i> Dynamic influence of medium on bimolecular chemical reaction.....	63
<i>Asatryan R.S., Davtyan A.G., Mailyan N.Sh., Arsentev S.D., Mantashyan A.A.</i> On the mechanism of unsaturated hydrocarbon gas phase oxidation. Quantum-Chemical study of potential energy surface selected cross-sections for $\text{CH}_3\text{O}+\text{C}_2\text{H}_4$ system.....	82
<i>Dolukhanyan S.K., Alexanyan A.G., Aghajanyan N.N., Hakobyan H.G., Shekhtman V.Sh.</i> The structural regularities of the polycomponent hydridonitrides on the bases IV-V groups metals.....	99
<i>Saakyan E.F., Grigoryan R.R., Muradyan A.A., Gharibyan T.A.</i> Deep oxidation of certain organic compounds and cobased CuO catalyts	110
<i>Mantashyan K.A., Mantashyan A.A., Mezhlwumyan K.Yu.</i> The conversion of copper chlorides under the effect of gas phase chain reactions	121
<i>Kossoyan H.J., Mantashyan A.A.</i> Kinetic laws for the conversion of molybdenite under the effect of hydrogen or hydrocarbon gas phase oxidation chain reactions.....	144
<i>Nersisyan G.A.</i> Macrokinetic peculiarities of SHS carbide systems combustion in conditions of chemical activation.....	154
<i>Zazhigalov V., Gansior M., Vartikyan L., Gharibyan T., Bacherikova L.</i> Liquid-phase oxidation of aromatics hydrocarbons with hydrogen peroxide on metaloxide vanadium-phosphorus catalyts.....	170
<i>Keheyan Ye., Vardanyan I.A.</i> To the mechanism of thermal oxidation of methane	177
<i>Gukassyan P.S., Hovhannesyan Tz.K.</i> Investigation of $\text{C}_1\text{-C}_4$ hydrocarbon activation reaction on tungsten carbide by ESR method	183

<i>Davtyan S.P., Davtyan D.S.</i> Frontal polymerization as new method of Synthesizing of polymeric materials	191
<i>Abaghyan G.V., Abaghyan A.G., Apressyan A.S.</i> The dehydration of γ - irradiated solid carbohydrates	221
<i>Sargsyan G.N., Yessayan R.S.</i> Method of measurement of gas temperature in flow conditions	233
<i>Grigoryan G.L., Abramyan A.N., Sargsyan N.Ya., Grigoryan G.S.</i> The reactions of hydrogen peroxide with solid compounds	240
Rules for Authors	251