

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.1+542.943+547.313.2

ОБНАРУЖЕНИЕ ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ В РЕАКЦИЯХ
 ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ

С. Д. АРСЕНТЬЕВ и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 VI 1978

Согласно данным Бенсона [1], в условиях термического окисления углеводородов обратимая реакция $R + O_2 \rightleftharpoons RO_2$ должна протекать преимущественно с образованием перекисных радикалов RO_2 в случае, если R —алкильный радикал. Этот вывод находится в хорошем согласии с экспериментальными данными, показывающими, что в реакциях термического окисления парафиновых углеводородов—метана [2], этана [3], пропана [4] и других, возникают высокие концентрации алкилперекисных радикалов, являющихся ведущими центрами в этих условиях.

В случае, когда R —аллильный радикал ($\dot{C}H_2CH=CH_2$), равновесие должно быть сдвинуто в область значительно более низких температур [1], чем температуры, при которых начинает с заметной скоростью протекать окисление олефинов. К сожалению, нет данных по равновесию этой реакции для случая, когда R —винильный радикал ($\dot{C}H=CH_2$). Однако, вероятнее всего, и в этом случае равновесие будет достигнуто при сравнительно низких температурах. Между тем, часто в обсуждаемых в литературе схемах окисления пропилена и этилена [5] ведущую роль приписывают перекисным радикалам $\dot{O}-O-CH_2-CH=CH_2$ и $\dot{O}-O-CH=CH_2$, соответственно. Поэтому установление природы активных центров в реакциях окисления олефинов представляется очень важным для понимания истинного механизма окисления углеводородов этого класса. В единственной опубликованной в этой области работе [6] авторы при окислении этилен-воздушной смеси при высоких температурах (636°C) обнаружили радикал HO_2 .

Наши исследования проводились на примере окисления этилена и пропилена в статических условиях в кварцевом реакторе ($d=7$ см, $V=890$ см³), предварительно промытом HF, а затем обработанном реакцией. Для обнаружения активных центров применялся метод вымораживания радикалов [7].

В реакции окисления этилена ($C_2H_4 : O_2 = 1 : 1$) при $T = 337^\circ C$ и $P_{нач} = 250 \text{ тор}$ обнаружены перекисные радикалы типа RO_2 . Спектр ЭПР радикалов, вымороженных при температуре жидкого азота, представлен на рис. 1а. Регистрация сигнала ЭПР производилась на радиоспектрометре РЭ-1306, обладающем повышенной чувствительностью и разрешающей способностью. Для сравнения на рис. 1б приводится спектр ЭПР радикалов, вымороженных из реакции окисления этана [3]. Изменение условий реакции приводит к некоторому изменению спектра ЭПР радикалов (рис. 1в). Уширения расщеплений в нижней части спектра и изменения в верхней части могут быть связаны с возникновением в этих условиях наряду с радикалами RO_2 радикалов HO_2 . При 513° во избежание воспламенений реакция изучалась в условиях сравнительно низких давлений ($P_{нач} = 51 \text{ тор}$). Зарегистрированный спектр ЭПР радикалов в этом случае (рис. 1г) похож на спектр радикалов CN_3O_2 [2].

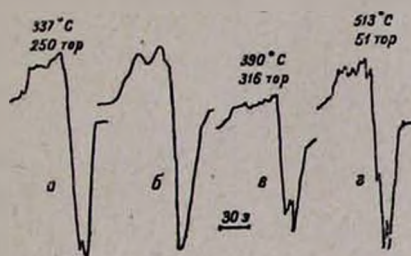


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов, вымороженных из реакции окисления этилена ($C_2H_4 : O_2 = 1 : 1$): а, в, г — влияние условий реакции на природу ведущего радикала в реакции окисления этилен-кислородной смеси состава $C_2H_4 : O_2 = 1 : 1$; б — спектр ЭПР радикалов, вымороженных из реакции окисления этана (по данным [3]).

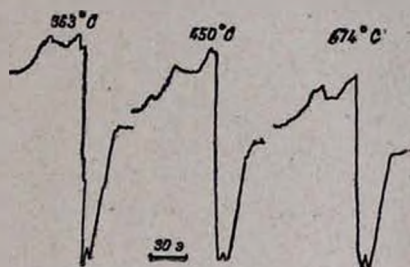


Рис. 2. Спектры ЭПР радикалов, вымороженных из реакции термического окисления пропилена при различных температурах. $P_{нач} = 250 \text{ тор}$, $C_3H_6 : O_2 : CO_2 = 1 : 6,7 : 5,5$.

В реакции окисления пропилена ($C_3H_6 : O_2 : CO_2 = 1 : 6,7 : 6,5$) также обнаруживаются радикалы типа RO_2 . Опыты проводились при начальном давлении 250 тор и температурах $363-474^\circ$. Полученные спектры приводятся на рис. 2. Можно видеть, что с повышением температуры реакции происходит изменение спектров. Например, при 450° совершенно четко видны изменения в верхней части спектра, а также искажение в нижнем расщеплении. Кроме того, при 474° в верхней части спектра появляется не наблюдавшееся ранее расщепление. По всей видимости, при 450° изменение спектра является следствием появления в реакции радикалов HO_2 .

Таким образом, в реакциях окисления олефинов—этилена и пропилена, при умеренных температурах ведущими центрами являются пере-

кисные радикалы RO_2 , природа которых, судя по полученным нами данным, меняется с изменением температуры и давления реакции. Подробное изучение влияния этих факторов на природу радикалов является предметом наших дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. W. Benson, J. Amer. Chem. Soc., **87**, 972 (1965).
2. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниазян, ЖФХ, **41**, 341 (1977).
3. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниазян, Арм. хим. ж., **31**, 49 (1978).
4. Е. А. Поладян, Г. Л. Григорян, Л. А. Хачатрян, А. А. Манташян, Кин. и кат., **17**, 304 (1976).
5. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 369.
6. Э. Г. Саркисян, И. А. Вардинян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., **30**, 3 (1977).
7. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газозфазных реакциях, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1975, стр. 36.

