

Методика эксперимента позволяла проводить хроматографический анализ окиси соответствующих олефинов, измерять концентрации перекисных радикалов непосредственно в зоне реакции, а также изменения температуры пламени при добавлении олефинов.

Эксперименты проводились по методике [7], позволяющей стабилизировать холодное пламя в струевых условиях. Реактор представлял собой два цилиндрических сосуда (длина $l_1=30$ см, $l_2=11$ см и диаметр $d_1=d_2=6$ см), соединенных последовательно через узкую трубку ($d=1$ см). Олефины (этилен и пропилен) добавлялись непосредственно в зону стабилизированного холодного пламени через вставленный в первый реактор узкий капилляр ($d=1$ мм). Для уменьшения влияния стенок трубки на реакцию в предпламенной зоне поверхность ее обрабатывалась борной кислотой. Отбор радикалов производился через диафрагму с узкой щелью [9]. Путем вымораживания и накопления радикалов на охлажденной поверхности и регистрации спектров ЭПР судили о закономерностях накопления активных центров в зоне пламени. Температуру непосредственно в стабилизированном холодном пламени регистрировали с помощью тонкой ($d=0,1$ мм) хромель-алюмелевой термопары.

Опыты проводились со смесью $P_{C_2H_4} + P_{O_2} + P_{O_2} + P_{N_2}$, в которой $P_{C_2H_4} = P_{O_2} = 125$ тор. Во всех опытах общее давление смеси, а также парциальное давление пропана и кислорода поддерживались постоянными: $P_{общ.} = 280$ тор. При изменении парциального давления олефина соответствующим образом менялось также парциальное давление N_2 . Наибольшее количество добавленного олефина в реакционную смесь составило 11% от реагирующей смеси.

Температура во всех опытах в предпламенной зоне поддерживалась постоянной—327°. С возникновением холодного пламени без добавок олефина температура стабилизированного пламени достигала 354°.

В опытах, когда часть N_2 заменялась этиленом, температура стабилизированного пламени падала в зависимости от концентрации добавленного этилена. Обратная картина наблюдалась при добавке пропилена. В этом случае температура стабилизированного холодного пламени повышалась (рис. 1).

Опыты по измерению концентрации окиси олефинов и радикалов проводились при постоянной температуре стабилизированного холодного пламени (354°), которая достигалась путем изменения подогрева зоны стабилизированного пламени по мере изменения добавки олефина.

Данные по изменению концентрации радикалов с добавкой олефинов приведены на рис. 1, из которого видно, что с увеличением содержания олефинов концентрация радикалов в зоне пламени падает. Однако изменение концентрации радикалов заметно меньше в случае добавок пропилена, чем этилена. Например, при добавлении в зону пламени 8% пропилена уменьшение концентрации радикалов составляет 12%, а при добавлении такого же количества этилена—45%. Первые точки на рис. 1 соответствуют концентрациям олефинов, образующихся в зоне стабили-

зированной холодного пламени в результате окисления пропана, без добавок олефинов.

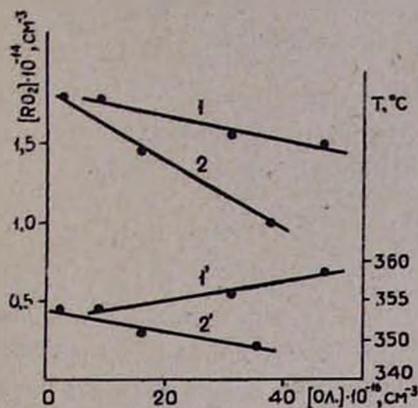


Рис. 1. Зависимость концентрации перекисных радикалов от концентрации пропилена (1) и этилена (2) при 354° . Зависимость температуры холодного пламени от концентрации пропилена (1') и этилена (2').
 $P_{\text{общ}} = P_{C_3H_6} + P_{O_2} + P_{O_3} + P_{N_2} = 280 \text{ тор}$, $P_{C_3H_6} = P_{O_2} = 125 \text{ тор}$.

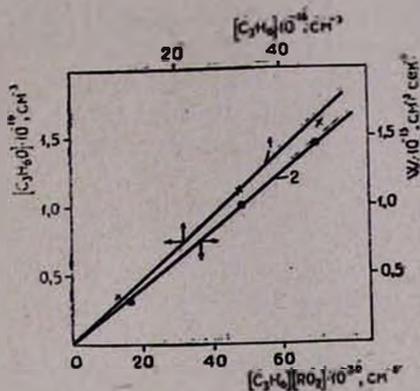


Рис. 2. Зависимость концентрации окиси пропилена от концентрации пропилена (1). Зависимость скорости накопления окиси пропилена от произведения $[C_3H_6] \cdot [RO_2]$ (2).
 $T = 354^\circ$, $P_{\text{общ}} = 280 \text{ тор}$.

На рис. 2 приведены зависимости выхода окиси пропилена от концентрации пропилена (кр.1), а также скорости накопления окиси пропилена от произведения $[C_3H_6] \cdot [RO_2]$ (кр. 2). Легко видеть, что выход окиси пропилена растет с увеличением концентрации пропилена. С увеличением содержания добавленного олефина экспериментальные точки несколько отклоняются от прямолинейной зависимости, очевидно, из-за уменьшения концентрации радикалов. Исходя из этого построена зависимость скорости накопления окиси пропилена от произведения $[C_3H_6] \cdot [R_2]$. Как видим, в этом случае экспериментальные точки более строго удовлетворяют прямолинейной зависимости. Из наклона угла этой прямой определена константа скорости реакции эпексидирования пропилена при 354° : $K = 2,01 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Если из данных [4] вычислить значение констант скорости этилена при 354° , получим $K = 3,1 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Совпадение хорошее.

В опытах с добавками этилена была определена окись этилена. Однако константа скорости эпексидирования в этом случае не определена, т. к. при добавке этилена, как отмечалось, наблюдается существенное изменение параметров реакции и, по-видимому, происходит изменение структуры пламени. Эти обстоятельства затрудняют количественные определения.

Специальными опытами показано также, что при пропускании через реактор этилена или пропиленз в смеси с кислородом в концентрациях,

соответствующих добавкам в условиях данного исследования, заметной реакции окисления не наблюдается.

Таким образом, стабилизированное холодное пламя можно использовать для эффективного эпоксидирования олефинов.

ԿԱՅՈՒՆԱՑՎԱԾ ՍԱՌԸ ԲՈՑԻ ՕԳՏԱԿՈՐԾՈՒՄԸ ՕԼԵՖԻՆՆԵՐԻ ԷՊՕԲՍԻԻԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ռ. Հ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ, Պ. Ս. ԴՈՒԿԱՍՅԱՆ Ե Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ պրոպանի օքսիդացման կայունացված սառը բոցում առաջացող պերօքսիդային ռադիկալների մեծ քանակները էֆեկտիվորեն կարելի է օգտագործել օլեֆինների էպօքսիդացման ռեակցիաների իրականացման համար, սառը բոցի տիրույթում օլեֆինների ավելացման միջոցով: Որոշվել է պրոպիլենի էպօքսիդացման ռեակցիայի արագության հաստատունը 354°C -ում, որի արժեքն է $2,01 \cdot 10^{-17}$ սմ³/մասն⁻¹ · վրկ⁻¹:

THE USE OF A STABILIZED COLD FLAME IN THE STUDY OF EPOXIDATION REACTIONS OF OLEFINS

R. A. SAYADIAN, P. S. GUKASSIAN and A. A. MANTASHIAN

It has been shown that high concentrations of peroxide radicals, formed in the stabilized cold flame of propane may be effectively used in the epoxidation of olefins by means of adding these compounds into the zone of the stabilized flame.

The rate constant of the epoxidation reaction of propylene has been measured at 354°C , and it was found to be

$$K = 2.01 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{part} \cdot \text{s}^{-1}$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. W. Benson, J. Am. Chem. Soc., 87, 972 (1965).
2. S. Oba, W. Sakai, Bull. Chem. Soc., 40, 681 (1967).
3. D. J. M. Ray, D. J. Wadlington, J. Am. Chem. Soc., 90, 7176 (1968).
4. S. D. Arsentiev, A. A. Mantashyan, React. Kinet. Catal. Lett., 13, 125 (1980).
5. С. Д. Арсентьев, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 33, 778 (1980).
6. Ս. Շ. Գուկասյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ք. Ա. Տյաճյան, Физика горения и взрыва, 12, 789 (1976).
7. Ա. Ա. Մանտաշյան, Ս. Շ. Գուկասյան, ДАН СССР, 234, 379 (1977).
8. Ս. Շ. Գուկասյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ք. Ա. Տյաճյան, Арм. хим. ж., 31, 461 (1978).
9. Ա. Բ. Նալբանդյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1975.