և երբ $T=473°K$, $\tau=48$ վրկ, $[П]_0=0,15$ ծավ. % $[CH_3CHO]_0=14$ ծավ. % ծախսվում է 4,9 ծավ. % ացետալդեհիդ և գոյանում է 4,5 ծավ. % գերքացախաթթու (եկը 92 % է)։

Հաստատված է նաև, որ KCl-ով մշակված ապակե ծողիկի ռեակտոր մտցնելը արագացնում է ացետալդեհիդի օքսիդացման պրոցեսը։

INVESTIGATION OF THE LOW-TEMPERATURE INITIATED GAS PHASE OXIDATION OF ACETALDEHYDE

D. G. PARONIKIAN, I. A. VARDANIVN and A. B. NALBANDIAN

The gas phase oxidation of acetaldehyde has been found to depend on the initial parameters (concentration and type of initiator, temperature).

As a result optimal conditions of peracetic acid formation have been determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. А. Брюховецкий*, Канд дисс., Борислав, 1979.
2. *А. Б. Налбандян*, в сб. «Проблемы химической кинетики», 1973, стр. 267.
3. *B. Phillips, P. S. Starcher, B. D. Ash*, J. Org. Chem., 1959, v. 23, 12.
4. *Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 212, 153 (1973).

Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 24—28 (1983 г.)

УДК 541,1+542,943+547,313,3

АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА

Р. Р. ГРИГОРЯН, С. Д. АРСЕНТЬЕВ и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 I 1982

В реакции окисления пропилена для смесей $C_3H_6+O_2$ различных составов в большом интервале температур и давлений обнаружены радикалы. Во всех случаях в основном образуются перекисные радикалы RO_2. Обнаружены также радикалы HO_2. С увеличением содержания кислорода в реагирующей смеси наблюдается увеличение доли радикалов CH_3O_2 в смеси перекисных радикалов.

Рис. 4, табл. 1, библ. ссылок 12.

В настоящее время экспериментально установлено, что при окислении парафиновых углеводородов в зависимости от условий в наибольших концентрациях накапливаются радикалы RO_2 и HO_2 [1—6]. Недавно были обнаружены ведущие радикалы в процессе окисления первого представителя углеводородов олефинового ряда—этилена [7, 8]. Интересно, что ими оказались также алкилперекисные и гидроперекисные радикалы. Экспериментальные данные показывают, что окисление этилена, углеводорода, содержащего только C=C связь так же как окисление парафинового углеводорода—этана, протекает с участием алкильных и соответствующих алкилперекисных радикалов. Эти данные

заставляют подходить к механизму окисления олефиновых углеводородов с новых позиций [9].

В данной работе приводятся экспериментальные данные по образованию радикалов в процессе окисления другого олефина—пропилена, который в отличие от этилена содержит как двойную C=C, так и ординарную C-C связи. Если при окислении этилена реакции присоединения к кратной связи превосходят реакции отрыва в силу высокой прочности C-H связи (~435 *кДж/моль*), то в пропилене вероятность реакции отрыва возрастает как следствие относительно слабой C-H связи в метильной группе (~360 *кДж/моль*). Однако, согласно термодинамическим расчетам Бенсона [10], аллильные радикалы, которые могут возникать из пропилена в ходе его окисления, не должны приводить к образованию аллилперекисных радикалов при температурах термического окисления пропилена. Между тем, существует мнение, что окисление пропилена протекает с участием именно этих радикалов [11].

Опыты проводились в цилиндрическом кварцевом реакторе (d=7 *см*, V=870 *см*^{3}), промытом водным раствором HF. Воспроизводимые результаты были получены после длительной обработки поверхности реактора реакцией. Для обнаружения радикалов был применен метод вымораживания с последующим детектированием парамагнитных частиц с помощью радиоспектрометра ЭПР [12]. Для улучшения условий стабилизации радикалов к газовому потоку, направляемому на вымораживание, добавлялось экспериментально подобранное количество газа-матрицы (CO_2). Отбор реакционных газов на вымораживание осуществлялся через диафрагмы двух типов [7]. Одна из них пропускала только радикалы типа RO_2 и не пропускала радикалы HO_2. Другая, обработанная борной кислотой, пропускала как те, так и другие радикалы. Пропускающая способность диафрагм проверялась отбором газов на вымораживание при проведении эталонных реакций (окисление метана, водорода), обеспечивающих образование тех или других радикалов.

Исследования проводились со смесями различных составов. Интервалы исследованных давлений и температур для каждой из смесей приведены в таблице.

Таблица

Условия проведения процесса при окислении пропилен-кислородных смесей различного состава

$C_3H_6 : O_2$	Давление, *кПа*	Температура, °К
3 : 1	13,0—50,0	570—870
2 : 1	13,0—33,0	570—700
1 : 1	13,0—27,0	570—670
1 : 2	13,0—33,0	620—700
1 : 7	13,0—32,0	620—710

Попытки изучить реакцию в статических условиях для ряда смесей не привели к успеху, поскольку после длительного периода индукции

реакция кончалась за сравнительно короткий промежуток времени. Накопить радикалы в детектируемых количествах в этих условиях не удалось. Поэтому дальнейшие эксперименты по обнаружению и изучению природы радикалов в основном проводились в струевых условиях при временах контакта, примерно соответствующих моменту достижения максимальной скорости процесса.

Применение диафрагмы, не пропускающей радикалы HO_2, позволило установить, что в разных смесях образуются разные радикалы. В смесях, богатых углеводородом ($C_3H_6 : O_2 = 6 : 1{,}3 : 1{,}2 : 1$), во всем исследованном диапазоне температур и давлений накапливаются радикалы типа RO_2, спектр ЭПР которых (рис. 1а) может быть приписан смеси различных перекисных радикалов. Однако судить о природе этих радикалов и о том, есть ли в этой смеси аллилперекисные радикалы, только на основе этих данных, к сожалению, нельзя.

В бедных углеводородом смесях ($C_3H_6 : O_2 = 1 : 2{,}1 : 5$ и $1 : 7$) образуются другие радикалы. Спектр ЭПР вымороженных радикалов в этом случае (рис. 1б) идентичен спектру радикалов CH_3O_2. Радикалы с таким спектром ЭПР фиксируются при фотохимическом [1] и термическом окислении метана [2].

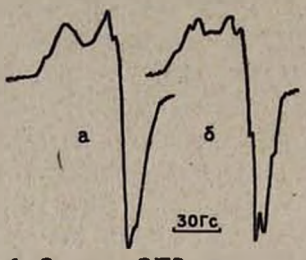

Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов, вымороженных из реакции окисления пропилена с использованием диафрагмы, не пропускающей радикалы HO_2 ($T = 633°K$, $P = 26{,}66$ *кПа*). а — $C_3H_6 : O_2 = 3 : 1$, б — $C_3H_6 : O_2 = 1 : 7$.

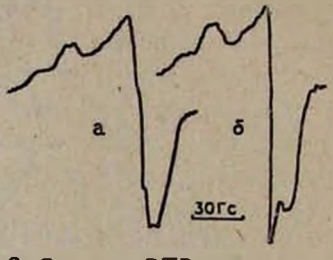

Рис. 2. Спектры ЭПР радикалов, вымороженных из реакции окисления пропилена с использованием диафрагмы, пропускающей радикалы HO_2 ($T = 633°K$, $P = 26{,}66$ *кПа*). а — $C_3H_6 : O_2 = 3 : 1$, б — $C_3H_6 : O_2 = 1 : 7$.

Эксперименты с диафрагмой, пропускающей как алкилперекисные, так и гидроперекисные радикалы, показали, что во всех реакционных смесях наряду с радикалами RO_2 образуются также радикалы HO_2. В этих опытах спектр ЭПР вымороженных радикалов соответствует спектру смеси радикалов RO_2 и HO_2 (рис. 2).

Для выяснения влияния состава реагирующей смеси на соотношение продуктов реакции в статических условиях ($P = 19{,}2$ *кПа*, $T = 624°$) получены кинетические кривые расхода исходных реагентов и накопления продуктов для смесей $C_3H_6 : O_2 = 3 : 1$ и $1 : 7$. Результаты приведены на рис. 3 и 4. Кроме приведенных на рис. 3,4 продуктов, при окислении смеси $C_3H_6 : O_2 = 3 : 1$ обнаружены также пропионовый альдегид, аллиловый спирт, перекись водорода, CO, CO_2 и углеводороды C_1—C_4. Как видно из рис. 4, максимальная скорость процесса при окислении смеси $C_3H_6 : O_2 = 1 : 7$ достигается в тот момент, когда концентрация ацетальдегида максимальна. В это же время концентрация перекисных ради-

калов также достигает максимума. Аналогичные закономерности наблюдаются и при проведении реакции в струевых условиях. К сожалению, при работе со смесью $C_3H_6 : O_2 = 3 : 1$ в статических условиях не удается вымородить детектируемые количества перекисных радикалов. Однако эксперименты, проведенные в струевых условиях, показывают, что максимальная скорость процесса, как и при окислении в статических условиях, достигается при максимальной концентрации перекисных радикалов.

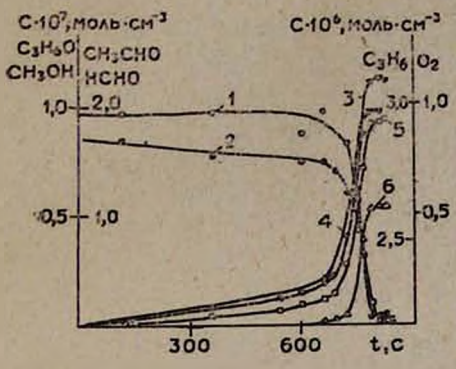

Рис. 3. Кинетика расхода реагентов и накопления продуктов при окислении пропилена ($T = 624$°K, $P = 19{,}2$ *кПа*, $C_3H_6 : O_2 = 3 : 1$). 1 — O_2, 2 — C_3H_6, 3 — CH_3CHO, 4 — HCHO, 5 — C_3H_6O, 6 — CH_3OH.

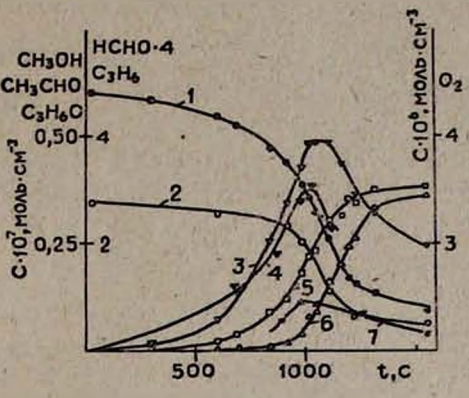

Рис. 4. Кинетика расхода реагентов и накопления продуктов при окислении пропилена ($T = 624$°K, $P = 19{,}2$ *кПа*, $C_3H_6 : O_2 = 1 : 7$). 1 — C_3H_6, 2 — O_2, 3 — CH_3CHO, 4 — HCHO, 5 — C_3H_6O, 6 — CH_3OH, 7 — RO_2 отн. ед.

Из рис. 3 и 4 видно, что изменение соотношения исходных реагентов сравнительно слабо сказывается на количествах метилового спирта и формальдегида (в 1,5 и 2,5 раза, соответственно). В то же время происходит резкое падение количества ацетальдегида (почти в 5 раз) при переходе от богатой смеси к бедной. Такие продукты, как аллиловый спирт и пропионовый альдегид при окислении смеси $C_3H_6 : O_2 = 1 : 7$ практически не образуются. Если учесть, что метиловый спирт и формальдегид возникают в результате дальнейших превращений радикала CH_3O_2, а продукты C_2—C_3 возникают из радикалов, содержащих более одного атома углерода, то можно сделать вывод, что сильное обеднение реакционной смеси пропиленом должно привести к изменению соотношения перекисных радикалов в пользу радикала CH_3O_2. Этот вывод хорошо согласуется с полученными данными по вымораживанию радикалов.

ԱԿՏԻՎ ԿԵՆՏՐՈՆՆԵՐԸ ՊՐՈՊԻԼԵՆԻ ԹԵՐՄԻԿ ԳԱԶԱՖԱԶ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ

Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Պրոպիլենի օքսիդացման ռեակցիայում $C_3H_6 + O_2$ տարբեր հարաբերության խառնուրդների համար չերմաստիճանի և ճնշման մեծ տիրույթում հայտ-

նաբերվել են ռադիկալներ։ Բոլոր դեպքերում հիմնականում առաջանում են RO_2 պերօքսիդային ռադիկալներ։ Հայտնաբերվել են նաև հիդրոպերօքսիդային HO_2 ռադիկալներ։ Ռեակցիոն խառնուրդում թթվածնի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ նկատվում է CH_3O_2 ռադիկալների կոնցենտրացիայի աճ պերօքսիդային ռադիկալների խառնուրդում։

ACTIVE CENTRES IN THE THERMIC GASPHASE OXIDATION REACTION OF PROPYLENE

R. R. ORIGORIAN, S. D. ARSENTIEV and A. A. MANTASHIAN

Free radicals have been detected in the oxidation reaction of propylene in mixtures of different $C_3H_6 : O_2$ ratios in a large region of temperature and pressure. In all cases mainly RO_2 peroxide radicals are formed. Hydroperoxide HO_2 radicals also have been found. An increase in the CH_3O_2 radical concentration in the peroxide radical mixture has been observed with an increase in the oxygen content in the reaction mixture.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Манташян, М. А. Бейбутян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян,* ДАН СССР, 202, 120 (1972).
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. *Т. Р. Симонян, А. А. Манташян,* Арм. хим. ж., 32, 757 (1979).
6. *M. Carlier, L.-R. Sochet,* Comb. and Flame, 25, 309 (1975).
7. *С. Д. Арсентьев, А. А. Манташян,* Арм. хим. ж., 31, 643 (1978).
8. *С. Д. Арсентьев, А. А. Манташян,* Арм. хим., ж., 31, 700 (1978).
9. *А. А. Манташян,* Арм. хим. ж., 32, 417, (1979).
10. *W. S. Benson,* J. Amer. Chem. Soc,, 87, 972 (1965).
11. *Е. С. Арцис, Е. И. Евзерихин, С. С. Поляк, В. Я. Штерн,* Кин. и кат., 13, 1119 (1972).
12. *А. Б. Налбандян, А. А. Манташян,* Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1975.

Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 28—33 (1983 г.)

УДК 541.124.7+547.214

ОСЦИЛЛЯЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА В ПОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

I. ЗАТУХАЮЩИЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ

С. Г. БЕРНАТОСЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 III 1982

Наблюдены затухающие осцилляции по температуре в газофазной реакции окисления пропана в специальном поточном реакторе, состоящем из двух секций, позволяющем стабилизировать холодное пламя. Показана взаимосвязь между осцилляциями