

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127+542.943

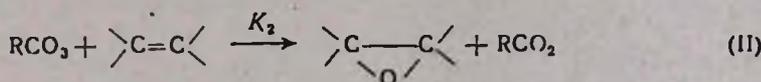
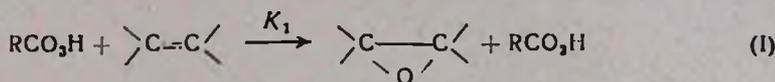
О КОНСТАНТЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ
ОЛЕФИНА НАДПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

А. П. ЛУСПАРЯН, Д. Г. ПАРОНИКЯН и И. А. ВАРДАНЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 VII 1983

Интерес к процессам сопряженного окисления альдегидов с олефинами вызван тем, что они являются источником соответствующих оксидов олефинов. В этих системах возможными эпоксидирующими агентами являются ацилпероксидные радикалы и надкислоты:



Эпоксирированию олефинов надуксусной кислотой посвящены работы [1—4]. Показано [1], что в процессе газофазного сопряженного окисления пропилена и ацетальдегида при 473К основным эпоксидирующим агентам являются ацилпероксидные радикалы и лишь 8—16% оксида пропилена образуется при взаимодействии надуксусной кислоты с пропиленом. В работе [3] на основании данных, полученных в ходе совместного окисления ацетальдегида с олефинами, содержащими C_3 и выше, вычислены значения констант скорости реакции I и II, и в случае пропилена при $T=393\text{K}$ они равны:

$$K_1 = 3,85 \pm (0,14) \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

$$K_2 = 1,06 \pm (0,06) \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Сведения о значениях констант скоростей реакций пероксидных радикалов с олефинами в газовой фазе имеются в работах [5—8]. В частности в работе [8] методом ЭПР проведено прямое измерение K_2 для реакции радикалов $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3$ и CH_3CO_3 с этиленом.

Настоящая работа поставлена с целью измерить или оценить константу скорости K_1 в системе $\text{RCO}_3\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$ (C_3H_6). Эксперименты проводились в проточных условиях при атмосферном давлении в присутствии азота, в пирексовом реакторе ($l=28 \text{ см}$, $d=1,5 \text{ см}$), использованном ранее в [8].

Анализ оксида олефина и олефина проводился хроматографически, надкислоты—йодометрически.

Специальными опытами показано, что до 500К и до 20 с пребывания реагирующей смеси в реакционной зоне распад надкислоты и окисление олефинов в отсутствие надкислоты не наблюдаются. Опыты при более высоких температурах не проводились во избежание возможного радикального вклада в эпексидирование вследствие распада надкислоты на радикалы.

Экспериментально установлено, что образования оксидов в условиях настоящих опытов не происходит. Для оценки верхнего предела константы K_1 мы воспользовались формулой:

$$K_1 = \frac{\Delta [\text{оксид}]}{\Delta t [\text{RCO}_2\text{H}] [\text{олефин}]},$$

в которой $\Delta [\text{оксид}]$ — разность концентраций оксида олефина в интервале Δt (t — время пребывания реагирующей смеси в реакционной зоне). Вместо концентрации оксида олефина принято значение предела чувствительности хроматографа. Соответствующие экспериментальные данные представлены в таблице.

Таблица

Результаты опытов по определению K_1

$T, ^\circ\text{K}$	Олефин	Чувствительность хроматографа, част/см ³	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}] \cdot 10^{-17}$ част/см ³	$[\text{Олефин}] \cdot 10^{-18}$ част/см ³	$\Delta t, \text{c}$	$K_1 \cdot 10^{23}$ см ³ · част ⁻¹ · с ⁻¹
490	C ₂ H ₄	5,1 · 10 ¹³	1,1	3,1	11,5	<1,3 ₁ *
490	C ₂ H ₄	5,1 · 10 ¹³	1,1	3,4	13,6	<1,0 ₁
453	C ₃ H ₆	1,5 · 10 ¹⁴	0,6	2,7	12	<7,7
433	C ₃ H ₆	1,5 · 10 ¹⁴	0,6	2,7	5,3	<1,7

* Рекомендуемое значение предела K_1 при 490 К < 1,1 · 10⁻²³ см³ · част⁻¹ · с⁻¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Филиппов, Э. А. Блюмберг, Нефтехим., 13, 673 (1973).
2. D. J. Waddington, Part. 1. J. C. S. Perkin II, 1975, p. 758.
3. D. J. Waddington. Part 3, J. C. S. Perkin II. 1977, p. 360.
4. D. J. Waddington, 13-th (Inter), Combustion Symp., Pittsburgh, 1971, p. 261.
5. Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, М. И. Шумилин, Кин. и кат., 6, 185 (1965).
6. S. D. Arsentiev, A. A. Mantashyan, React. Kinet. Catal. Lett. 13, № 2, 89 (1980).
7. Р. А. Саядян, П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 34, 89 (1981)
8. Д. Г. Пароникян, Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ЖФХ, 1982, 1356.