

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 65, №2, 2012 Химический журнал Армении

УДК 541.127+547.313.3

**ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ РЕАГЕНТОВ И СКОРОСТИ ПОТОКА
НА ПРОЦЕСС ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА,
ИНИЦИИРОВАННОГО РЕАКЦИЕЙ ТЕРМИЧЕСКОГО
ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ *n*-БУТАНА**

Р. Р. ГРИГОРЯН и С. Д. АРСЕНТЬЕВ

Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
e-mail: arsentiev53@mail.ru

Поступило 2 XI 2011

Осуществлено эпексидирование этилена, инициированное пероксидными радикалами, образующимися при термическом газофазном окислении *n*-бутана. Бутан окислялся в первой секции двухсекционного проточного реактора, а этилен подавался во вторую секцию. Установлено, что увеличение времени пребывания бутан-кислородной смеси в 1 секции реактора от 7 до 13 с повышает скорость накопления оксида этилена. Дальнейшее увеличение времени контакта приводит к её уменьшению. Аналогичным образом, увеличение соотношения C_4H_{10}/O_2 в интервале 0.05-0.25 приводит к увеличению скорости накопления оксида этилена. Дальнейшее увеличение этого соотношения уменьшает скорость эпексидирования. Показано, что пероксидные радикалы, генерируемые в реакции газофазного термического окисления *n*-бутана, могут эпексидировать этилен в условиях, когда этилен сам по себе не окисляется.

Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 40.

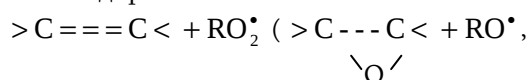
Оксиды олефинов, в частности оксид этилена [1, 2], являются одним из крупнотоннажных продуктов органического синтеза. Получаемые на основе оксида этилена неионогенные ПАВ используются в нефтедобывающей промышленности. Полимеризацией оксида этилена получают жидкие и воскообразные полимеры, используемые в качестве пластификаторов, смазок. Непосредственно оксид этилена [3, 4], а также композиции на его основе [5, 6] могут использоваться как топливо.

В настоящее время промышленное применение нашли только два способа получения оксида этилена: действие щелочей на этиленхлоргидрин [1] и окисление этилена на серебряных катализаторах [7]. Получение оксида этилена первым способом сопровождается образованием

значительного количества хлорсодержащих отходов, загрязняющих окружающую среду. С экологической точки зрения значительно более чистым является каталитическое окисление этилена. Поэтому в промышленных масштабах практически весь оксид этилена получают именно каталитически [8-11]. Наиболее эффективные катализаторы эпоксицирования этилена – серебро и его соединения, которые позволяют получать целевой продукт с селективностью, превышающей 70% [12]. В то же время использование серебра в каталитических процессах связано с рядом проблем – сложность и многостадийность технологии изготовления катализатора, потеря активности вследствие старения и отравления ядами, особые требования к чистоте исходного углеводородного сырья.

Вышесказанное приводит к выводу о том, что изучение и разработка газофазных некаталитических процессов получения оксидов олефинов является актуальной задачей. К несомненным преимуществам газофазных процессов относятся простота реактора, исключение из технологии хлора, отказ от применения дорогих катализаторов, отсутствие особых требований к чистоте исходного сырья.

Как известно, при окислении простейших олефинов – этилена и пропилена, образуются алкилпероксидные радикалы $RO_2^\bullet$, концентрация которых превышает 10^{14} *част/см³* [13-16]. Причем в зависимости от условий проведения процесса и конкретного углеводорода могут накапливаться радикалы $CH_3O_2^\bullet$, $C_2H_5O_2^\bullet$, $C_3H_7O_2^\bullet$, $HO_2^\bullet$ или их смесь. Используя метод замораживания радикалов в сочетании со спектроскопией ЭПР [17], авторы работ [18-24] показали, что при окислении систем, содержащих непредельные углеводороды, протекает реакция эпоксицирования:



в результате которой образуются оксид олефина и более активный алкоксильный радикал.

Экспериментально определенная константа скорости эпоксицирования этилена алкилпероксидными радикалами [18-24] определяется следующим выражением:

$$k_{C_2H_4O} = 0.97(10^{11}(10^{-13760/RT} \text{ см}^3/\text{моль/с})$$

Полученная константа скорости хорошо согласуется с данными теоретической работы [25]. Константы скорости эпоксицирования ацетилпероксидными радикалами $RCO_3^\bullet$, приводимые в [26, 27], значительно выше, поскольку эти радикалы отличаются более высокой эпоксицирующей способностью [26-30] по сравнению с алкилпероксидными радикалами.

Как известно, в наибольших концентрациях алкилпероксидные радикалы накапливаются при окислении парафиновых углеводородов [31-34]. Очевидно, что при сопряженном окислении парафиновых и олефиновых углеводородов могут реализоваться благоприятные условия для

получения эпоксидных соединений. При этом значительная часть пероксидных радикалов будет образовываться не из олефинового, а из парафинового углеводорода, что повысит селективность превращения олефина в соответствующий оксид. Такой вывод подтверждается экспериментальными данными по сопряженному окислению парафиновых и олефиновых углеводородов с одинаковым числом атомов углерода: этилена с этаном [35] и пропилена с пропаном [22].

В предыдущих работах [36-38] нами было показано, что при проведении процесса в двухсекционном реакторе пероксидные радикалы, генерируемые в реакции газозафазного термического окисления метана, значительно повышают скорость эпоксидирования этилена, по сравнению с процессом окисления этилена в отсутствие инициирования. Представлялось интересным установить возможность осуществления процесса эпоксидирования этилена с использованием в качестве поставщика пероксидных радикалов других углеводородных газов. Выбор бутана мотивирован тем, что он, являясь побочным продуктом нефте- и газодобывающей промышленности, довольно дешев и доступен. Кроме того, по сравнению с метаном, одна молекула бутана, имеющая более длинную углеводородную цепь, способна генерировать больше пероксидных радикалов. Ранее эпоксидирование этилена изучалось при совместном окислении предварительно перемешанных смесей этилена и бутана [39]. Было показано, что в этом случае эпоксидирование этилена протекает при низких температурах, при которых этилен сам по себе не окисляется. Однако в этих условиях этилен расходовался с самого начала процесса, что приводило к снижению его превращения в оксид этилена.

Целью данной работы было изучение влияния скорости подачи реагентов в реактор и состава реагирующей смеси на процесс эпоксидирования этилена радикалами, генерируемыми в реакции окисления *n*-бутана.

Экспериментальная часть

Схема реакционного узла для проведения процессов сопряженного эпоксидирования этилена приведена в [36]. Использовался двухсекционный проточный реактор, который представлял собой кварцевую трубку длиной 20 см и диаметром 2 см. Разделение реактора на секции производилось с помощью перегородки, состоящей из пакета кварцевых трубок. Реактор обогревался двумя независимыми электрическими печами, что позволяло устанавливать разные температуры в секциях реактора. Смесь бутана с кислородом подавалась через уплотнительный штуцер в первую секцию реактора, где происходило окисление бутана с образованием пероксидных радикалов. Этилен подавался во вторую секцию реактора через капилляр.

Разделение и определение концентраций газообразных продуктов осуществляли хроматографически. На колонке, заполненной полимерным сорбентом полисорб-1 ($l = 3 \text{ м}$, $d = 3 \text{ мм}$, $T_{\text{кол}} = 378 \text{ К}$, $Q = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$, газ-носитель – гелий), разделяли метанол, этанол, ацетальдегид, оксид этилена. Углеводороды C_1 – C_4 разделяли на колонке, заполненной силипором-600 ($l = 3 \text{ м}$, $d = 3 \text{ мм}$, $T_{\text{кол}} = 363 \text{ К}$, $Q = 24 \text{ см}^3/\text{мин}$, газ-носитель – гелий). Водород, кислород, метан и CO разделяли на колонке, заполненной молекулярным ситом СаА ($l = 2 \text{ м}$, $d = 3 \text{ мм}$, $T_{\text{кол}} = 363 \text{ К}$, $Q = 24 \text{ см}^3/\text{мин}$, газ-носитель – аргон). Во всех случаях детектором служил катарометр.

Для анализа формальдегида отходящие реакционные газы в течение определенного времени барботировались через дистиллированную воду. Для увеличения поверхности контакта газов с растворителем барботер заполняли мелким стеклянным боем. Полученный раствор анализировали фотоколориметрически с использованием хромотроповой кислоты.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приводятся концентрации основных продуктов реакции, измеренные при различных скоростях подачи бутан-кислородной смеси в первую секцию реактора.

Таблица 1

Влияние времени контакта в 1 и 2 секциях реактора на выход продуктов реакции. $T_1 = 673 \text{ К}$; $T_2 = 613 \text{ К}$; $n\text{-C}_4\text{H}_{10}:\text{O}_2 = 0.117$; $P = 86.7 \text{ кПа}$

№	Скорость подачи смеси в 1 секцию, $\text{см}^3/\text{с}$	Скорость подачи этилена во 2 секцию, $\text{см}^3/\text{с}$	Парциальное давление продуктов реакции, кПа				
	Q_1	Q_2	CH_3OH	CH_3CHO	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	HCHO	CO
1	0.51	0.92	0.459	0.526	1.396	0.502	2.14
2	0.63	1.14	0.441	0.542	1.449	0.509	2.13
3	0.76	1.37	0.433	0.561	1.437	0.521	2.12
4	0.83	1.49	0.412	0.583	1.354	0.532	2.03
5	1.03	1.85	0.354	0.592	1.318	0.532	1.95
6	1.28	2.30	0.305	0.588	1.211	0.518	1.63
7	1.34	2.41	0.281	0.467	1.234	0.474	1.23
8	1.45	2.61	0.134	0.372	1.103	0.368	0.91
9	1.52	2.73	0.106	0.296	0.982	0.271	0.45
10	1.59	2.86	0.096	0.254	0.723	0.218	0.23
11	1.92	3.45	0.083	0.186	0.292	0.153	0.09

Примечание: Q_1 и Q_2 подобраны таким образом, чтобы концентрация этилена во всех опытах была одинаковой.

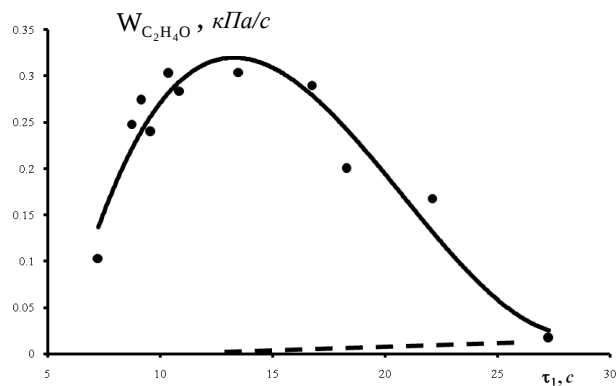


Рис. 1. Зависимость скорости накопления оксида этилена от времени контакта в 1 секции реактора. $T_1 = 673$ K; $T_2 = 613$ K; $C_4H_{10}:O_2 = 0.117$; $P = 86.7$ кПа. Пунктиром представлены результаты, полученные при замене *n*-бутана на аргон.

На рис. 1 приводится зависимость средней скорости накопления оксида этилена от времени пребывания бутан-кислородной смеси в первой секции реактора. Скорость накопления рассчитывалась на основании данных табл. 1 по формуле $W_{C_2H_4O} = P_{C_2H_4O}/(2)$, где $W_{C_2H_4O}$ – средняя скорость накопления оксида этилена (кПа/с); $P_{C_2H_4O}$ – парциальное давление оксида этилена на выходе из реактора (кПа); (2) – время пребывания реагирующей смеси во второй секции реактора (с).

Как видно из рис. 1, скорость накопления оксида этилена максимальна при времени пребывания бутан-кислородной смеси в первой секции реактора ~ 13 с. При уменьшении или увеличении времени контакта происходит резкое уменьшение скорости накопления оксида этилена. Очевидно, это связано с тем, что окисление бутана является вырожденно-разветвлённым цепным процессом, вследствие чего концентрация пероксидных радикалов в первой секции реактора проходит во времени через максимум. Поскольку скорость накопления оксида этилена определяется выражением $W_{C_2H_4O} = k[C_2H_4][RO_2]$, а концентрация этилена во всех опытах (см. табл. 1) поддерживалась одной и той же, то наличие максимума на кинетической кривой пероксидных радикалов приводит к появлению максимума на зависимости $W_{C_2H_4O}$ от времени пребывания бутан-кислородной смеси ((1) в 1 секции).

Для сравнения на этом же рисунке пунктирной линией приводится аналогичная зависимость, полученная при тех же условиях проведения процесса, но с заменой бутана на аргон в смеси, подаваемой в 1 секцию реактора. Эксперименты показали, что при этом происходит значительное уменьшение скорости накопления оксида этилена. Например, для $(1 \sim 12-14$ с $W_{C_2H_4O}$ уменьшается более, чем в 30 раз. Этот результат говорит о том, что сам этилен в этих условиях не окисляется, а частицы, эпоксирующие этилен, генерируются в процессе окисления бутана.

При скорости подачи бутан-кислородной смеси в 1 секцию реактора $Q_1 = 1.03$ мл/с (табл. 1, п. 5) селективность (S) превращения этилена в оксид этилена

составляет $\approx 96\%$ при конверсии этилена $\approx 4\%$, а при $Q_1 = 1.34 \text{ мл/с}$ (табл. 1, п. 7) $S \approx 93\%$ при $[\text{C}_2\text{H}_4] \approx 6\%$. Расчет селективности проводился по формуле

$$S = [\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]/([\text{C}_2\text{H}_4])(100,$$

где S – селективность, $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]$ – концентрация оксида этилена на выходе из реактора, $\Delta[\text{C}_2\text{H}_4]$ – расход этилена.

Согласно [18], максимальная селективность образования оксида этилена при окислении этилена в обычных условиях не может превышать 67% . Такой предел селективности связан с тем, что часть этилена расходуется на образование пероксидных радикалов. В условиях наших экспериментов в двухсекционном реакторе генерация радикалов происходит в процессе окисления бутана в первой секции, а этилен во второй секции расходуется в основном в реакции эпексидирования. В результате селективность превращения этилена в его оксид возрастает.

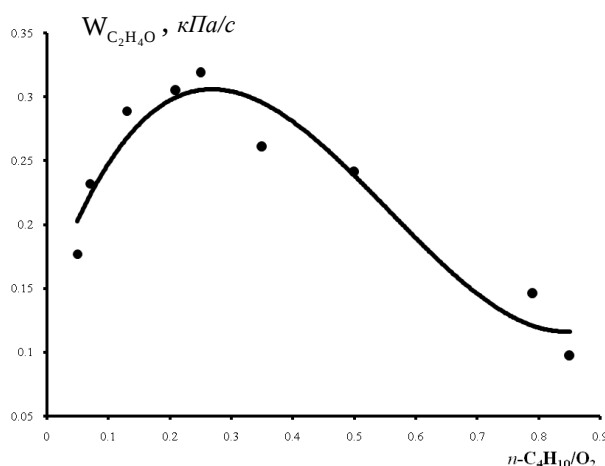


Рис. 2. Зависимость скорости накопления оксида этилена от соотношения бутан/кислород. $T_1 = 673 \text{ K}$; $T_2 = 683 \text{ K}$; $Q_1 = 1.30 \text{ см}^3/\text{с}$; $Q_2 = 2.30 \text{ см}^3/\text{с}$; $P = 86,7 \text{ кПа}$.

В табл. 2 приводятся концентрации основных продуктов реакции, полученные при изменении соотношения бутан/кислород в смеси, подаваемой в первую секцию реактора. Селективность образования оксида этилена, определенная при $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2 = 0.21$ (табл. 2, п. 4), составляет $S \approx 87\%$ при $[\text{C}_2\text{H}_4] \approx 6\%$.

На рис. 2 приводится зависимость средней скорости накопления оксида этилена от соотношения бутан/кислород в смеси, подаваемой в первую секцию реактора, построенная на основании данных табл. 2. Как видно из рис. 2, увеличение соотношения $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2$ в интервале от 0.05 до 0.25 приводит к увеличению скорости накопления оксида этилена в 1.8 раза. Дальнейшее увеличение этого соотношения приводит к уменьшению $W_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}$ более чем в два раза.

Таблица 2

Влияние состава бутан-кислородной смеси, подаваемой в первую секцию реактора, на выход продуктов реакции. $T_1 = 673 \text{ K}$; $T_2 = 613 \text{ K}$; $Q_1 = 1.30 \text{ см}^3/\text{с}$; $Q_2 = 2.30 \text{ см}^3/\text{с}$; $P = 86.7 \text{ кПа}$

№	Состав смеси в 1 секции	Парциальное давление продуктов реакции, кПа				
	$\text{C}_4\text{H}_{10} : \text{O}_2$	CH_3OH	CH_3CHO	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	HCHO	CO
1	0.05	0.475	0.227	1.055	0.231	2.10
2	0.07	0.509	0.365	1.907	0.284	1.95
3	0.13	0.563	0.485	1.722	0.424	1.82
4	0.21	0.562	0.531	1.818	0.448	1.79
5	0.25	0.527	0.493	1.901	0.465	1.78
6	0.35	0.512	0.434	1.556	0.432	1.81
7	0.50	0.504	0.421	1.436	0.396	1.81
8	0.79	0.499	0.393	0.870	0.372	1.79
9	0.85	0.483	0.348	0.888	0.353	1.77

Известно, что интенсивность окисления углеводородов имеет экстремальную зависимость от соотношения углеводород/кислород [40]. Следовательно, зависимость концентрации пероксидных радикалов от $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2$ также должна иметь максимум, что объясняет наличие максимума на рис. 2.

Таким образом, показано, что пероксидные радикалы, генерируемые в реакции газофазного термического окисления n -бутана, могут эпоксидировать этилен в условиях, когда этилен сам по себе не окисляется. При этом скорость накопления оксида этилена во второй секции двухсекционного реактора имеет максимум на кривых ее зависимости от состава иницирующей бутан-кислородной смеси и времени ее пребывания в первой секции.

ՌԵԱԳԵՆՏԵՐԻ ՀԱՐԱԲԵՐՈՒԹՅԱՆ և ՀՈՍՔԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ n -ԲՈՒՏԱՆԻ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ԳԱԶԱՖԱԶ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎԱՑՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ԷԹԻԼԵՆԻ ԷՊՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ

Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Ղ. ԱՐՄԵՆՏԵՎ

Ուսումնասիրվել է էթիլենի էպօքսիդացումը, հարուցված բուտանի ջերմային զազաֆազ օքսիդացման ռեակցիայով: Փորձերը կատարվել են շիթային պայմաններում երկսեկցիոն ռեակտորում: Ցույց է տրվել, որ երբ բուտանի օքսիդացումը իրականացվում է ռեակտորի առաջին սեկցիայում, իսկ էթիլենը տրվում է երկրորդ սեկցիայում, էպօքսիդացումն ընթանում է պերօքսիդային ռադիկալների մասնակցությամբ: Պարզվել է, որ էթիլենի օքսիդի կուտակման արագության կախվածությունները ռեագենտների

հարաբերությունից և հոսքի արագությունից անցնում են մաքսիմումով, ինչը վկայում է երկրորդ սեկցիայում էպօքսիդացման ռեակցիայի ընթանալու մասին:

THE INFLUENCE OF FLOW RATE AND REAGENTS RATIO ON ETHYLENE EPOXIDATION PROCESS PROMOTED BY *n*-BUTANE GAS-PHASE THERMIC OXIDATION

R. R. GRIGORYAN and S. D. ARSENTEV

A.B.Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia
e-mail: arsentiev53@mail.ru

Ethylene epoxidation promoted by butane gas-phase thermic oxidation has been studied. The studies were carried out in a two-sectional reactor under flow conditions. The experiments were performed at $P = 86.7 \text{ kPa}$ and different $\text{C}_4\text{H}_{10} : \text{O}_2$ ratio and gas flow rates. It was shown that when butane was oxidized in the first section of the reactor and ethylene was put into the second section, epoxidation of olefine occurred through the alkylperoxy radical interaction with double bond of olefine. It was established that the dependences of epoxidation rate on $\text{CH}_4 : \text{O}_2$ ratio and gas flow rate passed through maximum. The substitution of butane with inert gas (argon) in the first section led to significant decrease of rate of ethylene oxide accumulation in the second section.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Зимаков П.В., Дымент О.Н., Богословский Н.А., Вайсберг Ф.И., Степанов Ю.Н., Колчина Н.А., Казарновская Р.Ш., Соколова В.А., Козлова Ю.А., Вол Ю.Ц., Шишаков Н.А. Окись этилена. М., Химия, 1967, 320 с.
- [2] Gunardson H. Industrial gases in petrochemical processing. New York: Marcel Dekker, Inc., 1998, p. 131.
- [3] Mechon D., Eldridge E. // Jet Propulsion, 1955, v. 25, p. 544.
- [4] Green S., Gordon S. // Jet Propulsion, 1957, v. 27, p. 798.
- [5] Altwicker E., Garriett A. Patent. USA, №3106582. 8/10-1963.
- [6] Barry J., Schneiderman H. Patent USA, №3048350. 23/7-1963.
- [7] Слинко М.Г. // Вестник Российской академии наук, 2001, т. 71, №7, с. 635.
- [8] Chauvel A., Lefebvre G. Petrochemical processes, v. 2. Major Oxygenated, Chlorinated and Nitrated Derivatives. 2nd ed. Paris: Editions Technip., 1989, 424 p.
- [9] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, v. 9, 4th ed. New York: John Wiley & Sons. 1994, 1112 p.
- [10] Encyclopedia of chemical processing and design. Edited by J. J. McKetta, W. A. Cunningham. New York: Marcel Dekker, Inc. 1984, 520 p.
- [11] Состояние рынка и производства окиси этилена и продуктов ее переработки. Обзорная информация. ОАО «НИИТЭХим». М., 2000, 30 с.
- [12] Рубанк М.Я., Гороховатский Я.Б. Неполное каталитическое окисление олефинов. К., Техника. 1964, 196 с.
- [13] Арсентьев С.Д., Манташян А.А. // Арм. хим. ж., 1978, т. 31, №9, с. 643.
- [14] Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А. // Арм. хим. ж., 1983, т. 36, №1, с. 24.

- [15] *Манташян А.А., Арсентьев С.Д.* // Кинетика и катализ, 1981, т. 22, №4, с. 898.
- [16] *Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, №6, с. 429.
- [17] *Налбандян А.Б., Манташян А.А.* Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд. АН Арм. ССР, 1975, 258 с.
- [18] *Манташян А.А., Арсентьев С.Д.* // Кинетика и катализ, 1981, т. 22, №6, с. 1389.
- [19] *Arsentiev S.D., Mantashyan A.A.* // React. Kinet. Catal. Letters, 1980, v. 13, №2, p. 125.
- [20] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М., Арсентьев С.Д.* // Кинетика и катализ, 1981, т. 22, №3, с. 580.
- [21] *Mantashyan A.A., Chachatryan L.A., Niazyan O.M., Arsentiev S.D.* // Combustion and Flame, 1981, v. 43, p. 221.
- [22] *Grigoryan R.R., Arsentiev S.D., Mantashyan A.A.* // React. Kinet. Catal. Letters, 1982, v. 21, №3, p. 347.
- [23] *Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Химическая физика, 1985, т. 4, №1, с. 75.
- [24] *Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №3, с. 395.
- [25] *Moray S. Stark* // J. Am. Chem. Soc. ASAP Article 10.1021/ja993760m S0002-7863(99)03760-9. Web Release: April 15, 2000.
- [26] *Diaz R.R., Selby K., Waddington D.J.* // J. Chem. Soc., Perkin II, 1975, p. 758.
- [27] *Diaz R.R., Selby K., Waddington D.J.* // J. Chem. Soc., Perkin II, 1977, p. 360.
- [28] *Selby K., Waddington D.J.* // J. Chem. Soc., Perkin II, 1975, p. 1715.
- [29] *Osborn D.A., Waddington D.J.* // J. Chem. Soc., Perkin II, 1980, p. 925.
- [30] *Пароникян Д.Г., Оганесян Э.А., Варданян И.А., Налбандян А.Б.* // Химическая физика, 1982, №10, с. 1356.
- [31] *Манташян А.А., Григорян Г.Л., Саакян А.С., Налбандян А.Б.* // ДАН СССР, 1972, т. 204, №6, с. 1392.
- [32] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М.* // ЖФХ, 1977, т. 51, №2, с. 341.
- [33] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М.* // Арм. хим. ж., 1978, т. 31, №1, с. 49.
- [34] *Симонян Т.Р., Манташян А.А.* // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, №10, с. 757.
- [35] *Аракелян Э.А., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Нефтехимия. 1987, т. 27, №6, с. 776.
- [36] *Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2008, т. 61, №3-4, с. 320.
- [37] *Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, №3-4, с. 276.
- [38] *Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Нефтехимия, 2011, т. 51, №6, с. 456.
- [39] *Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Арм. хим. ж., 1980, т. 33, №9, с. 778.
- [40] *Штерн В.Я.* Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М., Изд. АН СССР, 1960, 493 с.