

## Фотохимическое окисление бензола в паровой фазе при комнатной температуре

Г. Л. Григорян, А. А. Манташян и А. Б. Налбандян

Впервые изучено фотохимическое окисление бензола в паровой фазе при комнатной температуре. В качестве продуктов окисления обнаружены фенол и органическая перекись.

Изучена кинетика накопления фенола. Показано, что при определенных временах контакта (в зависимости от условий опыта) наблюдается торможение накопления фенола. Изучена кинетика накопления фенола при различных интенсивностях света и при добавлении фенола к исходной смеси. Установлено влияние состава реагирующей смеси на кинетику накопления фенола. Изучен фотораспад фенола и получены количественные характеристики.

Количественно рассмотрена кинетика накопления фенола и на основании экспериментальных данных показано, что торможение накопления фенола связано с конкуренцией фотохимических реакций образования и распада его.

Окисление углеводов на протяжении многих лет является предметом кинетических исследований. В результате мы располагаем определенными сведениями о механизме окисления парафиновых углеводов [1, 2], что позволяет в отдельных случаях управлять процессом. Менее определенны наши сведения о механизме окисления ароматических углеводов и, в частности, о механизме окисления первого представителя этого ряда—бензола [2].

По детальному механизму окисления бензола работ мало [3, 4], и на их основании невозможно получить полное представление о конкретном механизме процесса. Между тем, изучение детального механизма позволит установить общие и отличительные черты процессов окисления парафиновых и ароматических углеводов, а следовательно, и установить связь между реакционной способностью и строением углеводов, поможет выяснить природу интересных явлений, наблюдающихся при изучении феноменологии процесса окисления бензола [5, 6, 7, 8]. Наконец, знание детального механизма процесса необходимо и для установления возможных путей превращения бензола в ценные кислородсодержащие продукты, в частности, в фенол.

Нам представляются интересными исследования при низких температурах, когда процесс не осложнен и число элементарных актов минимально. Настоящая работа посвящена фотохимическому окислению бензола в паровой фазе.

## Методика эксперимента

Исследования проводились на вакуумной фотохимической установке, схема которой приведена на рисунке 1. Установка позволяла работать как в струевых, так и в статических условиях. Реактором служил кварцевый цилиндрический сосуд (1), диаметром 38 мм, длиной

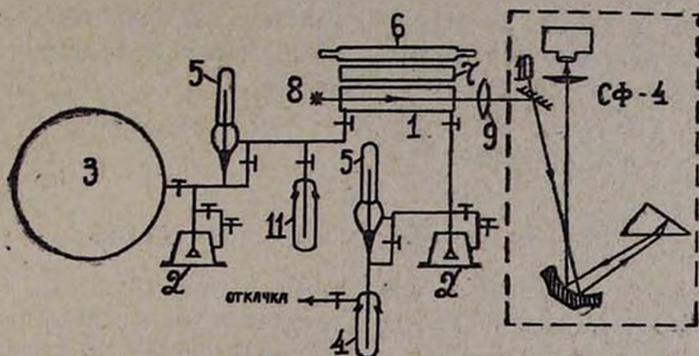


Рис. 1. Схема установки: 1 — реактор, 2 — мембранные манометры, 3 — объем для реакционной смеси, 4 — ловушка для накопления продуктов реакции, 5 — стеклянные вентили, 6 — источник света (ПРК-7) для инициирования реакции, 7 — оптический фильтр, 8 — источник света спектрофотометра, 9 — кварцевый конденсор, 10 — зеркало спектрофотометра, 11 — ловушка для подзачи бензола.

150 мм, выполненный из оптического кварца. При работе в статических условиях реакционная смесь готовилась непосредственно в реакторе. В зависимости от условий опыта давление паров бензола было разным (в пределах упругости пара). К парам бензола добавлялся кислород. Парциальные давления реагентов и общее давление смеси измерялись стеклянным мембранным манометром (2) (ртутных манометров на установке не было с целью исключения сенсibilизации фотохимической реакции парами ртути). При проведении опытов в струевых условиях реакционная смесь заранее готовилась в стеклянных емкостях (3), откуда смесь поступала в реактор и откачивалась, проходя через ловушку (4), погруженную в жидкий азот. Струя регулировалась стеклянными вентилями (5). Для инициирования реакции источником света служила кварцевая ртутная лампа ПРК-7 (6).

В специальных опытах между источником света и реактором помещались оптические фильтры (7).

Источник света (8) спектрофотометра СФ-4 ставился до реактора и освещал его с торца. После прохождения через реактор свет с помощью кварцевой линзы (9) фокусировался на зеркало (10) спектрофотометра.

За накоплением продуктов реакции следили спектрофотометрически непосредственно в зоне реакции. Известно, что молекула фенола в газовой смеси в ультрафиолетовой области спектра имеет ха-

рактерные полосы поглощения при  $\lambda = 268$ , и  $275 \text{ м}\mu$ . Поскольку молекула бензола имеет спектр поглощения при  $\lambda = 268 \text{ м}\mu$ , то за накоплением фенола в зоне реакции следили по полосе при  $275 \text{ м}\mu$ . Для определения абсолютных количеств образовавшегося фенола производилась специальная градуировка.

Анализы на продукты проводились и другими способами. С этой целью продукты реакции вымораживались в ловушку (4), а затем извлекались на анализ. Перекиси определялись йодометрически, фенол—по методике, описанной в работе [9].

После каждого опыта реактор тщательно очищался и промывался плавиковой кислотой.

### Результаты опытов и их обсуждение

Как известно, главными продуктами фотохимического окисления парафиновых углеводородов от комнатной температуры вплоть до  $150^\circ\text{C}$  являются соответствующие гидроперекиси [10]. В наших опытах при облучении бензола-кислородной смеси ультрафиолетовым светом при комнатной температуре бензол с заметной скоростью окисляется в фенол и в органическую перекись. Строение последней пока не установлено и кинетика ее накопления в настоящей работе не изучалась. Из литературных данных [11] известно, что при облучении бензола ультрафиолетовым светом последний переходит в желтое вещество—фульвен. В наших опытах желтое вещество также образовывалось и оседало на поверхности реакционного сосуда. Известно также, что при радиационном и фотохимическом окислении бензола в водных растворах наряду с другими продуктами образуется мукондальдегид, выход которого зависит от pH среды [12]. Согласно приведенным в работе [12] данным, мукондальдегид имеет характерное поглощение при длине волны  $\lambda = 390 \text{ м}\mu$ . В наших опытах в спектре реагирующей смеси поглощений при данной длине волны не наблюдалось.

Таким образом, единственным продуктом, по выходу которого следили за кинетикой процесса, является фенол. На рисунке 2 представлена кинетика накопления фенола. При малых временах контакта (до  $t_k = 4 \div 5$  мин.) наблюдается линейная зависимость между выходом фенола и временем контакта. При дальнейшем увеличении времени контакта наблюдается загиб на кинетической кривой и при временах контакта  $t_k = 10 \div 12$  мин. скорость накопления становится равной нулю. При дальнейшем облучении реагирующей смеси текущая концентрация фенола остается постоянной в течение долгого времени.

Наблюденная кинетическая зависимость является несколько необычной. Для установления причин торможения накопления фенола и установления механизма его образования подробно исследовалась кинетика накопления фенола в различных условиях.

Следует отметить, что область поглощения света молекулой бензола в паровой фазе в ультрафиолетовой области лежит между  $\lambda = 230 \text{ м}\mu$  и  $\lambda = 270 \text{ м}\mu$  [13]. Нами специальными опытами с помощью фильтров, задерживающих более длинные волны [14], было показано, что реакция окисления бензола в фенол протекает при длинах волн  $\lambda < 270 \text{ м}\mu$ .

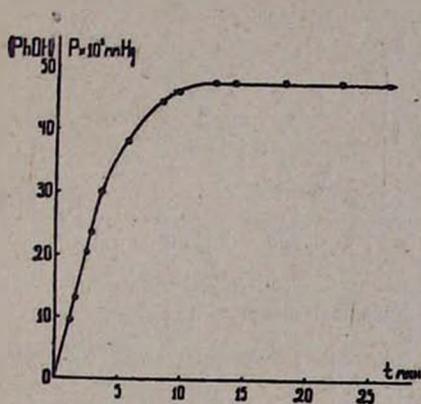


Рис. 2. Кинетика накопления фенола. Начальное давление паров бензола = 80 мм Hg, давление кислорода = 40 мм Hg.

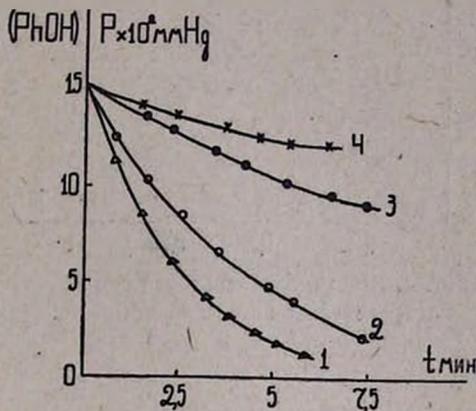


Рис. 3. Кинетика фотораспада фенола при различных интенсивностях света. Кривая 1 — полная интенсивность ( $I$ ); 2 — 0,562  $I$ ; 3 — 0,24  $I$ ; 4 — 0,14  $I$ .

Известно, что молекула фенола также поглощает свет в данной области длин волн [13], что может привести к ее распаду. В связи с этим специально исследовался фотораспад фенола в паровой фазе в условиях нашего эксперимента. Оказалось, что фенол действительно распадается фотохимически. На рисунке 3 представлена кинетика фотораспада фенола при различных интенсивностях света. Зависимость скорости фотораспада фенола от интенсивности света приведена на рисунке 4. Как видно из рисунка, скорость фотораспада фенола зависит от интенсивности света линейно. Трансформация кинетических данных рисунка 3 в координатах кинетического уравнения первого порядка по фенолу приведена на рисунке 5. Таким образом, из экспериментальных данных следует, что фотораспад фенола подчиняется кинетическому уравнению вида

$$-\frac{d(PhOH)}{dt} = k(PhOH)(I), \quad (1)$$

где  $(PhOH)$  — концентрация фенола,

$k$  — константа скорости фотораспада,

$I$  — интенсивность облучающего света.

Отдельно изучалась кинетика накопления фенола в реагирующей смеси при различных интенсивностях облучающего света. Данные представлены на рисунке 6. На рисунке 7 дана зависимость скоростей накопления фенола, рассчитанных по линейным участкам кинетических

кривых рисунка 6, от интенсивности света. Как видно, скорость накопления фенола линейно зависит от интенсивности света. Из данных

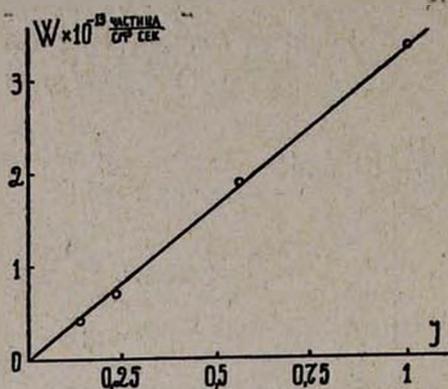


Рис. 4. Зависимость скорости фотораспада фенола от интенсивности света.

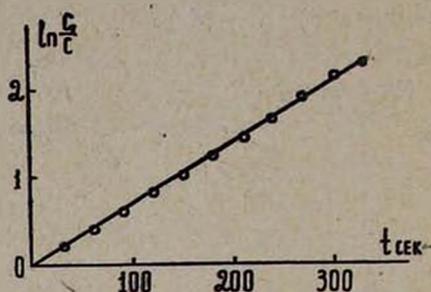


Рис. 5. Трансформация кинетических данных рисунка 3 по фотораспаду фенола в координатах  $\ln \frac{C_0}{C}$  против  $t$ .

тив  $t$ .

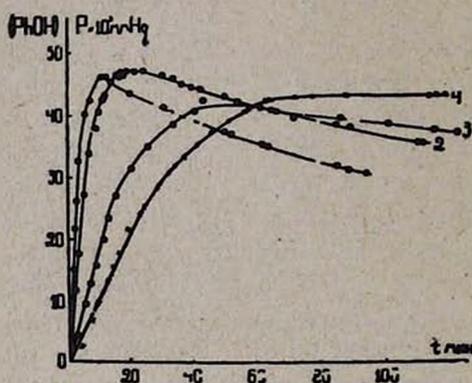


Рис. 6. Кинетика накопления фенола в реагирующей смеси при различных интенсивностях света. Кривая 1 — полная интенсивность ( $I$ ); 2 —  $0,62 I$ ; 3 —  $0,24 I$ ; 4 —  $0,14 I$ . Начальное давление паров бензола и кислорода =  $40 \text{ мм Hg}$ .

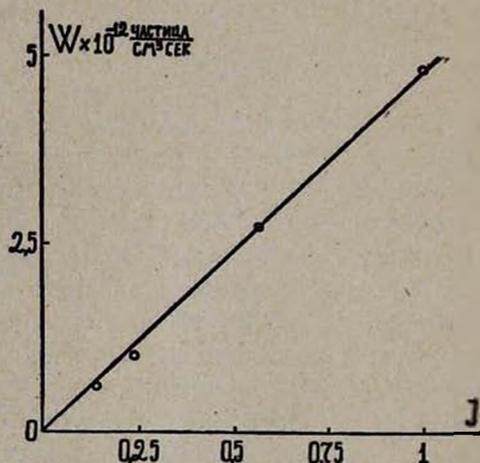


Рис. 7. Зависимость скорости накопления фенола от интенсивности света.

рисунка 6 следует также, что при больших интенсивностях света кинетическая кривая проходит через максимум, т. е. предельная концентрация фенола не остается постоянной, а падает; кроме того, с увеличением интенсивности сокращается время достижения максимальной концентрации.

Рассматривая полученные экспериментальные данные, можно предположить, что по ходу реакции фенол образуется и распадается фотохимически, наблюдаемое же торможение накопления является следствием равенства скорости образования и распада фенола. В этом предположении скорость накопления фенола в общем виде опишется кинетическим уравнением вида

$$\frac{d(PhOH)}{dt} = k_1 (I_1)^{n_1} (PhH)^m (O_2)^q - k_2 (I_2)^{n_2} (PhOH)^s, \quad (2)$$

где  $(PhH)$  — текущая концентрация бензола,

$(O_2)$  — текущая концентрация кислорода,

$k_1$  и  $k_2$  — эффективные константы скорости образования и распада фенола соответственно.

Первый член уравнения (2) представляет общую скорость фотохимического образования фенола, второй — скорость фотораспада фенола. Из данных по фотораспаду следует, что  $n_2$  и  $s$  в уравнении (2) равны 1. Введем обозначения

$$k_1 (I_1)^{n_1} (PhH)^m (O_2)^q = A \quad \text{и} \quad k_2 (I_2) = B,$$

тогда уравнение (2) переписывается в виде:

$$\frac{d(PhOH)}{dt} = A - B(PhOH). \quad (3)$$

Интегрирование уравнения (3) при граничных условиях  $t = 0$ ,  $(PhOH) = 0$  приводит к выражению

$$t = \frac{1}{B} \ln \frac{1}{1 - \frac{B}{A} (PhOH)}. \quad (4)$$

Обозначим максимальную концентрацию фенола через  $[PhOH]$ . Тогда  $\frac{d[PhOH]}{dt} = 0$ , т. е. левая часть уравнения (2) равна нулю и при достижении предельных концентраций справедливо выражение

$$k_1 (I_1)^{n_1} (PhH)^m (O_2)^q = k_2 (I_2) [PhOH], \quad (5)$$

откуда следует, что

$$\frac{B}{A} = \frac{1}{[PhOH]}, \quad (6)$$

Подставляя выражение (6) в уравнение (4) получим

$$t = \frac{1}{B} \ln \frac{1}{1 - \frac{(PhOH)}{[PhOH]}}. \quad (7)$$

Из полученного уравнения следует, что построение зависимости  $\ln \frac{1}{1 - \frac{[PhOH]}{[PhOH]}}$  против  $t$  на основании кинетических данных должно

давать прямую. Действительно, трансформация кинетических данных рисунка 2 в указанных координатах дает хорошую прямую (рис. 8).

Необходимо отметить, что на начальных стадиях процесса, когда текущая концентрация фенола мала (на линейных участках кинетических кривых), фотораспад фенола протекает с незначительной скоростью. Приведенная на рисунке 8 прямая построена по данным того

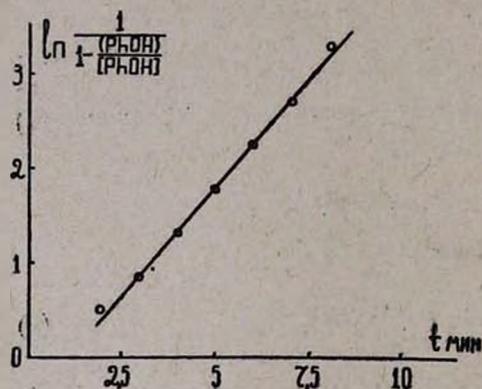


Рис. 8. Трансформация кинетических данных рисунка 2 в координатах

$\ln \frac{1}{1 - \frac{[PhOH]}{[PhOH]}}$  против  $t$ .

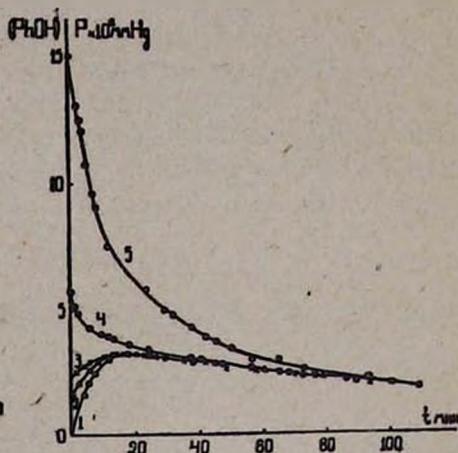


Рис. 9. Влияние добавок фенола различных концентраций к исходной смеси на кинетику накопления фенола. Кривая 1 — исходная смесь (давление паров бензола 60 мм Hg, давление кислорода = 40 мм Hg). 2, 3, 4, 5 — кинетические кривые накопления фенола при добавлении к исходной реагирующей смеси различных количеств фенола,

участка кинетической кривой, в котором фотораспад фенола уже заметно конкурирует с его образованием, т. е. после 2 минуты. Отклонения от прямой могут быть из-за того, что величина  $A$ , входящая в значение предельной концентрации фенола, в определенной мере изменяется по ходу процесса, из-за изменения концентрации бензола.

Согласно уравнению (7) из наклона прямой на рисунке 8 можно вычислить величину  $B$ . Определенная таким образом величина  $B$  оказалась равной  $7,9 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ . Эта же величина, вычисленная из данных по фотораспаду фенола (рис. 5), оказалась равной  $7 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ .

С целью более убедительного доказательства справедливости выдвинутой гипотезы изучалось влияние добавок фенола на кинетику его накопления. Данные приведены на рисунке 9. Кривая (1) представляет кинетику накопления фенола при облучении чистой смеси. При

добавлении фенола к исходной смеси в количествах, ниже предельной концентрации, в результате реакции достигается прежняя предельная концентрация (кривые 2 и 3). При значениях концентрации добавленного фенола больших, чем предельное значение, концентрация фенола стремится к прежнему предельному значению (кривые 4 и 5). Специально исследовались бедные бензолом и кислородом смеси, кинетические кривые которых проходят через максимум. Данные, представленные на рисунке 10, получены при постоянном давлении бензола  $P = 50$  мм Hg. Кривая (1) представляет собой кинетику накопления фенола, когда начальное давление кислорода составляло всего 2 мм Hg. В результате расхода кислорода кинетическая кривая проходит через максимум и на 32 минуте выход фенола доходит до нулевого значения. Добавление кислорода к прореагировавшей смеси после 32 минуты приводит к появлению фенола (кривая 2). Как это

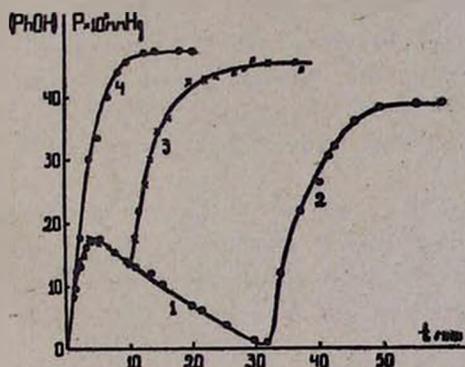


Рис. 10. Влияние добавок кислорода на кинетику накопления фенола. Кривая 1 — давление паров бензола = 50 мм Hg, давление кислорода 2 мм Hg. Кривые 2, 3, 4 — добавлен кислород к исходной смеси (до 40 мм Hg) по ходу реакции, после 10, 32 минуты и сначала процесса соответственно.

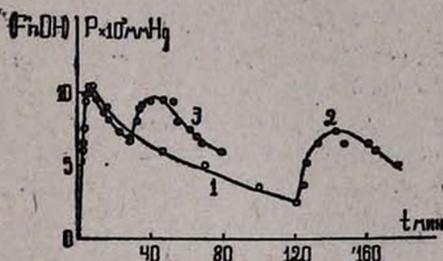


Рис. 11. Влияние добавок паров бензола на кинетику накопления фенола. Кривая 1 — давление паров бензола 3 мм Hg, давление кислорода 40 мм Hg. Кривые 2, 3 — добавлены пары бензола к исходной смеси до исходного значения после 30 и 122 минуты соответственно.

видно из кривых (3) и (4), добавки одинаковых количеств кислорода на любой стадии процесса приводят к одному и тому же предельному значению выхода фенола. Аналогичные данные для бедных бензолом смесей приведены на рисунке 11. Из этих данных видно, что добавление бензола после максимума на кинетической кривой также приводит к возрастанию выхода, т. е. выход фенола растет, если дополнить израсходованный бензол. Таким образом совокупность полученных экспериментальных данных может быть объяснена конкуренцией процессов образования и дальнейшего фотораспада фенола.

## ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՖՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ԳԱԶԱՅԻՆ ՖԱԶՈՒՄ, ՍԵՆՅԱԿԻ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՈՒՄ

Գ. Լ. Գրիգորյան, Ա. Ա. Մանտաշյան և Ա. Բ. Նալբանդյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Վակումա-շիթալին սարքավորման օդնութլամբ ուսումնասիրվել է բենզոլի ֆոտոքիմիական օքսիդացումը գալալին ֆազում, սենյակի շերմաստիճանում: Հաստատվել է, որ ռեակցիա առաջացնում են ալիքի  $\lambda > 270$  ՄԿ երկարութլուն ունեցող լույսալին քվանտները: Որպես օքսիդացման հիմնական պրոդուկտներ ռեակցիալի ընթացքում հայտնաբերվել են ֆենոլ և օրգանական պերօքսիդ: Մանրամասն հետազոտվել է ֆենոլի կուտակման կինետիկան: Ռեակցիալի ընթացքում գոյացած ֆենոլի քանակը կարճատև կոնտակտի տիրութլում աճում է ուղղագծորեն: Կոնտակտի տեղութլան մեծացմանը զուգընթաց տեղի է ունենում շեղում ուղիղ գծից և որոշ ժամանակից հետո հասնում է հաստատուն արժեքի: Ռեակցիոն խառնուրդում ինչպես բենզոլի, այնպես էլ թթվածնի փոքր կոնցենտրացիաների գեպքում դիտվում է գոյացած ֆենոլի քանակի անկում՝ հաստատուն արժեքին հասնելուց հետո:

Այդ անկումն այնքան ավելի կտրուկ է, որքան փոքր է բաղադրիչի կոնցենտրացիան և մեծ՝ հարուցող ճառագալթների ինտենսիվութլունը: Երբ խառնուրդին ավելացվում է (կինետիկական կորի ցանկացած մասում) այն բաղադրիչից, որով աղքատ է սվլալ խառնուրդը, կուտակվող ֆենոլի քանակը նորից մեծանում է:

Ուսումնասիրվել է ֆենոլի առաջացման կինետիկան հարուցող ճառագալթների տարբեր ինտենսիվութլունների ներքո և ռեակցիոն խառնուրդին ֆենոլի քանակներ ավելացնելիս: Առանձին ուսումնասիրվել է ֆենոլի ֆոտոքալքալումբ նույն ճառագալթների աղղեցութլան ներքո (ռեակցիոն ըստ ֆենոլի կոնցենտրացիալի և ճառագալթների ինտենսիվութլան առաջին կարգի է): Կատարված էքսպերիմենտները և հաշված սվլալները ցուլց են տալիս, որ ռեակցիալի ընթացքում ֆենոլի կուտակման կորի վերը նկարագրած տեսքը ֆենոլի առաջացման և ֆոտոքալքալման ռեակցիաների մրցակցութլան արղլունք է:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов, „О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности“, Изд. АН СССР, Москва, 1958 г.
2. В. Я. Штерн, „Механизм окисления углеводов в газовой фазе“. Изд. АН СССР, Москва, 1960 г.
3. И. И. Иоффе, Сборник „Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности“. Изд. АН СССР, 1955 г., стр. 232.
4. R. G. Norrish, G. W. Taylor, Proc. Roy. Soc. A 234, 160 (1956).
5. S. H. Burgoyne, T. L. Tang, D. M. Newitt, Proc. Roy. Soc. A 174, 379 (1940).
6. R. N. Pease, Equilibrium and Kinetics of Gas. Reactions. Princeton (1942).
7. S. H. Burgoyne, Proc. Roy. Soc. A 174, 394 (1940).

8. *J. Amsel*, С. г., 196, 1122, 1899 (1933); 197, 984 (1933); *App. Chlm.* (II) 7, 70 (1937).
9. *И. И. Иоффе, Н. А. Соколова*, ЖПХ, 18, 273 (1945).
10. *А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 60, 607 (1948). 64, 413 (1949). *J. A. Gray*, *J. Chem. Soc.* 1952, 3150. *Н. В. Фок*, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ, АН СССР. *А. А. Манташян*, Кандидатская диссертация, Москва, Институт Нефтехимического синтеза АН СССР.
11. *Н. J. F. Angus, J. McDonald Blair and D. Bryce-Smith*, *J. Chem. Soc.* 1960, 2003.
12. *J. Loeff and G. Stein*, *J. Chem. Soc.* 1963, 2623.
13. *Е. И. Гилем, Е. Ф. Штерн*, "Электронные спектры поглощения органических соединений", ИЛ, 1957, Москва.
14. *А. Мейер и Э. Зейтц*, "Ультрафиолетовое излучение". ИЛ. Москва, 1952.