

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ФЕНОЛА  
 В ПРОЦЕССЕ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА  
 В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Г. Л. ГРИГОРЯН, А. А. МАНТАШЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Изучены кинетические закономерности накопления фенола в фотохимической реакции окислении бензола в газовой фазе при различных концентрациях реагирующих веществ и интенсивностях света, при комнатной температуре. Показано, что при больших интенсивностях света скорость накопления фенола зависит от концентрации бензола, при малых же интенсивностях она является функцией концентрации бензола и кислорода. Установлено, что при малых интенсивностях света кинетические кривые имеют S-образный вид.

В предыдущей работе [1], было показано, что бензол при комнатной температуре под действием ультрафиолетового света длиной волны  $\lambda < 270 \text{ м}\mu$  с заметной скоростью окисляется в фенол и, что кинетика накопления фенола определяется конкуренцией реакций его образования и фотораспада. В данной работе представлены кинетические закономерности накопления фенола, полученные при различных составах реагирующей смеси и интенсивностях света при комнатной температуре и давлениях бензола, не превышающих упругость пара при этой температуре. Источником света служила ртутно-кварцевая лампа ПРК-7. Для изменения интенсивности света использовались металлические сетки с известной пропускающей способностью. Кинетика накопления фенола прослеживалась спектрофотометрически в ходе процесса. Установка и методика эксперимента подробно описаны в работе [1].

Результаты опытов и их обсуждение

На рисунке 1 представлены кинетические кривые накопления фенола при различных концентрациях бензола в исходной смеси. В этих опытах давление кислорода сохранялось постоянным, равным 40 мм рт. ст., а интенсивность света была максимальной ( $J_0$ ). Кривые (1), (2), ... (7) получены в условиях  $P_{\text{Сн}}$ , равным соответственно 3, 5, 10, 20, 30, 40 и 50 мм рт. ст. Наблюдаемый ход накопления фенола во времени количественно объяснен в работе [1]. Из данных, приведенных на рисунке 1, следует, что с повышением концентрации бензола увеличивается наклон линейных участков кинетических кривых и вместе с этим — предельно достижимые концентрации фенола. Однако влияние изменения концентрации бензола более существенно при относительно

низких значениях ее. Начиная с некоторой концентрации бензола ( $P_{C_6H_6} = 40$  мм рт. ст.), дальнейшее увеличение ее не приводит к изменению наклона кинетических кривых и предельной концентрации фенола. На рисунке 2 представлена зависимость скорости накопления фенола от концентрации бензола (кривая 1), рассчитанная из наклона линейных участков кинетических кривых, представленных на рисунке 1.

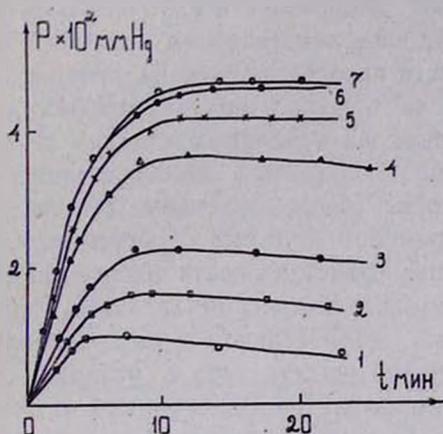


Рис. 1. Зависимость накопления фенола от времени контакта при различных концентрациях бензола и при постоянном давлении кислорода ( $P_{O_2} = 40$  мм Hg). Интенсивность света  $J_0$ .  $P_{C_6H_6}$ : 1) 3 мм Hg (1); 5 мм Hg (2); 10 мм Hg (3); 20 мм Hg (4); 30 мм Hg (5); 40 мм Hg (6); 50 мм Hg и выше (7).

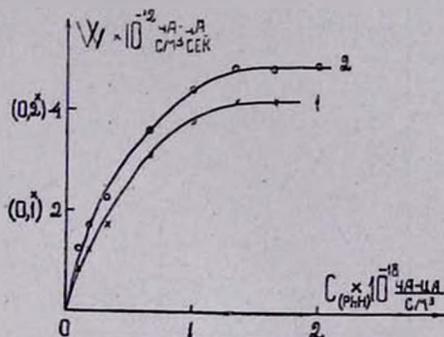


Рис. 2. Зависимость скорости образования фенола от концентрации бензола при различных интенсивностях света. 1 — при интенсивности 0,08  $J_0$ ; 2 — при интенсивности  $J_0$ .

Аналогичная зависимость обычно наблюдается для скорости накопления гидроперекисей от концентрации углеводорода при фотохимическом окислении углеводородов [2] и описывается уравнением типа  $W = \frac{A(PhH)}{B + C PhH}$ , где  $W$  — в данном случае скорость накопления фенола;  $A, B, C$  — постоянные;  $(PhH)$  — концентрация бензола.

Приведенное уравнение может быть переписано в виде:

$$\frac{1}{W} = \frac{B}{A} \frac{1}{(PhH)} + \frac{C}{A}$$

Отсюда следует, что  $\frac{1}{W}$  должна быть линейной функцией от  $\frac{1}{(PhH)}$ . На рисунке 3 построена эта зависимость на основании дан-

ных рисунка 2 (кривая 1). Как видно, экспериментальные данные действительно удовлетворяют уравнению, справедливому для фотохимического окисления парафиновых углеводородов. Таким образом, зависимость скорости накопления фенола от концентрации углеводорода

при фотохимическом окислении бензола описывается уравнением, справедливым для зависимости скорости накопления гидроперекисей от концентрации углеводородов при фотохимическом окислении парафиновых углеводородов.

Кинетика накопления фенола при различных содержаниях бензола в исходной смеси изучалась также при малой интенсивности света, составляющей 0,08 от максимальной интенсивности ( $J_0$ ). Результаты приведены на рисунке 4. Как видим, вид кинетических кривых при малой интенсивности света отличается от представленных на рисунке 1.

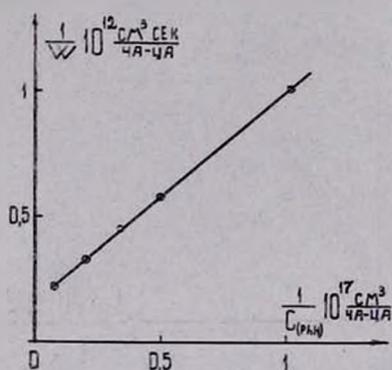


Рис. 3. Зависимость  $1/W$  от  $1/C(\text{PhH})$ .

Если при больших интенсивностях света на начальных стадиях реакции наблюдается линейная зависимость между выходом фенола и временем контакта, то при малых интенсивностях света кривые имеют автокаталитический характер. При их внимательном рассмотрении можно видеть, что в отличие от автокаталитических кривых в данном случае максимальная скорость сохраняется на протяжении заметного времени и может быть определена по наклону большого участка

кинетической кривой. Итак, при малых интенсивностях света на начальных стадиях реакции имеет место нарастание скорости до определенного значения, после чего наблюдается линейная зависимость между выходом фенола и временем контакта, нарушаемая при больших временах контакта, из-за заметно протекающей реакции фотораспада фенола. Зависимость скорости накопления фенола от концентрации бензола при малой интенсивности света, построенная по линейным участкам кинетических кривых, представлена на рисунке 2 (кривая 2). Она аналогична зависимости, полученной при большой интенсивности света (кривая 1).

Зависимость скорости накопления фенола от концентрации кислорода изучалась при постоянном давлении бензола, составляющем 40 мм рт. ст. Результаты, полученные при большой интенсивности света, представлены на рисунке 5. Из полученных данных следует, что увеличение концентрации кислорода приводит к увеличению предельных концентраций фенола. При малых концентрациях кислорода на кинетической кривой наблюдается максимум, который, как было показано в работе [1], связан с расходом кислорода. При относительно высоких концентрациях кислорода в исходной смеси концентрация фенола по достижении максимального значения остается постоянной на протяжении длительного времени. Опыты показали, что увеличение давления кислорода выше 40 мм рт. ст. не приводит к дальнейшему увеличению предельной концентрации фенола.

Как видно из рисунка 5, на начальных участках кинетических кривых выход фенола линейно растет со временем и при изменении концентрации кислорода наклон линейного участка кинетических кривых не меняется, т. е. скорость накопления фенола, судя по начальным участкам кинетических кривых, не зависит от концентрации кислорода. Максимальные концентрации фенола до  $P_{O_2} = 40$  мм рт. ст. зависят от концентрации кислорода. Эта зависимость представлена на рисунке 6.

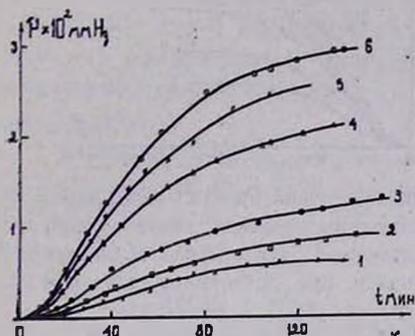


Рис. 4. Зависимость накопления фенола от времени контакта при различных концентрациях бензола и при постоянном давлении кислорода ( $P_{O_2} = 40$  мм Hg). Интенсивность света  $0,08 J_0$ .  $P_{C_6H_6}$ : 3 мм Hg (1); 5 мм Hg (2); 10 мм Hg (3); 20 мм Hg (4); 30 мм Hg (5); 40 мм Hg (6).

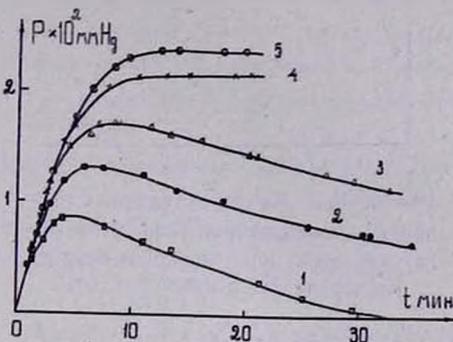


Рис. 5. Зависимость накопления фенола от времени контакта при различных концентрациях кислорода и при постоянном давлении бензола ( $P_{C_6H_6} = 40$  мм Hg). Интенсивность света  $J_0$ .  $P_{O_2}$ : 2 мм Hg (1); 5 мм Hg (2); 10 мм Hg (3); 20 мм Hg (4); 40 мм Hg (5).

Другие кинетические закономерности наблюдаются при изучении зависимости скорости накопления фенола от концентрации кислорода, когда интенсивность света мала (составляет 0,08 от  $J_0$ ). В этом случае (см. рис. 7) во-первых, кинетические кривые имеют такой же вид, что и представленные на рисунке 4 и, во-вторых, на начальных стадиях превращения появляется зависимость скорости накопления фенола от концентрации кислорода. На рисунке 8 (кривая 1) приведена эта зависимость, построенная по наклону линейных участков кинетических кривых (рисунка 7). Для сопоставления на том же рисунке (кривая 2) приведены данные, полученные при большой интенсивности света.

Следует отметить, что зависимость скорости накопления фенола от концентрации кислорода наблюдается и при фотохимическом, сенсибилизированном парами ртути, окислении бензола при малых временах контакта [3]. В работе [3] показано, что с увеличением времени контакта скорость накопления фенола увеличивается и стремится к определенному предельному значению. Сравнение этих результатов с результатами настоящей работы приводит к выводу о том, что интенсивность света и время контакта одинаково влияют на зависимость

скорости накопления фенола от концентрации кислорода. Совокупность полученных данных позволяет заключить, что при достаточно

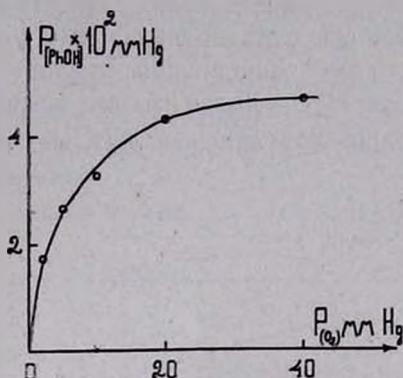


Рис. 6. Зависимость потолочных значений концентрации фенола на кинетических кривых от концентрации кислорода (по данным рис. 5).

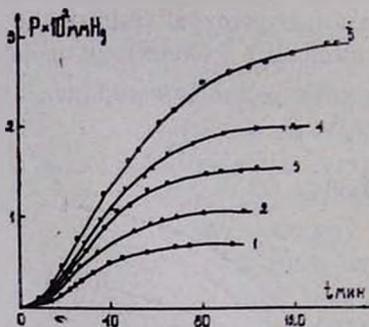


Рис. 7. Зависимость накопления фенола от времени контакта при различных концентрациях кислорода и при постоянном давлении бензола ( $P_{C_6H_6} = 40$  мм Hg). Интенсивность света  $0,08 J_0$ .  $P_{O_2} = 0,5$  мм Hg (1); 1 мм Hg (2); 2 мм Hg (3); 5 мм Hg (4); 40 мм Hg (5).

больших интенсивностях света, больших временах контакта и больших концентрациях кислорода скорость накопления фенола не зависит от концентрации кислорода. При малых значениях, перечисленных

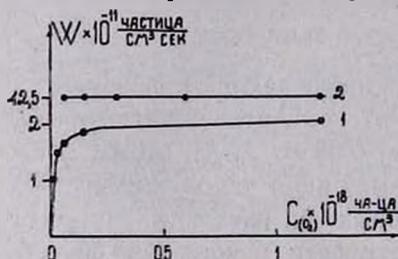


Рис. 8. Зависимость скорости образования фенола от концентрации и кислорода при различных интенсивностях света. 1 — при интенсивности  $0,08 J_0$ ; 2 — при интенсивности  $J_0$ .

выше параметров изменение каждого из них приводит к изменению скорости. В этом случае увеличение концентрации кислорода, времени контакта и интенсивности света приводит к увеличению скорости. Примечательно, что зависимость скорости от этих параметров не линейная.

Полученные результаты трудно истолковать в рамках, принятых представлений о механизме фотохимического окисления парафиновых углеводородов. Для выяснения природы, наблюдаемых кинетических закономерностей необходимы дополнительные исследования, которые позволили бы выяснить природу частиц, "ведущих процесс окисления."

ՍԵՆՅԱԿԻ ԶԻՐՄԱՍՏԻՃԱՆՈՒՄ, ԳԱՋ ՅԱԶՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԻ ՅՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ԸՆԹԱՅՔՈՒՄ ԱՌԱՋԱՅՈՂ ՅԵՆՈՒԻ ԿՈՏՏԱԿՄԱՆ ԿԻՆԵՏԱԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Չ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԻԲԱԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախորդ աշխատանքում ցույց է տրվել, որ սենյակի շերմաստիճանում  $\lambda < 270$  մկ լույսի ազդեցության տակ բենզոլը գազ ֆազում զգալի արագությամբ օքսիդանում է, առաջացնելով ֆենոլ, Ֆենոլի կուտակման դիտված կինետիկան պայմանավորված է նրա առաջացման և ֆոտոքայքայման ռեակցիաներով:

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրվել է ռեակցիայի արագության կախումը ելանյութերի կոնցենտրացիայից, լույսի տարբեր ինտենսիվությունից: Պարզված է, որ հարուցող ճառագայթների մեծ ինտենսիվության դեպքում կինետիկական կորն սկզբնամասում ուղղագիծ է, իսկ փոքր ինտենսիվությունների դեպքում՝ ոչ:

Լույսի մեծ ինտենսիվությունների դեպքում ռեակցիայի արագությունը կախված է, իսկ փոքր ինտենսիվությունների դեպքում կախված է թթվածնի կոնցենտրացիայից: Թթվածնի կոնցենտրացիան մեծացնելով, ռեակցիայի արագությունը մեծանում է և որոշ կոնցենտրացիայից ( $P_{O_2} \approx 5$  մմ Hg) հետո մնում է հաստատուն:

Ռեակցիայի արագության կախումը բենզոլի կոնցենտրացիայից նույնն է ինչպես լույսի մեծ, այնպես էլ փոքր ինտենսիվությունների դեպքում: Բենզոլի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ մեծանում է ռեակցիայի արագությունը և որոշ կոնցենտրացիայի ( $P_{C_6H_6} = 40$  մմ Hg) հասնելուց հետո մնում է հաստատուն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 19, 140 (1966).
2. Н. В. Фок, А. Б. Налбандян, Сборник „Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности“ АН СССР, Москва, 1955, стр. 219; Н. В. Фок, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, Москва, 1954; А. А. Манташян, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, Москва, 1962.
3. О. М. Ниазян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 20, 671 (1968).