

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.943

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

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

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР

Поступило 16 X 1968

Изучена температурная зависимость накопления фенола. Определена эффективная энергия активации, равная примерно 3,8 ккал/моль. Исследована зависимость скорости накопления фенола от состава реагирующей смеси при двух интенсивностях света. С увеличением содержания бензола в реагирующей смеси выход фенола сначала растет, достигая максимального значения, а далее падает. Уменьшение скорости накопления фенола подчиняется закону

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

Рис. 6, библиографические ссылки 4.

В предыдущих работах [1, 2] по фотохимическому окислению бензола в газовой фазе кинетические закономерности накопления фенола изучались при комнатной температуре в статических условиях. В данной работе эти закономерности изучены при температурах, вплоть до 500°, в струевых условиях. Это позволило изучать кинетику накопления фенола при меньших временах контакта.

Методика эксперимента была такой же, что и в работах [1, 2], однако в данном случае реакция проводилась в коаксиальном реакторе, описанном в [3]. Продукты реакции выносились в оптическую кювету, которая ранее [2] служила одновременно и реактором. Последняя была пристроена к спектрофотометру СФ-4, с помощью которого следили за накоплением фенола. Реактор обогревался электрической печью и облучался изнутри ртутно-кварцевой лампой ПРК-7. Интенсивность света при этом была больше, чем в условиях работ [1, 2]. Изменение ее, как и в [1, 2], достигалось с помощью заранее колеброванных сеток.

Результаты опытов и их обсуждение

Температурная зависимость скорости накопления фенола изучалась при постоянных концентрациях бензола и кислорода. Соотношение бензола к кислороду в реагирующей смеси составляло 1:1 при общем давлении, равном 10 мм рт. ст., при 25°.

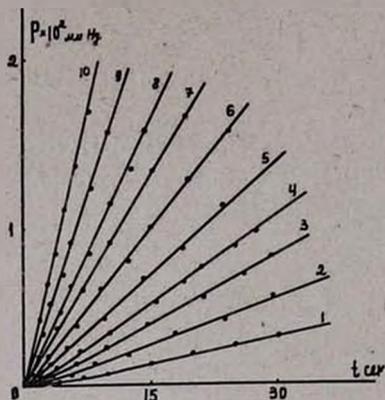


Рис. 1. Кинетические кривые накопления фенола при различных температурах, максимальной интенсивности света и соотношении $P_{C_6H_6} : P_{O_2} = 1:1$. 1 — 22; 2 — 55; 3 — 75; 4 — 95; 5 — 120; 6 — 150; 7 — 185; 8 — 205; 9 — 255; 10 — 300°.

На рисунке 1 приводятся кинетические кривые накопления фенола при различных температурах. Интенсивность света в этих опытах была максимальной. Как видно из приведенных данных, ускоряющийся характер накопления фенола, отмеченный в работе [2], в данном случае слабо выражен и почти отсутствует, по всей вероятности, из-за высокой интенсивности света. Вплоть до нескольких десятков секунд наблюдается линейная зависимость между выходом фенола и временем контакта. Повышение температуры приводит к увеличению наклона кинетических кривых.

На рисунке 2 приводится построенная по наклонам прямолинейных участков кинетических кривых температурная зависимость скорости накопления фенола (кривая 1). Здесь же представлена ее логарифмическая анаморфоза (прямая 2). Определенная из наклона прямой энергия активации составляет примерно 3,8 ккал/моль. Этот результат хорошо согласуется с данными по фотохимическому, сенсibiliзированному парами ртути окислению бензола [4].

Необходимо отметить, что кинетические закономерности накопления фенола в широком диапазоне изменения состава реагирующей смеси было трудно изучить в статических условиях [1, 2] из-за очень малых значений его выхода. Применение струевой методики позволяет получить более обширную информацию.

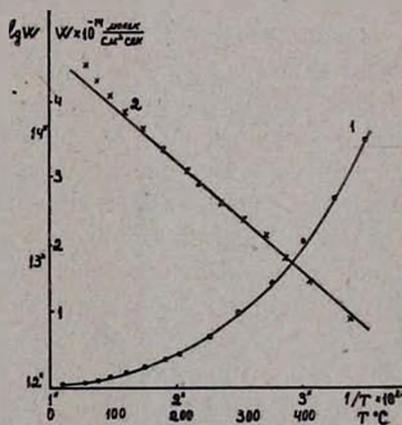


Рис. 2. Температурная зависимость скорости накопления фенола.

На рисунке 3 (кривые 1, 2 и 3) представлена зависимость скорости накопления фенола от парциального давления бензола при различных содержаниях кислорода при 300° и максимальной интенсивности света. Как видно, с увеличением содержания бензола в реагирующей смеси скорость накопления фенола во всех случаях сначала возрастает, достигая максимального значения, а затем падает. Из этих данных следует, что максимальное значение скорости зависит от концентрации кислорода в исходной смеси.

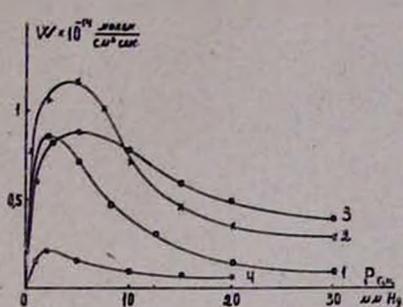


Рис. 3. Зависимости скорости накопления фенола от концентрации бензола при 300° , двух интенсивностях света (I) и различных постоянных концентрациях кислорода (в мм рт. ст.) в реагирующей смеси. 1 — $P_{O_2} = 0,2$ мм, интенсивность света I ; 2 — $P_{O_2} = 5$ мм, I ; 3 — $P_{O_2} = 40$ мм, I ; 4 — $P_{O_2} = 5$ мм, $0,1 I$.

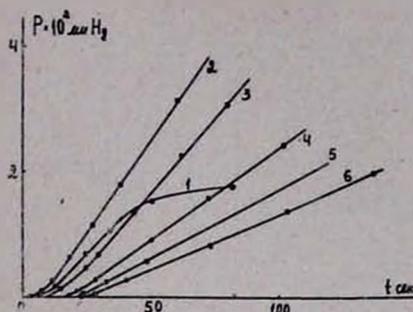


Рис. 4. Кинетические кривые накопления фенола при различных концентрациях бензола, постоянной концентрации кислорода ($P_{O_2} = 5$ мм рт. ст.), малой интенсивности света и 300° . 1 — $P_{C_6H_6} = 1$ мм рт. ст.; 2 — $P_{C_6H_6} = 2$ мм; 3 — $P_{C_6H_6} = 5$ мм; 4 — $P_{C_6H_6} = 10$ мм; 5 — $P_{C_6H_6} = 15$ мм; 6 — $P_{C_6H_6} = 20$ мм.

Кинетические закономерности накопления фенола изучались также при малых интенсивностях света. На рисунке 4 представлены кинетические кривые накопления фенола, полученные при 300° и интенсивности света в десять раз меньшей максимальной. Все опыты проводились при постоянном парциальном давлении кислорода ($P_{O_2} = 5$ мм рт. ст.) и различных содержаниях бензола. В этом случае кинетические кривые вначале имеют участки, на которых накопление фенола происходит с ускорением, а затем, как и при больших интенсивностях, наблюдается линейная зависимость его накопления от времени контакта. При малом содержании бензола в реагирующей смеси (кривая 1) наступает торможение накопления фенола. Аналогичные закономерности были получены и в статических условиях, но при гораздо меньших интенсивностях света [2]. Участок кинетической кривой, на котором накопление фенола происходит с ускорением, здесь определяется секундами, в то время как в условиях работы [2] это были минуты.

Зависимость скорости накопления фенола от концентрации бензола, рассчитанная по прямолинейным участкам кинетических кривых, приведенных в работе [4], представлена на рисунке 3 (кривая 4). При

ее сравнении с аналогичными кривыми, полученными при большой интенсивности света, видно, что скорость накопления фенола одинаково зависит от концентрации бензола как при малых интенсивностях, так и при больших, только с той разницей, что при малых интенсивностях абсолютные значения скорости ниже. Факт уменьшения скорости накопления фенола при увеличении концентрации бензола был отмечен и при фотохимическом, сенсibilизированном парами ртути окислении бензола [4]. Интересно, что кривая зависимости скорости накопления фенола от концентрации бензола после максимума, как и в работе [4], описывается уравнением

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

Изучалась также зависимость накопления фенола от концентрации кислорода при тех же двух интенсивностях света и температуре 300°.

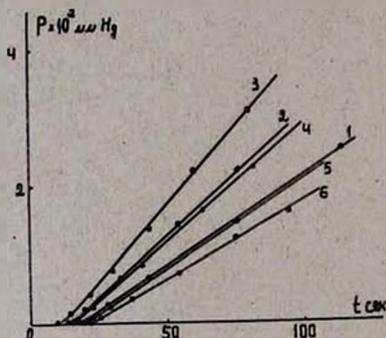


Рис. 5. Кинетические кривые накопления фенола при 300°, различных концентрациях кислорода и постоянном содержании бензола ($P_{C_6H_6} = 5$ мм рт. ст.). Интенсивность света 0,1 I. 1 — $P_{O_2} = 1$ мм; 2 — $P_{O_2} = 2$ мм; 3 — $P_{O_2} = 5$ мм; 4 — $P_{O_2} = 10$ мм; 5 — $P_{O_2} = 20$ мм; 6 — $P_{O_2} = 30$ мм.

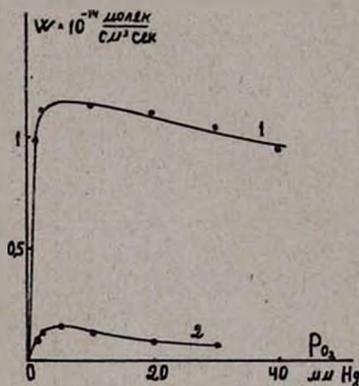


Рис. 6. Зависимость скорости накопления фенола от концентрации кислорода при двух интенсивностях. 1 — I; 2 — 0,1 I. Температура 300°.

На рисунке 5 приводятся кинетические кривые, полученные при малой интенсивности света, различных исходных концентрациях кислорода и постоянной концентрации бензола. Зависимость скорости накопления фенола от концентрации кислорода построена на рисунке 6 по прямолинейным участкам кинетических кривых для двух интенсивностей света (кривые 1 и 2). Из приведенных данных следует, что с изменением концентрации кислорода скорость накопления фенола вначале растет (особенно резко это происходит при большой интенсивности света), достигает максимума и далее уменьшается, но

уже не так резко, как это было в случае зависимости скорости накопления фенола от концентрации бензола (рис. 3).

Полученные в настоящей работе результаты в совокупности с результатами работ [1, 2, 4] выявляют необходимость постановки новых, более направленных исследований для установления природы столь необычных для фотохимического окисления углеводов кинетических закономерностей накопления промежуточного продукта.

ՄԵՆՅԱԿԱՅԻՆԷՑ ԱՎԵԼԻ ԲԱՐՁՐ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐՈՒՄ ԳԱՋ ՖԱՋՈՒՄ ԲԵՆՁՈՒԻ
ՅՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ ԱՌԱՋԱՑՈՂ ՖԵՆՈԼԻ ԿՈՒՏԱԿՄԱՆ
ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ա. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրվել են 300° -ում բենզոլի ֆոտոքիմիական օքսիդացման ռեակցիայում առաջացող ֆենոլի կուտակման կինետիկական օրինաչափությունները հարուցող ճառագայթների երկու տարբեր ինտենսիվությունների (I և $0,1 I$) և ռեակցիայի մեջ մտնող նյութերի տարբեր հարաբերությունների դեպքում: Ռեակցիայի ջերմաստիճանային կախումից հաշված էֆֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան $3,8$ կկալ/մոլ է: Ռեակցիայի արագության կախումը ելանյութերի կոնցենտրացիայից լուրորինակ է՝ արագությունը մեծացնելիս ֆենոլի կուտակման արագությունը մեծանում է, ընդունում է մեծագույն արժեք և ապա հարաբերության հետագա մեծացմանը զուգընթաց փոքրանում է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Լ. Գրիգորյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 19, 140 (1966).
2. Գ. Լ. Գրիգորյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 20, 956 (1967).
3. Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, *Изв. АН АрмССР, ХН*, 14, 517 (1961).
4. Օ. Մ. Ուսաչյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 20, 671 (1967).