

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.943+547.532

ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

1. КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ ФЕНОЛА В РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО
 ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА

А. А. МАНТАШЯН, О. М. НИАЗЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 18 XII 1970

Изучена реакция термического окисления бензола в фенол. Найдены кинетические закономерности накопления фенола в зависимости от концентрации реагентов в пустом и заполненном кварцевым боем сосудах.

Выявлены новые факты. Для их объяснения сделано предположение, что фенол образуется в результате цепной разветвленной реакции, в которой обрыв цепей происходит эффективнее разветвления. Рассмотрен вероятный механизм. Показано, что скорость накопления фенола описывается уравнением типа $W = N(1 - e^{-\varphi t})$.

Рис. 7, библиографических ссылок 25.

Окисление бензола в газовой фазе все еще недостаточно исследовано.

В основном изучена феноменология процесса [1—14]. Показано, что процесс подчиняется закономерностям вырожденно-разветвленных цепных реакций. Определены некоторые макрокинетические параметры [8,13]: энергия активации по максимальной скорости [7,14], порядки по компонентам [6,13] и т. д. Только в работах Иоффе [10,11], Норриша и Тейлора [12] предложена конкретная схема образования промежуточного продукта реакции—фенола. Однако эта схема основана на сравнительно небольшом экспериментальном материале и поэтому не может рассматриваться как окончательно установленная.

В данной работе сделана попытка более подробно изучить кинетические закономерности накопления фенола на начальных стадиях окисления бензола.

Опыты проводились в струевых условиях на установке атмосферного давления, описанной в работе [8]. Реактором служил кварцевый сосуд объемом 22 см³, предварительно промытый плавиковой кислотой. Струя бензола регулировалась изменением температуры в испарителе бензола. Кислород подавался из баллона. Реагирующая смесь разбавлялась азотом, подаваемым из баллона. Предварительно подогретая газовая смесь поступала в реактор. Конденсируемые продукты реакции вместе с бензолом вымораживались в ловушках, погруженных в жидкий азот. Определение фенола производилось фотоколориметрически [15].

На рисунке 1 представлены кинетические кривые накопления фенола для реагирующей смеси состава: $P_{C_6H_6} = 170$, $P_{O_2} = 85$, $P_{N_2} = 425$ мм рт. ст., полученные при различных температурах (600, 640, 660°). Как видно, накопление фенола, в соответствии с данными работ [8,12], происходит с ускорением. Замедление накопления, по-видимому, связано с дальнейшим окислением [16] или распадом фенола.

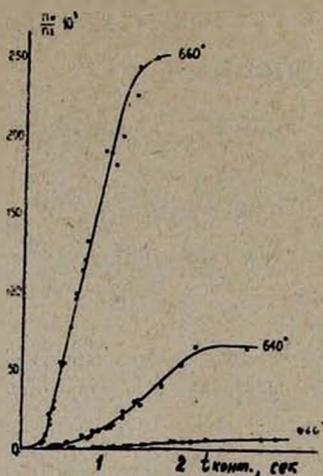


Рис. 1. Кинетика накопления фенола при 600, 640 и 660°. $P_{C_6H_6} = 170$ мм рт. ст., $P_{O_2} = 85$ мм рт. ст., $P_{N_2} = 425$ мм рт. ст., $\frac{n_F}{n_B}$ — мольное отношение фенола к исходному бензолу.

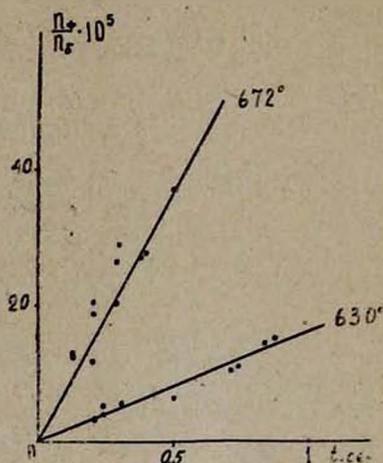


Рис. 2. Кинетика накопления фенола в заполненном реакторе (свободный объем 7 мл) при 630 и 672°, $P_{C_6H_6} = 170$ мм рт. ст., $P_{O_2} = 85$ мм рт. ст., и $P_{N_2} = 425$ мм рт. ст., $\frac{n_F}{n_B}$ — мольное отношение фенола к исходному бензолу.

В работе [8] было показано, что изменение S/V (S —поверхность, V —объем реакционного сосуда) влияет на скорость окисления бензола. Нами были поставлены опыты по установлению влияния поверхности на кинетические закономерности накопления фенола. На рисунке 2 приводится кинетика накопления фенола при 630 и 672° в заполненном кварцевым боем сосуде. Как видно из этих данных, увеличение поверхности привело к уменьшению максимальной скорости и исчезновению периода индукции. Этот результат является несколько неожиданным, так как увеличение S/V должно было привести к увеличению периода индукции, а не к сокращению его.

Из данных предыдущих исследований известно, что отношение O_2/C_6H_6 влияет на выход фенола [8], а максимальный выход наблюдается при $O_2/C_6H_6 = 1$ [12]. Следует отметить, что относительно влияния концентрации кислорода на скорость окисления бензола имеются разноречивые данные [6, 8, 12, 13]. Исходя из этого, в настоящей работе подробно изучено влияние концентрации кислорода на скорость накопления

фенола. Опыты проводились при постоянном общем давлении реагирующей смеси и постоянном парциальном давлении бензола. Концентрация кислорода варьировалась изменением содержания азота.

На рисунке 3 приводится зависимость скорости накопления фенола от концентрации кислорода при 600° , $P_{C_6H_6} = 304$ мм рт. ст. и $t_{\text{конт.}} = 0,76$ сек (кр. 1). Как видно из приведенных результатов, с увеличением концентрации кислорода скорость накопления фенола растет, достигая предельного значения и далее не меняется. Интересно, что при относительно больших временах контакта ($t_{\text{конт.}} = 2,9$ сек) изменение концентрации кислорода в широких пределах не приводит к изменению скорости накопления фенола (кр. 2).

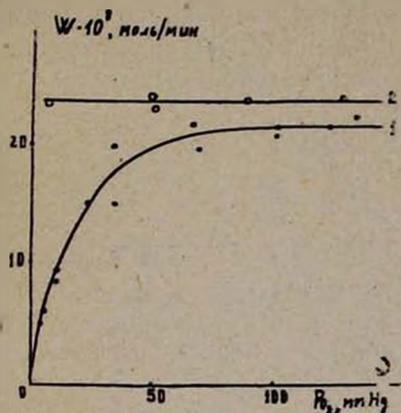


Рис. 3. Зависимость скорости накопления фенола от концентрации кислорода при 600° : 1 — $t_{\text{конт.}} = 0,76$ сек., $P_{C_6H_6} = 304$ мм рт. ст., 2 — $t_{\text{конт.}} = 2,9$ сек., $P_{C_6H_6} = 345$ мм рт. ст.

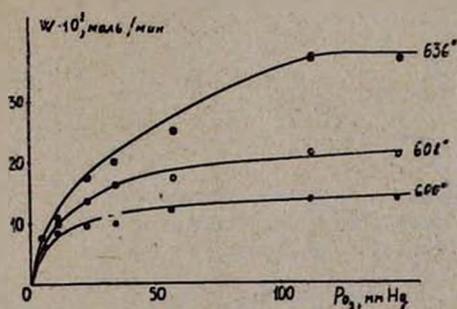


Рис. 4. Зависимость скорости накопления фенола от концентрации кислорода в заполненном реакторе (свободный объем 7 мл) при различных температурах и $t_{\text{конт.}} = 0,22 \div 0,24$ сек., $P_{C_6H_6} = 306$ мм рт. ст.

Результаты опытов в заполненном кварцевым боем сосуде приводятся на рисунке 4. В этом случае зависимость скорости накопления фенола наблюдается в более узком интервале изменения содержания кислорода и при меньших временах контакта ($t_{\text{конт.}} = 0,24 + 0,22$ сек), чем в пустом сосуде (рис. 3). Сопоставление данных, полученных при различных температурах, приводит к выводу, что с увеличением температуры расширяются пределы концентрации кислорода, в которых наблюдается изменение скорости накопления фенола.

В связи с наблюдаемыми закономерностями изучалось также влияние содержания кислорода в реагирующей смеси на период индукции (в пустом сосуде). На рисунке 5 представлены кинетические кривые, полученные при 636° , различных содержаниях кислорода, постоянных содержаниях бензола и общем давлении. Из кинетических кривых видно, что увеличение концентрации кислорода сокращает период индукции.

Зависимость скорости накопления фенола от концентрации бензола изучалась при 600° . Опыты проводились при $t_{\text{конт.}} = 1,65 \text{ сек}$ и постоянном содержании кислорода ($P_{O_2} = 100 \text{ мм рт. ст.}$). Из рисунка 6 видно, что с увеличением концентрации бензола скорость накопления достигает максимального значения и далее не меняется. Порядок реакции по бензолу при малых его концентрациях оказался равным единице.

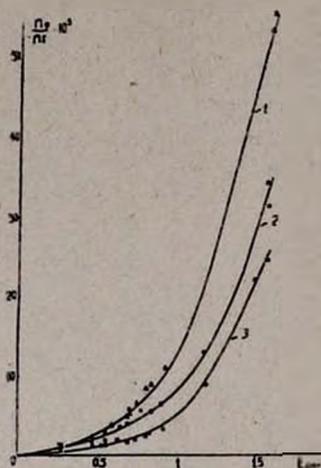


Рис. 5. Кинетика накопления фенола при различных содержаниях кислорода и 636° .

$\frac{n_f}{n_b}$ — мольное отношение фенола к исходному бензолу.

1 — $P_{C_6H_6} : P_{O_2} : P_{N_2} = 2 : 2 : 4$;

2 — $P_{C_6H_6} : P_{O_2} : P_{N_2} = 2 : 1 : 5$;

3 — $P_{C_6H_6} : P_{O_2} : P_{N_2} = 2 : 0,25 : 5,75$.

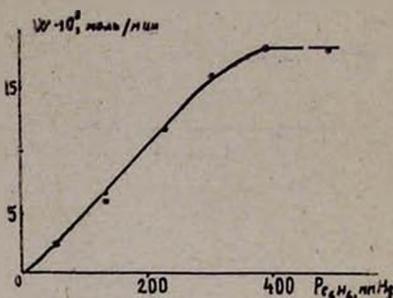


Рис. 6. Зависимость скорости накопления фенола от концентрации бензола при $T=600^\circ$, $P_{O_2} = 100 \text{ мм рт. ст.}$, $t_{\text{конт.}} = 1,65 \text{ сек}$.

Обсуждение результатов

Накопление фенола в пустом сосуде происходит с ускорением (рис. 1), что характерно для цепных разветвленных и вырожденно-разветвленных реакций. Исходя из этого, в соответствии с уравнением

$$W = Ne^{\varphi t}, \quad (1)$$

которым описывается протекание указанных реакций во времени [17], по начальным участкам кинетических кривых (рис. 1) определялась величина φ . Оказалось, что при 600° $\varphi = 1,6$, $640^\circ - 2,7$ и $660^\circ - 5,3 \text{ сек}^{-1}$. Пользуясь этими величинами и имея в виду, что скорости образования и накопления фенола могут совпадать практически только на начальных участках кинетических кривых, мы оценили изменение скорости образования фенола при более высоких временах контакта.

Легко убедиться, что при 640° с изменением времени контакта от 0,4 до 3,4 *сек* скорость образования фенола должна возрасти в $10^{3,5}$ раз, а при 660° с изменением времени контакта от 0,3 до 2,3 *сек* — в $10^{1,6}$ раз. Расчет показывает, что в результате этого при 640° к моменту $t_{\text{конт.}} = 3,4 \text{ сек} \sim 30\%$ бензола должно было израсходоваться, превращаясь в фенол (если считать, что из одной молекулы бензола образуется одна молекула фенола), а при 660° к моменту $t_{\text{конт.}} = 2,3 \text{ сек}$ — гораздо большая доля. Однако опыты показали, что при 640° , когда $t_{\text{конт.}} = 3,4 \text{ сек}$ и 660° , когда $t_{\text{конт.}} = 2,3 \text{ сек}$, как и при меньших временах контакта, процент превращения бензола незначителен. В связи с этим противоречием обратим внимание на то, что обычно вырожденно-разветвленные реакции характеризуются сравнительно малыми значениями φ [17]. В частности, величина φ , вычисленная по данным Хиншельвуда [1], для общего процесса окисления бензола (изменение ΔP во времени) оказывается равной $0,0075 \text{ сек}^{-1}$ [17].

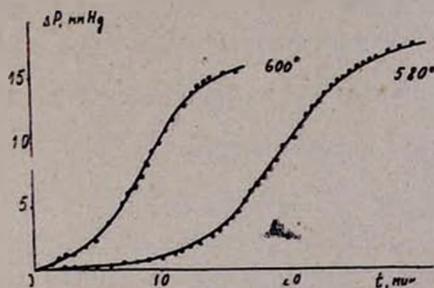


Рис. 7. Кинетика окисления бензола при 580 и 600° . $P_{\text{C}_6\text{H}_6} : P_{\text{O}_2} = 2:1$, $P_{\text{O}} = 75 \text{ мм рт. ст.}$

Нами специально изучалось термическое окисление бензола в статических условиях при тех составах реагирующей смеси ($P_{\text{C}_6\text{H}_6} = 50 \text{ мм рт. ст.}$, $P_{\text{O}_2} = 50 \text{ мм рт. ст.}$), при которых исследовалась кинетика накопления фенола (рис. 1). Полученные результаты при 580 и 600° в координатах $\Delta P - t$ представлены на рисунке 7. Вычисленная из этих данных величина φ при 600° оказалась равной $0,0053 \text{ сек}^{-1}$. Отметим, что период индукции в этом случае $\sim 10^2$ раз больше времени, при котором достигается максимальная концентрация фенола.

Итак, кинетические параметры, характеризующие накопление фенола, и общее превращение бензола не соответствуют друг другу. Отсюда можно сделать вывод, что накопление фенола с отмеченными закономерностями предшествует вырожденно-разветвленному превращению бензола.

Следует обратить внимание на то, что уравнение (1), хотя формально и описывает начальные участки кинетических кривых накопления фенола, тем не менее ряд экспериментальных фактов при этом остается не

объясненным. Кроме приведенной выше оценки и аномального действия поверхности на кинетику накопления фенола укажем и на то, что накопление фенола на значительном участке кинетической кривой происходит с постоянной скоростью (рис. 1).

В выполненных за последнее время исследованиях по механизму фотохимического окисления бензола [21—24] установлен ряд кинетически закономерностей накопления фенола, во многом совпадающих с результатами настоящей работы. В частности, было показано, что при фотохимическом окислении бензола накопление фенола также происходит с ускорением в начале процесса и по линейному закону при более высоких временах контакта; наблюдается аналогичная зависимость скорости от концентрации кислорода и бензола и т. д.

Для объяснения кинетических закономерностей накопления фенола в случае фотохимического окисления одним из нас [19, 20] была выдвинута гипотеза, согласно которой образование фенола происходит в результате цепной разветвленной реакции, в которой разветвления реализуются медленнее обрыва цепей. На основании этого предположения интерприрование дифференциального уравнения по активным центрам

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + fn - gn \quad \text{при } g > f \text{ и граничных условиях } n = 0 \text{ при } t = 0$$

приводит к выражению для скорости [17]

$$W = N(1 - e^{-\varphi t}), \quad (II)$$

где $\varphi \equiv g - f$.

Согласно уравнению (II), скорость образования фенола должна возрасти во времени, достигая предельного значения, и далее оставаться постоянной до уменьшения ее из-за выгорания исходных веществ. Кинетическая кривая вначале должна иметь вогнутый участок, затем переходящий в прямую линию (рис. 1). Таким образом, в соответствии с уравнением (II) нелинейное накопление фенола вначале процесса должно быть обусловлено установлением длины цепи, а время достижения максимальной скорости фактически является временем развития цепи.

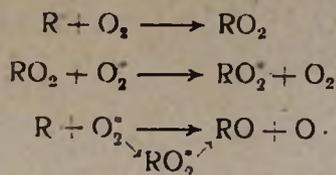
Пользуясь соотношением $t = \Delta\tau \cdot \nu$ (где t — время развития цепи, $\Delta\tau$ — время развития одного звена, а ν — длина цепи), можно показать, что если развитие цепи происходит в результате бимолекулярной реакции с энергией активации 25—30 ккал/моль и если длина цепи составляет ~ 100 звеньев (по аналогии с окислением метана [18]), в условиях нашего эксперимента время развития цепи может достигать 0,5—1 сек (что соответствует полученным нами экспериментальным значениям).

Из уравнения (II) следует, что увеличение S/V должно приводить к уменьшению времени установления цепи. Действительно, с увеличением S/V увеличивается g^* , а следовательно, уменьшается время, при котором экспоненциальный член становится пренебрежимо малым. Кроме того, уменьшится и максимальная скорость, так как

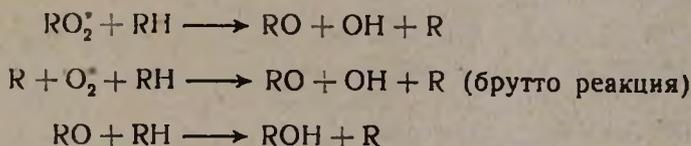
член, стоящий перед скобкой, обратно пропорционален $(g - f)$. Именно эти закономерности наблюдаются на опыте (рис. 2).

Наблюденные на опыте зависимости скорости накопления фенола от концентрации реагентов при различных временах контакта также можно объяснить с помощью уравнения (II) при рассмотрении конкретных реакционных схем.

В случае фотохимического окисления бензола были рассмотрены следующие вероятные реакции, приводящие к образованию фенола [19,20].



или



Участие фенильных и соответствующих им перекисных радикалов в образовании фенола при фотохимическом окислении бензола было показано методом ЭПР [21].

Полученные в настоящей работе закономерности можно объяснить, в частности, при допущении существования следующих элементарных реакций с участием фенильных радикалов.

- | | |
|--|--|
| 1. $R + O_2 \longrightarrow RO + O$ | 5. $O + RH \longrightarrow OH + R$ |
| 2. $R + O_2 \longrightarrow \text{продукт} + R'$ | 6. $OH + RH \longrightarrow H_2O + R$ |
| 3. $R' + RH \longrightarrow \text{продукт} + R$ | 7. $R + \text{ст.} \longrightarrow \text{гибель}$ |
| 4. $RO + RH \longrightarrow ROH + R$ | 8. $R' + \text{ст.} \longrightarrow \text{гибель}$ |

Зарождение цепей может происходить гомогенным или гетерогенным путями.

Рассматриваемая здесь реакция разветвления (1) эндотермична на $\sim 26-28$ ккал/моль и поэтому будет протекать примерно с такой же энергией активации (см. сделанную выше оценку).

В результате элементарного акта (3) (и других возможных реакций с участием R' , не рассмотренных здесь) могут образоваться низкомолекулярные соединения, обнаруживаемые в продуктах реакции [8, 12, 13]. Приведенная предположительная схема, по-видимому, не включает и другие возможные реакции.

Интерпретирование дифференциального уравнения по радикалу R с применением квазистационарности по остальным центрам в предполо-

жении, что реакция (2) протекает быстрее (1) приводит к следующему выражению для скорости накопления фенола (ROH):

$$W = \frac{K_7 W_0}{\left[\alpha K_2 + \frac{K_7}{(O_2)} - 2K_1 \right]} \left\{ 1 - \exp - \left[\alpha K_2 + \frac{K_7}{(O_2)} - 2K_1 \right] (O_2) t \right\}. \quad (III)$$

где W_0 — скорость зарождения цепей, а $\alpha = 1 - \frac{K_2(RH)}{K_2(RH) + K_8}$.

Полученное уравнение удовлетворительно описывает наблюдаемые закономерности накопления фенола. Действительно, при больших содержаниях кислорода и временах контакта скорость накопления фенола будет определяться членом, стоящим перед скобкой. При малых временах контакта и содержаниях кислорода экспоненциальным членом пренебрегать, по сравнению с единицей, нельзя. Отсюда наблюдаемая на опыте зависимость скорости от концентрации кислорода при определенных временах контакта.

Из уравнения (III) следует также, что увеличение концентрации кислорода должно сокращать время достижения максимальной скорости, что на самом деле и наблюдается (рис. 3). Действие поверхности на период индукции и максимальную скорость, согласно уравнению (III), связано с константами K_7 и K_8 . Зависимость скорости от концентрации углеводородов определяется членом α (рис. 6).

Из данных рисунков 1 и 2 можно определить энергию активации по максимальным скоростям накопления фенола в пустом и заполненном сосудах. Оценка показывает, что в первом случае она больше ($\sim 75 \pm 5$ ккал/моль), чем во втором ($\sim 63 \pm 2$ ккал/моль). Этот результат может говорить о том, что в заполненном сосуде инициирование цепей преимущественно протекает гетерогенно на поверхности, поэтому в соответствии с уравнением (III) энергия активации члена, стоящего перед скобкой, уменьшится. Для подтверждения или опровержения рассматриваемой здесь точки зрения необходимы опыты по изучению влияния различных поверхностей на скорость реакции и кинетических закономерностей накопления других промежуточных продуктов.

Наличие этих данных позволит конкретизировать элементарные реакции, с участием которых происходит образование фенола.

Совсем недавно появилась работа [25], в которой изучено термическое окисление бензола по изменению общего давления. Авторы, определяя ϕ (макрокинетический параметр общего процесса превращения бензола) при различных составах и давлениях реагирующей смеси, делают конкретные выводы относительно механизма образования одного из промежуточных продуктов реакции — фенола. Интересно, что этот механизм совпадает с рассмотренным в [19,20] механизмом образования фенола для случая фотохимического окисления бензола (материалы симпозиумов [19,20] вышли в свет тогда, когда авторы [25] посылали в печать свою работу, поэтому об этом они могли не знать).

ԴԱԶ ՖԱԶՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄ

1. ԲՆԶՈՒԻ ԶԻՐՄԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԲԵՆԿՑԻԱՑՈՒՄ ՖԵՆՈՒԻ ԿՈՒՏԱԿՄԱՆ ԿՈՆՏԻԿՈՆ

Ա. Ն. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Ո. Մ. ՆԻԱԶՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԻՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է ֆենոլի առաջացումը բենզոլի շերմային օքսիդացման ռեակցիայով: Կտնված են ֆենոլի կուտակման կինետիկական օրինաչափությունները՝ կախված ռեզինտների կոնցենտրացիաներից, դատարկ և քվարցի կտորտանքներով լցված անոթներում: Ի հայտ են բերված նոր փաստեր: Դրանց բացատրման համար արված է ենթադրություն, որ ֆենոլն առաջանում է ճյուղավորված շղթայական ռեակցիայի հետևանքով, որի ընթացքում շղթաների խզումը պերիշլոդ է:

Քննարկված է հավանական մեխանիզմ: Ցույց է տրված, որ ֆենոլի կուտակման արագությունը նկարագրվում է.

$$W = N(1 - e^{-\tau t})$$

տեսքի հավասարումով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Fort, C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A127, 804, 218 (1930).
2. J. Amler, C. r., 197, 984 (1933).
3. J. Amler, Ann. chim., 7, 70 (1937).
4. J. H. Burgoyne, T. L. Tang, D. M. Newitt, Proc. Roy. Soc., A174, 379 (1940).
5. J. H. Burgoyne, Proc. Roy. Soc., A161, 78 (1937).
6. J. H. Burgoyne, Proc. Roy. Soc., A174, 394 (1940).
7. J. H. Burgoyne, Proc. Roy. Soc., A175, 538 (1940).
8. И. И. Иоффе, Я. С. Левин, Е. В. Соколова, И. Г. Кронич, И. И. Широкова, ЖФХ, 28, 1386 (1954).
9. И. И. Иоффе, Я. С. Левин, И. Г. Кронич, ЖФХ, 28, 1395 (1954).
10. И. И. Иоффе, ЖФХ, 28, 1555 (1954).
11. И. И. Иоффе, Сб. Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, Москва, 1955.
12. R. G. W. Norrish, G. W. Taylor, Proc. Roy. Soc., A234, 160 (1956).
13. J. Drillet, C. r., 251, 2359 (1960).
14. J. Drillet, P. Zaffitt, C. r., 252, 408 (1961).
15. И. И. Иоффе, Е. В. Соколова, ЖПХ, 18, 273 (1945).
16. И. И. Иоффе, ЖФХ, 28, 772 (1954).
17. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, Ленинград, 1934.
18. Н. Н. Семенов, «О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности», Изд. АН СССР, Москва, 1958.
19. А. А. Мангашиян, Второй Всесоюз. симпозиум по горению и взрыву, Ереван, 1969, стр. 173.

20. A. A. Mantashian, G. L. Grigorian, O. M. Niazian, M. D. Musseridze, A. B. Nalbandian, International Symposium on gas Kinetics, I. Text of contributed Papers, P. 400; II. Text of Plenary Lectures and Discussion 8—11 July, Szeged Hungary, 1969, p. 208.
21. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 177, 149 (1967).
22. О. М. Нязян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 20, 671 (1967).
23. Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 22, 379 (1969).
25. M. O. Delcourt-Euverte, J. Drillet, Bull. soc. chim. Fr., 1970, 5.