

ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

II. КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ ФЕНОЛА В РЕАКЦИИ, ИНИЦИИРОВАННОЙ БРОМБЕНЗОЛОМ

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

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 14 V 1971

Изучено инициированное бромбензолом окисление бензола в газовой фазе в интервале температур 500—603°. Показано, что закономерности накопления фенола описываются уравнением

$$W = N(1 - e^{-At})$$

Рис. 3, библиографические ссылки 6.

Исследования по фотохимическому [1] и термическому [2] окислению бензола привели к выводу, что скорость накопления фенола в этих процессах может быть описана уравнением вида:

$$W = N(1 - e^{-At}), \quad (1)$$

где A —величина, пропорциональная разности скоростей обрыва и разветвления цепи, зависящая от концентрации исходных веществ.

Исходя из этого, было сделано предположение, что фенол может образоваться в результате цепной разветвленной реакции, в которой разветвления происходят медленнее обрыва цепей.

В данной работе изучены закономерности накопления фенола в реакции, инициированной бромбензолом, с целью установления отличительных и сходных сторон данного процесса в сравнении с термическим и фотохимическим окислением.

Применение бромбензола в качестве инициатора позволяет осуществить реакцию при сравнительно низких температурах [3]. Кроме того, надо полагать, что в этом случае, как и при фотохимическом окислении [4], реакция инициируется фенильными радикалами (образование последних предполагается в результате разрыва относительно слабой С—Вг связи).

Опыты проводились в струевых условиях на вакуумной установке, описанной в работах [1]. Смесь реагентов с инициатором готовилась в стеклянных колбах. Давление реагирующей смеси в реакторе составляло 30 мм рт. ст. (в отдельных опытах 80 мм рт. ст.). Фенол анализировался фотоколориметрическим способом [5].

На рисунке 1 (а и б) представлена кинетика накопления фенола при двух температурах: 500 и 550°. Как видим, при 550° вначале накопление фенола происходит с ускорением, а затем с постоянной скоростью, в то время как при 500° с самого начала наблюдается линейная зависимость между выходом фенола и временем контакта. Замедление накопления фенола, как и при термическом окислении [2], по-видимому, связано с дальнейшим окислением [6] или распадом фенола.

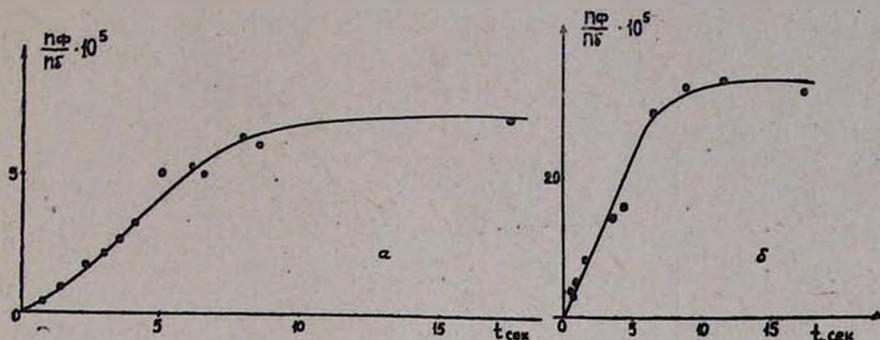


Рис. 1. Кинетика накопления фенола: а — при $T = 500^\circ$, $P_{C_6H_6} = 40$, $P_{O_2} = 10$, $P_{N_2} = 30$, $P_{\text{реак.}} = 80$ мм рт. ст. и содержании инициатора 1,25% общей смеси. б — при $T = 550^\circ$, $P_{C_6H_6} = 7,5$, $P_{O_2} = 3,75$, $P_{N_2} = 18,75$, $P_{\text{реак.}} = 30$ мм рт. ст. и содержании инициатора — 0,4% общей смеси. $\frac{П_{\text{ф}}}{П_{\text{б}}}$ — мольное отношение фенола к исходному бензолу.

Изучение зависимости выхода фенола от содержания инициаторов в исходной смеси показало, что скорость накопления фенола вначале растет с увеличением содержания инициатора (до 2%) и далее не меняется.

Отдельно проверялась возможность образования фенола в результате непосредственного окисления бромбензола. С этой целью готовилась смесь, содержащая инициатор, кислород и азот. Парциальное давление кислорода в реакторе составляло 3,75 азота — 26,03 мм рт. ст., а бромбензол в общей смеси составлял 0,75%. Опыты, проведенные при 550°, показали, что в этом случае также наблюдается образование фенола, но в значительно меньших количествах (в 4 раза). Сопоставление данных по термическому и иницированному окислению показало, что в последнем случае выход фенола на порядок больше.

При 550° изучалась зависимость скорости накопления фенола от концентрации кислорода. В этих опытах парциальное давление бензола поддерживалось постоянным (111,5 мм рт. ст.), а давление кислорода изменялось до 12 мм рт. ст. Постоянству общего давления в реакторе достигалось изменением содержания азота. Результаты опытов при двух временах контакта $t_x = 6$ сек и $t_x = 1$ сек (в области линейного накопления фенола) показали, что изменение содержания кислорода в ука-

занных пределах не влияет на скорость накопления фенола. Иные данные получены при временах контакта менее одной секунды. Результаты, полученные при $t_k = 0,46$ сек и $T = 538-603^\circ$, представлены на рисунке 2. Как видно, в этом случае с ростом содержания кислорода в реагирующей смеси наблюдается увеличение скорости накопления фенола до определенного предела и далее скорость не меняется. Кроме того, с повышением температуры увеличивается концентрация кислорода, при которой достигается максимальная скорость. Аналогичные результаты были получены при термическом окислении бензола [2].

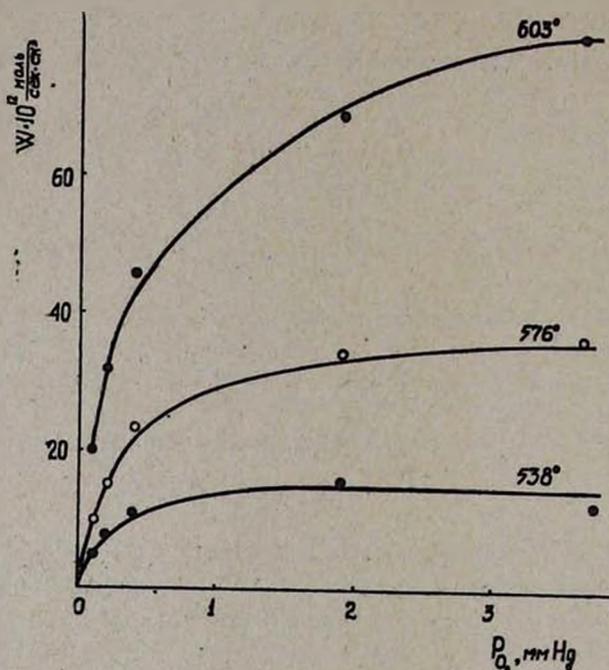


Рис. 2. Зависимость скорости накопления фенола от концентрации кислорода при $T = 538, 576$ и 603° , $t_{\text{конт.}} = 0,46$ сек, $P_{C_6H_6} = 11,25$, $P_{O_2} + P_{N_2} = 18,75$, $P_{\text{реак.}} = 30$ мм рт. ст., содержание инициатора — $0,6\%$ общей смеси.

Зависимость скорости накопления фенола от концентрации бензола изучалась при постоянном парциальном давлении кислорода $3,75$ и общем давлении в 30 мм рт. ст. Результаты, полученные при 550° , представлены на рисунке 3. Интересно отметить, что изменение времени контакта сказывается на зависимости скорости накопления фенола от концентрации бензола.

Как отмечено выше, в работе [2] было высказано предположение, что образование фенола в реакции термического окисления бензола, на начальных стадиях процесса, происходит в результате цепной разветвленной реакции, в которой реакция разветвления протекает медленнее реак-

ции обрыва цепей. В свете этого предположения наблюдаемый на опыте период индукции для накопления фенола рассматривался как время, в течение которого происходит установление цепи. Выведенное уравнение (1) объясняет экспериментальные результаты настоящей работы. Зависимость скорости накопления фенола от концентрации кислорода и бензола также можно объяснить с помощью уравнения (1) при рассмотрении конкретных реакционных схем. В частности, в работе [2] было показано, что при предположении определенных элементарных актов показатель экспоненты (A) в приведенном уравнении может зависеть от концентрации кислорода. В этом случае при малых временах контакта и малых содержаниях кислорода в реагирующей смеси (когда экспоненциальным членом в уравнении (1) нельзя пренебречь), по мере увеличения концентрации кислорода, экспоненциальный член будет уменьшаться, а скорость накопления фенола будет расти, достигая предела.

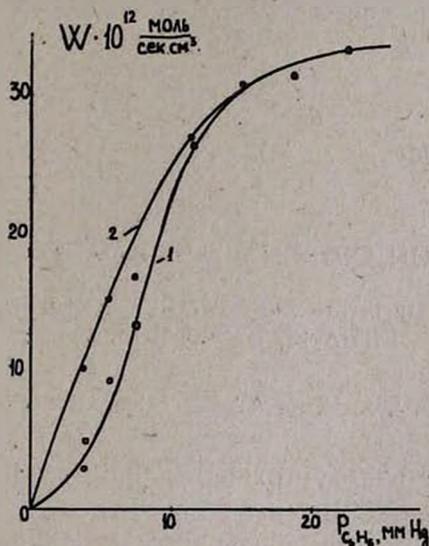


Рис. 3. Зависимость скорости накопления фенола от концентрации бензола при $T=550^\circ$, $P_{O_2} = 3,75$, $P_{C_6H_6} + P_{N_2} = 26,26$ мм рт. ст. и содержание инициатора — 0,6% общей смеси. 1 — при $t_{\text{конт.}} = 1$ сек; 2 — при $t_{\text{конт.}} = 6$ сек.

Если предположить, что зависимость скорости накопления фенола от концентрации бензола в основном определяется членом, стоящим перед скобкой в уравнении (1), то изменение времени контакта сказывается на величине скорости, в условиях, когда по сравнению с единицей экспоненциальным членом нельзя пренебречь. Этот вывод также находится в согласии с экспериментальными данными (см. рис. 3).

ԳԱԶ ՖԱԶՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ

II. ՖԵՆՈՒԻ ԿՈՒՑԱԿՄԱՆ ԿՆԵՑԻԿԱՆ ԲԵՆԶՈՒԻ ԲՐՈՄԲԵՆԶՈՒՆՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԴԵՄՈՆՍՏՐԱՑՈՒՄ

Օ. Մ. ՆՈՒՉՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է ֆենոլի առաջացումը բենզոլի բրոմբենզոլով հարուստացված օքսիդացման ռեակցիայում $500-603^\circ$ ։ Գտնված են ֆենոլի կուտակման կինետիկ օրինաչափությունները կախված թթվածնի, բենզոլի կոնցենտրացիաներից։ Ցույց է տրված, որ ֆենոլի կուտակման արագությունը կախված է ոչ միայն ռեագենտների կոնցենտրացիաներից, այլև կոնտակտի ժամանակամիջոցից։

Ստացված արդյունքներից հետևում է, որ ֆենոլի կուտակման արագությունը նկարագրվում է

$$W = N(1 - e^{-At})$$

տեսքի հավասարումով։

OXIDATION OF BENZENE IN GASEOUS PHASE

II. KINETICS OF PHENOL ACCUMULATION IN THE REACTION INITIATED BY BROMOBENZENE

O. M. NIAZIAN, A. H. MANTASHIAN and A. B. NALBANDIAN

Gaseous phase benzene oxidation initiated by bromobenzene has been studied in $500-603^\circ$ temperature range.

It has been shown that phenol accumulation is described by the following equation

$$W = N(1 - e^{-At}).$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Մ. Ունաչյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 20, 671 (1967). Գ. Լ. Գրիգորյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 20, 956 (1967). Գ. Լ. Գրիգորյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, *Արմ. քիմ. ժ.* 22, 379 (1969). 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 p. 208, 8-11 July, Szeged, Hungary, 1969.
2. Ա. Ա. Մանտաշյան, Օ. Մ. Ունաչյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 24, 559 (1971), (в печати).

3. *О. М. Ниазян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, Арм. хим. ж., 21, 266 (1968). *О. М. Ниазян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян* «Второй Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву», Ереван, стр. 170 (1969).
- 4 *Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 177, № 1, 149 (1967).
5. *И. И. Иоффе, Е. В. Соколова*, ЖПХ 18, 273 (1945).
6. *И. И. Иоффе*, ЖФХ. 28, 1555 (1954).