

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКЦИОННОГО СОСУДА НА  
 КИНЕТИКУ НАКОПЛЕНИЯ ФЕНОЛА В РЕАКЦИИ  
 ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА

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

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 17 VI 1971

Изучено влияние обработки поверхности в пустых и заполненных насадкой реакторах на кинетику накопления фенола в реакции термического окисления бензола. Во всех случаях накопление фенола в начале происходит с ускорением. Однако в сосуде, обработанном борной кислотой, периоды индукции оказались больше, чем в сосуде, обработанном хлористым калием, несмотря на то, что вероятность гибели радикалов на стенках первого сосуда меньше, чем на стенках второго. Заполнение реактора насадкой в обоих случаях приводит к сокращению периода индукции. Изменение состояния поверхности и заполнение реактора насадкой изменяет также эффективную энергию активации, вычисленную по максимальной скорости накопления фенола. Показано, что наблюдаемые кинетические закономерности удовлетворяют уравнению скорости образования фенола.

$$W = \frac{W_0}{\varphi} (1 - e^{-\varphi t})$$

Рис. 2, табл. 1 библиографические ссылки 5.

Известно, что процесс газофазного окисления бензола замедляется при заполнении реактора насадкой [1,2,3]. Наряду с этим установлено, что в сосудах с насадкой наблюдается сокращение или полное исчезновение периода индукции накопления промежуточного продукта реакции—фенола [4].

Исходя из этого факта, в данной работе изучалось влияние обработки поверхности реакционного пространства на кинетику накопления фенола в пустых и заполненных насадкой сосудах.

Поверхность реактора и насадки обрабатывалась насыщенными водными растворами борной кислоты и хлористого калия в предположении, что на поверхностях, промытых борной кислотой, радикалы должны погибать плохо, а при обработке хлористым калием хорошо.

Опыты проводились на струевой установке [2] при давлении 680 мм рт. ст. Реагирующая смесь состояла из бензола, кислорода и азота в соотношении 2:1:5. Реактором служил цилиндрический кварцевый сосуд диаметром 2 см и длиной 8 см. Продукты реакции вместе с непрореагировавшими исходными веществами проходили через ловушки, по-

груженные в жидкий азот, и конденсировались в них. Фенол анализировался фотоколориметрически [5].

Стабильные воспроизводимые данные в свежееобработанном сосуде получались не сразу, а после проведения реакции в данном сосуде в течение многих дней.

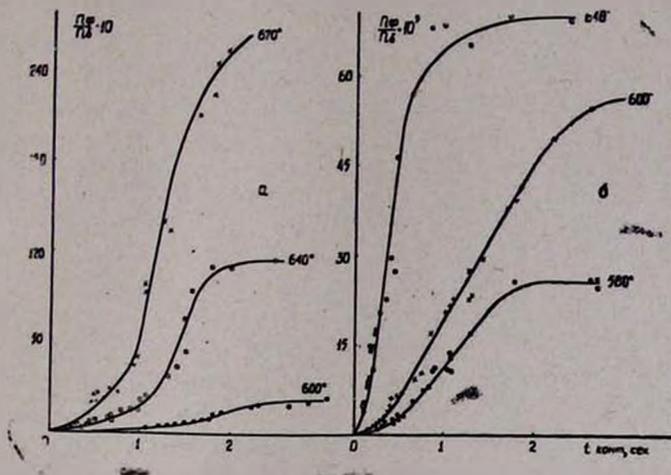


Рис. 1. *а* — Кинетика накопления фенола в сосуде, обработанном борной кислотой, при 600, 640, 670°; *б* — кинетика накопления фенола в сосуде, заполненном кварцевой насадкой, обработанном борной кислотой, при 580, 600, 640°.

$\frac{P_{\text{ф}}}{P_0}$  — мольное отношение фенола к исходному бензолу.

На рис. 1 и 2 приводятся данные, полученные при различных температурах в сосудах, обработанных борной кислотой и хлористым калием. Как видим, во всех случаях накопление фенола в начале происходит с ускорением. Однако в сосуде, обработанном борной кислотой, периоды индукции оказались больше, чем в сосуде, обработанном хлористым калием, несмотря на то, что вероятность гибели радикалов на стенках первого сосуда казалось бы должна быть меньше, чем на стенках второго. Заполнение реактора насадкой (кусочками кварца  $s/v = 11,8 \text{ см}^{-1}$ ), в обоих случаях приводит к сокращению периода индукции.

Таким образом, из полученных данных следует, что поверхность реакционного сосуда оказывает своеобразное действие на кинетику накопления фенола. В этой связи следует обратить внимание и на то, что в заполненном, обработанном борной кислотой сосуде, образование фенола наблюдается при более низких температурах (начиная с 580°), чем в пустом сосуде.

В таблице приводятся определенные по данным рис. 1 и 2 значения максимальных скоростей, а также вычисленные по этим скоростям эффективные энергии активации. Как следует из этих данных, максимальная скорость накопления наибольшая в пустом, обработанном бор-

ной кислотой в сосуде при 670°. Заполнение реактора в обоих случаях приводит к снижению максимальной скорости и максимальной концентрации фенола.

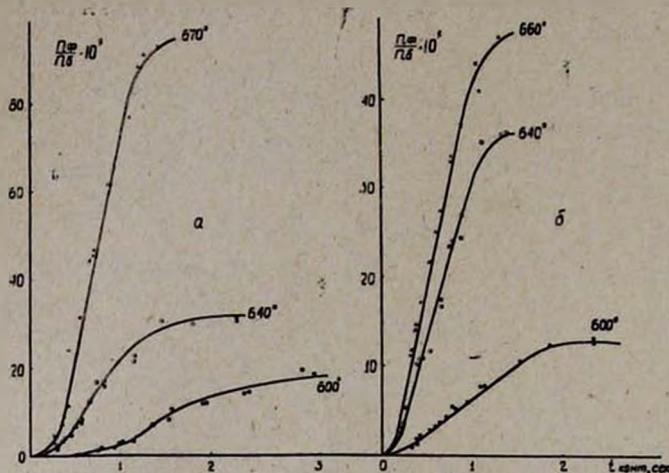


Рис. 2. а — Кинетика накопления фенола в сосуде, обработанном хлористым калием, при 600, 640, 670°; б — кинетика накопления фенола в сосуде, заполненном кварцевой насадкой и обработанном хлористым калием при 600, 640, 660°;

$\frac{P_{\phi}}{P_b}$  — мольное отношение фенола к исходному бензолу.

Наибольшая энергия активации наблюдается в сосуде, промытом борной кислотой. Она намного уменьшается при обработке поверхности хлористым калием. Интересно, что заполнение реактора в случае обработки поверхности борной кислотой приводит к существенному уменьшению энергии активации.

Таблица

Тип реактора	$t, ^\circ\text{C}$	$W_{\max} \cdot 10^3$ , усл. ед.	$E_{\max}$ , ккал/моль
Пустой, обработанный борной кислотой. Свободный объем $V=22$ мл	600	18	71
	640	150	
	670	333	
Заполненный, обработанный борной кислотой. Свободный объем $V=14$ мл	580	21	$51 \pm 4$
	600	27	
	640	117	
Пустой, обработанный KCl. Свободный объем $V=24$ мл	600	16	$50 \pm 4$
	640	29	
	670	92	
Заполненный, обработанный KCl. Свободный объем $V=15$ мл	600	7,5	$55 \pm 1$
	640	35	
	660	44	

Наряду с этими фактами следует обратить внимание еще на то, что после периода индукции накопление значительного количества фенола происходит с постоянной скоростью. Особенно отчетливо это видно при высоких температурах.

Для объяснения кинетики накопления фенола в реакции термического окисления бензола в работе [4] было сделано предположение о том, что накопление фенола происходит до начала заметного протекания общего вырожденно-разветвленного превращения бензола и что он образуется в результате цепной разветвленной реакции, в которой разветвления цепей происходят медленнее обрыва. Исходя из этого предположения, периоды индукции рассмотрены как времена установления цепей. Скорость образования фенола при этом описывается уравнением

$$W_{\phi} = \frac{W_0}{\varphi} (1 - e^{-\tau t}),$$

где  $\varphi$  пропорционально разности величин вероятностей обрыва ( $g$ ) и разветвления цепей ( $f$ );  $W_0$ —скорость зарождения радикалов. Согласно этому уравнению после некоторого времени  $t$  (времени установления цепи) скорость образования должна быть постоянной. Полученные в данной работе данные также могут быть описаны приведенным уравнением.

Действительно, обработка поверхности борной кислотой приводит к уменьшению вероятности гибели радикалов « $g$ », а следовательно и к увеличению времени установления стационарной (максимальной) скорости. С увеличением же « $g$ » (сосуды, обработанные хлористым калием) время достижения максимальной скорости сокращается. Заполнение сосуда насадкой при обеих обработках приводит к сокращению времени установления стационарного режима, т. к. « $g$ » пропорциональна  $s/v$  (где  $s$ —поверхность, а  $v$ —объем реакционного сосуда) и уменьшению максимальной скорости. В соответствии с уравнением энергия активации максимальной скорости будет зависеть от энергий активации зарождения, гибели и разветвления цепей. На основании полученных результатов можно предположить, что обработка поверхности влияет, по-видимому, не только на энергию активации гибели, но и зарождение активных центров. Заполнение реактора насадкой увеличивает вклад гетерогенного зарождения и поэтому обработка поверхности различными веществами приводит к разным результатам.

ՌԵՍԿՈՆ ԱՆՈՒԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՖԵՆՈՒԻ ԿՈՒՏԱԿՄԱՆ  
ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ ԲԵՆԶՈՒԻ ԶԻՐՄԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ՌԵՍԿՈՆԱՅՈՒՄ

Լ. Ա. ՓՈՒԱԴՅԱՆ, Օ. Մ. ՆԻԱԶՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԻՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ինակցիոն անոթի մակերեսը մշակվել է բորաթթվի և կալիումի ըլորրիդի հազեցած լուծույթներով և ուսումնասիրվել է դրա ազդեցությունը ֆենոլի կուտակման կինետիկայի վրա: Փորձերը կատարվել են դատարկ և քվարցի

կտորնեքով լցված անոթներում, 580—670°-ում: Բոլոր դեպքերում ֆենոլի կուտակումն ընթանում է արագացմամբ: Նկատվել է, որ բորաթթվով մշակված անոթում ինդուկցիոն տիրույթներն ավելի մեծ են, քան կալիումի քլորիդով մշակված անոթում, շնայած նրան, որ կարելի էր սպասել հակառակը, քանի որ առաջին անոթում ռադիկալների վախճանի հավանականությունն ավելի փոքր է, քան երկրորդում: Ռեակտորի լցնելը բոլոր դեպքերում հանգեցնում է ինդուկցիոն տիրույթի կրճատման և առավելագույն արագության նվազման:

Մակերեսի մեծացումը և մշակումը փոխում են էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան, որը հաշվվել է ըստ ֆենոլի մուտակման առավելագույն արագություն:

Ցույց է տրված, որ դիտված կինետիկական օրինաչափությունները բավարար չափով բացատրվում են

$$W = \frac{W_0}{\varphi} (1 - e^{-\varphi t})$$

հավասարումով:

## THE INFLUENCE OF THE REACTOR SURFACE ON THE PHENOL ACCUMULATION KINETICS IN THE REACTION OF THERMIC OXIDATION OF BENZENE

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

The influence of surface treatment in empty and full of nozzle reactors on the kinetics of phenol accumulation in the reaction of thermic oxidation of benzene has been studied. In all the cases accumulation of phenol proceeds with acceleration. In the vessel treated by boric acid the induction period appears to be greater, than in the vessel treated by KCl, in spite of the fact, that probability of radical termination on the walls of the first vessel is less, then on the walls of the second one.

When the reactor is equipped by a nozzle in both cases the induction period is reduced. The change of the surface state and the filling of the reactor through the nozzle changes also the effective activation energy, calculated by the maximum rate of phenol accumulation.

It has been shown, that the observed kinetics satisfy the rate equation of phenol formation

$$W = \frac{W_0}{\varphi} (1 - e^{-\varphi t})$$

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. M. Newitt, J. H. Burgoyne, Proc. Roy. Soc., A153, 448 (1936).
2. И. И. Иоффе, Я. С. Левин, Е. В. Соколова, И. Г. Кронич, Н. И. Широкова, ЖФХ 28, 1386 (1954).
3. J. Drillat, P. Zaffitt, C. r., 252, 408 (1961). 24, 559 (1971).
4. А. А. Манташян, О. М. Ниазян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 24,, 559 (1971).
5. И. И. Иоффе, Е. В. Соколова, ЖПХ, 18, 273 (1945).