

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.141.11+542.943+547.532

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ
 ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССЕ
 ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА
 В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

П. С. ГУКАСЯН, А. А. МАНТАШЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 28 XI 1972

Изучены кинетические закономерности накопления газообразных продуктов в процессе фотохимического окисления бензола в газовой фазе при различных температурах, концентрациях реагирующих веществ и интенсивностях света. Показано, что с увеличением концентрации кислорода (при постоянном содержании бензола) максимальная скорость накопления газообразных продуктов, как и фенола, растет, достигая некоторого значения, и далее остается почти неизменной. С увеличением концентрации бензола, при постоянном содержании кислорода, максимальная скорость накопления продуктов вначале растет, а затем резко падает. Из температурной зависимости накопления этих продуктов определены эффективные энергии активации.

Рис. 4, библиограф. ссылок 6.

В предыдущей работе [1] было показано, что при фотохимическом окислении бензола в газовой фазе уже при комнатной температуре бензол с заметной скоростью окисляется, образуя не только фенол, но и ряд газообразных продуктов. Накопление этих продуктов, как и фенола [1], вначале происходит с ускорением, а затем устанавливается стационарный режим. В данной работе изучена кинетика накопления газообразных продуктов при разных концентрациях реагентов, интенсивностях света и температурах.

Методика эксперимента была такой же, что и в работе [1]. Изменение интенсивности света достигалось с помощью калиброванных металлических сеток [2], позволявших уменьшать первоначальную интенсивность света ртутно-кварцевой лампы ПРК-2м, вставленной во внутреннюю трубку коаксиального реактора.

Результаты опытов и их обсуждение

На рис. 1 приведена кинетика накопления ацетилена, винилацетилена, этилена и бутадиена при трех интенсивностях света: I_0 , $0,54I_0$ и $0,33I_0$

(где I_0 —максимальная интенсивность света) и $T=250^\circ\text{C}$. Давление кислорода и бензола было равным и составляло 8,7 тор. Как видно из приведенных данных, накопление газообразных продуктов вначале протекает с ускорением, а затем устанавливается линейная зависимость между выходом продукта и временем контакта. Время достижения максимальной скорости с увеличением интенсивности света уменьшается, а сама максимальная скорость увеличивается. При этом максимальная скорость накопления газообразных продуктов, как и фенола [2], прямо пропорциональна интенсивности света.

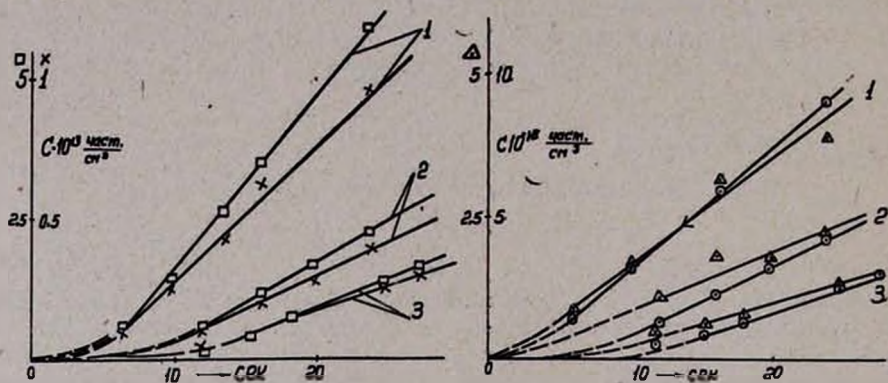


Рис. 1. Кинетические кривые накопления: □ — ацетилена; x — винилацетилена; ○ — этилена; Δ — бутадиена при различных интенсивностях света — I_0 (1), $0,54 I_0$ (2) и $0,33 I_0$ (3).

Кинетика накопления газообразных продуктов и фенола изучалась также при разных температурах—195 и 295° . Опыты показали, что периоды индукции почти не зависят от температуры. Эксперименты проводились при равных концентрациях бензола и кислорода: при 195° $P_{\text{C}_6\text{H}_6} = P_{\text{O}_2} = 7,9$, а при 295° $P_{\text{C}_6\text{H}_6} = P_{\text{O}_2} = 9,5 \text{ тор}$. Интенсивность света была максимальной.

Температурная зависимость скорости накопления ацетилена, этилена, винилацетилена и бутадиена изучалась при времени контакта 15 сек. в области линейного накопления продуктов и постоянных концентрациях реагентов ($P_{\text{O}_2} = P_{\text{C}_6\text{H}_6} = 10 \text{ тор}$, при 25°). Данные, приведенные на рис. 2, показывают, что скорость накопления ацетилена, этилена и винилацетилена с повышением температуры непрерывно растет, в то время как бутадиена вначале растет, а затем уменьшается. Определенные из этих данных энергии активации составляют для накопления ацетилена и этилена—2,1, винилацетилена—2,3, а фенола по данным [3]—3,8 ккал/моль.

Изучены также кинетические закономерности накопления этилена, ацетилена, винилацетилена и бутадиена при различных концентрациях кислорода в исходной смеси (0,17; 3,5; 8,7 и 26,2 тор) и максимальной интенсивности света— I_0 . Парциальное давление бензола составляло 8,7 тор. Опыты проводились при 250° . Установлено, что во всех случаях накопле-

ние газообразных продуктов вначале происходит с ускорением, а затем с постоянной скоростью. При этом увеличение парциального давления

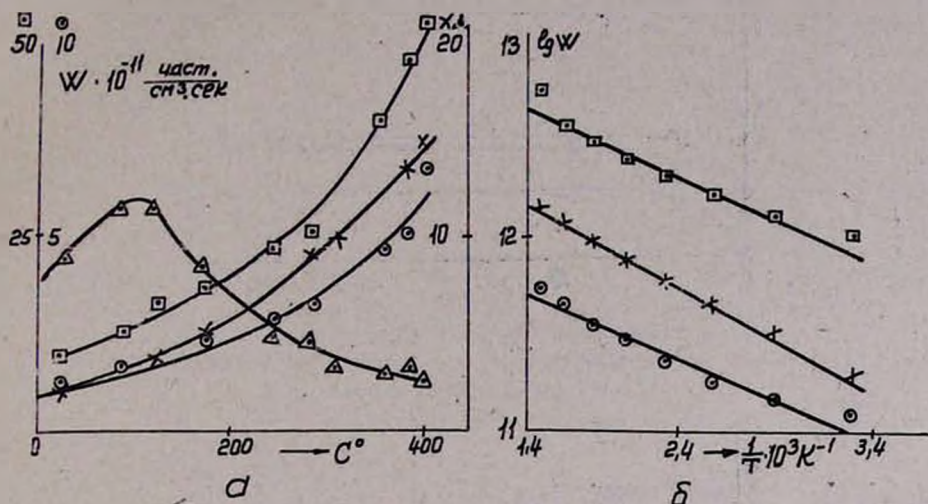


Рис. 2. а — Температурная зависимость скорости накопления: $\square$ — ацетилен; $\times$ — винилацетилена; $\odot$ — этилена; $\triangle$ — бутадиена; б — зависимость $\lg W$ от обратной величины температуры

кислорода приводит к сокращению времени достижения максимальной скорости. Как видно из рис. 3, максимальная скорость накопления газообразных продуктов с ростом парциального давления кислорода вначале растет и далее остается почти постоянной. Зависимость накопления газообразных продуктов от времени контакта и концентрации бензола (0,17; 0,87; 3,5; 8,7 и 26,2 тор) изучалась при постоянном парциальном давлении кислорода ($P_{O_2} = 8,7$ тор), 250° и максимальной интенсивности света — I_0 . С увеличением концентрации бензола вначале (до $P_{C_6H_6} = 1,9$ тор) наблюдается сокращение периода индукции, а затем (при $P_{C_6H_6} > 1,9$ тор), наоборот, — возрастание его. Максимальная скорость накопления ацетилена, этилена и винилацетилена с увеличением концентрации бензола вначале увеличивается, а затем падает. Данные представлены на рис. 4. Аналогичные результаты были получены для скорости накопления фенола [3]. Иная зависимость наблюдается для бутадиена (рис. 4), выход которого с ростом парциального давления бензола растет, достигая некоторого предельного значения. Интересно, что при малых временах контакта ($t_x < 3$ сек.) скорости накопления всех продуктов при увеличении концентрации бензола вначале растут, а затем падают.

Исходя из кинетических закономерностей накопления фенола, в работе [4] было сделано предположение о том, что процесс фотохимического окисления бензола протекает по цепному разветвленному механизму с участием возбужденных молекул в режиме, когда реакция разветвления протекает медленнее реакции обрыва цепи. В этом случае все про-

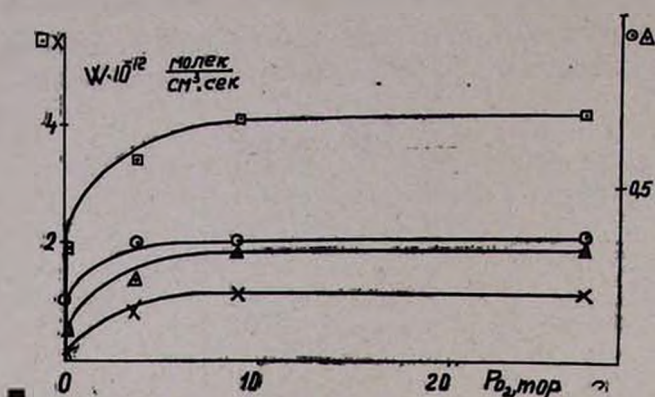


Рис. 3. Зависимость скорости накопления: □ — ацетилена; × — винилацетилена; ○ — этилена; △ — бутадиена от концентрации кислорода.

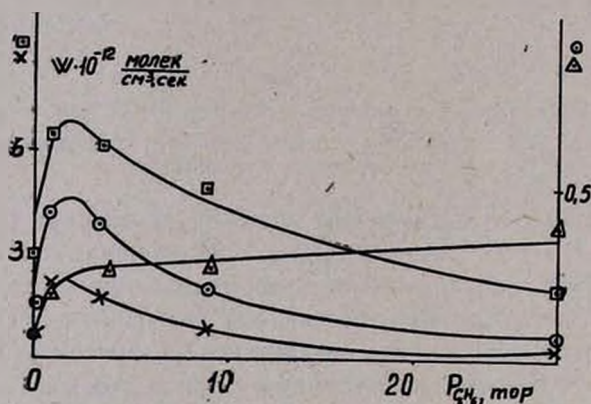


Рис. 4. Зависимость скорости накопления: □ — ацетилена; × — винилацетилена; ○ — этилена; △ — бутадиена от концентрации бензола.

дукты реакции на начальных стадиях процесса должны накапливаться с ускорением, а затем с постоянной скоростью. Как видим, закономерности накопления газообразных продуктов действительно находятся в согласии с этим предположением. Кроме того, экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, показывают, что периоды индукции накопления продуктов зависят от интенсивности света, в то время как изменение температуры не оказывает существенного влияния. В свете вышеизложенных представлений [4], полученные результаты можно объяснить тем, что возбужденные молекулы участвуют не только в реакциях зарождения и разветвления, но и в реакции гибели активных центров [5]. Действительно, в этом случае реакция гибели должна протекать почти без энергии активации и поэтому не должна иметь температурной зависимости. Наблюдаемые зависимости скорости накопления промежуточных продуктов от концентрации реагентов говорят о том, что в реак-

ции фотохимического окисления бензола важную роль играют процессы тушения возбужденных молекул бензолом и кислородом. Основываясь на литературных данных [6], можно предположить следующие элементарные акты образования и тушения возбужденных молекул, которые, в основном, обсуждались также в [5]:

1. $C_6H_6 + h\nu = C_6H_6 (S_1)$
2. $C_6H_6 (S_1) = C_6H_6 (T_1)$
3. $C_6H_6 (S_1) = C_6H_6 + h\nu'$
4. $C_6H_6 (T_1) = C_6H_6$
5. $C_6H_6 (S_1) + C_6H_6 = 2C_6H_6$
6. $C_6H_6 (T_1) + C_6H_6 = 2C_6H_6$
7. $C_6H_6 (S_1) + O_2 = C_6H_6 + O_2$
8. $C_6H_6 (T_1) + O_2 = C_6H_6 + O_2 (^1\Delta g)$
9. $O_2 (^1\Delta g) + O_2 = 2O_2$
10. $O_2 (^1\Delta g) + C_6H_6 = O_2 + C_6H_6$. [6]

В стационарном режиме концентрации возбужденных молекул, согласно приведенной схеме, опишутся следующими выражениями:

$$[C_6H_6 (S_1)] = \frac{K_1 [C_6H_6]}{K_2 + K_3 + K_5 [C_6H_6] + K_7 [O_2]}$$

$$[C_6H_6 (T_1)] = \frac{K_2 [C_6H_6 (S_1)]}{K_4 + K_6 [C_6H_6] + K_8 [O_2]}$$

$$[O_2 (^1\Delta g)] = \frac{K_8 [O_2] [C_6H_6 (T_1)]}{K_9 [O_2] + K_{10} [C_6H_6]}$$

Анализируя приведенные выражения, можно легко убедиться в том, что в соответствии с экспериментальными данными увеличение концентрации бензола вначале приведет к росту концентрации возбужденных частиц, а затем к их уменьшению. При увеличении концентрации O_2 стационарная концентрация возбужденных молекул бензола падает, а стационарная концентрация возбужденных молекул кислорода вначале растёт, а затем остается почти неизменной.

ԳԱՋԱՅԻՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ԿՈՒՏԱԿՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ
ՕՐԻՆԱԶԱՓՈԹՅՈՒՆՆԵՐ ԳԱՋԱՅԻՆ ՖԱԶՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒ
ՅՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ

Պ. Ս. ՂՈՒԿԱՅԱՆ, Ս. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ Լ. Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԻՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է զազային ֆազում բենզոլի ֆոտոքիմիական օքսիդացման պրոցեսում զազային արգասիքների կուտակման օրինաչափությունների

կախվածությունը ջերմաստիճանից, լույսի ինտենսիվությունից, ռեակցիայի մեջ մտնող նյութերի հարաբերակցությունից:

Ցույց է տրված, որ բենզոլի հաստատուն կոնցենտրացիայի դեպքում թթվածնի կոնցենտրացիայի մեծացումն սկզբում մեծացնում է գազային արգասիքների առաջանալու արագությունը մինչև որոշակի արժեքը: Թթվածնի հաստատուն կոնցենտրացիայի դեպքում բենզոլի կոնցենտրացիայի մեծանալով գազային արգասիքների կուտակման արագություններն սկզբում աճում են, ապա նվազում:

Ջերմաստիճանային կախվածությունից որոշվել են գազային արգասիքների առաջացման ակտիվացման էներգիաները:

THE KINETICS OF ACCUMULATION OF GASOUS PRODUCTS IN THE PROCESS OF PHOTOCHEMICAL OXIDATION OF BENZENE IN GAS PHASE

P. S. GHUKASSIAN, A. H. MANTASHIAN and A. B. NALBANDIAN

The kinetics of the accumulation of gaseous products in the process of photochemical oxidation of benzene in gas phase has been studied. From temperature dependence of the accumulation of the products the effective activation energy of the reaction has been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ս. Ս. Գուկասյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 25, 185 (1972).
2. Գ. Լ. Գրիգորյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 20, 956, (1967).
3. Գ. Լ. Գրիգորյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 22, 379 (1969).
4. Ա. Ա. Մանտաշյան, Тезисы докладов II Всес. симпозиума по горению и взрыву, Ереван, 1969.
5. Գ. Լ. Գրիգորյան, Канд. дисс., Ереван, 1970.
6. F. D. Findlay, D. R. Snelling, *J. Chem. Phys.*, 55, 545 (1971).