

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК [547.532+547.211]:542.943

ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО СМЕСЕЙ С МЕТАНОМ,  
ЭТАНОМ И ЭТИЛЕНОМ

А. Н. КОЧАРЯН, С. Д. АРСЕНТЬЕВ и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армении, Ереван

Поступило 18 VII 1990

Изучено окисление бензола и его смесей с метаном, этаном и этиленом. Установлено, что добавки метана, этана и этилена ускоряют процесс окисления бензола. В то же время бензол ингибирует окисление этих углеводородов. Дано объяснение наблюдаемых эффектов.

Рис. 5, табл. 5, библиографических ссылок 12.

В настоящее время достаточно хорошо изучены процессы окисления парафиновых [1—3] и олефиновых [4, 5] углеводородов. Получены данные о природе и реакциях пероксидных радикалов, образующихся в этих системах. В то же время окисление ароматического углеводорода—бензола—изучено значительно хуже. Единственной работой, в которой при термическом окислении бензола обнаружены радикалы, является [6]. Как известно, сопряженное окисление различных углеводородов дает возможность изучать механизм окисления одного углеводорода, если известен механизм окисления другого [7, 8].

Целью данного исследования являлось изучение сопряженного окисления бензола с метаном, этаном и этиленом. Как было показано в работе [9], сопряженное окисление метана с бензолом позволило выявить факт ускоряющего влияния добавок метана на окисление бензола и сделать определенные выводы о механизме этого процесса. В данной работе проведено сравнительное изучение влияния добавок углеводородов различного строения на процесс окисления бензола. Были выбраны углеводороды, содержащие только связи С—Н (метан), ординарную связь С—С (этан) и двойную связь С=С (этилен). Очевидно, что метан и этан могут вступать только в реакции отрыва атома водорода, а этилен—также в реакции присоединения по двойной связи.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились на вакуумной установке в статических условиях, в цилиндрическом кварцевом реакторе ( $d = 7$  см,  $V = 830$  см<sup>3</sup>), предварительно промытом 10% раствором плавиковой кислоты, а затем обработанном реакцией до получения воспроизводимых результатов. Методика хроматографического и фотоколориметрического анализов молекулярных продуктов реакции описана в работе [9], а радикалов—в [6].

## Результаты экспериментов и их обсуждение

Термическое окисление метана, бензола и метан-бензольных смесей изучалось при 793 К. На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые расхода исходных углеводородов и накопления продуктов реакции, полученные при окислении смеси  $C_6H_6 : CH_4 : O_2 = 0,2 : 1 : 2$ . В табл. 1 обобщены данные по расходу исходных углеводородов, максимальным скоростям их расхода и максимальным концентрациям продуктов реакции, полученные при окислении метана, бензола и их смесей. Как показал эксперимент, добавки бензола к метан-кислородной смеси приводят к замедлению процесса: уменьшается скорость расхода метана и его конверсия, растет период индукции и время окислительного процесса в целом. По мере увеличения содержания бензола в исходной смеси уменьшается также концентрация пероксидных радикалов. В то же время метан активизирует окисление бензола: если  $7,29 \cdot 10^{-4}$  моль/л бензола окисляются за 2 ч ( $C_6H_6 : O_2 : Ag = 0,4 : 2 : 1$ ), то при добавке  $18,22 \cdot 10^{-4}$  моль/л метана процесс длится около 20 мин, а максимальная скорость расхода бензола увеличивается в 4,5 раза.

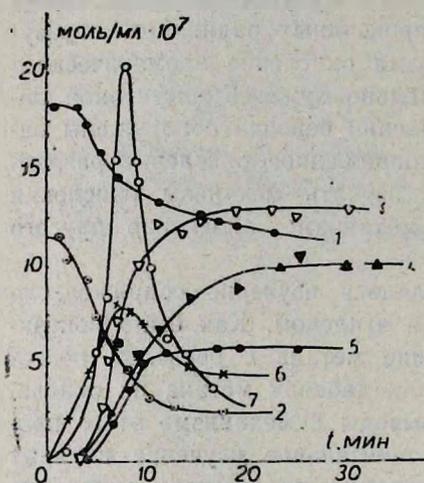


Рис. 1. Кинетические кривые расхода исходных углеводородов и накопления продуктов реакции при окислении смеси  $C_6H_6 : CH_4 : O_2 = 0,2 : 1 : 2$  при  $T = 793$  К и  $P = 38,5$  кПа: 1 —  $CH_4$ ; 2 —  $C_6H_6 \times 3$ ; 3 —  $CO$ ; 4 —  $CO_2$ ; 5 —  $H_2O \times 10$ ; 6 —  $HCHO \times 200$ ; 7 —  $C_6H_5OH \times 100$ .

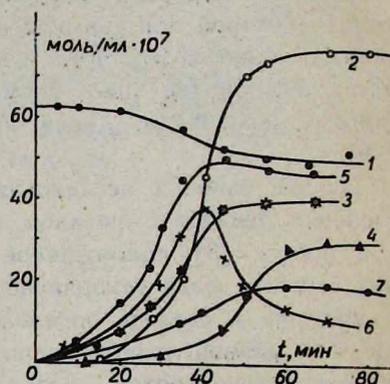


Рис. 2. Кинетические кривые расхода исходных углеводородов и накопления продуктов реакции при окислении смеси  $C_6H_6 : C_2H_6 : O_2 = 0,29 : 2 : 1,0$  при  $T = 723$  К и  $P = 61$  кПа: 1 —  $C_2H_6$ ; 2 —  $CO$ ; 3 —  $CO_2 \times 20$ ; 4 —  $H_2O \times 100$ ; 5 —  $C_2H_5 \times 5$ ; 6 —  $HCHO \times 100$ ; 7 —  $C_6H_5OH \times 100$ .

Сопряженное окисление бензола с этаном изучалось при 723 К, когда бензол сам по себе не окисляется и при 793 К (для сравнения с метан-бензольными смесями). На рис. 2 и 3 приведены кинетические кривые расхода исходных углеводородов, накопления продуктов реакции по ходу окисления этан-бензольной смеси при 723 и 793 К, соответственно. В табл. 2 и 3 даны исходные составы реагирующих смесей, расходы исходных углеводородов, максимальные скорости их

расхода и максимальные концентрации продуктов реакции окисления этана и этан-бензольных смесей при тех же температурах. Низкие исходные концентрации этана при 793 К связаны с тем, что при более высоких его содержаниях происходит воспламенение смеси. Установлено, что во всех случаях бензол замедляет процесс окисления этана: растет время процесса в целом, уменьшается максимальная скорость расхода этана. Кроме того, при 793 К существенно (в 2,5 раза) уменьшается концентрация формальдегида. Это уменьшение при увеличении содержания бензола в исходной смеси наблюдалось также при окислении метана [9]. Аргон вводился в исходную смесь для создания давления, сравнимого с давлением при окислении метана и метан-бензольных смесей.

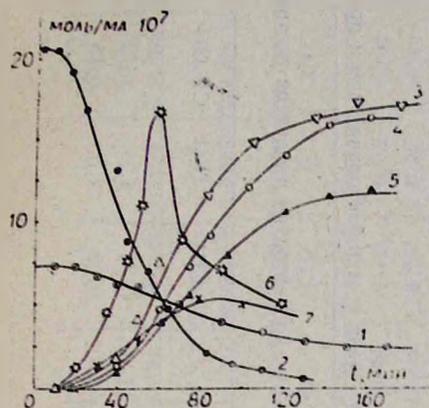


Рис. 3. Кинетические кривые расхода исходных углеводородов и накопления продуктов реакции при окислении смеси  $C_6H_6 : C_2H_6 : Ar : O_2 = 4 : 0.11 : 0.89 : 2.0$  при  $T = 793$  К и  $P = 4.17$  кПа: 1 —  $C_2H_6$ ; 2 —  $C_6H_6$ ; 3 —  $CO$ ; 4 —  $CO_2 \times 4$ ; 5 —  $H_2 \times 50$ ; 6 —  $C_nH_nO \times 100$ ; 7 —  $HCHO \times 100$ .

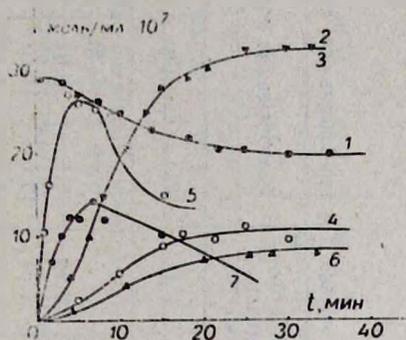


Рис. 4. Кинетические кривые расхода исходных углеводородов и накопления продуктов реакции при окислении смеси  $C_6H_6 : C_2H_4 : O_2 = 1 : 1 : 5$  при  $T = 693$  К и  $P = 6.6$  кПа: 1 —  $C_2H_4$ ; 2 —  $CO_2 \times 10$ ; 3 —  $CO \times 6$ ; 4 —  $C_2H_4O \times 3$ ; 5 —  $C_6H_5OH \times 100$ ; 6 —  $H_2 \times 100$ ; 7 —  $HCHO \times 10$ .

Как и при окислении метан-бензольных смесей, выявлен факт инициирования процесса термического окисления бензола: при 723 К бензол практически не окисляется, а в смеси с этаном обнаруживаются продукты его окисления, в том числе фенол. Расход бензола при этом находится в пределах ошибки эксперимента. При 793 К максимальная скорость расхода бензола существенно возрастает в присутствии добавок этана (табл. 1 и 3). К сожалению, при этой температуре не удалось обнаружить радикалы, очевидно, вследствие их низкой концентрации.

Эксперименты по окислению этилена и этилен-бензольных смесей проводились при 693 К, когда бензол сам по себе не окисляется, а при 793 К. На рис. 4 и 5 приводятся кинетические кривые, полученные при окислении этилен-бензольной смеси при этих температурах. В табл. 4 и 5 приведены экспериментальные данные, полученные при окислении этилена и этилен-бензольных смесей при 693 и 793 К. Как и в случае этана, низкие концентрации этилена при 793 К обеспечи-

Таблица

## Кинетические закономерности окисления метана и м-тан-бензолных смесей при 793 К

Исходный состав реагирующей смеси, моль/мл·10 <sup>7</sup>				Максимальные скорости расхода углеводов, моль/мл·с·10 <sup>8</sup>		Расход углеводов, моль/мл·10 <sup>7</sup>		Максимальные концентрации продуктов реакции, моль/мл·10 <sup>7</sup>						[RO <sub>2</sub> ] <sub>max</sub> × 10 <sup>10</sup> моль/мл
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	HCHO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
—	18,22	—	36,44	1,78	—	11,9	—	6,40	5,30	0,38	—	0,118	0,102	1,89
3,85	18,22	—	36,44	1,21	0,67	6,37	2,98	12,8	10,01	0,58	0,2	0,040	0,014	1,34
7,29	18,22	—	36,44	0,445	0,81	3,19	4,51	15,67	11,52	0,5	0,41	0,046	0,037	0,82
7,20	—	18,22	36,44	—	0,185	—	4,89	13,75	8,92	0,11	0,45	0,001	0,016	—

Таблица 2

## Кинетические закономерности окисления этана и этан-бензолной смеси при 723 К

Исходный состав реагирующих смесей, моль/мл·10 <sup>7</sup>			Расход и скорость углеводов, моль/мл·10 <sup>7</sup>	Макс скорость расхода углеводов, моль/мл·10 <sup>8</sup>	Максимальные кон.центрации продуктов реакции, моль/мл·10 <sup>7</sup>											[RO <sub>2</sub> ] <sub>max</sub> × 10 <sup>11</sup> моль/мл	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	O <sub>2</sub>			CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	HCHO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
62,17	—	31,09	20,14	1,07	6,8	1,98	0,18	2,75	1,01	0,56	4,71	0,22	0,39	—	1,56	7,30	7,38
62,17	8,9	31,09	13,54	0,64	7,6	2,02	0,30	2,11	0,60	0,62	3,10	0,16	0,33	0,02	0,15	9,8	5,61

Таблица 3

Кинетические закономерности окисления этана и этан-бензольной смеси при 793 К

Исходный состав реагирующих смесей, моль/мл · 10 <sup>7</sup>				Расход исходных углеводородов, моль/мл · 10 <sup>7</sup>		Макс. скорость расхода исходных углеводородов, моль/мл · с · 10 <sup>9</sup>		Максимальные концентрации продуктов реакции, моль/мл · 10 <sup>7</sup>							
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	HCHO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
2,02	—	16,2	16,44	2,02	—	0,170	—	2,40	0,76	0,05	0,08	0,02	—	0,59	0,31
2,02	7,29	16,2	36,44	2,2	4,5	0,067	0,083	17,05	4,17	0,24	0,40	0,008	0,165	1,04	0,90

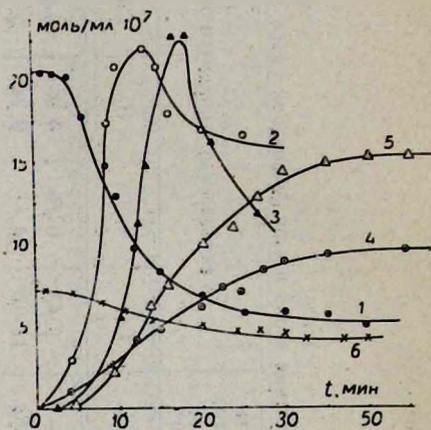
Таблица 4

Кинетические закономерности окисления этилена и этилен-бензольных смесей при T=613 К

Исходный состав реагирующих смесей, моль/мл · 10 <sup>7</sup>			Расход исходных углеводородов, моль/мл · 10 <sup>7</sup>	Макс. скорость расхода исходных углеводородов, моль/мл · с · 10 <sup>9</sup>	Максимальные концентрации продуктов реакции, моль/мл · 10 <sup>7</sup>										[RO <sub>2</sub> ] <sub>max</sub> × 10 <sup>11</sup> , моль/мл
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	O <sub>2</sub>			CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	HCHO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O		
29	—	29	10,4	1,7	7,04	2,55	0,10	0,37	0,24	1,43	—	0,31	3,94	3,57	
28,3	1,4	23,3	9,7	1,8	5,75	2,41	0,03	0,26	0,24	—	—	—	3,57	—	
29	5,8	29	8,6	1,1	5,05	3,03	0,08	0,36	0,28	1,43	0,026	0,22	3,70	3,34	

вают безопасность работы. Как следует из рис. 4, 5 и табл. 4, 5, бензол оказывает ингибирующее действие на процесс окисления этилена. Однако, по сравнению с рассмотренными выше случаями (окисление метана и этана), ингибирующее действие выражено слабее. Существенно влияние добавок бензола на формальдегид: его максимальная концентрация при 793 К в присутствии бензола уменьшается примерно в два раза. Этилен так же, как и метан и этан, активизирует процесс окисления бензола. Как видно из табл. 4, при 693 К бензол, который сам по себе не окисляется, в присутствии этилена вступает в реакцию, образуя фенол. При 793 К ускоряющее действие этилена видно более ясно—растет максимальная скорость окисления бензола, а время окислительного процесса сокращается (табл. 1 и 5). При 793 К, как и при окислении этана, не удалось обнаружить радикалы, очевидно, из-за их низкой концентрации.

Рис. 5. Кинетические кривые расхода исходных углеводородов и накопления продуктов реакции при окислении смеси  $C_6H_6 : C_2H_4 : Ar : O_2 = 0,4 : 0,1 : 0,9 : 2,0$  при  $T = 793$  К и  $P = 40,7$  кПа: 1 —  $C_2H_4 \times 10$ ; 2 —  $HCHO \times 1000$ ; 3 —  $C_6H_5OH \times 100$ ; 4 —  $CO_2 \times$ ; 5 —  $CO \times 2$ ; 6 —  $C_6H_6$ .



Таким образом, из рассмотренного экспериментального материала следует, что во всех изученных случаях наблюдается ингибирующее действие бензола на процессы окисления, которое уменьшается в ряду метан-этан-этилен. Принимая в качестве количественного критерия удельную скорость расхода углеводорода  $W_{RH}^{max} / [RH]_m$ , где  $W_{RH}^{max}$  — максимальная скорость расхода углеводорода, а  $[RH]_m$  — концентрация углеводорода при достижении  $W_{RH}^{max}$ , можно считать, что степень ингибирования будет определяться соотношением удельных скоростей в отсутствие и в присутствии добавки бензола:

$$\alpha = (W_{RH}^{max} : [RH]_m)_0 / (W_{RH}^{max} : [RH]_m).$$

Из данных табл. 1, 3, 5 можно получить  $\alpha_{C_2H_4} : \alpha_{C_2H_6} : \alpha_{C_2H_4} = 3,6 : 1,8 : 1,0$ .

Ускоряющее действие углеводородов на процесс окисления бензола можно объяснить генерацией активных радикалов, возникающих при окислении этих углеводородов. Возможность инициирования окисления бензола различными добавками показана в работах [10—12].

Ингибирующее действие бензола на процесс окисления может быть связано с тем, что бензол более активно, чем метан, этан и этилен, взаимодействует с радикалами. Если образующиеся при этом

Таблица 5

Кинетические закономерности окисления этилена и этилен бензольной смеси при  $T = 793 \text{ K}$ 

Исходный состав реагирующих смесей, моль/мл · 10 <sup>7</sup>				Расход исходных углеводородов, моль/мл · 10 <sup>7</sup>		Макс. скорость расхода исходных углеводородов, моль/мл · 10 <sup>9</sup>		Максимальная концентрация продуктов реакции моль/мл · 10 <sup>7</sup>							
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	HCHO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
2,02	—	16,2	36,44	1,57	—	1,7	—	1,83	0,68	0,033	0,033	0,044	—	0,10	следы
2,02	7,29	16,2	35,44	1,50	2,86	1,2	0,9	7,79	4,66	0,056	0,090	0,022	0,23	0,23	следы

радикалы приводят к коротким цепям, то добавки бензола будут ингибировать окисление указанных углеводородов.

Образующиеся в реакции окисления метана и этана радикалы будут легче присоединяться к бензолу, вызывая его дальнейшее превращение, чем реагировать с метаном или этаном. Например, атомы водорода, которые возникают при окислении углеводородов в результате распада алкоксильных радикалов, легче присоединяются к бензолу, чем отрывают атом водорода от метана или этана. Энергия активации  $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$  более 40 кДж/моль, тогда как реакция  $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6$  протекает практически без энергии активации. В результате развитие цепей через метан и этан будет затрудняться, а расход бензола будет усиливаться. Исходя из того, что энергия C—H связи в метане больше, чем в этане, окисление метана в одинаковых условиях будет ингибироваться сильнее, чем этана. Это и наблюдается в эксперименте. В случае окисления этилена ингибирующее действие бензола выражено слабее из-за того, что атомы и радикалы при данных температурах наряду с реакцией отрыва атома водорода могут также присоединяться по ненасыщенной связи этилена и обеспечить в определенной мере развитие цепей также через этилен.

## ԲԵՆԶՈՒԻ ԵՎ ՄԵԹԱՆԻ, ԷԹԱՆԻ, ԷԹԻԼԵՆԻ ՀԵՏ ՆՐԱ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ

Հ. Ն. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ Ե Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված է բենզոլի և մեթանի, էթանի, էթիլենի հետ նրա խառնուրդների օքսիդացումը տարբեր ջերմաստիճաններում: Հաստատվել է, որ մեթանի, էթանի և էթիլենի ավելացումն արագացնում է բենզոլի օքսիդացման պրոցեսը: Միաժամանակ բենզոլը դանդաղեցնում է այդ ածխաջրածիների օքսիդացումը: Տրված է դիտված երևույթների բացատրությունը:

## OXIDATION OF BENZENE AND ITS MIXTURES WITH METHANE, ETHANE AND ETHYLENE

H. N. KOCHARIAN, S. D. ARSENTIEV and A. A. MANTASHIAN

The oxidation reaction of benzene and its mixtures with methane, ethane and ethylene has been studied. It has been shown that addition of those hydrocarbons into initial benzene-oxygen mixture accelerates the oxidation process. On the contrary, benzene inhibits the oxidation of the hydrocarbons. The explanation of the effects observed has been given.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Манташян А. А., Хачатрян Л. А., Ниазян О. М. — ЖФХ, 1977, т. 41, № 2, с. 341.
2. Манташян А. А., Хачатрян Л. А., Ниазян О. М. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 1, с. 49.
3. Mantashyan A. A., Khachatryan L. A., Nlazyan O. M., Arsentiev S. D. — Comb. and Flame, 1981, v. 43, № 3, p. 221.
4. Арсентьев С. Д., Манташян А. А. — Кив. и кат., 1981, т. 22, № 4, с. 898.

5. Григорян Р. Р., Арсентьев С. Д., Манташян А. А. — Кин. и кат., 1986, т. 27, № 4, с. 782.
6. Кочарян А. Н., Арсентьев С. Д., Манташян А. А. — Нефтехимия, 1990, т. 30, № 2, с. 228.
7. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус Э. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, с. 301.
8. Grigoriun R. R., Arsentiev S. D., Mantashyan A. A. — React. Kinet. Catal. Lett., 1982, v. 21, № 3, p. 347.
9. Кочарян А. Н., Арсентьев С. Д., Манташян А. А. — Нефтехимия, 1988, т. 28, № 3, с. 385.
10. Иоффе И. И., Левин Я. С., Кронич И. Г. — ЖФХ, 1954, т. 28, № 8, с. 1395.
11. Ниазян О. М., Манташян А. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 6, с. 374.
12. Ниазян О. М., Манташян А. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 7, с. 442.

Армянский химический журнал, т. 43, № 9, стр. 561—567 (1990 г.)

УДК 541.147.4+542.943

## КВАНТОВЫЙ ВЫХОД РЕАКЦИИ ФОТОХИМИЧЕСКОГО, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО ПАРАМИ РТУТИ, ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА

Дж. М. АДИЛХАНЯН, Н. Г. ЕДИГАРЯН и Л. А. ХАЧАТРЯН

Институт химической физики АН Армении, Ереван

Поступило 18 VII 1990

Определен квантовый выход ( $\Phi$ ) реакции фотохимического, сенсibiliзирoванного парами ртути, окисления этилена в статических условиях, в интервале температур  $T=403-620$  К, при  $P=50$  торр, смесь  $C_2H_4:O_2=1:1$ . Квантовый выход изменяется от 0,45 при температуре 403 К до 1,70 при 620 К.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 11.

Данные по фотохимическому, сенсibiliзирoванному парами ртути, окислению простейшего олефинового углеводорода—этилена показывают, что это сложный процесс, протекающий с участием свободных радикалов [1, 2]. Известно также, что этилен в отсутствие кислорода подвергается фотохимическому превращению с образованием ацетиленов и водорода с квантовым выходом 0,4 [3]. В литературе отсутствуют данные по определению квантового выхода в фотохимической, сенсibiliзирoванной парами ртути, реакции окисления этилена.

Настоящее исследование посвящено определению квантового выхода фотохимического, сенсibiliзирoванного парами ртути, превращения этилен-кислородных смесей в широком интервале температур 403—620 К.

Эта характеристика процесса необходима для более полного понимания его механизма, управления процессом при осуществлении превращения этилен-кислородных смесей под воздействием ультрафиолетового света.