

УДК 541.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. С. ДРЯХЛОВ, С. Л. КИПЕРМАН

О ГЕТЕРОГЕННО-ГОМОГЕННОМ ХАРАКТЕРЕ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА НА АЛЮМОПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 10 VII 1975)

Возможность гомогенного продолжения гетерогенных каталитических процессов представляет не только теоретический, но и практический интерес ввиду специфики, вносимой в расчеты и моделирование промышленных реакторов. В связи с этим нами изучалась кинетика реакции глубокого окисления бензола



в газовой фазе при малых его количествах, на отработанном алюмоплатиновом катализаторе АП-56 (после выгрузки его из промышленного аппарата риформинга), а также на платиновой фольге.

Опыты проводили в интервале температур 100—350°С, начальных концентраций бензола и кислорода соответственно 0,0012—0,30 и 0,134—44,6 ммол/л, специально добавляемых продуктов — углекислоты и водяного пара, соответственно 0—10,7 и 0—0,93 ммол/л, с варьированием объемных скоростей $4,3 \cdot 10^3$ — $3,2 \cdot 10^6$ час⁻¹ и охватом степеней превращения 0,04—0,90, в проточно-циркуляционной системе и в безградиентном реакторе с виброожиженным слоем катализатора ⁽¹⁾.

В отсутствие катализатора в изученных условиях реакция не протекала. Скорость реакции (r) на катализаторе АП-56 зависит от размеров его гранул и процесс переходит в кинетическую область только на гранулах размером 0,10—0,25 мм. Водяной пар до концентраций его, соответствующих 20-кратному избытку относительно бензола, а также углекислота практически не влияют на r . В этих условиях в кинетической области r описывается уравнением

$$r = k_1 P_6 P_{\text{O}_2}^{0,5} / (1 + k_2 P_6 + k_3 P_6 P_{\text{O}_2}^{0,5})^2, \quad (2)$$

где P_6 — парциальное давление бензола. При $P_{\text{O}_2} \geq 0,095$ атм выполняется уравнение

$$r = k P_6 / (1 + k' P_6)^2, \quad (3)$$

которое во внутренидиффузионной области переходит в следующее:

$$r^* = k^* [\ln(1 + k' P_6) - 1 + (1 + k' P_6)^{-1}]^{0,5}. \quad (4)$$

В них $k = 3,2 \cdot 10^5 e^{-16700/RT}$ ммол/см²·атм·сек, $k' = 3,9 \cdot 10^2 e^{3000/RT}$ атм⁻¹, $k^* = 2,5 e^{-8400/RT}$ ммол/см³·сек, причем $k^* = lS(D^*k)^{0,5}/k'$, где D^* — эффективный коэффициент диффузии, S — внешняя поверхность катализатора на единицу объема и l — переводной множитель.

В области температур 300—350°С реакция в проточно-циркуляционной установке переходит во внешнедиффузионную область.

Рис. 1 иллюстрирует зависимость r в реакторе ⁽¹⁾ от P_6 и разных количеств (0; 0,5 и 3 см³) стеклянной насадки при 200°. Здесь r проходит через максимум по P_6 (как и по начальным концентрациям бензола C_6^0), причем увеличение количества насадки, снижая r , одновременно сдвигает

максимум в сторону меньших P_0 (такой сдвиг достигается и снижением температуры). Такие явления наблюдались при 130—240°, но не при 100°. Существенно, что при 240° для $C_6^0 > 0,28$ ммол/л величина r уменьшается практически до нуля (в пределах чувствительности измерений), но обратно возвращается до первоначального ее значения после снижения C_6^0 .

Можно было предположить, что в изученных условиях выше 100° возникает частичный переход реакции в объем, после зарождения ее на поверхности катализатора. Для проверки такого предположения были поставлены опыты методом раздельного калориметрирования в проточном реакторе (2) (диаметр 25 мм, длина 130 мм), в котором катализатором служила платиновая фольга, представляющая собою одновременно и плечо платино-хромелевой термопары. Это позволяло измерять не только перепад температур между объемом реактора и катализатором, но и температуру последнего.

При больших концентрациях бензола (0,1—0,2 ммол/л) наблюдался перепад температур между объемом реактора и катализатором 1,4 и 4,3° соответственно 200 и 270°. Доля выхода реакции на платиновой фольге (α) в объем при 200° по грубой оценке из данных, полученных методом раздельного калориметрирования, составляет 0,64. Оцененная по скоростям реакции в сосуде с насадкой и без нее, α изменяется в зависимости от C_6^0 при 200° С от 0 до 0,92.

Таким образом, наблюдаемые явления — зависимость скорости процесса от количества стеклянной насадки, обратимое влияние изменений начальных концентраций бензола и непосредственные измерения методом раздельного калориметрирования указывают на гетерогенно-гомогенный характер глубокого окисления малых количеств бензола в изученных условиях. При варьировании пустого объема стеклянного реактора в 10 раз r заметно не изменялась, несмотря на существенное влияние на нее изменения количества насадки. Отсюда следовало, что объемное продолжение реакции не имело разветвленно-цепного характера (3). Отметим, что наблюдаемые эффекты присущи именно окислению бензола. Проведенное нами изучение кинетики окисления *n*-пентапа в аналогичных условиях не привело к каким-либо фактам, указывающим на объемное продолжение (4).

Изложенное позволяет представить реакцию (1) в виде гетерогенно-гомогенного радикального процесса (см. схему), протекающего одновременно по четырем независимым маршрутам, представляющим собой чисто гетерогенную реакцию (маршрут I), выход в объем (маршрут II) и дезактивацию объемных радикалов в результате их взаимодействия с насадкой или с избыточными количествами бензола (маршруты III, IV). Первоначально предполагается образование поверхностного соединения а (стадия 2), сходного с прицимаемым в работах (5, 6, 9), которое возникает при взаимодействии C_6H_6 с платиной, покрытой кислородом. Авторы (5) считают, что возникновение подобного соединения должно быть необходимым этапом при глубоком окислении бензола. Затем последовательно образуются (стадии 3, 4) ди- и триоксисоединения (б, в). Образование насыщенных перекисей с участием молекулярного кислорода путем вовлечения в этот процесс двойных связей наиболее вероятно (7, 8). Оксисоединение на катализаторе может перегруппировываться (стадия 6) в карбопильное соединение (г) (см. (8)). Такая перегруппировка равновероятна и после образования триоксисоединения (стадия 8). Далее (стадия 9) соединение (д) симметрично распадается с образованием малоустойчивого кетена (10). По-

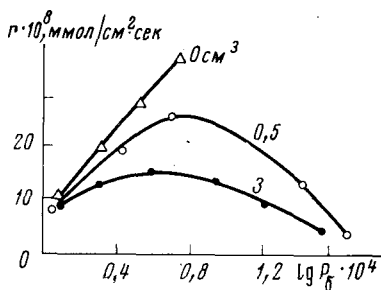
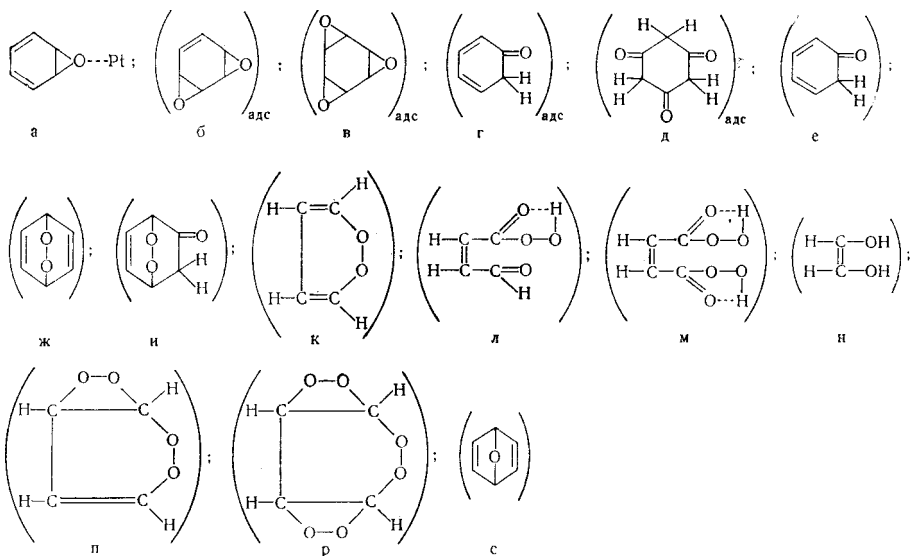


Рис. 1

Схема реакции (1)

	Стадии	Стехиометрические числа стадий по маршрутам			
		I	II	III	IV
1	$O_2 = 2O_{адс}$	1,5	1,5	2,0	2,0
2	$C_6H_6 + O_{адс} = C_6H_6O_{адс}$	1	1	1	1
3	$C_6H_6O_{адс} + O_{адс} = C_6H_6O_{2адс}$	1	1	1	1
4	$C_6H_6O_{2адс} + O_{адс} = C_6H_6O_{3адс}$	1	1	1	1
5	$C_6H_6O_{3адс} + C_6H_6 = (C_6H_6O) + (C_6H_6O_2)$	0	1	1	1
6	$(C_6H_6O) = (C_6H_6O)$ изомеризация	0	1	1	1
7	$(C_6H_6O) + O_2 = (C_6H_6O_3)$	0	1	1	1
8	$C_6H_6O_3_{адс} = C_6H_6O_3_{адс}$ изомеризация	1	0	0	0
9	$C_6H_6O_{3адс} = 3H_2C = C = O_{адс}$	1	0	0	0
10	$H_2C = C = O_{адс} + 2O_2 = 2CO_2 + H_2O$	3	0	0	0
11	$(C_6H_6O_3) = (C_4H_4O_2) + (H_2C = C = O)$	3	1	0	0
12	$(C_4H_4O_2) + O_2 = (C_4H_4O_4)$	0	1	0	0
13	$(C_4H_4O_4) + O_2 = (C_4H_4O_6)$	0	1	0	0
14	$(C_4H_4O_6) = (C_2H_2O_2) + 2CO_2$	0	1	0	0
15	$(C_2H_2O_2) + 2O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$	0	1	0	0
16	$(H_2C = C = O) + 2O_2 = 2CO_2 + H_2O$	0	1	0	0
17	$(C_6H_6O_3) + (нас.) = (C_6H_6O^*) + O_2 + (нас.)$	0	0	1	0
18	$(C_6H_6O_2) + (нас.) = C_6H_6 + O_2 + (нас.)$	0	0,5	1	0
19	$(C_6H_6O_3) + C_6H_6 = (C_6H_6O^*) + (C_6H_6O_2)$	0	0	0	1
20	$(C_6H_6O_2) + C_6H_6 = 2C_6H_6 + O_2$	0	0,5	0	2
21	$(C_6H_6O^*) + O_{адс} = C_6H_6 + O_2$	0	0	1	1

Промежуточные соединения



следний легко превращается в угольную кислоту и воду (стадия 10). Переход реакции в объем может совершаться за счет взаимодействия $(C_6H_6O_3)_{адс}$ с молекулами C_6H_6 из газовой фазы (стадия 5) с образованием малоустойчивых объемных радикалов (е, ж). Первый переходит (стадия 7) в триоксисбензол (и), который по строению близок к радикалоподобным соединениям, предполагаемым некоторыми авторами (¹¹⁻¹³). Ди- и триоксисоединения неустойчивы. Первое разлагается до C_6H_6 и O_2 (стадии 18, 20),

а второе — до кетена и (к) (стадия 11). Из последнего, путем последовательного присоединения O_2 получают (стадии 12, 13) ацилгидроперекиси ($C_6H_4O_4$) и ($C_6H_4O_6$) (⁷) — (л) и (м). Далее ($C_6H_4O_6$) разлагается (стадия 14) до неустойчивого спирта (н), превращающегося в CO_2 (стадия 15). Другим вариантом образования промежуточных форм ($C_6H_4O_4$) и ($C_6H_4O_6$) в стадиях 12 и 13 может быть последовательное присоединение O_2 по двойным связям (п) и (р). Образующийся в стадии 11 неустойчивый кетен легко окисляется в стадии 16 до CO_2 . Обрыв реакции в газовой фазе может иметь место за счет взаимодействия ($C_6H_6O^*$), ($C_6H_6O_2$), ($C_6H_6O_3$) с насадкой (стадии 17, 18), бензолом (стадии 19, 20) и катализатором (стадия 21). При этом ($C_6H_6O^*$), в отличие от упомянутой выше (C_6H_6O), может характеризоваться более стабильной мостиковой структурой (с) в соответствии с предположением (⁵). Поэтому скорость процесса возрастает с увеличением концентрации C_6H_6 вследствие увеличения скорости стадии 5, благодаря чему основная часть поверхностного триоксипбензола переходит в объемные радикалоподобные соединения (C_6H_6O) и ($C_6H_6O_2$). Однако дальнейшее повышение концентрации C_6H_6 , как и увеличение количества насадки, приводит к снижению скорости объемного процесса вследствие повторного превращения этих радикалоподобных соединений вновь в бензол. Аналогичные явления при фотохимическом окислении бензола в фенол наблюдались также Манташьяном (¹⁴), а затухание гомогенного окисления дибензила во времени — Ениколоповым (¹⁵). Последнее было приписано разложению промежуточных соединений в результате взаимодействия с некоторым другим веществом.

Как видно, предложенная стадийная схема учитывает стехиометрию образования и разложения промежуточных соединений в процессе окисления бензола. Отметим, что для реакций глубокого окисления, идущих со сложной стехиометрией, вообще маловероятны нестадийные механизмы. Разумеется, данная схема, как и указанные промежуточные соединения, являются предположительными. Однако такое описание отвечает совокупности полученных данных и из него вытекают найденные кинетические закономерности. Из схемы, в предположении о том, что стадии 1—3 практически равновесны, стадия 4 медленна, а остальные стадии необратимы, получаем для больших покрытий поверхности катализатора кислородом кинетическое уравнение (2), которое для этой реакции в избытке кислорода переходит в уравнение (3).

Таким образом, проведенное кинетическое исследование реакции (1) позволило выявить ее гетерогенно-гомогенный характер, проявляющийся уже при невысоких температурах.

Выражаем благодарность Л. Я. Марголис за обсуждение работы и ценные советы.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 VI 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. И. Баглай, К. М. Вайсберг и др., Сб. V Всесоюз. конфер. Химреактор-5 (тез. докл.), Уфа, 1974, т. 1, стр. 13. ² А. М. Маркевич, ЖФХ, т. 30, 735 (1956). ³ Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Изд. ОНТИ, 1934. ⁴ А. С. Дряхлов, С. Л. Киперман, Всесоюз. конфер. Кинетика-2. Сб. препр. докл., Новосибирск, т. 1, 1975, стр. 33.
- ⁵ B. Dmichovsky, M. C. Freerks, et al., J. Catal., v. 4, 291 (1965). ⁶ G. Voosock, R. J. Cventanovič, Canad. J. Chem., v. 39, 2436 (1961). ⁷ Т. И. Юрженко, Сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, «Химия», 1969, стр. 9.
- ⁸ С. Винштейн, Р. Гендерсон, Сб. Гетероциклические соединения, М., ИЛ, 1953, стр. 5.
- ⁹ D. M. Brown, D. L. Trimm, Proc. Roy. Soc. A, v. 236, 215 (1972). ¹⁰ В. А. Покровский, Усп. хим., т. 25, 1446 (1956). ¹¹ J. H. Burgojne, Proc. Roy. Soc. A, v. 175, 538 (1940).
- ¹² R. G. W. Norrish, G. W. Taylor, Proc. Roy. Soc. A, v. 234, 160 (1956). ¹³ F. J. Wright, J. Phys. Chem., v. 66, 2023 (1962). ¹⁴ А. А. Манташьян, Докт. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1974. ¹⁵ Н. С. Ениколопов, Докт. дисс., М., ИХФ АН СССР, 1959.