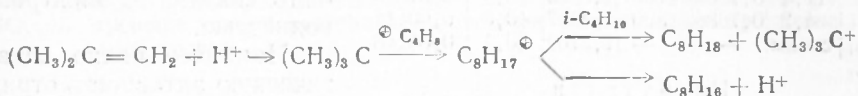


Я. М. ПАУШКИН и М. В. КУРАШЕВ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КАК ХАРАКТЕРИСТИКА КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 20 XII 1952)

Фундаментальным свойством кислотных катализаторов является электропроводность, связанная с электрополярной структурой кислот. Кислотный катализ, по современным взглядам, объясняется способностью кислот диссоциировать на ионы, которые принимают участие в промежуточных стадиях реакции. Механизм реакции алкилирования (I) и полимеризации (II) с участием протонов может быть представлен следующей схемой (1):



Реакция инициируется присоединением протона к двойной связи, что приводит к образованию бутилкарбоний-иона. Затем карбоний-ион присоединяется к изобутилену с образованием октилкарбоний-иона, который, в зависимости от условий реакции, в присутствии изобутана превращается в изооктан и карбоний-ион (алкилирование), а при полимеризации с отщеплением протона — в изооктилен.

В связи с участием ионов в реакции интересно исследовать электропроводность кислотных катализаторов как дополнительный физико-химический параметр, отражающий изменение свойств катализатора и, прежде всего, его ионного характера в процессе реакции.

Ф. Ф. Волькенштейн (2) указывает, что каталитическую активность, так же как и электропроводность, следует относить к категории «структурно-чувствительных» свойств гетерогенных катализаторов. Существует связь между каталитической активностью полупроводника и его электропроводностью, т. е. между константой скорости реакции K и электропроводностью катализатора κ при определенной температуре, что представляется функцией: $K_T = K\varphi(\kappa_T)$.

Электропроводность может служить характеристикой активности лишь поскольку речь идет о различных образцах одного и того же катализатора, отличающегося содержанием примеси, не меняющей в целом его природы.

Удельная электропроводность жидких электролитов определяется концентрацией ионов и их подвижностью:

$$\kappa = c(u + v),$$

где κ — удельная электропроводность, c — концентрация ионов, u и v —

подвижности ионов, т. е. произведение заряда на скорость. Подвижность ионов водорода 313 кул·см/сек, ионов F⁻, N₃⁻, 1/2 SO₄ изменяется в пределах от 46,6 до 67 кул·см/сек.

В области гетерогенных катализаторов чисто теоретически установлена прямая связь между каталитической активностью и электропроводностью катализаторов.

Если бы кислотный катализ непосредственно вызывался свободными протонами, то можно было бы искать связь между электропроводностью и каталитической активностью. Однако, как будет видно ниже, общей зависимости между электропроводностью и каталитической активностью кислотных катализаторов не наблюдается. Это можно

Таблица 1

Изменение свойств катализатора H₂SO₄ в процессе полимеризации пропилена и изобутилена

№№ опытов	Выход полимера в % от теории	d ₂₀ ²⁰ полимера	Катализатор			Изменение уд. электропроводности ом ⁻¹ ·см ⁻¹
			расход в %	d ₂₀ ²⁰	концентр. в %	

Пропилен

0	—	—	—	1,8351	93,5	0,10773
1	20,8	0,7450	3200	—	—	0,08644
2	15,0	0,7533	1835	1,6393	—	0,05823
4	11,4	0,7644	1106	1,3500	60,9	0,01620
6	4,2	0,7688	890	1,3327	40,3	0,00411
8	следы	—	—	1,2700	20,4	0,00148

Изобутилен

1	83,6	0,7460	2100	1,8039	92,0	0,09802
3	66,4	0,7464	654,1	1,7180	86,1	0,07694
5	65,8	0,7852	341,1	1,6254	78,4	0,05358
7	66,4	0,7926	222,4	1,5554	68,9	0,03559
9	95,4	0,7734	154,7	1,5156	67,6	0,02506
10	74,3	0,8012	104,1	1,4220	60,1	0,01920

ку этот метод связан с применением окрашенных индикаторов, то он пригоден только для неокрашенных сред.

В настоящей работе изучалась электропроводность ряда кислотных катализаторов в связи с их каталитической активностью, а также электропроводность в процессе реакций алкилирования и полимеризации.

Алкилирование всегда в той или иной степени сопровождается полимеризацией, а в ряде случаев полимеризация представляет самостоятельный процесс, поэтому изучение электропроводности катализаторов в процессе полимеризации представляет несомненный интерес.

Полимеризация олефинов с H₂SO₄ проводилась в растворителе гептане при пропуске пропилена или бутилена в эмульсию катализатора с растворителем при энергичном перемешивании. Температура реакции 20—25°, скорость пропускания газа 1—1,5 л/час; после каждого опыта, в течение которого пропускалось 4—5 л газа, углеводородный слой отделялся от кислотного, промывался, сушился, и гептан, кипящий при 98,4°, отгонялся до температуры 100°. После каждого опыта определялся удельный вес катализатора, титруемая кислотность и электропроводность по методу, уже освещенному авторами (4). Полимеры специальным исследованиям не подвергались, так как этот вопрос освещался в предыдущих работах (5).

Полимеризация пропилена серной кислотой протекала неинтенсивно, большая часть C_3H_6 растворялась в кислоте, что приводило к быстрому увеличению объема кислотного слоя, падению концентрации кислоты и электропроводности, в результате чего дальнейшая полимеризация прекращалась. В аналогичных условиях изобутилен полимеризовался хорошо, концентрация кислоты и электропроводность снижались медленно; на протяжении ряда опытов выход заметным образом не изменился. Результаты опытов приводятся в табл. 1.

Как показывают данные табл. 1, снижение электропроводности серной кислоты в процессе реакции происходит одновременно с падением ее удельного веса и титруемой кислотности (рис. 1 и 2).

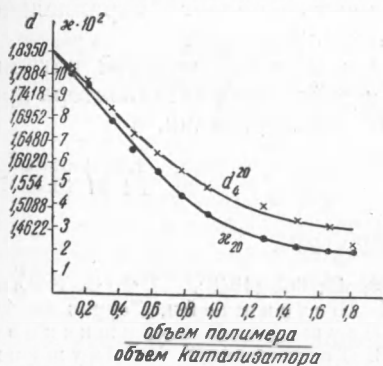


Рис. 1. Изменение электропроводности и удельного веса катализатора H_2SO_4 в процессе полимеризации изобутилена

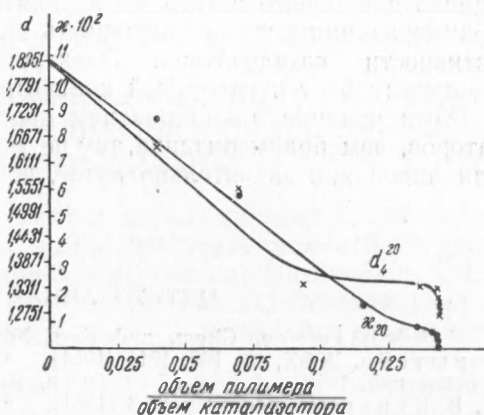


Рис. 2. Изменение электропроводности и удельного веса катализатора H_2SO_4 в процессе полимеризации пропилена

На рис. 3 сравнивается изменение электропроводности катализатора H_2SO_4 при полимеризации пропилена, изобутилена и алкилировании изопентана изобутиленом. Электропроводность серной кислоты в реакции алкилирования изопентана изобутиленом изучалась в предыдущей нашей работе (6).

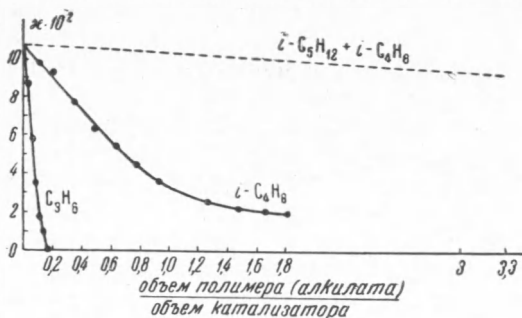


Рис. 3. Изменение электропроводности катализатора H_2SO_4 в процессе полимеризации и алкилирования

При полимеризации происходит резкое изменение электрохимических свойств катализатора H_2SO_4 , при алкилировании же катализатор изменяется медленно. Введение в реакцию вещества, способного алкилироваться, повышает устойчивость серной кислоты при взаимодействии ее с олефинами. Таким образом, побочный процесс полимеризации при алкилировании будет способствовать отравлению катализатора.

Снижение каталитической активности и электропроводности катализатора в процессе полимеризации и алкилирования углеводородов объясняется появлением в катализаторе примеси кислых эфиров, имеющих низкую электропроводность и не способствующих ионизации. Следовательно, понижается концентрация основного вещества, проводящего ток и вызывающего катализ, поэтому наблюдается определенная связь между интенсивностью катализа и величиной электропроводности при условии, если в реакционную массу не попадает вода.

Таким образом, как показывают настоящие и предыдущие наши исследования (⁴, ⁶), между каталитической активностью и электропроводностью не наблюдается общей связи в случае различных катализаторов, однако для одного и того же катализатора в процессе алкилирования и полимеризации электропроводность является наглядной характеристикой активности катализатора. Электропроводность падает параллельно удельному весу и титруемой концентрации катализатора.

Хотя реакция алкилирования протекает с меньшей группой катализаторов, чем полимеризация, тем не менее устойчивость катализатора при алкилировании значительно выше, чем при полимеризации.

Поступило
22 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Whitmore, Chem. and Eng. News, 26, 10, 668 (1948). ² Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ, 25, 109, 1214 (1951). ³ А. И. Шатенштейн, Теория кислот и оснований, 1949. ⁴ А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова, М. В. Курашев, ДАН, 80, № 3 (1951). ⁵ А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора как катализаторы в реакциях алкилирования, полимеризации и конденсации, М., 1949. ⁶ А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова, М. В. Курашев, ДАН, 80, № 4 (1951).