

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. М. ЧИРКОВ и М. И. ВИННИК

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ ТОНКИХ
ПЛЕНОК НЕЛЕТУЧИХ КИСЛОТ**

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТИЛЕНА НА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 13 II 1954)

Существование гетерогенного кислотного катализа в области полимолекулярной адсорбции, впервые обнаруженное в нашей лаборатории (¹), привело нас к естественному выводу о том, что нелетучие кислоты, нанесенные в виде тонких пленок на твердые тела, должны вести себя как непрерывно действующие гетерогенные катализаторы для весьма широкого круга химических процессов, протекающих по кислотно-основному механизму.

Отличие ранее обнаруженного типа гетерогенного катализа от постулируемого, очевидно, заключается в том, что в первом случае реакция возможна постольку, поскольку реагенты в состоянии сами создать для себя «реакционное пространство» в виде адсорбированной полимолекулярной пленки; в рассматриваемом же случае такие пленки создаются искусственным образом и, следовательно, круг возможных процессов значительно расширяется за счет таких, в которых реагенты хотя и способны взаимодействовать по кислотно-основному механизму, однако не в состоянии адсорбироваться в виде полислоев.

Протекание процесса как гетерогенного в данном случае возможно при осуществлении, по крайней мере, трех условий: исходные продукты должны адсорбироваться пленкой, реагировать по кислотно-основному механизму, а конечные продукты должны иметь достаточно большую упругость пара над данной кислотой.

В первую очередь нами была исследована кинетика полимеризации изобутилена в присутствии фосфорно-кислотных пленок. Необходимо отметить, что несмотря на то, что реакция полимеризации изобутилена в присутствии кислот открыта А. М. Бутлеровым (²) более 75 лет назад и в настоящее время нашла широкое применение в синтезе высокооктановых топлив, кинетика процесса до сих пор практически не изучена. Это замечание тем более может быть отнесено к реакциям полимеризации других олефинов.

Одна из принципиальных причин такого положения заключается в трудности выяснения истинной кинетики из-за диффузионных процессов, сопровождающих растворение исходных продуктов в жидкостном катализаторе и выделение конечных продуктов из него, так как эти процессы обычно проводятся в присутствии большого количества жидких кислот. Метод изучения кинетики каталитического процесса в присутствии достаточно тонких пленок позволяет избежать эти трудности.

Пленочный гетерогенный кислотный катализатор состоит из жидкой фазы — пленки нелетучей кислоты — и носителя с ровной поверхностью, на котором нанесена жидкая пленка. Носитель должен быть инертным по отношению к кислоте, т. е. он должен не растворяться в кислоте и не реагировать с нею. В качестве носителя применялись: в первой серии

опытов 1800 трубочек из плавленого кварца общей поверхностью 0,53 м² в реакторе объемом 0,35 л; во второй серии опытов — 200 трубочек из молибденового стекла общей поверхностью 0,9 м² в реакторе объемом 0,683 л. Нанесение пленок осуществлялось промыванием трубочек в разбавленной кислоте с последующим просушиванием.

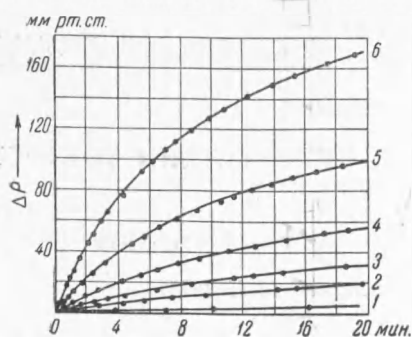


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации iC_4H_8 при $T = 90^\circ$. Катализатор фосфорная кислота на кварце. $P_{H_2O} = 8,4$ мм рт. ст. (72% P_2O_5). 1— $P_{iC_4H_8} = 50,5$ мм; 2—101,5 мм; 3—143 мм; 4—205 мм; 5—329 мм; 6—486 мм рт. ст.

ностью подтвердили исходное предположение о возможности протекания полимеризации изобутилена в присутствии тонких фосфорнокислотных пленок, как гетерогенного процесса. На рис. 1 приводятся кинетические кривые полимеризации.

Как видно из рис. 2, где изображена зависимость $1/P_{iC_4H_8}$ от t , представленные на рис. 1 кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнением второго порядка. В случае малых давлений iC_4H_8 (50—150 мм рт. ст.) при $T = 80^\circ$ и $T = 90^\circ$ бимолекулярным уравнением хорошо описываются кинетические кривые до 70 % превращения, причем константа скорости в пределах точности измерений независима от начального давления. При больших превращениях заметен плавный рост константы, что, в основном, связано с образованием тримера. При повышении давления iC_4H_8 и понижении температуры наблюдаются четкие отклонения от бимолекулярности.

При малом давлении изобутилена $P_{iC_4H_8} = 100$ мм рт. ст., когда точно соблюдается бимолекулярность процесса, были изучены зависимости скорости полимеризации от количества нанесенной кислоты, от концентрации кислоты и температуры.

Как и следовало ожидать, скорость реакции (точнее, константа скорости) при данном давлении изобутилена и данной концентрации кислоты — катализатора пропорциональна количеству кислоты, нанесенной на одну и ту же поверхность (см. табл. 1). Это означает, что в данном

Варьируя концентрацию кислоты, возможно было нанести на поверхность различное количество ее и, следовательно, иметь различные толщины пленок. Средняя толщина пленки определялась как отношение объема нанесенной кислоты к геометрической поверхности носителя.

Для создания и поддержания в пленке катализатора необходимой концентрации кислоты перед каждым опытом в реакторе (над катализатором) устанавливалась равновесная упругость водяного пара для жидкой кислоты той же концентрации и при той же температуре.

Кинетика процесса изучалась по изменению давления в ходе превращения. Конечные продукты после реакции вымораживались и могли быть проанализированы. Проведенные опыты поли-

Таблица 1

Зависимость константы скорости от количества кислоты, нанесенной на одну и ту же поверхность. ($T = 70^\circ$. Катализатор фосфорная кислота на молибденовом стекле $P_{H_2O} = 3$ мм рт. ст. (72% P_2O_5))

Колич. H_3PO_4 G в г	$K \cdot 10^4$ в $\frac{1}{\text{мм} \cdot \text{мин.}}$	$\frac{K}{G} \cdot 10^4$	Толщина пленки в Å
0,216	3,1	14,35	1310
0,492	8,13	16,53	2980
0,696	10,8	16,45	3970

случае процесс протекает во всей толще катализирующей пленки и его скорость не лимитируется диффузионными помехами (по крайней мере до толщины 3900 Å).

Пропорциональность скорости реакции количеству нанесенной кислоты говорит о том, что в катализе принимает участие вся нанесенная кислота, и определенные в таких условиях константы скорости характеризуют абсолютную (максимальную) каталитическую активность кислоты данной концентрации для изучаемого процесса.

Было установлено, что каталитическая активность гетерогенного пленочного катализатора чрезвычайно резко зависит от упругости водяного пара над ним, т. е. от концентрации кислоты в пленке. В случае фосфорнокислотного катализатора при $T = 70^\circ$ (см. рис. 3 и табл. 2) увеличение равновесной упругости водяного пара над кислотой от $P_{H_2O} = 1$ мм до $P_{H_2O} = 35$ мм приводит к уменьшению константы скорости в 125 раз. Вполне естественно, что столь резкая зависимость константы скорости от концентрации кислоты в пленке является, в конечном счете, отражением действия функции кислотности N_0 катализирующей среды, как это имеет место при катализе кислотами в жидкой фазе.

В литературе имеются данные по величинам функции кислотности водных растворов фосфорной кислоты до 87% концентрации H_3PO_4 при $T = 20^\circ$ (3).

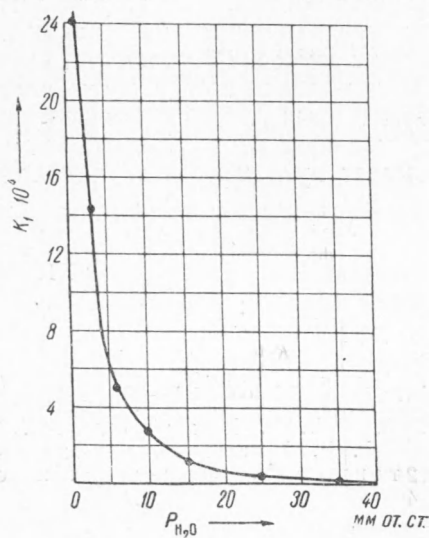


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации iC_4H_8 от упругости водяного пара над фосфорной кислотой при $T = 70^\circ$. $P_{iC_4H_8} = 100$ мм рт. ст. Носитель — молибденовое стекло

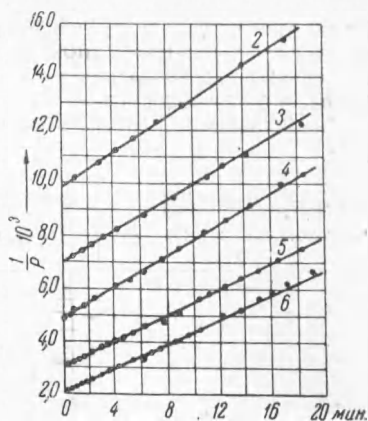


Рис. 2. Зависимость $\frac{1}{P} \left[\frac{1}{\text{мм рт. ст.}} \right]$ от времени t [мин.] (условия опытов и обозначения кривых см. рис. 1)

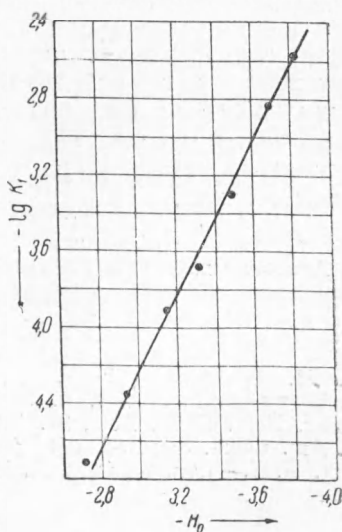


Рис. 4. Зависимость $\lg K_1$ от функции кислотности при $T = 70^\circ$. Катализатор фосфорная кислота на молибденовом стекле. $P_{iC_4H_8} = 100$ мм рт. ст.

Однако нас не мог удовлетворить диапазон охваченных концентраций, и мы измерили N_0 растворов H_3PO_4 индикаторным методом (4) при

$T = 20^\circ$ и $T = 70^\circ$. Одновременно были измерены упругости паров воды при различных температурах над водными растворами H_3PO_4 интересующих нас концентраций. Это дало возможность сопоставить константы скорости K_1 непосредственно с функцией кислотности H_0 (табл. 2).

Таблица 2*

Зависимость константы скорости полимеризации от упругости водяного пара над фосфорной кислотой и от ее функции кислотности. ($T = 70^\circ$).

Носитель из молибденового стекла)

$P_{iC_4H_8}$ в мм рт. ст.	P_{H_2O} в мм рт. ст.	$K_1 \cdot 10^4$ в $\frac{1}{\text{мм} \cdot \text{мин}}$	H_0 при $T = 70^\circ$
98,5	35	0,193	-2,71
97,5	25	0,452	-2,915
101	15	1,215	-3,15
107	10	2,085	-3,32
100,5	6	5,04	-3,5
100	3	14,35	-3,69
100	1	24,1	-3,83

* Посредством константы K_1 вычисляется скорость w , выражающая убыль iC_4H_8 в мм рт. ст./мин. в реакторе со свободным объемом $v = 1$ л при содержании в катализаторе 1 г кислоты (считая на 100% H_3PO_4). Приведенные значения H_0 отличаются от истинных значений H_0 на величину P_K индикатора орто-нитроанилина при $T = 70^\circ$.

наносимых на поверхность тонких пленок жидкостного катализатора.

Метод изучения химических процессов в присутствии жидких пленок позволяет определять истинную кинетику гомогенного катализа в жидкой фазе во всех тех случаях, когда реагирующие вещества плохо растворимы в жидкой среде (не образуют гомогенных смесей с жидкостным катализатором), позволяет найти максимальную (или абсолютную) активность жидкого катализатора и указывает пути наиболее рационального его использования.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
3 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Гольданский, Н. М. Чирков, ЖФХ, **20**, 1336 (1946).
² А. М. Бутлеров, ЖРХО, **9**, 38 (1877); **11**, 197 (1879). ³ E. Helbrogner, S. Weber, Helv. Chim. Acta, **32**, 1513 (1949). ⁴ L. P. Hammett, A. I. Deu-
tur, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2721 (1932). ⁵ L. P. Hammett, Physical Organic
Chemistry, N. Y.—London, 1940; А. И. Штенштейн, Теория кислот и основ-
ний, 1949.

На рис. 4 представлена эта зависимость в виде $\lg K_1 = f(H_0)$. Как видим, эта зависимость линейна. Однако в данном случае для тангенса угла наклона получено значение 2 ($\lg K + 2H_0 = b$), в то время как ранее для многих ионно-каталитических процессов (⁵) получено значение тангенса, равное 1.

В заключение отметим, что изменение константы скорости с температурой в интервале $70-90^\circ$ может быть описано уравнением Аррениуса, причем видимая энергия активации равна -5400 кал/моль.

Принципиальный итог данной работы, по нашему мнению, заключается в том, что экспериментально доказана возможность протекания гетерогенных реакций в присутствии искусственно