

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. М. ЧИРКОВ и М. И. ВИННИК

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

**О КИНЕТИЧЕСКОМ УРАВНЕНИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА
НА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 29 VI 1954)

Как уже отмечалось в предыдущем сообщении ⁽¹⁾, скорость полимеризации изобутилена при малых $P_{iC_4H_8}$ (50—150 мм рт. ст.) на фосфорнокислотном пленочном катализаторе при $T = 80$ и 90° хорошо описывается бимолекулярным уравнением. Однако при повышении давления iC_4H_8 даже при этих температурах и в особенности при понижении температуры наблюдаются четкие отклонения от бимолекулярности, выражающиеся в изменении порядка реакции от второго до нулевого.

Для иллюстрации сравним изменения начальной скорости w_1 при увеличении $P_{iC_4H_8}$ от 100 до 300 мм рт. ст. для различных температур. Если в случае реакции второго порядка изменению давления изобутилена в 3 раза соответствует изменение начальной скорости в 9 раз, то в нашем случае скорости изменяются: при $T = 90^\circ$ — в 7,95 раза, при 80° — в 7,5 раза, при 70° — в 6,15 раза. Еще медленнее растет w_1 от $P_{iC_4H_8}$ при той же концентрации кислоты для $T = 60$ и 50° , а при температуре 40° начальная скорость реакции изменяется всего в 1,18 раза при увеличении $P_{iC_4H_8}$ от 285 до 490 мм рт. ст. и стремится к постоянной величине (см. рис. 1). Все опыты, результаты которых изложены ниже, были проведены в условиях, когда скорость реакции изменялась пропорционально количеству нанесенной кислоты.

Полученные экспериментальные данные для интервала температур от 40° до 90° и давлений от 40 до 600 мм рт. ст. можно удовлетворительно описать эмпирическим уравнением:

$$-\frac{2dP}{dt} = w_1 = \frac{Aa^2P_{iC_4H_8}^2}{(1+aP_{iC_4H_8})^2}, \quad (1)$$

где A и a — константы.

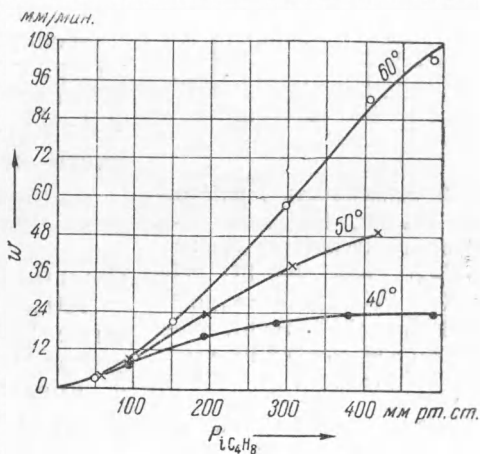


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации iC_4H_8 от давления при $T = 40, 50$ и 60° . Катализатор — фосфорная кислота, содержащая 72% P_2O_5 , на кварце

Из этого уравнения следует, что при всякой температуре имеются область давлений, где скорость реакции w_1 определяется вторым порядком от $P_{\text{IC}_4\text{H}_8}$ ($aP_{\text{IC}_4\text{H}_8} \ll 1$), и область давлений, где w_1 не зависит от $P_{\text{IC}_4\text{H}_8}$ ($aP_{\text{IC}_4\text{H}_8} \gg 1$). Величины A и a легко определяются графически из прямолинейной анаморфозы:

$$\frac{V\overline{w_1}}{P} = a\sqrt{A} - a\sqrt{w_1}. \quad (2)$$

Из рис. 2 видно, что представленные в координатах ($\sqrt{w_1}/P$; $\sqrt{w_1}$) экспериментальные данные для $T = 60^\circ$ при различных концентрациях фосфорной кислоты в пленке удовлетворительно укладываются в прямолинейную зависимость (2), причем углы наклона прямых — параметры a — увеличиваются с увеличением концентрации кислоты.

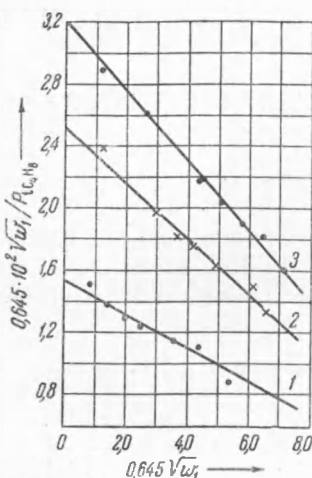


Рис. 2. Зависимость $\sqrt{w_1}/P$ от $\sqrt{w_1}$, $T = 60^\circ$. Катализатор — фосфорная кислота на кварце. 1 — $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4,32$ мм рт. ст. (69,7% P_2O_5); 2 — $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,68$ мм (72% P_2O_5); 3 — $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,64$ мм рт. ст. (72,85% P_2O_5)

Интересно сопоставить величины a при различных концентрациях кислоты со значениями функции кислотности H_0 . Из табл. 1 можно сделать заключение, что с ростом H_0 логарифм параметра a возрастает по закону, близкому к линейному. С изменением количества нанесенной кислоты изменяется только параметр A . Теперь становится очевидным, что в интервале давлений, где соблюдается бимолекулярность процесса, т. е. $w_1 = Aa^2P_{\text{IC}_4\text{H}_8}^2$ или $k_{\text{бкм}} = w_1/P^2 = Aa^2$, должна иметь место зависимость

$$\log k_1 + 2H_0 = b, \quad (2')$$

что и было найдено для $T = 70^\circ$ при $P_{\text{IC}_4\text{H}_8} = 100$ мм рт. ст. Однако при температурах выше 100° на фосфорнокислотном катализаторе (носитель — молибденовое стекло) с уменьшением равновесной упругости

Таблица 1

Зависимость параметра a и $\log a$ от концентрации фосфорной кислоты и функции кислотности при $T = 60^\circ$. Носитель — кварц

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ в мм рт. ст.	$\text{P}_2\text{O}_5\%$	$a \cdot 10^2$	$\log a$	H_0	$\log a + H_0$
4,32	69,7	1,07	-2,97	-3,45	-6,42
1,68	72,0	1,78	-2,75	-3,67	-6,42
0,646	72,85	2,27	-2,644	-3,79	-6,43

водяного пара над катализатором (увеличением концентрации кислоты) скорость реакции сначала возрастает и при некотором значении $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$, зависящем от температуры, достигает максимальной величины, а при дальнейшем уменьшении $P_{\text{H}_2\text{O}}$ резко падает (см. рис. 3). После работы при упругостях водяного пара меньше $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$ катализатор теряет свою активность. Если же такой потерявший активность катализатор выдерживать длительное время при больших упругостях водяного пара в объеме, он несколько увеличивает свою активность. При упругостях водяного пара больше $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$ имеет место зависимость (2).

Уравнением (1) можно описать не только начальные скорости полимеризации, но и сами кинетические кривые, если пользоваться константами A и a , найденными из w_1 для различных начальных давлений изобутилена $P_{\text{IC}_4\text{H}_8}$ при данной температуре и концентрации кислоты.

Установив, что экспериментальные данные для изученного нами интервала температур и давлений iC_4H_8 описываются уравнением (1), нам казалось целесообразным изучить температурные зависимости параметров A и a из зависимости w_1^* от температуры. Изменение A и a с температурой хорошо описывается уравнением Аррениуса (см. рис. 4). Температурная зависимость константы A характеризуется

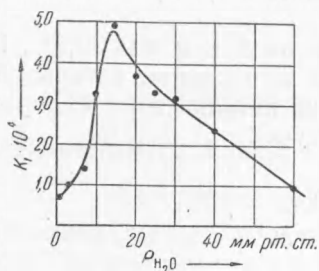


Рис. 3. Зависимость K_1 от P_{H_2O} при 120° . Катализатор — фосфорная кислота на молибденовом стекле

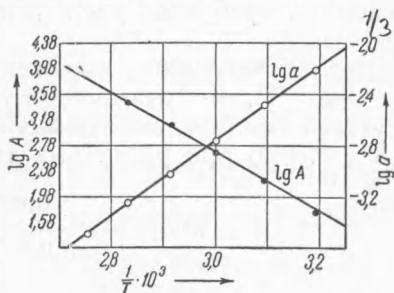


Рис. 4. Зависимость $\lg A$ и $\lg a$ от обратной температуры. Катализатор — фосфорная кислота, содержащая 72% P_2O_5 на кварце

положительной энергией активации $E_A = 20,7$ ккал/моль, причем $\log A = 16,21 - \frac{4515}{T}$ (в расчете на 1 г 100% H_3PO_4). Температурная зависимость параметра a для катализатора, содержащего в пленке 72% P_2O_5 , характеризуется отрицательной теплотой $E_a = -13,35$ ккал/моль, $\log a = -11,5 + \frac{2910}{T}$.

Из этого следует, что температурная зависимость скорости полимеризации изобутилена на фосфорнокислотном катализаторе может быть описана уравнением Аррениуса в двух случаях:

1) Когда скорость реакции пропорциональна квадрату давления iC_4H_8 , т. е. $w = Aa^2P_{iC_4H_8}^2$. В этом случае эффективную энергию активации процесса $E_{эфф}$ можно выразить через величины E_A и E_a : $E_{эфф} = -26,7 + 20,7 = -6,0$ ккал/моль, что близко к найденной нами величине $E_{эфф}$ для случая малых $P_{iC_4H_8}$ при температурах выше 70° .

2) Когда скорость реакции не зависит от $P_{iC_4H_8}$ (нулевой порядок) и $w = A$. В этом случае наблюдаемая энергия активации $E_{эфф}$ процесса равна E_A .

По аналогии с гетерогенным катализом в монослое, где нулевой порядок процесса объясняется полным покрытием всех активных мест катализатора реагирующими веществами, можно предположить, что в случае гетерогенного пленочного катализатора независимость скорости реакции от давления реагентов есть результат достижения максимально возможной абсорбции олефина кислотой (практически вся кислота связана в промежуточную форму). В этом случае проявляется наибольшая скорость какого-либо процесса, которую можно достичь в присутствии катализатора при данной температуре, а наблюдаемая энергия активации является истинной энергией активации реакции.

Зная температурную зависимость величины a и A можно оценить для различных температур необходимые давления изобутилена, при которых практически осуществляется независимость скорости полимеризации от давления. Например, из расчета получается, что для

* Скорость w_1 выражает 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).

достижения скорости, составляющей 0,7 от максимально возможной, необходимо, чтобы $aP_{iC_4H_8} = 5$. Это условие осуществляется при следующих давлениях изобутилена: для 50° — 2,17 атм., для 70° — 6,8 атм., для 90° — 18,3 атм., а для 150° — 137,5 атм. Дальнейшее повышение скорости связано со значительным увеличением давления. Например, для получения скорости, составляющей 0,8 или 0,9 от максимальной, требуется увеличить давление в 1,8 и, соответственно, 3,8 раза.

Подставляя численные выражения величин A и a для 99,5% H_3PO_4 в уравнение (1), получим формулу для вычисления начальной скорости убыли изобутилена (в моль/мин) на катализаторе содержащем 99,5% H_3PO_4 при различных температурах

$$w = \frac{1}{T} \frac{10^{1305/T-5} P_{iC_4H_8}^2}{(1 + 10^{2910/T-11,5} P_{iC_4H_8})^2},$$

где $P_{iC_4H_8}$ — давление изобутилена в мм рт. ст., T — абсолютная температура.

Итогом настоящей работы является выяснение кинетических закономерностей полимеризации изобутилена в интервале температур $40-90^\circ$ и при давлениях 40—600 мм рт. ст. на кислотном катализаторе. Определена истинная энергия активации процесса $E_A = 20,7$ ккал/моль в присутствии катализатора, содержащего 99,5% H_3PO_4 .

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
21 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Чирков, М. И. Винник, ДАН, 95, № 6, 1243 (1954).