Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 4

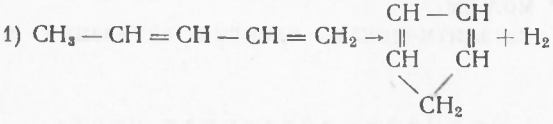
ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН и В. А. ТУЛУПОВ

О КИНЕТИКЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПИПЕРИЛЕНА В ЦИКЛОПЕНТАДИЕН

Реакция превращения пиперилена в циклопентадиен, происходящая в вакууме при 600°, весьма мало изучена. Пока имеется единственное исследование этого принципиально нового превращения ([1]), в котором указывается, что реакция циклизации пиперилена некаталитическая и что она может протекать до 50% содержания циклопентадиена в катализате.

Для того чтобы изучить сущность процесса циклизации пиперилена, мы исследовали кинетику этой реакции. В предварительном исследовании, предшествовавшем изучению скорости реакции циклизации, нами было установлено, что при 600° и давлении 30 мм выход циклопентадиена зависит от наличия и природы катализатора и что процесс развивается довольно сложно с образованием, помимо циклопентадиена, также пентенов, пентанов и газов, получающихся в результате крекинга исходного пиперилена, а также, вероятно, вторичного изменения пентанов и пентенов. Поэтому превращения пиперилена могут быть представлены рядом одновременно протекающих реакций:



2) $CH_3-CH=CH-CH=CH_2 \rightarrow$ газы

3) $CH_3-CH=CH-CH=CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$ и

$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2$

4) $CH_3-CH=CH-CH=CH_2 + 2H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ и

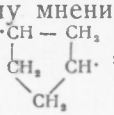


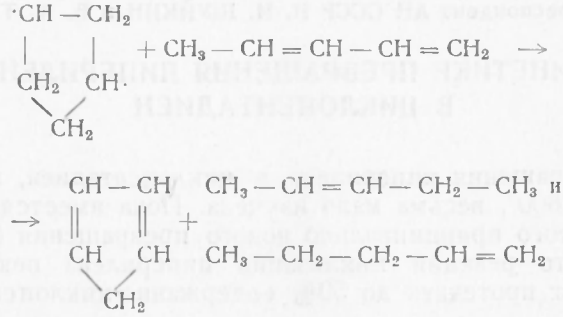
При этом, так как изменением концентрации пентенов и пентанов в процессе превращения пиперилена можно пренебречь, первые две реакции являются параллельными и независимыми; в общей форме они описываются уравнением

$$n\left(\frac{dx_1}{dl}+\frac{dx_2}{dl}\right)=(k_1+k_2)\,\sigma,$$

где n — концентрация пиперилена в начале реакционной зоны; x_1 и x_2 — степени превращения пиперилена, соответственно, в циклопентадиен и газы; l — длина реакционной зоны; k_1 и k_2 — константы скорости

первой и второй реакции; σ — поверхность катализатора, занятая реагирующим веществом.

Две последние реакции зависят от скорости протекания первой реакции и идут, по нашему мнению, за счет перераспределения водорода между дирадикалом  , образующимся из пиперилена, и пипериленом по схеме:



Нами было замечено, что количество образующегося циклопентадиена не зависит от времени контакта с катализатором; это значительно упростило картину и дало возможность при известных допущениях определить усредненную константу скорости первой реакции и энергию активации процесса.

В результате проведенного исследования нами было установлено:

1. Данные кинетических измерений хорошо описываются уравнением реакции в потоке Г. М. Панченкова ([2]) для случая сильной адсорбции: $k = nx/l$.

2. Реакция циклизации пиперилена — нулевого порядка и имеет константы скорости при 600 и 550°, соответственно, $k_1 = 4{,}51 \cdot 10^{-4}$ мол/см и $k_2 = 8{,}03 \cdot 10^{-5}$ мол/см.

3. Реакция каталитическая; энергия активации процесса равна 59105 кал/моль.

Экспериментальная часть

Исследование проводилось над платиной, нанесенной на промышленный алюмосиликат (6% Pt), в кварцевой каталитической трубке с внутренним диаметром 18 см и длиной реакционной зоны, заполненной катализатором, 40 см. Подача вещества осуществлялась при помощи сконструированного нами цилиндра, который на шлифе соединялся с каталитической трубкой. Внутри цилиндра помещалась спираль, обогреваемая током со стабилизированным напряжением. В процессе работы цилиндр до определенного объема заполнялся пипериленом и погружался в сосуд Дьюара, охлаждаемый смесью сухого льда и метилового спирта. Как только разрежение достигало желаемого предела, включался ток. Время реакции определялось с точностью до 1 мин. длительностью прохождения тока по спирали цилиндра.

Продукты реакции улавливались в трех ловушках, две из которых охлаждались смесью сухого льда и метилового спирта, а третья — жидким азотом. После каждого опыта катализатор прожигался при 550° в течение 2 час. Анализ катализата на содержание циклопентадиена проводился по методике Б. Н. Афанасьева ([3]). Давление в системе поддерживалось на уровне 30—33 мм рт. ст. Температура в печи определялась хромель-алюмелевой термопарой с точностью ±5°. Полученные нами результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кинетические измерения реакции циклизации пиперилена в циклопентадиен

№№ опытов	Т-ра в °С	Скорость подачи вещества в мол/час	Содерж. циклопентадиена в мол.	Глубина превращения в мол.	Константа скорости в мол/см
1	600	0,910	0,0099	0,022	0,000500
2*	600	0,910	0,0110	0,024	0,000545
3	600	0,667	0,0120	0,037	0,000601
4*	600	0,667	0,0107	0,034	0,000567
5	600	0,576	0,0107	0,040	0,000577
6	600	0,397	0,0100	0,052	0,000501
7	600	0,197	0,0107	0,102	0,000500
8	550	0,164	0‘0031	0,019	0,0000777
9	550	0,164	0,0033	0,020	0,0000820
10	550	0,197	0‘0035	0,016	0,0000812

* Опыты 2 и 4 проведены после того, как были выполнены первые 5 измерений с целью проверки воспроизводимости результатов.

На основании полученных констант найдено их среднее значение: для 600° $k_1 = 5{,}41 \cdot 10^{-4}$ мол/см и для 550° $k_2 = 8{,}03 \cdot 10^{-5}$ мол/см. Подстановкой этих значений в уравнение Аррениуса определена энергия активации в 59105 кал/моль, причем, так как адсорбция сильная, то энергия активации является истинной.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. M. Kennedy, S. I. Hetzel, Ind. Eng. Chem., 42, 547 (1950). [2] Г. М. Панченков, ЖФХ, 22, 209 (1948). [3] Б. Н. Афанасьев, Зав. лаб., 14, 1492 (1948).