Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. М. ЧИРКОВ и В. И. ЦВЕТКОВА

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК НЕЛЕТУЧИХ КИСЛОТ

ГИДРАТАЦИЯ ПРОПИЛЕНА И ДЕГИДРАТАЦИЯ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА НА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 6 XII 1954)

Кинетика реакций гидратации олефинов и дегидратации спиртов изучалась лишь в присутствии разбавленных кислот (1). Гидратация этилена и пропилена с удовлетворительными скоростями протекает под действием сравнительно концентрированных кислот. В связи и этим, а также для выяснения механизма рассматриваемых реакций и механизма каталитического действия кислот представляет интерес изучение кинетики указанных процессов в присутствии концентрированных кислот. Кинетика гидратации пропилена и дегидратации изопропилового спирта изучалась в присутствии пленочных фосфорнокислотных катализаторов в интервале температур 90—140° при суммарных давлениях реагентов, не превышающих атмосферное. Методика проведения опытов аналогична примененной при изучении кинетики димеризации изобутилена, где для устранения лимитирующего действия диффузионных процессов был использован метод тонких пленок кислот (2). В качестве носителя использовались пирексовые трубки, общая геометрическая поверхность которых составляла около 1,3 м² (объем реакционной колбы 1,97 л). Максимальное количество кислоты 5,9 г. Таким образом, средняя толщина слоя кислоты не превышала 10^{-4} см. Изменение количества кислоты, наносимой на трубки, показало, что в этих условиях скорость дегидратации спирта пропорциональна толщине пленки кислоты, т. е. что скорость реакции не лимитируется скоростью диффузии реагентов. Скорость реакции в обоих случаях измерялась по изменению давления в ходе превращения. Сопоставление наблюдаемого изменения давления с количеством образовавшегося спирта (определялся окислительным титрованием (3)) в опытах по гидратации пропилена, или с количеством пропилена, образовавшегося при дегидратации спирта, показало, что наблюдаемое изменение давления практически равно давлению образовавшегося спирта в первом случае и пропорционально давлению образовавшегося пропилена — во втором.

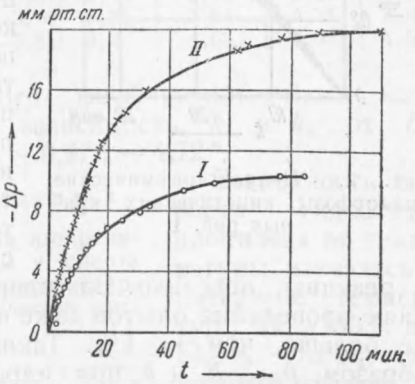


Рис. 1. Кинетические кривые образования изопропилового спирта. $T = 117{,}5°$. $p_{H_2O} = 206$ мм рт. ст. (84,3% H_3PO_4) $p_{C_3H_6}$. *I* — 300 мм рт. ст., *II* — 500 мм рт. ст.

Это позволяет уравнение для скорости гидратации пропилена, которое может быть записано в виде

$$\frac{dp_{сп}}{dt} = k_1 p_{C_3H_6} p_{H_2O} - k_2 p_{сп} \qquad (1)$$

(где k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций, отнесенные к единице давления) заменить уравнением

$$\frac{d\Delta p}{dt} = k_1 p_{C_3H_6} p_{H_2O} - k_2 \Delta p \qquad (2)$$

(где Δp — наблюдаемое изменение давления).

Активность кислотных катализаторов резко зависит от упругости пара над ними, так как обе эти величины связаны с концентрацией кислоты в пленке. На основании этого можно было ожидать, что k_1 и k_2 в уравнении (2) будут зависеть не только от температуры, но и от p_{H_2O}, т. е. от концентрации кислоты. В рассматриваемом случае вода является не только составной частью катализатора, но и реагентом. Вступление воды в реакцию может привести к изменению концентрации кислоты, а следовательно, и ее каталитической активности также и в ходе превращения. Однако процент превращения при гидратации пропилена мал, что обусловлено сильной обратимостью процесса. В контактирующей кислоте содержится значительное количество воды, по сравнению с которым количество воды, вступающей в реакцию, невелико. Благодаря этому концентрация кислоты в условиях проведения опытов даже при равновесном превращении меняется не больше, чем на 1%. Таким образом, p_{H_2O}, k_1 и k_2 при гидратации пропилена в ходе превращения остаются практически постоянными. Следовательно, скорость гидратации пропилена должна описываться уравнением для обратимой мономолекулярной реакции, интегральная форма которого может быть записана в виде

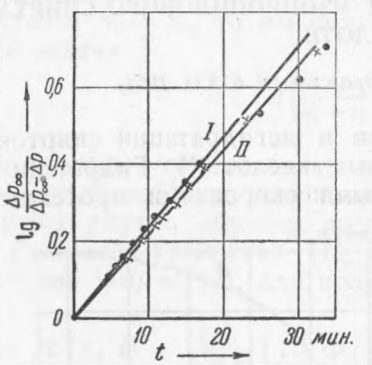


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых рис. 1

$$k_1' + k_2 = \frac{2{,}3}{t} \lg \frac{\Delta p_\infty}{\Delta p_\infty - \Delta p}, \qquad (3)$$

где $k_1' = k_1 p_{H_2O}$; Δp_∞ — изменение давления при равновесии.

При графическом изображении зависимости $\lg \frac{\Delta p_\infty}{\Delta p_\infty - \Delta p}$ от t должны получаться прямые, из наклона которых можно вычислить $k_1' + k_2$, а зная $k_p = k_1/k_2$ отдельно k_1 и k_2*.

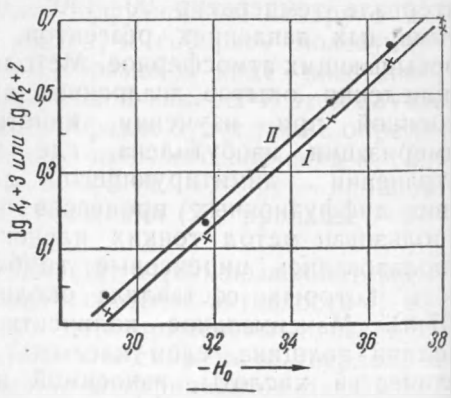


Рис. 3. Зависимость констант скоростей реакций разложения спирта k_2 (*I*) и гидратации пропилена k_1 (*II*) от функции кислотности H_0. $T = 117{,}5°$. k_1 и k_2 найдены из кинетических кривых образования спирта

* Использовались k_p, вычисленные по уравнению А. А. Введенского [4].

Уравнение (3) должно описывать и скорость разложения спирта в условиях, когда образующаяся при его дегидратации вода практически не изменяет концентрации кислоты. Это условие соблюдается при давлениях спирта, не превышающих 100—150 мм рт. ст.

На рис. 1 приведены кинетические кривые гидратации пропилена. Из рис. 2, на котором представлены полулогарифмические анаморфозы этих кривых, очевидно, что скорость гидратации пропилена до 80—85% превращения описывается уравнением (3), причем $k_1 + k_2$ практически не зависит от $p_{C_3H_6}$. При изменении начального давления воды k_1 и k_2, как и следовало ожидать, резко меняются (см. табл. 1). Для ряда процессов, катализируемых кислотами, установлена линейная зависимость между $\lg k$ и функцией кислотности H_0 (5).

Таблица 1

Зависимость констант скоростей гидратации пропилена k_1 и дегидратации изопропилового спирта k_2 от начального давления воды (k_1 и k_2 найдены из кинетических кривых гидратации пропилена). Объем реакционной колбы 1,97 л. Количество кислоты 3,9 г. $T = 117{,}5°$

p_{H_2O} мм рт. ст.	Концентр. кислоты	Функция кислотности H_0	$(k_1 p_{H_2O} + k_2) \cdot 10^2$, 1/мин	$(k_1 p_{H_2O} + k_2) \cdot 10^2$, 1/мин	$k_1 \cdot 10^2$, 1/мин × атм	$k_2 \cdot 10^2$, 1/мин
				приведено к 1 л объема 1 г H_3PO_4		
402	75,5	—2,92	1,84	0,92	0,95	0,87
302	79,2	—3,18	2,77	1,39	1,46	1,33
206	84,3	—3,5	5,43	2,78	2,87	2,53
172	86,3	—3,66	7,84	3,94	4,21	3,85
147	88,8	—3,84	9,2	4,65	5,0	4,56

Из рис. 3 очевидно, что и при гидратации пропилена в присутствии пленочного фосфорнокислотного катализатора наблюдается аналогичная зависимость k_1 и k_2 от H_0, причем $\lg k_1 = -0{,}9H_0 - 5{,}67$, $\lg k_2 = -0{,}9H_0 - 4{,}72$ *.

Таблица 2

Зависимость константы скорости дегидратации изопропилового спирта от начального давления воды и спирта (k_2 найдены из кинетических кривых дегидратации спирта). Объем реакционной колбы 1,97 л. Количество кислоты 5,9 г. $T = 117{,}5°$

p_{H_2O} мм рт. ст	$p_{спирта}$ мм рт. ст.	$k_2 \cdot 10^2$, 1/мин	$k_2^0 \cdot 10^2$, 1/мин	$\lg(k_2^0 \cdot 10^2)$	$-H_0 - \lg k_2^0 \times 10^2$
302	50	2,7	2,7	0,43	2,75
206	138	4,0	6	0,78	2,72
	117	4,2			
	100	4,5			
	49	5,2			
172	100	6,2	8	0,906	2,75
	49	7,0			
	24,5	7,5			
147	100	8,5	13,5	1,13	2,71
	49	11			
	24,5	12,2			
84	100	15	28,5	1,45	2,69
	49	22			
	25	25,5			
60	50	32,5	40	1,604	2,72
	25,5	36			

Зависимость скорости гидратации пропилена от температуры изучалась в интервале температур 100—130° для 84,3% H_3PO_4, для которой найдено

$$k_1 = 6{,}3 \times 10^3 e^{-11400/RT} \frac{1}{\text{мин} \cdot \text{ат}},$$

$$k_2 = 4{,}5 \times 10^9 e^{-20200/RT} \frac{1}{\text{мин}}.$$

Особый интерес представляло исследование кинетики дегидратации спирта. Следовало ожидать, что в этом случае, наряду с зависимостью k_2 от H_0 и температуры, удастся изучить влияние спирта на каталити-

* В этих и последующих уравнениях k_1 и k_2 приведены к 1 л объема и 1 г кислоты (2). При переходе от p_{H_2O} к концентрации H_3PO_4 и H_0 использованы литературные данные (6).

ческую активность кислоты. Действительно, оказалось, что k_2 уменьшается с увеличением начального давления спирта при одинаковых прочих условиях*. Это происходит тем резче, чем ниже температура и концентрированнее кислота (см. рис. 4 и табл. 2). Исследование зависимости количества абсорбированного кислотой спирта от давления при различных температурах показало, что различный характер зависимости k_2 от $p_{сп}$ для температур 100 и 130° (рис. 4) количественно объясняется различной абсорбируемостью спирта при этих температурах (теплота абсорбции спирта 94,3% H_3PO_4 равна 15,5 ккал/моль). При небольших давлениях спирта, как видно из табл. 2 и рис. 4, зависимость k_2 от начального давления спирта близка к линейной. Это позволяет с большой точностью экстраполировать к бесконечно малому давлению спирта. Найденные путем такой экстраполяции k_2^0 характеризует каталитическую активность фосфорной кислоты различных концентраций, не осложненную влиянием спирта.

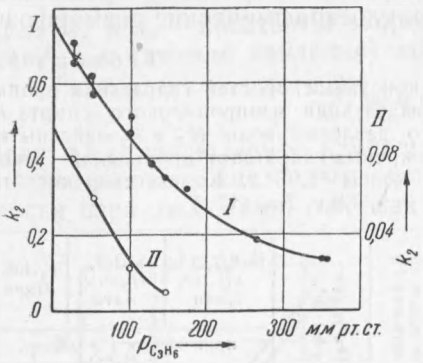


Рис. 4. Зависимость константы скорости дегидратации спирта от начального давления. 94,3% H_3PO_4. I — $T = 130°$; II — $T = 100°$

Зависимость k_2^0 от H_0 (см. табл. 2) линейна, причем коэффициент пропорциональности равен 1.

Зависимость k_2 от температуры в интервале 90—140° описывается уравнениями:

$$\text{для } 84{,}3\%\ H_3PO_4 \quad k_2 = 2{,}24 \cdot 10^{10}\, e^{-21300/RT}\ \frac{1}{\text{мин}},$$

$$\text{для } 94{,}3\%\ H_3PO_4 \quad k_2 = 4 \cdot 10^{10}\, e^{-20500/RT}\ \frac{1}{\text{мин}},$$

т. е. в пределах ошибок опыта энергия активации не зависит от концентрации кислоты.

Близкое совпадение k_2, найденных из опытов по гидратации пропилена и из опытов по дегидратации спирта, указывает на детальную обратимость процесса, а линейная зависимость k_1 и k_2 от кислотности h_0 ($-\text{antilog}\, H_0$) — на протекание реакций по механизму с участием протонизированных форм реагентов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
3 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. J. Lucas, W. E. Eberz, JACS, **56**, 460, 1230 (1934); H. B. Levy, R. W. Taft jr., D. Aaron, L. P. Hammett, JACS, **73**, 3792 (1951;) **75**, 3955 (1953); R. W. Taft, JACS, **74**, 5372 (1952). [2] Н. М. Чирков, М. И. Винник, ДАН, **95**, 1243 (1954). [3] H. A. Cassar, Ind. Eng. Chem., **19**, 1061 (1927). [4] А. А. Введенский, Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Л. — М., 1949. [5] L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, N. Y. — London, 1940; А. И. Шатенштейн, Теория кислот и оснований, 1949. [6] М. И. Винник, Кандид. диссерт. ИХФ АН СССР, М., 1953.

* При некоторых условиях, например, при 100°, $p_{H_2O} = 43$ мм рт. ст. (94,3% H_3PO_4); $p_{сп} = 150$ мм рт. ст.; при графическом изображении зависимости $\lg \frac{\Delta p_\infty}{\Delta p_\infty - \Delta p}$ от t получаются кривые, из которых очевиден рост k_2 в ходе превращения, обусловленный убылью спирта. Константа скорости в этих случаях находилась из наклона касательных к начальному участку кривых.