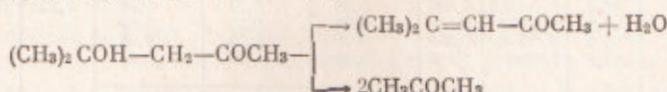


А. С. КАЗАНСКАЯ, Н. В. РЯБЦЕВА, И. С. ПАНИДИ,
академик АН БССР Я. М. ПАУШКИН, А. М. СЛАДКОВ, Ю. П. КУДРЯВЦЕВ

**КИНЕТИКА ДЕГИДРАТАЦИИ
ДИАЦЕТОНОВОГО СПИРТА НА КАРБИНЕ**

Ранее нами было показано, что карбин $[-C \equiv C-]_x$ — новая полимерная форма углерода ⁽¹⁾ обладает каталитической активностью по отношению к реакции дегидратации диацетонового спирта ⁽²⁾.

В данной работе исследовалась кинетика реакции разложения диацетонового спирта, протекающая по двум параллельным направлениям:



Разложение диацетонового спирта проводилось на установке проточного типа ⁽³⁾ в интервале температур 160—220°С с варьированием скорости подачи спирта от 1,3 до 3,3 час⁻¹ с применением хроматографического анализа катализатора (точность анализа ±1%).

Кинетика гетерогенных реакций, проводимых в потоке, описывается уравнением Панченкова ⁽⁴⁾:

$$n_0 dx / sdv = k\sigma, \quad (1)$$

где x — степень превращения спирта, n_0 — скорость подачи спирта (мол/г·час), v — объем катализатора, σ — степень заполнения катализатора спиртом, определяемая согласно теории Лэнгмюра.

Принимая, что адсорбция спирта на поверхности карбина, вероятно, слабая,

$$\sigma_{сн} = bp_{сн}, \quad (2)$$

где b — адсорбционный коэффициент спирта, $p_{сн}$ — парциальное давление спирта.

В этом случае уравнение кинетики общего превращения диацетонового спирта имеет вид

$$n_0 \frac{dx}{sdv} = kb \frac{1-x_1-x_2}{1+x_1+x_2} P = kb \frac{1-x}{1+x}, \quad (3)$$

где x_1 и x_2 — доли спирта, превращенного в окись мезитила и в ацетон соответственно, P — суммарное давление (в данном случае атмосферное). После интегрирования (3) имеем

$$n_0 x = -2n_0 \ln(1-x) - kbsv. \quad (4)$$

Последнее уравнение в координатах $n_0 x (-2n_0 \ln(1-x))$ представляет собой прямую, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, есть величина $kbsv = k^*$ — кажущаяся константа скорости реакции разложения диацетонового спирта. Так как дегидратация и деполимеризация спирта идут параллельно, то для определения констант скоростей этих реакций необходимо решить систему уравнений:

$$n_0 dx_1 / sdv = k_1 \sigma_{сн}, \quad (5)$$

$$n_0 dx_2 / sdv = k_2 \sigma_{сн}. \quad (6)$$

Разделив уравнение (5) на (6) и далее интегрируя, имеем

$$x_1 = x_2 k_1 / k_2. \quad (7)$$

Таблица 1

Экспериментальные данные и результаты их обработки по уравнениям (1) и (2)

Т-ра, °С	Объемн. скорость подачи спирта	Кон- вер- сия, мол. %	η_0	x	x_1/x	x_2/x	$k^* \cdot 10^3$	$k_1^* \cdot 10^3$	$k_2^* \cdot 10^3$	k_1^*/k_2^* избира- тельность, %
160	1,3	47,8	0,00263	0,478	0,92	0,081	2,16	2,00	0,17	92,2
	1,7	41,0	0,00327	0,410	0,92	0,076	2,11			
	2,0	36,6	0,003876	0,366	0,89	0,088	2,14			
	3,3	26,9	0,00824	0,269	0,93	0,070	2,27			
				Ср. 0,92			Ср. 0,079			
180	1,3	62,4	0,00264	0,624	0,89	0,102	3,5	2,84	0,34	89,3
	1,7	53,8	0,00315	0,538	0,89	0,109	3,07			
	2,0	47,7	0,003734	0,477	0,89	0,11	3,06			
	3,3	33,9	0,00637	0,339	0,89	0,109	3,1			
				Ср. 0,89			Ср. 0,11			
200	1,3	68,6	0,002535	0,686	0,78	0,21	4,09	3,12	0,89	77,6
	1,7	59,9	0,00328	0,599	0,78	0,23	4,04			
	2,0	54,9	0,00385	0,549	0,76	0,24	4,04			
	3,3	40,3	0,0082	0,403	0,78	0,21	3,9			
				Ср. 0,78			Ср. 0,22			
220	1,3	75,5	0,002521	0,755	0,71	0,28	5,18	3,46	1,57	68,6
	1,7	67,3	0,0032	0,673	0,68	0,31	5,0			
	2,0	62,2	0,00379	0,629	0,65	0,35	5,01			
	3,3	46,5	0,0083	0,465	0,7	0,31	4,95			
				Ср. 0,68			Ср. 0,31			

Так как $x_1 + x_2 = x$ и $k_1 + k_2 = k$, получим

$$k_2 = \frac{x_2}{x} k, \quad k_1 = \frac{x_1}{x} k. \quad (8)$$

Анализ выражений (8) приводит к выводу, что отношение константы скорости каждой из стадий к константе скорости общего превращения может быть найдено через соответствующие отношения степеней превращения. Это отношение должно быть постоянным независимо от скорости подачи, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (табл. 1).

По уравнениям (8) находим кажущиеся константы скорости реакций дегидратации k_1^* и деполимеризации k_2^* .

Энергия активации, найденная по уравнению Аррениуса, для реакции деполимеризации составляет 14 ккал/моль, а для реакции дегидратации данного спирта при 160—200° 7 ккал/моль. При температуре 200° и выше выход окиси мезитила несколько падает. Термогравиметрическое исследование карбина показало, что до 200° он остается практически неизменным, а в области 200—220° имеют место какие-то процессы (по-видимому, фазовый переход), сопровождающиеся выделением некоторого количества тепла (кривая д.т.а.). При этом потери веса у образца не наблюдаются.

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступило
23 X 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Сладков, В. И. Касаточкин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2697. ² Я. М. Паушкин, И. С. Паниди и др., ДАН, 195, № 1 (1970). ³ Я. М. Паушкин, Л. М. Бузова, Ю. Я. Марков, Сборн. Полупроводниковые полимеры с сопряженными связями, М., 1966, стр. 138. ⁴ Г. М. Панченков, ЖФХ, 22, 2, 209 (1948); 26, 3, 454 (1952).