

УДК 683.183.123

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

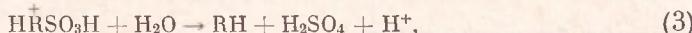
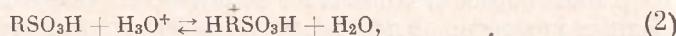
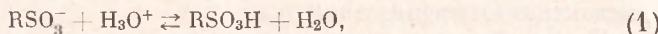
П. Е. ТУЛУПОВ, В. П. ГРЕБЕНЬ, А. М. БУТАЕВ

О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ГИДРОЛИЗА СУЛЬФОГРУПП КАТИОНИТОВ

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 19 II 1973)

Длительность применения ионообменных смол при повышенной температуре определяется устойчивостью функциональных групп и макромолекулы. Для стиролдивинилбензольных кационитов гидролиз сульфогрупп является основным процессом, протекающим при их нагревании в воде до 200°⁽¹⁾. Механизм термического гидролиза сульфогрупп кационитов до сих пор в литературе не обсуждался. Подобно К. И. Сурковой с соавт. ⁽²⁾ мы представляем ионит как квазигомогенную систему, состоящую из функциональных групп, углеводородной матрицы и сорбированной воды.

При рассмотрении термического гидролиза сульфогрупп кационитов с позиций кислотного катализа и при учете известных данных по механизму гидролиза низкомолекулярных сульфокислот ⁽³⁾ можно предложить следующие стадии процесса:



Стадии (1), (2) и (4) быстрые. Стадия (3) процесса гидролиза сульфогрупп является лимитирующей и при нагревании кационита в большом избытке внешней воды практически необратимой ⁽⁴⁾.

Пренебрегая вкладом некатализируемого гидролиза сульфогрупп, скорость уменьшения обменной емкости в этом случае можно записать уравнением

$$-\frac{dC_{RSO_3^-}}{dt} = k_3 K_1 K_2 \cdot \frac{\gamma_{RSO_3^-} \cdot \gamma_{H_3O^+}^2}{\gamma_{H^+RSO_3H} \cdot \gamma_{H_2O}^2} \cdot \frac{C_{RSO_3^-} \cdot C_{H_3O^+}^2}{C_{H_2O}}, \quad (5)$$

где $C_{H_3O^+}$, $C_{RSO_3^-}$, C_{H_2O} — концентрации, выраженные в мг-экв. или ммолях на 1 г матрицы, $\gamma_{H_3O^+}$, $\gamma_{RSO_3^-}$, γ_{H_2O} , $\gamma_{H^+RSO_3H}$ — коэффициенты активностей, K_1 и K_2 — константы равновесия реакций (1) и (2), k_3 — константа скорости реакции (3).

Существенным отличием ионита от гомогенного раствора сульфокислоты является то, что серная кислота, выделившаяся в результате гидролиза сульфогрупп, практически целиком исключается из фазы смолы и процесс катализируется только ионами водорода оставшихся сульфогрупп. Поэтому $C_{H_3O^+} = C_{RSO_3^-} = E$, где E — обменная емкость, мг-экв. на 1 г матрицы. Другая особенность предельно набухшего ионита состоит в том, что при отщеплении сульфогруппы из фазы смолы выталкивается упругими силами матрицы принадлежавшая им вода гидратных оболочек, поэтому отношение $C_{H_3O^+} / C_{H_3O^+}$ равно числу гидратации функциональных групп n , ммолей H_2O на 1 мг-экв. Отношение коэффициентов активности в ионите,

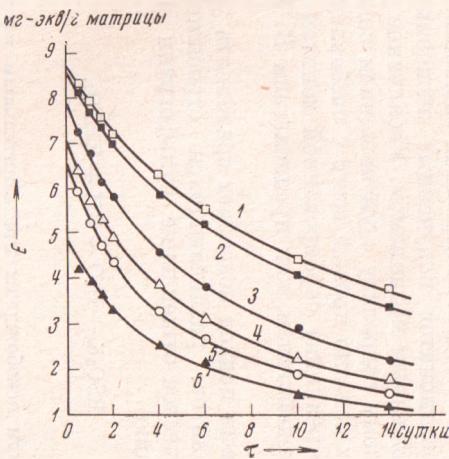


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика гидролиза сульфогрупп катионита KY-2 с содержанием дивинилбензола 2 (1); 4 (2); 8 (3); 12 (4); 16 (5) и 24% (6) при 175° С. Точки — экспериментальные данные; кривые рассчитаны по уравнению (7)

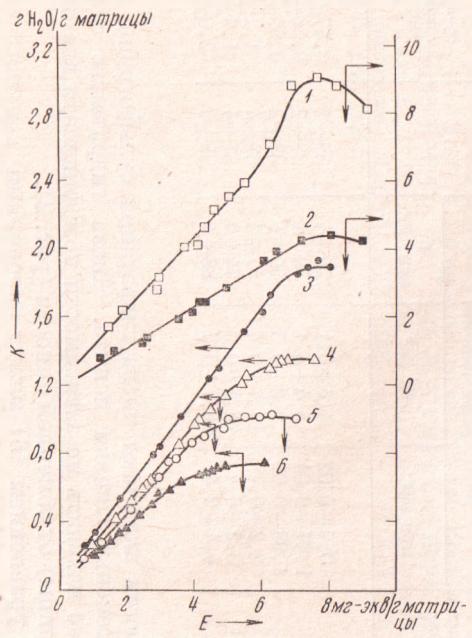


Рис. 2

Рис. 2. Изменение коэффициента влагоемкости (K) катионита KY-2 после нагревания в воде. Обозначения те же, что на рис. 1

Рис. 3. Зависимость констант скорости (k) от обратной величины чисел гидратации сульфогрупп (n). 1 — 160; 2 — 175; 3 — 185; 4 — 195° С. Интервал изменения n в процессе опыта показан на зависимости 4. Обозначения образцов смол те же, что на рис. 1

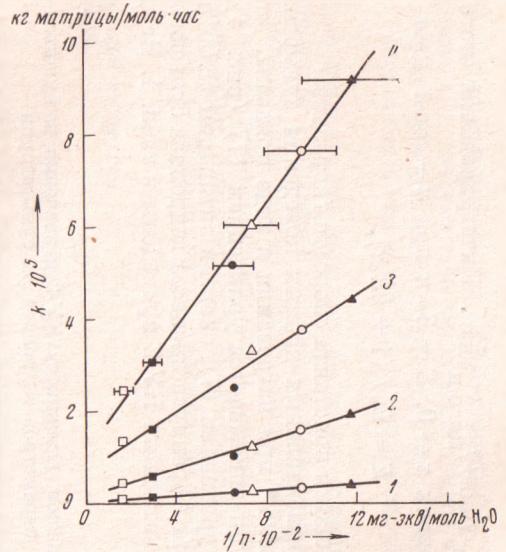


Рис. 3

как и в гомогенных условиях, принимается постоянным. С учетом изложенного уравнение (5) преобразуется в

$$-dE / d\tau = k'E^2 / n, \quad (6)$$

где $k' = k_3 K_1 K_2 \gamma_{\text{RSO}_3}^2 \gamma_{\text{H}_2\text{O}} / \gamma_{\text{HRSO}_3}^2 \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^2$. Интегрирование этого уравнения при начальных условиях $\tau = 0$, $E = E_0$ и при $n - \text{const}$ дает выражение

$$E = E_0 / (1 + kE_0\tau), \quad (7)$$

где $k = k' / n$ — кажущаяся константа скорости гидролиза.

Обработка экспериментальных данных поведения сульфокатионитов с 2–24% дивинилбензола * при нагревании в воде показала, что кинетика гидролиза сульфогрупп описывается уравнением (7) (рис. 1). Значения констант скорости в уравнении (7), энергии активации (ΔU) и предэкспонент (A_0) в уравнении Аррениуса процесса гидролиза сульфогрупп стирол-дивинилбензольного катионита КУ-2 приведены в табл. 1. Найденные зна-

Таблица 1

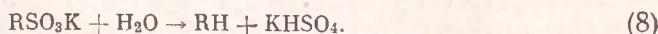
Свойства исходных образцов катионитов КУ-2 и значения кажущихся кинетических параметров гидролиза их сульфогрупп

Содер- жание ДВБ, %	E_0 , мг-экв. на 1 г матри- цы	K_0 , 1 г H_2O на матри- цы	Константы скорости гидролиза, $10^4 \cdot \text{кг}$ матрицы/моль·час			ΔU ккал/моль	$10^{-15} A_0$, кг матрицы моль·час
			при 160°	при 175°	при 195°		
2	8,66	8,11	$0,9 \pm 0,02$	$4,6 \pm 0,1$	25 ± 4	39 ± 2	$0,47 \pm 0,04$
4	8,57	4,27	$1,07 \pm 0,04$	$5,4 \pm 0,1$	30 ± 1	39 ± 2	$0,56 \pm 0,04$
8	7,85	1,90	$1,98 \pm 0,02$	$9,6 \pm 0,3$	50 ± 1	38 ± 2	$0,99 \pm 0,06$
12	6,98	1,35	$2,2 \pm 0,1$	$12,7 \pm 0,4$	57 ± 2	38 ± 4	$1,2 \pm 0,2$
16	6,52	1,00	$3,2 \pm 0,4$	$16,1 \pm 0,3$	74 ± 3	37 ± 4	$1,6 \pm 0,2$
24	4,79	0,74	$4,4 \pm 0,4$	$19,7 \pm 0,7$	86 ± 4	35 ± 3	$2,0 \pm 0,3$

чения констант скорости включают числа гидратации сульфогрупп, которые определяются степенью сплавки ионита. Числа гидратации сульфогрупп в ионите можно находить по зависимости коэффициента обменной емкости (K , г H_2O / г матрицы) от обменной емкости (рис. 2).

В соответствии с уравнением (6) между значениями констант скоростей и усредненными величинами n в исследованном интервале изменений обменной емкости соблюдается линейная зависимость (рис. 3). Таким образом, для сульфокатионитов полученные экспериментальные данные согласуются с предложенным механизмом. Увеличение устойчивости сульфогрупп к термическому гидролизу с уменьшением содержания дивинилбензола в катионитах связано прежде всего с разбавлением ионов гидроксония (катализатора реакции) сорбированной ионитом водой, а не электростатическим взаимодействием, как предполагали К. М. Салладзе с соавт. ⁽⁶⁾.

Предложенный нами подход позволяет сравнивать устойчивость к гидролизу гелевых ионитов, различающихся строением углеводородной матрицы. Гидролитическое отщепление сульфогрупп в солевых формах протекает по уравнению



* Образцы смол были освобождены предварительным нагреванием в воде при 160° от легко гидролизующихся сульфогрупп ⁽⁵⁾.

В этом случае для опытов при рН 7 кинетическое уравнение уменьшения обменной емкости в дифференциальной форме запишется в виде

$$-dE/d\tau = kEC_{\text{H}_2\text{O}} = knE^2, \quad (9)$$

где $C_{\text{H}_2\text{O}} = nE$ — концентрация воды в фазе ионита ⁽⁷⁾.

Из уравнения (9) следует, что увеличение чисел гидратации солевых форм сульфогрупп с уменьшением степени сшивки смолы будет приводить к линейному возрастанию значений кажущихся констант скорости их гидролиза.

Полученные зависимости констант скорости отщепления сульфогрупп от чисел гидратации (характеризующих степень разбавления ионов-катализаторов сорбированной водой) имеют общий характер и справедливы для других типов функциональных групп и сред, включая органические.

Авторы выражают благодарность М. И. Виннику, А. И. Гельбштейну, Б. П. Брунсу и Г. С. Либинсону за полезное обсуждение результатов работы.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Кarpova

Поступило
1 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Г. Полянский, П. Е. Тулупов, Усп. хим., 40, 2267 (1971). ² К. И. Суркова, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, ДАН, 160, 402 (1965). ³ Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, М., 1955, стр. 326.
⁴ А. М. Бутаев, П. Е. Тулупов и др., Сборн. Ионный обмен и хроматография, ч. II, Воронеж, 1971, стр. 46. ⁵ П. Е. Тулупов, ЖФХ, 45, 1205 (1971). ⁶ К. М. Салладзе, Н. Г. Полянский, А. Б. Пашков, Сборн. Хроматография, ее теория и применение, Изд. АН СССР, 1960, стр. 77. ⁷ П. Е. Тулупов, В. П. Гребень, ЖФХ, 45, 2275 (1971).