

Л. П. ЛОСЕВА, академик АН БССР Я. М. ПАУШКИН,
Д. П. МЕТЕЛИЦА, Ю. П. ЛОСЕВ, В. Н. ИСАКОВИЧ

КИНЕТИКА ДЕГИДРАТАЦИИ ДИАЦЕТОНОВОГО СПИРТА
НА ПАРАМАГНИТНОМ ПОЛИДИСУЛЬФИДКАПРОНЕ

Ранее нами было показано, что парамагнитные полимеры на основе арилдисульфидов проявляют заметную каталитическую активность в реакции дегидратации диацетонового спирта (1).

В данной работе исследовалась кинетика реакции разложения диацетонового спирта на парамагнитном полидисульфидкапроно (концентрация парамагнитных центров $3,25 \cdot 10^{19}$ спин/г). Разложение диацетонового спирта проводилось на установке проточного типа, позволяющей работать

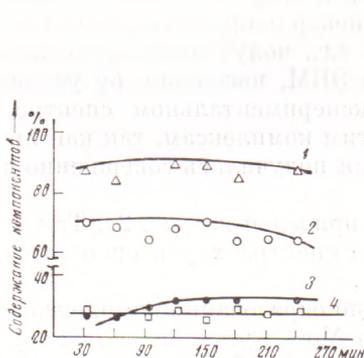


Рис. 1

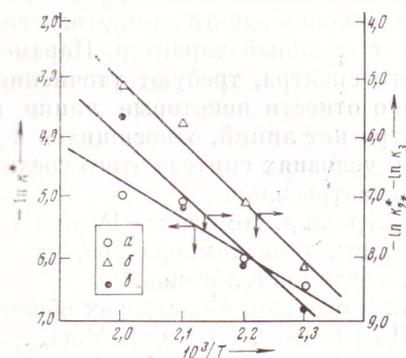


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые разложения искусственной смеси диацетоновый спирт : окись мезитила ($T=200^\circ\text{C}$, $\omega=0,9$ час $^{-1}$). 1 — общая конверсия спирта, 2 — содержание окиси мезитила, 3 — содержание ацетона, 4 — содержание изоокиси мезитила

Рис. 2. Аррениусовская зависимость констант скорости реакции разложения диацетонового спирта. k_1 — для окиси мезитила (а), k_2 — для ацетона (б), k_3 — для изоокиси мезитила (в)

с небольшими количествами катализатора (1 см 3), в интервале температур 160–215 $^\circ\text{C}$, с варьированием скорости подачи спирта от 0,5 до 2,4 час $^{-1}$ с применением хроматографического анализа катализата (точностью $\pm 1,0\%$).

На основании кинетических кривых (рис. 1) можно предположить, что разложение диацетонового спирта идет по трем параллельным направлениям (3)

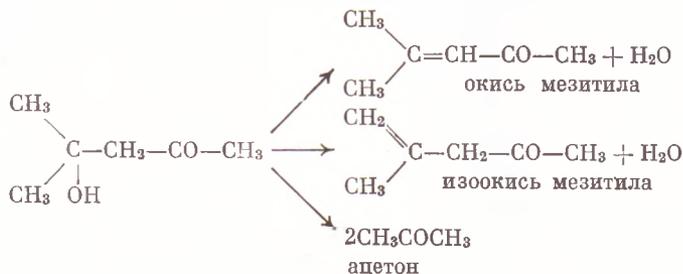


Таблица 1

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

Т-ра, °С	Объемная скорость подачи спирта	Конверсия, мол. %	n_0 , мол/г·час	x	x_1/x	x_2/x	x_3/x	$k \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$	$k_3 \cdot 10^3$	k_1/k избират., %
160	0,5	58,7	0,0074	0,587	0,820	0,120	0,06	2,0	1,56	0,32	0,12	78,0
	0,9	40,0	0,0136	0,400	0,725	0,215	0,06					
	1,2	35,8	0,0164	0,358	0,740	0,170	0,09					
	2,4	30,0	0,0311	0,300	0,840	0,130	0,02					
					Ср. 0,780	Ср. 0,158	Ср. 0,06					
180	0,5	67,9	0,0073	0,679	0,720	0,200	0,10	3,8	2,5	0,92	0,30	65,8
	0,9	49,0	0,0138	0,490	0,700	0,220	0,07					
	1,2	46,8	0,0157	0,468	0,600	0,320	0,08					
	2,4	35,0	0,0372	0,350	0,630	0,300	0,07					
					Ср. 0,658	Ср. 0,260	Ср. 0,08					
200	0,5	88,5	0,0078	0,885	0,57	0,350	0,08	11,0	6,22	3,94	0,840	56,5
	0,9	76,0	0,0139	0,760	0,63	0,300	0,07					
	1,2	66,0	0,0180	0,660	0,51	0,400	0,09					
	2,4	52,5	0,0373	0,525	0,55	0,380	0,07					
					Ср. 0,565	Ср. 0,358	Ср. 0,077					
215	0,5	90,5	0,0076	0,905	0,52	0,39	0,09	14,0	7,0	5,81	1,19	50,0
	0,9	82,5	0,0140	0,825	0,50	0,42	0,08					
	1,2	76,2	0,0158	0,762	0,47	0,46	0,07					
	2,4	60,0	0,0374	0,600	0,45	0,45	0,10					
					Ср. 0,50	Ср. 0,415	Ср. 0,085					

Таблица 2

Активационные параметры разложения диацетонового спирта на полидисульфидкапроне

Продукты разложения диацетонового спирта	Константа скорости реакции, $k_{160} \cdot 10^3$, сек ⁻¹	Предэкспоненциальный множитель A , сек ⁻¹	Энергия активации E^* , ккал/моль	$S\Delta\#$ (160° С), кал/моль·град	$\Delta H\#$ (160° С), кал/моль
Окись мезитила	1,56	8,3	$7,4 \pm 0,5$	-57,0	6540
Изоокись мезитила	0,12	4,2	$9,0 \pm 1,5$	-58,4	8140
Ацетон	0,32	$1,2 \cdot 10^3$	$13,0 \pm 1,0$	-47,0	12140

Кинетика гетерогенных реакций, проводимых в потоке, описывается уравнением Панченкова (2):

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

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

Лэнгмюра. Если принять, что адсорбция спирта на поверхности полиди-сульфидкапрона

$$\sigma_{\text{сп}} = bP_{\text{сп}}, \quad (2)$$

где b — адсорбционный коэффициент спирта, $P_{\text{сп}}$ — парциальное давление спирта, в этом случае уравнение кинетики превращения диацетонового спирта имеет вид:

$$n_0 \frac{dx}{S dv} = kb \frac{1-x_1-x_2-x_3}{1+x_1+x_2+x_3} P = kb \frac{1-x}{1+x}, \quad (3)$$

где x_1 , x_2 и x_3 — доли спирта, превращенного в окись мезитила, ацетон и изоокись мезитила 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 идут параллельно, то для определения констант скоростей этих реакций необходимо решить систему уравнений:

$$n_0 dx_1 / S dv = k_1 \sigma_{\text{сп}}, \quad (5)$$

$$n_0 dx_2 / S dv = k_2 \sigma_{\text{сп}}, \quad (6)$$

$$n_0 dx_3 / S dv = k_3 \sigma_{\text{сп}}, \quad (7)$$

откуда

$$k_3 = \frac{x_3}{x} k; \quad k_2 = \frac{x_2}{x} k; \quad k_1 = \frac{x_1}{x} k. \quad (8)$$

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. Отношение степеней превращения должно быть постоянным независимо от скорости подачи, что согласуется с экспериментальными данными (табл. 1).

По уравнениям (8) находим кажущиеся константы скорости реакций дегидратации k_1 , k_3 и деполимеризации k_2 .

Энергия активации найдена из аррениусовской зависимости константы скорости реакции разложения диацетонового спирта в окись мезитила k_1 , изоокись мезитила k_3 и в ацетон k_2 от температуры (рис. 2). В табл. 2 представлены активационные параметры ($\Delta S_{\text{а.к.}}^\ddagger$ и $\Delta H_{\text{а.к.}}^\ddagger$) и параметры уравнения Аррениуса.

Поскольку энтропия активации является отрицательной величиной, то опытное значение предэкспоненциального множителя аномально низкое, можно предположить, что образование активированного комплекса связано с сильным упорядочением структуры.

Институт физико-органической химии
Академии наук БССР
Минск

Поступило
19 IX 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. М. Паушкин, Л. П. Лосева и др., ДАН, т. 210, № 4, 865 (1973). ² Г. М. Панченко, В. П. Лебедев, Химическая кинетика и катализ, М., 1961, стр. 352. ³ Ж. Юнггерс, Л. Сажюс, Кинетические методы исследования химических процессов. Л., 1972, стр. 128.