

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.934.2+547.316.4

Н. Г. Каралегян, А. С. Тарханян и А. Н. Любимова

Исследование процесса гидратации винилацетилена  
в метилвинилкетон серноокислыми растворами  
закиси меди

III. Влияние различных факторов на скорость образования метилвинилкетона

В предыдущих работах [1] было изучено взаимодействие винилацетилена с серноокислыми растворами закиси меди в зависимости от кислотности среды, концентрации одновалентной меди, парциального давления винилацетилена и температуры. Полученные закономерности позволили выяснить роль отдельных компонентов и факторов в процессе растворения винилацетилена.

Настоящая работа имела цель установить кинетические закономерности гидратации винилацетилена в динамических условиях.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в динамических условиях в реакторе со стеклянным фильтром Шотта № 1, при скорости пропускания газообразного винилацетилена 15 л/час через 100 г раствора. Выбранная скорость и конструкция реактора обеспечивали проведение процесса в кинетической области без диффузионного торможения.

Протекание процесса в кинетической области было доказано двумя путями: 1) по кривым скорости растворения винилацетилена было установлено, что скорость процесса растворения примерно в десять раз превышает скорость превращения винилацетилена; поэтому процесс диффузии не может лимитировать процесс гидратаций; 2) при увеличении скорости подачи винилацетилена в два раза производительность каталитического раствора увеличивается всего на 2% за счет увеличения парциального давления винилацетилена с уменьшением глубины превращения.

Продукты реакции поглощались в двух последовательно соединенных поглотителях, термостатируемых при температуре 10°. Водный конденсат анализировался на содержание метилвинилкетона оксимным и полярографическим методами. Скорость образования метилвинилкетона определялась в зависимости от следующих факторов: концен-

трации закиси меди и серной кислоты, парциального давления винилацетилена и температуры.

На рисунке 1 представлены результаты опытов по влиянию взятого количества закиси меди в процентах на скорость образования метилвинилкетона при постоянной кислотности раствора 25%  $H_2SO_4$  и 95°.

Как видно из рисунка скорость образования метилвинилкетона есть нелинейная функция исходной концентрации закиси меди

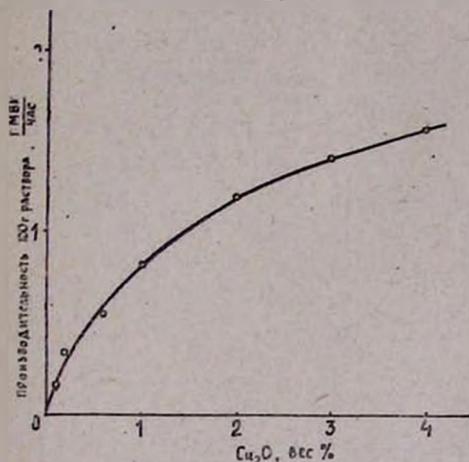
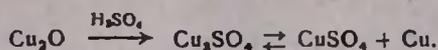


Рис. 1. Зависимость скорости образования метилвинилкетона от исходной концентрации  $Cu_2O$  при постоянной концентрации  $H_2SO_4$ , 25% и  $t$  95°.

$W = f[Cu_2O]$ . Найденную зависимость можно объяснить путем рассмотрения химизма поведения закиси меди в сернокислых растворах. В предыдущих работах [1] было показано, что при взаимодействии закиси меди с серной кислотой образуются ионы двухвалентной, одновалентной меди и металлическая медь.



По нашим данным [1] катализатором гидратации винилацетилена являются ионы одновалентной меди. Скорость образования метилвинилкетона можно представить через концентрацию

сернокислой закиси меди в следующем виде:  $W = k [Cu_2SO_4]$ .

Согласно правилу Пурбэ [2] между ионами одновалентной и двухвалентной меди, в условиях равновесия системы  $2Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu$ , существует соотношение  $\frac{[Cu^+]^2}{[Cu^{2+}]} = 10^{-6}$ , откуда  $[Cu^+] =$

$= 10^{-3} \sqrt{[Cu^{2+}]}$ . Поскольку  $[Cu_2SO_4]$  мала по сравнению с  $[CuSO_4]$ , то можно допустить, что  $[Cu_2O] \cong [CuSO_4]$ , тогда  $[Cu^+] = 10^{-3} \sqrt{[Cu_2O]}$ .

Таким образом, для скорости образования метилвинилкетона в зависимости от исходной концентрации закиси меди получаем уравнение:  $W = k [Cu_2O]^{0.5}$ , которое согласуется с эмпирически найденной зависимостью, приведенной на рисунке 2.

При исследовании влияния серной кислоты на скорость образования метилвинилкетона концентрация ее варьировалась от 10 до 30%. Взятое количество закиси меди оставалось постоянным = 2%, температура 90°. Указанная зависимость приведена в таблице 1.

Путем графической обработки этих данных в логарифмических координатах был найден показатель степени при концентрации серной кислоты в уравнении скорости образования метилвинилкетона  $W = k [H_2SO_4]^n$ , равный 1.83.

Если принять во внимание каталитическое действие кислот на ряд химических реакций, которое определяется способностью кислоты отдавать протон основанию и характеризуется величиной кислотности  $h_0$  [3], то зависимость скорости образования метилвинилкетона от

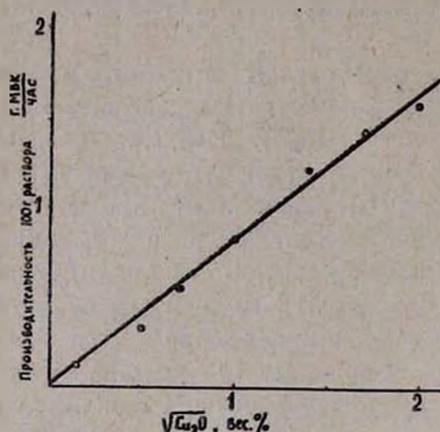


Рис. 2. Зависимость скорости образования метилвинилкетона от  $\sqrt{C_{H_2SO_4}}$  при  $H_2SO_4 = 25\%$ ,  $t = 95^\circ$ .

Таблица

Влияние концентрации серной кислоты на скорость образования метилвинилкетона при  $C_{H_2O} = 2\%$ ,  $t = 90^\circ$ ,  $P_{BA} = 241$  мм рт. ст.

Вес. % $H_2SO_4$	МВК г	
	1000 г $H_2O$ в кат. час	
10	1,60	
15	2,82	
20	6,40	
25	12,80	
30	19,80	

кислотности выразится уравнением первого порядка. Взаимосвязь концентрации серной кислоты и кислотности  $h_0$  в широком диапазоне температур 20—80° показана в работе Гельбштейна, Щеглова и Темкина [4]. На рисунке 3 изображена зависимость скорости образования метилвинилкетона от кислотности  $h_0$  в логарифмических координатах. Как видно из рисунка экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую с углом наклона 45°. Таким образом, скорость образования метилвинилкетона прямо пропорциональна величине кислотности  $h_0$ .

Для установления порядка реакции гидратации по винилацетилену варьировались парциальные давления винилацетилена над каталитическим раствором путем пропускания через раствор газовой смеси винилацетилен-аргон при различных соотношениях. При при-

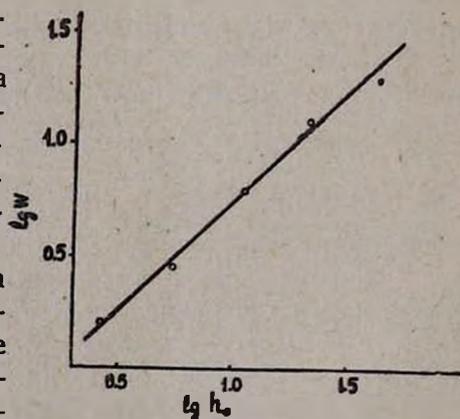


Рис. 3. Зависимость скорости образования метилвинилкетона от кислотности  $h_0$ .

готовлении смеси винилацетилен-аргон в широком диапазоне концентрации винилацетилена в железной емкости на 300 л при избыточном давлении 300—400 мм происходили взрывы, которые по всей вероятности, вызывались каталитическим

действием железа на процесс окисления винилацетилена в присутствии следов кислорода. Поэтому пришлось отказаться от указанного способа приготовления смеси и заменить его подачей в реактор потоков винилацетилена и аргона (по реометрам), смешивая их у ввода в увлажнитель перед реактором. Опыты проводились при постоянном общем давлении над раствором 680 мм рт. ст. Парциальное давление винилацетилена над раствором определялось по разности общего давления и давления водяных паров при заданных условиях с учетом концентрации винилацетилена в исходной смеси. Давление водяных паров над раствором состава: 25%  $H_2SO_4$  и 2%  $Cu_2O$  при температуре 90° составляло 439 мм рт. ст.

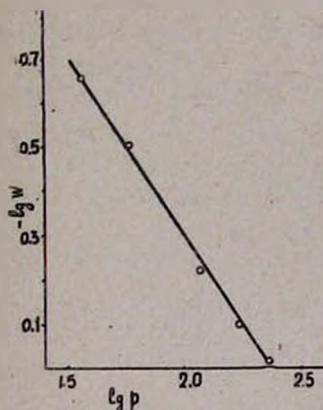


Рис. 4. Зависимость скорости образования метилвинилкетона ( $W$ ) от парциального давления винилацетилена ( $P$ ) в растворе состава: 2%  $Cu_2O$  и 25%  $H_2SO_4$ , при  $t$  90° и  $P_{общ.} = 680$  мм рт. ст.

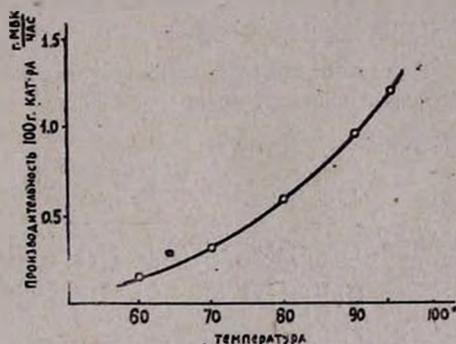


Рис. 5. Зависимость скорости образования метилвинилкетона от температуры в растворе состава: 2%  $Cu_2O$ , 25%  $H_2SO_4$  при  $P_{общ.} = 680$  мм рт. ст.

Наклон кривой (рис. 4  $\lg \alpha = 0,83$ ) показывает, что скорость образования метилвинилкетона пропорциональна парциальному давлению винилацетилена в степени 0,83. Повышение парциального давления винилацетилена сверх 200 мм приводит к образованию побочных продуктов и осмолению раствора, искажающих наблюдаемую закономерность.

Зависимость скорости образования метилвинилкетона от температуры представлена на рисунке 5. При изменении температуры от 60° до 80° температурный коэффициент скорости реакции  $\frac{W_{t+10}}{W_t} = 2$ . Выше 80° наблюдается отступление от указанной закономерности,

вызванное как уменьшением парциального давления винилацетилена над раствором за счет увеличения упругости паров воды, так и уменьшением растворимости винилацетилена, что не компенсируется ростом скорости образования метилвинилкетона. Темпе-

ратура выше 95° не испытывалась в связи со значительным осмолением продуктов реакции.

### В ы в о д ы

Скорость образования метилвинилкетона пропорциональна первой степени парциального давления винилацетилена (до 200 мм рт. ст.), прямо пропорциональна корню квадратному из концентрации взятого количества закиси меди, с некоторым приближением пропорциональна квадрату концентрации серной кислоты или прямо пропорциональна кислотности  $h_0$ .

Установлен температурный коэффициент скорости реакции  $\frac{W_{1+10}}{W_1} = 2$  в интервале 60—80°. С повышением температуры до 95° температурный коэффициент понижается до величины 1,26.

Всесоюзный научно-исследовательский  
проектный институт полимерных продуктов

Поступило 24 II 1965

Ն. Գ. Կարապետյան, Հ. Ս. Թարխանյան և Ա. Ն. Լյուբիմովա

### ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՀԻԴՐԱՏԱՑՈՒՄԸ ՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԿԵՏՈՆԻ ՄԱՐԹԵՔ ՊՂՆՁԻ ԾԾՄԲԱԹՔՎԱԿԱՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐՈՎ

III. Տարբեր ֆակտորների ազդեցությունը մերիվինիլկետոնի առաջացման արագության վրա

#### Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է վինիլացետիլենի պարզիալ ճնշման, պղնձի ենթօքսիդի կոնցենտրացիայի, թթվալնության և ջերմաստիճանի ազդեցությունը վինիլացետիլենը մեթիլվինիլկետոնի հիդրատացնելու պրոցեսի վրա, ընդ որում հալտնաբերված են հետևյալ կինետիկական օրինաչափությունները:

Թեթիվինիլկետոնի առաջացման արագությունը համեմատական է վինիլացետիլենի պարզիալ ճնշման առաջին աստիճանին (մինչև սնդիկի 200 մմ սյան), ուղիղ համեմատական է պղնձի ենթօքսիդի վերցրած քանակության կոնցենտրացիայի քառակուսի արմատին և համեմատական է թթվալնությանը:

Հաստատված է 60—80° ջերմաստիճանային ինտերվալում մեթիլվինիլկետոնի առաջացման արագության ջերմաստիճանային գործակիցը: Ջերմաստիճանը մինչև 95° բարձրանալիս, գործակիցն իջնում է մինչև 1,26 մեծությունը:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, Изв. АН АрмССР, 17, 398 (1964); 18, 360 (1965).
2. Н. И. Милютин, ЖПХ 34, 848 (1961).
3. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, J. Am. Chem. Soc., 54, 2721 (1932). А. И. Шаменштейн, Теория кислот и оснований. Госхимиздат, Москва—Ленинград, 1949.
4. А. И. Гельбштейн, Г. Г. Щеглова, М. И. Темкин, ДАН СССР, 107, 108 (1956).