

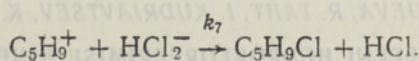
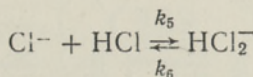
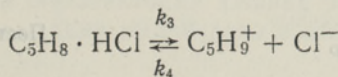
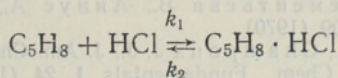


В нашей статье [1] приведены те механизмы реакции и кинетические уравнения, которые оказались самыми вероятными при гидрохлорировании изопрена. Те же реакционные схемы и кинетические уравнения являются самыми подходящими и в случае пиперилена. Чтобы выбрать из предлагаемых механизмов самый вероятный, мы определили на основе тех же экспериментальных данных по всем предлагаемым уравнениям наиболее подходящие значения кинетических констант ( $K$ ) и минимальные суммы квадратных отклонений расчетных данных от экспериментальных  $F(k)_{\text{мин}}$ . Результаты таких расчетов для опытов, проведенных при  $30^\circ$ , приводятся в таблице.

Кинетические константы и суммы квадратных отклонений

Уравнение	$K_1 \cdot 10^5$	$K_2 \cdot 10^3$	$F(k)_{\text{мин}} \cdot 10^3$
$\frac{dx}{d\tau} = K_1(a_1 - x)^2(a_2 - x)$	0,475	—	7,252
$\frac{dx}{d\tau} = K_1(a_1 - x)^2(a_2 - x) + K_2(a_1 - x)(a_2 - x)$	0,475	0	7,252
$\frac{dx}{d\tau} = K_1(a_1 - x)^2(a_2 - x) + K_2(a_1 - x)^3(a_2 - x)$	0,3525	0,731	6,773
$\frac{dx}{d\tau} = K_1 \frac{1 + 2K_2(a_1 - x)(a_2 - x) - \sqrt{1 + 4K_2(a_1 - x)(a_2 - x)}}{2K_2^2(a_2 - x)}$	0,540	75,4	7,062
$\frac{dx}{d\tau} = \frac{K_1(a_1 - x)^2(a_2 - x)}{[K_2(a_2 - x) + 1]^2}$	0,925	67,3	4,999

Сравнение численных значений  $F(k)_{\text{мин}}$  всех рассматриваемых уравнений четко показывает, что самым подходящим в данном случае является уравнение, приведенное в таблице последним. Оно соответствует механизму реакции, включающему образование молекулярного комплекса между пипериленом и хлористым водородом, а также присоединение хлоридиона к молекуле хлористого водорода по следующей схеме:



Кинетические и балансовые уравнения, соответствующие этой схеме, можно привести к виду

$$\frac{dx}{d\tau} = k_7[\text{C}_5\text{H}_9^+][\text{HCl}_2^-] = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot k_5 \cdot b_2}{k_2 \cdot k_4 \cdot k_6} [\text{HCl}]^2 [\text{C}_5\text{H}_8],$$

$$a_1 - x - [\text{HCl}] - [\text{C}_5\text{H}_8 \cdot \text{HCl}] - [\text{C}_5\text{H}_9^+] = 0,$$

$$a_2 - x - [\text{C}_5\text{H}_8] - [\text{C}_5\text{H}_8 \cdot \text{HCl}] - [\text{C}_5\text{H}_9^+] = 0.$$

Здесь  $x$  — количество прореагировавшего вещества,  $\text{кмоль/м}^3$ ,

$\tau$  — время,  $\text{сек}$ ,

$a_1$  — исходная аналитическая концентрация хлористого водорода,  $\text{кмоль/м}^3$ ,

$a_2$  — исходная аналитическая концентрация пиперилена,  $\text{кмоль/м}^3$ ,

$[\text{C}_5\text{H}_8]$ ,  $[\text{HCl}]$ ,  $[\text{HCl}_2^-]$  — концентрации соответствующих компонентов,

$[\text{C}_5\text{H}_8 \cdot \text{HCl}]$  — концентрация молекулярного комплекса ( $\pi$ -комплекса),

$[\text{C}_5\text{H}_9^+]$  — концентрация карбониевого катиона ( $\sigma$ -комплекса).

Считая  $[\text{C}_5\text{H}_9^+] \ll a_1$ ,  $[\text{C}_5\text{H}_9^+] \ll a_2$  и  $[\text{C}_5\text{H}_8 \cdot \text{HCl}] \ll a_2$ , получим самое вероятное для рассматриваемой реакции уравнение

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k_1 k_7 k_8 (a_1 - x)^2 (a_2 - x)}{k_2 k_4 k_6 \left[ \frac{k_1}{k_2} (a_2 - x) + 1 \right]^2} = \frac{K_1 (a_1 - x)^2 (a_2 - x)}{[K_2 (a_2 - x) + 1]^2}.$$

Этот механизм реакции, по-видимому, самый вероятный и для гидрохлорирования изопрена, но, ввиду малой концентрации промежуточного комплекса,  $K_2 \approx 0$  и поэтому кинетическое уравнение в этом случае заметно упрощается.

Рассматривая зависимость константы скорости реакции от температуры, предполагаем, что кинетические константы в вышеприведенном уравнении подчиняются закону Аррениуса  $K_1 = A_1 \cdot e^{-E_1/RT}$  и  $K_2 = A_2 \cdot e^{-E_2/RT}$ .

Одновременное определение самых подходящих значений предэкспоненциальных коэффициентов  $A_1$  и  $A_2$ , а также энергии активации  $E_1$  и  $E_2$  на основе результатов всех проведенных нами опытов приводит к следующему сводному уравнению кинетики реакции гидрохлорирования пиперилена:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{10,60 \cdot e^{-2920/T} (a_1 - x)^2 (a_2 - x)}{[1,44 \cdot e^{-995/T} (a_2 - x) + 1]^2} \text{ кмоль/м}^3 \cdot \text{сек}.$$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Раяло Г., Савич Т., Деметьева В., Аннус А., Лээтс К., Изв. АИ ЭССР, Хим. Геол., **19**, 309 (1970).
2. Pocker Y., Stevens K. D., Champoux J. J., J. Am. Chem. Soc., **91**, 4199 (1969).
3. Lindsay K. L., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **1**, 24 (1962).

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
30/XII 1971

G. RAJALO, V. DEMENTJEVA, R. TAHT, I. KUDRIAVTSEV, K. LAATS

#### PIPERULEENI HÜDROKLOREERIMISE KINEETIKA

Esitatakse piperüleeni ja vesinikkloriidi vahelise reaktsiooni uurimise tulemusi. Diskreetse ja analoograali abil selgitati välja tõenäolisim reaktsioonimehhanism. Esitatakse võrrand reaktsioonikiiruse arvutamiseks olenevalt lähteainete kontsentratsioonidest, reageerinud aine hulgast ning temperatuurist, samuti vastavate kineetiliste konstantide arvulised väärtused.

G. RAJALO, V. DEMENTYEVA, R. TAHT, I. KUDRYAVTSEV, K. LAATS

## KINETICS OF HYDROCHLORINATION OF PIPERYLENE

The paper deals with the results of an experimental investigation concerning the kinetics of reaction of piperylene with hydrogen chloride. The results of experiments were analyzed by means of digital and analog computers. The most probable reaction mechanism was stated. An equation for estimating the reaction rate in dependence on concentrations of components and on temperature, with the values of kinetic constants is presented.

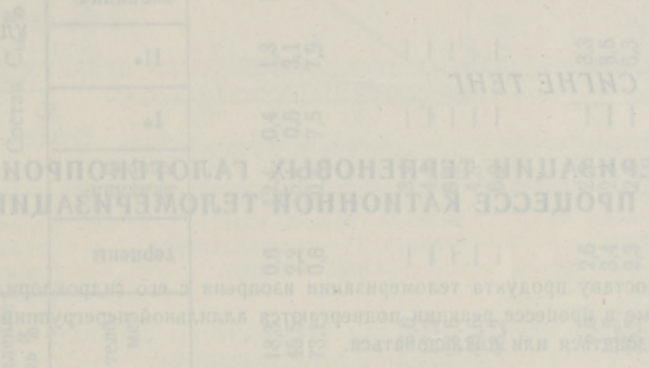


Fig. 1. Kinetic curves for the hydrochlorination of piperylene at different temperatures.

В продолжении работы исследованы [1] в области температурных значений с 50 до 70°C гидрохлорирование пиперилена. Исследования показали, что в зависимости от температуры кинетические константы реакции гидрохлорирования пиперилена с водородом хлора зависят от температуры. В работе [2] описаны кинетические константы реакции гидрохлорирования пиперилена с водородом хлора в зависимости от температуры. В работе [3] описаны кинетические константы реакции гидрохлорирования пиперилена с водородом хлора в зависимости от температуры.

Результаты исследования приведены в таблице. Молярные концентрации реагентов, температуры, кинетические константы, уравнение скорости реакции гидрохлорирования пиперилена с водородом хлора, зависящее от температуры, приведены на рис. 1-3.

На основе приведенных зависимостей можно заключить, что гидрохлорирование пиперилена с водородом хлора является процессом, зависящим от температуры. Скорость гидрохлорирования пиперилена с водородом хлора увеличивается с увеличением температуры. В результате реакции образуется смесь кинетических продуктов. На основе полученных данных можно предположить, что реакция гидрохлорирования пиперилена с водородом хлора является процессом, зависящим от температуры.

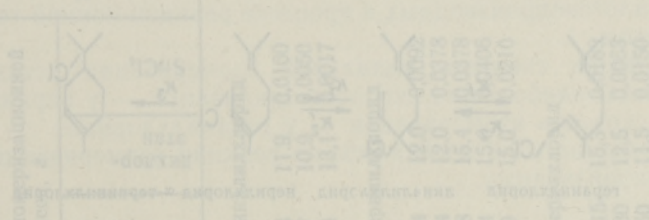


Fig. 2. Chemical structures of piperylene and its hydrochlorination products.

При этом константы скорости реакции гидрохлорирования пиперилена с водородом хлора зависят от температуры. Установлено, что зависимость константы скорости реакции гидрохлорирования пиперилена с водородом хлора от температуры описывается уравнением Аррениуса.