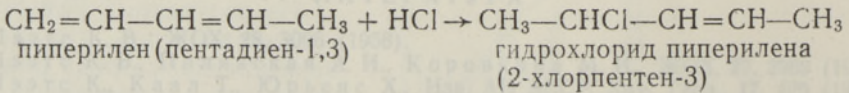


Г. РАЯЛО, В. ДЕМЕНТЬЕВА, Р. ТЯХТ, И. КУДРЯВЦЕВ, К. ЛЭЭТС

КИНЕТИКА ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПИПЕРИЛЕНА

Присоединение хлористого водорода к диалкенам применяется в разных технологических процессах производства полимеров и органических полупродуктов. Выяснение механизма реакций жидкофазного гидрохлорирования диалкенов и определение значений кинетических констант имеет большое теоретическое и практическое значение. Кинетика присоединения хлористого водорода к изопрену рассматривалась в нашей предыдущей статье [1]. В работе И. Покер и др. [2] приводятся данные о кинетике гидрохлорирования изопрена в растворе нитрометана. В литературе отсутствуют данные о механизме и кинетике гидрохлорирования пиперилена.

Гидрохлорирование пиперилена проходит по следующей суммарной реакции



Цис-транс-изомеризм образовавшегося гидрохлорида не имеет существенного практического значения, поэтому в дальнейшем на это внимание не обращается.

В опытах по изучению кинетики гидрохлорирования пиперилена мы применяли в основном такую же методику, как и в случае изопрена. Реактор для гидрохлорирования был несколько усовершенствован. Он имел специальное пристроенное устройство для взятия проб. Опыты проводились при температурах 30, 20, 10 и 0°С. При каждой температуре проводилось 4 опыта с разными начальными концентрациями пиперилена и его гидрохлорида. Оптимальный график времени отбора проб должен в данном случае соответствовать одинаковым значениям Δx [3]. Чтобы ближе подойти к оптимальному графику, время отбора пробы в течение опыта последовательно удваивалось, т. е. пробы отбирались на 0, 10, 20, 40, 80, 160-ой минуте и т. д. до достижения степени превращения $\sim 95\%$.

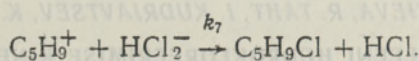
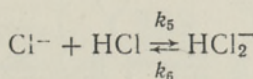
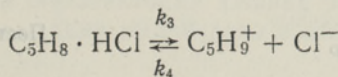
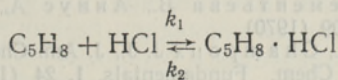
На основе экспериментальных данных из всех предлагаемых механизмов реакции были выяснены наиболее вероятные и определены численные значения всех кинетических констант. Предварительные расчеты проводились с помощью аналоговых вычислительных машин ЭМУ-10 и МН-7. В окончательных расчетах по определению механизма реакции и кинетических констант применялась ЭЦВМ «Минск-32». Расчеты проводились по методике, описанной нами ранее [1]. Необходимо только добавить, что для поиска экстремума в случае одновременного определения четырех кинетических констант мы в данном случае применяли градиентно-овражный метод.

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° , 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, кмоль/м^3 ,

τ — время, сек ,

a_1 — исходная аналитическая концентрация хлористого водорода, кмоль/м^3 ,

a_2 — исходная аналитическая концентрация пиперилена, 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 (π -комплекса),

$[\text{C}_5\text{H}_9^+]$ — концентрация карбониевого катиона (σ -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

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k_1 k_7 k_8 k_9 (a_1 - x)^2 (a_2 - x)}{k_2 k_4 k_6 \left[\frac{k_1}{k_2} (a_2 - x) + 1 \right]^2} = \frac{K_1 (a_1 - x)^2 (a_2 - x)}{[K_2 (a_2 - x) + 1]^2}.$$

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. KUDRIJAVTSEV, K. LAATS

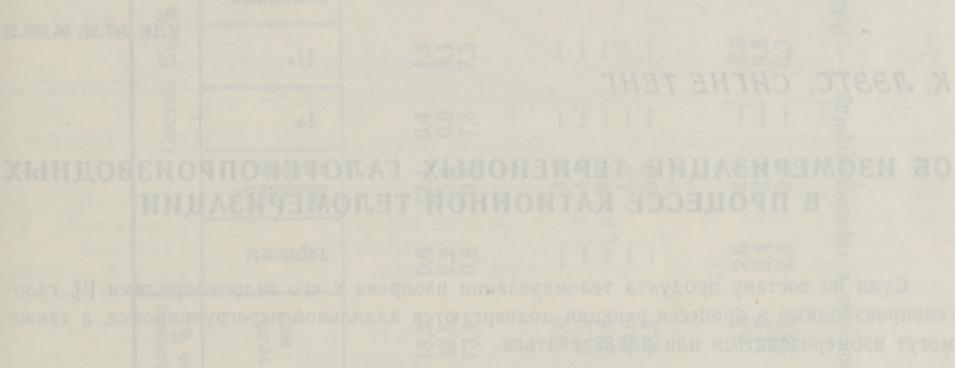
PIPERULEENI HÜDROKLOREERIMISE KINEETIKA

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. TÄHT, I. KUDRYAVTSEV, K. LAÄTS

KINETICS OF HYDROCHLORINATION OF PIPERYLENE

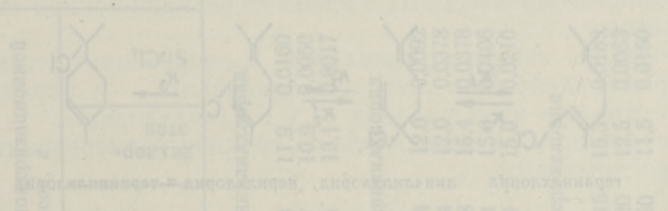
The paper deals with the results of an experimental investigation concerning the kinetics of reaction of piperylene with hydrogen chloride. The results of experiments were analyzed by means of digital and analog computers. The most probable reaction mechanism was stated. An equation for estimating the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



В продолжении работы исследованы [1] в области термомезокинетики с эти гидрохлорирования найм-стационарные кинетические закономерности в зависимости от температуры. Для этого в работе использовались данные, полученные в результате экспериментальных исследований. В работе описаны методика определения скорости реакции, состав фракции C_{12} определялся новым методом газовой хроматографии, разработанным в нашей лаборатории [2].

Результаты исследования приведены в таблице. Молярные концентрации реагентов, а также термодинамические константы исходного термодинамического равновесия приведены на рис. 1-3.

На основе приведенных зависимостей можно видеть, что зависимость скорости реакции от температуры, а также от концентрации реагентов, в основном описывается уравнением Аррениуса. Скорость реакции увеличивается с температурой и с увеличением концентрации реагентов. В результате реакции образуется смесь кинетически инертных продуктов. На основе полученных данных можно предположить, что реакция протекает по следующему виду:



При этом константы скорости реакции термомезокинетически описываются уравнением Аррениуса. Установленные закономерности могут служить основой для более подробного исследования кинетики реакции гидрохлорирования.