

КИНЕТИКА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА НАДПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В БЕНЗОЛЕ И ТРИХЛОРЭТИЛЕНЕ

И. М. Романюк, О. М. Яворская, О. Я. Гузечак,
А. В. Мисьяло, С. М. Присяжнюк

Одним из наиболее перспективных методов получения оксида пропиленов является эпексидирование пропиленов надпропионовой кислотой. Процесс отличается высокой селективностью, в результате его не образуются побочные продукты, не загрязняется окружающая среда [1]. Эпексидирование пропиленов надпропионовой кислотой проводят в среде различных органических растворителей, по-разному влияющих на скорость протекания целевой реакции окисления.

В данной работе изучена кинетика реакции эпексидирования пропиленов надпропионовой кислотой в растворах бензола и трихлорэтиленов при атмосферном давлении в интервале температур 283—323 К. Раствор надпропионовой кислоты в этих растворителях получали по методу [2]. Исходный пропилен содержал 99,5 % основного вещества.

Эксперименты проводили на автоматической установке для измерения поглощения газа при постоянном давлении. Принцип работы установки и ее схема приведены в работе [3]. Реакционный сосуд емкостью 5 мл, заполненный раствором надкислоты (1—2 мл), термостатировали с точностью $\pm 0,1^\circ$. Смесь перемешивали встряхиванием реакционного сосуда с частотой, обеспечивающей кинетический режим протекания реакции.

Концентрацию надпропионовой кислоты в растворе определяли титриметрическим методом [4]. Содержание оксида пропиленов в растворе определяли методом газожидкостной хроматографии [5]. Концентрацию пропиленов рассчитывали, исходя из его растворимости в бензоле и трихлорэтилене в условиях проведения опыта. Последнюю определяли на установке для изучения растворимости газов в статических условиях [6].

Специальные исследования показали, что в условиях опытов процесс эпексидирования протекает без образования побочных продуктов. Поглощенный пропилен полностью расходуется на образование α -окси.

Начальную скорость реакции определяли по тангенсу угла наклона прямолинейного участка кинетической кривой зависимости количества поглощенного пропиленов от времени. Порядок реакции по пропилену и надкислоте находили графически. На рис. 1 приведена зависимость начальных скоростей реакции эпексидирования в растворах бензола и трихлорэтиленов от концентрации надпропионовой кислоты. Тангенс угла наклона прямых в координатах $\lg W - \lg [C_2H_5COOH]$ равен единице. Первый порядок реакции по надкислоте сохраняется во всем исследуемом интервале температур. Из рис. 2 следует, что порядок реакции по пропилену в обоих растворителях также равен единице. Следовательно, реакции эпексидирования пропиленов надпропионовой кислотой в бензоле и в трихлорэтилене являются реакциями второго порядка.

Полученные результаты согласуются с литературными данными о бимолекулярном механизме и первом порядке по надкислоте и олефину для реакции Прилежаева [7].

По значениям скоростей реакций и концентраций олефина и надкислоты в исходном растворе рассчитывали константы скорости реакции. На рис. 3 приведена зависимость констант скоростей реакции эпексидирования от температуры в аррениусовских координатах. Обработка значения бимолекулярных констант скорости реакции эпексидирования

по методу наименьших квадратов на ЭВМ, получаем следующие выражения:

$$k_1 = 10^{4,0 \pm 0,1} \exp\left(-\frac{10880 \pm 180}{RT}\right) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1};$$

$$k_2 = 10^{5,5 \pm 0,2} \exp\left(-\frac{13250 \pm 430}{RT}\right) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

(k_1 и k_2 — константы скорости реакции эпоксицирования в бензоле и трихлорэтилене соответственно). Энергия активации реакции эпокси-

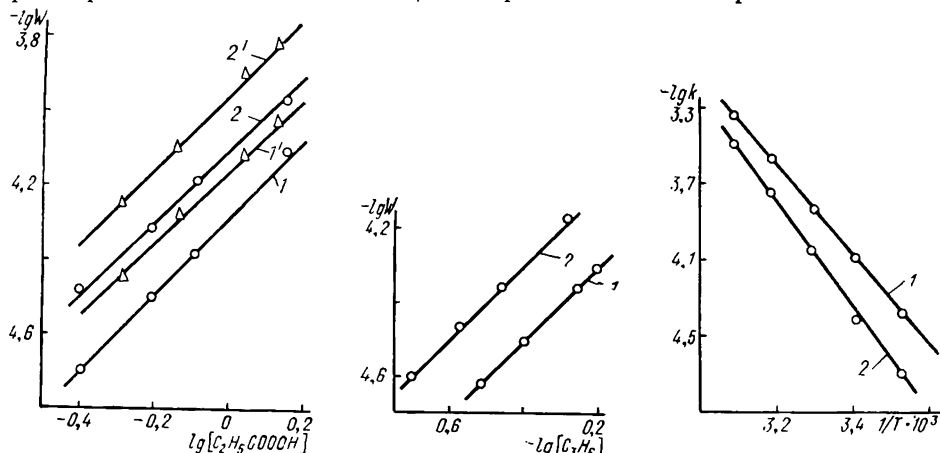


Рис. 1. Логарифмические анаморфозы зависимости скорости реакции эпоксицирования от концентрации надпропионовой кислоты при 303 К (1, 1') и 313 К (2, 2') в растворах трихлорэтилена (1, 2) и бензола (1', 2'): 1 — 0,59; 2 — 0,46 моль/л; 1' — 0,52; 2' — 0,42 моль/л.

Рис. 2. Зависимость скорости реакции эпоксицирования от концентрации пропилена в логарифмических координатах при 303 К: 1 — трихлорэтилен, $[C_2H_5COOH] = 0,90$ моль/л; 2 — бензол, $[C_2H_5COOH] = 0,92$ моль/л.

Рис. 3. Зависимости $\lg k$ от $1/T$ в реакции эпоксицирования пропилена надпропионовой кислотой в растворах бензола (1) и трихлорэтилена (2).

дирования пропилена надпропионовой кислотой в бензоле равна 10,9 ккал/моль (45,6 кДж/моль), а в трихлорэтилене — 13,2 ккал/моль (55,3 кДж/моль).

Известно, что роль растворителя в реакциях эпоксицирования олефинов надкислотами сводится к изменению активной концентрации надкислоты, то есть надкислоты с внутримолекулярной водородной связью, которая в этой форме вступает в реакцию [8]. Растворители в зависимости от их основности связывают надкислоту в молекулярные комплексы, уменьшая количество ее активных молекул, а следовательно, и скорость реакции. Этим и объясняется некоторое различие в скоростях реакции эпоксицирования в исследуемых растворителях.

1. Propylene oxide.— Hydrocarbon process, 1981, 60, N 11, p. 223—225.
2. Philips B., Starcher P. S., Ash B. D. Preparation of aliphatic peroxyacids.— J. Org. Chem., 1958, 23, N 12, p. 1823—1826.
3. Цепалов В. Ф. Автоматическая установка для измерения поглощения малых количеств газа.— Завод. лаб., 1964, 30, № 1, с. 111.
4. Определение основных компонентов процесса получения глицерина путем гидроксирования аллилового спирта / Б. М. Глова, Л. В. Мотовиляк, С. Ф. Политанский, М. В. Степанов.— Там же, 1974, 40, № 10, с. 1193—1195.
5. Саранча В. Н., Романюк И. М. Взаимодействие пропилена с надуксусной кислотой.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 2, с. 154—156.
6. Браудэ Г. Е., Шахова С. Ф. Растворимость ацетилен и некоторых высших ациленовых углеводородов в метаноле.— Хим. пром-сть, 1961, № 3, с. 177—182.
7. Сыркин Я. К., Моисеев И. И. Механизмы некоторых реакций с участием перекисей.— Успехи химии, 1960, 29, № 4, с. 425—469.
8. Сапунов В. Н., Лебедев Н. Н. О роли растворителей в реакции Прилежаева.— Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология, 1965, № 5, с. 771—775.

Поступила 01.03.83