

УДК 541:547.514.46

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОКСИЭТИЛИРОВАНИЯ СПИРТОВ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ АССОЦИИИ. КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АССОЦИИИ

© 2023 г. Б. Я. Стуль*

ООО НИИ “Синтез”, Угрешская ул., 2, Москва, 115088 Россия

*e-mail: b.st@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 17.04.2023 г.

Принята к публикации 17.04.2023 г.

Предполагается, что в реакции оксиэтилирования спиртов кинетически независимой самостоятельной единицей является не мономерная молекула спирта, а линейный цепочечный спиртовой ассоциат, состоящий, в среднем, из n молекул спирта, и скорость реакции имеет первый порядок не по брутто-концентрации спирта, а по концентрации этих ассоциатов. Рассмотрены кинетические аспекты данного явления. Сделано предположение, что широко распространенные в жидкофазной химической кинетике реакции первого порядка по ассоциированному компоненту, имеют место в следствие выхода продукта реакции из состава ассоциата.

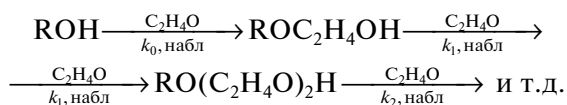
Ключевые слова: оксиэтилирование спиртов, кинетика, порядок реакции, ассоциация

DOI: 10.31857/S0453881123060187, **EDN:** KRABGV

1. ВВЕДЕНИЕ

Ранее в серии работ [1–5] нами была изучена кинетика реакции оксиэтилирования спиртов с учетом влияния ассоциации. В этой серии кинетика использовалась прежде всего как инструмент исследования надмолекулярной структуры спиртов. В настоящей работе основное внимание будет уделено влиянию ассоциации на кинетические аспекты оксиэтилирования.

Процесс оксиэтилирования спиртов может быть представлен следующей схемой:



Сокращения и обозначения: ОЭ — оксид этилена; ГЖХ — газожидкостная хроматография; n — среднее число молекул спирта в линейном цепочечном спиртовом ассоциате; W — скорость реакции; $k_0, \text{набл.}$, $k_1, \text{набл.}$ и $k_2, \text{набл.}$ — наблюдаемые константы скорости первой, второй и третьей стадий реакции, отнесенные к брутто-концентрации компонентов; k_0, n и k_1, n — константы скорости первой и второй стадий реакции, отнесенные к концентрации ассоциатов; C_o^0 и C_o — исходная и текущая концентрации ОЭ; C_c^0 и C_c — исходная и текущая концентрации спирта; C_1^0 , C_1 и C_2^0 , C_2 — исходные и текущие концентрации первого и второго продуктов реакции соответственно; $C_{\text{асс}}$ — концентрация ассоциатов; C_k — концентрация катализатора; τ — время пребывания реакционной смеси в реакторе.

Это необратимая последовательная по спирту реакция, которая может иметь много стадий, но в данном случае речь в основном идет о первой стадии, характеризуемой константой скорости $k_0, \text{набл.}$ Поскольку выход второго продукта реакции не превышал 5–7% от выхода первого продукта, то это позволяло общую скорость реакции, которая находилась по убыли концентрации оксида этилена (ОЭ), относить к первой стадии реакции.

Кинетика вышеуказанной реакции была исследована в ряде работ, результаты которых обобщены в [6], где было показано, что в условиях основного катализа, когда процесс проводится в избытке спирта, на начальном участке скорость реакции имеет первые порядки по концентрациям ОЭ и катализатора. Ожидающийся также первый порядок по концентрации спирта не наблюдался, а была обнаружена непонятная зависимость. Предполагается [6], что отклонение от кинетики первого порядка по концентрации спирта связано с ассоциацией молекул спирта за счет образования водородных связей.

Ранее нами была изучена в условиях основного катализа кинетика реакции оксиэтилирования первичных спиртов нормального строения состава C_4 – C_7 включительно [1], C_{10} [2], C_1 [3] и C_2 – C_3 [4]. Подмечено, что первый продукт реакции оказывает тормозящее влияние на скорость реакции. Исходя из этого было подобрано уравнение, которое описывает кинетику данной реакции в проточном реакторе смешения. Это уравнение имеет вид

$$W = (C_o^0 - C_o) / \tau = k_{0, \text{набл.}} C_k C_o (C_c^0 - n C_1), \quad (1)$$

где W – скорость реакции, определяемая по убыли ОЭ; C_o^0 и C_o – концентрации ОЭ в исходной смеси и в реакторе соответственно; τ – время пребывания реакционной смеси в реакторе; $k_{0, \text{набл.}}$ – наблюдаемая константа скорости первой стадии реакции; C_k и C_1 – концентрации в реакторе катализатора и первого продукта реакции соответственно; C_c^0 – концентрация спирта в исходной смеси; n – константа, зависящая от температуры и концентрации спирта, которая в дальнейшем будет интерпретирована как среднее число молекул спирта в линейном цепочечном спиртовом ассоциате. Следует отметить, что применение уравнения (1) ограничено областью концентраций и конверсий, для которых выполняется условие $C_c^0 > n C_1$. При $n = 1$ уравнение (1) обращается в уравнение 1-го порядка по концентрации спирта. В реакторе смешения недостаточно выполнить один эксперимент и по нему определить значения $k_{0, \text{набл.}}$ и n . В этом реакторе проводили серию как минимум из 4-х экспериментов. Статистическая обработка экспериментальных данных заключалась в том, что с использованием линейного метода наименьших квадратов подбирали такое значение параметра n , при котором среднеквадратичный разброс значений константы скорости относительно среднего значения был минимальным, то есть находился минимум функции F :

$$F = \sum_{i=1}^N (k_{0, \text{набл.}i} - k_{0, \text{набл. ср.}})^2, \quad (2)$$

где $k_{0, \text{набл.}i}$ – наблюдаемая константа скорости, полученная в i -том эксперименте данной реакции

онной серии при заданном значении n ; $k_{0, \text{набл. ср.}}$ – среднеарифметическое значение констант скорости в этой реакционной серии при том же значении n ; i – индекс, принимающий последовательные целочисленные значения от 1 до N ; N – количество экспериментов в реакционной серии. Далее во всех случаях будут представлены значения n , при которых функция F имеет минимум и, следовательно, среднеквадратичный разброс констант наименьший.

Для проточного реактора идеального вытеснения наиболее удобной для интегрирования формой этого уравнения будет следующая:

$$W = -dC_o/d\tau = k_{0, \text{набл.}} C_o C_k (nC_o + \Delta), \quad (3)$$

где $\Delta = C_c^0 - n C_o^0$.

Аналитическое решение уравнения (3) для целочисленных значений n имеет вид:

$$\ln\{(nC_o + \Delta)/C_o\} - \ln\{(nC_o^0 + \Delta)/C_o^0\} = k_{0, \text{набл.}} C_k \tau. \quad (4)$$

Спрямление кинетических кривых должно происходить в координатах $\ln\{(nC_o + \Delta)/C_o\} - \tau$, после чего могут быть найдены значения $k_{0, \text{набл.}}$ и n . В этом реакторе достаточно одного эксперимента, чтобы определить n и $k_{0, \text{набл.}}$.

Для окончательной идентификации уравнения необходимо было провести эксперименты в реакторах вытеснения и смешения с использованием какого-нибудь одного спирта. Это было сделано при нескольких температурах с бутанолом. Первичные результаты экспериментов в реакторе смешения представлены в табл. 1.

В табл. 1 для сравнения приведены результаты расчета констант скорости при $n = 1$ и при найденном значении n . Видно, что при $n = 1$ константа скорости меняется в ~ 1.5 раза, что значительно

Таблица 1. Первичные экспериментальные данные по оксиэтилированию бутанола и результаты их обработки по уравнению (1) в реакторе смешения [1]

τ , мин	Концентрация, моль/л								$k_{0, \text{набл.}} \times 10^3$, л ² моль ⁻² с ⁻¹ при значениях n	
	$C_k \times 10^3$	C_o^0	C_o	C_c^0	C_c	C_1^0	C_1	C_2		
$T = 100^\circ\text{C}$									$n = 1$	$n = 16.5$
18.5	14.3	0.885	0.549	9.49	9.16	0	0.294	0.018	4.21	8.35
18.5	14.3	0.885	0.586	9.38	9.10	0.085	0.334	0.024	3.53	8.31
27.6	14.3	0.983	0.581	9.37	8.99	0	0.340	0.028	3.25	7.78
27.6	14.3	0.485	0.223	9.86	9.64	0	0.224	0.013	5.15	8.05
$T = 150^\circ\text{C}$									$n = 1$	$n = 10.8$
25.5	3.7	0.822	0.459	8.80	8.46	0.081	0.374	0.032	16.5	29.3
25.5	3.7	0.839	0.452	8.86	8.50	0	0.324	0.029	17.8	28.2
21.0	3.7	0.487	0.244	9.21	8.98	0	0.214	0.014	23.2	31.0
14.0	3.7	0.527	0.313	9.17	8.96	0	0.192	0.010	24.6	31.0

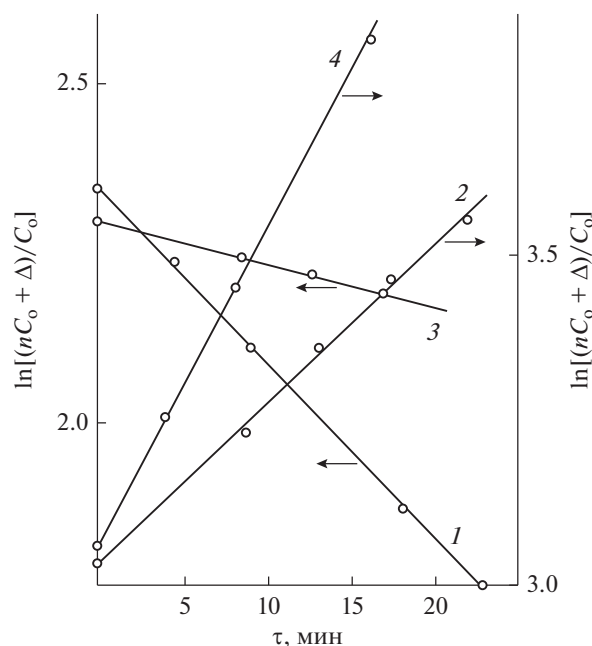


Рис. 1. Обработка кинетических кривых убыли оксида этилена в реакторе вытеснения в координатах $\ln[(nC_0 + \Delta)/C_0]$ – τ : 1 – $T = 100^\circ\text{C}$, $C_K = 1.35 \times 10^{-2}$ моль/л; 2 – $T = 125^\circ\text{C}$, $C_K = 6.33 \times 10^{-3}$ моль/л; 3 – $T = 150^\circ\text{C}$, $C_K = 3.88 \times 10^{-3}$ моль/л; 4 – $T = 150^\circ\text{C}$, $C_K = 2.32 \times 10^{-3}$ моль/л.

превосходит погрешность эксперимента, тогда как при найденных значениях n достигается удовлетворительное постоянство константы.

На рис. 1 показаны результаты экспериментов в реакторе вытеснения. Из рис. 1 следует, что спрямление происходит в координатах, соответствующих решению уравнения (3). В то же время спрямления не происходит в обычных полулогарифмических координатах, соответствующих первому порядку по брутто-концентрации спирта (рис. 2).

В табл. 2 представлены результаты, полученные в реакторах обоих типов.

Как видно из этих данных, в трех из четырех случаев значения практически совпадают. В одном случае наблюдается небольшое отличие, но оно находится в пределах погрешности измерений, которое суммарно для $k_{0, \text{набл}}$ и n составляет ± 10 отн. %. Такое совпадение является веским аргументом в пользу того, что уравнения (1), (3) адекватно описывают кинетику данной реакции. Но они обладают существенным недостатком – n по существу является подгоночным параметром. Для придания физического смысла параметру n и уравнениям (1), (3) необходимо, чтобы выполнялись следующие допущения [1–5]:

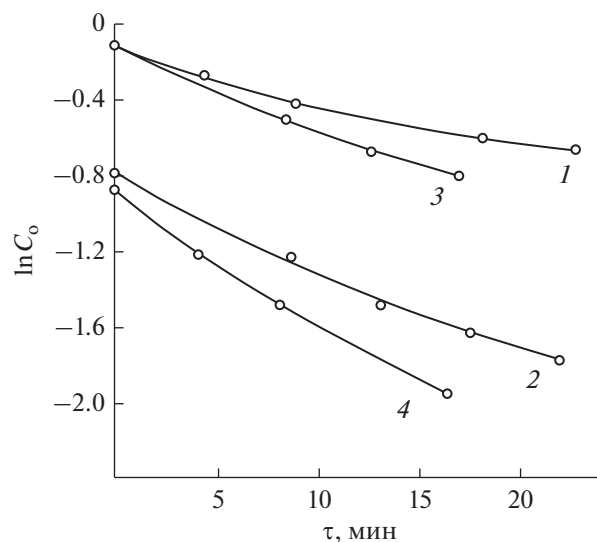


Рис. 2. Обработка кинетических кривых убыли оксида этилена в реакторе вытеснения в координатах $\ln C_0$ – τ : 1 – $T = 100^\circ\text{C}$, $C_K = 1.35 \times 10^{-2}$ моль/л; 2 – $T = 125^\circ\text{C}$, $C_K = 6.33 \times 10^{-3}$ моль/л; 3 – $T = 150^\circ\text{C}$, $C_K = 3.88 \times 10^{-3}$ моль/л; 4 – $T = 150^\circ\text{C}$, $C_K = 2.32 \times 10^{-3}$ моль/л.

1) молекулы спирта связаны за счет водородных связей в линейные цепочечные ассоциаты со средним числом молекул, равным n ;

2) из всех молекул цепочечного ассоциата в реакцию вступает только одна из двух концевых молекул спирта (терминальная), атом водорода гидроксильной группы которой не участвует в образовании водородной связи;

3) образующаяся в результате реакции молекула моноэфира этиленгликоля остается в составе ассоциата в качестве концевой молекулы и, обладая более низкой реакционной способностью, как бы “запирает” этот ассоциат и фактически превращает его в отдельную молекулу.

Пункт 1 не встречает особых возражений и является общепринятым. Возражения касаются пп. 2 и 3, которые меняют стехиометрию реакции оксиэтилирования. В соответствии с ними в реакцию вступает не единичная молекула спирта, а линей-

Таблица 2. Результаты экспериментов по оксиэтилированию бутанола-1 в проточных реакторах вытеснения и смешения

Показатели	Температура, $^\circ\text{C}$	
	100	150
$k_{0, \text{набл}} \times 10^3, \text{л}^2 \text{моль}^{-2} \text{с}^{-1}$	7.18 (8.13)*	29.3 (30.2)*
n	17 (16.5)*	11 (10.8)*

* В скобках приведены результаты, полученные в проточном реакторе смешения.

ный цепочечный спиртовой ассоциат, состоящий в среднем из n молекул спирта. Остающиеся в составе ассоциата после реакции $(n - 1)$ непрореагировавших молекул спирта в заявленных условиях не принимают участия в дальнейших превращениях. Таким образом, в данной реакции в качестве кинетически независимой самостоятельной единицы выступает спиртовой ассоциат, в связи с чем встает вопрос о времени его жизни, поскольку время жизни единичной водородной связи не превышает 10^{-11} с [7]. В работе [8] с использованием масс-спектрометрии экспериментально было показано, что в газовой фазе ассоциаты метанола состава $(\text{CH}_3\text{OH})_n$, где $n = 5-20$, имеют время жизни порядка $10^{-4}-10^{-5}$ с. При переходе к жидкой фазе вследствие клеточного эффекта время жизни ассоциата должно увеличиться на ~ 1 порядок и быть не менее 10^{-3} с, что является достаточным для протекания элементарного химического акта. Таким образом, это возражение снимается.

Далее в п. 3 говорится, что образующаяся в результате реакции молекула моноэфира этиленгликоля остается в составе ассоциата в качестве концевой молекулы. Как такое может быть? Если время жизни водородной связи — 10^{-11} с, а время жизни ассоциата — 10^{-3} с, то за этот период происходит огромное количество разрывов и возникновений водородных связей. Оторвавшаяся молекула спирта не обязательно встает на свое прежнее место. Она мигрирует и может оказаться в любом месте как данной, так и любой другой соседней цепочки. Но сказанное касается спиртов, молекулы которых склонны, в среднем, к образованию двух межмолекулярных водородных связей. Как показывают ИК-спектроскопические исследования [9], молекулы продуктов реакции — моноэфиров этиленгликоля — в отличие от спиртов склонны к формированию одной внутримолекулярной водородной связи, когда атом водорода гидроксильной группы замыкается на эфирный атом кислорода этой же молекулы, и одной межмолекулярной водородной связи. Таким образом, молекула моноэфира этиленгликоля не может находиться внутри цепочки водородных связей, а может лишь замыкать ее. Следовательно, и второе возражение снимается.

В п. 3 также говорится, что образующаяся в результате реакции молекула моноэфира этиленгликоля менее реакционноспособна по сравнению с молекулой исходного спирта. Но хорошо известно, что для этих реакций $k_{1, \text{набл.}}/k_{0, \text{набл.}} \approx 2.2$ [10]. Такой же результат получается и у нас, если пользоваться уравнением (5):

$$k_{1, \text{набл.}}/k_{0, \text{набл.}} = C_2 C_2 / C_1 (C_1 + C_2), \quad (5)$$

где C_2 — концентрация второго продукта реакции.

Но уравнение (5) не учитывает ассоциацию и принятые допущения. Если их учитывать, то в

знаменатель нужно ввести множитель n , что делает отношение констант пренебрежимо малым по сравнению с единицей. Таким образом, и это возражение снимается.

Необходимо отметить еще одну особенность уравнения (1). С правой его частью можно провести тождественные преобразования, поделив и умножив ее на n . В результате получим уравнение (6):

$$W = (C_o^0 - C_o) / \tau = k_{0, \text{набл.}} n C_K C_o (C_c^0 / n - C_1). \quad (6)$$

В уравнении (6) выражение в скобках в правой части уравнения представляет из себя первый порядок по концентрации непрореагировавших спиртовых ассоциатов в реакторе, поскольку, согласно принятой модели, C_c^0 / n — концентрация спиртовых ассоциатов в исходной смеси; C_1 — концентрация прореагировавших спиртовых ассоциатов, равная концентрации первого продукта реакции; произведение $k_{0, \text{набл.}} n = k_{0, n}$ — константа скорости реакции в новом масштабе концентраций. То есть можно написать:

$$W = k_{0, n} C_K C_o C_{\text{асс}}, \quad (7)$$

где $C_{\text{асс}}$ — концентрация линейных цепочечных спиртовых ассоциатов.

В соответствии с уравнением (7) такое широко распространенное в физико-химической кинетике понятие, как первый порядок, сохраняется, но применять его надо не к концентрации спирта, а к концентрации спиртовых цепочечных ассоциатов. В этом состоит физический смысл уравнения (1), то есть данное уравнение не выходит за рамки классических физико-химических представлений.

Таким образом, кинетика реакции оксиэтилирования спиртов описывается уравнением (1), в которое в качестве кинетически независимой самостоятельной единицы входит концентрация линейных цепочечных спиртовых ассоциатов. Это дает возможность, исследуя кинетику оксиэтилирования, находить параметры ассоциации спиртов, температурные зависимости параметров ассоциации спиртов, поведение параметра ассоциации в растворителях, а также изучить влияние ассоциации на кинетику данной реакции.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали коммерческие спирты C_1-C_7 , C_{10} , а также бутилцеллозольв. Спирты сушили по известным методикам [11] с помощью прокаленных цеолитов, окиси кальция и сульфата натрия с последующей ректификацией. Применяли абсолютированный этанол. Содержание воды во всех спиртах не превышало 0.2 мас. %. Содержание основного вещества во всех спиртах было не менее 99 мас. %. Катализатором служил алкоксид натрия соответствующего спирта.

В работе использовали также коммерческие 1,4-диоксан, *пара*-ксилол и *n*-додекан, которые сушили по известным методикам [11]. Концентрация ОЭ во всех опытах не превышала 1 моль/л. Растворители во всех случаях вводили за счет уменьшения концентрации спирта.

Кинетику реакции оксиэтилирования изучали в проточных реакторах смешения и вытеснения. Подавляющее большинство экспериментов выполняли в реакторе смешения. Исследования вели в интервале температур 60–180°C, чаще 80–150°C, при давлении 1.4 МПа. Реактор смешения представлял из себя полый цилиндрический аппарат объемом 15 см³, выполненный из титана, снабженный магнитной мешалкой, электрообогревом, карманом для термодпары и трубками для ввода (внизу) и вывода (вверху) реакционной смеси. На выходе из реактора реакционную смесь охлаждали с помощью водяного холодильника до комнатной температуры, после чего она попадала в сборник, из которого можно было отбирать пробы. Выход реактора на стационарный режим контролировали по анализу проб, которые начинали отбирать при пропускании через него количества реакционной смеси, равного не менее 6-ти объемов реактора. Как предварительно выполненные расчеты, так и проведенные эксперименты показали, что используемого давления было достаточно, чтобы практически предотвратить переход ОЭ из жидкой фазы в паровую, объем которой в установке был сведен к минимуму. Материальный баланс по ОЭ сводился в экспериментах с погрешностью не более $\pm 5\%$. Суммарная погрешность в определении параметров $k_{0, \text{набл}}$ и n в большинстве случаев не превышала ± 10 отн. %. Заданную температуру в реакторе поддерживали с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Анализ исходных смесей и продуктов реакции выполняли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе модели 3700 (ООО “Хромос”, Москва). Поскольку во всех экспериментах реакцию проводили в большом избытке спирта, то изменением объема за счет протекания реакции пренебрегали. Мольные концентрации компонентов реакционной смеси рассчитывали с использованием коэффициентов объемного расширения для каждого компонента.

Методика эксперимента аналогична описанной в [1–5].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Два типа констант скорости

При исследовании кинетики реакции оксиэтилирования спиртов с учетом влияния ассоциации возможны два типа констант. Это константы, отнесенные к брутто-концентрации спирта ($k_{0, \text{набл}}$) и к концентрации спиртовых ассоциатов ($k_{0, n}$).

В табл. 3 приведены $k_{0, \text{набл}}$, $k_{0, n}$ и параметр n при 100°C для спиртов C₁–C₇ и C₁₀. Значения $k_{0, \text{набл}}$ рассчитаны исходя из брутто-концентрации спирта, а значения $k_{0, n}$ – из концентрации линейных цепочечных спиртовых ассоциатов, то есть по уравнению (7).

Как видно из таблицы, для гидрофильных спиртов (C₁–C₃) константа скорости растет, для гидрофобных спиртов от C₄ до C₆ падает и потом снова растет. В целом, наблюдаются схожие закономерности для констант обоих типов.

Энергии активации, рассчитанные для этих констант, будут отличаться на величину $\Delta H_{\text{асс}}^*$, которая для спиртов C₄–C₇ лежит в пределах 11–4 кДж/моль [1].

Для спирта C₃ обнаруживают максимальные значения обеих констант. Возможно, это связано с гидрофильно-липофильными свойствами использованных спиртов. Известно, что спирты C₁–C₃ являются гидрофильными, а спирты C₅ и выше – гидрофобными. Спирт C₄ обладает гидрофильно-липофильной нейтральностью. Но это при комнатной температуре. С повышением температуры гидрофобность спиртов увеличивается. Спирт C₄ становится гидрофобным, а его место занимает спирт C₃, состояние которого при 100°C близко к гидрофильно-липофильной нейтральности. Повидимому, эта нейтральность и есть причина его высокой реакционной способности.

Как уже отмечалось выше, при изучении кинетики реакции оксиэтилирования спиртов с учетом влияния ассоциации можно найти значения констант двух типов – $k_{0, \text{набл}}$ и $k_{0, n}$. Первые удоб-

Таблица 3. Значения $k_{0, \text{набл}}$, $k_{0, n}$ и параметра n в реакции оксиэтилирования спиртов C₁–C₇ и C₁₀ при 100°C

Показатели	Спирты							
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₁₀
$k_{0, \text{набл}} \times 10^3, \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$	4.4	10.8	17.9	8.1	5.7	4.4	5.5	6.6
n	~25*	22.7	28.2	16.5	13.7	10.9	9.6	11.2
$k_{0, n} \times 10^1, \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$	1.1	2.4	5.0	1.3	0.8	0.5	0.55	0.74

* Экстраполированное значение.

ны, поскольку позволяют сравнивать эти константы с другими константами, а также потому, что брутто-концентрация спирта легко определяется экспериментально. Но насколько корректно использование этих констант? Ответ на данный вопрос можно получить, исследуя отношение констант скоростей последовательных стадий.

3.2. Об отношении констант скоростей последовательных стадий

При исследовании кинетики оксиэтилирования спиртов наряду с константами скоростей этих реакций получают и отношение констант скоростей последовательных стадий. Для большинства спиртов отношение $k_{1, \text{набл}}/k_{0, \text{набл}}$ лежит в пределах 2.0–2.7, а отношение $k_{2, \text{набл}}/k_{1, \text{набл}}$ близко к единице [1]. Например, для *n*-бутанола по нашим данным [1] при 100°C $k_{0, \text{набл}} = 8 \times 10^{-3} \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $k_{1, \text{набл}}/k_{0, \text{набл}} = 2.25$. Следовательно, константа скорости реакции оксиэтилирования монобутилового эфира этиленгликоля (бутилцеллозольва) должна быть равна $k_{1, \text{набл}} = 1.8 \times 10^{-2} \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Фактически же она оказывается в девять раз меньше: $k_{1, \text{набл}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$ [12]. Но все эти результаты получены для случая отнесения констант к брутто-концентрации спирта. Если перейти к константам, отнесенным к концентрации ассоциатов, то в знаменатель уравнения (5) нужно внести параметр $n = 16.5$, при этом для бутилцеллозольва принимаем $n = 1$. Тогда $k_{1, \text{набл}}/k_{0, \text{набл}} = 2.25/16.5 = 0.135$, и $k_{1, \text{набл}} = 0.135 \times 8 \times 10^{-3} \approx 1 \times 10^{-3} \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$ будет отличаться от экспериментального значения только в два раза. Такой результат получается при $n \approx 1$ для бутилцеллозольва. Если мы примем $n = 1.4$, что вполне возможно, то совпадение эксперимен-

тальной и расчетной констант будет абсолютным. Это является доказательством того, что константы, отнесенные к брутто-концентрации спирта и не содержащие параметра n , являются кажущимися и не отражают истинную реакционную способность данных соединений.

К такому же выводу можно прийти, рассматривая отношение констант скоростей последовательных стадий при проведении реакции в растворителе.

В табл. 4 приведены отношения констант скоростей последовательных стадий для реакций оксиэтилирования бутанола и гексанола в додекане, рассчитанные исходя из значений констант, отнесенных к брутто-концентрации спирта и к концентрации ассоциатов. Как видно из таблицы, параметр n влияет на отношение $k_{1, \text{набл}}/k_{0, \text{набл}}$, а отношение $k_{1, n}/k_{0, n}$ обнаруживает удовлетворительное постоянство независимо от n . Это еще раз подтверждает ранее сделанный вывод о том, наблюдаемые константы скорости, отнесенные к брутто-концентрации спирта, являются кажущимися и не отражают реальную реакционную способность данных соединений, а константы, отнесенные к концентрации спиртовых ассоциатов, — отражают.

3.3. Зависимость константы скорости от числа ассоциации молекул спирта

На рис. 3 показаны зависимости параметра n и $k_{0, \text{набл}}$ от концентрации спирта C_5 в 1,4-диоксане и *пара*-ксилоле при 100°C [1]. Как видно, в обоих растворителях происходит падение $k_{0, \text{набл}}$ со снижением концентрации спирта и соответствующее уменьшение параметра n . Аналогичный результат получен и для спиртов C_7 [1] и C_{10} [2] в додекане при 100°C.

Таблица 4. Отношение констант скоростей последовательных стадий, отнесенных к брутто-концентрации спирта и к концентрации спиртовых ассоциатов, в реакциях оксиэтилирования бутанола-1 и гексанола-1 в *n*-додекане при 100°C [13]

Показатели	Номер опыта					
	1	2	3	4	5	6
Оксиэтилирование бутанола-1						
C_c , моль/л	0.63	1.0	2.16	4.39	6.44	9.44
$k_{1, \text{набл}}/k_{0, \text{набл}}$	0.67	0.92	1.79	2.33	2.06	2.23
n	4.4	7.5	16.7	17.0	16.6	16.5
$k_{1, n}/k_{0, n}$	0.14	0.13	0.13	0.14	0.12	0.13
Оксиэтилирование гексанола-1						
C_c , моль/л	0.89	1.95	3.12	4.67	6.05	7.21
$k_{1, \text{набл}}/k_{0, \text{набл}}$	0.95	1.45	2.20	2.16	2.23	2.27
n	4.5	8.5	11.0	12.0	10.6	10.8
$k_{1, n}/k_{0, n}$	0.21	0.17	0.20	0.18	0.21	0.21

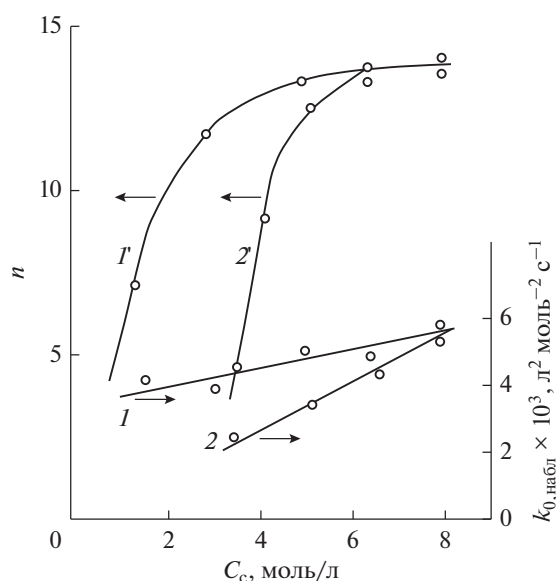


Рис. 3. Зависимости $k_{0, \text{набл}}$ и параметра n от средней концентрации пентанола-1 в пара-ксилоле (1,1') и 1,4-диоксана (2,2') при 100°C.

На рис. 4 приведены зависимости параметра n для спиртов C_4 – C_7 и спирта C_2 в додекане при 100°C. Из рисунка следует, что для спиртов C_4 – C_7 достичь параметра $n \approx 1$ можно при концентрации спирта в растворителе $\sim 10^{-1}$ – 10^{-2} моль/л. В таких условиях по данной методике исследовать кинетику этой реакции и получить константу скорости при $n \approx 1$ практически невозможно ввиду очень низкой скорости реакции. Для спирта C_2 достичь параметра $n \approx 1$ можно уже при концентрации спирта ~ 10 моль/л. При 100°C в этих условиях $k_{0, \text{набл}} = 1.02 \times 10^{-3} \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$ [4]. Интересно отметить, что полученное значение константы $k_{0, \text{набл}} = 1.02 \times 10^{-3} \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$ является минимальным для всех исследованных в настоящей работе спиртов при 100°C при проведении реакции как в чистых спиртах, так и в присутствии растворителей. В почти чистом этаноле ($C_c \approx 18$ моль/л) константа скорости также при 100°C равна $11.4 \times 10^{-3} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \text{ с}$ ($n = 25.7$) [4]. Отношение констант, рассчитанных исходя из брутто-концентрации спирта, будет равно 11.4. Добавление в спиртовую цепочку каждой новой молекулы спирта приводит к росту константы скорости в среднем на 10%. Этот результат получается в связи с тем, что если принять константу скорости реакции мономерной молекулы этанола за единицу, то $1.1^{25.7} \approx 11.4$.

Таким образом для всех вышеперечисленных спиртов ассоциация увеличивает их реакционную способность.

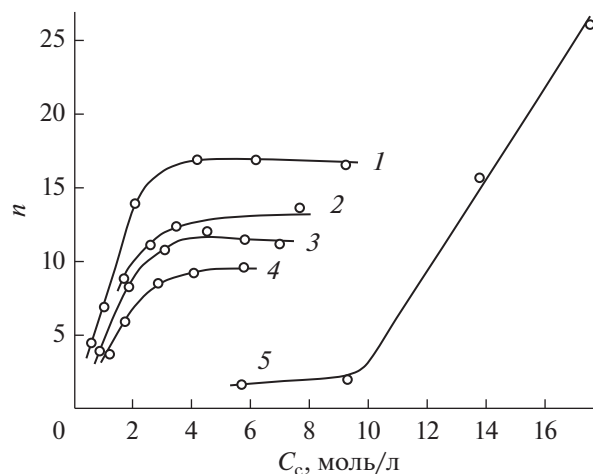


Рис. 4. Зависимости параметра n от средней концентрации спирта в додекане при 100°C: 1 – бутанол-1, 2 – пентанол-1, 3 – гексанол-1, 4 – гептанол-1, 5 – этанол.

3.4. Реакция в бинарной смеси окись этилена–спирт

На рис. 5 показаны взятые из работы [6] зависимости константы скорости реакции оксиэтилирования спиртов C_5 , C_8 , C_{12} и C_{18} в бинарной смеси окись этилена–спирт в зависимости от концентрации спирта при 90°C. Видно, что для всех спиртов эти зависимости имеют параболический V-образный характер. Максимальные значения константы скорости наблюдаются в области высоких и низких концентраций спирта. Понятно, почему происходит падение в области высоких концентраций – со снижением концентрации спирта ассоциаты распадаются на более мелкие фрагменты, которые имеют более низкую реакционную способность, и константа скорости уменьшается. Но как объяснить восходящие ветви этих кривых при низких концентрациях спирта? Одной из возможных причин может быть ассоциация молекул окиси этилена. В области высоких концентраций ОЭ образует ассоциаты, реакционная способность которых растет с увеличением концентрации ОЭ. Из этого следует, что по краям параболы, где значения параметра ассоциации для каждого из реагентов максимальны, константа скорости реакции также имеет максимум. В центре параболы, где значения параметров ассоциации реагентов близки к минимальным значениям, константа скорости реакции также имеет минимум.

Таким образом, ассоциация помогает объяснить V-образный характер зависимости константы скорости реакции оксиэтилирования от концентрации спирта. Кроме того, этот пример показывает, что метод, примененный в настоящей работе к спиртам, может быть, по-видимому, использован и для других классов соединений.

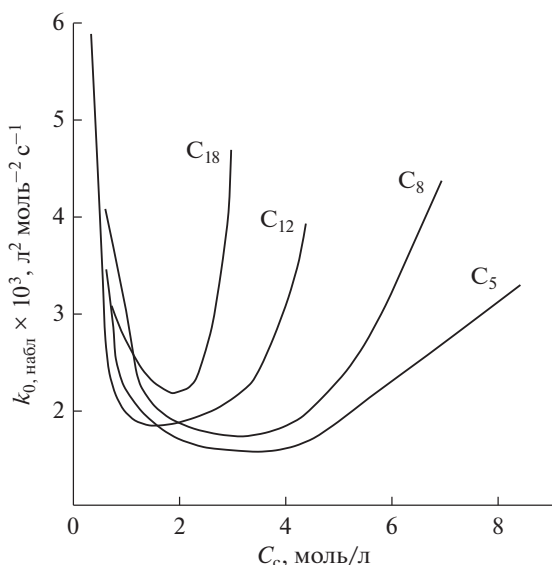


Рис. 5. Зависимости константы скорости $k_{0, \text{набл}}$ от начальной концентрации спирта в бинарной смеси ОЭ–спирт при 90°C [6].

3.5. Когда не выполняется п. 3 принятых допущений

Результаты, приведенные выше, получены, когда выполняются все три принятые допущения. Интересно рассмотреть случай, когда не выполняется пункт 3 принятых допущений, а именно, образующийся в результате реакции продукт выходит из состава ассоциата. Это можно сделать на примере реакции оксиэтилирования метанола [3]. Результаты экспериментов в обработанном виде представлены в табл. 5.

Как видно из представленных данных, при 80–100°C скорость реакции имеет первый порядок по брутто-концентрации спирта ($n = 1$). Далее с повышением температуры происходит быстрый рост параметра n . При 80–100°C метанол, по-видимому, существует в виде гребнеобразных ассоциатов, в которых к длинной основной цепочке присоединены более короткие боковые цепочки. Координационное число молекул метанола в них близко к 3. Это является причиной того, что образующаяся в результате реакции молекула выходит из состава ассоциата. То есть при указанных тем-

пературах метанол существует и вступает в реакцию в виде гребнеобразных ассоциатов. Но такая форма ассоциата фиксируется используемым в настоящей работе методом как единичная молекула ($n = 1$).

При температурах выше 100°C гребнеобразные ассоциаты перестраиваются в линейные цепочечные. Координационное число для молекулы метанола в этих ассоциатах близко к 2, что позволяет продукту реакции оставаться в составе ассоциата, и благодаря чему ассоциат выступает в качестве кинетически независимой самостоятельной единицы реакции ($n > 1$).

В жидкости всегда существует ассоциация [14], и это должно приводить к первому порядку по концентрации ассоциатов. Но фактически скорость реакции очень часто имеет первый порядок по брутто-концентрации ассоциированного реагента, что, по-видимому, связано с невыполнением п. 3 принятых допущений. Исходный компонент почти всегда вступает в реакцию в виде ассоциата, и в то же время продукт реакции также почти всегда выходит из состава ассоциата. В результате наблюдается первый порядок по компоненту ($n = 1$), хотя в реакцию вступает ассоциат ($n > 1$). То есть выход или не выход продукта реакции из состава ассоциата влияет на модель, по которой описывается данная реакция — первый порядок по брутто-концентрации спирта или первый порядок по концентрации ассоциатов.

При 80–100°C кинетика реакции оксиэтилирования метанола описывается уравнением (1) с $n = 1$. Истинное значение параметра n неизвестно, что не дает возможности найти значение константы скорости реакции в шкале концентраций ассоциатов. Это можно сделать, построив графики в аррениусовских координатах $\ln k - 1/T$ для констант скоростей $k_{0, \text{набл}}$ и $k_{0, n}$. График для $k_{0, \text{набл}}$ представляет из себя прямую линию, что несколько странно, так как эта зависимость построена с учетом констант при n от 1 до 33, причем при 80 и 100°C $n = 1$. Более логично выглядел бы график зависимости для $k_{0, n}$. Он состоит из трех участков: для значений констант при $n = 1$, для значений констант при $n > 1$ и переходной между ними области. Значения констант скоростей для метанола

Таблица 5. Значения константы скорости реакции оксиэтилирования и параметра ассоциации метанола n в зависимости от температуры при $P = 1.4$ МПа

Показатели	Температура, °C					
	80	100	115	125	137.5	150
$k_{0, \text{набл}} \times 10^3, \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$	1.09 ± 0.02	4.38 ± 0.07	13.5 ± 0.5	21.9 ± 1.7	71.5 ± 6.4	139 ± 8.5
n	1	1	19.2	29.5	29.4	33.2

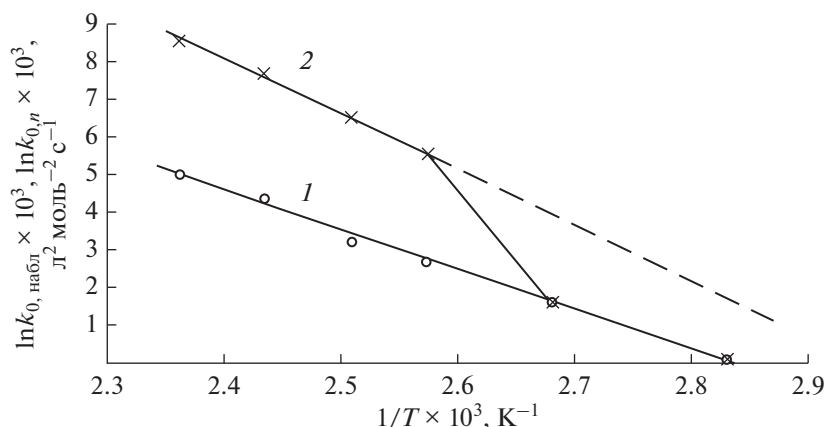


Рис. 6. Зависимости $\ln k_{0,\text{набл}}$ (1) и $\ln k_{0,n}$ (2) от обратной температуры в реакции оксиэтилирования метанола.

при 80–100°C должны лежать на пунктирной линии (рис. 6).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поскольку для спиртов C_2 – C_7 [1, 4] и C_{10} [2] (для спирта C_1 – при температуре выше 100°C [3]) скорость реакции оксиэтилирования описывается уравнением (1) с $n > 1$ и тождественными ему уравнениями (6) и (7), то можно предположить, что в данной реакции в качестве кинетически независимой самостоятельной единицы выступает не мономерная молекула спирта, а линейный цепочечный спиртовой ассоциат, состоящий в среднем из n молекул спирта. Скорость реакции имеет первый порядок не по брутто-концентрации спирта, а по концентрации линейных цепочечных спиртовых ассоциатов.

Этот результат получается тогда, когда образующийся продукт реакции остается в составе ассоциата. Если же он выходит из состава ассоциата, как в случае спирта C_1 при $T < 100^\circ\text{C}$ [3], то скорость реакции имеет первый порядок по брутто-концентрации спирта, и параметр n применяемым методом не определяется, хотя исходный реагент существует и вступает в реакцию в виде ассоциата.

На основании данных, полученных при использовании метанола, можно предположить, что широкое распространение в жидкофазной химической кинетике реакций первого порядка по ассоциированному компоненту, по-видимому, связано со следующим явлением. Хотя в реакцию в большинстве случаев вступает ассоциат, и скорость реакции не должна иметь первый порядок по брутто-концентрации, однако продукт реакции также почти всегда выходит из состава ассоциата, в результате чего наблюдается первый порядок по брутто-концентрации реагента.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стуль Б.Я., Чесноков Б.Б. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 5. С. 741.
2. Стуль Б.Я. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 4. С. 532. (Stul' B.Ya. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. P. 754.)
3. Стуль Б.Я. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 3. С. 411. (Stul' B.Ya. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. P. 532.)
4. Стуль Б.Я. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 10. С. 1514. (Stul' B.Ya. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. P. 2025.)
5. Стуль Б.Я. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 7. С. 1010. (Stul' B.Ya. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 1445.)
6. Швеиц В.Ф., Цивинский Д.Н. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 5. С. 1192.
7. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высшая школа, 1980. 298 с.
8. Lu W., Yang S. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 5. P. 825.
9. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Ленинград: Химия, 1987. 336 с.
10. Швеиц В.Ф., Цивинский Д.Н., Макаров М.Г. // Хим. промышленность. 1978. № 10. С. 737.
11. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. Под ред. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. М.: Изд-во иностранной литературы, 1958. 518 с. (Organic solvents. Physical properties and methods of purification. On the basis of the 1st ed. Eds. A. Weissberger and E.S. Proskauer. Compl. revised 2. ed. By J.A. Riddick and E.E. Toops. New York–London: Interscience publ., 1955.)
12. Стуль Б.Я., Асриев С.Д., Чесноков Б.Б. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 3. С. 413.
13. Stul' B.Ya. // Archives of Chemistry and Chemical Engineering. 2022. V. 4. № 1.
14. Бражкин В.В. // Успехи физических наук. 2009. Т. 179. № 4. С. 393.

Kinetics of the Reaction of Oxyethylation of Alcohols in Considering the Influence of Association. Kinetic Aspects of Association

B. Ya. Stul’*

Research Institute “Syntez”, Ugreshskaya st., 2, Moscow, 115088 Russia

**e-mail: b.st@mail.ru*

It is assumed that in the reaction of alcohol oxyethylation, the kinetically independent unit is not a monomeric alcohol molecule, but a linear chain alcohol associate, consisting, on average, of n alcohol molecules. The reaction rate is of the first order not by the gross concentration of alcohol, but by the concentration of these associates. It has been suggested that first-order reactions with respect to the associated component, which are widespread in liquid-phase chemical kinetics, take place as a result of the release of the reaction product from the associate.

Keywords: alcohol ethoxylation, kinetics, reaction order, association