

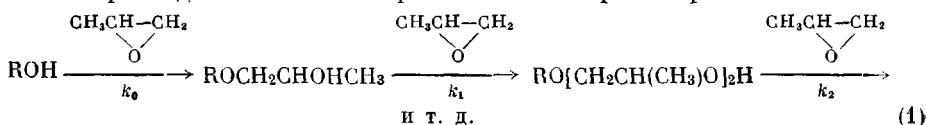
УДК 541.64:547(422+26)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
СОСТАВА ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА  
СО СПИРТАМИ**

*Я. Хлебицкий, М. Г. Макаров, В. Ф. Швец*

Изучен состав продуктов реакции окиси пропилена с метиловым, этиловым, *n*- и изопропиловым, первичным и вторичным *n*-бутиловыми спиртами при катализе соответствующими алкоголятами. Методом ГЖХ определена мольная доля исходного спирта и продуктов присоединения 1–10 молекул окиси пропилена к соответствующему спирту при среднем числе присоединенных молей окиси 0,5–5,0 на моль исходного спирта. С помощью ЦЭВМ по экспериментальным данным подобраны отношения констант скоростей последовательных стадий присоединения окиси к спиртам. Показано, что найденные отношения констант связаны с кислотностью соответствующих спиртов уравнением Бренстеда. Хорошее описание всех экспериментальных данных найденными уравнениями позволяет использовать их для расчета распределения продуктов оксипропилирования спиртов с известной кислотностью.

Реакцию окиси пропилена с алифатическими спиртами используют для синтеза неионогенных ПАВ различного назначения [1]. При катализе щелочью или алкоголятом соответствующего спирта реакция последовательного присоединения окиси пропилена к спиртам протекает по схеме



Раскрытие цикла окиси пропилена на каждой стадии происходит преимущественно с образованием вторичных спиртов. Доля параллельных реакций «аномального» раскрытия цикла окиси пропилена не превышает в этих условиях 2–4% [2].

Состав продуктов реакции окиси пропилена со спиртами исследовали Сигемацу с сотр. [3]. Ими было показано, что отношение констант скоростей первых двух стадий сильно зависит от строения исходного спирта. Однако проведение процесса на небольшую глубину (0,5–2,0 моля окиси пропилена на моль исходного спирта) не позволяет по данным этих авторов делать выводы относительно влияния строения исходного спирта на функцию распределения продуктов при высокой степени оксипропилирования. Мы исследовали состав продуктов реакции (1) при мольном отношении присоединенной окиси пропилена к исходному спирту от 0,5 до 5,0.

Исходные спирты очищали кипячением над прокаленной окисью кальция и перегоняли. Окись пропилена сорта А перегоняли над твердой щелочью. Реакцию проводили в стеклянном реакторе с мешалкой, в который загружали исходный спирт, катализатор ( $\text{NaOH}$  или металлический  $\text{Na}$ ) и барботировали окись пропилена. Мольное отношение катализатора к исходному спирту составляло во всех опытах 0,2. Состав продуктов реакции определяли ГЖХ (хроматограф GCHF-18,3, колонка  $1000 \times 2$  мм, заполненная Gas-chrom Q с 15% апизона L, линейное программирование температуры от 100 до 300°, 8 град/мин, газ-носитель – азот, детектор – пламенно-

Таблица 1

Зависимость мольных долей исходного спирта  $n_i/n_{00}$  и аддуктов окиси пропилена от средней степени оксипропилирования  $m/n_{00}$

$\frac{m}{n_{00}}$	$\frac{n_0}{n_{00}}$	$\frac{n_1}{n_{00}}$	$\frac{n_2}{n_{00}}$	$\frac{n_3}{n_{00}}$	$\frac{n_4}{n_{00}}$	$\frac{n_5}{n_{00}}$	$\frac{n_6}{n_{00}}$	$\frac{n_7}{n_{00}}$	$\frac{n_8}{n_{00}}$	$\frac{n_9}{n_{00}}$
$\text{CH}_3\text{OH} \ (60-120^\circ)$										
0,5	0,472	0,490	0,038	—	—	—	—	—	—	—
1,0	0,162	0,625	0,194	0,019	—	—	—	—	—	—
2,0	0,056	0,304	0,392	0,195	0,048	0,008	—	—	—	—
3,0	0,028	0,106	0,232	0,303	0,209	0,092	0,023	0,007	—	—
4,0	0,015	0,032	0,215	9,251	0,201	0,113	0,040	0,040	0,008	—
5,0	0,005	0,006	0,062	0,167	0,221	0,263	0,158	0,083	0,035	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \ (80-120^\circ)$										
0,5	0,535	0,409	0,054	0,004	—	—	—	—	—	—
1,0	0,250	0,551	0,175	0,021	0,003	—	—	—	—	—
1,5	0,115	0,408	0,345	0,102	0,026	0,004	—	—	—	—
2,0	0,042	0,217	0,349	0,221	0,088	0,018	0,005	—	—	—
3,0	0,028	0,086	0,224	0,251	0,215	0,127	0,054	0,015	—	—
4,0	0,024	0,047	0,124	0,203	0,221	0,176	0,115	0,061	0,029	—
5,0	0,014	0,045	0,068	0,133	0,177	0,195	0,151	0,117	0,075	0,025
$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH} \ (100-120^\circ)$										
0,5	0,596	0,357	0,047	0,015	—	—	—	—	—	—
1,0	0,314	0,559	0,112	0,095	0,023	0,005	—	—	—	—
1,5	0,181	0,410	0,286	0,177	0,057	0,011	—	—	—	—
2,0	0,090	0,349	0,316	0,241	0,173	0,094	0,037	0,011	—	—
3,0	0,012	0,168	0,264	0,233	0,225	0,152	0,077	0,031	0,015	—
4,0	0,004	0,086	0,177	0,149	0,215	0,201	0,162	0,107	0,056	0,013
5,0	0,001	0,049	0,116	0,178	0,213	0,187	0,132	0,084	0,038	0,011
$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH} \ (120^\circ)$										
0,5	0,615	0,334	0,046	0,005	—	—	—	—	—	—
1,0	0,317	0,444	0,180	0,049	0,009	0,001	—	—	—	—
1,5	0,165	0,397	0,282	0,119	0,081	0,006	—	—	—	—
2,0	0,097	0,321	0,307	0,186	0,068	0,016	0,005	—	—	—
3,0	0,023	0,156	0,244	0,247	0,169	0,098	0,046	0,014	0,003	—
4,0	0,004	0,087	0,149	0,215	0,201	0,162	0,107	0,056	0,013	0,006
5,0	0,001	0,038	0,099	0,157	0,192	0,168	0,143	0,106	0,061	0,036
$\text{n}-\text{C}_5\text{H}_7\text{OH} \ (80-120^\circ)$										
0,5	0,656	0,270	0,074	—	—	—	—	—	—	—
1,0	0,444	0,279	0,179	0,071	0,027	—	—	—	—	—
1,5	0,314	0,251	0,223	0,123	0,058	0,023	0,008	—	—	—
2,0	0,258	0,202	0,217	0,186	0,092	0,036	0,009	0,002	—	—
3,0	0,158	0,127	0,188	0,177	0,155	0,113	0,064	0,027	0,011	—
4,0	0,101	0,079	0,126	0,167	0,168	0,139	0,106	0,063	0,034	0,017
5,0	0,061	0,052	0,093	0,138	0,154	0,159	0,139	0,111	0,058	0,035
$\text{етеро-C}_5\text{H}_7\text{OH} \ (80-120^\circ)$										
0,5	0,682	0,203	0,083	0,026	0,006	—	—	—	—	—
1,0	0,525	0,228	0,132	0,072	0,032	0,011	—	—	—	—
1,5	0,397	0,236	0,160	0,102	0,055	0,036	0,014	—	—	—
2,0	0,306	0,202	0,171	0,151	0,094	0,048	0,022	0,006	—	—
3,0	0,186	0,123	0,145	0,158	0,130	0,104	0,065	0,052	0,025	0,012
4,0	0,128	0,123	0,115	0,120	0,130	0,113	0,091	0,073	0,061	0,041
5,0	0,092	0,089	0,096	0,112	0,113	0,127	0,113	0,108	0,087	0,044
$\text{етеро-C}_5\text{H}_7\text{OH} \ (120^\circ)$										

ионизационный). Калибровочные коэффициенты для расчета концентраций продуктов определяли по результатам анализа искусственных смесей спиртов и специально синтезированных аддуктов окиси пропилена.

Результаты анализов реакционной массы приведены в табл. 1 в виде зависимостей мольных долей продуктов оксипропилирования ( $n_i/n_{00}$ ) от средней степени оксипропилирования ( $m/n_{00}$ ). Полученные результаты позволяют определить отношения констант скоростей последовательных стадий реакции (1). Зависимость состава продуктов этой реакции от числа

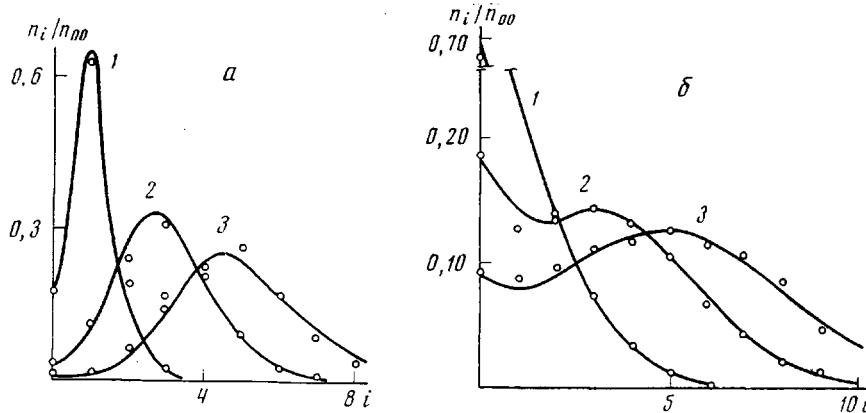


Рис. 1. Расчетные (кривые) и экспериментальные (точки) зависимости мольных долей продуктов оксипропилирования метанола (а) и втор.бутанола (б) от числа присоединенных молекул окиси  $i$ ;  $m/n_{00}=1,0$  (1); 3,0 (2); 5,0 (3)

присоединенных молей окиси пропилена описывается системой дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} -dn_0/dm &= n_0/F(c_i, n_i) \\ dn_i/dm &= (c_{i-1}n_{i-1} - c_i n_i)/F(c_i, n_i), \end{aligned} \quad (2)$$

где  $n_i$  — число молей продукта с  $i$  присоединенными молями окиси пропилена,  $m$  — число молей прореагировавшей окиси,  $c_i = k_i/k_0$ . Знаменатель  $F(c_i, n_i)$  принимает различные значения в зависимости от того, начиная с какой стадии можно предположить равенство констант последующих реакций и пренебречь изменением  $c_i$ :

При

$$\begin{aligned} k_0 &= k_1 = k_2 = \dots \quad F(c_i, n_i) = n_{00} \\ k_0 &\neq k_1 = k_2 = \dots \quad F(c_i, n_i) = n_0 + c_1(n_{00} - n_0) \\ k_0 &\neq k_1 \neq k_2 = k_3 = \dots \quad F(c_i, n_i) = n_0 + c_1n_1 + c_2(n_{00} - n_0 - n_1) \text{ и т. п.,} \end{aligned}$$

где  $n_{00}$  — исходное число молей спирта.

Отношения констант скорости  $c_i$  подбирали на ЦЭВМ минимизацией суммы квадратов отклонений расчетных значений мольных долей продуктов оксипропилирования от экспериментальных. Поиск констант, отвечающих этому условию, осуществляли методом нелинейных оценок [4, 5]. Для вычисления значений  $n_i/n_{00}$  прибегали к интегрированию системы уравнений (2) методом Рунге — Кutta при каждом наборе значений подбираемых параметров  $c_i$ .

Проведенная обработка экспериментальных данных показала, что уравнения (2) описывают весь полученный эксперимент. Данные, приведенные на рис. 1, показывают хорошее соответствие экспериментально определенных функций распределения аддуктов окиси пропилена и рассчитанных по уравнению (2) по найденным значениям отношений констант  $c_i$ . Как следует из табл. 2, отношения констант  $c_i$  сильно зависят от строения

исходного спирта. При этом относительно более кислые спирты (метанол, этанол) реагируют быстрее продуктов их оксипропилирования ( $c_i < 1$ ), и равенство констант скоростей наблюдается только после 3—4-й стадии. Для менее кислых спиртов реакционная способность продуктов оксипропилирования выравнивается раньше. Вторичные спирты в отличие от более кислых первичных реагируют медленнее продуктов их оксипропилирования ( $c_i > 1$ ).

Из равенства констант скорости реакций (1) после присоединения определенного количества молекул окиси пропилена к тому или иному спирту следует, что, начиная с этой стадии, строение исходного спирта уже не влияет на реакционную способность аддуктов окиси пропилена. Найденные значения отношений констант скоростей  $c_i$  (табл. 2) представляют собой поэтому обратные величины отношений реакционной способности спиртов к аддуктам окиси пропилена, обладающим одинаковой реакционной способностью. Сравнение  $1/c_i$  с кислотностью соответствующих спиртов [6, 7] показывает, что между ними существует количественная связь по типу уравнения Бренстеда (рис. 2)

$$1/c_i = G_i K_i^{\alpha_i} \quad (3)$$

при  $G_1=0,34, \alpha_1=0,54; G_2=0,39, \alpha_2=0,68; G_3=0,43, \alpha_3=0,78$ .

Найденные параметры уравнений (3) и связь их с кислотностью спиртов (3) позволяют, таким образом, рассчитывать состав продуктов оксипропилирования любого спирта с известной кислотностью при любом соотношении количества присоединенных молей окиси пропилена к исходному спирту.

Установленная зависимость относительной реакционной способности спиртов от их относительной кислотности (3) в изученных основно-катализитических реакциях окиси пропилена аналогична подобным данным,

Таблица 2

**Отношения констант скорости последовательных стадий реакции окиси пропилена со спиртами**

Спирт	$c_i = k_i/k_0$		
	$c_1$	$c_2$	$c_3$
CH <sub>3</sub> OH	0,218±0,023	0,184±0,023	0,163±0,021 *
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,476±0,079	0,410±0,083	0,396±0,084
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	0,539±0,030	0,566±0,036	—
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	0,700±0,017	0,708±0,019	—
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	1,784±0,048	1,811±0,045	—
<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	2,22±0,05	2,75±0,05	2,95±0,06

\*  $c_i=0,142\pm0,018$ .

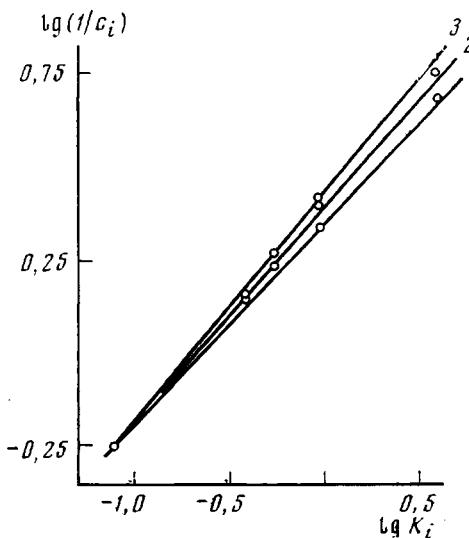


Рис. 2. Зависимость отношений констант скорости последовательных стадий реакции (1) от кислотности исходного спирта:  
1 —  $1/c_1$ ; 2 —  $1/c_2$ ; 3 —  $1/c_3$

лученным для параллельных [8] и последовательно-параллельных [8, 9] реакций спиртов с окисью этилена.

Значение  $\alpha < 1$  в уравнении (3) указывает на влияние кислотности спирта как на равновесное перераспределение алкоголятов, так и на их относительную нуклеофильность, как это было отмечено в работе [8].

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева  
Броцлавский политехнический институт

Поступила в редакцию  
22 X 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *H. Шенфельд*, Неионогенные моющие средства, «Химия», 1965.
2. *H. H. Лебедев, Е. Б. Соколова, О. А. Тюкова, В. Ф. Швец*, Ж. орган. химии, 5, 608, 1969.
3. *H. Shigematsu, M. Suzuki, Y. Ishii*, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 64, 1583, 1961.
4. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике, под ред. Л. Поллака, «Наука», 1969.
5. *D. W. Marquardt*, Chem. Engng. Progr., 55, 65, 1959.
6. *J. Hine, M. Hine*, J. Amer. Chem. Soc., 74, 5266, 1952.
7. *H. Shigematsu, I. Nishikawa*, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 65, 945, 1962.
8. *H. H. Лебедев, В. П. Савельянов, Ю. И. Баранов, В. Ф. Швец*, Ж. теорет. и эксперим. химии, 4, 203, 1968.
9. *G. J. Stockburger, J. D. Brander*, J. Amer. Oil Chem. Soc., 40, 590, 1963.