

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР

Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

На правах рукописи

И. И. МОИСЕЕВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ  
КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА  
ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРАТАЦИИ  
АЦЕТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ  
СОЛЕЙ РТУТИ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Научный руководитель кандидат  
химических наук, доцент Р. М. Флид

г. Москва 1958 г.



Реакции жидкофазной гидратации ацетилен в присутствии солей ртути (реакция М. Г. Кучерова, 1881 г.) посвящена, главным образом, патентная литература. В теоретическом отношении эта реакция, положившая фундамент для одного из важнейших промышленных процессов, мало изучена. Работы, посвященные исследованию кинетики реакции, не внесли достаточной ясности в понимание этого процесса, как в силу недостатков в постановке исследования, так и вследствие того, что ими не охвачен ряд вопросов, имеющих существенное значение для выяснения механизма.

Катализаторы, предлагавшиеся для промышленного осуществления процесса, помимо соли ртути и кислоты, как правило, содержат еще значительные количества электролита, способного в некоторых случаях к окислительно-восстановительным реакциям. Вместе с тем имеются данные о благоприятном влиянии на процесс солей цинка, аммония и даже солей, катионы которых обладают восстановительными свойствами. Это свидетельствует о том, что кроме предполагаемого окисления выпадающих в результате побочных реакций соединений закисной ртути, присутствующий в растворе электролит выполняет еще какие-то функции. Вопрос о влиянии солей, не катализирующих присоединение воды к ацетилену, на кинетику реакции Кучерова вообще не исследовался.

Центральный вопрос механизма реакции Кучерова это вопрос о том, какова роль кислоты и соли ртути в этом процессе. Решение этого вопроса принципиально может быть достигнуто с помощью кинетического исследования. Однако, сложность системы обуславливает то обстоятельство, что трактовка кинетических данных не может быть достаточно полной без знания некоторых деталей взаимодействия компонентов катализатора между собой и характера их взаимного влияния. В частности, упомянутое выше влияние солей-электролитов невозможно понять, не зная, в каком состоянии находится в растворе соль ртути. А, между тем, этот вопрос, имеющий большое значение не только для изучения реакции Кучерова, но и для общей химии ртути, в случае сульфата ртути совершенно не исследован.

Благодаря почти обязательному наличию в составе контактного раствора кислоты или вещества, повышающего при гидролизе концентрацию ионов водорода, возникли гипотезы о том, что ионы водорода катализируют реакцию Кучерова. Вместе с тем чрезвычайно высокая эффективность небольших количеств солей ртути по сравнению даже с концентрированными растворами кислот находится в противоречии с предположением о протонно-кислотном

катализе реакции. В связи с этими обстоятельствами возникает необходимость изучения влияния солевых добавок и влияния солей ртути на кислотные свойства контактного раствора, в качестве характеристики которых естественно избрать функцию кислотности Гамметта:

$$-H_0 = \lg \left( a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}} \right) \quad (1)$$

Соли окисной ртути, благодаря высокому значению окислительного потенциала, могут вступить с компонентами катализатора и с сопутствующими ацетилену примесями в окислительно-восстановительные реакции. В связи с этим представляет интерес исследование влияния среды (концентрация кислоты, концентрация солей-электролитов) на направление окислительно-восстановительного взаимодействия между компонентами катализатора.

В качестве объекта исследования нам представлялось целесообразным выбрать катализатор, состоящий из сульфата окисной ртути в растворе серной кислоты и сульфатов окисного и закисного железа. Этот катализатор получил наибольшее распространение в промышленной практике и, кроме того, обладает всеми типичными чертами, характерными для промышленных катализаторов реакции Кучерова. Существенно также, что в присутствии этого контактного раствора при температуре 96—98° становится возможным изучение кинетики реакции в условиях стационарного режима, при минимальной доле побочных процессов.

Задача исследования механизма жидкофазной гидратации ацетилена в присутствии солей ртути, вероятно, не может быть полностью исчерпана в одном исследовании. В первую очередь из совокупности вопросов, входящих в эту проблему, должны быть подвергнуты рассмотрению состояние соли ртути в растворе, влияние нейтральных солей на состояние ртути и кислотные свойства раствора.

Данные, полученные в этой части, вместе с кинетическими закономерностями, позволят, по нашему мнению, подойти к решению центрального вопроса механизма реакции Кучерова—вопроса о роли отдельных компонентов контактного раствора в процессе активации ацетилена.

В связи с этим мы поставили себе задачей исследовать:

- 1) Влияние солей, в том числе сульфатов ртути, на функцию кислотности растворов серной и соляной кислот.
- 2) Окислительно-восстановительное взаимодействие между компонентами промышленного катализатора реакции Кучерова.
- 3) Основные кинетические закономерности, которым подчиняется жидкофазная гидратация ацетилена.

Можно надеяться, что выяснение механизма гидратации ацетилена в присутствии солей ртути поможет исследованиям, направленным на усовершенствование действующих производств, и изысканиям новых ртутных катализаторов.

## I. Влияние солей на функцию кислотности растворов кислот

1. Показано, что, основываясь на уравнениях Дебая и Гюккеля для коэффициентов активности неэлектролитов и электролитов в концентрированных растворах, можно получить уравнение, связывающее функцию кислотности Гамметта  $H_0$  со свойствами раствора (концентрация ионов водорода, ионная сила раствора). Для раствора кислоты  $HX$ , в котором можно пренебречь концентрацией недиссоциированных молекул  $HX$ , уравнение принимает вид:

$$-H_0 = \lg c + Lc + Kc^2 - \lg a_{H_2O} \quad (2)$$

где  $c$  — концентрация кислоты,  $a_{H_2O}$  — активность воды,  $L$  и  $K$  — эмпирические коэффициенты.

Применимость уравнения (2) проверена с помощью литературных данных о функции кислотности и активности воды в растворах некоторых кислот. Установлено, что уравнение (2) удовлетворительно передает зависимость функции кислотности от концентрации кислоты в растворах  $H_2SO_4$  (2—10M),  $HClO_4$  (1—9,5M),  $HBr$  (8,72—11,3M),  $HCl$  (1—12M)  $HNO_3$  (3—7M).

В качестве примера приводится таблица № 1, в которую сведены результаты расчетов для растворов серной кислоты. Серная кислота при этих расчетах рассматривалась, как сильная одноосновная кислота.

Аналогичное согласие между вычисленными и экспериментальными значениями  $H_0$  наблюдается также в случае других кислот. Значения коэффициентов  $L$  и  $K$ , входящих в уравнение (2) для перечисленных кислот, сведены в таблицу № 2.

Таблица № 2

Кислота	L	K
$HClO_4$	0,161	0,021
$HCl$	0,160	0,0055
$HBr$	0,214	0,0058
$H_2SO_4$	0,248	0,0055
$HNO_3$	0,24	-0,012

2. Анализ численных значений членов, входящих в уравнение (2), приводит к выводу о том, что в интервале концентраций от 1 до 4M уравнение (2) может быть упрощено и приведено к виду:

$$-H_0 = \lg C_{H_3O^+} + L' \mu \quad (3)$$

Таблица № 1

## Серная кислота

M моль литр	m моль 1000. воды		-lg a <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	i <sub>c</sub>	L <sub>c</sub>	K <sub>c</sub> <sup>2</sup>	-Π <sub>0</sub> расч.	-Π <sub>0</sub> эксперим.	Δ = (-Π <sub>0</sub> ) <sub>p</sub> - - (-Π <sub>0</sub> ) <sub>эксп.</sub>
	1	2							
2	2,19	2,19	0,045	0,301	0,496	0,022	0,86	0,84	+0,02
2,5	2,76	2,76	0,067	0,398	0,620	0,034	1,12	1,12	—
3,0	3,38	3,38	0,083	0,477	0,744	0,083	1,38	1,38	-0,01
3,5	4,05	4,05	0,110	0,544	0,868	0,068	1,59	1,62	-0,03
4,0	4,74	4,74	0,141	0,602	0,992	0,088	1,82	1,85	-0,03
4,5	5,46	5,46	0,180	0,653	1,116	0,112	2,06	2,06	—
5,0	6,26	6,26	0,218	0,699	1,240	0,137	2,29	2,28	+0,01
5,5	7,09	7,09	0,265	0,740	1,364	0,167	2,54	2,51	+0,03
6,0	7,96	7,96	0,316	0,778	1,488	0,198	2,78	2,76	+0,02
6,5	8,92	8,92	0,343	0,813	1,612	0,232	3,00	3,03	-0,03
7,0	9,93	9,93	0,442	0,845	1,736	0,269	3,29	3,32	-0,03
7,5	11,0	11,0	0,507	0,875	1,860	0,310	3,55	3,60	-0,05
8,0	11,85	11,85	0,564	0,903	1,984	0,352	3,80	3,87	-0,07
8,5	13,42	13,42	0,660	0,929	2,112	0,398	4,10	4,14	-0,04
9,0	14,75	14,75	0,744	0,954	2,236	0,446	4,38	4,40	-0,02
9,5	15,79	15,79	0,852	0,978	2,350	0,498	4,68	4,65	+0,03
10,0	17,8	17,8	0,959	1,000	2,480	0,550	4,99	4,89	+0,10
10,77	20,65	20,65	1,145	1,033	2,67	0,638	5,49	5,27	+0,22

Из уравнения (3) следует, что в случае, когда ионы соли не взаимодействуют химически с ионами кислоты, при увеличении концентрации соли в растворе функция кислотности раствора должна возрастать пропорционально увеличению ионной силы ( $\mu$ ). Для проверки этой зависимости была измерена индикаторным методом функция кислотности растворов HCl (1,075M) в присутствии KCl (1,57—2,65M) CaCl<sub>2</sub> (0,517—1,02M), MgCl<sub>2</sub> (0,353—1,603M) и растворов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,943M) в присутствии KNO<sub>3</sub> (0,69—1,44 M) KCl (0,915—3,08M) и NaNO<sub>3</sub> (0,815—2,69M) (табл. 3).

Таблица № 3

Влияние нейтральных солей на функцию кислотности

0,943 M раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $Y_{H_2SO_4} = 1,20$ ,  $L = 0,129$ .

Соль	Изменение ионной силы $\Delta \mu$	$Y = \lg(C_{BH^+} / C_B)$	
		эксперим	расч. по уравн. 4
KCl	0,92	1,32	1,32
»	1,59	1,40	1,40
»	2,45	1,54	1,52
»	3,08	1,62	1,60
KNO <sub>3</sub>	0,69	1,27	1,29
»	1,41	1,33	1,38
»	1,44	1,37	1,39
NaNO <sub>3</sub>	0,82	1,29	1,30
»	1,18	1,35	1,35
»	1,40	1,38	1,38
»	1,68	1,45	1,42
»	2,69	1,58	1,55

Колориметрические измерения проводились при комнатной температуре при помощи фотоколориметра ФЭК-2 (завод «Станкин») с голубым фильтром (максимум пропускания при 400—460 м $\mu$ ). В качестве индикатора использовался *n*-нитроанилин (т. пл. 145,8°). Поскольку все опыты проводились с одним индикатором, более удобным представлялось наблюдать за изменением величины  $Y$ . Все выводы, сделанные по отношению  $Y$  в равной мере относятся к —H<sub>0</sub>. В результате измерений установлено, что значения  $Y$  возрастают с увеличением ионной силы раствора, подчиняясь уравнению (4), которое может быть получено из (3).

$$Y = Y_{Hx} + L \Delta \mu \quad (4)$$

Коэффициент  $L$  составляет 0,083 в случае HCl и 0,129 в случае H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Пропорциональность между функцией кислотности и концентрацией соли в растворе 0,1M и 1M HCl наблюдал также Пауль,

работа которого появилась в печати одновременно с нашим сообщением. В недавно появившемся обзоре Пауль и Лонг отмечают согласие результатов обеих работ.

Как и следовало ожидать, прибавление сулемы к раствору  $\text{HCl}$  практически не изменяет функции кислотности. Известно, что  $\text{HgCl}_2$  реагирует с ионами  $\text{Cl}^-$  с образованием комплекса  $\text{HgCl}_3^-$ , в результате чего ионная сила раствора при растворении сулемы в этом случае не изменяется.

3. Между ионами серной кислоты и сульфатами, входящими в состав промышленного катализатора гидратации ацетилена, возможно химическое взаимодействие с образованием кислой соли или ацидокомплекса.

В обоих случаях ионная сила несколько возрастает. Однако, при образовании кислой соли концентрация ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  уменьшается, а при образовании ацидокомплекса возрастает. Известно, что в кислых растворах сульфатов щелочных металлов и элементов первой подгруппы второй группы имеет место образование кислых солей. Уменьшение функции кислотности 0,943 M раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с образованием кислой соли наблюдается в случае добавления к раствору  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  (0,09—0,90 M),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (0,20—0,90 M),  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (0,517—1,811 M),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,560—1,12 M),  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (0,219—1,065 M),  $\text{MgSO}_4$  (0,202—0,974 M).

При добавлении к раствору  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сульфата окиси ртути наблюдается другая картина. В этом случае имеет место монотонный рост значений  $Y$  с увеличением концентрации соли (табл. 4).

Таблица № 4

Влияние сульфата окиси ртути на функцию кислотности 0,943 M раствора

$$Y_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,20.$$

Концентрация соли в мол/литр	$C_B \cdot 10^3$	$C_{\text{ВН}^+} \cdot 10^3$	$Y = \lg \frac{C_{\text{ВН}^+}}{C_B}$
0,057	0,125	2,398	1,28
0,140	0,164	3,212	1,32
0,202	0,085	1,075	1,37
0,290	0,125	3,120	1,40
0,380	0,089	2,441	1,45
0,405	0,069	1,991	1,46
0,742	0,046	2,014	1,64

Это может быть объяснено только образованием ацидокомплекса. На основании данных о растворимости сульфата окиси ртути в воде и в серной кислоте можно полагать, что  $\text{HgSO}_4$  при растворении в растворе серной кислоты реагирует с одной молекулой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Если предположить, что  $\text{HgSO}_4$  в этих растворах образует только ионы  $\text{Hg}^{++}$  и  $\text{Hg}(\text{SO}_4)_2^{--}$  и пренебречь концентрацией других воз-

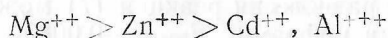


можных форм, расчет, основанный на экспериментальных значениях  $Y$ , приводит к значению для константы нестойкости иона  $\text{Hg}(\text{SO}_4)_2^{--} \approx 10^{-5}$

$$K = \frac{[\text{Hg}^{++}][\text{SO}_4^{--}]^2}{[\text{Hg}(\text{SO}_4)_2^{--}]} = 10^{-5} \quad (5)$$

Таким образом, изучение кислотности растворов солей и многоосновных кислот может явиться в некоторых случаях методом исследования характера взаимодействия соли и кислоты. Близкое к этому значение  $K$  получено также из результатов потенциметрических измерений М. К. Кальфуса и Д. В. Сокольского, а также наших. Таким образом, в присутствии даже небольшого количества свободных ионов  $\text{SO}_4^{--}$  вся соль ртути находится практически полностью в виде ацидокомплекса  $\text{Hg}(\text{SO}_4)_2^{--}$

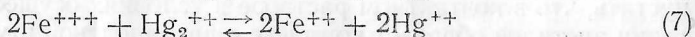
При растворении сульфатов цинка (0,208—0,904 М), кадмия (0,194—0,683 М) и алюминия (0,21—0,452 М) в 0,943 М серной кислоты функция кислотности раствора вначале несколько падает, а затем остаётся практически постоянной. По степени понижения значений  $Y$  эти соли и сульфат магния могут быть расположены в ряд, аналогичный ряду изменения коэффициентов активности растворов этих солей в воде:



Из полученных данных сделан вывод о том, что каталитическое действие солей ртути не может быть объяснено влиянием этой соли на кислотные свойства раствора. Концентрация соли ртути в контактном растворе очень мала и действие  $\text{HgSO}_4$  не может компенсировать снижение кислотности раствора, вызванное сульфатами окиси и закиси железа, влияние которых аналогично сульфатам натрия, магния и алюминия. В итоге кислотность контактного раствора несколько ниже, чем эквимольного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в отсутствие  $\text{HgSO}_4$  и других солей. Действие нейтральных солей, способствующих сохранению каталитической активности раствора во времени, также не связано с изменением кислотности раствора.

## II. Окислительно-восстановительные взаимодействия между компонентами промышленного катализатора реакции Кучерова

В промышленном контактном растворе имеются окислители  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Hg}^{++}$ ,  $\text{Hg}_2^{++}$  и восстановители  $\text{Hg}$ ,  $\text{Hg}_2^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ , между которыми возможны следующие обратимые реакции:



Реакции (6—8) изучались методом электродвижущих сил с помощью компенсационной схемы Поггендорфа при 25 и 90° и концентрациях реагентов, отвечающих начальному (низ колонны) и конечному (верх колонны) составам контактного раствора. Для имитации влияния солей окиси и закиси железа на потенциал двувалентной и одновалентной ртути к исследуемым растворам добавлялись  $Al_2(SO_4)_3$  и  $Na_2SO_4$ . В примененном нами микроэлементе полуэлементы соединялись через шлиф. Несмотря на то, что полученные при этом значения ЭДС включают в себя диффузионный скачок потенциала, результаты измерений позволяют сделать выводы хотя бы полукваликативного характера о протекающих процессах. Установлено, что реакция (6) в условиях проведения гидратации ацетиленом достигает равновесия при концентрациях реагентов, отвечающих конечному контактному раствору. Металлическая ртуть окисляется с образованием сульфата одновалентной ртути в контактном растворе, подаваемом в гидрататор. Равновесие этой реакции смещается вправо с повышением температуры и при прибавлении  $Na_2SO_4$ . Окисление солей одновалентной ртути в растворе  $Fe^{III}$  в присутствии заметных количеств  $Fe^{II}$  ограничено при низкой, и тем более при высокой температуре. При концентрации  $Fe_2(SO_4)_3$  0,73 M и  $FeSO_4$  0,11 M, равновесие реакции (7) сдвинуто влево. Прибавление сульфатов к раствору  $Hg^{II}$  несколько сдвигает равновесие реакций в сторону больших концентраций двувалентной ртути. Степень отклонения от положения равновесия реакции (7) может быть охарактеризована следующими цифрами:  $E_{298} = -0,0080$  в,  $\Delta F_{298} = +370$  кал/моль,  $E_{363} = -0,0248$  в,  $\Delta F_{363} = +1150$  кал/моль. Равновесие реакции (8) также сдвинуто в сторону меньшей концентрации окисной ртути:  $E_{298} = +0,1783$  в,  $\Delta F_{298} = -4100$  кал/моль,  $E_{363} = 0,1796$  в,  $\Delta F_{363} = -4150$  кал/моль. Образование осадка  $Hg_2SO_4$  наблюдалось также при приготвлении раствора, содержащего (в вес. %)  $HgSO_4$  0,2,  $H_2SO_4$  8,  $Fe_2(SO_4)_3$  20,  $FeSO_4$  1.

Полученные нами данные позволяют полагать, что роль солей железа не исчерпывается реакциями окисления металлической ртути. Ионы  $SO_4^{--}$ , вносимые в раствор сульфатами железа и другими рекомендованными добавками, повышают в растворе концентрацию ацидокомплекса  $Hg(SO_4)_2^{--}$ , обладающего меньшим окислительным потенциалом по сравнению с ионом  $Hg^{++}$ . Кроме того, соли железа повышают, по видимому, растворимость сульфата одновалентной ртути в растворе, что также приводит к понижению потенциала  $Hg^{++}/Hg_2^{++}$ .

Однако, даже с учетом снижения потенциала за счет влияния сульфатов железа концентрации  $Hg^{II}$  в промышленном контактном растворе превышают равновесные для реакций (7) и (8). Для объяснения аналитических данных о концентрациях  $Hg^{II}$  необходимо допустить, что в контактном растворе в условиях осуществления гидратации ацетилен образует комплекс с двувалентной ртутью, благодаря чему происходит снижение потенциала  $Hg^{++}/Hg_2^{++}$ .

М. К. Кальфус и Д. В. Сокольский исследовали потенциометрически взаимодействие ацетиленового раствора с двувалентной ртутью в контактном растворе. Эти авторы подтвердили наши данные относительно окисления солей одновалентной ртути в растворах, содержащих небольшие количества закисного железа. Растворение ацетиленового раствора в контактном растворе, по данным Кальфуса и Сокольского, вызывает падение потенциала  $\text{Hg}^{++}/\text{Hg}_2^{++}$ . Снижение потенциала зависит от времени, прошедшего с момента ввода ацетиленового раствора и от количества растворенного  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Возвращение потенциала к первоначальной или близкой к первоначальной величине свидетельствует о том, что наряду с прочными ртуть-ацетиленовыми комплексами имеет место образование менее прочных комплексов, разрушающихся с течением времени. При разложении комплекса регенерируется соль ртути и, вероятно, образуется уксусный альдегид.

### III. Кинетика гидратации ацетиленового раствора

Гидратация ацетиленового раствора осуществлялась в реакторе, представляющем собой полый стеклянный цилиндр ( $l=1000$  мм,  $d=35$  мм) с впаянными в трёх местах карманами для термометров и снабженный снаружи электрообмоткой. Все опыты проводились при постоянной температуре раствора, равной  $97 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Объём раствора, заливаемого в реактор, во всех опытах составлял  $250$  см<sup>3</sup>, что отвечало заполнению колонны во время опыта доверху. Ацетилен из газометра, тщательно очищенный от примесей, поступал со скоростью, контролируемой реометром, в низ колонны через фильтр Шотта, чем достигалось измельчение пузырьков газа до диаметра  $0,2-0,3$  мм. Образующийся при гидратации ацетальдегид уносился из реактора непрореагировавшим ацетиленом и, после отделения в каплеотделителе от капель контактного раствора, поглощался в системе, состоящей из скрубберов с водой и ловушек с гидроксиламином. Непрореагировавший ацетилен собирался в газометре. В конденсате определялись альдегид (оксимным методом) и уксусная кислота. Длительность опытов колебалась в пределах  $40-60$  мин. Изменение концентрации компонентов контактного раствора за время опыта было незначительным и практически не влияло на стационарность процесса. Вычисленные из результатов кинетических опытов значения констант скорости реакции сопоставлялись со значениями окислительных потенциалов двувалентной и одновалентной ртути в растворе.

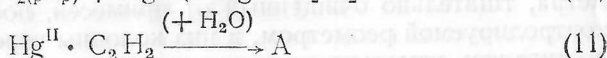
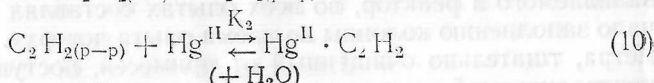
Для измерений окислительных потенциалов составлялись цепи из соответствующего исследуемого электрода, термостатируемого при  $97-98^\circ\text{C}$ , и нормального водородного электрода, термостатируемого при  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Оба электрода соединялись солевым мостиком. Для измерения потенциала перехода  $\text{Hg}^{++} \rightarrow \text{Hg}_2^{++}$  ( $E_1$ ), исследуемый электрод состоял из платинового электрода, опущенного в контактный раствор, насыщенный соответствующей закисной солью ртути. При измерении потенциала перехода  $\text{Hg}_2^{++} \rightarrow \text{Hg}$  ( $E_2$ ) исследуемый электрод составлялся по схеме  $\text{Pt}/\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{X}_2$  (где X—одно-

валентный анион), а раствор над твердой фазой состоял из компонентов контактного раствора, за исключением окисных солей ртути и солей железа. Последние заменялись эквимольным количеством  $Al_2(SO_4)_3$ . Исходные реактивы для проведения кинетических опытов и анализов, а также для измерения ЭДС были марки «ч. д. а.» и «х. ч.».

Во всех опытах степень превращения ацетилена ( $x$ ) в пределах точности анализа совпадает с выходом ацетальдегида. Значение  $x$  сохраняется практически постоянным при работе с фильтрами различной пористости. При изменении объема контактного раствора от  $100\text{ см}^3$  до  $250\text{ см}^3$  значение  $x$  при одной и той же объемной скорости пропускания ацетилена также остается постоянным. Эти факты позволяют считать, что в условиях исследования реакция гидратации ацетилена протекает в кинетической области.

Зависимость выхода ацетальдегида от времени контакта ( $t$ ) изучалась в опытах с контактным раствором, содержащим (в вес. %)  $0,2\text{ HgSO}_4$ ,  $20,0\text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $8,0\text{ H}_2\text{SO}_4$ . Величина  $t$  менялась в этих опытах в 7 раз, значение  $x$  при этом изменялось от 0,2 до 0,7.

Для вывода кинетического уравнения мы исходили из следующей схемы:



где  $A$  — быстро превращающийся продукт (виниловый спирт, меркурацетальдегид и т. д.).

Опыты с фильтрами различной пористости и различными объемами контактного раствора позволяют считать, что равновесие (9) в наших условиях устанавливается быстро.

Можно предположить, что равновесие (10) также устанавливается быстро и общая скорость реакции определяется скоростью протекания стадии (11). Основанием для такого предположения могут служить данные об образовании комплексов олефинов и производных ацетилена с ионами серебра в водных растворах, а также цитированные выше результаты потенциометрических измерений М. К. Кальфуса и Д. В. Сокольского.

Кинетическое уравнение, отвечающее схеме (9—11), имеет вид:

$$W = \chi \frac{k_T}{h} K^* \cdot K_2 \frac{f_{C_2H_2}}{f_*} a_{Hg^{II}} \frac{[C_2H_2]}{1 + K_2 [C_2H_2]} \quad (12)$$

где  $f_{C_2H_2}$  и  $f_*$  коэффициенты активности соответственно ацетилена и переходного состояния,  $a_{Hg^{II}}$  — активность той формы  $Hg^{II}$ , в которой она входит в переходное состояние; содержание символов  $\chi$  и  $K^*$  известно из общей теории переходного состояния.

При интегрировании уравнения (12) в предположении, что концентрация не связанного в комплекс ацетилена определяется только

парциальным давлением  $C_2H_2$  над данным участком раствора, получаем уравнение:

$$k_H = RTK_1 K_2 = \frac{\ln \frac{1}{1-x} + K_1 K_2 P_0 x}{t} \quad (13)$$

где  $k_H$  — наблюдаемая константа скорости;  $P_0$  — начальное давление ацетилена, постоянное во всех опытах,

$$K_2 = \chi \frac{KT}{h} K^* K_2 \frac{f_{C_2H_2}}{f_{H_2O}} a_{Hg^{II}} \quad (14)$$

Из (14) следует, что в пределах данного контактного раствора  $k_H$  является величиной постоянной. Среднее значение  $k_H$  в упомянутых выше опытах составляет  $0,019 \text{ сек}^{-1}$  при  $K_1 K_2 P_0 = 0,19$ . Вычисленное из этого соотношения  $K_2 \approx 20$  удовлетворительно согласуется с экспериментальными значениями М. К. Кальфуса и Д. В. Соколовского.

Изменение концентраций кислоты по разному влияет на скорость реакции в растворах  $HgCl_2$  и  $HgSO_4$ . При увеличении концентрации  $HCl$  в растворе  $HgCl_2$  наблюдается падение скорости реакции (табл. 5). В противоположность этому, в растворах  $HgSO_4$  и  $Fe_2(SO_4)_3$  повышение концентрации  $H_2SO_4$  до 20% приводит к росту  $k_H$  (табл. 6). При дальнейшем увеличении концентрации кислоты до 32%  $k_H$  падает. Существенно, что во всех случаях значение  $k_H$  изменяется симбатно с изменением  $E_1$  и  $E_1 + E_2$ . Эти данные подтверждают правильность сделанного нами предположения о том, что кислота не участвует в лимитирующей стадии реакции. Монотонное уменьшение скорости реакции при увеличении концентрации  $HCl$  и  $KCl$  и наличие максимума  $k_H$  в случае изменения концентрации  $H_2SO_4$  не могут быть, по видимому, объяснены, если предположить, что кислота или ионы  $H_3O^+$  принимают участие в самой медленной стадии реакции.

Таблица № 5

№№ п/п,	Состав контактного раствора в вес %	Объёмная скорость в литр л. конт. р-ра ч.	Выход алд. в мол. %	$E_1$	$E_2$	$E_1 + E_2$	$K_H \times 10^3$	$\lg(K_H \times 10^3)$
1	$HgCl_2$ 0,2 $HCl$ 16	64,6	2,3	135	138	273	0,616	-0,21
2	$HgCl_2$ » $HCl$ 8	61,0	3,6	205	180	385	0,85	-0,07
3	$HgCl_2$ » $HCl$ 4	69,6	5,4	262	224	486	1,45	0,16
4	$HgCl_2$ 3,0 $HCl$ 0,805	70,0	16,5	468	224	692	4,72	0,674
5	$HgCl_2$ 10 $HCl$ 4,05	61,4	13,4	411	216	626	3,3	0,519
6	$HgCl_2$ 10 $HCl$ 2,7	57,0	19,3	476	238	714	4,65	0,668
7	$HgCl_2$ 10 $H_2SO_4$ 10,8	85,0	45,0	728	212	940	17,7	1,248
8	$HgCl_2$ 10 $H_2SO_4$ 7,2	78,0	49,3	743	240	983	19,9	1,30
9	$HgSO_4$ 0,2 $H_2SO_4$ 8	64,2	70,0	863	609	1472	39,6	1,598

Таблица № 2

№ п/п	Состав контактного раствора в вес. %	Объемн. скор. л/л. ч.	Выход по альд. в мол. %	$E_1$ мв	$E_2$ мв	$E_1 + E_2$	$K \times 10^3$	$lg(K_{\mu} \times 10^3)$
1	HgCl <sub>2</sub> — 0,2; KCl — 16,0	63,0	1,9	229	227	456	0,483	— 0,316
2	HgCl <sub>2</sub> — 0,2; KCl — 8,0	70,0	2,8	280	254	534	0,79	— 0,104
3	HgCl <sub>2</sub> — 0,2; KCl — 4,0	60,7	3,8	329	281	610	0,845	— 0,074
4	HgCl <sub>2</sub> — 3,0; KCl — 2,0	70,2	8,9	517	310	827	2,44	0,386
5	HgCl <sub>2</sub> — 3,0; KCl — 1,0	62,4	11,7	565	320	885	2,92	0,466
6	HgSO <sub>4</sub> — 0,2; Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> — 20,0; (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> — 24,0	51,7	26,7	725	635	1360	6,09	0,784
7	HgSO <sub>4</sub> — 0,2; Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> — 20,0; (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> — 16,0	56,9	31,0	751	665	1419	7,81	0,898
8	HgSO <sub>4</sub> — 0,2; Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> — 20,0; (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> — 8,0	68,5	32,9	835	673	1508	10,35	1,014
9	HgSO <sub>4</sub> — 0,2; Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> — 20,0; (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> — 4,0	68,5	40,0	874	658	1532	13,2	1,12
10	HgSO <sub>4</sub> — 0,5; Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> — 20,0; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> — 8,0	62,9	47,6	920	690	1610	15,3	1,184
		72,0	46,3				16,8	1,226
		74,5	47,4				18,1	1,256
11	HgSO <sub>4</sub> — 1,0; Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> — 20,0; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> — 8,0	74,5	48,7	928	690	1618	18,6	1,277
		70,6	52,0				19,6	1,292
12	HgSO <sub>4</sub> — 2,0; Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> — 20,0; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> — 8,0	34,8	77,5	935	690	1625	19,65	1,293
13	HgSO <sub>4</sub> — 0,2; Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> — 20,0; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> — 0,0	70,6	36,85	901	607	1508	12,2	1,089
14	HgSO <sub>4</sub> — 0,2; Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> — 20,0; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> — 4,0	73,0	46,2	906	676	1582	16,85	1,229
15	HgSO <sub>4</sub> — 0,2; Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> — 20,0; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> — 8,0	71,4	48,8	917	690	1607	18,0	1,256
16	HgSO <sub>4</sub> — 0,2; Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> — 20,0; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> — 16,0	73,6	50,5	930	620	1550	19,45	1,289
17	HgSO <sub>4</sub> — 0,2; Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> — 20,0; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> — 24,0	66,6	53,5	920	598	1518	19,2	1,286
18	HgSO <sub>4</sub> — 0,2; Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> — 20,0; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> — 32,0	66,2	42,5	908	560	1468	13,8	1,140

Из уравнения (14) следует, что между значениями  $k_H$  и активностью частицы  $a_{Hg^{II}}$  участвующей в реакции, должна существовать функциональная зависимость. Это подтверждается наличием линейной зависимости между  $\lg k_H$  и значениями  $E_1$  и  $E_1 + E_2$  в опытах с растворами  $HgCl_2$  и  $HgSO_4$ , в которых менялась как концентрация кислот и нейтральных солей, так и концентрация солей ртути.

$$\lg k_H = a + BE \quad (15)$$

Уравнение (15) может быть получено из (14).

Значение коэффициента  $B$  мало меняется при переходе от растворов кислот без солей к растворам, содержащим нейтральные соли.

Во всех случаях  $B < \frac{nF}{2,3RT}$ , что объясняется тем, что отношение

$f_{c_2H_2}/f_{*}$  так же может меняться с изменением  $E$ .

В случае растворов  $HgCl_2$  линейный рост  $\lg k_H$  наблюдается также с увеличением  $E_1 - E_2$ . Сохранение взаимосвязи такого рода вне зависимости от природы изменения потенциала свидетельствует, по нашему мнению, о том, что существенное значение для катализа в реакции Кучерова имеет состояние соли ртути в растворе. Наблюдаемая зависимость между  $\lg k_H$  и различными комбинациями  $E_1$  и  $E_2$  позволяет полагать, что в случае растворов  $HgSO_4$  каталитически активными могут быть (участвуют в переходном состоянии)  $Hg^{++}$ ,  $Hg_2SO_4^{++}$ . В растворах  $HgCl_2$  могут катализировать реакцию  $HgCl^+$ ,  $HgCl_2$ ,  $Hg^{++}$ .

## ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние солей на функцию кислотности растворов соляной и серной кислот. В случае, когда соль химически не взаимодействует с кислотой, функция кислотности линейно возрастает с увеличением ионной силы раствора. При образовании кислых солей в растворах серной кислоты значение функции кислотности понижается, а при образовании ацидокомплексов возрастает. Показано, что сульфат ртути в растворе серной кислоты находится преимущественно в форме ацидокомплекса  $Hg(SO_4)_2^{--}$ .

2. Исследованы окислительно-восстановительные взаимодействия между компонентами промышленного контактного раствора при 25 и 90°. Установлено, что наблюдаемые на практике концентрации солей окиси ртути в контактном растворе в отсутствие ацетилена не являются равновесными. Полученные данные позволили сделать некоторые предположения о роли  $Fe^{II}$ ,  $Fe^{III}$  и  $SO_4^{--}$  в контактном растворе.

3. При изучении кинетики реакции в проточной системе при 97° установлено, что между значениями константы скорости реакции и окислительного потенциала  $E$  ( $E_1$ ,  $E_1 + E_2$ ,  $E_1 - E_2$ ) существует функциональная зависимость:  $\lg k_H = a + BE$ . Полученные данные позволяют сделать вывод, что процесс гидратации лимитируется стадией активации ацетилена различными формами  $Hg^{II}$ .

Основное содержание диссертации опубликовано в журналах:

- 1) Журнал прикладной химии **27**, 1110 (1954)
- 2) Журнал прикладной химии **27**, 1145 (1954)
- 3) Журнал прикладной химии **28**, 711 (1955)
- 4) Журнал физической химии **31**, 904 (1957)

## ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние солей на функцию кислотности растворов слабой и средней кислотности. В случае сильных кислот не наблюдается действия функции кислотности. В случае слабых кислот наблюдается образование новых солей. При образовании новых солей в растворе солей кислотная функция кислотности понижается, а при образовании аммонийных солей повышается. Это указывает на то, что в растворе солей кислотная функция кислотности понижается. Исследования окислительно-восстановительных потенциалов при контакте между компонентами бинарного контактного раствора при 25 и 50°C показывают, что наблюдаемые на практике потенциалы в солях образуются в контакте растворов, в отсутствие электролитической функции. Полученные данные позволяют сделать вывод о преобладании в роли  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $SO_4^{2-}$  в контакте растворов.
2. При изучении кинетики реакции в протонной системе при 25°C установлено, что между исследуемыми компонентами системы существует постоянная потенциалная  $E(E_1, E_2, E_3, E_4)$  существует функция кислотности  $\mu$  и  $\mu + K_1$ . Изучение данных по кинетике реакции выводит, что процесс гидролиза катиона связан с образованием аммонийных форм  $Fe^{2+}$ .



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ СССР

Московский институт химической физики  
им. М. П. Ломоносова

Исследовательский институт

ИИХИМ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ  
КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА  
ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРАТИИ  
АЛТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ  
СОЛЕЙ РЯТН

АВТОР РАБОТЫ

Диссертация на соискание  
ученого звания кандидата

Исследовательский институт  
химической физики им. М. П. Ломоносова

Л 98671 от 12/IV 1958 г.

Тираж 120 экз.

Зак. 1094.

Б-я типография Трансжелдориздата МПС.