

Reaktivita alkoholov s etylénoxidom

M. HRUŠOVSKÝ

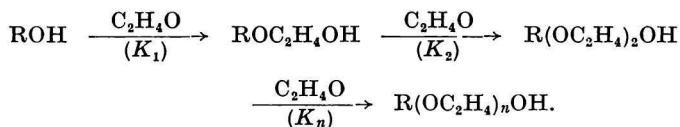
*Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Premerala sa reakčná rýchlosť adície metylalkoholu, etylalkoholu, normálneho butylalkoholu, izopropylalkoholu, terciárneho butylalkoholu a fenolu na etylénoxid; získané údaje sa korelovali s empirickými konštantami σ^* pre príslušné uhľovodíkové zvyšky adovaných hydroxylátok. Pomerne vysoká kladná hodnota empirickej konštanty ρ^* charakterizuje kyslosť vodíka, ktorá má klesajúcu tendenciu od primárneho alkoholu k terciárnemu alkoholu.

Adícia etylénoxidu na alkoholy je reakciou, z ktorej vychádza technológia výroby monoalkyléterov etylénmonoglykolu a etyléndiglykolu, významných ako rozpúšťadlá i ako chemické polotovary. V nedávnych rokoch sa zverejnili niektoré práce technologického charakteru [1] a patentové spisy. V súvislosti s tým sa ukázalo zaujímavým preveriť závislosť rýchlosti reakcie etylénoxidu s alkoholmi od elektrónového efektu alkylového zvyšku v nich. Pracovalo sa za podmienok blízkych podmienkam v spomínanej výrobnej technológii.

Monoalkylétery etylénmonoglykolu a etyléndiglykolu sa prevažne vyrábajú nekatalyzovanou reakciou etylénoxidu s nadbytkom zvoleného alkoholu pri teplote okolo 200 °C v kvapalnej fáze za zvýšeného tlaku v železných prietokových autoklávoch. S rastúcim molárnym pomerom alkoholu k etylénoxidu vzrastá pomer vyrobeného etylénmonoglykoléru k etyléndiglykoléru.

Pri adícii alkoholov na etylénoxid vzniká v prvom stupni monoalkyléter etylén-glykolu, ktorý sa zúčastňuje ako hydroxyzlučenina následnej reakcie s ďalšou molekulou etylénoxidu podľa schémy



Podľa všeobecne platných poznatkov možno predpokladať, že reaktivita funkčných skupín, ako je hydroxylová, karboxylová, karbonylová atď., podstatne ovplyvňuje charakter naviazaného uhľovodíkového zvyšku, a to najmä svojim indukčným efektom, prípadne aj sterickou zábranou. Reaktivita alkoholov, ktorá závisí od ich kyslosti, riadi sa poradím klesajúcej kyslosti: primárny > sekundárny > terciárny alkohol. Rozvetvovanie alkylov znižuje reaktivitu alkoholov aj v dôsledku sterických vplyvov. Reaktivita alkoholov klesá tiež s rastúcou dĺžkou alkylového reťazca; predlžovanie uhlíkatého reťazca nad 3 C je však už prakticky neúčinné pre silné tlmenie indukčného efektu v rade jednoduchých väzieb. Reaktivita fenolu je naproti tomu význačná v súvislosti s *p*, *r* konjugáciou voľného elektrónového páru kyslíka a π -elektrónového systému aromatického jadra a tým aj s jeho značnou kyslosťou. Reaktivita monoalkyléterov etylénmonoglykolu podľa niektorých autorov [2, 3] je rovnaká ako reaktivita ďalších následných monoalkyléterov etyléndiglykolu až etylénpolyglykolov v súvislosti s tým, že hydroxylová skupina, v ktorej polarita

väzby O—H rozhoduje o reakcii, je vo všetkých následných produktoch reakcie viazaná na oxyetylovú skupinu.

Ak sa rýchlostné konštanty jednotlivých stupňov následných reakcií označia $K_1, K_2, K_3 \dots K_n$, potom

$$K_1 \neq K_2 \neq K_3 \neq \dots \neq K_n. \quad (1)$$

Takzvaný „distribučný pomer“ $c = K_2/K_1$ pritom nezávisí od teploty, stupňa konverzie, ani od pomeru reakčných zložiek a je len funkciou druhu alkoholu. Naopak, hodnota K_2, K_3 atď. je nezávislá od druhu pôvodne použitého alkoholu.

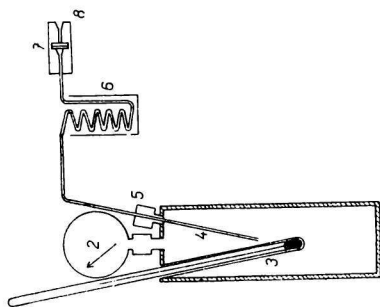
Experimentálna časť

Použili sa tieto chemikálie: metylalkohol p. a. ($n_D^{20} = 1,3281, d_4^{20} = 0,7913$), etylalkohol ch. č. ($n_D^{20} = 1,3612, d_4^{20} = 0,7896$), izopropylalkohol p. a. ($n_D^{20} = 1,3770, d_4^{20} = 0,7850$), terciárny butylalkohol ch. č. ($n_D^{20} = 1,3850, d_4^{20} = 0,7879$), normálny butylalkohol p. a. ($n_D^{20} = 1,3989, d_4^{20} = 0,8092$), fenol ch. č. ($n_D^{45} = 1,5370, d_4^{45} = 1,0548$). Uvedené chemikálie obsahovali 0,05—0,20 % vody, číslo kyslosti mali v rozpätí 0,01—0,10 mg KOH/g. Použitý etylénoxid bol výrobok Chemických závodov W. Piecka v Novákoch a prečistil sa rektifikáciou na kolónke s 30 teoretickými poschodiami.

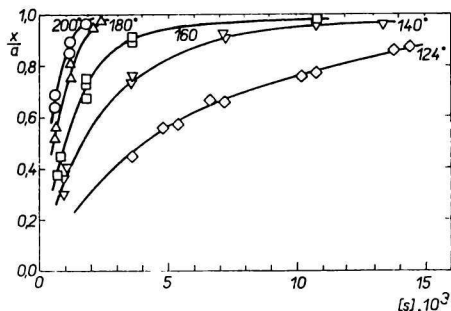
Aparatúra a postup prác

Sledovaná adícia etylénoxidu sa uskutočnila v autokláve (obr. 1).

Autokláv 1 na prevádzkový tlak 45 at, vyrobený z nelegovanej ocele, mal vnútorné rozmery: priemer 55 mm, výšku 170 mm; objem 390 ml; pomer povrchu stien k objemu približne zodpovedal pomeru povrchu výplne železných krúžkov k objemu v prevádzkovom reaktore ($P : V \doteq 1 \text{ cm}^{-1}$). Reakčné podmienky takisto zodpovedali podmienkam



Obr. 1. Aparatúra na kinetické merania. 1. autokláv; 2. manometer; 3. teplomerná objímka; 4. vzorkovacia kapilára; 5. upchávka; 6. chladiaca špirála; 7. vzorkovací ventil; 8. uzatváracie gumové membrány.



Obr. 2. Podiel zreagovaného etylénoxidu x/a pri adícii na metylalkohol v závislosti od času τ pri odstupňovanej teplote.

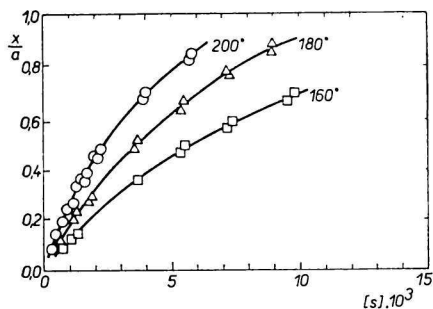
v prevádzkovom reaktore. Autokláv bol vybavený manometrom 2, naskrutkovaným do plniaceho otvoru, teplomernou objímkou 3 a medenou vzorkovacou kapilárou 4 o svetlosti 1 mm na odber vzoriek, vyvedenou z autoklávu cez upchávku 5. Pri odbere vzoriek sa ihlou injekčnej striekačky prepichli uzatváracie gumové membrány 8 vo ventile 7, čo umožnilo, aby tlak pár v autokláve pretláčal reakčnú zmes v potrebnom množstve cez kapiláru (ktorej časť tvaru špirály 6 je chladená zmesou metylalkoholu a suchého ľadu) do injekčnej striekačky. Vnútrná uzatváracia membrána o hrúbke 1 mm bola z butylkaučuku, vonkajšia o hrúbke 2 mm z bežnej tesniacej gumeny; po vyťahnutí ihly injekčnej striekačky bol ventil membránami opäť dokonale utesnený.

Autokláv sa plnil podchladenou reakčnou zmesou hydroxylátky a etylénoxidu (v pomere 9 : 1 hm.) tak, aby pri maximálnej reakčnej teplote ostalo v ňom ešte 5–10 ml voľného plynového priestoru. Potom sa autokláv predhrial v kúpeli asi o 50 °C teplejšom, ako bola žiadaná reakčná teplota, na teplotu od tejto nižšiu asi o 10 °C a preniesol sa do termostatu vyplneného olejom; reakčná teplota v autokláve sa ďalej udržiavala v rozpätí $\pm 0,5$ °C. Doba zahrievania, zodpovedajúca žiadanej reakčnej teplote, vypočítala sa z časového priebehu zahrievania a z predbežne zistenej hodnoty reakčnej rýchlosti.

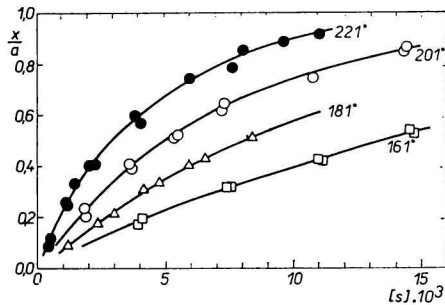
Vzorky sa z injekčnej striekačky nastrekovali cez prepichnutý gumový uzáver malého bočného tubusu do titračnej banky obsahujúcej zvážených 25 ml roztoku chloridu vápenatého okysleného kyselinou chlorovodíkovou. Po odvážení sa v banke určoval obsah etylénoxidu titračne podľa poklesu obsahu chlorovodíka, ktorý sa naň adoval [4].

Pri použití terciárneho butylalkoholu, ktorý pomerne rýchlo sám reaguje s chlorovodíkom, volil sa analytický postup založený na oxidácii etylénglykolu (vzniknutého hydratáciou etylénoxidu) kyselinou jodistou [5].

Chyby v analytickom stanovení obsahu etylénoxidu vo vzorkách boli na začiatku reakcie v autokláve $\pm 0,5$ až 1 %, pri 90 % konverzii ± 5 až 10 %. Pri odbere priemerne 7 vzoriek z autoklávu po 2 ml + 2 ml na výplach kapiláry pred každým vzorkovaním sa plynový priestor v autokláve zväčšil o 28 ml. Spôsobil to stratu etylénoxidu z kvapalnej výplne autoklávu do plynového priestoru na konci vzorkovania až 3 % za predpokladu, že etylénoxid a hydroxylátky sa v zmesi chovajú ako ideálne kvapaliny; v dôsledku asociácie zúčastnených molekúl je však táto strata zreteľne menšia.



Obr. 3. Podiel zreagovaného etylénoxidu x/a pri adícii na etylalkohol v závislosti od času τ pri odstupňovanej teplote.



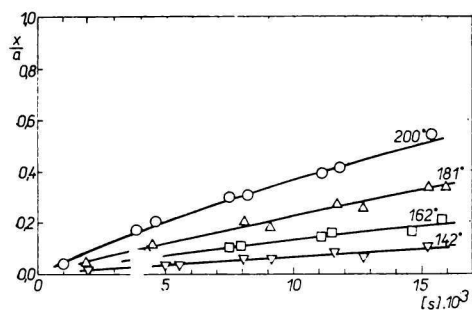
Obr. 4. Podiel zreagovaného etylénoxidu x/a pri adícii na normálny butylalkohol v závislosti od času τ pri odstupňovanej teplote.

Namerané vzťahy a ich vyhodnotenie

Na meranie sa používal roztok etylénoxidu v príslušnej hydroxylátke o koncentrácii asi 10 % hm. Teplota bola v rozpätí 120—220 °C, s rozstupom asi po 20 °C. Maximálny tlak 40 at sa dosiahol pri použití metylalkoholu.

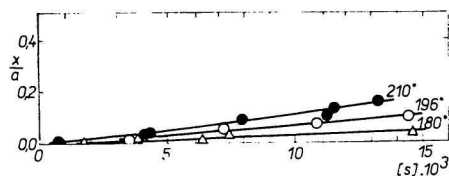
Závislosť podielu zreagovaného etylénoxidu od času pri odstupňovanej teplote je na obr. 2 až 7.

Výpočet rýchlostných konštánt sledovaných adícií etylénoxidu na použité hydroxy-zlúčeniny vyžadoval zaviest korekcie vzhľadom na nadväzujúce následné adície ďalších molekúl etylénoxidu. Vyhodnotili sa nekorigované hodnoty rýchlostnej konštanty K_1^* pre prvý stupeň adície etylénoxidu grafickým spracovaním experimentálneho materiálu podľa rýchlostnej rovnice druhého poriadku:

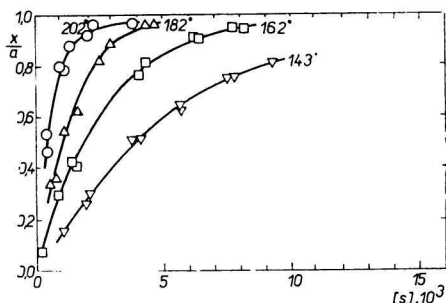


Obr. 5. Podiel zreagovaného etylénoxidu x/a pri adícii na izopropylalkohol v závislosti od času τ pri odstupňovanej teplote.

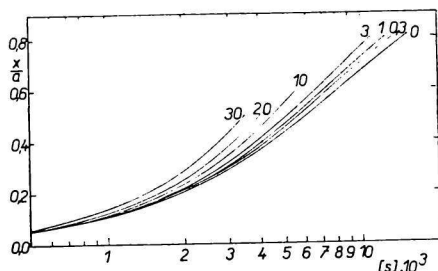
$$K_1^* = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{2,303}{b-a} \log \frac{a}{b} \cdot \frac{(b-x)}{(a-x)}, \quad (2)$$



Obr. 6. Podiel zreagovaného etylénoxidu x/a pri adícii na terciárny butylalkohol v závislosti od času τ pri odstupňovanej teplote.



Obr. 7. Podiel zreagovaného etylénoxidu x/a pri adícii na fenol v závislosti od času τ pri odstupňovanej teplote.



Obr. 8. Podiel zreagovaného etylénoxidu x/a v závislosti od logaritmu reakčného času τ pri odstupňovanej hodnote

$$c = K_2/K_1.$$

Použil sa 10 % roztok etylénoxidu v etylalkohole; $b/a = 8,61$; $c = 0$ až 30; teplota 160 °C.

kde τ = reakčný čas,

a = začiatočná molárna koncentrácia etylénoxidu,

x = okamžitá molárna koncentrácia etylénoxidu,

b = začiatočná molárna koncentrácia hydroxylátky.

Vzhľadom na pomerne značný molárny nadbytok hydroxylátky sa zanedbala následná adícia etylénoxidu na vzniknutý éter etylénmonoglykolu. Získané hodnoty sú v tab. 1.

Pre výpočet korigovaných hodnôt rýchlostnej konštanty prvého stupňa adície etylénoxidu K_1 sa vychádzalo z údajov o rýchlostnej konštante druhého stupňa adície K_2 ; táto je rovnaká pre všetky produkty následnej adície etylénoxidu, obsahujúce skupinu $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (a teda sa rovná aj K_3, K_4, \dots, K_n); hodnota distribučnej konštanty $c = K_2/K_1$ sa udáva [2] pre adíciu etylénoxidu na metylalkohol a je 0,55; pre adíciu na etylalkohol je 2,2 a pre adíciu na etoxyetanol 1,0.

Tabuľka 1

Hodnota nekorigovanej rýchlostnej konštanty $K_1^* \cdot 10^5$ ($\text{s}^{-1} \text{l mol}^{-1}$) v závislosti od reakčnej teploty

Hydroxylátka	$K_1^* \cdot 10^5$		$K_1^* \cdot 10^5$		$K_1^* \cdot 10^5$		$K_1^* \cdot 10^5$		$K_1^* \cdot 10^5$		$K_1^* \cdot 10^5$	
	$K_1^* \cdot 10^5$	$t^\circ\text{C}$	$K_1^* \cdot 10^5$	$t^\circ\text{C}$	$K_1^* \cdot 10^5$	$t^\circ\text{C}$	$K_1^* \cdot 10^5$	$t^\circ\text{C}$	$K_1^* \cdot 10^5$	$t^\circ\text{C}$	$K_1^* \cdot 10^5$	$t^\circ\text{C}$
metylalkohol	0,69	124	1,80	141	3,1	160	5,7	180	8,0	200	—	—
etylalkohol	—	—	—	—	0,76	160	1,35	180	1,90	200	—	—
normálny butylalkohol	—	—	—	—	0,54	161	0,92	181	1,46	201	2,50	221
izopropylalkohol	—	—	0,071	142	0,122	162	0,23	181	0,41	200	—	—
terciárny butylalkohol	—	—	—	—	—	—	0,04	180	0,07	196	0,12	210
fenol	—	—	1,85	143	4,3	162	6,7	182	13,5	202	—	—

Zostrojil sa súbor grafov, vyjadrujúcich závislosť celkovej konverzie etylénoxidu (ako zlomok x/a) od logaritmu reakčného času, pre hodnoty c a b/a odstupňované v rozpäti reakčných podmienok; do výpočtu sa zahrnul sled následných reakcií do druhého a tretieho stupňa, t. j. na produkty typu $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$ a $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OH}$; ďalšie stupne možno už zanedbať.

Príkladom je obr. 8 s hodnotou $b/a = 8,61$, čo zodpovedá roztoku 10 % hm. etylén oxidu v etylalkohole, s odstupňovaním hodnoty c . Pre $c = 0$ krivka vyjadruje konverziu len pre samotný prvý stupň adície.

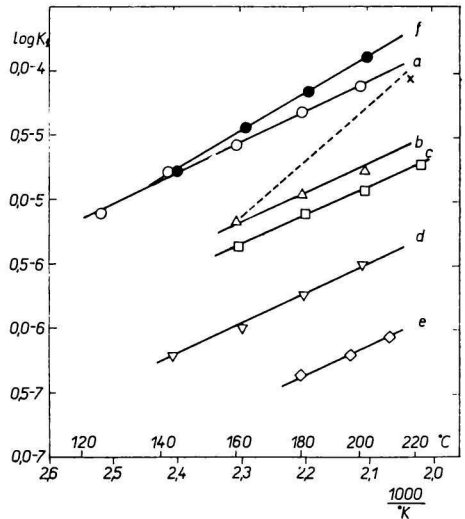
Priložením týchto grafov na grafy experimentálnych hodnôt zostavených v rovnakej súradnicovej sústave v polohe, zodpovedajúcej príslušnej hodnote c , krivky pre $c = 0$ zodpovedajú konverzii, ktorá prebieha iba do prvého stupňa bez následných reakcií.

Krivky v tejto súradnicovej sústave majú tvar písmena S s inflexným bodom približne pri 50 % konverzii etylénoxidu ($x/a = 0,5$); v tejto polohe možno odčítať hodnoty príslušného reakčného času s pomerne najmenšou chybou.

Pri hodnote $x/a = 0,5$ dostáva potom rovnica (2) tvar

$$K_1 = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{2,303}{b-a} \log \frac{2b-a}{b}, \quad (3)$$

z ktorej dosadením hodnôt pre τ , a , b sa vypočítali hodnoty pre rýchlostnú konštantu K_1 prvého stupňa adície. Výsledné hodnoty v závislosti od teploty sú na obr. 9.



Obr. 9. Logaritmus rýchlostnej konštanty K_1 adície etylénoxidu na alkoholy a fenol v závislosti od teploty.

a) metylalkohol; b) etylalkohol; c) normálny butylalkohol; d) izopropylalkohol; e) terciárny butylalkohol; f) fenol; x) metylalkohol; v poslednom prípade sa meralo aparátúre z nehrdzavejúcej ocele za neprítomnosti katalyticky účinných kyslíčnikov železa [9].

Príslušné hodnoty aktivačnej energie E [kcal mol⁻¹]: a) 10,8; b) 10,6; c) 11,0; d) 10,7; e) 10,7; f) 13,5; x) 20,0.

Diskusia

Hodnota rýchlosti reakcie etylénoxidu s organickými hydroxylátkami, ako vidieť na obr. 9, závisí v podstatnej miere od charakteru uhľovodíkového zvyšku. Klesá jednak s rastúcou dĺžkou lineárneho alkylu k limitnej hodnote blízkej C_4 , jednak s pokračujúcou substitúciou metylu v zhode s teóriou. Vysoká reakčná rýchlosť fenolu je dôsledkom silného mezomérneho účinku fenylového zvyšku.

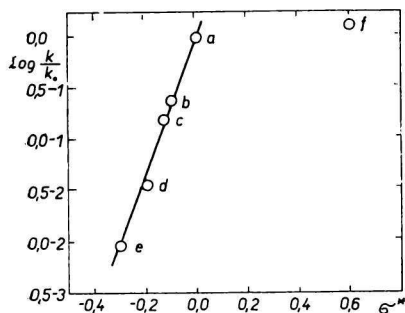
Reakčné rýchlosti namerané v železnej aparátúre majú vyššie hodnoty než zverejnené údaje získané v aparátúrach z koróziivzdorného materiálu [8]. Možno to pripísať katalytickému účinku kyslíčnikov železa lipnúcich na stene aparátúry, prípadne suspendovaných v reakčnom produkte, aj keď v nepatrnej koncentrácii (0,001 až 0,002 % Fe) [6]. Pritom v zhode so všeobecnými poznatkami hodnoty aktivačnej energie takto na povrchu tuhej fázy katalyzovanej reakcie sú zreteľne menšie než nekatalyzovanej reakcie. Vplyv pH, ktorého hodnota v reakčnej zmesi sa pohybovala v rozmedzí 7–9, neprekračoval prípustnú toleranciu [7].

Namerané údaje sa na obr. 10 korelovali s príslušnými publikovanými empirickými konštantami σ^* pre substituenty C_6H_5 , CH_3 , C_2H_5 , $n-C_4H_9$, $i-C_3H_7$, $t-C_4H_9$ podľa Taftovej rovnice [9]:

$$\log \frac{k}{k^0} = \rho^* \sigma^*$$

kde k^0 = rýchlostná konštantá východiskovej látky (metylalkoholu), pričom $\sigma^* = 0$,
 k = rýchlostná konštantá substitučných derivátov (etylalkoholu a ďalších),
 σ^* = empirická „polárna“ konštantá, určená substituentom a jeho polohou (zodpovedá indukčnému a mezomérnemu efektu),

ρ^* = empirická konštanta určená druhom a podmienkami reakcie, vyjadrujúcej vzťah medzi pomerom rýchlostných konštánt a zmenou potenciálnej („polárnej“) energie substitúciou v alifatických zlúčeninách.



Obr. 10. Logaritmus relatívnej hodnoty rýchlostnej konštanty v závislosti od „polárnej“ konštanty σ^* .

Korelácia podľa Taftovej rovnice platí pre merané alkoholy v širšom rozpätí teplôt, minimálne 180–200 °C; údaj pre fenol sa vzťahuje na 180 °C.

Korelácia je lineárna, čo nasvedčuje, že rozhodujúcim činiteľom v sérii skúmaných alifatických alkoholov je indukčný efekt vyjadrený „polárnou“ konštantou; hodnota pre fenol sa však výrazne odchyľuje od lineárnej korelácie v súvislosti s odlišným charakterom fenolu. Korelácia s hodnotami „sterickej“ konštanty naproti tomu nedáva lineárny vzťah.

Empirická konštanta ρ^* , vypočítaná z údajov na obr. 10, má hodnotu $7,071 \pm 0,012$ pri korelačnom koeficiente 0,994. Podobne vysoká hodnota tejto konštanty $4,600 \pm 0,143$ sa zistila pri sulfatácii nižších alifatických alkoholov kyselinou sírovou [10], uskutočňovanej bimolekulovou substitúciou. Pomerne vysoká kladná hodnota ρ^* , zistená v predloženej práci, charakterizuje kyslosť vodíka, ktorá prejavuje klesajúcu tendenciu od primárneho alkoholu k terciárnemu, teda v poradí, v akom klesá aj reakčná rýchlosť sledovaných alkoholov.

РЕАКТИВНОСТЬ СПИРТОВ С ЭТИЛЕНОКСИДОМ

М. Грушовский

Кафедра органической технологии Словацкого политехнического института,
Братислава

Измерялась скорость реакции присоединения метилового, этилового, нормального бутилового, изопропилового и третичного бутилового спиртов, а также фенола к этиленоксиду. Полученные результаты сравнивались с эмпирическими константами σ^* соответствующих углеводородных остатков присоединяемых гидроокисеществ. Сравнительно высокое положительное значение эмпирической константы ρ^* подчеркивает значение кислого водорода, кислотность которого имеет тенденцию к понижению при переходе от первичного к третичному спирту.

Перевела Т. Диллингерова

REACTIVITY OF ALCOHOLS WITH ETHYLENE OXIDE

M. Hrušovský

Department of Organic Technology, Slovak Technical University,
Bratislava

The reaction rate of addition of methyl alcohol, ethyl alcohol, *n*-butyl alcohol, isopropyl alcohol, tert-butyl alcohol and phenol on ethylene oxide was measured. Obtained results were correlated with the empirical constants σ^* for particular hydrocarbon residue on the added hydroxyl substances. The relatively high and positive value of the empirical constant ρ^* gives evidence for the importance of the acidic hydrogen, the acidity of which has a decreasing tendency in order from primary to tertiary alcohol.

Translated by Z. Votický.

LITERATÚRA

1. Repáš M., Střešinka J., Rendko T., *Chem. průmysl* **11**, 345, 469 (1961).
2. Weibull B., Nycander B., *Acta Chim. Scand.* **8**, 847 (1954).
3. Miller S. A., Bann B., Thrower R. D., *J. Chem. Soc.* **1950**, 3623.
4. Lubatti O. F., *J. Soc. Chem. Ind.* **51**, 361 (1932).
5. Eastham A. M., Latremouille G. A., *Canad. J. Res.* **28**, 264 (1950).
6. Reed L. M., Wenzel L. A., O'Hara J. B., *Ind. Eng. Chem.* **48**, 205 (1956).
7. Pecorini H. A., Banchemo J. T., *Ind. Eng. Chem.* **48**, 1287 (1956).
8. Simonetta M., *La Chimica e l'Industria* **29**, 37 (1947).
9. Newman M. S., *Steric Effects in Organic Chemistry*, Chap. 13. J. Wiley, New York 1956.
10. Deno N. C., Newman M. S., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3852 (1950).

Do redakcie došlo 7. 11. 1966
V revidovanej podobe 26. 9. 1967

Adresa autora:

Prof. Dr. Ing. Mikuláš Hrušovský, Katedra organickej technológie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.