

## Kinetika reakcií etylénoxidu so sírovodíkom a tiodiglykolom

M. REPÁŠ, V. MACHO, E. J. MISTRÍK

*Výskumný ústav pre petrochémiu,  
Nováky*

Študovala sa kinetika adície etylénoxidu so sírovodíkom pri teplotách 15—40 °C, pre ktorú sa zistila platnosť rovnice

$$\log k = 16,079 - \frac{22\,878}{4,57 T}$$

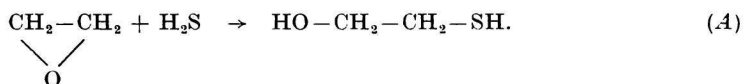
s aktivačnou energiou  $22,9 \pm 1$  kcal/mol. Pre kinetiku adície etylénoxidu s tiodiglykolom pri teplotách 30—50 °C platí rovnica

$$\log k = 4,072 - \frac{9313,7}{4,57 T}$$

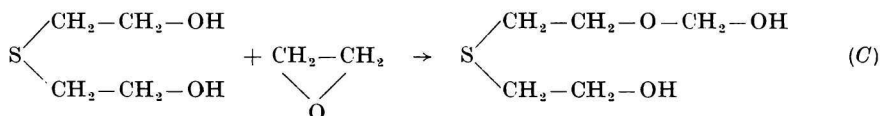
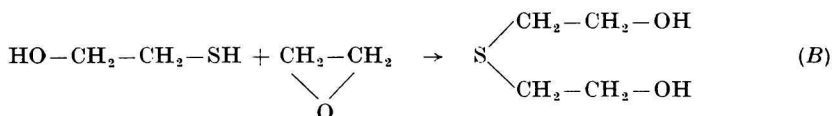
s aktivačnou energiou  $9,3 \pm 1$  kcal/mol.

Štúdiom reakcie etylénoxidu so sírovodíkom sa zaoberali viacerí autori [1—5], ktorí modifikovali príslušné technologické postupy so zreteľom na výrobu tiodiglykolu.

Sírovodík reaguje s etylénoxidom na tioglykol:



S nadbytkom etylénoxidu prebiehajú ďalšie následné reakcie:



F. Berbé [6] bližšie študoval kinetiku reakcií sírovodíka s propylénoxidom. Pritom zistil, že  $\alpha, \alpha'$ -dimetyltiodiglykol ako konečný produkt reakcie má katalytický účinok na reakciu, ktorou vzniká, resp. skracuje obvyklú indukčnú periódu. Ďalej zistil, že reakcia v druhom stupni prebieha rýchlejšie než reakcia propylénoxidu so sírovodíkom za tvorby metyltioglykolu a je prvého poriadku.

Možno predpokladať, že reakcie etylénoxidu so sírovodíkom budú prebiehať analogicky ako v prípade propylénoxidu a rozdiely môžu byť iba kvantitatívne.

Navyše treba kvalitatívne i kvantitatívne poznať reakciu etylénoxidu s tioidiglykolom. Predmetom tejto práce je predovšetkým štúdium uvedených parametrov.

## Experimentálna časť

### Použitie látky

*Etylénoxid* čistoty 99 %, b. v. 10,7 °C/755 torr, obsah vody 0,4 % váh., obsah acetaldehydu 0,3 % váh.;  $d_4 = 0,8971$  g/cm<sup>3</sup>.

*Sírovodík* sa pripravoval reakciou kyseliny sírovej p. a. a sírnika sodného chemicky čistého vo vodnom roztoku.

*Tiodiglykol* dvakrát destilovaný, čistoty 99 %. Obsahoval 0,31 % váh. vody a 0,69 % váh. vyššievrúcich organických látok;  $d_{20}^{20} = 1,1749$ ,  $n_D^{20} = 1,5080$ .

### Pracovný postup

Do 100 ml tlakovej nádoby, vnútri opatrenej chladiacim hadom, držadlom teplomera, vzorkovacím ventilom a manometrom, vliat sa roztok etylénoxidu a sírovodíka v tioidiglykole. Roztok sa pripravoval nasycovaním tioidiglykolu sírovodíkom pri teplote  $-40$  °C až  $-50$  °C, pričom podľa koncentrácie sírovodíka sa pridalo zodpovedajúce množstvo etylénoxidu tak, aby molárny pomer sírovodíka a etylénoxidu bol 1 : 2. Po naplnení sa celá tlaková nádoba vložila do termostatu. Pri požadovanej teplote sa obsah nezreagovaného sírovodíka stanovoval tak, že z tlakovej nádoby sa pomocou injekčnej striekačky odoberali vzorky cez špeciálne upravený vzorkovací ventil. Odobratá vzorka sa vstriedla do uzavretej a vopred zvaženej nádoby, naplnenej roztokom octanu kademnatého. Vyzrážaný sírnik kademnatý sa odfiltroval a obsah sírovodíka sa stanovoval jodometricky.

Pre štúdium reakcie etylénoxidu s tioidiglykolom podľa rovnice (A) sa robili pokusy v pollitrovom rotačnom autokláve. Autokláv bol opatrený teplomerom, manometrom a vzorkovacím ventilom. Elektrickým vyhrievaním sa udržiavala teplota s presnosťou  $\pm 1$  °C. Reakčná zmes o zložení 70 g tioidiglykolu a 30 g etylénoxidu (v molárnom pomere 1 : 1), podchladená na  $-10$  °C, vliata sa do autoklávu. Obsah nezreagovaného etylénoxidu sa stanovoval metódou podľa O. F. Lubattiho [7, 8].

## Výsledky a diskusia

Pri teplotách 15, 20, 30, 40 °C a pri nízkom počiatočnom tlaku okolo 4 at sa sledovala kinetika reakcie etylénoxidu so sírovodíkom (v molárnom pomere 2 : 1) v prostredí tioidiglykolu ako rozpúšťadla. Reakcia zložiek reagujúcich v uvedenom molárnom pomere prebieha v dvoch stupňoch. Ak sa pracuje s nadbytkom etylénoxidu, rýchlosť reakcie (A) je rozhodujúca pre vznik produktu podľa rovnice (C). Naše výsledky sa preto týkajú týchto dvoch reakcií.

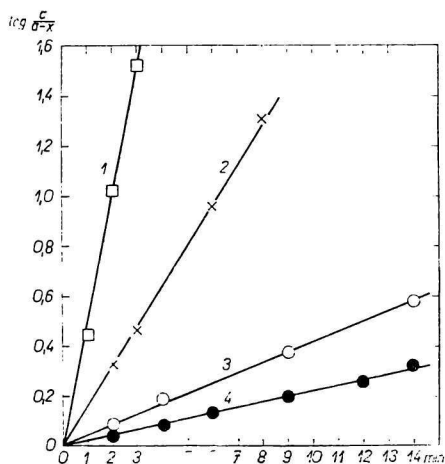
S ohľadom na to, že tioidiglykol je vždy prítomný vo veľkom nadbytku, možno jeho množstvo z kinetického hľadiska pokladať za konštantné.

Pri štúdiu reakcie etylénoxidu so sírovodíkom sme sledovali úbytok koncen-

trácie sírovodíka. Rýchlosť homogénnej reakcie prvého poriadku vyjadruje známa [9] kinetická rovnica:

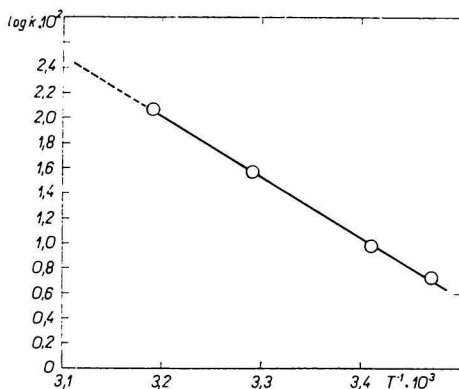
$$kt = 2,303 \log \frac{a}{a-x}$$

Dosiahnuté experimentálne výsledky sme graficky znázornili na obr. 1 a 2. Za počiatok merania pre kinetické vyhodnotenie sme považovali moment ukončenia, inhibičnej doby. Táto sa so stúpajúcou teplotou skracovala. Pri teplotách 15, 20, 30 a 40 °C inhibičné doby trvali 23, 17,7 a 2,6 minút. Nepovažujeme ich však za dôkaz autokatalytického priebehu adície sírovodíka s etylénoxidom, pretože adícia sa uskutočňovala v prostredí tiogdiglykolu ako rozpúšťadla, ktorý ako sme už spomenuli, je konečným produktom tejto reakcie.



Obr. 1. Kinetika adície etylénoxidu so sírovodíkom (v molárnom pomere 2 : 1) v tiogdiglykole ako rozpúšťadla.

1. reakcia pri 40 °C; 2. reakcia pri 30 °C;  
3. reakcia pri 20 °C; 4. reakcia pri 15 °C.



Obr. 2. Závislosť rýchlostnej konštanty adície etylénoxidu so sírovodíkom od prevrátenej absolútnej hodnoty reakčnej teploty.

Z výsledkov na obr. 1, na ktorom je znázornená závislosť  $\log \frac{a}{a-x}$  od času, vyplýva, že reakcia sírovodíka s etylénoxidom za uvedených podmienok vyhovuje kinetickej rovnici prvého poriadku. Na obr. 2 je znázornená závislosť rýchlostnej konštanty tejto reakcie od teploty. Ako vidieť, závislosť logaritmu rýchlostnej konštanty od prevrátenej hodnoty absolútnej teploty podľa Arrheniovej rovnice

$$\log k = A - \frac{E}{4,57 T}$$

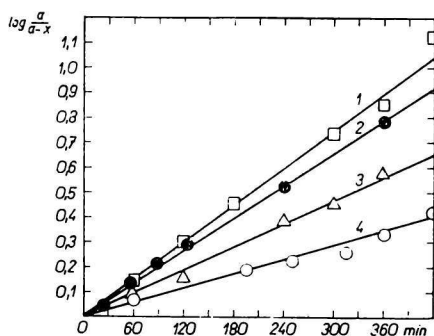
je lineárna.

Pre závislosť rýchlostnej konštanty  $k$  (v  $\text{min}^{-1}$ ) od reakčnej teploty  $T$  (v  $^{\circ}\text{K}$ ) platí empirická rovnica:

$$\log k = 16,079 - \frac{22\,878}{4,57 T}$$

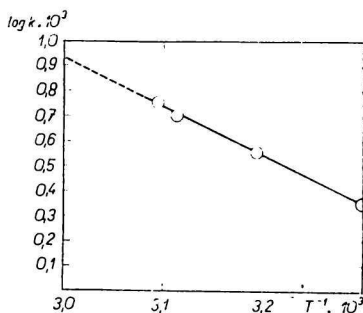
Aktivačná energia má hodnotu  $22,9 \pm 1$  kcal/mol.

V ďalšom sme študovali kinetiku reakcie etylénoxidu s tiodiglykolom podľa rovnice (C). Pokusy sme uskutočňovali pri teplotách 30, 40, 46 a 50  $^{\circ}\text{C}$ . Priebeh uvedenej reakcie pri týchto teplotách vidieť na obr. 3. Pri štúdiu tejto reakcie



Obr. 3. Kinetika adície etylénoxidu s tiodiglykolom.

1. reakcia pri 50  $^{\circ}\text{C}$ ; 2. reakcia pri 46  $^{\circ}\text{C}$ ;  
3. reakcia pri 40  $^{\circ}\text{C}$ ; 4. reakcia pri 30  $^{\circ}\text{C}$ .



Obr. 4. Závislosť rýchlostnej konštanty adície etylénoxidu s tiodiglykolom od prevrátenej absolútnej hodnoty reakčnej teploty.

sme nepozorovali inhibičnú dobu. Z výsledkov na obr. 3 je zrejmé, že i reakcia etylénoxidu s tiodiglykolom za uvedených podmienok sa riadi kinetickou rovnicou prvého poriadku. Ako vidieť na obr. 4, aj v tomto prípade závislosť logaritmu rýchlostnej konštanty od prevrátenej hodnoty absolútnej teploty v zmysle Arrheniovej rovnice je lineárna. Pre rýchlostnú konštantu reakcie v študovanom teplotnom rozsahu platí rovnica

$$\log k = 3,072 - \frac{9313,7}{4,57 T}$$

Z porovnania rovníc pre závislosť rýchlostných konštant od teploty vidieť značný rozdiel medzi aktivačnou energiou reakcie etylénoxidu so sírovodíkom a tiodiglykolom. Domnievame sa, že viac než dvakrát vyššia aktivačná energia a o poriadok vyššie absolútne hodnoty rýchlostných konštant reakcie etylénoxidu so sírovodíkom v porovnaní s reakciou s tiodiglykolom svedčia jednak o vyššej reaktivite sírovodíka, jednak o väčšom počte možností etylénoxidu dostať sa s ním do prechodového stavu.

## КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОКСИ ЭТИЛЕНА С СЕРОВОДОРОДОМ И ТИОДИГЛИКОЛОМ

М. Репаш, В. Махо, Э. Ю. Мистрик

Исследовательский институт петрохимии,  
Новаки

При температурах 15—40° наблюдалось за кинетикой присоединения окиси этилена к сероводороду, для которого как псевдомомолекулярной реакции, протекающей по уравнению первого порядка, определилась применимость уравнения Аррениуса

$$\log k = 16,079 - \frac{22\,878}{4,57 T}$$

Подобно для присоединения окиси этилена к тиодигликолу изучаемого в диапазоне температур 30—50° остается в силе уравнение

$$\log k = 4,072 - \frac{9313,7}{4,57 T}.$$

В различие от реакции окиси этилена с сероводородом при реакции с тиодигликолом не был обнаружен ингибиционный период.

*Preložil M. Fedoroňka*

## KINETIK DER REAKTION VON ÄTHYLENOXID MIT SCHWEFELWASSERSTOFF UND THIODIGLYKOL

M. Repáš, V. Macho, E. J. Mistrík

Forschungsinstitut für Petrochemie,  
Nováky

Es wurde die Kinetik der Additionsreaktion von Äthylenoxid mit Schwefelwasserstoff bei Temperaturen von 15 bis 40 °C untersucht. Diese Addition verläuft als eine pseudomonomolekulare Reaktion, und es konnte die Gültigkeit der Arrheniusschen Gleichung

$$\log k = 16,079 - \frac{22\,878}{4,57 T}$$

festgestellt werden.

In analoger Weise gilt für die im Temperaturintervall 30—50 °C untersuchte Additionsreaktion des Äthylenoxids mit Thiodiglykol die Gleichung

$$\log k = 4,072 - \frac{9313,7}{4,57 T}.$$

Im Gegensatz zur Reaktion des Äthylenoxids mit Schwefelwasserstoff wurde bei der Reaktion mit Thiodiglykol keine Inhibitionsperiode beobachtet.

*Preložil M. Liška*

## LITERATÚRA

1. Chichibabin A. E., Francúz. pat. 769 216 (1934); *Chem. Abstr.* **29**, 481 (1935).
2. Chichibabin A. E., Bestuzhev M. A., *Compt. rend.* **200**, 242 (1935).
3. Nenitzescu C. D., Scărlătescu N., *Antigaz* (Bukurešť) **9**, No 9/10, 12 (1935).
4. Nenitzescu C. D., Scărlătescu N., *Antigaz* (Bukurešť) **9**, No 11/12, 3 (1935).
5. Othmer D. F., Kern D. Q., *Ind. Eng. Chem.* **32**, 160 (1940).
6. Berbé F., *Bull. Soc. chim. Belg.* **59**, 449 (1950).
7. Lubatti O. F., *J. Soc. Chem. Ind.* **51**, 361 (1932).
8. Lichtenstein H. J., Twigg G. H., *Trans. Faraday Soc.* **44**, 905 (1948).
9. Jungers J. C. (red.), *Chemická kinetika*, **93**. Nakladatelství ČSAV, Praha 1963.

Do redakcie došlo 25. 10. 1965  
V revidovanej podobe 5. 3. 1966

*Adresa autorov:*

*Inž. Milan Repáš, CSc., inž. Vendelín Macho, CSc., inž. E. Juraj Mistrík, CSc.,  
Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky.*