

Zur Kinetik der Isobutenhydratation in Schwefelsäure-Wasser—*t*-Butanollösungen

Axel Friedrich^a, Hans-Joachim Warnecke^b und Horst Langemann^{*, b}

^a Umweltbundesamt Berlin, D-1000 Berlin

^b Fachgebiet Technische Chemie und Chemische Verfahrenstechnik,
Universität-Gesamthochschule Paderborn, D-4790 Paderborn,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 1. Juni 1981. Angenommen 30. November 1981)

*On the Kinetics of the Hydratization of Isobutene in Aqueous Sulfuric Acid—*tert*-Butanol Solutions*

The reaction rate constants of the hydratization of isobutene in aqueous sulfuric acid—*tert*-butanol solutions can be correlated with the *Hammett* acidity function. The activity energy depends on the concentration of *tert*-butanol. On the basis of the given correlation it is possible to extrapolate reaction rate constants beyond the kinetic regime of the isobutene hydratization.

(*Keywords: Acid catalysis; Hammett acidity function; Reaction rate constant*)

Einleitung

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion eines gasförmigen Stoffes in einer Flüssigphase mit vorangehendem Stoffübergang aus der Gasphase in die Flüssigphase läßt sich direkt nur im „kinetischen“ Bereich¹ bestimmen, wo die Flüssigphasekonzentration des Gases praktisch identisch mit seiner Gleichgewichtskonzentration ist. Deshalb benötigt man eine Extrapolationsmöglichkeit, um Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten außerhalb des „kinetischen“ Bereiches berechnen zu können.

Bei säurekatalysierten Reaktionen, bei denen sich häufig logarithmische Abhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten von der *Hammettschen* Aciditätsfunktionen ergeben, bietet sich diese zur Extrapolation an.

Ein technisch wichtiges Beispiel für eine säurekatalysierte Reaktion ist die Hydratation des Isobutens mittels Schwefelsäure. Diese Reaktion wird in der Technik zur Abtrennung des Isobutens von den anderen Butenen benutzt².

Erste Versuche, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung der Hydratation des Isobutens mit der *Hammetschen* Aciditätsfunktion zu korrelieren, unternahm *Taft*³.

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung der Hydratation des Isobutens in wäßriger Schwefelsäure aus Rührkessel- und „laminar jet“-Messungen erhielten *Gehlawat* und *Sharma*⁴. Die erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten konnten von ihnen durch eine logarithmische Abhängigkeit von der *Hammetschen* Aciditätsfunktion beschrieben werden. Die von diesen Autoren veröffentlichten Werte sind jedoch auf der Basis von Gaslöslichkeiten und Diffusionskoeffizienten ermittelt worden, die fehlerhaft sind. Die Gaslöslichkeiten wurden durch Anwendung der *Setschenow*-Beziehung erhalten^{5,6}; diese ist jedoch nicht anwendbar, da sie die vollständige Dissoziation des Elektrolyten voraussetzt, die bei Schwefelsäurelösungen nicht vorliegt⁷.

Zur Berechnung der Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Schwefelsäurekonzentration wurde die *Stokes-Einstein*-Beziehung zugrundegelegt, die jedoch für dieses System nicht gilt⁸.

*Wirges*⁹ ermittelte gaschromatographisch Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Hydratation des Isobutens in wäßriger Schwefelsäure bis zu einer Konzentration von 2,5 mol/l H_2SO_4 . Er erhielt bei ihrer Auftragung gegen die *Hammetsche* Aciditätsfunktion H_0 eine Gerade mit der Steigung $-1,5$ (H_0 -Werte von *Paul* und *Long*¹⁰).

Deckwer, *Popović* und *Allenbach* geben in¹² eine Korrelation für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung in Abhängigkeit von der *Hammetschen* Aciditätsfunktion und dem *t*-Butanolgehalt an. Diese Korrelation ist auf der Grundlage von Reaktordaten ermittelt worden. Zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus diesen Reaktordaten müssen die Löslichkeit sowie der Diffusionskoeffizient des Isobutens in der jeweiligen Lösung und der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient bekannt sein.

Die Annahme eines konstanten flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten ist bei der starken Änderung der dynamischen Viskosität mit der Schwefelsäure- und der *t*-Butanolkonzentration¹³ zweifelhaft. Für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten wird ebenfalls wie von *Gehlawat* und *Sharma*⁴ die *Stokes-Einstein*-Beziehung verwendet. Die verwendeten Löslichkeiten, über die in¹⁴ ausführlich berichtet worden ist, sind aus den in⁷ dargelegten Gründen bei höheren Säurekonzentrationen fehlerhaft. Daher hat diese Korrelation zur Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hydratation des Isobutens nur eingeschränkte Relevanz.

Experimentelles

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k läßt sich für ein Gas-Flüssigphasesystem mit einer langsamen Reaktion (pseudo-)erster Ordnung in der Flüssigphase, wie sie bei der Isobutenabsorption vorliegt, aus dem Absorptions-

strom R bei Kenntnis der Parameter Flüssigphasevolumen V_1 , Gaslöslichkeit c^* , Stoffübergangszahl k_1 und spezifische Phasengrenzfläche a' bestimmen

$$R = \frac{k \cdot k_1}{k + k_1 a'} c^* a' V_1. \quad (1)$$

Im Kinetikbereich, in dem der Stoffübergang schneller ist als die chemische Reaktion, gilt

$$\frac{k_1 a'}{k} \gg 1, \quad (2)$$

so daß sich Gleichung (1) vereinfacht zu

$$R = k \cdot c^* \cdot V_1. \quad (3)$$

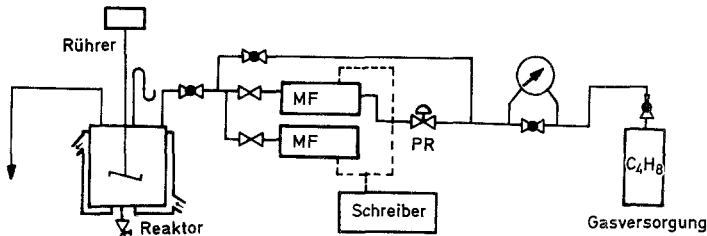


Abb. 1. Schematisches Fließbild der Apparatur zur Bestimmung der Gaslöslichkeit und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Werden der Absorptionsstrom R und das Flüssigkeitsvolumen V_1 experimentell bestimmt, können mit Hilfe eines Iterationsverfahrens¹⁷ die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und die Gaslöslichkeit simultan bestimmt werden.

Die Überprüfung des Vorliegens des kinetischen Bereichs, d. h. der Gültigkeit von Gleichung (3), kann bei Absorption in einem Rührreaktor durch Variation des Flüssigphasevolumens sowie durch Variation der Phasengrenzfläche über die Rührerdrehzahl sichergestellt werden.

Die Versuchsanordnung ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Isobuten wird aus einer Gasbombe über eine Druckregleinrichtung PR und über Massendurchflußmeßgeräte MF in einen auf 25 °C temperierten, mit Schikanen ausgestatteten Rührkessel geleitet. Unter Druckkonstanthaltung wird die absorbierte Menge Isobuten nachgeführt. Der instationäre Absorptionsverlauf wird von einem Schreiber aufgezeichnet und gleichzeitig integriert.

Ergebnisse und Diskussion

Die erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind in Abb. 2 für eine Temperatur von 25 °C logarithmisch gegen die $-H_0$ -Werte aus¹⁵ aufgetragen. Es ergeben sich für die verschiedenen Wasser—*t*-Butanol-Volumenverhältnisse lineare Abhängigkeiten.

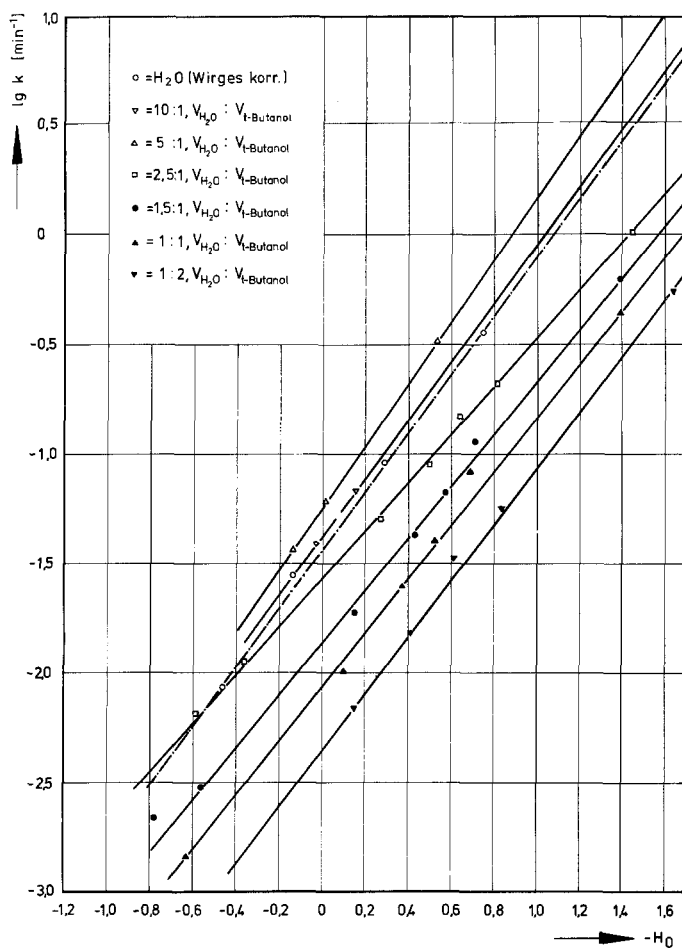


Abb. 2. Abhängigkeit der logarithmischen Geschwindigkeitskonstanten von der Hammettschen Aciditätsfunktion für verschiedene Wasser—*t*-Butanol-Volumenverhältnisse

Zum Vergleich sind auch die von *Wirges*⁹ angegebenen Werte eingetragen. Da *Wirges* die von *Paul* und *Long*¹⁰ angegebenen H_0 -Werte benutzte, die inzwischen von *Bascombe* und *Belle*¹¹ korrigiert wurden, ergibt sich mit diesen korrigierten H_0 -Werten eine andere Steigung (statt 1,5 nur 1,33).

Die Geraden für die Wasser—*t*-Butanol-Volumenverhältnisse 10:1 und 5:1 laufen mit der für wäßrige Schwefelsäure nahezu parallel. Auf der Basis der dargestellten linearen Abhängigkeiten können Reaktions-

geschwindigkeitskonstanten auch über den kinetischen Bereich der Reaktion hinaus extrapoliert werden.

Um die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie für die Hydratisierung des Isobutens von der *t*-Butanolkonzentration zu bestimmen, wurden die Messungen mit 2 M-H₂SO₄ und den verschiedenen *t*-Butanolkonzentrationen auch bei 15 °C und 35 °C durchgeführt.

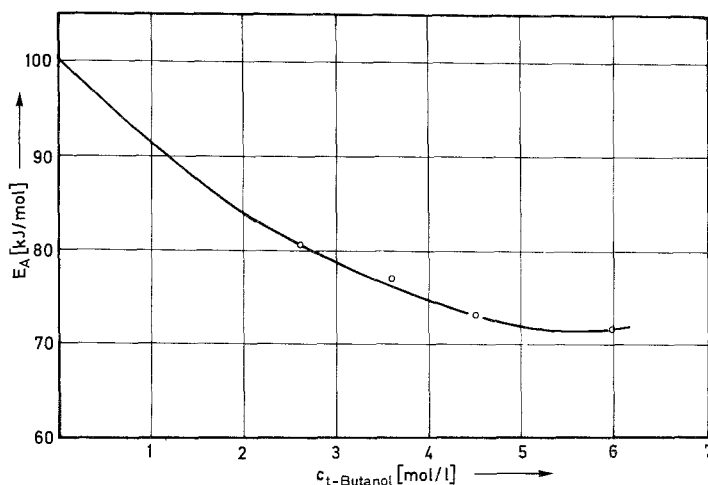


Abb. 3. Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie von der *t*-Butanolkonzentration

Da die Abhängigkeit der Lösungswärme des Isobutens vom *t*-Butanolgehalt sehr gering ist (es wurden Änderungen gefunden, die innerhalb der Fehlergrenze der Meßanordnung liegen), wurde eine konstante Lösungswärme von 19,85 kJ/mol angenommen. Dies ist der Wert, den *Warnecke*¹⁶ aus Werten von *Wirges*⁹ erhalten hat.

Abb. 3 zeigt diese Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von der *t*-Butanolkonzentration. Die Aktivierungsenergie der Hydratation des Isobutens mittels H₂SO₄ nimmt danach mit zunehmendem *t*-Butanolgehalt ab.

Literatur

- ¹ *Astarita G.*, Mass Transfer with Chemical Reactions. Amsterdam: Elsevier. 1967.
- ² *Kröper H., Schlömer K., Weitz H. M.*, Erdöl und Kohle **22**, 605 (1969).
- ³ *Taft R. W.*, Amer. Chem. Soc. **74**, 5372 (1952).
- ⁴ *Gehlawat J. K., Sharma M. M.*, Chem. Eng. Sci. **23**, 1173 (1968).
- ⁵ *Setschenow M.*, Ann. Chim. Phys. **25**, 226 (1892).

- ⁶ *van Krevelen D. W., Hoftijzer P. J.*, Chimie et Industrie: Numero Speciale di XXIIe Congrès International de Chimie Industrielle, Bruxelles, September 1948, p. 168.
- ⁷ *Friedrich A., Warnecke H.-J., Langemann H.*, Process Design Quaterly, im Druck.
- ⁸ *Friedrich A., Warnecke H.-J., Langemann H.*, Chem. Eng. Sci. **35**, 469 (1980).
- ⁹ *Wirges H. P.*, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 1970.
- ¹⁰ *Paul M. A., Long F. A.*, Chem. Rev. **57**, 1 (1957).
- ¹¹ *Bascombe K. N., Bell R. P.*, J. Chem. Soc. **1959**, 1096.
- ¹² *Deckwer W. D., Popovic M., Allenbach U.*, Reaction Kinetics and Catalysis Letters **3**, 449 (1975).
- ¹³ *Wirges H. P., Warnecke H.-J., Friedrich A.*, Chem. Eng. Data **22**, 165 (1977).
- ¹⁴ *Deckwer W. D.*, J. of Chem. Eng. Data **21**, 175 (1976).
- ¹⁵ *Friedrich A., Warnecke H.-J., Langemann H.*, Z. Phys. Chem., Leipzig, eingereicht.
- ¹⁶ *Warnecke H.-J.*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1974.
- ¹⁷ *Friedrich A., Warnecke H.-J., Langemann H.*, Chem. Ing. Techn., im Druck.