

**Г.В. Романюк, З.М. Коваль, О.М. Романюк**

*Національний університет "Львівська політехніка",  
вул. С. Бандери, 12, 79013, м. Львів, Україна*

## КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ РЕАКЦІЇ ДИСПРОПОРЦІОНУВАННЯ ЕТИЛАКРОЛЕЇНУ В ПРИСУТНОСТІ ЕТИЛАЛІЛАТУ АЛЮМІНІЮ

Реакція диспропорціонування ненасичених альдегідів дає можливість одностадійного синтезу алкенілакрилатів. Кращими каталізаторами цієї реакції є алкогольяти алюмінію. З метою оптимізації процесу ми досліджували кінетичні закономірності реакції.

Встановлено, що у випадку диспропорціонування етилакролеїну в присутності етилалілату алюмінію порядок реакції, визначений по залежності початкових швидкостей витрати альдегіду від початкових концентрацій реагентів по каталізатору рівний 1, по альдегіду – 2. Такий порядок по альдегіду зберігається до глибини перетворення 90%. Це може свідчити про те, що даний процес не є автокаталітичним і не гальмується в помітній мірі продуктами реакції.

Емпіричне рівняння швидкості витрати альдегіду має вигляд:

$$-\frac{d[RCHO]}{dt} = k[RCHO]^2[кт] = k_{\text{еф}}[RCHO]^2$$

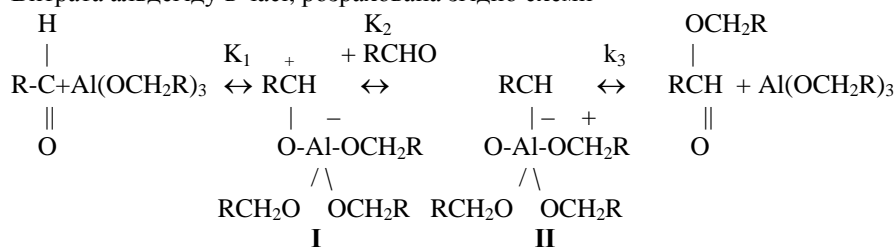
Ефективна константа швидкості реакції ( $k_{\text{еф}}$ ), обчислена за рівнянням другого порядку, зберігає сталість у часі, не залежить від початкових концентрацій альдегіду і лінійно зростає з ростом концентрації каталізатора.

Температурний хід константи швидкості реакції диспропорціонування етилакролеїну в присутності етилалілату алюмінію описується виразом:

$$k_{\text{еф}} = (0,49 \pm 0,05) \exp[-(27,0 \pm 2,7) / RT][кт], \text{ л}^2 / \text{моль}^2 \cdot \text{с}$$

Шляхом графічного розв'язку рівняння Ейрінга визначені ентальпія  $\Delta H^\ddagger = 24,5 \pm 2,5 \text{ кДж / моль}$ , та ентропія активації реакції  $\Delta S^\ddagger = -197 \pm 20 \text{ Дж / моль} \cdot \text{град}$ .

Витрата альдегіду в часі, розрахована згідно схеми



методом квазістаціонарних концентрацій описується виразом, який зводиться до вигляду:

$$- \frac{d[RCHO]}{dt} = 2K_1K_2k_3[RCHO]^2[кт]_0,$$

якщо лімітуючою стадією є комплексоутворення та гідридний перенос, тобто  $k_{-2} \gg k_3$ ;  $k_{-1}k_{-2} \gg k_1k_{-2}$ ,  $k_1k_2$ ,  $k_2k_3$ . У цьому випадку визначена експериментально ефективна константа швидкості рівна:  $k_{\text{еф}} = 2 K_1K_2k_3$ , а визначена експериментально величина енергії активації становить собою алгебраїчну суму енергії активації третьої стадії реакції  $E_4$  і ентальпій рівноважних реакцій утворення комплексів I і II.