

Т. Л. Пучкова, Н. Н. Батыршин, Х. Э. Харлампи

КИНЕТИКА АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА ДЕЦЕНОМ-1 В ПРИСУТСТВИИ БЕНТОНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИКАТИОНОМ АЛЮМИНИЯ (Б-ОН)

Ключевые слова: фенол, децен-1, алкилирование, концентрация, константа скорости.

Для исследования кинетики алкилирования фенола деценом-1 реакцию проводили в температурном интервале 140°C - 160°C, концентрации реагентов (фенола и децена) в различные моменты времени определяли хроматографически. Полученная эффективная константа может быть использована для определения математической модели реактора и расчета объема реактора при различной степени превращения.

Keywords: phenol, decene-1, alkylation, concentration, the rate constant.

For the study kinetics of the alkylation reaction of phenol decene-1 was carried out in the temperature range 140°C - 160°C, the concentration of reagents (phenol and decene) was determined by chromatography in different times. To determine a mathematical model for calculating the amount of the reactor and the reactor with varying conversion can be used the resulting effective constant.

Введение

Синтез алкилфенолов алкилированием фенола высшими олефинами можно осуществить в присутствии различных катализаторов, которыми обычно служат минеральные или органические кислоты, галогениды металлов, катионообменные смолы, алюмосиликаты и другие соединения кислотного характера [1].

В связи с отсутствием в литературе сведений о кинетике реакции алкилирования фенола высшими линейными α -олефинами в присутствии модифицированных бентонитовых глин, перед нами была поставлена задача исследовать кинетические закономерности реакции и восполнить пробел в данном вопросе.

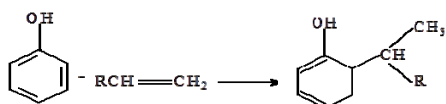
Экспериментальная часть

В работе [2] приведены результаты исследования реакции алкилирования фенола деценом-1 с участием катализаторов, приготовленных модифицированием природного бентонита. Катализаторы готовили на основе природного бентонита месторождения республики Татарстан. Бентонит модифицировали раствором серной кислоты, солями аммония, алюминия и гидроксикатиона алюминия [3].

Реакцию алкилирования фенола деценом-1 проводили в жидкой фазе, в термостатированной трехгорлой колбе, снабженной термометром, обратным холодильником и мешалкой.

В связи с получением максимального выхода моноалкилфенола (82,1%) в реакции алкилирования фенола деценом-1 в присутствии бентонита, модифицированного раствором гидроксикатиона алюминия [4] следующим этапом работы являлось изучение кинетических закономерностей реакции в присутствии вышеуказанного катализатора.

Реакция алкилирования в данных условиях ($t=140^\circ\text{C}$ - 160°C , фенол:децен=2:1(моль), фенол:Б-ОН=1:1(мас.) протекает по следующей схеме:



Поскольку в реакции образуются только моноалкилфенолы и ее можно считать необратимой, то вкладом побочных реакций можно пренебречь.

Кинетические исследования реакции алкилирования фенола деценом-1 проводили в температурном интервале 140°C - 160°C, анализ исходных реагентов (фенола и децена) и продуктов реакции проводили методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрографии. Для этой цели применяли хроматограф "Хроматек-Кристалл" с пламенно-ионизационным детектором и программированным нагревом колонки: капиллярная колонка 30 м, фаза - неполярная; газ-носитель - гелий; $V=20^\circ\text{C}/\text{мин.}$; величина пробы 0,1 мкл; температура детектора 290°C, испарителя 280°C. В качестве жидкой фазы использовали 100% диметилполилосан. Хромато-масс-спектрометрическое исследование проводилось на приборе DFS Thermo Electron Corporation (Германия). Метод ионизации: электронный удар. Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ, температура источника ионов 290°C. Использовалась капиллярная колонка ID-BPX5, длина -60 м, диаметр-0.32 мм. Газ-носитель - гелий.

Результаты и их обсуждение

На основании полученных данных хроматографии в результате реакции алкилирования фенола деценом-1 в присутствии катализатора, модифицированного гидроксикатионом алюминия (Б-ОН) образуется смесь орто- и пара-моноалкилфенолов. Экспериментально установлено, что скорость образования моноалкилфенола выражается кинетическим уравнением бимолекулярной реакции:

$$W = k [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] [\text{C}_{10}\text{H}_{20}]$$

Соответствующие кинетические кривые представлены на рис. 1.

Константа скорости вычислялась в предположении общего второго порядка реакции и включает концентрацию катализатора, поверхность и другие диффузионные параметры (табл. 1).

Константу скорости второго порядка при условии равенства начальных концентраций исходных реагентов вычисляли [5] по полулогариф-

мическим анаморфозам кинетических кривых (рис.2) из уравнения:

$$\ln \left[\frac{[C_{10}H_{20}]_0 - [C_6H_5OH]_0 + [C_6H_5OH]}{[C_6H_5OH]} \right]$$

$$\ln \left[\frac{[C_{10}H_{20}]_0}{[C_6H_5OH]} \right] + k \cdot \tau \cdot ([C_{10}H_{20}]_0 - [C_6H_5OH]_0)$$

где $[C_6H_5OH]_0$ и $[C_6H_5OH]$ – исходные и текущая и исходные концентрации фенола в реакционной смеси, моль/л; $[C_{10}H_{20}]_0$ – исходная концентрация дещена-1, моль/л; τ – время, мин.

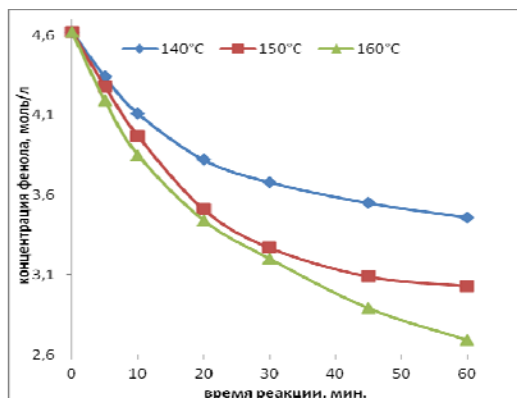


Рис. 1 – Кинетические кривые расходования фенола ($[C_6H_5OH]_0 = 4,619$ моль/л)

Таблица 1 – Вычисленные константы скоростей в зависимости от температуры

T, °C	k · 10 ⁴ , л/моль · с
140	0,67
150	1,2
160	2,2

Как видим, экспериментальные точки с высокими коэффициентами корреляции ложатся на прямую, что подтверждает общий второй порядок реакции (рис.2). Энергию активации процесса определяли по температурному ходу константы скорости в координатах $\ln k - 1000/T$ (рис.3).

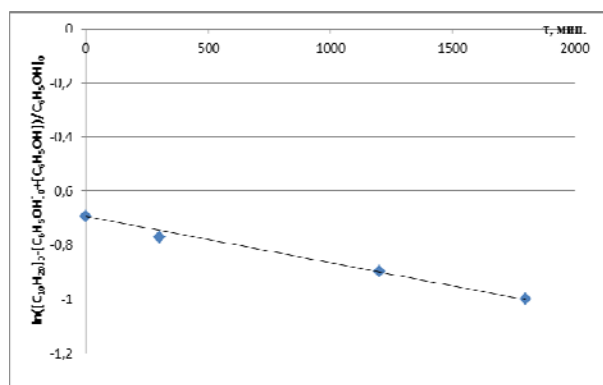


Рис. 2 – Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой расходования фенола при температуре 140°C

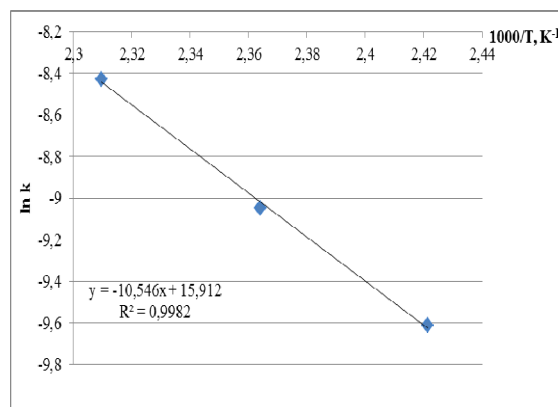


Рис. 3 – Графическое определение энергии активации

Из тангенса угла наклона прямой и отсекаемого по оси ординат отрезка получено выражение для температурной зависимости константы [5]: $k = (8,12 \pm 2) \cdot 10^6 \exp((-87,6 \pm 4) \cdot 10^3/RT)$, л/моль · сек

Полученная эффективная константа может быть использована для определения математической модели реактора и расчета объема реактора при различной степени превращения.

Литература

1. Серебряков, Б.Р. Высшие олефины / Б.Р.Серебряков и др. - Л.: Химия, 1984. - С. 264.
2. Пучкова, Т.Л. Алкилирование фенола дещеном-1 в присутствии катализаторов на основе природных алюмосиликатов/ Т.Л.Пучкова, Э.В.Чиркунов, А.М. Губайдуллина, Х.Э.Харлампики // Вестник Казанского технологического университета. - 2011. - Т.14. - №8 - С. 158-164.
3. Мустакимов, Э.Р. Реакционная способность модифицированных бентонитов в реакциях алкилирования бензола высшими α-олефинами/Э.Р.Мустакимов, Э.В.Чиркунов, Х.Э.Харлампики// Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2003. - Т.46. - вып. 1. - С. 141-146.
4. Пучкова, Т.Л. Модификация природного бентонита (H/NH₃⁺, Al(NO₃)₃³⁺, OH⁻) и исследование его физикохимических свойств / Т.Л.Пучкова, А.И.Салахутдинова, Т.З.Лыгина, А.М. Губайдуллина, Х.Э.Харлампики // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - Т.15. - №4 - С. 44-46
5. Эммануэль, Н. М. Курс химической кинетики/ Н.М. Эммануэль, Д.Г. Кнорре. - М.: Высшая школа.- 1981. - 431 с.