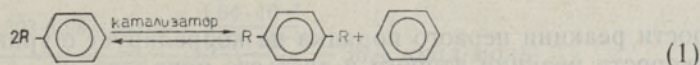


Я. ИЙЕРС, С. ФАЙНГОЛЬД

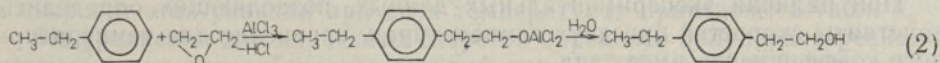
КИНЕТИКА ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА И ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ДИЭТИЛБЕНЗОЛА

В кислотном катализе с участием фенилалканов протекает реакция диспропорционирования, которая во многих случаях определяет состав конечных продуктов синтеза:



Особое значение эта реакция имеет в промышленных синтезах алкилирования бензола алкенами, переалкилирования диалкилбензолов, получения алкилфенилэтиловых спиртов и т. д. Удельное значение реакций диспропорционирования алкильных групп в отдельных процессах зависит от рода и качества кислотного катализатора, температуры реакции и начальной концентрации реагирующих веществ, длины цепи и строения алкильного радикала. В реакциях алкилирования бензола алкенами или переалкилирования диалкилбензолов эта реакция протекает при избытке бензола и порядок ее различен по отношению к отдельным компонентам [1, 2].

В данной работе эта реакция рассматривается в условиях, соответствующих синтезу алкилфенилэтиловых спиртов:



т. е. при относительно низких температурах и большом избытке хлористого алюминия (1—3 моля на моль этилбензола). Методика синтеза и хроматографического анализа продуктов приведены в сообщении [3].

Для получения кинетических характеристик этой реакции проводятся специальные опыты. В реактор загружается этилбензол, охлаждается до -10°C и при энергичном перемешивании прибавляется хлористый алюминий в молярном соотношении 3:1. Через каждые 15 мин отбирается проба и быстро выливается на лед для торможения реакции. После отбора пятой пробы температура поднимается до 0°C и последовательно отбирается еще 5 проб и т. д. Последняя проба отбирается при комнатной температуре и 16-часовой выдержке.

Все вычисления сделаны на основе газохроматографического анализа отдельных проб и характеризуют состав продуктов и исходных веществ, соответствующих данной температуре реакции.

Данные о скорости реакции диспропорционирования этилбензола при температурах 0° и -10°C приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что диспропорционирование этилбензола является мономолекулярной реакцией первого порядка. Константа ско-

Таблица 1

Скорость реакции диспропорционирования этилбензола

При -10°C			При 0°C		
Время от- бора проб, мин	Отношение C_0/C , моль %	Константа скорости, $k_1 \cdot 10^{-3}$, мин $^{-1}$	Время от- бора проб, мин	Отношение C_0/C , моль %	Константа скорости, $k_2 \cdot 10^{-2}$, мин $^{-1}$
0	1,000	—	0	1,000	—
15	1,019	1,23	15	1,267	1,58
30	1,039	1,27	30	1,660	1,64
45	1,060	1,29	45	2,055	1,60
60	1,081	1,29	60	2,695	1,66
Среднее	68,8	1,27	68,8		1,64

рости реакции первого порядка не коррелирует с уравнением константы скорости реакции второго и третьего порядков.

Изменение логарифмов концентрации во времени носит линейный характер. Из уравнения для константы скорости определен полупериод реакции диспропорционирования этилбензола, который при -10°C составляет 546 мин, а при 0°C — 42,3 мин, причем полупериод не зависит от исходной концентрации, что также указывает на первый порядок реакции.

Энергия активации E была вычислена на основании уравнения Аррениуса

$$\lg k = \lg k' - \frac{E}{2,303 \cdot RT} \quad (3)$$

или, переходя к натуральным логарифмам,

$$k = k' e^{-E/RT}. \quad (4)$$

При наличии экспериментальных данных, позволяющих определить константы скоростей при двух температурах, уравнение для температурного коэффициента имеет вид

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}} \quad (5)$$

и для энергии активации

$$E = \frac{2,303 RT_1 \cdot T_2 \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1}, \quad (6)$$

где R — универсальная газовая постоянная, равная 1,987 кал/град · г-моль;

T_1 и T_2 — температура реакции в $^\circ\text{K}$;

k_1 и k_2 — константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2 .

Энергия активации реакции диспропорционирования этилбензола по уравнению (6) составляет

Таблица 2

Диспропорционирование этилбензола и изомерный состав диэтилбензола

Время реакции, мин	Температура реакции, °C	Соотношение этилбензола и диэтилбензола в реакционной смеси, моль %		Изомерный состав диэтилбензола, %		
		этилбензол	диэтилбензол	мета-	орто-	пара-
15	-10	97,61	2,39	99,1	—	—
30	-10	97,33	2,67	92,3	1,98	5,76
45	-10	97,07	2,93	85,7	4,00	10,30
60	-10	96,8	3,20	79,8	6,14	14,06
75	-10	96,54	3,46	74,3	8,5	17,19
15	0	95,53	4,47	57,1	18,41	24,49
30	0	93,14	6,86	47,5	22,08	30,41
45	0	90,95	9,05	40,0	26,42	33,58
60	0	88,91	11,09	34,2	31,70	34,16
75	0	87,0	13,0	29,6	38,02	32,35
750	20	70,2	29,8	14,47	56,13	29,40

$$E = \frac{2,303 \cdot 1,987 \cdot 263 \cdot 273 \cdot \frac{1,64 \cdot 10^{-2}}{1,27 \cdot 10^{-3}}}{273 - 263} = 36,4 \text{ ккал/моль}$$

и температурный коэффициент скорости этой реакции по Вант-Гоффу равен приблизительно 13.

Такой высокий температурный коэффициент объясняется, по-видимому, большим количеством применяемого хлористого алюминия (1—3 моля на моль этилбензола). С увеличением температуры возрастают растворимость хлористого алюминия в этилбензоле и количество катализируемого комплекса хлористого алюминия с этилбензолом.

При диспропорционировании этилбензола вначале образуется *мета*-диэтилбензол, который изомеризуется в *орто*- и *пара*-изомеры (табл. 2). Энергетически наиболее устойчивым является *орто*-изомер, поскольку содержание его в смеси при состоянии равновесия наибольшее — 56,13%. Суммарная скорость образования *пара*- и *орто*-изомеров равна скорости изомеризации *мета*-изомера.

Реакция изомеризации диэтилбензола имеет первый порядок. Данные о скорости этой реакции при двух температурах приведены в табл. 3.

Из уравнения для константы скорости определен полупериод реакции изомеризации диэтилбензола, который при -10°C равен 120 мин, а при 0°C — 40,6 мин.

Энергия активации реакции изомеризации диэтилбензола по уравнению (6) составляет

$$E = \frac{2,303 \cdot 1,987 \cdot 263 \cdot 273 \cdot \frac{1,713 \cdot 10^{-2}}{5,770 \cdot 10^{-3}}}{273 - 263} = 16,1 \text{ ккал/моль}$$

и температурный коэффициент скорости этой реакции равен

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = \frac{1,713 \cdot 10^{-2}}{5,770 \cdot 10^{-3}} = 2,96.$$

В данном случае температурный коэффициент подчиняется правилу Вант-Гоффа, хотя применяемое количество катализатора сравнительно больше, чем в обычных реакциях алкилирования.

Таблица 3

Скорость изомеризации диэтилбензола

При -10°C			При 0°C		
Время отбора проб, мин	Отношение C_0/C , моль %	Константа скорости, $k_1 \cdot 10^{-3}$, мин $^{-1}$	Время отбора проб, мин	Отношение C_0/C , моль %	Константа скорости, $k_2 \cdot 10^{-2}$, мин $^{-1}$
0	1,0000	—	0	1,0000	—
15	1,0890	5,696	15	1,2912	1,703
30	1,1892	5,781	30	1,6710	1,712
45	1,2966	5,778	45	2,1633	1,715
60	1,4158	5,796	60	2,8121	1,723
90	1,6831	5,786	90	4,6725	1,713
120	2,0021	5,784	120	7,8132	1,714
Среднее	14,47	5,770		14,47	1,713

Концентрация катализатора в ходе оксиэтилирования уменьшается, так как хлористый алюминий входит в состав продуктов синтеза. В данном случае хлористый алюминий выполняет функции не только катализатора, но и реагента. Поэтому основная часть диэтилбензола образуется в начале реакции. Реакции диспропорционирования и изомеризации протекают в основном в первой стадии синтеза. В дальнейшем роль их уменьшается и к концу процесса становится вовсе незначительной.

Выводы

1. Определены кинетические показатели побочных реакций диспропорционирования этилбензола и изомеризации диэтилбензола, сопровождающих основную реакцию присоединения окиси этилена к этилбензолу при получении этилфенилэтилового спирта.

2. Диспропорционирование этилбензола при избытке хлористого алюминия является реакцией первого порядка; константа скорости при -10°C равна $1,27 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$ и при 0°C $1,64 \cdot 10^{-2}$ мин $^{-1}$, энергия активации составляет 36,4 ккал/моль; температурный коэффициент равен приблизительно 13.

3. Изомеризация диэтилбензола при избытке хлористого алюминия является реакцией первого порядка; константа скорости при -10°C составляет $5,77 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$, а при 0°C $1,713 \cdot 10^{-2}$ мин $^{-1}$; энергия активации равна 16,1 ккал/моль; температурный коэффициент — приблизительно 3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев Н. Н., Орешин М. М., Нефтехимия, 7, № 1, 26 (1967).
2. Лебедев Н. Н., Орешин М. М., Нефтехимия, 7, № 2, 199 (1967).
3. Файнгольд С. И., Йерс Я. Х., Синтез этилфенилэтиловых спиртов, В сб. статей III Всес. совещ. по синтезу и терминологии ПАВ, Таллин, 1972.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
28/IV 1972

J. JOERS, S. FAINGOLD

ETÜÜLBENSEENI DISPROPORTSIONEERUMISREAKTSIOONI JA DIETÜÜLBENSEENI ISOMERISATSIOONIREAKTSIOONI KINEETIKAST

Iseloomustatakse etüülbenseeni disproportsioneerumisreaktsiooni ja dietüülbenseeni isomerisatsiooni kineetikat etüülfenüületanooli sünteesi kõrvalreaktsioonides.

Näidatakse, et need reaktsioonid on esimest järku, ja kirjeldatakse järgmisi kineetilisi parameetreid:

a) disproportsioneerumisreaktsiooni aktiveerimisenergia $E=36,4$ KCal/mol, kiiruskonstant temperatuuril -10°C $k=1,27 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, temperatuuril 0°C $k=1,64 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, temperatuurikoefitsient on umbes 13;

b) dietüülbenseeni isomerisatsioonireaktsiooni aktiveerimisenergia $E=16,1$ KCal/mol, kiiruskonstant temperatuuril -10°C $k=5,77 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ja temperatuuril 0°C $k=1,71 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, temperatuurikoefitsient umbes 3.

J. JOERS, S. FAINGOLD

THE KINETICS OF THE DISPROPORTIONATION OF ETHYL BENZENE AND ISOMERISATION OF DIETHYL BENZENE

The article introduces the results of the kinetic studies of the disproportionation reaction of ethyl benzene and isomerisation reaction of diethyl benzene in the case if the above-mentioned reactions occur as by-reactions upon the synthesis of ethylphenylethanols in the presence of aluminium chloride.

The reactions under the examination are reactions of the first order. The activation energy of disproportionation is 36.4 KCal/mol, and of the reaction of isomerisation — 16.1 KCal/mol.

The speed constant of the reaction of isomerisation at the temperature of -10°C is $5.77 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, and at 0°C it is $1.71 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$.

The temperature coefficient for the reaction of disproportionation is 13, and 3 for the reaction of isomerisation.