

Я. ИЙЕРС, С. ФАЙНГОЛЬД

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ 2-ФЕНИЛБУТАНА

Синтез алкилфенилэтанола путем присоединения окиси этилена к фенилалканам при избытке хлористого алюминия сопровождается параллельным диспропорционированием фенилалканов. В результате этой побочной реакции в реакционной смеси появляются диалкилбензолы, из которых получают нежелательные диалкилфенилэтанола. Методика синтеза и описание установки приведены в сообщениях [1, 2].

При синтезе алкилфенилэтанола с короткой боковой алкильной цепью (C_2) относительная реакционная способность диалкилбензолов по Ингольду выше, чем моноалкилбензолов. С удлинением алкильной цепи реакционная способность диалкилбензолов снижается и в реакционной смеси появляются углеводороды, выкипающие в тех же температурных интервалах, что и целевые спирты. Для получения спиртов, не загрязненных углеводородами, оксиэтилирование необходимо вести в условиях, исключающих или снижающих до минимума реакцию диспропорционирования фенилалканов.

Первым этапом в решении этого вопроса является определение констант скоростей реакции диспропорционирования.

Диспропорционирование 2-фенилбутана изучалось при молярном соотношении 2-фенилбутан — хлористый алюминий, равном 3:1. Такое соотношение реагентов приблизительно имитирует условия оксиэтилирования фенилалканов. Для определения состава реакционной смеси в данный момент времени использовали специальную методику торможения реакции в отобранной пробе [1]. Определение констант скоростей при разных температурах процесса позволяет вычислить температурный коэффициент реакции и определить тем самым оптимальные условия синтеза алкилфенилэтиловых спиртов с наименьшим количеством диалкилбензолов.

Кинетические показатели диспропорционирования 2-фенилбутана при $+6^\circ\text{C}$ в различные периоды реакции приведены в табл. 1 и 2, а также графически изображены на рис. 1 и 2. Зависимость логарифма концентрации от времени имеет различный характер. В начале реакции диспропорционирования фенилалканов зависимость имеет прямолинейный характер (рис. 1, прямая *B*) и выражается $\lg(C - C_\infty) = f(\tau)$, где C — экспериментально найденная концентрация 2-фенилбутана, а C_∞ — равновесная концентрация. При диспропорционировании 2-фенилбутана в начале реакции, примерно до концентрации 70 моль%, образуется главным образом дибутилбензол и реакция удовлетворяет уравнению первого порядка.

Таблица 1

Диспропорционирование 2-фенилбутана в начале реакции при температуре +6° С

Время реакции, мин	C , моль%, при $C_{\infty}=0$	$\lg C$ при $C_{\infty}=0$	C , моль%, при $C_{\infty}=70,00$	$\lg C$ при $C_{\infty}=70,00$	C_0/C при $C_{\infty}=70,00$	$\lg C_0/C$ при $C_{\infty}=70,00$	$\kappa \cdot 10^{-1}$, мин ⁻¹ , при $C_{\infty}=70,00$	C , моль%, при $C_{\infty}=65,00$	$\lg C$ при $C_{\infty}=65,00$	C_0/C при $C_{\infty}=65,00$	$\lg C_0/C$ при $C_{\infty}=65,00$	$\kappa \cdot 10^{-1}$, мин ⁻¹ , при $C_{\infty}=65,00$
0	91,96	1,9636	$C_0=21,96$	1,3416	1,000	0,0000	—	26,96	1,4308	1,000	0,0000	—
1,0	83,48	1,9216	13,48	1,1297	1,629	0,2119	4,881	18,48	1,2667	1,459	0,1641	3,78
1,5	80,48	1,9057	10,48	1,0203	2,096	0,3219	4,942	15,48	1,1897	1,742	0,2410	3,70
2,0	78,25	1,8935	8,25	0,9165	2,663	0,4253	4,897	13,25	1,1222	2,035	0,3086	3,55
3,0	75,00	1,8751	5,0	0,6990	4,392	0,6427	4,534	10,00	1,0000	2,696	0,4308	3,31
4,5	72,41	1,8590	2,41	0,3820	9,107	0,9594	4,910	7,41	0,8698	3,638	0,5609	2,87
5,5	70,20	1,8463						5,20	0,7160	5,185	0,7147	2,99
6,5	68,55	1,8360	Полупериод реакции $\tau_n=1,41$ мин, $k_{cp}=4,913$									
7,5	67,45	1,8290						3,55	0,5502	7,594	0,8804	3,12
8,5	66,22	1,8210						2,45	0,3892	11,00	1,0414	3,20
10,0	64,86	1,8120						1,22	0,0864	22,10	1,3444	3,64

Таблица 2

Диспропорционирование 2-фенилбутана в конце реакции при температуре +6° С

Время реакции, мин	C , моль%, при $C_{\infty}=0$	$\lg C$ при $C_{\infty}=0$	C , моль%, при $C_{\infty}=37,30$	$\lg C$ при $C_{\infty}=37,30$	C_0/C при $C_{\infty}=37,30$	$\lg C_0/C$ при $C_{\infty}=37,30$	$k \cdot 10^{-2}$, мин ⁻¹ , при $C_{\infty}=37,30$	$\lg C$ при $C_{\infty}=39,40$	$\lg C$ при $C_{\infty}=35,00$
0	91,96	1,9636	$C_0=54,66$	1,7377	$C_0=38,64^{**}$	0,000	$C_0=38,64$	1,7207	1,7556
10	64,86	1,8120	27,56	1,4402	1,402	0,1467	3,38	1,4058	1,4751
15	59,98*	1,7780	22,68	1,3556	1,704	0,2314	3,56	1,3130	—
20	56,08	1,7489	18,78	1,2737	2,058	0,3135	3,61	1,2222	1,3238
25	52,95*	1,7239	15,65	1,1945	2,469	0,3925	3,62	1,1320	—
30	50,29*	1,7015	12,99	1,1137	2,974	0,4734	3,63	1,0370	—
40	46,19	1,6645	8,89	0,9489	4,346	0,6381	3,67	0,8319	1,0487
50	43,35*	1,6370	6,05	0,7818	6,387	0,8053	3,71	0,5966	—
60	41,59	1,6189	4,29	0,6325	18,01	1,2555	4,82	0,3404	0,8189
80	39,30	1,5944	2,00	0,3010	38,64	1,5871	4,52	—	0,6335
120	37,29	1,5715	0,00	$\tau_n=18,1$ мин	—	—	$k_{cp}=3,83$	—	0,3598

* Искусственные точки, найденные из функции $\lg C=f(\tau)$ при $C_{\infty}=0$.** Новая начальная концентрация, найденная из функции $\lg C=f(\tau)$ при $C_{\infty}=37,30$.

В интервале концентраций 70 — 65 моль % происходит последовательное образование ди- и трибутилбензолов и реакция перестает соответствовать первому порядку. Характер кривых меняется и не дает линейности функции $\lg C = f(\tau)$ (рис. 1, кривая А). Величины констант скоростей колеблются в довольно широких пределах.

В конце реакции доминирует образование трибутилбензола и полимеров. Равновесие достигается при концентрации 2-фенилбутана $C_{\infty} = 37,30$ моль % (рис. 1, кривая В). Поскольку принятая нами методика анализа позволяет измерять только относительные концентрации 2-фенилбутана и дибутылбензола при отсутствии других компонентов, то данные измерения в конце реакции уже не соответствуют действительной концентрации, хотя полностью отражают характерные для него общие закономерности. Измеряемая при этом концентрация дибутылбензола выполняет роль внутреннего стандарта.

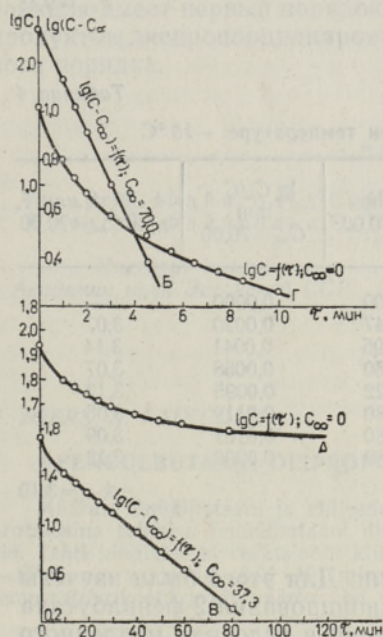


Рис. 1. Диспропорционирование 2-фенилбутана при температуре $+6^{\circ}\text{C}$.

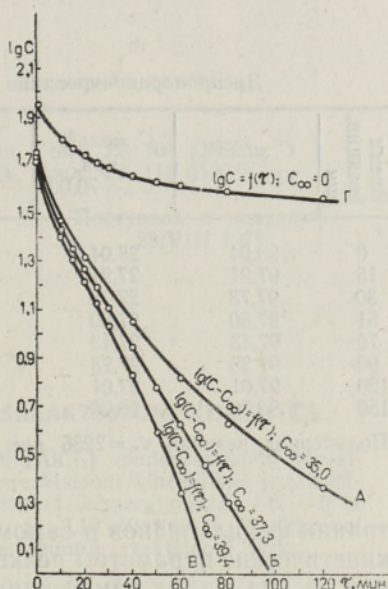


Рис. 2. Диспропорционирование 2-фенилбутана в конце реакции при температуре $+6^{\circ}\text{C}$.

На рис. 2 приведены данные исследования кривой Г, которая соответствует кривой А на рис. 1. Как видно, при $C_{\infty} = 35,00$ и $39,40$ моль % (рис. 2, кривые А и В) величины логарифмов концентраций отклоняются от прямой. В случае $C_{\infty} = 37,30$ моль % (рис. 2, кривая Б) функция $\lg(C - C_{\infty}) = f(\tau)$ становится линейной и мы имеем дело с реакцией первого порядка. Это можно объяснить преобладающим образованием в этом интервале реакции трибутилбензолов или полимеризацией бутилена, образующегося при диспропорционировании и деалкилировании фенилбутана, а также за счет образования нерастворимого комплекса фенилалканов с катализатором.

Поскольку в условиях практического осуществления синтеза алкилфенилэтанолов реакция протекает в более или менее короткие промежутки времени, представляют интерес исследования изменения концен-

Таблица 3

Диспропорционирование 2-фенилбутана при температуре -5°C

Время реакции, мин	C , моль%, при $C_{\infty}=0$	C , моль%, при $C_{\infty}=70,00$	$\lg C$ при $C_{\infty}=70,00$	C_0/C при $C_{\infty}=70,00$	$\lg C_0/C$ при $C_{\infty}=70,00$	$k \cdot 10^{-3}$, мин $^{-1}$, при $C_{\infty}=70,00$
0	99,98	29,98	1,4768	1,000	0,0000	—
5	98,58	28,58	1,4560	1,049	0,0207	9,53
11	96,98	26,98	1,4310	1,111	0,0457	9,57
18	95,29	25,29	1,4030	1,185	0,0738	9,44
25	93,66	23,66	1,3740	1,267	0,1028	9,47
33	91,96	21,96	1,3415	1,365	0,1351	9,43
50	88,64	18,64	1,2704	1,608	0,2062	9,50
65	86,22	16,22	1,2100	1,848	0,2667	9,45

Полупериод реакции $\tau_n = 73$ мин $k_{cp} = 9,48$

Таблица 4

Диспропорционирование 2-фенилбутана при температуре -15°C

Время реакции, мин	C , моль%, при $C_{\infty}=0$	C , моль%, при $C_{\infty}=70,00$	$\lg C$ при $C_{\infty}=70,00$	C_0/C при $C_{\infty}=70,00$	$\lg C_0/C$ при $C_{\infty}=70,00$	$k \cdot 10^{-4}$, мин $^{-1}$, при $C_{\infty}=70,00$
0	98,04	28,04	1,4478	1,0000	0,0000	—
15	97,91	27,91	1,4458	1,0047	0,0020	3,07
30	97,78	27,78	1,4438	1,0095	0,0041	3,14
51	97,60	27,60	1,4409	1,0160	0,0068	3,07
70	97,43	27,43	1,4383	1,0222	0,0095	3,13
90	97,28	27,28	1,4359	1,0280	0,0119	3,05
120	97,01	27,01	1,4316	1,0380	0,0161	3,09
150	96,76	26,76	1,4275	1,0480	0,0203	3,12

Полупериод реакции $\tau_n = 2236$ мин $k_{cp} = 3,10$

трации фенилалканов в самом начале реакции. Для этого были изучены кинетические параметры реакции диспропорционирования 2-фенилбутана при весьма малых изменениях его концентраций в условиях медленного протекания процесса при минусовых температурах. Анализом приведенных выше данных установлено, что изменение концентраций 2-фенилбутана при реакции диспропорционирования находится в интервале от 100 до 70 молярных процентов.

Результаты исследований скорости реакции диспропорционирования 2-фенилбутана при -5 и -15° приведены в табл. 3 и 4. Газохроматографическим анализом установлено, что реакционная смесь содержит только 2-фенилбутан и дибутылбензол.

Температурный коэффициент реакции в этих условиях составляет около 30 ед. Контрольные вычисления температурного коэффициента непосредственно на основе хроматографических пиков дали примерно те же результаты.

Сравнивая эти данные с результатами изучения кинетики диспропорционирования этилбензола в тех же условиях [2], можно прийти к выводу, что наряду с избытком катализатора на температурный коэффициент влияет и длина боковой цепи фенилалкана. С удлинением боковой цепи фенилалканов от этила к бутилу температурный коэффициент увеличивается.

Выводы

1. Определены кинетические показатели побочной реакции диспропорционирования 2-фенилбутана, сопровождающей основную реакцию присоединения окиси этилена к 2-фенилбутану при получении бутилфенилэтилового спирта.
2. Константа скорости диспропорционирования 2-фенилбутана при +6 (средняя), -5 и -10° составляет соответственно $4,91 \cdot 10^{-1}$, $9,48 \cdot 10^{-3}$ и $3,10 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹.
3. Температурный коэффициент реакции диспропорционирования бутилбензола составляет до 30 ед.
4. Порядок реакции диспропорционирования бутилбензола изменяется на различных стадиях протекания основной реакции. Вначале эта реакция имеет первый порядок. По мере накопления в реакционной смеси продуктов диспропорционирования реакция переходит в категорию дробного порядка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иьерс Я., Файнгольд С., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 22, 108 (1973).
2. Иьерс Я., Файнгольд С., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 22, 113 (1973).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
28/VIII 1972

J. JOERS, S. FAINGOLD

2-FENÜÜLBUTAANI DISPROPORTSIONEERUMISREAKTSIOONI KINEETIKA

Määrati fenüülbutaani ja etüleenoksiidi katalüütilisel (AlCl_3) kondensatsioonil kõrvalprotsessina toimuva fenüülbutaani disproportsioneerumisreaktsiooni kineetilised parameetrid. Tehti kindlaks, et reaktsiooni kiiruskonstantide väärtused temperatuuridel +6, -5 ja -15°C on vastavalt $4,91 \cdot 10^{-1} \text{min}^{-1}$, $9,48 \cdot 10^{-3} \text{min}^{-1}$ ja $3,10 \cdot 10^{-4} \text{min}^{-1}$. Reaktsiooni temperatuurikoefitsiendi väärtus on 30. Protsessi kestel muutub reaktsiooni järk.

J. JOERS, S. FAINGOLD

THE KINETICS OF THE DISPROPORTIONATION OF 2-PHENYL BUTANE

Kinetic indices of the disproportionation of phenyl butane as by-reaction upon catalytical (AlCl_3) condensation of oxyethylene and phenyl butane have been determined. The speed constants at the temperatures +6, -5 and -15°C were respectively $4,91 \cdot 10^{-1} \text{min}^{-1}$, $9,48 \cdot 10^{-3} \text{min}^{-1}$ and $3,10 \cdot 10^{-4} \text{min}^{-1}$. The temperature coefficient is 30. The order of the reaction changes during the process.