

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ  
ФЕНОЛА СООЛИГОМЕРОМ БУТАДИЕН-СТИРОЛА**  
**Ибрагимов Ч.Ш.<sup>1</sup>, Юсубов Ф.В.<sup>2</sup> Email: Ibrahimov17114@scientifictext.ru**

<sup>1</sup>Ибрагимов Чингиз Ширин оглы - доктор технических наук, профессор;

<sup>2</sup>Юсубов Фахраддин Вали оглы - доктор технических наук, профессор,  
кафедра нефтехимической технологии и промышленной экологии, химико-технологический факультет,  
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
г. Баку, Азербайджанская Республика

**Аннотация:** с целью ускорения внедрения в промышленность процесса алкилирования фенола соолигомером бутадиев-стирола исследованы научные основы оптимального проектирования данного процесса. Для этого с использованием кинетической модели и экспериментальных данных рассчитаны численные значения их параметров. Исследованы закономерности влияния разных факторов на процесс алкилирования. Для алкилирования количество фенола взято в пределах 1-10%. Изучены скорость реакции алкилирования в зависимости от количества фенола, влияние температуры и времени реакции, количество фенола (5% по отношению к олигомеру), серной кислоты (5% по отношению к фенолу). Таким образом, исследовано влияние различных факторов на реакцию алкилирования фенола соолигомером бутадиев-стирола и определены следующие оптимальные условия: температура-120<sup>0</sup>С; концентрация катализатора (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) - 92%; количество катализатора по отношению к фенолу - 5%; количество фенола по отношению к звеньям бутадиев - 5%; время реакции - 3 часа. Кинетические исследования реакции алкилирования фенола соолигомером бутадиев-стирола проведены при следующих условиях: в пределах температуры 60-120<sup>0</sup>С; первичная концентрация фенола в смеси, в интервале 0,006÷0,06 г/г; время реакции от начала до равновесия - 3 часа.

**Ключевые слова:** алкилирования фенола, соолигомер бутадиев-стирола, кинетика.

**THE KINETIC INVESTIGATION OF THE PROCESS OF PHENOL  
ALKYLATION BY BUTADIENE-STYRENE SOOLIGOMER**  
**Ibrahimov Ch.Sh.<sup>1</sup>, Yusubov F.V.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Ibrahimov Chingiz Shirin ogly - Doctor of technical sciences, Professor;

<sup>2</sup>Yusubov Fakhraddin Vali ogly - Doctor of technical sciences, Professor,  
DEPARTMENT OF PETROCHEMICAL TECHNOLOGY AND INDUSTRIAL ECOLOGY,  
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY,  
AZERBAIJAN STATE UNIVERSITY OF OIL AND TECHNOLOGY,  
BAKU, REPUBLIC OF AZERBAIJAN

**Abstract:** in order to accelerate the introduction of phenol alkylation into industry by the co-oligomer of butadiene-styrene, the scientific basis for the optimal design of this process has been investigated. To do this, using the kinetic model and experimental data, numerical values of their parameters are calculated. The regularities of the influence of various factors on the alkylation process are studied. For alkylation, the amount of phenol is taken in the range of 1-10%. The rate of the alkylation reaction was determined as a function of the amount of phenol, the effect of temperature and reaction time, the amount of phenol (5% with respect to the oligomer), sulfuric acid (5% with respect to phenol). Thus, the influence of various factors on the phenol alkylation reaction with the butadiene-styrene co-oligomer was investigated and the following optimal conditions were determined: temperature-120 C; catalyst concentration (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) -92%; the amount of catalyst relative to phenol-5%; the amount of phenol in relation to the units of butadiene is 5%; the reaction time is 3 hours.

Kinetic studies of the reaction of phenol alkylation with a butadiene-styrene co-oligomer were carried out under the following conditions: within the temperature range of 60-1200 ° C; primary concentration of phenol in the mixture, in the range of 0,006 ÷ 0,06 g / g; the reaction time from the beginning to the equilibrium is 3 hours.

**Keywords:** phenol alkylation, butadiene-styrene co-oligomer, kinetics.

УДК: 62.50 [54+66]

До недавнего времени для производства лакопокрывателей использовали в основном пищевые продукты. Перед исследователями стояла задача в производстве лакопокрытий использовать в качестве сырья синтетические олигомеры и полимеры [1]. В настоящее время также лакопокрытия получают на основе винилароматических углеводородов. Соолигомерное лакопокрытие может быть примером получения продуктов на основе диеновых углеводородов, полученных соолигомеризацией стиролом и их

гомологами [3]. Следовательно, улучшение физико-химических характеристик соолигомера бутадиен-стирола является актуальным [2].

В данной работе основной целью является изложение методов получения новых видов модифицированных соолигомеров на основе фенола, проведение кинетических исследований этих процессов, изучение характеристик полученных соолигомеров.

Была исследована реакция алкилирования фенола соолигомером бутадиен-стирола [4, 5]. В качестве катализатора использованы употребляемые в промышленном масштабе «сиокар» и «серная кислота». Прежде был использован технологически более приемлемый «сиокар». Однако обнаружено, что в условиях реакции алкилирования соолигомера бутадиен-стирола адсорбируется на поверхности катализатора, в результате чего активные центры теряют свою активность. Поэтому при выполнении работы была использована серная кислота. Исследованы закономерности влияния разных факторов на процесс алкилирования. Изучена скорость реакции алкилирования в зависимости от количества фенола, влияния температуры и времени реакции, количество фенола (5% по отношению к олигомеру), серной кислоты (5% по отношению к фенолу). Полученные результаты приведены на рис. 1-4.

Из рисунка 1 видно, что с увеличением температуры и времени процент превращения фенола увеличивается. Первый период реакции алкилирования происходит с большой скоростью, а через час скорость уменьшается. Полное превращение фенола при 120, 130°C достигается через 5 часов.

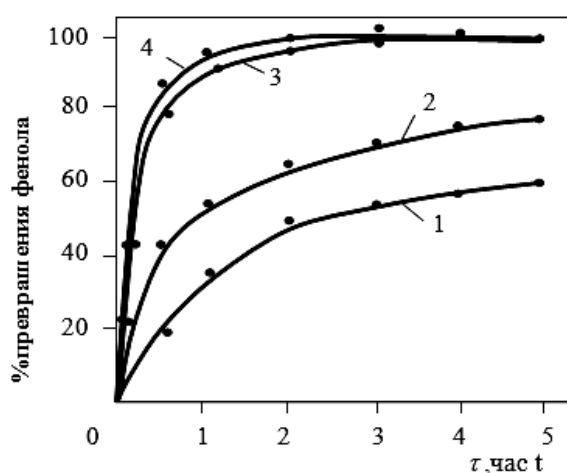


Рис. 1. Влияние температуры и времени на реакцию алкилирования фенола соолигомером бутадиен-стирола: 1 - 60°C; 2 - 100°C; 3 - 120°C; 4 - 130°C. Количество фенола 5% по отношению к количеству звеньев бутадиена, количество катализатора 5% по отношению к фенолу

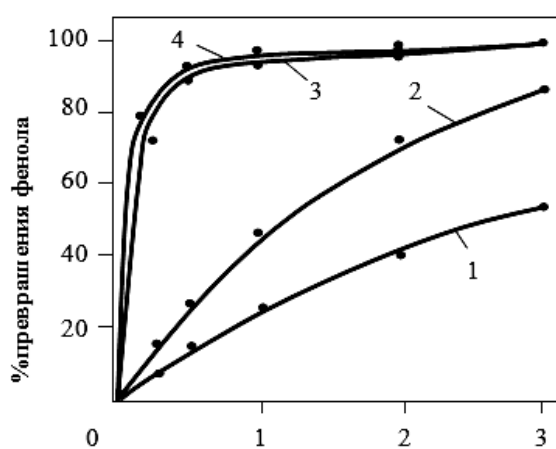


Рис. 2. Влияние концентрации катализатора и времени алкилирования фенола соолигомером бутадиен-стирола: 1-70%; 2-90%; 3-92%; 4-94% температура-120°C. количество фенола-5% по отношению к количеству звеньев бутадиена; количество кислоты 5% по отношению фенолу

На рис. 2 приведены результаты исследований влияния концентрации катализатора (серной кислоты) и времени реакции на алкилирование фенола соолигомером бутадиен-стирола. Видно, что с увеличением концентрации кислоты скорость реакции увеличивается, причем при концентрации 92% и 94% скорость алкилирования фенола увеличивается и завершается через 3 часа, а при 70% и 90% скорость увеличивается равномерно, завершение реакции достигается через 3 часа. Влияние количества кислоты на скорость превращения фенола приведено на рис. 3. Зависимость лако-покрывающих характеристик соолигомеров бутадиен-стирола зависит от количества фенольных фрагментов, вводимых в макроцепи.

Для алкилирования количество фенола взято в пределах 1-10%. Полученные результаты приведены на рис. 4.

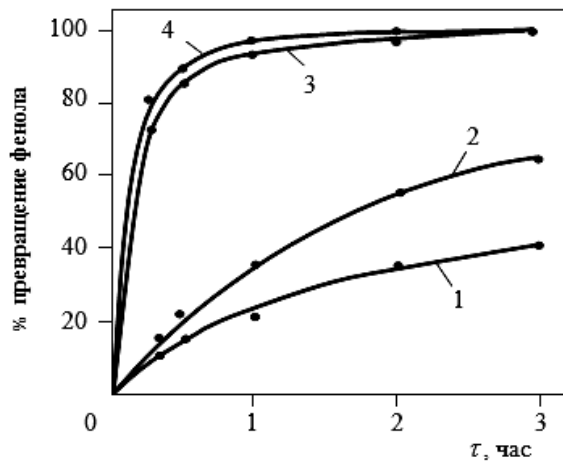


Рис. 3. Влияние количества катализатора на превращение фенола: 1-1%; 2-3%; 3-5%; 4 - 7% по фенолу.

Температура 120°C, количество фенола 5% по отношению к количеству звеньев бутадиена

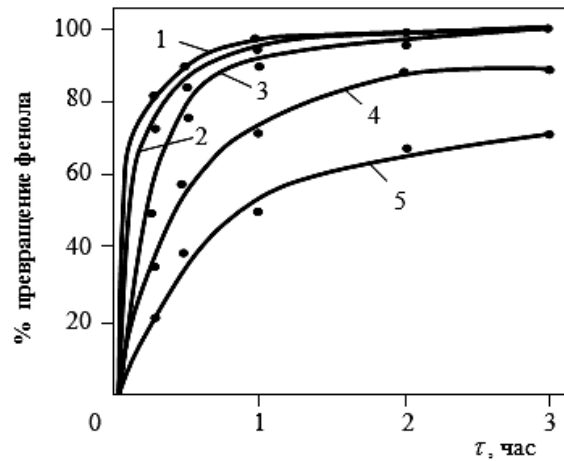


Рис. 4. Влияние количества фенола на его превращение: 1-1%; 2-3%; 3-5%; 4-7%; 5-10% по отношению к количеству звеньев бутадиен.

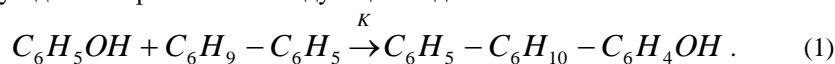
Температура 120°C, количество катализатора 5%

Из рис. 4 видно, что при концентрации фенола 1,3% конверсия фенола завершается в течение 2 часов, а с увеличением концентрации фенола до 7% и 10%, полное превращение длится долго. Это объясняется с тем, что количество карбокатионов доходит до минимума.

Таким образом, исследовано влияние различных факторов на реакцию алкилирования фенола соолигомером бутадиен-стирола и определены следующие оптимальные условия: температура-120°C; концентрация катализатора (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)-92%; количество катализатора по отношению к фенолу-5%; количество фенола по отношению к звеньям бутадиена - 5%; время реакции - 3 часа. Кинетические исследования реакции алкилирования фенола соолигомером бутадиен-стирола проведены при следующих условиях: в пределах температуры 60-120°C; первичная концентрация фенола в смеси, в интервале 0,006÷0,06 г/г; время реакции от начала до равновесия 3 часа.

Количество катализатора (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) взято 5% от количество фенола, а количество катализатора в смеси с бутадиен-стиролом взято 40%.

Рассмотрим формальную кинетику процесса. В общем виде механизм реакции алкилирования фенола соолигомером бутадиен-стирола имеет следующий вид:



Здесь:  $K$  – константа скорость реакции.

На основе этого механизма формула скорости реакции имеет вид:

$$r = K \cdot [C_6H_5OH] \cdot [C_6H_9 - C_6H_5]. \quad (2)$$

Здесь в квадратных скобках изложены концентрации фенола и бутадиен стирола.

Примем следующие обозначения:  $Y_0$  – начальная концентрация фенола, г/г;  $Y$  – количество расходуемого фенола, г/г;  $Z_0$  – начальная концентрация бутадиен-стирола, г/г;  $Z$  – переменная концентрация соолигомера бутадиен-стирола, г/г;  $[kt]$  – концентрация катализатора г/г;  $[pt]$  – доля растворителя смеси, г/г.

По концентрациям веществ, вступающих в реакцию, дифференциальное уравнение скорости реакции можно записывать в виде:

$$\frac{dz}{dt} = -KYZ. \quad (3)$$

В начальный момент, балансовое уравнение веществ, находящихся в реакционной системе, можно записывать в следующем виде:

$$Y + Z + [kt] + [pt] = 1. \quad (4)$$

Отсюда

$$Y = 1 - Z - [kt] - [pt]. \quad (5)$$

Как было отмечено, соолигомер бутадиен-стирола в смеси составляет  $Z_0 = 40\%$  (вес) (т.е. 0,4 г/г). Количество фенола составляет 5% от бутадиен-стирола т.е.  $Y_0 = 0,05 \cdot Z_0 = 0,05 \cdot 0,4 = 0,02$  г/г, а катализатор составляет 5% от фенола, т.е.  $[kt] = 0,05 \cdot Y_0 = 0,05 \cdot 0,02 = 0,001$  г/г. В этом случае  $[pt] = 0,579$ .

Учитывая все это, из (3) получим:

$$\frac{dZ}{dt} = -K \cdot (1 - Z - 0,001 - 0,579) \cdot Z = -K \cdot (0,42 - Z) \cdot Z. \quad (6)$$

Интегрируя (6), получим:

$$\int \frac{dZ}{Z \cdot (0,42 - Z)} = -K \int dt. \quad (7)$$

$$-\frac{1}{0,42} \ln \left| \frac{0,42 - Z}{Z} \right| = -K \cdot t + const \quad (8)$$

или

$$\frac{1}{0,42} \ln \left| \frac{0,42 - Z}{Z} \right| = K \cdot t + const. \quad (9)$$

Учитывая следующее начальное условие:

при  $t = 0$   $Y = Y_0 = 0,02$  и  $Z = Z_0 = 0,40$ .

получим:

$$\frac{1}{0,42} \ln \left| \frac{0,42 - 0,40}{0,40} \right| = const; \quad const = 2,38 \ln |0,05| = 2,38 \cdot (-2,996) = -7,13.$$

Из уравнения (8)

$$\frac{1}{0,42} \cdot \ln \left| \frac{0,42 - Z}{Z} \right| = K \cdot t - 7,13.$$

Отсюда

$$K = \frac{7,13 + 2,38 \ln \left| \frac{0,42 - Z}{Z} \right|}{t}. \quad (10)$$

Если учесть, что  $Z = 1 - Y - [kt] - [pt]$ , то в результате для константы скорости реакции получим следующее выражение при постоянной температуре:

$$k = \frac{7,13 + 2,38 \ln \left| \frac{Y}{0,42 - Y} \right|}{t}. \quad (11)$$

В таблице 1 приведены результаты некоторых расчетов.

Из таблицы 1, подставляя данные  $Y$  и  $t$  в уравнение (11), получены некоторые кинетические параметры алкилирования фенола, результаты которых приведены в таблице 2.

Таблица 1. Кинетические показатели и результаты расчета  $K$  при температурах 60, 80, 120 °C

Время реакции, мин.	Расходы фенола и значения $K$					
	$Y$ , 60°C	$K$ , 60°C	$Y$ , 80°C	$K$ , 80°C	$Y$ , 120°C	$K$ , 120°C
5	0,03	0,205	0,277	1,751	0,813	1,772
10	0,07	0,330	0,309	0,959	0,821	0,890
20	0,105	0,225	0,327	0,510	0,846	0,438
30	0,133	0,176	0,391	0,441	0,869	0,290
40	0,182	0,014	0,462	0,324	0,890	0,216
50	0,228	0,229	0,495	0,235	0,916	0,172
60	0,306	0,159	0,529	0,181	0,928	0,143
120	0,495	0,098	0,587	0,084	0,967	0,071
180			0,664	0,053	0,975	0,047
240					0,976	–
300					0,978	–

Энергия активации рассчитана с использованием уравнения Аррениуса:

$$K = K_n e^{-\frac{E}{RT}} \quad (12)$$

Здесь:  $K_n$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активации;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Логарифмируя (12), получим

$$\ln \bar{K} = \ln K_n - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (13)$$

Из таблицы 2 видно, что константа скорости реакции получает следующие средние значения: при  $T = 333^\circ\text{K}$ ,

$$\bar{K} = 0,1794; \ln \bar{K} = 1,7181; 1/T = 0,003;$$

при  $T = 353^\circ\text{K}$ ,

$$\bar{K} = 0,5041; \ln \bar{K} = -0,685; 1/T = 0,0028;$$

при  $T = 393^\circ\text{K}$ ,

$$\bar{K} = 0,4539; \ln \bar{K} = -0,7899; 1/T = 0,0025.$$

Таблица 2. Расчет параметров процесса алкилирования фенола:  
а) при  $60^\circ\text{C}$

время, $t$ , мин.	$0,42 - Y$	$\frac{Y}{0,42 - Y}$	$\ln \left  \frac{Y}{0,42 - Y} \right $	$2,38 \ln \left  \frac{Y}{0,42 - Y} \right $	$K = \frac{\left( 7,13 + 2,38 \ln \left  \frac{Y}{0,42 - Y} \right  \right)}{t}$
1	2	3	4	5	6
5	0,39	0,00769	-2,5652	-6,1050	0,2050
10	0,35	0,2000	-1,6090	-3,8290	0,3301
20	0,32	0,3281	-1,1140	-2,6510	0,2239
30	0,29	0,4586	-0,7796	-1,8550	0,1758
40	0,24	0,7583	-0,2767	-6,5850	0,0136
50	0,19	1,2000	+0,1823	+4,3390	0,2290
60	0,11	2,7820	+1,0230	+2,4350	0,1594
120	0,07	-7,0000	+1,9460	+4,6310	0,0980

б) при  $80^\circ\text{C}$  (продолжение табл. 2)

1	2	3	4	5	6
5	0,14	1,978	0,682	1,623	1,7510
10	0,11	2,809	1,033	2,458	0,9588
20	0,09	3,633	1,290	3,070	0,5100
30	0,03	13,03	2,567	6,109	0,4413
40	-0,04	-11,55	2,450	5,831	0,3240
50	-0,07	-7,071	1,950	4,641	0,2354
60	-0,11	-4,809	1,570	3,737	0,1811
120	-0,17	-3,453	1,237	2,944	0,0839
180	-0,24	-2,767	1,018	2,423	0,0531

в) при  $120^\circ\text{C}$  (продолжение табл. 2)

1	2	3	4	5	6
5	-0,393	-2,069	0,727	1,720	1,772
10	-0,391	-2,100	0,742	1,766	0,890
20	-0,426	-1,986	0,686	1,633	0,438
30	-0,449	-1,935	0,660	1,572	0,290
40	-0,470	-1,894	0,639	1,521	0,216
50	-0,496	-1,847	0,613	1,459	0,172
60	-0,508	-1,827	0,603	1,435	0,143
120	-0,547	-1,768	0,571	1,359	0,0707
180	-0,555	-1,757	0,565	1,345	0,0470

Подставляя значения  $\ln K$  и  $1/T$  в (13) получим для энергии активации и  $K_n$  следующие значения:  $E = 10260 \text{ kal/mol}$ ,  $K_n = 961260$ .

Подставляя полученные значения в (2) и (12), получим

$$r = 961260 \cdot \exp\left(-\frac{10260}{RT}\right) \cdot [C_6H_5OH] \cdot [C_6H_9 - C_6H_5], \text{ или}$$

$$r = 961260 \cdot \exp\left(-\frac{10260}{RT}\right) \cdot Y \cdot Z. \quad (14)$$

Таким образом, уравнение скорости реакции алкилирования фенола бутадиен-стиролом получено в виде (14).

#### *Список литературы / References*

1. Куликов М.В., Коцель Н.А. Низкомолекулярные эпоксилированные бутадиен-стирольные сополимеры и их свойства. // Лакокрасочные материалы и их применение, 1991. № 2. С. 11-13.
2. Katahara Shizuo, Kishimoto Takuji (Hippo Zeon Co, Nippon Oil Co LTD). Kokai Tokkyo Koho 05320,672. Styrene-butadiene Copolymermodified Stabilizer, storage Stabilizers for heavy oils and heavy oil Composition Containing Them., 1993. Chemical abstract: Vol. 120; 168570f 1993.
3. February 6, 1996:5:22:43 Pm EST m 137525 Host name:Nobel 1.3:Wed Jun 21 12:18:18 PDT 1995 Job №38018.
4. Mir Karim Banihashemi Gargari, Bayramov M.R. The alkylation of ortho-cresol and phenol with butadiene-styrene copolymer and their ecological importance as coatings. // The third Baku international Congress on Energy. Ecology. Econom/. Baku, 1995. P. 111.
5. Байрамов М.Р., Джавадов М.А., Ибрагимов Ч.Ш., Мир Керим Бенихашеми Гаргари. Исследование реакции алкилирования фенола сополимером бутадиен-стирола. // Тезисы научной конференции, посвященной 75-летию юбилею Бакинского Государственного Университета им. М.А. Расулзаде. Баку, 1994. С. 123.