

УДК 547.56+66.095.253+539.144.7+662.749

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ КСИЛЕНОЛА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ БЛИЗКОКИПЯЩИХ ИЗОМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ¹

© 2020 г. Cong-Yu Ke¹, Guo-Min Lu¹, Ying-Lin Wei¹, Xiao-Xia Zhang¹, Wu-Juan Sun¹, Xuan Tang¹, Qun-Zheng Zhang¹, Xun-Li Zhang¹. *

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyu University, Xi'an 710065, China

*E-mail: xlzhang@xsyu.edu.cn

Поступила в редакцию 29.01.2020 г.

После доработки 18.05.2020 г.

Принята к публикации 10.07.2020 г.

Работа посвящена разделению смеси 2,4-/2,5-изомеров ксилола, имеющих очень близкие температуры кипения, с целью созданию фундаментальных основ для разработки промышленного процесса разделения изомеров, полученных из каменноугольной смолы. В частности, исследована кинетика реакции алкилирования смеси 2,4-/2,5-ксилолов изобутиленом, которая является первой стадией в стратегии их разделения (алкилирование–дистилляция–деалкилирование). Определены кинетические уравнения превращения 2,4-ксилола ($r_{2,4} = 1538e^{-39360/RT} c_{2,4}^{1.1} P_{\text{ИБ}}^{1.0} c_{\text{ПТСК}}^{0.4}$) и 2,5-ксилола ($r_{2,5} = 516e^{-32241/RT} c_{2,5}^{1.0} P_{\text{ИБ}}^{0.8} c_{\text{ПТСК}}^{0.7}$). Скорость алкилирования 2,4-ксилола значительно выше, чем скорость алкилирования 2,5-ксилола. Температура, концентрация ксилола и парциальное давление изобутилена оказывают большее влияние на скорость превращения 2,4-ксилола, чем на скорость превращения 2,5-ксилола, в то время как концентрация катализатора в большей степени оказывает влияние на скорость алкилирования 2,5-ксилола. Полученные данные могут быть использованы для проектирования реактора и разработки процесса разделения смеси 2,4-/2,5-изомеров ксилола, полученной из каменноугольной смолы.

Ключевые слова: 2,4-ксилол, 2,5-ксилол, алкилирование, кинетические закономерности, разделение

DOI: 10.31857/S0028242120060039

Термин ксилол (гидроксиксилон) обычно относится к любому из шести изомеров диметилфенола [(СН₃)₂С₆Н₃ОН] или к их комбинации. Ксилолы – природные производные фенола, встречающиеся в различных источниках, таких как уголь, нефть и табак [1, 2]. Индивидуальные изомеры ксилола могут быть получены за счет выделения их из смеси и/или синтетическим путем. При извлечении из каменноугольной смолы, полученные продукты обычно являются смесью нескольких изомеров, поэтому если необходимо получить чистые изомеры ксилола, требуется их дальнейшее разделение [3, 4]. Благодаря своей уникальной реакционной и растворяющей способности ксилолы считаются ключевым сырьем для множества промышленных процессов, например для производства смол и полимеров, в

качестве антиокислительных добавок в топлива и пластмассы, реакционно-способных растворителей при нанесении изоляции на электрические провода/кабели [5, 6 и др.].

В общем и целом, тенденция развития технологии производства ксилолов, ввиду сильной зависимости от источников сырья, следовала общим тенденциям химической промышленности [2, 7]. Интерес к использованию каменноугольной смолы в производстве ксилолов восходит к 1930-м гг. [8–10]; с развитием промышленности смола была в значительной степени заменена природным газом и нефтью [11–13]. Однако, в связи с характерными для нефтехимической промышленности проблемами – ограниченностью ресурсов, большим влиянием на окружающую среду – значительное количество научно-исследовательских работ направлено на поиск частичной либо полной замены нефтяного сырья [2]. Например, для Китая химикаты, произведенные из

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0028242120060039 для авторизованных пользователей.

каменноугольной смолы, имеют особое значение ввиду значительных запасов угля и объемов его добычи [14–16].

Каменноугольная смола является одним из продуктов при производстве кокса или синтез-газа из угля, и, как правило, представляет собой коричневую/черную вязкую жидкость. Полученная в ходе низко- и среднетемпературных процессов (500–900°C), она состоит главным образом из полизамещенных ароматических углеводородов (УВ), разветвленных алканов, алкенов и фенолов [17–19]. Содержание фенолов составляет около 20–30 мас. %, при этом на долю 2,4-ксиленола и 2,5-ксиленола приходится порядка 13–15% от их общего содержания (смола провинции Шеньси (Shaanxi Province), Китай) [14, 20, 21]. Годовой объем производства каменноугольной смолы в данном регионе, по оценкам экспертов, превышает 3 млн т, поэтому она рассматривается в качестве альтернативного сырья для производства 2,4-ксиленола и 2,5-ксиленола [15, 22].

Вместе с быстрым ростом спроса на производенные из ксиленолов продукты тонкого органического синтеза также увеличивается потребность в исходных чистых 2,4- и 2,5-изомерах ксиленола, особенно в китайском промышленном секторе; в то же время их стоимость увеличивается. По оценкам 2019 г., рыночная стоимость смеси 2,4-/2,5-изомеров ксиленола составляла 2200 дол. США/т, в то время как стоимость чистого 2,4-ксиленола была 6100 дол. США/т, а 2,5-изомера – 8400 дол. США/т [23]. С учетом вышесказанного, разработка технологии разделения смеси 2,4-/2,5-изомеров ксиленола из каменноугольной смолы может не только удовлетворить потребности рынка, но также увеличить добавленную стоимость переработки каменноугольной смолы и принести огромную экономическую выгоду [20–22]. Поскольку в настоящее время не существует доступного процесса для производства индивидуальных изомеров ксиленола путем их разделения, они в основном производятся и продаются в виде смеси 2,4-/2,5-изомеров.

Основная проблема в разделении смеси 2,4-/2,5-изомеров ксиленола связана с их очень близкими температурами кипения при атмосферном давлении – 211.0 и 211.2°C соответственно. В рамках данной проблемы многообещающим для разделения изомеров выглядит трехстадийный процесс алкилирование–разделение–деалкилирование, изначально предложенный в результате широкомасштабного изучения процесса разделения близкокипящих изомеров крезолов [3, 4, 24–29]. Более того, возможна реализация процесса даже без последней стадии – деалкилирования, поскольку сам по себе продукт алкилирования 6-*трет*-бутил-2,4-ксиленол (ТБК) широко применяется в качестве антиокислительного реагента [30, 31].

Настоящая работа сфокусирована на изучении кинетики и механизма реакции алкилирования ксиленолов – первой стадии процесса разделения близкокипящих изомеров ксиленола, с конечной целью – понять фундаментальные основы процесса и получить данные для расчета оборудования и разработки промышленного процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве алкилирующего агента был выбран изобутилен, широко применяемый для алкилирования крезолов [32–34]. В качестве катализатора использовали *p*-толуолсульфокислоту, главным образом по причине того, что она обеспечивает высокий выход и хорошую селективность в данной реакции [35–37]. Скорость реакции, выход и селективность по продукту были исследованы при варьировании концентрации реагентов, парциального давления, количества катализатора и времени контакта газ–жидкость. Предложена кинетическая модель, основанная на полученных экспериментальных данных, и с помощью уравнений скорости определены порядки реакции. Дополнительно определены константы скорости при разных значениях температуры, рассчитаны значения энергии активации и предэкспоненциального множителя.

Реактивы

В работе были использованы 2,4-ксиленол и 2,5-ксиленол (аналитической чистоты, Juye Runjia Chemical Co., Ltd), изобутилен (аналитической чистоты, Shaanxi Baotashan New Material Co., Ltd.) и *n*-толуолсульфокислота (ПТСК) (Nanjing Datang Chemical Co., Ltd.) без какой-либо предварительной очистки.

Методика проведения эксперимента

Алкилирование смеси 2,4-/2,5-изомеров ксиленола. В трехгорлую круглодонную колбу засыпали 50.0 г 2,4-ксиленола и 50.0 г 2,5-ксиленола, затем помещали колбу на водяную баню. Устанавливали на механической мешалке скорость перемешивания 800 об./с и начинали медленный нагрев до необходимой температуры; после того, как твердая фаза 2,4-/2,5-изомеров ксиленола расплавлялась, добавляли 2.5 мас. % ПТСК в качестве катализатора. Затем в нижнюю часть реакционного сосуда вводили газообразный изобутилен, пузырьки которого диспергировались при перемешивании.

Скорость обоих потоков газа (до и после реактора) измеряли с помощью двух газовых расходомеров (50–500 мл/мин, Ningbo Dongchi Measurement and Control Technology Co., Ltd). Реакцию останавливали в тот момент, когда переставали

наблюдать разницу между значениями расхода потока газа до и после реактора. В ходе реакции с регулярным интервалом производился отбор проб и их анализ с помощью газовой хроматографии. Все эксперименты повторяли трижды, в работе приведены средние арифметические значения.

Анализ состава продуктов реакции. Продукты реакции алкилирования анализировали с помощью газового хроматографа (GC6890, Agilent), снабженного ПИД и капиллярной колонкой (KB-CRESOL, 50 м × 0.25 мм × 0.2 мкм, Beijing Kerimai Technology Co., Ltd.). Температура детектора – 250°C, испарителя – 140°C. Программирование температуры колонки было следующим: сначала температуру поддерживали постоянной 60°C в течение 3 мин, затем увеличивали до 100°C со скоростью 5°C/мин, после чего продолжали увеличивать температуру до 180°C со скоростью 10°C/мин и удерживали эту температуру 3 мин. Деление потока было 50 : 1 при скорости подачи газа-носителя 1 мл/мин, расходе воздуха 400 мл/мин и водорода – 50 мл/мин. Для качественного и количественного анализа использовали стандартный метод нормализации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механизм реакции алкилирования смеси 2,4-/2,5-изомеров ксиленола

Алкилирование диметилфенола изобутиленом является классическим примером реакции электрофильного замещения в бензольном кольце по Фриделю–Крафтсу. В общем виде механизм реакции выглядит следующим образом: изобутилен – алкилирующий агент, под действием кислотного катализатора (ПТСК) образует алкилкарбокатион $[^+C(CH_3)_3]$, который в качестве электрофильного реагента атакует бензольное кольцо с замещением протона, при отщеплении которого образуется алкилароматический углеводород [38, 39]. Теоретически, гидроксильная группа в 2,4/2,5-изомерах ксиленола является *орто*- и *пара*-ориентантом, поэтому продукты алкилирования, как показано на рис. 1, могут включать 6-*трет*-бутил-2,4-ксиленол и 5-*трет*-бутил-2,4-ксиленол, полученные из 2,4-ксиленола, а из 2,5-ксиленола образуются 4-*трет*-бутил-2,5-ксиленол, 6-*трет*-бутил-2,5-ксиленол и 3-*трет*-бутил-2,5-ксиленол. Как и ожидалось, главными продуктами реакции с высокой селективностью образования – 98.75 и 93.91%, соответственно, были 6-*трет*-бутил-2,4-ксиленол и 4-*трет*-бутил-2,5-ксиленол. В табл. 1 приведены результаты ГХ-МС-анализа продуктов, которые соответствуют результатам предыдущих исследований [38, 39].

Влияние времени реакции на алкилирование смеси 2,4-/2,5-изомеров ксиленолов Реакцию проводили со 100.0 г смеси 2,4-/2,5-изомеров ксиленола (1 : 1 мас.) и 2.5 мас. % ПТСК в качестве ка-

Таблица 1. Селективность образования продуктов алкилирования

| Субстрат | Продукт алкилирования | Селективность, % |
|--------------|------------------------------------|------------------|
| 2,4-Ксиленол | 6- <i>трет</i> -Бутил-2,4-ксиленол | 98.75 |
| | 5- <i>трет</i> -Бутил-2,4-ксиленол | 1.25 |
| 2,5-Ксиленол | 4- <i>трет</i> -Бутил-2,5-ксиленол | 93.91 |
| | 6- <i>трет</i> -Бутил-2,5-ксиленол | 6.09 |

тализатора, при перемешивании со скоростью 800 об./мин, температуре 65°C, атмосферном давлении и расходе изобутилена 100 мл/мин; состав продуктов анализировали с помощью ГХ на разных стадиях реакции. Выход продукта (%) рассчитывали путем деления фактического количества полученного продукта на теоретически ожидаемое. На рис. 2 показаны зависимости выхода главного и побочного продуктов реакции от времени.

Суммарный выход целевых продуктов (6-*трет*-бутил-2,4-ксиленола и 4-*трет*-бутил-2,5-ксиленола), как видно на рис. 2а, растет при увеличении времени реакции. При времени реакции порядка 240 мин суммарный выход продуктов достигает максимального значения 89.5%, которое при дальнейшем увеличении времени начинает снижаться. При этом было отмечено, что выход побочных продуктов почти линейно увеличивается во времени и достигает 10%, когда реакцию останавливают после 360 мин. Побочный продукт реакции, как было установлено, состоит преимущественно из легких компонентов – димеров и тримеров изобутилена, образующихся в результате его олигомеризации [33].

Сравнение зависимости выхода двух целевых продуктов реакции (6-*трет*-бутил-2,4-ксиленола и 4-*трет*-бутил-2,5-ксиленола) от времени показаны на рис. 2б. Образование 6-*трет*-бутил-2,4-ксиленола резко и почти линейно возрастает в течение первых 120 мин реакции, после чего увеличивается уже с меньшей скоростью до тех пор, пока выход не достигает 97.3% при времени реакции 360 мин.

В итоге, выход 4-*трет*-бутил-2,5-ксиленола ниже (примерно на 15–30%), чем выход 6-*трет*-бутил-2,4-ксиленола во всем диапазоне времени реакции (рис. 2б). Выход 4-*трет*-бутил-2,5-ксиленола также резко увеличивается до тех пор, пока не достигает максимального значения 82.3% при времени реакции 240 мин, после чего плавно снижается. Дальнейшие исследования подтвер-

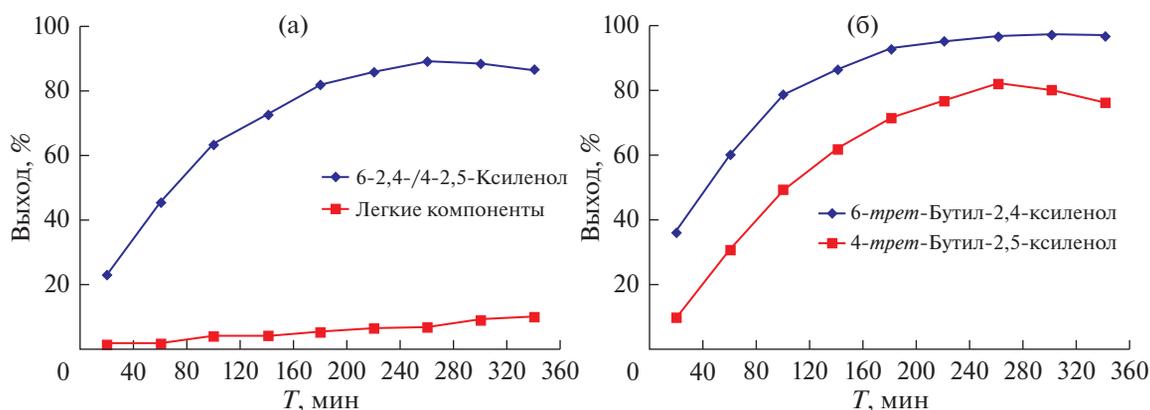


Рис. 2. Зависимость выхода смеси основных и побочных продуктов (легких компонентов) реакции (а) и индивидуального выхода двух основных продуктов реакции (б) от времени.

дили, что при более высоких температурах реакции (выше 65°C) в присутствии ПТСК в качестве катализатора происходит частичное разложение 4-*tert*-бутил-2,5-ксиленола (на 2,5-ксиленол и изобутен) (данные не приводятся в этой работе). Таким образом, обратная реакция разложения в значительной степени обуславливает это небольшое снижение выхода продукта после 240 мин реакции.

Кинетическая модель алкилирования смеси 2,4-/2,5-изомеров ксиленола

Поскольку полученная кинетическая модель реакции предназначена для расчета реактора и разработки процесса, важно количественно оценить влияние различных факторов [40]. Ключевые факторы включают концентрацию реагентов, время и температуру реакции, а также количество используемого катализатора.

Согласно схеме реакции (рис. 1), скорость реакции алкилирования смеси 2,4-/2,5-ксиленолов может быть выражена согласно уравнениям (1) и (2):

$$r_{2,4} = -\frac{dc_{2,4}}{dt} = k_1 c_{2,4}^{a_1} p_{\text{ИБ}}^{b_1} c_{\text{ПТСК}}^{c_1}, \quad (1)$$

$$r_{2,5} = -\frac{dc_{2,5}}{dt} = k_2 c_{2,5}^{a_2} p_{\text{ИБ}}^{b_2} c_{\text{ПТСК}}^{c_2}, \quad (2)$$

где $r_{2,4}$ и $r_{2,5}$ – скорости реакции 2,4-ксиленола и 2,5-ксиленола соответственно, k_1 и k_2 – константы скорости реакции, $c_{2,4}$ и $c_{2,5}$ – мольные концентрации 2,4-ксиленола и 2,5-ксиленола, соответственно, $p_{\text{ИБ}}$ и $c_{\text{ПТСК}}$ – парциальное давление изобутилена и мольная концентрация ПТСК соответственно, a_1 , b_1 и c_1 – порядки реакции по 2,4-ксиленолу, изобутилену и ПТСК в реакции алкилирования 2,4-ксиленола, а a_2 , b_2 и c_2 – порядки реакции по 2,5-ксиленолу, изобутилену и ПТСК соответственно.

В начальный момент в реакционной системе процесса алкилирования смеси 2,4/2,5-изомеров ксиленола находятся четыре основных компонента, а именно 2,4-ксиленол, 2,5-ксиленол, изобутилен и ПТСК. Для того, чтобы определить порядок реакции по каждому реагенту, начальные концентрации других компонентов значительно увеличивали, поэтому можно считать их постоянными. Таким образом, порядок реакции по определяемому компоненту получали из зависимости концентрации компонента от времени ($c \sim t$).

Определение порядка реакций алкилирования 2,4-ксиленола и 2,5-ксиленола. Обычно для определения порядка измеряют начальную скорость реакции, чтобы исключить влияние продукта. Из полученных ранее зависимостей выхода продуктов алкилирования смеси 2,4-/2,5-изомеров ксиленола от времени (рис. 2) следует, что на ранних стадиях реакции образовывалось значительно меньше побочных продуктов при более высокой скорости основной реакции алкилирования, в то же время выход целевого продукта почти линейно зависит от времени. Таким образом, для определения кинетических закономерностей процесса было выбрано время реакции 30 мин.

При алкилировании смеси 2,4-/2,5-изомеров ксиленола в реакционный аппарат добавляли в 10 раз больше изобутилена и катализатора. Начальную концентрацию ксиленола корректировали за счет добавления нитробензола, а скорость реакции превращения 2,4-ксиленола и 2,5-ксиленола определяли при разных начальных концентрациях. Поскольку концентрации изобутилена и ПТСК можно считать постоянными в ходе такого процесса, уравнения (1) и (2) для скорости реакции можно было упростить до уравнений (3) и (4), а затем до уравнений (5) и (6):

$$r_{2,4} = -\frac{dc_{2,4}}{dt} = k_1 c_{2,4}^{a_1}, \quad (3)$$

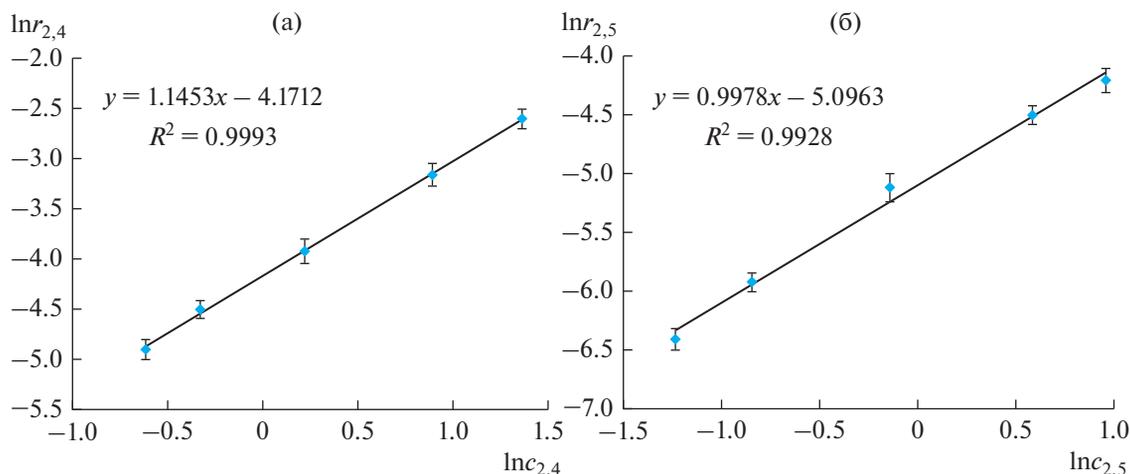


Рис. 3. Зависимость скорости реакции алкилирования от концентрации 2,4-ксиленола (а) и 2,5-ксиленола (б). Условия реакции: концентрации 2,4/2,5-ксиленолов – 2.73–8.20 моль/л, концентрация ПТСК – 0.145 моль/л; скорость перемешивания – 800 об./мин, температура 65°C, расход изобутилена – 100 мл/мин при парциальном давлении 101.32 кПа; время реакции – 30 мин.

$$r_{2,5} = -\frac{dc_{2,5}}{dt} = k_2 c_{2,5}^{a_2}, \quad (4)$$

$$\ln r_{2,4} = \ln \left(\frac{dc_{2,4}}{dt} \right) = a_1 \ln c_{2,4} + \ln k_1, \quad (5)$$

$$\ln r_{2,5} = \ln \left(\frac{dc_{2,5}}{dt} \right) = a_2 \ln c_{2,5} + \ln k_2. \quad (6)$$

На рис. 3 показаны зависимости начальной скорости реакции, полученные при пяти разных концентрациях ксиленола, от концентрации, представленные в логарифмических координатах. Значения порядка по ксиленолу (a_1 и a_2) и констант скорости (k_1 и k_2) реакции были определены из линейных уравнений, описывающих экспериментальные данные.

Как можно заметить на рис. 3, с увеличением концентрации 2,4-ксиленола и 2,5-ксиленола линейно увеличивалась скорость соответствующей реакции. Из полученных зависимостей было определено, что значения порядков реакции по 2,4-ксиленолу (a_1) и 2,5-ксиленолу (a_2) равняются 1.1 и 1.0 соответственно.

Определение порядка реакции по изобутилену.

Подобным же образом, за счет разбавления азотом и при большом избытке смеси 2,4-/2,5-изомеров ксиленола и катализатора, было оценено влияние парциального давления (p/p^0) изобутилена. На рис. 4 показаны соответствующие зависимости скорости реакции от парциального давления при температуре 65°C, представленные в логарифмических координатах.

Скорости превращения обоих изомеров 2,4-ксиленола и 2,5-ксиленола имеют линейную зависимость от изменения парциального давления

изобутилена в логарифмических координатах. Скорость реакции увеличивается при росте парциального давления изобутилена. Из полученных линейных зависимостей было установлено, что реакция алкилирования 2,4-ксиленола имеет порядок по изобутилену $b_1 = 1.0$, в то время как для алкилирования 2,5-ксиленола порядок по изобутилену равен $b_2 = 0.8$.

Определение порядка реакции по катализатору.

Также за счет варьирования концентрации катализатора ПТСК при избытке смеси 2,4/2,5-изомеров ксиленола и изобутилена, при 65°C и времени реакции 30 мин были определены скорости превращения 2,4-ксиленола и 2,5-ксиленола. На рис. 5 показаны зависимости $\ln r_{2,4}$ и $\ln r_{2,5}$ от $\ln [\text{ПТСК}]$.

На рис. 5 видно, что в исследованном диапазоне концентрации катализатора скорость алкилирования 2,4/2,5-изомеров ксиленола, как и ожидалось, возрастает при увеличении концентрации ПТСК. Из полученных линейных уравнений было определено, что скорости алкилирования 2,4-ксиленола и 2,5-ксиленола имеют порядки по ПТСК $c_1 = 0.4$ и $c_2 = 0.7$ соответственно.

Важно отметить, что порядок реакции n для элементарных стадий и простых реакций может быть равен целым числам один, два и три (хотя три относится к небольшому количеству реакций), в то время как порядок реакции n для сложных реакций обычно не является целым числом. Порядки реакции, полученные в данном исследовании, не являются целыми числами, а, следовательно, протекающая реакция является сложной.

Определение энергии активации и предэкспоненциального множителя A . Зависимость констан-

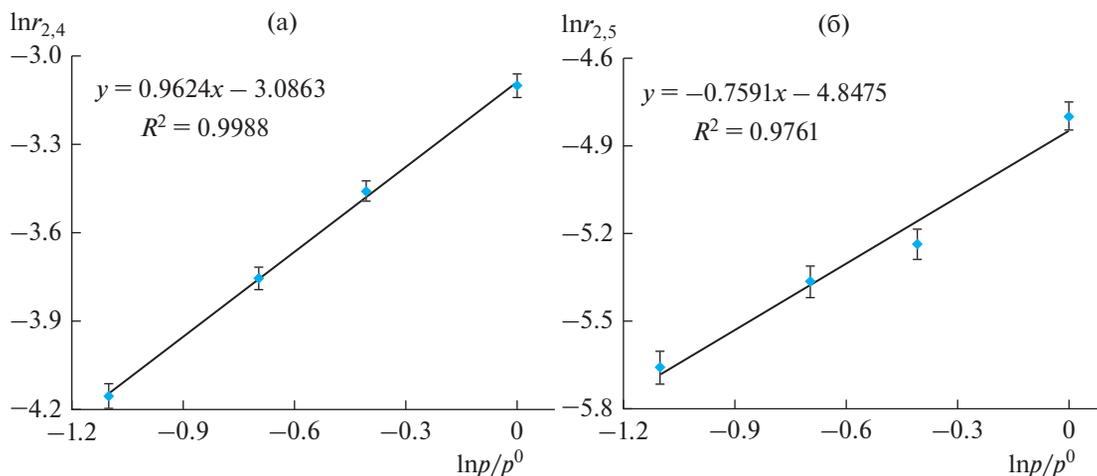


Рис. 4. Зависимость скорости реакции алкилирования от парциального давления 2,4-ксиленола (а) и 2,5-ксиленола (б). Реакционные условия: концентрация 2,4/2,5-изомеров ксиленола – 8.20 моль/л; расход изобутилена – 100 мл/мин при парциальном давлении 25.43–101.32 кПа; остальные условия аналогичны приведенным на рис. 3.

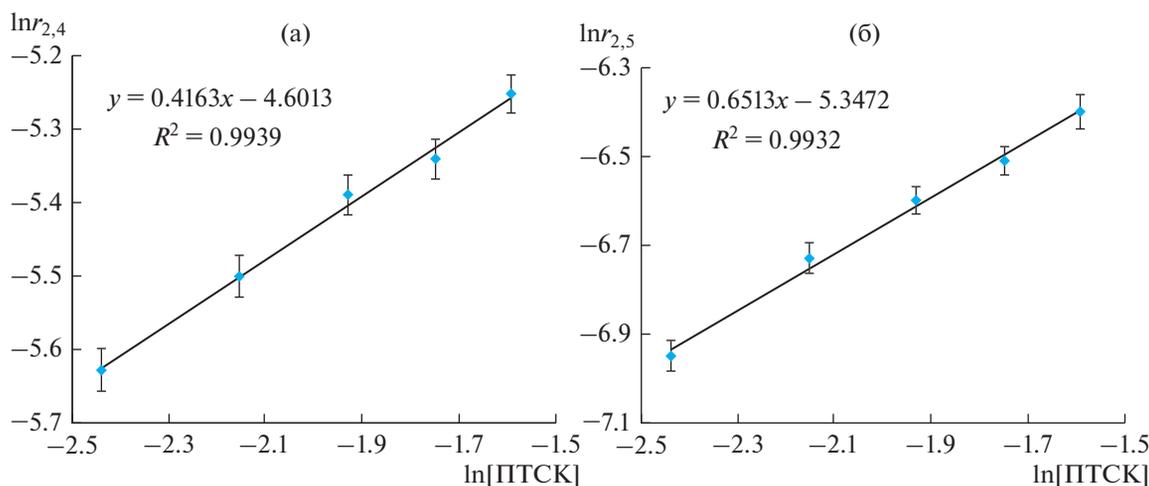


Рис. 5. Зависимость скорости реакции алкилирования 2,4-ксиленола (а) и 2,5-ксиленола (б) от количества катализатора. Экспериментальные условия: концентрация ПТСК – 0.087–0.203 моль/л; концентрация 2,4-/2,5-изомеров ксиленола – 8.20 моль/л; остальные условия аналогичны приведенным на рис. 3.

ты скорости k от температуры (T) определяется согласно уравнению Аррениуса (7):

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (7)$$

где кинетические параметры A и E_a описывают предэкспоненциальный множитель (фактор соударения) и энергию активации реакции соответственно, а R – универсальная газовая постоянная. Тогда в логарифмических координатах уравнение (7) преобразуется в уравнение (8):

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A. \quad (8)$$

На рис. 6 показаны зависимости констант скоростей реакции алкилирования 2,4-ксиленола и

2,5-ксиленола, определенных при различных реакционных температурах, от $1/T$ в полулогарифмических координатах; значения E_a и A определены из полученных линейных зависимостей.

Согласно рис. 6, в исследованном температурном диапазоне, зависимость $\ln k$ от $1/T$ для обоих изомеров 2,4-ксиленола и 2,5-ксиленола является линейной. Из полученных зависимостей были определены значения энергии активации E_{a1} и E_{a2} – 39.36 и 32.24 кДж/моль, соответственно, и предэкспоненциальных множителей A_1 и A_2 – 15389 моль^{-0.5} л^{0.5} мин⁻¹ и 516 моль^{-0.7} л^{0.7} мин⁻¹ соответственно. Насколько нам известно, значения энергии активации реакции алкилирования ксиленола ранее не были опубликованы в литера-

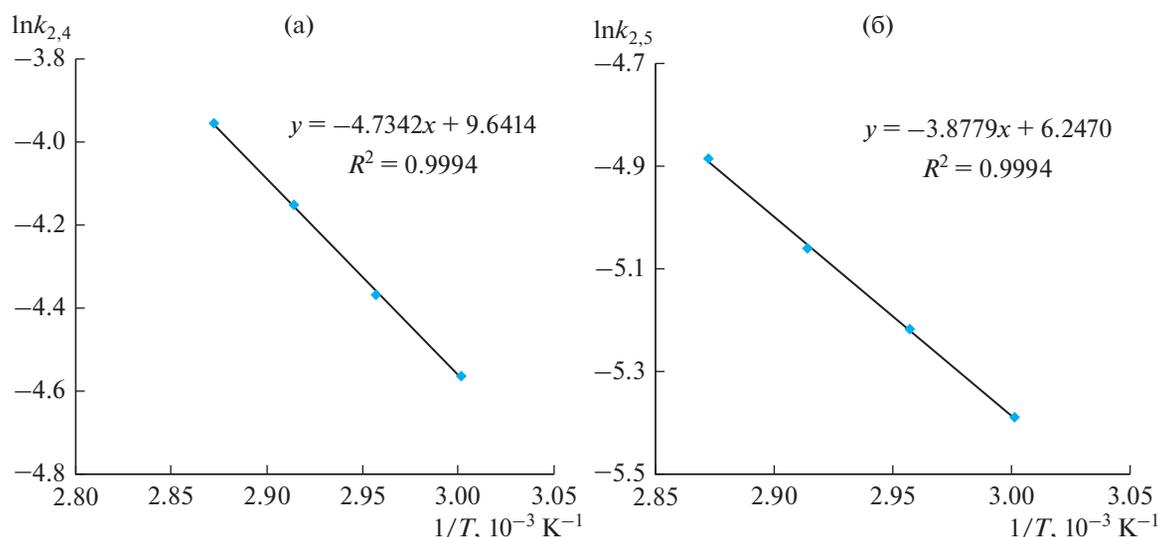


Рис. 6. Зависимость констант скорости реакции алкилирования 2,4-ксиленола (а) и 2,5-ксиленола (б) от температуры в полулогарифмических в Аррениусовских координатах. Экспериментальные условия: концентрация 2,4/2,5-изомеров ксиленола — 8.20 моль/л; температура — 60–75°C; остальные условия аналогичны приведенным на рис. 3.

туре. Для реакции алкилирования *n*-крезола изобутиленом при катализе сульфатированным оксидом циркония было установлено, что значение энергии активации составляет 95.73 кДж/моль [39], на основании чего можно сделать вывод о сопоставимости полученных в этой работе данных значений с известными из литературы данными. Согласно результатам данного исследования, значение энергии активации реакции алкилирования обоих изомеров 2,4-ксиленола и 2,5-ксиленола являются довольно небольшими. Это свидетельствует о высокой эффективности применения данного катализатора (ПТСК) в этих двух реакциях главным образом за счет того, что он позволяет проводить процесс по альтернативному пути с более низкой энергией активации [39, 41].

Кинетические уравнения реакции алкилирования 2,4-/2,5-изомеров ксиленола

Согласно проанализированным выше данным, в процессе алкилирования 2,4-ксиленола и 2,5-ксиленола порядки реакции алкилирования 2,4-ксиленола по ксиленолу, изобутилену и ПТСК равны 1.1, 1.0 и 0.4, соответственно, при суммарном порядке 2.5, энергии активации 39.36 кДж/моль и константе уравнения Аррениуса $15389 \text{ моль}^{-0.5} \text{ л}^{0.5} \text{ мин}^{-1}$. В реакции алкилирования 2,5-ксиленола реакционные порядки по ксиленолу, изобутилену и ПТСК равны 1.0, 0.8 и 0.7, соответственно, при суммарном порядке 2.5, энергии активации 32.24 кДж/моль и константе уравнения Аррениуса $516 \text{ моль}^{-0.7} \text{ л}^{0.7} \text{ мин}^{-1}$. Подставив эти значения в уравнения скорости реакции (1) и (2), можно получить кинети-

ческие уравнения алкилирования 2,4/2,5-изомеров ксиленола (9) и (10):

$$r_{2,4} = k_1 c_{2,4}^{1.1} P_{\text{ИБ}}^{1.0} c_{\text{ПТСК}}^{0.4} = 1538e^{-39360/RT} c_{2,4}^{1.1} P_{\text{ИБ}}^{1.0} c_{\text{ПТСК}}^{0.4}, \quad (9)$$

$$r_{2,5} = k_2 c_{2,5}^{1.0} P_{\text{ИБ}}^{0.8} c_{\text{ПТСК}}^{0.7} = 516e^{-32241/RT} c_{2,5}^{1.0} P_{\text{ИБ}}^{0.8} c_{\text{ПТСК}}^{0.7}. \quad (10)$$

Как известно, константа скорости k не зависит от концентрации, а ее значение непосредственно отражает скорость реакции. Например, при 65°C константа скорости $k_1 = 1.2 \times 10^{-2} \text{ моль}^{-0.5} \text{ л}^{0.5} \text{ мин}^{-1}$, а $k_2 = 5.4 \times 10^{-3} \text{ моль}^{-0.7} \text{ л}^{0.7} \text{ мин}^{-1}$, соответственно $k_1/k_2 = 2.22$, что свидетельствует о том, что скорость реакции алкилирования 2,4-ксиленола в 2.2 раза больше, чем скорость реакции алкилирования 2,5-ксиленола. Эти данные хорошо согласуются с полученными закономерностями реакции (рис. 2).

Значение энергии активации, как следует из уравнений (9) и (10), демонстрирует влияние температуры на скорость реакции. В сравнении с алкилированием 2,5-ксиленола, реакции 2,4-ксиленола имеет большее значение энергии активации (39.36 кДж/моль у 2,4-изомера против 32.24 кДж/моль у 2,5-ксиленола), что свидетельствует о большей “чувствительности” реакции алкилирования 2,4-ксиленола к изменению температуры, чем у превращения 2,5-ксиленола [38, 39]. Этот факт также был подтвержден экспериментальными наблюдениями: увеличение температуры в большей степени благоприятствует алкили-

рованию 2,4-изомера, хотя скорость обеих реакций увеличивается с ростом температуры.

Также из уравнений (9) и (10) следует, что чем выше порядок реакции, тем больше влияние концентрации на скорость реакции [42]. Таким образом, концентрация ксилола и парциальное давление изобутилена оказывают большее влияние на скорость реакции алкилирования 2,4-ксилола, чем на скорость реакции 2,5-ксилола (1.1 и 1.0 для концентрации ксилола и 1.0 и 0.8 для парциального давления изобутилена). В результате, как скорость реакции, так и выход конечного продукта при алкилировании 2,4-ксилола значительно выше, чем в превращении 2,5-ксилола, а влияние количества катализатора хотя и имеет противоположный характер, по-видимому незначительно.

Хотя выход продукта алкилирования 2,5-ксилола может быть увеличен за счет оптимизации соотношения реагентов и температуры реакции, для эффективной промышленной реализации процесса необходимо увеличить скорость химической реакции за счет подбора катализатора и оптимизации его концентрации, что, в свою очередь, позволит увеличить выход продукта за определенный период реакции.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Определены значения выхода 6-*трет*-бутил-2,4-ксилола и 4-*трет*-бутил-2,5-ксилола (97.3 и 82.3% соответственно) в результате алкилирования смеси 2,4/2,5-изомеров ксилола (1 : 1 мас.) изобутиленом, катализируемым *n*-толуолсульфокислотой.

2. Для обеих реакций алкилирования 2,4-ксилола и 2,5-ксилола, катализируемых *n*-толуолсульфокислотой, общий порядок реакции равен 2.5, а значения энергии активации были 39.36 и 32.24 кДж/моль соответственно.

3. Концентрация ксилола и парциальное давление изобутилена оказывают более заметное влияние на скорость алкилирования 2,4-ксилола, в то время как концентрация катализатора оказывает большее влияние на скорость алкилирования 2,5-ксилола.

4. Выход 2,5-ксилола может быть потенциально увеличен в промышленном процессе за счет разработки более эффективного катализатора и оптимизации его концентрации. Данный аспект в настоящее время активно изучается в нашей лаборатории.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа была поддержана National Natural Science Foundation of China (21676215), Key Research and Development Program of Shaanxi Province (2018ZDXM-GY-159), Postgraduate Innovation and Practical Ability Train-

ing Plan of Xi'an Shiyou University (YCS18211013), и Key Scientific Research Plan of the Shaanxi Provincial Department of Education (20JY057).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Cong-Yu Ke, ORCID: 0000-0002-9625-7024

Wu-Juan Sun, ORCID: 0000-0002-6465-2468

Qun-Zheng Zhang, ORCID: 0000-0001-5901-654X

Xun-Li Zhang, ORCID: 0000-0002-0174-2159

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sparacino C.M., Minick D.J. // Environ. Sci. Technol. 1980. V. 14. P. 880.
2. Lochab B., Shukla S., Varma I.K. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 21712.
3. Lee L.S., Lin C.W., Kao C.H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. P. 2068.
4. Shiau L.D., Yen C.C. // J. Chem. Eng. Jpn. 2011. V. 44. P. 623.
5. Franck H.G., Stadelhofer J.W. Industrial Aromatic Chemistry: Raw Materials-Processes Products. Springer Sci. & Business Media, 2012.
6. Fardhyanti D.S., Mulyono P., Sediawan W.B., Hidayat M. Int. Conf. on Environment and Industrial Innovation Proc. 2012. V. 6. P. 131.
7. Lichtenhaler F.W., Peters S. // Cr. Chim. 2004. V. 7. P. 65.
8. Kester E. // Ind. Eng. Chem. 1932. V. 24. P. 770.
9. Stevens D.R. // Ind. Eng. Chem. 1943. V. 35. P. 655.
10. Cislak F.E., Otto M.M. // Patent US № 2456582. 1948.
11. Grabowska H., Kaczmarczyk W., Wrzyszczyk J. // Appl. Catal. 1989. V. 47. P. 351.
12. Prengle H.W., Jr., Tran X.V., Moinzadeh K., Bricout F., Alam S. Synthesis of Cresols and Xylenols from Phenol and Methanol. National Renewable Energy Lab., 1992.
13. Sreekumar K., Sugunan S. // J. Mol. Catal. A – Chem. 2002. V. 185. P. 259.
14. Wang R.C., Liu Q.X., Ma Y.X., Guang F., Ma X.X. // J. China Coal Soc. 2011. V. 36. P. 664.
15. Sun M., Zhang D., Yao Q., Liu Y., Su X., Jia C.Q., Hao Q., Ma X. // Energy Fuels. 2018. V. 32. P. 7404.
16. BP Statistical Review of World Energy – Coal. <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics.html>, 2019.
17. Kershaw J.R., Black K.J. // Energy Fuels. 1993. V. 7. P. 420.
18. Tiwari K.K., Banerjee S., Das B.P., Bit K.C., Dumka U.C. // Fuel. Process. Technol. 2004. V. 86. P. 13.
19. Karr C. Analytical Methods for Coal and Coal Products. Academic Press, 2013. V. 2. P. 50.
20. Sun Q., Ma X., Sun C., Xu J.L. // Appl. Chem. Ind. 2013. V. 42. P. 713.

21. *Zhao Y., Mao X., Li W., Gu X., Wang G.* // Int. J. Coal Sci. Technol. 2017. V. 4. P. 333.
22. *Sun H.Q., Qu S.J., Wang L.B.* // Clean Coal Technology. 2008. V. 6. P. 62.
23. ЗЫНТЫЖЫ, 2019–2025 Market Trend and Analysis on Xylenols, <http://www.zyhtygy.com/report/269716.html>.
24. *Gaikar V., Sharma M.* // Sadhana. 1987. V. 10. P. 163.
25. *Chaudhuri B., Patwardhan A.A., Sharma M.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1990. V. 29. P. 1025.
26. *Mukhopadhyay A.K.* Industrial Chemical Cresols and Downstream Derivatives. CRC. Press., 2004.
27. *Shiau L.D., Huang C.H., Liu K.F.* // Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2012. V. 7. P. 26.
28. *Paranjpe K.Y.* // Int. J. Chem. Stud. 2017. V. 5. P. 300.
29. *Kondapaneni R.V., Virendra U., Vedantam S.* // J. Environ. Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 5280.
30. *Shinozaki Y., Kumagai T.* // Patent US № 6506815. 2003.
31. *Kawakami S., Sogabe M., Shibata T., Horikawa Y., Hasegawa H.* // Patent US № 20180280315. 2018.
32. *Harmer M.A., Sun Q.* // Appl. Catal. A. 2001. V. 221. P. 45.
33. *Santacesaria E., Serio M.D., Tesser R., Cammarota F.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. P. 9473.
34. *Patra T., Parveen F., Upadhyayula S.* // Mol. Catal. 2017. V. 433. P. 175.
35. *Gaikar V.G., Mahapatra A., Sharma M.M.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1989. V. 28. P. 199.
36. *Saha M., Mosihuzzaman M., Saha S.* // Indian. J. Chem. Technol. 1996. V. 3. P. 292.
37. *Ikimi K., Ikeda Y., Murakami A., Okamoto K., Tokumaru T., Hazama M.* // Patent US № 5600026. 1997.
38. *Smirniotis P.G., Ruckenstein E.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 1517.
39. *Yadav G.D., Thorat T.S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 721.
40. *Ganzer G., Freund H.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. P. 1857.
41. *Lorenc J.F., Lambeth G., Scheffer W.* Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Electronic Release. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. V. 2. P. 170.
42. *Al-Zahrani S., Al-Kinany M., Al-Humaizi K., Al-Khowaiter S.* // Int. J. Chem. Kinet. 2003. V. 35. P. 555.