

УДК 547.566+544.4

**КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА
ОЛИГОАЛКИЛИРОВАНИЯ 2-ПРОПЕНИЛФЕНОЛА
ГЕКСЕНОМ -1**

***А.М.МАГЕРРАМОВ, *М.Р.БАЙРАМОВ, **Ф.В.ЮСУБОВ,
*З.М.ДЖАВАДОВА, *Н.Ю.ЗЕЙНАЛОВ,
*М.А.ДЖАВАДОВ, *И.Г.МАМЕДОВ
*Бакинский Государственный Университет
**Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия
*musa.bayramov@list.ru***

Изучены конкурирующие реакции олигоалкилирования 2-пропенилфенола гексен-1 в присутствии каталитического комплекса на основе хлорида алюминия, толуола и этилхлорида (1,0 : 3,0 : 0,6 моль). Разработана кинетическая модель процесса, позволяющая определить оптимальные условия получения продукта, применяемого в качестве полифункциональной присадки к смазочным маслам. Установлена адекватность предложенной кинетической модели.

Ключевые слова: кинетика, модель, олигоалкилирование, 2-пропенилфенол, гексен-1

Улучшение качественных показателей смазочных масел и топлив и создание высокоэффективных присадок к ним является одной из актуальных проблем нефтехимии [1]. Среди присадок, используемых в маслах, значительный объем занимают соединения детергентно-диспергирующего и антиокислительного действия [2]. Среди последних важное место занимают пространственно-затрудненные фенолы и их различные функционально-замещенные производные [3].

Следует отметить, что общепризнанным для синтеза антиокислительных присадок является процесс, основанный на алкилировании фенолов и алкилфенолов олефинами и их олигомерами [3]. Для этой цели, на наш взгляд, перспективным по сырьевым ресурсам и технологии получения целевых продуктов с заданными свойствами можно считать олигоалкилирование пропенилфенола гексен-1. При осуществлении этого процесса образуются олигомерные соединения бифункционального действия. Они могут улучшить одновременно антиокислительные и вяз-

костные свойства смазочных масел.

По результатам проведенных исследований нами были определены оптимальные условия процесса (температура – 120⁰ С, продолжительность реакции 1,5 ч, мольное соотношение 2-пропенилфенол:гексен-1 – 1:1, количество катализатора – 0,5%). В этих условиях достигается максимальный выход (72%) целевого продукта [4].

В настоящей статье приводятся результаты наших исследований по разработке кинетической модели процесса олигоалкилирования 2-пропенилфенола гексеном -1 в присутствии каталитического комплекса на основе хлорида алюминия, толуола и этилхлорида (1,0 : 3,0 : 0,6 моль).

Результатом этих исследований является определение вида и численных значений параметров кинетической модели химической реакции, лежащей в основе процесса.

Известно, что математическая модель кинетики химической реакции представляет собой систему дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентрации веществ, участвующих в реакции, в зависимости от условий ее протекания (концентрации, температуры, давления) [5,6].

Обычно скорость изменения концентрации j-го вещества, участвующего в i-й элементарной стадии сложной химической реакции, выражают через скорость этой стадии следующим образом:

$$\frac{dC_{ij}}{d\tau} = k_{ij}v_i$$

Если i-е вещество участвует в нескольких реакциях, рассматриваемых как элементарные стадии сложной химической реакции, то суммарная скорость изменения концентрации этого вещества складывается из скоростей изменения ее в ходе отдельных стадий:

$$\frac{dC_{ij}}{d\tau} = \sum_i k_{ij}v_i$$

Таким образом, при известном механизме реакции конкретный вид системы кинетических уравнений зависит от вида v_i . В химической кинетике выражение для скорости реакции принято представлять произведением двух членов, один из которых характеризует зависимость скорости реакции от температуры, а другой – от концентрации исходных веществ.

$$v_i = k_i(\tau) f_i(c_1(\tau), c_2(\tau), \dots)$$

Член, выражающий температурную зависимость, с достаточной для практики точностью аппроксимируется уравнением Аррениуса [6]:

$$K_i = K_{oi} \exp(-E_i/RT)$$

С учетом проведенного анализа можно сделать вывод, что в открытой форме кинетическая модель изучаемого процесса определяется на основе состава продуктов реакций, которые составлены на основе первичного экспериментального анализа.

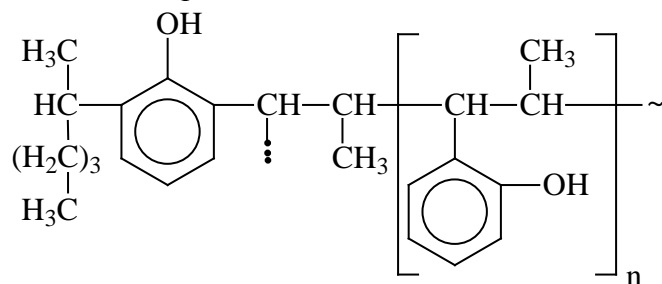
Экспериментальные данные по определению структурного состава продуктов реакции были проведены методом ЯМР – спектроскопии. Эти исследования проводились на спектрометре Bruker-300 при рабочей частоте 300 и 75 МГц. Растворителями служили ацетон-d₆ и ССl₄, внутренний стандарт-ТМС.

В ¹H ЯМР-спектре(м.д.) обнаружены следующие сигналы:0,5-1,1 дуплеты (СН₃-); 1,65-3,2 мультиплеты (СН- и СН₂- группы);6,65-7,55 мультиплеты(аром.); 8,1-8,6 синглеты (ОН-групп).

В ¹³C ЯМР-спектре(м.д.) сигналы наблюдаются при 5-14 (СН₃-);34-44(СН- и СН₂- группы);114-157(С и ОН аром.кольца).

Судя по результатам проведенных спектральных исследований, конечные продукты реакции в основном представляют собой олигомеры 2-пропенилфенола, содержащие частично алкилированные гексенем-1 фенольные звенья.

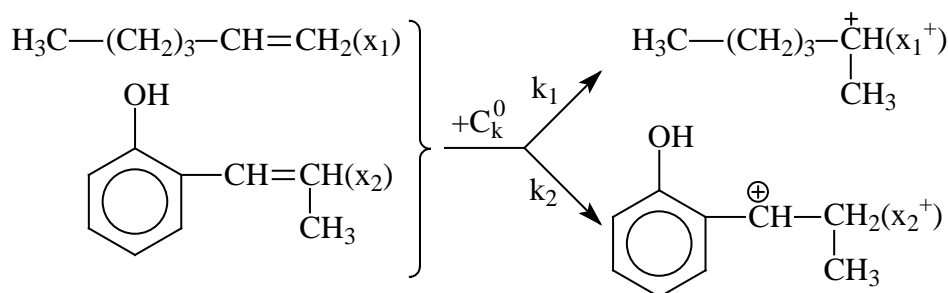
Исходя из данных спектральных исследований, структуру конечного соединения можно представить так:



где n=17-20

Молекулярная масса синтезированного соединения по данным хромато-масс-спектрометрии составляет 2500-2700. Использовали прибор HPLC-MS⁻ Agilent 1200-Esquire 6000.

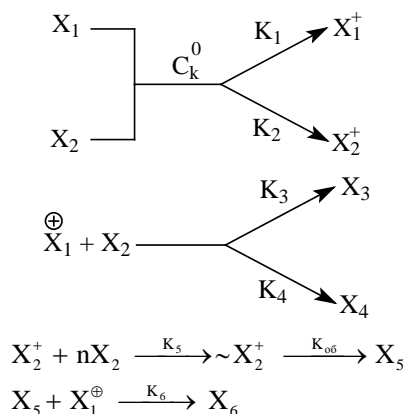
Основываясь на полученных результатах, можно сделать вывод, что в процессе взаимодействия 2-пропенилфенола с гексенем -1 в присутствии вышеуказанного катализатора наряду с протеканием реакции олигомеризации 2-пропенилфенола имеет место также алкилирование гексенем-1 ароматического кольца. Это дает возможность представить механизм процесса в обобщенном виде следующим образом:



нола; x_6 -продукт алкилирования олигомера 2-пропенилфенола; k_i –константы скоростей соответствующих этапов.

Следует отметить, что в условиях синтеза олигомеры гексена-1 не образуются.

Учитывая результаты экспериментальных данных и теоретический анализ механизм реакции в обобщенном виде можно представить следующим образом:



$K_{об}$ –константа скорости обрыва реакции олигомеризации 2-пропенилфенола.

На основе предложенного механизма кинетическое описание, соответствующее схеме химических превращений, в реакции олигоалкилирования 2-пропенилфенола гексаном -1 можно представить в следующем виде:

$$(1) \begin{cases} -\frac{dX_1}{dt} = K_1 C_k^0 X_1 \\ -\frac{dX_2}{dt} = K_2 C_k^0 X_2 + K_3 X_2 X_1^+ + K_4 X_2 X_1^+ + K_5 X_2 X_2^+ \end{cases}$$

Выражая активацию компонентов (x_1, x_2) через скорости расходования активных компонентов (x_1^+, x_2^+) , можно определить их величины по следующим уравнениям модели процесса олигоалкилирования.

$$\begin{cases} -\frac{dX_1^+}{dt} = -K_1 C_k^0 X_1 \\ -\frac{dX_2^+}{dt} = K_3 X_2 \cdot X_1^+ + K_4 X_2 X_1^+ + K_6 X_5 X_2^+ \end{cases} \\
 X_1^+ = \frac{K_1 C_k^0 X_1}{K_3 X_2 + K_4 X_2 + K_6 X_5}$$

$$\begin{cases} -\frac{dX_2^+}{d\tau} = -K_2 C_k^0 X_2 - K_5 X_2 \cdot X_2^+ \\ -\frac{dX_2^+}{d\tau} = K_5 X_2 \cdot X_2^+ + K_{06} \cdot X_2^+ \\ X_2^+ = \frac{K_2 C_k^0 X_2}{K_{06}} \end{cases}$$

Учитывая выводы в выражении (I), общую кинетическую модель процесса можно выразить следующим образом:

$$(2) \begin{cases} -\frac{dX_1}{d\tau} = K_1 C_k^0 X_1 \\ -\frac{dX_2}{d\tau} = K_2 C_k^0 X_2 + K_3 X_2 \cdot \frac{K_1 C_k^0 X_1}{K_3 X_2 + K_4 X_2 + K_6 X_5} + \\ + K_4 X_2 \cdot \frac{K_1 C_k^0 X_1}{K_3 X_2 + K_4 X_2 + K_6 X_5} + K_5 X_2 \cdot \frac{K_2 C_k^0 X_2}{K_{06}} \\ -\frac{dX_1}{d\tau} = -K_1 C_k^0 X_1 \\ -\frac{dX_2}{d\tau} = \left(K_2 + \frac{K_2 \cdot k_5 X_2}{K_{06}} + \frac{(K_3 + K_4) K_1 X_1}{K_3 X_2 + K_4 X_2 + K_6 X_5} \right) C_k^0 X_2 \end{cases}$$

Поиск кинетических констант по приведенной модели проводился методом Рунге-Кутты [5, 6].

Программа расчета кинетических констант процесса составлена на алгоритмическом языке IBM CSMP и проведена в “computer programs for chemical engineering education” [7,8,9].

В ходе изучения статических значений кинетических констант и энергии активации реакции олигоалкилирования 2-пропенилфенола гексаном-1 в качестве определяющего показателя была использована зависимость изменения концентрации участвующих компонентов (x_i) во времени (τ). Реакция проводилась в интервале температур 60-120⁰ С при оптимальном соотношении 2-пропенилфенол:гексен-1 1:1 (моль). Процесс олигоалкилирования изучали при изменении времени реакции от 0,5 до 3,0 час. Полученные экспериментальные результаты реакции олигоалкилирования, проведенных при различных температурах, представлены в табл 1.

Таблица 1

Распределение исходных компонентов и продуктов реакции олигоалкилирования 2-пропенилфенола гексенем-1 при различных температурах во времени, в условиях:

$$C_k^0 = 0,5\% , X_1^0 = 38,6\% , X_2^0 = 61,4\%$$

T, °C	τ, ч	ВЫХОД, % масс	X ₁ , % масс	X ₂ , % масс	X ₃ , % масс	X ₄ , % масс	X ₅ , % масс	X ₆ , % масс
60	0,5	20,8	31,0	47,5	0,5	1,5	9,8	9,0
	1,0	32,0	26,0	41,3	1,0	2,0	14,0	15,2
	1,5	54,0	23,5	22,1	1,5	2,5	24,0	26,0
	2,0	55,0	23,0	21,5	1,8	3,0	24,2	26,0
	2,5	55,7	23,0	21,0	2,0	3,2	23,0	27,5
	3,0	56,1	22,5	20,8	2,2	3,5	22,5	28,1
90	0,5	42,0	30,0	22,5	1,0	2,0	18,0	25,0
	1,0	56,0	26,0	17,0	1,5	2,5	25,0	27,0
	1,5	68,0	24,0	7,5	2,0	2,8	26,0	37,2
	2,0	69,0	23,0	7,0	2,1	3,0	26,1	37,8
	2,5	69,5	22,5	6,8	2,2	3,1	26,3	38,2
	3,0	69,2	22,0	6,6	2,1	3,3	26,5	38,7
120	0,5	58,0	30,5	11,0	1,5	1,5	20,5	34,5
	1,0	62,0	27,3	10,0	2,0	3,0	21,5	35,5
	1,5	72,0	22,4	5,4	2,3	3,5	25,2	41,0
	2,0	73,0	21,0	5,2	2,5	3,8	25,5	41,2
	2,5	73,0	21,0	4,7	2,6	3,5	25,6	41,5
	3,0	73,4	20,8	4,5	2,8	4,0	25,2	41,4

В результате обработки экспериментальных данных были получены численные значения кинетических констант, которые представлены в табл 2.

Таблица 2

Кинетические константы процессов олигоалкилирования 2-пропенилфенола гексенем-1 при различных температурах

Константы,	Температура, °C		
	60	90	120
K ₁	0,14 · 10 ⁻⁴	0,67 · 10 ⁻⁴	0,73 · 10 ⁻⁴
K ₂	0,4306	0,5644	0,7099
K ₃	0,1713 · 10 ⁻¹	0,2941 · 10 ⁻¹	0,1121
K ₄	0,2412 · 10 ⁻¹	0,3121 · 10 ⁻¹	0,1112
K ₅	1,2397	1,4113	1,4311
K ₆	1,5887	1,7131	1,7412
K _{об}	0,4411	0,7021	0,8213

После линеаризации уравнения Аррениуса, математическими методами были оценены значения энергии активации и предэкспоненциальные множители:

$$K_1 = 0,5458 \cdot 10^{-3} \exp(-0,2448 \cdot 10^4 / RT)$$

$$K_2 = 0,1139 \cdot 10^2 \exp(-0,2168 \cdot 10^4 / RT)$$

$$K_3 = 0,3309 \cdot 10^3 \exp(-0,5850 \cdot 10^4 / RT)$$

$$K_4 = 0,4944 \cdot 10^3 \exp(-0,5822 \cdot 10^4 / RT)$$

$$K_5 = 0,1237 \cdot 10^2 \exp(-0,3303 \cdot 10^4 / RT)$$

$$K_6 = 2,182 \cdot \exp(-0,2536 \cdot 10^3 / RT)$$

В ходе исследования кинетической модели было выявлено, что максимальное отклонение расчетных значений от экспериментальных не превышает 3-5%, что позволяет сделать вывод об адекватности предложенной кинетической модели. Эта модель может быть использована при составлении математического описания реактора для процесса олигоалкилирования 2-пропенилфенола гексеном -1 с целью оптимального проектирования и управления процессом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости, ассортименты и применение: Справочник./ под ред. В.М.Школьников. М.: Издательский Центр «Техинформ» 1989, 534 с.
2. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л. Химия, 1985, 312 с.
3. Харлампида Х.Э., Чиркунов Э.В., Плаксунов Т.К. Синтез и применение продуктов на основе высших олефинов // Рос. Хим. Ж., 2008, L11 4, с.15-21.
4. Байрамов М.Р., Фарзалиев В.М., Юсубов Ф.В. и др. Оптимизация процесса алкилирования 2 – пропенилфенола гексеном -1 // Вестник Бакинского Университета, серия естественных наук, 2011, № 3, с. 21-25.
5. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высш. школа, 1978, 319 с.
6. Гумеров Ас.М., Валеев Н.Н., Гумеров Аз.М., Емельянов В.М.. Математическое моделирование химико-технологических процессов / Казан. Гос. Технол. Университет, Казань, 2006, 216с.
7. Островский Г.М., Волин Ю.М., Зиятдинов Н.Н.. Методы оптимизации химико-техн. процессов, учеб. пособие, М.: КДУ, 2009, 424 с.
8. Byrd R.H., Nocedal J, Walz R.A. Feasible Interior Point Algorithm for Large Scale Nonlinear Programming//SIAM Journal on Optimization. 2000, v. 10, p. 877
9. Computer Programs for Chemical Engineering Education / Gepasi V.3.10 Microft Corporation USA.2002

2-PROPENİLFENOLUN HEKSEN-1-LƏ OLİQOALKİLLƏŞMƏ PROSESİNİN KİNETİK MODELİ

**A.M.MƏHƏRRƏMOV, M.R.BAYRAMOV, F.V.YUSUBOV, Z.M.CAVADOVA,
N.Y.ZEYNALOV, M.Ə.CAVADOV, İ.Q.MƏMMƏDOV**

XÜLASƏ

Alüminium, toluol və etilxlorid (1.0 : 3.0 : 0.6mol) əsasında alınmış kompleks katalizatoru iştirakında 2-propenilfenolun heksen-1-lə oliqoalkilləşmə reaksiyası öyrənilmişdir. Prosesin kinetik modeli tərtib edilmiş və optimal şəraiti tapılmışdır. Alınmış birləşmələr yağlara polifunksional aşqar kimi öyrənilmişdir. Kinetik modelin adekvatlığı müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: kinetika, model, oliqoalkilləşmə, 2-propenilfenol, heksen-1

THE KINETIC MODEL OF PROCESS OF OLIGOALKYLATION OF 2- PROPENYLPHENOL WITH HEXENE -1

**A.M.MAHARRAMOV, M.R.BAYRAMOV, F.V.USUBOV, Z.M.JAVADOVA,
N.Y.ZEYNALOV, M.A.JAVADOV, İ.G.MAMMADOV**

SUMMARY

The competing reaction of oligoalkylation of 2- propenylphenol with hexene-1 at the presence of catalytic complex on the based aluminium chloride toluene, ethyl chloride (1.0: 3.0: 6.0) has been studied. There has been developed a kinetic model of process, that allows to define the theoretical, optimal conditions for obtained products, used as polyfunctional additives to lubricating oil. The adequacy of the proposed kinetic model has been confirmed.

Key words: kinetics, model, oligoalkylation, 2-propenyphenol, hexene-1.

Поступила в редакцию: 30.09.2015 г.

Подписано к печати: 05.02.2016 г.