

การศึกษาทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาฟินอล-เฟอร์พิวราล



นายไกรฤกษ์ อบรมสุข

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาค้นคว้าหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

แผนกวิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2521

000195

KINETIC STUDY OF THE PHENOL-FURFURAL REACTION.

Mr. Kraireuhk Obromsuck

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1978

Thesis Title            Kinetic Study of the Phenol-Furfural Reaction  
By                        Mr. Kraireuhk Obromsuck  
Department             Chemistry  
Thesis Advisor         Associate Professor Dr. Sunt Techakumpuch

---

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University  
in partial fulfillment of the requirements for the Master's degree.

.....*S. Bunnag*.....Dean of Graduate School  
( Associate Professor Supradit Bunnag, Ph.D )

Thesis Committee

.....*Salag Dhabanandana*.....Chairman  
( Associate Professor Salag Dhabanandana, Ph.D )  
.....*Sunt Techakumpuch*.....Member  
( Associate Professor Sunt Techakumpuch, Ph.D )  
.....*Pirawan Bhanthum*.....Member  
( Assistant Professor Pirawan Bhanthumnavin, Ph.D )  
.....*Suchata Jinachitra*.....Member  
( Assistant Professor Suchata Jinachitra, M.Phil. )  
.....*Vichitra Uaprasert*.....Member  
( Assistant Professor Vichitra Uaprasert, M.Sc )

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาฟีนอล-เฟอร์ฟูรัล
ชื่อนิสิต	นาย ไกรฤกษ์ อบรมสุข
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร. สันต์ เทชะกัมพูช
แผนกวิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2521



บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาระหว่างฟีนอลกับเฟอร์ฟูรัลโดยใช้ 3 วิธี คือ การ  
 ทิศทางปริมาตร (Volumetric titration) การวัดความหนืด (Viscometry) และสเปกโตรโฟโตเมทรี (Spectrophotometry) แต่เฉพาะข้อมูลจากวิธีสุดท้ายที่สามารถ  
 นำไปใช้ในการศึกษาจลนศาสตร์ได้ ในการศึกษาปฏิกิริยานี้ไฮดรอกซิโอรกไดริล เข้มข้นเป็นตัวเร่ง  
 ปฏิกิริยา (Catalyst) และอุณหภูมิที่ใช้อยู่เป็น 2 ชุด คือ 53, 50 และ 45 องศาเซลเซียส  
 เมื่อมีฟีนอลมาก กับ 55, 50 และ 47 องศาเซลเซียสเมื่อมีเฟอร์ฟูรัลมาก ข้อมูลทางจลน-  
 ศาสตร์ที่ได้จากการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่า เมื่อมีฟีนอลมากกว่าเฟอร์ฟูรัล ระเบียบปฏิกิริยา  
 (Reaction order) เป็นศูนย์ที่อุณหภูมิสูงๆ (เช่น 50, 53 องศาเซลเซียส) ส่วนที่อุณห-  
 ภูมิต่ำๆ (เช่น 45 องศาเซลเซียส) ไม่เป็น ในกรณีที่มีเฟอร์ฟูรัลมากกว่าฟีนอล ตลอดช่วง  
 อุณหภูมิที่ทดลอง (55, 50 และ 47 องศาเซลเซียส) ต่างก็มีระเบียบปฏิกิริยาเป็นศูนย์ นอกจาก  
 นั้นยังพบอีกว่า ค่าคงที่ของอัตราปฏิกิริยา (Reaction rate constant) ที่อุณหภูมิ 50 องศา  
 เซลเซียสในกรณีที่มีเฟอร์ฟูรัลมากกว่าฟีนอลมีค่ามากกว่ากรณีที่มีฟีนอลมากกว่า ทั้งนี้อาจเนื่องมา  
 จากว่า เมื่อมีเฟอร์ฟูรัลมาก นอกจากจะเกิดโพลีเมอไรเซชัน (Polymerization) ระหว่าง  
 เฟอร์ฟูรัลกับฟีนอลแล้ว ยังเกิดโพลีเมอไรเซชันของตัวเอง (Self polymeriza-  
 tion of furfural) อีกด้วย จากการศึกษาผลของกรรทที่มีต่อปฏิกิริยาพบว่า เมื่อมีความเข้ม  
 ข้นของกรรทมาก ปฏิกิริยาระหว่างฟีนอลกับเฟอร์ฟูรัลจะเกิดได้เร็ว เมื่อได้คำนวณค่าพลังงาน  
 กระตุ้น (Activation energy) และความถี่ (Frequency factor) แล้ว ผู้เขียนได้

เสนอกลไกปฏิกิริยาในกรณีนี้พอสมควร โดยคาดว่า ปฏิกิริยาจะเกิดผ่านพีนอลอัลคอกไซด์

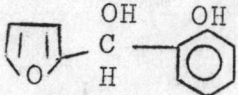
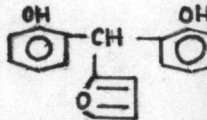
( ( Oc1ccc(O)cc1C2=CC=CC=C2O ) ซึ่งทำปฏิกิริยากับกรดต่อไปนี้ได้ ไคไฮดรอกซี ไคฟีนอล พิวแรน มีเทน

( Oc1ccc(O)cc1C2=CC=CC=C2O ) ซึ่งทำปฏิกิริยาต่อไปจนได้โพลีเมอร์ ( Polymer ) ในที่สุด

Thesis Title     Kinetic Study of the Phenol-Furfural Reaction  
Name             Mr. Kraireuhk Obromsuck  
Thesis Advisor   Associate Professor Dr. Sunt Techakumpuch  
Department       Chemistry  
Academic Year    1978

## ABSTRACT

The phenol-furfural reaction was studied using three techniques namely, volumetric titration, viscometry, and spectrophotometry but only data from the latter are useful in the kinetic study. Concentrated hydrochloric acid was used as catalyst for the reaction which was carried out at 53, 50 and 45°C when excess phenol was present and 55, 50 and 47°C when excess furfural was present. Kinetic data from this experiment show that in the case of excess phenol, the reaction is zero order only at high temperatures (50 and 53°C) but not at low temperature (45°C) whilst with excess furfural, the reaction order is zero at the temperatures studied (55, 50 and 47°C). It was also found that the rate constant at 50°C in the case of excess furfural is higher than that with excess phenol. This may be due to the fact that in the case of excess furfural, self polymerization of furfural also occurs, in addition to, polymerization between phenol and furfural. With regard to the effect of the acid catalyst, it was found that the polymerization progresses rapidly when the acid concentration

is high. Activation energy ( $E_a$ ) and frequency factor ( $A$ ) were also calculated in this work and the reaction mechanism in the case of excess phenol was proposed. It is likely that the initial compound formed is a phenol alcohol (  ) which, condenses instantly to yield dihydroxy diphenyl furan methane (  ) which further reacts to form the product.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Extremely grateful acknowledgment is accorded to my advisor Associate Professor Dr. Sunt Techakumpuch, who was especially helpful in guiding, advising and encouraging me throughout this work. I am also especially indebted to him for his supplying a salary till the end of this work.

I also would like to thank my friends for many help in various ways and finally to the University Development Commission for granting a fellowship.





## LIST OF TABLES

Table		Page
1.1	The % weight of furfural from various plant materials.....	1
2.1	Summary of rate equations.....	7
5.1.1.1	Relation between milligrams of furfural and % furfural oxidized.....	28
5.1.1.2	Relation between standing time and millilitre of sodium thiosulfate, using 4 mg of furfural	28
5.1.2.2.1	Effect of hydrochloric acid on furfural at 25°C	30
5.1.2.2.2	Effect of hydrochloric acid on both reactants at 25°C.....	30
5.1.2.3.1	Kinetic data for the furfural-conc.HCl system	31
5.1.2.3.2	Efflux time of doubly distilled water.....	31
5.1.2.4.1-	Efflux time of the reaction solution at 30,	
5.1.2.4.3	40 and 50°C.....	32 -34
5.1.3.1	Variation of reaction time with absorbance of phenol-furfural mixture at wavelengths of 206, 217, 224, 270, and 275 nm.....	39
5.1.3.2	Variation of reaction time with absorbance of furfural-conc.HCl system at wavelengths of 215, 224, and 270 nm.....	40
5.1.3.3	Variation of reaction time with ultra violet absorbance in phenol-furfural reaction at wavelengths of 217 and 271 nm.....	44

Table (cont)	Page	
5.1.3.4 -	Variation of absorbance with reaction time	
5.1.3.5	in phenol-furfural mixture in the presence of 1 and 3 cm <sup>3</sup> conc.HCl at wavelengths of 217 and 271 nm.....	47 - 49
5.1.3.6	The variation of reaction time with absorb- ance at wavelength of 635 nm for the phenol- furfural reaction at 50°C .....	51
5.2.1 - 5.2.3	The variation of reaction time with absorb- ance at wavelength of 635 nm for the reaction between 0.7M phenol (45 cm <sup>3</sup> ) and 0.2M furfural (15 cm <sup>3</sup> ) in the presence of conc.HCl (3 cm <sup>3</sup> ) at 53, 50 and 45°C.....	53 - 57
5.2.4 - 5.2.5	The variation of reaction time with absorb- ance at wavelength of 635 nm for the reaction between 0.7M phenol (45 cm <sup>3</sup> ) and 0.2M furfural (15 cm <sup>3</sup> ) at 50°C in the presence of 6 and 1 cm <sup>3</sup> conc.HCl.....	59 - 61
5.2.6 - 5.2.8	The variation of reaction time with absorb- ance at wavelength of 635 nm for the reaction between 0.7M furfural (45 cm <sup>3</sup> ) and 0.2M phenol (15 cm <sup>3</sup> ) in the presence of conc.HCl (3 cm <sup>3</sup> ) at 55, 50 and 47°C.....	63 - 67
5.3.1 - 5.3.2	The variation of k with temperature for the reaction with excess phenol and furfural....	72
5.3.3	The variation of k with volume of conc.HCl when an excess of phenol was present.....	73

## LIST OF FIGURES

Figure		Page
5.1.3.1 - 5.1.3.3	The ultra violet and visible spectra of the reaction product, phenol and furfural in ethyl alcohol .....	35 - 37
5.1.3.4	The ultra violet spectra of reactants in the presence of conc.HCl.....	38
5.1.3.5	The variation of absorbance in the ultra violet region with various quantity of conc.HCl for the phenol-furfural mixture.....	41
5.1.3.6	The variation of ultra violet absorbance with reaction time for the phenol-furfural reaction in the presence of conc.HCl.....	43
5.1.3.7	The visible absorbance of the reaction product at various concentrations....	45
5.1.3.8 - 5.1.3.9	The variation of absorbance with reaction time for the phenol-furfural reaction in the presence of 1 $\text{cm}^3$ and 3 $\text{cm}^3$ conc.HCl.....	46 - 48
5.1.3.10	The variation of visible absorbance with reaction time for the phenol-furfural reaction in the presence of conc.HCl.....	50

Figure (cont)	Page	
5.2.1 - 5.2.3	The variation of reaction time with absorbance at wavelength of 635 nm for the reaction between 0.7M phenol (45cm <sup>3</sup> ) and 0.2M furfural (15cm <sup>3</sup> ) in the presence of conc.HCl (3cm <sup>3</sup> ) at 53, 50 and 45°C.....	52 - 56
5.2.4 - 5.2.5	The variation of reaction time with absorbance at wavelength of 635 nm for the reaction between 0.7M phenol (45cm <sup>3</sup> ) and 0.2M furfural (15cm <sup>3</sup> ) at 50°C in the presence of 6cm <sup>3</sup> and 1cm <sup>3</sup> conc.HCl.....	58 - 60
5.2.6 - 5.2.8	The variation of reaction time with absorbance at wavelength of 635 nm for the reaction between 0.7M furfural (45cm <sup>3</sup> ) and 0.2M phenol (15cm <sup>3</sup> ) in the presence of conc.HCl (3cm <sup>3</sup> ) at 55, 50 and 47°C.....	62 - 66
5.2.9 - 5.2.10	The absorption-time plots of the phenol-furfural reaction at 45, 50 and 53°C when excess phenol was present and at 47, 50 and 55°C when excess furfural was present	68 - 69
5.2.11	The absorption-time plots of the phenol-furfural reaction at 50°C when 1, 3 and 6 cm <sup>3</sup> of catalysts were present.....	70

## CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (in Thai).....	iv
ABSTRACT.....	vi
ACKNOWLEDGEMENTS.....	viii
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	xi
 CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II PRINCIPLE OF CHEMICAL KINETICS.....	5
III CONDENSATION (STEPWISE) POLYMERIZATION AND PHENOLIC RESINS.....	13
IV EXPERIMENTS	
4.1 Reagents and Chemicals.....	17
4.2 Apparatus.....	18
4.3 Procedure.....	20
V RESULTS AND CALCULATIONS	
5.1 Preliminary works.....	27
5.2 Kinetic study.....	42
5.3 Determination of specific rate constant and re- action order.....	71
5.4 Calculation of activation energy and frequency factor.....	71



## CHAPTER (cont)

VI DISCUSSION AND CONCLUSIONS	
6.1 General.....	74
6.2 Interpretation of the kinetic data.....	77
6.3 Reaction mechanism.....	79
REFERENCES.....	82
APPENDIX.....	84
VITA.....	86