

**FENOLUN 4-METİLTİKLOHEKSENKARBON TURŞUSUNUN METİL EFİRİ İLƏ TSİKLOALKİLLƏŞMƏ REAKSİYALARININ KİNETİK QANUNAUYĞUNLUQLARI VƏ MEXANİZMİ****M.V. Nağıyeva, R.P. Cəfərov, Ç.Q. Rəsulov**

Azərbaycan MEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

*Məqalədə fenolun KY-23 katalizatoru iştirakında 4-metiltikloheksenkarbon turşusunun metil efiri ilə tsikloalkilləşmə reaksiyasının tədqiqindən, alkilləşmə reaksiyasının ehtimal olunan mexanizminin müəyyənləşdirilməsindən və adekvat kinetik modelin yaradılmasından bəhs edilir.*

*Fenolun tsiklik efirlə tsikloalkilləşmə reaksiyasının tərtibi, aktivləşmə enerjisi və ayrı-ayrı mərhələlərin sürət sabitləri hesablanmışdır.*

*Müəyyən edilmişdir ki, 4-metil-4'(4-hidroksifenil)tsikloheksankarbon turşusunun metil efirinin hesablanmış kinetik modeli təcrübi göstəricilərlə adekvatdır.*

*Açar sözlər: fenol, katalizator, tsikloalkilləşmə, kinetik model, reaksiyanın tərtibi, sürət sabiti.*

Fenolun alkilləşmə reaksiyalarının 100 ildən artıq məlum olmasına baxmayaraq, bu gün də bu məsələ sənayenin vacib və aktual problemlərindən biri sayılır. Təsadüfi deyil ki, hazırda polimerlərə, yanacaqlara əlavə olunan kimyəvi əlavələrin 75%-dən çoxu məhz alkilfenollar əsasında alınır. Alkilfenollar fenolun müxtəlif alkilləşdirici agentlərlə katalitik alkilləşməsindən alınır [1-9].

Mövcud alkilfenolların və onlar əsasında alınmış kimyəvi əlavələrin ciddi nöqsanlarından biri onların tətbiq olunduqları obyektlərdə yaxşı həll olmamaları, yüksək temperaturalarda destruksiya uğramalarıdır.

Kimyəvi birləşmələrin struktur quruluşuna polyar mürəkkəb efir qrupları daxil etməklə yuxarıda sadalanan nöqsanları aradan qaldırmaq olar.

4-Metil-4' (4-hidroksifenil)tsikloheksankarbon turşusunun metil efirinin sintezi reaksiyasının kinetik tədqiqatlarında məqsəd alkilləşmə reaksiyasının ehtimal olunan mexanizmini müəyyənləşdirmək və adekvat kinetik modelin yaradılmasından ibarətdir. Kinetik modelin qurulması kimyəvi prosesin modelləşməsində, optimallaşdırılmasında və miqyasa salınmasında əsas şərtlərdən biridir. Bu isə qısa müddətdə laboratoriya şəraitindən sənayeyə tətbiqə yol açır.

**TƏCRÜBİ HİSSƏ**

Fenolun tsiklik efirlərlə katalitik tsikloalkilləşmə reaksiyalarını həyata keçirmək üçün ilkin xammal kimi fenoldan və tsikloheksenkarbon turşusunun metil efirindən istifadə olunmuşdur.

Fenol istifadədən qabaq qovulub təmizlənir. 4-Metiltikloheksenkarbon turşusunun metil efiri izoprenin akril turşusunun metil efiri ilə qarşılıqlı təsirindən Dils-Alder reaksiyası ilə alınır və aşağıdakı fiziki-kimyəvi xassələrə malikdir: qayn. temp. 197-198°C;  $\eta_D^{20}$  – 1.4620;  $\rho_2^{20}$  – 0.9865; m.k. – 154.

Fenolun tsikloalkilləşmə reaksiyası qarışdırıcı, termometr və damcı qığı ilə təchiz olunmuş üçboğazlı kolbada aparılmışdır. Reaksiya məhsulları filtirləmə yolu ilə KY-23 katalizatorundan ayrılır və rektifikasiya olunur. Cədvəl 1-də reaksiya qarışığında  $C_i$  – komponentlərinin təcrübi göstəriciləri verilir.

Reaksiya qarışığında  $C_i$  – komponentlərinin təcrübi göstəriciləri

Komponentlər	$C_i$ mol/l (t, dəq)							
	0	30	60	90	120	150	180	210
<b>T = 393K</b>								
fenol	1	0.90	0.79	0.74	0.69	0.63	0.60	0.55
		0.87	0.78	0.72	0.67	0.62	0.59	0.56
4-metiltsikloheksen-karbon turşusunun metil efiri	1	0.92	0.81	0.76	0.71	0.65	0.62	0.58
		0.90	0.80	0.74	0.70	0.66	0.61	0.57
4-metil-4'(4-hidroksi-fenil)tsikloheksankarbon turşusunun metil efiri	0	0.18	0.37	0.50	0.60	0.72	0.78	0.87
		0.16	0.35	0.52	0.58	0.70	0.76	0.86
<b>T = 408K</b>								
fenol	1	0.77	0.68	0.60	0.54	0.49	0.45	0.38
		0.76	0.67	0.59	0.53	0.48	0.46	0.37
4-metiltsikloheksen-karbon turşusunun metil efiri	1	0.80	0.70	0.62	0.56	0.52	0.48	0.41
		0.81	0.71	0.61	0.55	0.51	0.47	0.40
4-metil-4'(4-hidroksifenil)tsikloheksankarbon turşusunun metil efiri	0	0.27	0.45	0.56	0.67	0.78	0.87	0.95
		0.26	0.44	0.55	0.66	0.77	0.85	0.93
<b>T = 418K</b>								
fenol	1	0.70	0.61	0.52	0.48	0.41	0.37	0.34
		0.69	0.60	0.51	0.47	0.42	0.39	0.35
4-metiltsikloheksen-karbon turşusunun metil efiri	1	0.72	0.63	0.54	0.49	0.45	0.42	0.37
		0.60	0.62	0.55	0.48	0.44	0.40	0.38
4-metil-4'(4-hidroksifenil)tsikloheksankarbon turşusunun metil efiri	0	0.35	0.48	0.62	0.73	0.84	0.9	0.98
		0.33	0.41	0.61	0.72	0.83	0.89	0.97

Prosesin kinetik modelini yaratmaq üçün reaksiyada iştirak edən hər bir komponentin dəyişməsinin xarakterini göstərmək lazımdır.

Sistemdə hər hansı bir maddənin qatılığının dəyişməsi bütün reaksiyalarda bu maddənin iştirakı kimi nəzərə alınmalıdır [10]. Buna görə də, hər maddə üçün aşağıdakı tənliyi yazmaq olar:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum Y_{ik} \cdot W_k \dots \quad (1)$$

harada ki,  $C_i$  – ilkin xammalların və son məhsulların qatılıqları;  $W_k$  – k reaksiyanın sürəti, əgər maddə ilkin komponentdirsə k minus işarəsi ilə, reaksiya məhsulları üçün isə plus işarəsi ilə göstərilir;  $Y_{ik}$  – k-reaksiyanın  $i$  maddəsinin stexiometrik əmsəlidir.

Reaksiyanın ehtimal olunan mexanizminin sxemi əsasında ilkin xammalların və reaksiya məhsullarının vaxtdan asılılığını özündə əks etdirən qatılıqlarının dəyişməsinə göstərən differensial tənliklər sistemi tərtib edilmişdir.

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1^I \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} \dots \quad (2)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1^{II} \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} \dots \quad (3)$$

$$\frac{dC_I}{dt} = k_1^{III} \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} - k_2 \cdot C_I \dots \quad (4)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 \cdot C_I \dots \quad (5)$$

harada ki,  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_I$ ,  $C_C$  – fenolun, efinin, aralıq kompleksinin, məqsədli məhsulun qatılıqları;  $n_1$ ,  $n_2$  – reaksiyanın tərtibi;  $K_1^I$ ,  $K_1^{II}$ ,  $K_1^{III}$ ,  $K_2$  – reaksiya sürət sabiti;  $t$  – reaksiyanın vaxtıdır. Aralıq kompleks birləşmələr reaksiyanın gedişində alınır və sərf olunur, çıxışda müşahidə olunmur. Bu səbəbdən bu kompleksin əmələ gəlməsini və sərf olunmasını sifirə bərabər edərək kompleksin qatılığını məlum A və B maddələrinə görə tapırıq:

$$\frac{dC_1}{d\tau} = k_1^{III} \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} - k_2 \cdot C_I = 0 ; C_I = \frac{k_1^{III} \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}}{k_2} ; \dots \quad (6)$$

(6) bərabərliyini (5) tənliyində yerinə qoysaq, yeni differensial tənlik sistemini tapmış olarıq:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1^I \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} ; \dots \quad (7)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1^{II} \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} ; \dots \quad (8)$$

$$\frac{dC_C}{d\tau} = k_2 \cdot \frac{k_1^{III} \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}}{k_2} = k_1^{III} \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} ; \dots \quad (9)$$

Differensial tənliklərin (7-9) kinetik sabitlərinin qiymətləndirilməsi addımın avtomatik seçimi ilə təsadüfi axtarış modifikasiya olunmuş üsulu ilə həyata keçirilmişdir. Bu məqsəd üçün hazırlanmış xeyli sayda təcrübə proqramlarından istifadə olunmuşdur. Hər temperatur üçün kinetik əmsal tapılmışdır [11].

Reaksiyanın sürət sabitinin temperaturdan asılılığı Arrenius tənliyi ilə ifadə olunur.

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

harada ki,  $k$  – sürət sabiti ( $l \cdot mol^{-1} \cdot d\text{əq}^{-1}$ );  $k_0$  – eksponensial vurğu ( $l \cdot mol^{-1} \cdot d\text{əq}^{-1}$ );  $E$  – aktivləşmə enerjisi (coul/mol);  $R$  – universal qaz sabiti ( $coul/mol^{-1}K^{-1}$ );  $T$  – reaksiyanın temperaturudur (Kelvin).

Aktivləşmə enerjisi və eksponensial vurğu qiymətlərini tapırıq. Kinetik parametrlərin hesabının nəticələri 2 sayılı cədvəldə verilir.

Cədvəl 2

Kinetik parametrlərin hesabının nəticələri

Sürət sabiti, $k_i$ , $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{dəq}^{-1}$	Temperatur, K			Aktivləşmə enerjisi, E, KJ/mol	Eksponensial vurğu, $k_{oi}$ , $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{dəq}^{-1}$
	393	408	418		
$k_1^I$	0.0065	0.016	0.0175	48.5	$0.65\cdot 10^4$
$k_1^{II}$	0.0073	0.021	0.034	49.8	$0.85\cdot 10^4$
$k_1^{III}$	0.0084	0.035	0.052	51.3	$0.1\cdot 10^4$

Eyni zamanda reaksiyanın tərtibi müəyyən edilmişdir:  $n_1 = 0.93$ ;  $n_2 = 0.95$ . Reaksiyanın seçilmiş mexanizm sxemi əsasında tərtib olunmuş kinetik modeli tapılmış sürət sabitinin qiymətində öz həllini tapmışdır.

Modelin adekvatlığı fərdi kompyüterdə təcrübi və hesablanmış ölçülərin fərqi kvadratlarının cəminin minimumlaşdırılması yolu aşağıdakı formula ilə yoxlanılmışdır [12]:

$$F = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^m \left[ \frac{C_{ij}^e - C_{ij}^p}{C_{ij}^e} \right]^2 \rightarrow \min$$

harada ki,  $j = 1, N$  – təcrübələrin ümumi sayı;  $i = 1, m$  – komponentlərin sayıdır.

Fərdi kompyüterdə hesablamaların nəticələri təcrübi və hesablanmış göstəricilərin bir-birilə uyğunluğunu göstərmişdir. İlk və son məhsullar arasında fərq 5-7%-dən çox olmamışdır (cədvəl 1). Bu ona əsas verir ki, qeyd edək: 4-metil-4'(4-hidroksifenil)tsikloheksankarbon turşusunun metil efirinin hesablanmış kinetik modeli təcrübi göstəricilərlə adekvatdır.

### Nəticələr

1. Fenolun KY-23 katalizatoru iştirakında 4-metiltsikloheksenkarbon turşusunun metil efiri ilə tsikloalkilləşmə reaksiyası həyata keçirilmişdir.

2. Fenolun tsiklik efirlə tsikloalkilləşmə reaksiyasının kinetik modeli yaradılmış, reaksiyanın tərtibi, aktivləşmə enerjisi və ayrı-ayrı mərhələlərin sürət sabitləri hesablanmışdır.

### ƏDƏBİYYAT

1. Dana Vitvarova, Lenka Lupinkova, Martin Kubu. Akylation of phenols and acylation 2-methoxynaphthalene over SSZ-33 zeolites // Microporous and Mesoporous Materials. 2015. Vol. 210. P.133-141.
2. Nesterova T.N., Chernyshov D.A., Shalkin V.A. Sulfonic Acid Cation Exchange Resins in the synthesis of Straight chain alkylphenols // Catalysis in Industry. 2016. Vol.8. No1. P.16-22.
3. Chukicheva Y., Fedorova İ.V., Kuchin A.V. Akylation of phenol by limonene as a method for preparing chromanes // Chemistry of Natural Compounds. 2016. Vol.52. No1. P.165-166.
4. Venkatesha N.J., Bhat Y.S., Prakash Jai B.S. Re-usability of zeolites and modified clays for alkylation of cyclohexanol a contrast study // RSC Advances. 2015. No5. P.69348-69355.
5. Jintao Li, Lan-Lan Lou, Yajing Yang, He Hao, Shuangxi Liu. Alkylation of phenol with tert-butyl alcohol over dealuminated HMCM-68 zeolites // Microporous and Mesoporous Materials. 2015. No 207. P.27-32.
6. Mirzoyev V.H. Synthesis of p-(cyclohexene-3-yl-ethyl)-phenol and some peculiarities of its phosphitization with trichloride phosphorous // Asian journal of chemistry. 2018. Vol.30. No 2. P.762-766.

7. Расулов Ч.К., Мирзоев В.Г., Гасанов А.А., Агамалиев З.З. Синтез пара-(циклогексен-3-ил-этил) фенола и его аминометилированных производных // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2018. № 1. с.22-27.
8. Шахмурадов С.Т., Джафаров Р.П., Мирзоев В.Г., Расулов Ч.К. Кинетические закономерности и механизм реакции орто-циклоалкилирования пара-хлорфенола 1-метилциклогексеном // Нефтепереработка и нефтехимия. 2018. № 1. с. 29-31.
9. Ağamalıyev Z.Z. 2-Hidroksi-3-(metilsikloheksenilizopropil)-5-xlorbenzilaminoetilnonilimidazolinlərin sintezi // Kimya Problemləri. 2018. № 2. s.218-222.
10. Слинько М.Г. Научные основы теории каталитических процессов и реакторов // Кинетика и катализ. 2000. Т.4. №6. С.933-946.
11. Абилов А.Г., Велиева Ф.М., Алиев Ф.Т. Пакет прикладных программ. Оценка кинетических параметров многомаршрутных стационарных каталитических реакций. ГОСФАП СССР. 1987. Рег. № 50880300906.
12. Кетков Ю.Л., Кетков А.Ю., Шульц М.М. Matlab-6 программирование численных методов. Изд. БХВ-Петербург. 2004. 662 с.

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА  
МЕТИЛОВОГО ЭФИРА И ФЕНОЛ МЕТИЛ-4' ЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВОЙ  
КИСЛОТЫ**

**М.В. Нагиева, Р.П. Джафаров, Ч.К. Расулов**

*В статье приводятся результаты исследования реакции циклоалкилирования фенола 4-метилциклогексенкарбоновой кислотой в присутствии катализатора КУ-23, был установлен предполагаемый механизм и создана адекватная модель реакции алкилирования.*

*Были рассчитаны порядок реакции, энергия активации и константы скорости отдельных стадий реакции циклоалкилирования фенола циклическими эфирами.*

*Установлено, что рассчитанная кинетическая модель метилового эфира 4-метил-4'(4-гидроксифенил) циклогексанкарбоновой кислоты адекватна с экспериментальными показателями.*

*Ключевые слова:* фенол, катализатор, циклоалкилирование, кинетическая модель, порядок реакции, константа скорости.

**KINETIC REGULARITIES AND MECHANISM OF REACTIONS OF THE SYNTHESIS OF  
4-METHYL ETHER 4-METHYL ETHYL CYCLOGEXANE OF CARBONIC ACID**

**M.V. Naghiyeva, R.P. Jafarov, Ch.K. Rasulov**

*The article presents the results of the study of the phenol cycloalkylation reaction with 4-methylcyclohexenecarboxylic acid in the presence of the KY-23 catalyst, the proposed mechanism was established, an adequate model of the alkylation reaction was created.*

*The reaction order, activation energy, and rate constants of individual stages of the phenol cycloalkylation reaction with cyclic ethers were calculated.*

*It is established that the calculated kinetic model of 4-methyl-4' (4-hydroxyphenyl) cyclohexanecarboxylic acid methyl ester is adequate with experimental data.*

*Keywords:* phenol, catalyst, cycloalkylation, kinetic model, reaction order, rate constant.

**Rayçi: t.f.d., dos. G.C. Öməröva**