

UOT 541.128.3

## 2-METİLFENOLUN METANOLLA ALKİLLƏŞMƏSİ İLƏ 2.6-DİMETİLFENOLUN ALINMA PROSESİNİN KİNETİK MODELİ

MÜRŞÜDLÜ NƏRMİN AFİQ qızı

Sumqayıt Dövlət Universiteti, doktorant

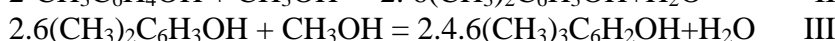
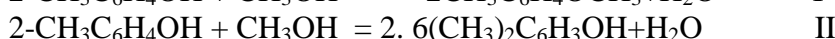
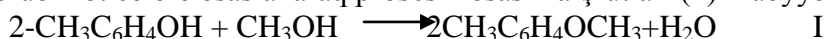
[irapon.sdu@mail.ru](mailto:irapon.sdu@mail.ru)

**Açar sözlər:** 2-metilfenol, metanol, alkilləşmə 2.6-dimetilfenol, marşrut, məhdudlaşdırıcı mərhələ, aktivləşmə enerjisi, kinetik model

2-metilfenolun metanolla alkilləşmə reaksiyasının kinetik tədqiqatları diferensial reaktorlu qurğuda rejim parametrlərinin geniş dəyişmə həddlərində aparılmışdır. T-330-370<sup>0</sup>C, 2-metilfenolun (P<sub>10</sub>) və metanolun (P<sub>20</sub>) başlanğıc parsial təzyiqləri uyğun olaraq P<sub>10</sub>=0.018-0.037 MPa və P<sub>20</sub>=0.007-0.036 MPa götürülmüş, kontakt vaxtı 10 saniyəyə qədər olmuşdur. Təcrübələr azı üç dəfə aparılmış və alınan nəticələrin orta qiyməti hesablanmışdır. Qeyri-katalitik həcmdə kimyəvi çevrilmənin mövcud olub-olmadığını müəyyən etmək üçün xammal qarışığı reaksiya şəraitində katalizatoru olmayan reaktordan buraxılmış və bu zaman 97.5% metanol və 100% o-krezol çevrilməmiş qalmışdır. Digər tərəfdən xüsusi təcrübələr vasitəsilə prosesdə daxili və xarici diffuzion məhdudiyyətlərin olmadığı və 2.6-dimetilfenolun alınma reaksiyasının kinetik sahədə baş verdiyi də təsdiq edilmişdir. Proses zamanı alınan 2.6-dimetilfenol və 2.4.6-trimetilfenol o-krezol və metanolun ümumi və fərdi çevrilmələrinin surətinə praktiki olaraq təsir göstərmir. Temperaturun və kontakt vaxtının artırılması müəyyən şəraitdə (T-400<sup>0</sup>C, τ-4 san) yan reaksiyaları sürətləndirir ki, bu da katalitik səthdə baş verən ardıcıl reaksiyaların olduğunu göstərir (1).

Katalizatın maye məhsullarına 2.6-dimetilfenol, onun metilfenol, 2.4.6-trimetilfenol, çevrilməyən 2-metilfenol, metanol və metilformiat aiddir.

Təcrübi nəticələrə əsaslanaraq prosesin əsas marşrutları (2) müəyyən edilmişdir.



Açar maddələr (3) kimi reaksiyanın 5 iştirakçısı 2-metilfenol (1), metanol (2), 2.6-dimetilfenol (3), 2.4.6-trimetilfenol (4) və 2-metilanzol (5) götürülmüş və onların stexiometrik əmsallar cədvəli (cədv. 1) tərtib edilmişdir.

Cədvəl 1

Açar maddələrin stexiometrik əmsallar cədvəli

Marşrutun №-si	Maddənin nömrəsi				
	1	2	3	4	5
I	-1	-1	0	0	1
II	-1	-1	1	0	0
III	0	-1	-1	1	0
IV	0	-1	0	0	0

Açar maddələrin müşahidə olunan surətləri (w<sub>i</sub>) ilə marşrutların surətləri (r<sub>j</sub>) arasındakı əlaqə aşağıdakı tənliklər sistemində əsaslanır.

$$W_1 = -r_I - r_{II}$$

$$\begin{aligned} W_2 &= -r_I - r_{II} - r_{III} - r_{IV} \\ W_3 &= r_{II} - r_{III} \\ W_4 &= r_{III} \\ W_5 &= r_I \end{aligned} \quad (1)$$

Modelin ilkin tədqiqi və yoxlanılması məqsədilə 2-metilfenolun alkülləşmə reaksiyasında ferrit katalizatorunun aktivlik və xüsusən də selektivliyinin təhlil edilməsi maraqlıdır (4). Tədqiq olunan temperatur həddlərində 2-metilfenolun görə reaksiyanın selektivliyi kontakt vaxtından da asılı olmur və sabit qiymət alır. 1 sayılı şəkildə 2-metilfenol və metanolun parsial təzyiqlər hasilinin o-krezolun ümumi çevrilmə sürətindən asılılığı verilmiş və göründüyü kimi, təcrübi qiymətlər düz xətlərin üzərinə düşür.

Birinci və ikinci marşrutların sürətlərinin eyni tipli tənliklərlə ifadə olunması alınan nəticələrin uyğun gəlmə dərəcəsini artırır.

Məsələn,

$$r_I = K_I P_I P_2 \quad (2)$$

$$r_{II} = K_{II} P_I P_2 \quad (3)$$

onda

$$S_5 = \frac{r_I}{r_I + r_{II}} \quad (4)$$

və ya

$$S_5 = \frac{K_I}{K_I + K_{II}} = \text{const}$$

(2) və (3) tənlikləri reaksiya məhsullarının katalizatorun eynicinsli və ya eksponensial qeyri-eynicinsli səthində kiçik dolma dərəcəsində məhdudlaşma olmadıqda istifadə olunur.

Analoji qaydada

$$r_{III} = K_{III} P_3 P_2 \quad (5)$$

qəbul etsək, onda təcrübi nəticələr (5) kinetik tənliyi ilə yaxşı ifadə olunur və 2.6-dimetilfenolun selektivliyinin onun parsial təzyiqinin 2-metilfenolun parsial təzyiqinə olan nisbətindən asılılığı ilə uyğunlaşır (şək. 2).

Beləliklə, selektivliyin təhlili miqdarı baxımdan kinetik tənliklərin növünü dolayı yolla olsa da, təsdiq edir. Bu təhlil prosesin stexiometrik bazisi (I-IV) və prosesin mərhələli sxemi (cədv. 2) ilə yaxşı uzlaşır.

Cədvəl 2

Prosesin mərhələli sxemi

Mərhələnin № -si	Mərhələlər	Marşrutlar üzrə mərhələlərin stexiometrik ədədləri			
		I	II	III	IV
1	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{ZH} = \text{CH}_3\text{OHZH}$	1	0	0	0
2	$\text{CH}_3\text{OHZH} + 2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} = 2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{ZH} + \text{H}_2\text{O}$	1	0	0	0
3	$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{ZH} = 2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 + \text{ZH}$	1	0	0	0
4	$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} + \text{ZH} = 2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OHZH}$	0	1	0	0
5	$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OHZH} + \text{CH}_3\text{OH} = 2.6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OHZH} + \text{H}_2\text{O}$	0	1	0	0
6	$2.6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OHZH} = 2.6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH} + \text{ZH}$	0	1	-1	0
7	$2.6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OHZH} + \text{CH}_3\text{OH} = 2.4.6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OHZH} + \text{H}_2\text{O}$	0	0	1	0
8	$2.4.6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OHZH} = 2.4.6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH} + \text{ZH}$	0	0	1	0
9	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{Z} = \text{CH}_3\text{OHZ}$	0	0	0	1/2
10	$\text{CH}_3\text{OHZ} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{HCOOCH}_3\text{Z} + 2\text{H}_2$	0	0	0	1/2
11	$\text{HCOOCH}_3\text{Z} = \text{HCOOCH}_3 + \text{Z}$	0	0	0	1/2
12	$2\text{Z} + \text{H}_2 = 2\text{ZH}$	0	0	0	0

Cədvəl 3

Giriş parametrlərinin 2- metilfenolun metanolla alkillaşma reaksiyasının sürətinə təsiri

$v_i, \text{st}^{-1}$	$P_i^0, \text{MPa} \times 10^{-4}$				$W_i, \text{mol} / \text{sm}^3 (\text{kat}) \times 10^{-4}$				$P_i^0, \text{MPa} \times 10^{-4}$			
	$P_{i0}$	$-W_i$	$-W_2$	$W_3$	$W_4$	$W_5$	$W_6$	$W_7$	$W_8$	$P_9$	$P_{10}$	$P_{11}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
T-603 K												
0.5	2.45	2.45	11.0	19.53	7.47	1.23	1.6	1.87	1.61	0.485		
0.5	3.26	2.54	11.5	19.10	8.80	1.02	1.6	2.34	1.32	0.476		
0.8	2.70	2.05	8.5	14.5	6.20	0.67	1.2	2.00	1.14	0.400		
1.0	2.0	3.45	11.0	21.0	7.40	1.20	1.6	1.30	2.22	0.401		
0.5	2.25	3.50	11.6	21.7	7.70	1.40	1.7	1.62	1.92	0.511		
0.9	3.24	1.24	5.4	8.0	4.20	0.30	0.8	2.62	0.56	0.288		
0.6	2.08	3.11	10.1	20.0	6.90	1.30	1.4	1.32	2.000	0.387		
0.5	2.95	1.29	9.7	15.2	7.50	0.87	1.4	2.34	1.10	0.382		
0.6	3.01	1.89	7.45	12.35	5.40	0.70	1.0	1.96	1.00	0.385		
0.5	3.4	1.29	6.8	9.90	5.60	0.88	0.95	2.78	0.63	0.311		
T-623 K												
0.5	2.45	2.45	14.9	23.18	11.2	1.70	1.11	1.62	1.07	0.733		
0.5	3.1	1.52	9.3	12.60	7.7	0.70	0.70	2.31	0.48	0.521		
0.8	2.24	2.82	13.4	23.2	9.4	2.0	1.0	1.28	1.27	0.681		
0.6	1.8	0.36	14.1	26.46	9.8	1.75	1.05	0.96	1.66	0.580		
0.5	3.38	1.11	7.47	9.7	6.36	0.48	0.55	2.66	0.33	0.439		
0.5	1.96	3.42	14.5	27.2	10.1	1.90	1.1	1.00	1.64	0.602		
0.6	3.25	1.17	8.23	10.83	6.9	0.55	0.6	2.42	0.39	0.407		
1.0	2.45	2.45	21.4	31.2	17.5	1.70	1.60	1.64	1.51	0.45		
0.4	2.72	2.05	15.1	22.65	11.5	1.45	1.1	2.08	0.84	0.81		
0.4	3.50	1.11	8.4	10.72	7.17	0.49	0.63	2.88	0.34	0.52		
T-643 K												
0.5	2.45	2.45	19.18	27.93	15.0	2.18	0.76	1.340	0.760	0.981		
0.6	3.25	1.20	10.87	13.33	9.63	0.62	0.44	2.211	0.254	0.620		
0.5	2.10	3.20	19.70	33.7	13.8	2.8	0.80	0.937	1.150	0.918		
0.8	2.10	3.20	16.90	29.5	12.1	2.30	0.70	0.802	1.140	0.725		
0.5	3.70	0.70	7.30	8.29	6.73	0.21	0.29	0.315	0.117	0.508		
0.9	2.45	2.45	24.90	34.50	20.20	2.70	1.1	1.503	0.911	0.876		
1.0	2.24	2.82	32.90	48.7	26.0	3.90	1.3	1.172	1.455	0.823		
0.5	1.96	3.42	17.37	29.4	12.37	2.65	2.65	0.843	1.115	0.740		
0.7	2.75	1.95	16.9	21.5	14.5	1.3	0.7	2.076	0.442	0.809		
0.4	3.42	1.10	10.45	12.6	9.3	0.53	0.45	2.495	0.229	0.612		

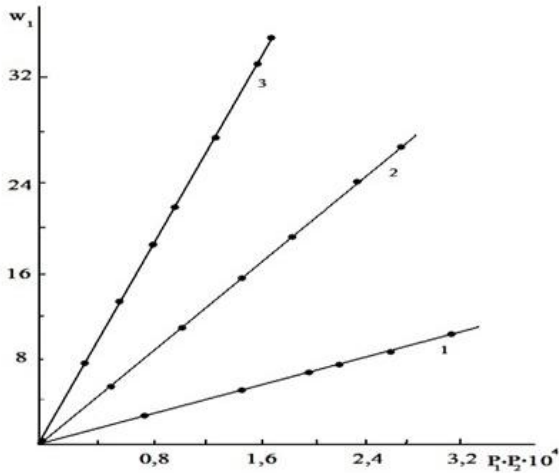
Məhdudlaşdırıcı mərhələlər kimi 2,5,7 və 10-cu seçilmiş, digər aktlar isə tez baş verən və ya tarazlıq mərhələləri qəbul edilmişdir. Katalizatorun iki müxtəlif aktiv mərkəzləri arasındakı tarazlığı nəzərə alan 12-ci mərhələ də mərhələli sxemdə öz əksini tapmışdır.

Dördüncü bazis marşrutunun surəti mərhələli sxemdən (10-cu mərhələ) alınır

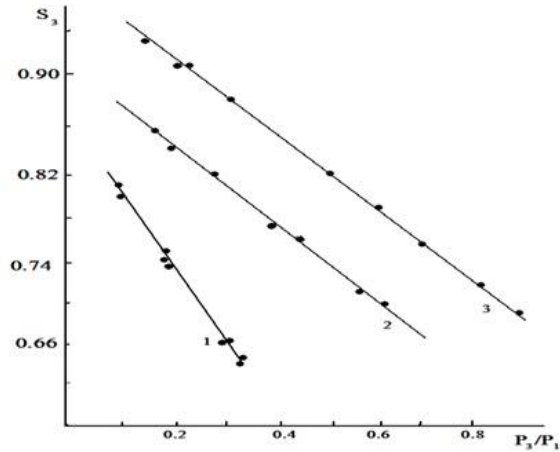
$$r^{IV} = \frac{1}{\nu} K_{IV} P_2 = 2K_{IV} P_2 \quad (6)$$

Nəticədə, seçilmiş məhdudlaşdırıcı mərhələlərin surət sabitləri uyğun marşrutun surət sabitinə uyğun gəlir.

$$K_I = K_2; \quad K_{II} = K_5; \quad K_{III} = K_7; \quad K_{IV} = K_{10}$$



**Şəkil 1.** 2-metilfenolun ümumi çevrilmə surətinin ( $W_1$ ) onun parsial təzyiqi ( $P_1$ ) ilə metanolun parsial təzyiqinin hasilindən ( $P_1 P_2$ ) asılılığı. 1.T-603K; 2.T-623K; 3.T-643K



**Şəkil 2.** 2,6-dimetilfenola görə selektivliyin ( $S_3$ ) onun parsial təzyiqinin ( $P_3$ ) o-krezolun parsial təzyiqinə ( $P_1$ ) nisbətindən asılılığı. 1.T-603K; 2.T-623K; 3.T-643K

3 sayılı cədvəldə verilmiş təcrübi nəticələr və təklif olunan model əsasında surət sabitləri hesablanmış və onların qiyməti ortakvadratik xətlərin minimizasiyası üsulu ilə mövcud proqramlar vasitəsilə dəqiqləşdirilmişdir. Uyğun marşrutlar üzrə aktivləşmə enerjisinin qiyməti aşağıdakı kimi olur.  $E_I$ -31.2 kC/mol;  $E_{II}$ -105.2 kC/mol  $E_{III}$ -64.5 kC/mol.  $E_{IV}$ 35.5 kC/mol. Surətlərin orta kvadratik xətləri 4-cü cədvəldə verilmişdir.

**Cədvəl 4.**

*Surətlərin orta kvadratik xətləri*

Surətlər, mol/sm <sup>3</sup> (kat) st	Temperatur K		
	603	623	643
$W_1$	6.5	7.0	7.4
$W_2$	22.0	16.5	13.0
$W_3$	16.0	11.5	10.0
$W_4$	14.0	5.6	4.5

Daha əlverişli bazis almaq üçün (2), (3), (5), (6) tənliklərdəki kinetik tərtiblərin dəyişdirilməsi və stexiometrik əmsallar cədvəlinin yenidən qurulması (5) daha xətalı nəticələrin əldə edilməsinə səbəb olur.

Alınan kinetik model nəzəri cəhətdən əsaslandırılmış və katalizator səthində baş verən marşrutlar cəmini vəsfi və miqdarı səviyyələrdə kafi dərəcədə ifadə edir. O rejim parametrlərinin geniş hüdudlarında özünü doğruldur və sənaye üçün əhəmiyyət kəsb edir.

## ƏDƏBİYYAT

1. Hoffmann J. Flock W, Petrol E., Bode C. Zur stochiometrischen analyse komplexer reactions systeme // Chem.. Techn. 1997, 49, № 6, pp.304-307.
2. Темкин М.И. Кинетика стационарных сложных реакций В кн. Механизм и кинетика сложных каталитических реакций. М.: Наука, 1970, с. 52-72.
3. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1999, 361с.
4. Агаев А.А. Тагиев Д.Б. Таиров А.З. Кинетические закономерности реакции каталитического алкилирования фенола метанолом // Нефтехимия 1992, т. 32, № 2, с. 212-219.
5. Снаговский Ю.С. Островский Г.М. Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов М.: Химия, 2004, 278с.

## РЕЗЮМЕ

### КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ 2,6-ДИМЕТИЛФЕНОЛА АЛКИЛИРОВАНИЕМ 2-МЕТИЛФЕНОЛА МЕТАНОЛОМ

*Мурушудлу Н.А*

**Ключевые слова:** 2-метилфенол, метанол, алкилирование, 2,6-диметилфенол, маршрут, лимитирующие стадии, энергия активации, кинетическая модель.

Приводятся результаты кинетических исследований реакции алкилирования 2-метилфенола метанолом в присутствии сложного ферритового катализатора.

Изучение кинетических закономерностей в безградиентной системе с последующим стехиометрическим анализом привело к составлению базиса итоговых маршрутов. Вид кинетических уравнений косвенно подтверждено анализом селективности. Рассчитаны кинетические константы и получена кинетическая модель процесса получения 2,6-диметилфенола, которая удовлетворительно описывает основные и вторичные превращения, протекающие в условиях катализа.

## SUMMARY

### KINETIC MODEL OF THE PROCESS OF OBTAINING 2,6-DIMETHYLPHENOL BY ALKYLATION OF 2-METHYLPHENOL WITH METHANOL

*Murshudlu N.A.*

**Key words:** 2-methylphenol, methanol, alkylation, 2,6-dimethylphenol, route, limiting stages, activation energy, kinetic model.

The results of kinetic studies of the alkylation reaction of 2-methylphenol with methanol in the presence of a complex ferrite catalyst are presented.

The study of kinetic laws in a gradientless system with subsequent stoichiometric analysis led to the formation of a basis for the final routes. The form of kinetic equations is indirectly confirmed by selectivity analysis. Kinetic constants were calculated and a kinetic model of the process for producing 2,6-dimethylphenol was obtained, which satisfactorily describes the main and secondary transformations occurring under catalysis conditions.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	18.07.2019
	Son variant	25.09.2019