

UOT 541.128.3

1-NAFTOLUN ETANOLLA ALKİLLƏŞMƏ REAKSİYASININ KİNETİK TƏDQİQATLARI

SÜLEYMANOVA PƏRVANƏ VAQİF qızı

Sumqayıt Dövlət Universiteti, dissertant

parvana.suleymanova80@mail.ru

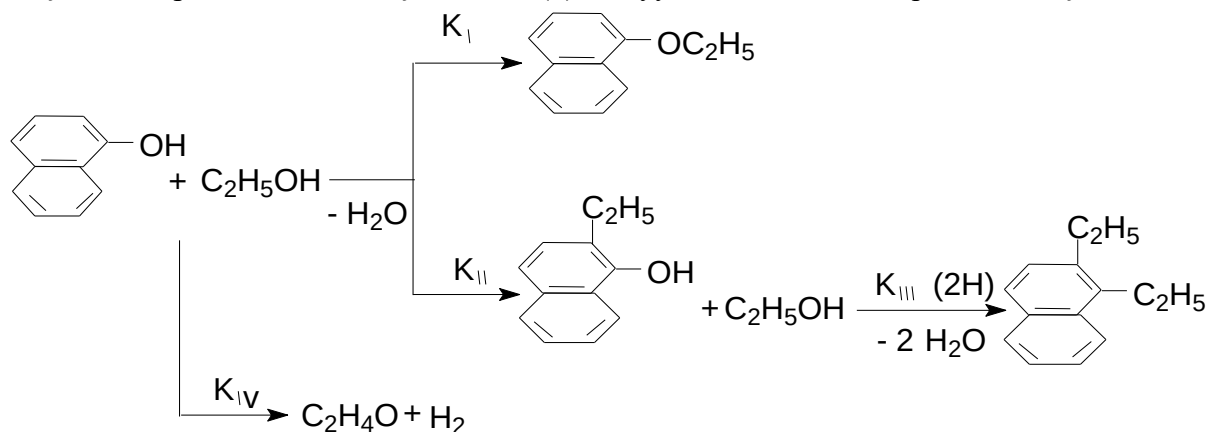
Açar sözlər: 1-naftol, etanol, alkilləşmə, 2-etil-1-naftol, marşrut, məhdudlaşdırıcı mərhələ, aktivləşmə enerjisi, kinetik model.

1-naftolun etanolla alkilləşmə reaksiyasının tədqiqində sirkonium tərkibli H-mordenitin yüksək katalitik xassələr nümayiş etdirdiyi əvvəllər müəyyən edilmişdir. Belə ki, azot mühitində aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmiş şəraitdə 2-metil-1-naftolun 83.6-91.0% selektivliklə sintezi mümkün olmuş və bu zaman başlanğıc 1-naftolun konversiyası 24.5-54.9% təşkil etmişdir (1-2). Prosesdə alınan digər məhsullara 1-etoksinaftalin, 1.2-dietilnaftalin, etanalı misal göstərmək olar. Bəzi məhsulların, məsələn, 4-etil-1-naftol, 1-okso-2.2-dietil-1.2-dihidronaftalinin, digər alkil naftalinlərin qatılıqları cüzi olub, optimal qəbul edilmiş temperatur həddində izlərinə rast gəlinir. Temperaturun artması ($\geq 360^\circ\text{C}$) oksobirləşmənin qatılığının kəskin azalmasına və alkilnaftalinlərin və 4-etil-1-naftolun və etanalın miqdarının artmasına səbəb olur. Bu da katalizator səthində mürəkkəb proseslərin, o cümlədən yan çevrilmələrin baş verdiyini göstərir. Ardıcıl və paralel reaksiyaların olduğunu sübut edir.

Kinetik tədqiqatlar diferensial reaktorlu qurğuda aşağıdakı şəraitdə aparılmışdır. $T=310-350^\circ\text{C}$, kontakt vaxtı 8 saniyəyə qədər, başlanğıc komponentlər olan 1-naftol (P_1^0) və etanolun (P_2^0) parsial təzyiqləri uyğun olaraq $P_1^0=4.0\div 13.50$ kPa; $P_2^0=22.80\div 54.0$ kPa. Təcrübələr üç dəfə təkrar olunmuş və alınan nəticələrin orta qiymətləri hesablanmışdır. Qeyri-katalitik çevrilmələrin payını müəyyənləşdirmək üçün katalizatorsuz şəraitdə xüsusi təcrübələr qoyulmuş və bu zaman 1-naftolun konversiyası 0%, etanolun konversiyası isə 2.5% olmuşdur. Ona görə də alınan fərdi birləşmələrin əmələgəlmə sürətlərinə və başlanğıc komponentlərin ümumi çevrilmə sürətlərinə düzəlişlər etmək lazım bilinməmişdir.

Daxili və xarici diffuziyanın varlığını təyin etmək üçün aparılmış ilkin təcrübələr də uğursuz nəticələrin alınmasına gətirib çıxarmış və 1-naftolun etanolla alkilləşmə reaksiyasının kinetik sahədə gerçəkləşdiyi təsdiq edilmişdir. Kinetik tədqiqatlar azot mühitində aparılmış onun digər durulaşdırıcılarla (su buxarı, hava və s.) əvəz olunması prosesinin göstəricilərinə mənfi təsir etmişdir.

Kinetik tədqiqatlar nəticəsində alınan alkillatların tərkibi yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi olur. Bu araşdırmalar prosesin əsas marşrutlarının (3) müəyyən olunmasına istiqamət vermişdir.



Açar maddələr kimi 1-naftol (1), etanol (2), etanal (4), 1-etoksinaftalin (5), 2-etil-1-naftol (3), 1.2-dietilnaftalin (6), hidrogen (7), götürülmüş stexiometrik əmsallar cədvəli tərtib edilmiş (cədvəl 1), açar maddələrin müşahidə olunan sürətləri (W_i) ilə marşrutların sürətləri (r_i) arasındakı riyazi əlaqə (1) tənliklər sistemi ilə müəyyən olunur.

Cədvəl 1.

Açar maddələrin stexiometrik əmsallar cədvəli

Marşrutun №-si	Açar maddənin №-si						
	1	2	3	4	5	6	7
I	-1	-1	0	0	1	0	0
II	-1	-1	1	0	0	0	0
III	0	-1	-1	0	0	1	-1
IV	0	-1	0	1	0	0	1

$$W_1 = -r_I - r_{II} \quad W_3 = r_{II} - r_{III}$$

$$W_2 = -r_I - r_{II} - r_{III} - r_{IV} \quad W_4 = r_{IV} \quad (1)$$

Açar maddənin nömrəsi onun i-saylı sürətinə və j-saylı parsial təzyiqinə uyğun gəlir.

2 saylı cədvəldə prosesin mərhələli sxemi verilmişdir ki, bu da 1-naftolun etanolla qarşılıqlı təsiri reaksiyasının stexiometrik bazisi ilə tam uzlaşır. Aşağı sürətlə baş verən maddələr kimi 2, 5, 7 və 10 qəbul edilmiş, digərlərisə sürətli, yaxud tarazlıq mərhələləridir. Katalizator səthində mövcud olan 2 müxtəlif növ mərkəzlər arasındakı tarazlığı əks etdirən 12-ci mərhələ də sxemə əlavə edilmişdir.

Qariuti qaydasına (4) görə mərhələli sxemdən doğan marşrutların sayı $p = s - \ell = 12 - 8 = 4$. Burada s-mərhələlərin sayı, ℓ -səth üzərində əmələ gələn aralıq maddələrin sayıdır.

Cədvəl 2.

Prosesin mərhələli sxemi

Mərhələlərin №	Mərhələ	Marşrutlar üzrə mərhələlərin stexiometrik əmsalları			
		1	2	3	4
1.	$1-C_{10}H_7OH + Z = 1-C_{10}H_7OHZ$	1	0	0	0
2.	$1-C_{10}H_7OHZ + C_2H_5OH \rightarrow 1-C_{10}HZOC_2H_5Z + H_2O$	1	0	0	0
3.	$1-C_{10}H_7OC_2H_5Z \rightarrow 1-C_{10}H_7OC_2H_5 + Z$	1	0	0	0
4.	$1-C_{10}H_7OH + ZH = 1-C_{10}H_7OHZH$	0	1	0	0
5.	$1-C_{10}H_7OHZH + C_2H_5OH \rightarrow$ $\rightarrow 2-C_2H_5-1-C_{10}H_6OHZH + H_2O$	0	1	0	0
6.	$2-C_2H_5-1-C_{10}H_6OHZH = 2-C_2H_5-1-C_{10}H_6OH + ZH$	0	1	-1	0
7.	$2-C_2H_5-1-C_{10}H_6OHZH + C_2H_5OH + [2H] =$ $= 1.2-(C_2H_5)C_{10}H_6ZH + 2H_2O$	0	0	1	0
8.	$1.2-(C_2H_5)C_{10}H_6ZH \rightarrow 1.2-(C_2H_5)_2C_{10}H_6$	0	0	1	0
9.	$C_2H_5OH + Z = C_2H_5OHZ$	0	0	0	1
10.	$C_2H_5OHZ \rightarrow C_2H_4OZ + H_2$	0	0	0	1
11.	$C_2H_4OZ \rightarrow C_2H_4O + Z$	0	0	0	1
12.	$2Z + H_2 \rightarrow 2ZH$	0	0	0	0

Boş marşrutların olmadığını müəyyən etdikdən sonra marşrutlar üzrə sürət sabitlərinin qiymətlərinin aşağıdakı məhdudlaşdırıcı mərhələlərin sürət sabitləri ilə hesablandığı məlum olur.

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

Kinetik təcrübələrin nəticələrini daha əlverişli ifadə edən tənliklər sistemi (2) seçilərək kinetic sabitlər hesablanmışdır:

$$r_I = \frac{K_I P_1 P_2}{(1 + b_1 P_1 + b_2 P_3)^2} \quad r_{III} = \frac{K_{III} P_3 P_2}{(1 + b_1 P_1 + b_2 P_3)^2} \quad (2)$$

$$r_{II} = \frac{K_{II} P_1 P_2}{(1 + b_1 P_1 + b_2 P_3)^2} \quad r_{IV} = \frac{K_{IV} P_2}{1 + b_1 P_1 + b_2 P_3}$$

b_1 , b_2 -uyğun olaraq 1-naftol və 2-metil-1-naftolun katalizator səthində adsorbsiya əmsallarıdır. Prosesdə hidrogenin qatılığının müəyyən edilməsi mürəkkəb məsələ olduğundan onun parsial təzyiqi aşağıdakı ifadə ilə hesablanmışdır.

$$P_7 = (P_2^0 - P_1^0) - (P_2 - P_1) - P_3 - P_6$$

Marşrutlar üzrə sürətlərin qiymətləri MATLAB-6 proqramı əsasında təcrübi qiymətlərlə model göstəriciləri arasındakı orta kvadratik fərqlərin minimumlaşdırılması yolu ilə dəqiqləşdirilmişdir. Əsas kinetik göstəricilər 3-cü cədvəldə verilmişdir. K_I , K_{II} , K_{III} və K_{IV} üçün ölçü vahidi q/sm^3 (kat)saat $\times$ kPa²; K_V üçün isə q/sm^3 (kat)saat $\times$ kPa. Daha əlverişli bazis almaq üçün kinetik tənliklərin kəsr tərtibli verilməsi və stexiometrik əmsallar cədvəlinin başqa formada qurulması daha çox xətalara gətirib çıxarmışdır.

Cədvəl 3.

Əsas kinetik göstəricilər

Marşrut	lnk ₀	E, kkal/mol	lnb ₀	Q, kkal/mol
1-C ₁₀ H ₇ OH+C ₂ H ₅ OH→1-C ₁₀ H ₇ OC ₂ H ₅ +H ₂ O	0.8950	10.675	-4.45	3.1
1-C ₁₀ H ₇ OH+C ₂ H ₅ OH→2-C ₂ H ₅ -1-C ₁₀ H ₆ OH+H ₂ O	9.675	18.051	-4.51	2.17
2-C ₂ H ₅ -1-C ₁₀ H ₆ OH+C ₂ H ₅ OH+2[H]→1.2-(C ₂ H ₅)C ₁₀ H ₆ +2H ₂ O	8.851	19.312	-	-
C ₂ H ₅ OH→C ₂ H ₄ O+H ₂	2.215	9.035	-	-

Müxtəlif temperaturalar üçün sürətlərin təcrübi qiymətləri ilə model göstəricilərinin müqayisəsi aparılmış və sürətlərin orta nisbi xətalrı 4-cü cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 4.

Sürətlərin orta nisbi xətalrı

Sürətlər	Temperatur, °C			Σ _{orta}
	310	330	350	
W ₁	7.5	8.0	6.8	7.4
W ₂	4.4	8.5	8.0	7.0
W ₃	12.5	14.0	11.0	12.5
W ₄	10.5	9.4	15.5	11.8

Alınmış kinetik model 1-naftolun etanolla qarşılıqlı təsiri prosesinin nəticələrini vəsfi və miqdarı cəhətlərdən qənaətbəxş ifadə edir, adekvatlığı ilə seçilir və gələcəkdə prosesin modelləşmə və optimallaşmasında əsas kimi götürülə bilər.

ƏDƏBİYYAT

- Ağayev Ə.Ə., Süleymanova P.V., Nəzərova M.K. Sirkonium tərkibli mordenit iştirakı ilə 1-naftolun etanolla qarşılıqlı təsirinə tədqiqi // Kimya problemləri. №2 (16), 2018, s.223-229
- Ağayev Ə.Ə., Tağıyev D.B., Nəzərova M.K., Süleymanova P.V. Zr, H-mordenit iştirakı ilə 1-naftolun etanolla alkülləşməsi / Akademik V.S.Əliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş "Neft emalı və neft kimyasının innovativ inkişaf perspektivləri" adlı Beynəlxalq elmi-praktiki konfransın tezisləri. 09-10 oktyabr. Bakı, 2018, s.49.
- Темкин М.И. Кинетика стационарных сложных реакций / В кн. Механизм и кинетика сложных каталитических реакций. М.: Наука, 1970, с.52-72

4. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1999, 361 с.

РЕЗЮМЕ
КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ
1-НАФТОЛА ЭТАНОЛОМ
Сулейманова П.В.

Ключевые слова: 1-нафтол, этанол, алкилирование, 2-этил-1-нафтол, маршрут, лимитирующая стадия, энергия активации, кинетическая модель.

На основе проведенных кинетических исследований реакции алкилирования 1-нафтола этанолом определены основные маршруты катализа, рассчитаны кинетические константы и получена кинетическая модель получения 2-этил-1-нафтола, которая удовлетворительно описывает основные и вторичные превращения, протекающие на поверхности цирконийсодержащего морденитного катализатора.

Полученная кинетическая модель выражает результаты процесса взаимодействия 1-нафтола с этанолом, количественно отличается адекватностью и в дальнейшем может быть взята за основу в моделировании и оптимизации процесса.

SUMMARY
KINETIC STUDIES OF THE ALKYLATION REACTION
OF 1-NAPHTHOL WITH ETHANOL
Suleymanova P.V.

Key words: 1-naphtol, ethanol, 2-ethyl-1-naphtol alkylation, route, limiting stage, activation energy, kinetic model.

On the basis of kinetic studies of the reaction of alkylation of 1-naphtol with ethanol determined the main routes of catalysis, calculated kinetic constants and the kinetic model of obtaining 2-ethyl-1-naphtol, which satisfactorily describes the main and secondary transformations occurring on the surface concomitantemente catalyst.

The resulting kinetic model expresses the results of the interaction of 1-naphtol with ethanol, is quantitatively adequate, and can be used as a basis for modeling and optimizing the process in the future.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	30.12.2019
	Son variant	03.03.2020