

Г. З. Гейдарли (асп.)^а, Р. П. Джафаров (к.т.н., в.н.с.)^б,
Ч. К. Расулов (д.х.н., проф., зав.лаб.)^а, А. М. Дадашева (н.с.)^б

ПОСТРОЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ *n*-(1-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСИЛ)ФЕНОЛА С УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ZnCl₂

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,

^а лаборатория химии и технологии циклоалкилфенолов,

^б лаборатория оптимизации химических процессов и математического моделирования
Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: heyderligunay6@gmail.com

G. Z. Haydarli, R. P. Jafarov, Ch. K. Rasulov, A. M. Dadasheva

CONSTRUCTION OF A KINETIC MODEL OF THE ACYLATION REACTION OF *p*-(1-METHYLCYCLOHEXYL)PHENOL WITH ACETIC ACID IN THE PRESENCE OF NANOSTRUCTURED ZnCl₂

Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khojaly ave. 30, AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: heyderligunay6@gmail.com

Разработана кинетическая модель реакции ацилирования *n*-(1-метилциклогексил)фенола с уксусной кислотой в присутствии наноструктурированного ZnCl₂ на γ -Al₂O₃. Кинетические закономерности реакции ацилирования исследовались в диапазоне варьирования температуры от 120 до 150 °С, продолжительности реакции, от 30 до 210 мин, молярное соотношение *n*-(1-метилциклогексил)фенола с уксусной кислотой равным 1:2. На основании механизма реакции составлена система дифференциальных уравнений, описывающая изменение концентрации исходных веществ, а также продуктов реакции во времени. Показано, что предложенная модель адекватно описывает экспериментальные данные.

Ключевые слова: адекватность кинетической модели; алкилфенол; ацетофенон; ацилирование; константы скорости; нанокатализатор; уксусная кислота; энергия активации.

Алкилфенолы представляют собой семейство органических соединений, полученных алкилированием фенолов. Алкилфенолы широко используются в качестве предшественников детергентов, добавок к горюче-смазочным материалам, полимерам и в качестве компонентов для фенольных смол¹⁻³.

A kinetic model of the acylation reaction of *p*-(1-methylcyclohexyl) phenol with acetic acid in the presence of nano-structured ZnCl₂ impregnated on γ -Al₂O₃ has been developed. The kinetic patterns of the acylation reaction were studied in the temperature range from 120 to 150 °C, reaction duration from 30 to 210 min, and the molar ratio of *p*-(1-methylcyclohexyl)-phenol to acetic acid equal to 1:2. Reaction orders, activation energies, and rate constants for individual stages were determined. Based on the reaction mechanism, a system of differential levels has been compiled that describes the change in the concentration of the starting substances, as well as the reaction products, over time. It is shown that the proposed model adequately describes the experimental data.

Key words: acetic acid; acetophenone; activation energy; acylation; adequacy of kinetic models; alkylphenol; nanocatalyst; rate constants.

Ацилирование алкилфенолов является одним из основных методов построения углеродного скелета молекулы, и поэтому эти процессы имеют большое значение в органическом синтезе, в том числе в синтезе антиоксидантов, фотостабилизаторов, пластификаторов, оксигенатов, присадок и т.д.⁴⁻⁶.

Целью кинетического исследования является установление наиболее вероятного механизма

Дата поступления 03.05.23

ее протекания и построение на его основе адекватной кинетической модели. Последнее является необходимым условием для моделирования, оптимизации и масштабирования химического процесса, позволяющим в кратчайший срок переходить от изучения в лабораторных условиях к ее промышленному внедрению ⁷.

Материалы и методы

Построение кинетических моделей и определение имеющихся в них неизвестных параметров, как правило, осуществляются на основе экспериментальных данных. Хотя исследователю обычно известна физико-химическая природа изучаемого класса химических реакций, влияние на их скорость температуры, давления, концентрации реагирующих веществ, состава и свойств катализатора определяют экспериментальным путем.

Далее строят кинетическую модель путем подбора подходящих уравнений реакции и последующего определения неизвестных параметров ⁸.

Кинетические закономерности реакции исследовались в диапазоне варьирования: температуры от 120 до 150 °С при времени реакции от 30 до 210 мин и мольном соотношении 1-метилциклогексилфенола (АФ) к уксусной кислоте (УК), равным 1:2.

Результаты и их обсуждение

Анализ экспериментальных данных (табл. 1) позволяет предположить, что совокупность реакции протекающих при синтезе целевого продукта, путем ацилирования АФ с УК можно представить в общем виде схемой 1.

Для создания кинетической модели реакции в общем случае необходимо описывать характер изменения каждого компонента участвующего в реакции. Общее изменение концентрации какого-либо вещества в реагирующей системе учитывает участие этого вещества во всех реакциях.

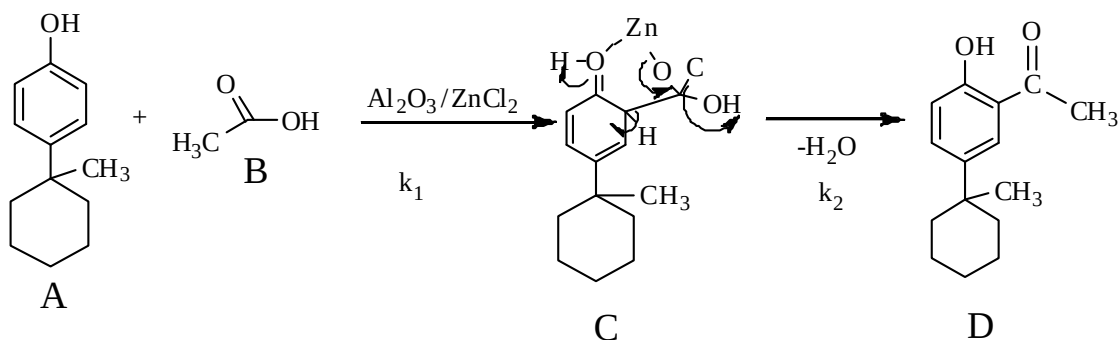


Схема 1

Таблица 1
Экспериментальные значения концентрации C_i компонентов реакционной смеси

Комп-т	C_i , моль/л (при t , мин)							
	0	30	60	90	120	150	180	210
$T = 393 \text{ K}$								
АФ	1	0.95/ 0.90	0.82/ 0.80	0.77/ 0.75	0.71/ 0.70	0.65/ 0.63	0.61/ 0.58	0.56/ 0.55
УК	1	0.94/ 0.91	0.85/ 0.83	0.81/ 0.78	0.74/ 0.72	0.67/ 0.64	0.62/ 0.60	0.58/ 0.56
ЦГАФ	0	0.20/ 0.17	0.35/ 0.32	0.51/ 0.53	0.59/ 0.57	0.73/ 0.71	0.80/ 0.77	0.9/ 0.87
$T = 408 \text{ K}$								
АФ	1	0.82/ 0.79	0.71/ 0.70	0.63/ 0.61	0.55/ 0.52	0.50/ 0.48	0.44/ 0.43	0.36/ 0.37
УК	1	0.85/ 0.83	0.72/ 0.71	0.65/ 0.62	0.57/ 0.50	0.52/ 0.49	0.46/ 0.47	0.38/ 0.40
ЦГАФ	0	0.30/ 0.28	0.45/ 0.43	0.57/ 0.55	0.67/ 0.66	0.79/ 0.77	0.87/ 0.85	0.95/ 0.92
$T = 423 \text{ K}$								
АФ	1	0.68/ 0.66	0.59/ 0.57	0.51/ 0.49	0.45/ 0.43	0.39/ 0.36	0.34/ 0.32	0.30/ 0.29
УК	1	0.72/ 0.70	0.64/ 0.65	0.53/ 0.54	0.46/ 0.44	0.37/ 0.35	0.31/ 0.29	0.27/ 0.25
ЦГАФ	0	0.4/ 0.38	0.53/ 0.51	0.61/ 0.60	0.72/ 0.71	0.85/ 0.83	0.93/ 0.91	0.97/ 0.96

*ЦГАФ – 2-гидрокси-5(1-метилциклогексил) ацетофенон; в числителе экспериментальные данные, в знаменателе – расчетные значения.

Поэтому для каждого вещества можно записать уравнение:

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

где C_i – концентрации исходных веществ и продуктов реакции;

W_k – скорость K -ой реакции: со знаком минус для реакций, в которых данное вещество является исходным компонентам, и со знаком плюс, когда вещество представляет собой продукт реакции,

ik – стехиометрический коэффициент i -го вещества K -ой реакции.

На основании вышеприведенной схемы механизма реакции составлена система дифферен-

Кинетические параметры реакции

Константа скорости, k_i , л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹	Температура, К			Энергия активации E_i , кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, k_{oi} л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹
	393	408	418		
k_1^I	0.006	0.015	0.036	52.6	$0.9 \cdot 10^5$
k_1^{II}	0.007	0.026	0.045	55.2	$0.1 \cdot 10^6$
k_1^{III}	0.0082	0.037	0.068	60.5	$0.2 \cdot 10^6$

циальных уравнений, описывающая изменение концентрации исходных веществ, а также продуктов реакции во времени:

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

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

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1^{III} \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} - k_2 \cdot C_C; \quad (4)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 \cdot C_C. \quad (5)$$

где C_A, C_B, C_C, C_D – концентрации фенола, УК, промежуточного комплекса и целевого продукта;

$k_1^I, k_1^{II}, k_1^{III}, k_2$ – константы скоростей реакций;

n_1, n_2 – порядок реакций;

t – время реакции.

Промежуточное комплексное соединение **I** получается и расходуется в ходе реакции и на выходе не обнаруживается. Поэтому приравняв к нулю скорость образования и расходования этого вещества, находим выражение концентрации этого комплекса через известные вещества А и В:

$$\begin{aligned} \frac{dC_C}{dt} &= k_1^{III} \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} - k_2 \cdot C_C = 0; \\ C_C &= \frac{k_1^{III} \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}}{k_2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Подставив выражение (6) в уравнение (5) получим новую систему дифференциальных уравнений:

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

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

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 \cdot \frac{k_1^{III} \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}}{k_2} = k_1^{III} \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}. \quad (9)$$

Оценку кинетических констант дифференциальных уравнений (7)–(9) осуществляли модифицированным методом случайного поиска с автоматическим выбором шага. С этой целью использовали разработанный пакет прикладных программ ⁹.

Кинетические константы определяли для каждой температуры. Результаты расчета констант скоростей представлены в табл. 2. Представляя зависимость константы скорости реакции от температуры в виде уравнения Аррениуса ¹⁰, рассчитали значения энергии активации и предэкспоненциальных множителей (табл. 2).

Определены также значения порядка реакций: $n_1 = 0.94$; $n_2 = 0.98$. Кинетическая модель, составленная на основе выбранной схемы механизма реакции и при найденных значениях констант скоростей, хорошо описывает реакцию.

Адекватность выбранной модели проверяли на персональном компьютере ПК путем минимизации суммы квадрата разности экспериментальных и расчетных величин по формуле ¹¹:

$$F = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^m \left[\frac{C_{ij}^e - C_{ij}^p}{C_{ij}^e} \right]^2 \rightarrow \min; i \neq j, \quad (10)$$

где $j = 1, \dots, N$ – общее число экспериментов
 $i = 1, \dots, m$ – число компонентов.

Результаты расчета на ПК показали хорошую сходимость экспериментальных и расчетных данных. Расхождения по исходному и конечному продукту не превышали 5–7 %, то есть разработанная кинетическая модель реакции ацилирования *n*-(1-метилциклогексил)фенола с уксусной кислотой в присутствии наноструктурированного ZnCl₂ адекватно описывает экспериментальные данные.

Литература

1. Chukicheva I.Yu., Fedorova O.V. Koroleva A.A. Alkylation of phenol and hydroquinone by prenol in the presence of organoaluminum catalysts // *Chemistry of Natural compounds*.– 2018.– V.54, №1.– Pp.1-6.
2. 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 Adv*.– 2015.– №1.– Pp.69348-69355.
3. Resulov Ch.K., Ibrahimov Kh.D., Madjidov E.A. Investigation of the reaction of phenol interaction with the fraction 130–190 °C of liquid pyrolysis product, in the presence of catalyst KU-23 // *Journal of Applied Chemistry*.– 2013.– V.86, №1.– Pp.32-36.
4. Tachrim Z., Wang L., Murai Y. Trifluoromethanesulfonic Acid as Acylation Catalyst: Special Feature for C- and/or O-Acylation Reactions // *Catalysts*.– 2017.– №7.– Pp.12-40.
5. Гасанов А.А., Гурбанлы У.Р., Гейдарли Г.З. Синтез и свойства 2-гидрокси-3[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-5-арилалкилацетофенона // *Российский химический журнал*.– 2022.– №4.– С.42-48.
6. Гейдарли Г.З., Джафаров Р. П., Расулов Ч. К., Манавова А. Р. Оптимизация процесса ацилирования пара-(1-метилциклогексил)фенола уксусной кислотой в присутствии нанокаталитической системы // *Мир нефтепродуктов*.– 2022.– №5.– С.32-36.
7. Слинько М.Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. Новосибирск: Институт катализа им. Г.К.Борескова, 2004.– 488 с.
8. Ермакова А., Гудков В.А., Аникеев В.И. Идентификация кинетических моделей // *Кинетика и катализ*.– 1997.– Т.38, №2.– С.309-318.
9. Абилов А.Г., Велиева Ф.М., Алиев А.Т. Оценка кинетических параметров много маршрутных стационарных каталитических реакций: пакет прикладных программ ГОСФАП.– 1987.– №5088000096.
10. Эммауэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики.– М.: Высшая школа.– 1984.– 463 с.
11. Кетков Ю.Л., Кетков А.Ю. Шульц М.М. Матлаб-6 программирование численных методов.–СПб.: Изд-во БХВ, 2004.– 662 с.

References

1. Chukicheva I.Yu., Fedorova O.V. Koroleva A.A. [Alkylation of phenol and hydroquinone by prenol in the presence of organoaluminum catalysts]. *Chemistry of Natural compounds*, 2018, vol.54, no.1, pp.1-6.
2. 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 Adv*, 2015, no.1, pp.69348-69355.
3. Resulov Ch.K., Ibrahimov Kh.D., Madjidov E.A. [Investigation of the reaction of phenol interaction with the fraction 130–190 °C of liquid pyrolysis product, in the presence of catalyst KU-23]. *Journal of Applied Chemistry*, 2013, vol.86, no.1, pp.32-36.
4. Tachrim Z., Wang L., Murai Y. [Trifluoromethanesulfonic Acid as Acylation Catalyst: Special Feature for C- and/or O-Acylation Reactions] *Catalysts*, 2017, no.7, pp.12-40.
5. Hasanov A. A., Gurbanly U. R., Haydarli G. Z. *Sintez i svoystva 2-gidroksi-3[3(4)-metiltsiklogeksen-3-il-izopropil]-5-arilalkilatsetofenona* [Synthesis and properties of 2-hydroxy-3[3(4)-methylcyclohexen-3-yl-isopropyl]-5-arylalkylacetophenone]. *Russian Chemical Journal*, 2022, no.4, pp. 42-48.
6. Haydarli G.Z., Jafarov R. P., Rasulov Ch. K., Manafova A. R. *Optimizatsiya protsessa atsilirovaniya para-(1-metiltsiklogeksil)fenola uksusnoy kislotoy v prisutstvii nanokataliticheskoy sistemy* [Optimization of the process of acylation of para-(1-methylcyclohexyl)-phenol with acetic acid in the presence of a nanocatalytic system]. *Mir nefteproduktov* [World of Oil Products], 2022, no.5, pp. 32-36.
7. Slinko M.G. *Osnovy i printsipy matematicheskogo modelirovaniya kataliticheskikh protsessov* [Fundamentals and principles of mathematical modeling of catalytic processes]. Novosibirsk: Institute of Catalysis G.K. Boreskova Publ., 2004, p.488
8. Ermakova A., Gudkov V.A., Anikeev V.I. *Identifikatsiya kineticheskikh modeley* [Identification of kinetic models]. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and catalysis]. 1997, vol.38, no.2, pp.309-318.
9. Abilov A.G., Velieva F.M., Aliev A.T. *Otsenka kineticheskikh parametrov mnogomارشrutnykh statsionarnykh kataliticheskikh reaktsiy. Paket prikladnykh programm* [Estimation of the kinetic parameters of multiroute stationary catalytic reactions. Application software package]. GOSFAP. Publ., 1987, no.5088000096.
10. Emmauel N.M., Knorre D.G. *Kurs khimicheskoy kinetiki* [Course of chemical kinetics]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1984, 463 p.
11. Ketkov Yu.L., Ketkov A.Yu. Shults M.M. *Matlab-6 programmirovaniye chislennykh metodov* [Matlab-6 programming of numerical methods]. Saint Petersburg, BHV Publ., 2004, 662 p.