

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

**KATALİTİK KREKİNGİN C₁–C₄
KARBOHİDROGENLƏRİNİN NAFTA İLƏ BİRGƏ PİROLİZ
PROSESİNİN TEXNOLOGİYASININ İŞLƏNMƏSİ**

İxtisas: 3321.01 – Neft-qaz-daş kömür emalı və texnologiyası

Elm sahəsi: Texnika

İddiaçı: **Zakir Abdulla oğlu Məmmədov**

Elmlər doktoru dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı - 2023

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun “Katalitik krekinq və piroliz” və SOCAR “Azərikimya” İB Etilen-Polietilen zavodunun laboratoriyalarında yerinə yetirilmişdir.

Elmi məsləhətçi:

texnika elmləri doktoru, akademik
Musa İsmayıl oğlu Rüstəmov

Rəsmi opponentlər:

- texnika elmləri doktoru, dosent
Səadət Məmmədamin qızı Əsgər-Zadə
- texnika elmləri doktoru, dosent
Muxtar Məmməd oğlu Səmədov
- texnika elmləri doktoru, professor
Fəxrəddin Vəli oğlu Yusubov
- texnika elmləri doktoru, professor
Ələkbər Ağasəf oğlu Həsənov

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikasının Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.17 Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri:



kimya elmlər doktoru, akademik
Vaqif Məcid oğlu Fərzəliyev

Dissertasiya şurasının elmi katibi:

texnika üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Zaur Zabil oğlu Ağamalıyev

Elmi seminarın sədri:

texnika elmləri doktoru, dosent
Təranə Aslan qızı Məmmədova

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Son vaxtlar dünyada neft-kimya sənayesinin inkişaf dinamikası çox böyük sürətlə artır. Neft-kimya sənayesinin əsası olan etilen və propilen kimi monomerləri istehsal edən nəhəng, çox tonnajlı komplekslərin tikilməsi, həmçinin köhnəlmiş istehsalatların yenidən modernləşdirilməsi böyük vüsət alıbdir. Bununla yanaşı, etilen və propilen monomerlərinin alınması üçün xammal kimi istifadə olunan benzin fraksiyası digər alternativ xammallarla əvəzlənərək yüksək çıxım əldə olunması istiqamətində geniş işlər görülməkdədir. Belə işlərin davamı kimi Respublikamızda da neft və neft-kimya sənayesində yenidənqurma işləri aparılır. Yeni növ alternativ xammalların xassələrindən asılı olaraq müasir tipli piroliz sobalarının istehsalatlara tətbiqi böyük əhəmiyyət daşıyır¹. Bu günə qədər sənayedə istifadə olunan boru tipli piroliz sobalarında karbohidrogen xammallarının parçalanması dünyanın neft-kimya sahəsi üzrə yeganə geniş istifadə edilən proses olmaqdadır².

XX əsrin 50-ci illərindən kiçik molekullu olefinlərin C₂-C₄ alınması üçün əsas sənaye prosesi karbohidrogen xammalın müxtəlif növlərindən (ilkin emal benzini, etan, propan, n-butan və onların qarışıqları, neftin və qazoyl fraksiyalarının pirolizi) geniş istifadə olunmağa başlanılmışdır.

Respublikamızda “Azərikimya” İB-nin “EP-300” qurğusunda 1 milyon ton/il birbaşa qovulmuş benzinin xammal kimi istifadə olunması layihələndirilmişdir. Lakin, son vaxtlar benzinə tələbatın yüksək səviyyədə artması ilə əlaqədar Neft emalı zavodundakı qurğularda alınan birbaşa qovulmuş benzinin digər alternativ xammallarla əvəz olunması zərurəti yaranmışdır. Alternativ xammal kimi H. Əliyev adına Neft emalı zavodu çox böyük imkanlara malikdir. “Katalitik krekinq” və “Tədrici kokslaşma” qurğularından

¹ Babayev, Ə.İ. Etilen-propilen istehsalının alınma texnologiyası və ekoloji problemin həlli yolları / Ə.İ.Babayev, S.R.Hacıyeva, Z.A.Məmmədov. – Sumqayıt: “Bilik”, – 2014. – 315 s.

² Əsas üzvi və neft kimya sintezi / M.İ.Rüstəmov, V.M.Abbasov, A.M.Məhərrəmov, N.Ə.Səlimova, Z.C.Seyidov, M.M.Abbasov. – Bakı: ELM, – 2003. – 256 s.

alınan benzin, C_1-C_2 (quru qaz) və C_3-C_4 fraksiyaları kimi yan məhsullardan xammal kimi geniş istifadə olunaraq keyfiyyətli etilen və propilen monomerlərinin maksimum məhsuldarlıqla alınması aktual əhəmiyyət kəsb edir.

Tədqiqatın aktuallığı bu işin mərhələlərinin elmi istiqamətinin ayrı-ayrılıqda Azərbaycan Elm və Təhsil Nazirliyi Y.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun elmi-tədqiqat işlərinin tematik planına daxil edilməsi ilə təsdiq edilir.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Dissertasiya işinin tədqiqat obyektı neft emalı zavodunun “Katalitik krekinq” və “Tədrici kokslaşma” qurğularından alınan C_1-C_2 (quru qaz), propan-propilen, butan-butilen və aşağı oktan ədədli benzin fraksiyalarıdır, predmeti isə C_1-C_2 (quru qaz), propan-propilen, butan-butilen və aşağı oktan ədədli benzin fraksiyalarının etilen və propilen monomerlərinin alınması üçün xammal kimi istifadəsidir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Koks benzinin pirolizi zamanı etilen və propilenin alınma istiqamətində gedən reaksiyaların intensivləşdirilməsi, yəni piroliz prosesində ikinci, üçüncü və polikondensasiya reaksiyalarını minimuma endirməklə və neft emalı zavodunun qurğularında alınan C_1-C_4 karbohidrogenlərinin nafta ilə birgə piroliz prosesində keyfiyyətli etilen və propilenin məhsuldarlığının artırılması işin əsas məqsədidir.

Bu məqsədə nail olmaq üçün dissertasiya işində aşağıdakı vəzifələr yerinə yetirilmişdir:

- sənaye piroliz sobalarının radiasiya hissəsindəki ilanvari boruların uzunluğu boyunca etilen və propilenin maksimum məhsuldarlığının əldə olunması üçün optimal rejim parametrlərinin təyin edilməsi;

- prosesin riyazi modelinin qurulması və onun kompüterdə həyata keçirilməsi;

- işlənmiş riyazi modelin adekvatlığını təmin etmək məqsədi ilə modelləşdirilmiş proseslə eyniləşdirilməsi, yəni modelin real prosesə keyfiyyətli uyğunluğu;

- prosesin riyazi modelindən istifadə etməklə prosesin optimallaşdırılması, yəni prosesin optimal rejim və konstruktiv parametrlərinin müəyyən edilməsi, real prosesin səmərəliliyini səciy-

yələndirən optimallıq (hədəf funksiyası) meyarının ən yüksək və ya ən aşağı əhəmiyyətini təmin edir.

- “Katalitik krekinq” və “Tədrici kokslaşma” qurğularından alınan C_1-C_2 (quru qaz) fraksiyalarının turş qazlardan H_2S və CO_2 -dən təmizlənməsi və xammal kimi “EP-300” kompleksinə tətbiq olunması;

- “Katalitik krekinq” və “Tədrici kokslaşma” qurğularından alınan C_1-C_2 (quru qaz) fraksiyalarının tərkibində olan etilen və propilenin çıxarılması;

- “Katalitik krekinq” və “Tədrici kokslaşma” qurğularından alınan C_1-C_2 (quru qaz) fraksiyalarının tərkibində olan etan və propanın, benzinin pirolizindən alınan etan və propanla qarışdıraraq maksimum məhsuldarlıqla etilen və propilen almaq üçün resirkulyat kimi birgə SRT I tipli etan sobasına qaytarılması;

- “Katalitik krekinq” və “Tədrici kokslaşma” qurğularından alınan propan-propilen fraksiyasını merkaptanlardan və digər qarışıqlardan təmizlənməsi; katalitik krekinqin PPF fraksiyasını piroliz prosesindən alınan PPF-lə qarışdırmaqla “EP-300”-ün propilenin ayrılması kalonuna verilməsi və kalonun kub hissəsindən ayrılan propanın resirkulyat kimi etan piroliz sobasına qaytarılması texnologiyasının işlənməsi.

- “Katalitik krekinq” və “Tədrici kokslaşma” qurğularından alınan butan-butilen fraksiyasını piroliz prosesindən alınan butilen-divinil fraksiyası ilə optimal nisbətdə qarışdırmaq və qarışığı Pd katalizatorunun iştirakı ilə hidrogenləşdirməklə xammal kimi maksimum çıxımla etilen-propilen almaq üçün piroliz prosesinin optimal rejim parametrlərinin seçilməsi;

- etilen və propilenin məhsuldarlığını 2-2,5% kütlə artırmaq üçün etan-etilen və propan-propilen tərkibində olan asetilen, metil asetilen, propadien və allenlərin Pd katalizatorunun iştirakı ilə selektiv hidrogenləşdirilməsi optimal rejimin seçilməsi üçün kinetik və riyazi modelin qurulması;

- pirolizdən alınan butilen-divinil fraksiyasının tərkibindən divinil fraksiyasını ayırdıqdan sonra, qalan butilen-izobutilen fraksiyasının etan fraksiyasının iştirakı ilə etan piroliz sobasında maksimum etilen və propilen almaq üçün optimal texnoloji parametrlərin seçilməsi (xammal:su buxarı nisbəti, reaksiyada qalma müddəti və temperatur);

Tədqiqat metodları. Elmi tədqiqat işləri laboratoriyada və təqdim olunmuş texnoloji sxemlər əsasında yaradılmış yarımşənaye və sənaye qurğularında həyata keçirilmişdir.

Dissertasiya işində əldə edilmiş elmi nəticələrin dəqiqliyi müasir fiziki-tədqiqat üsulları (xromatoqrafik, spektrofotometrik, skan elektron mikroskopu (SEM), rentgen difraktoqramları) və KEM model AT-510 avtomatik titratorla işləyən potensiometrlik cihazla sübut olunmuşdur.

Müdafiyəyə çıxarılan əsas müddəalar:

- neft emalı zavodunun “Katalitik krekinq” və “Tədrici kokslaşma” qurğularından alınan C_1-C_2 (quru qaz) fraksiyalarının turş qazlardan H_2S və CO_2 -dən təmizlənməsi monoetanol aminlə absorbsiya üsulu kimi təmizlənməsi öyrənilmişdir. Təmizlənmiş quru qazın və piroliz prosesindən alınan piroqazın tam tərkibi öyrənilmiş onları bir-birlərinə qarışdırmaqla etilen və propilen almaq üçün EP-300 verilməsi tədqiq edilmişdir;

- “Katalitik krekinq” və “Tədrici kokslaşma” qurğularından alınan propan-propilen fraksiyasını merkaptanlardan və digər qarışıqlardan təmizlənməsi üçün adsorbentlərlərin seçilməsi texnologiyası öyrənilmişdir;

- “Katalitik krekinq” və “Tədrici kokslaşma” qurğularından alınan butan-butilen fraksiyasını piroliz prosesindən alınan butilen-divinil fraksiyası ilə müxtəlif nisbətlərdə qarışdırmaqla Pd katalizatorunun iştirakı ilə optimal rejim tapılmışdır;

- sənaye piroliz sobalarının radiasiya hissəsində yerləşən dördüyükümlü ilanvari borunun uzunluq boyu konversiyanın, etilen+propilenin və bütövlükdə piroliz məhsullarının çıxımları hesablanmışdır;

- piroliz sobasının ilanvari borusunun döngələri nəzərə alınmaqla təzyiqin düşməsi ifadələri verilməklə tam riyazi modelin termodinamik parametrləri təyin olunmuşdur;

- C_2-C_4 karbohidrogen qazlarının piroliz prosesinin optimal idarə etmə sxemi işlənib hazırlanmışdır;

- hidrogenin əlavəsi ilə katalitik krekinq prosesindən alınan propan-propilen və butan-butilen (C_3+C_4) fraksiyalarının birgə pirolizi tədqiq edilmişdir;

- benzinin pirolizi, eləcə də pirolizin təkrar emalına verilən etan və propanın riyazi modellərinə görə nəticələr hesablanmışdır.

Tədqiqatın elmi yeniliyi: İlk dəfə olaraq:

-“Katalitik krekinq” qurğusundan alınan C_1-C_2 (quru qaz) fraksiyasının EP-300 kompleksinə verilmə texnologiyası işlənib hazırlanmışdır. C_1-C_2 (quru qaz) fraksiyasının tərkibində olan komponentləri (etilen və propilen) piroliz prosesindən alınan etilen və propilənlə birlikdə fraksiyalara ayıraraq məhsul istehsal olunmuşdur;

- C_1-C_2 (quru qaz) fraksiyasının tərkibində olan komponentlər etan və propan piroliz prosesindən alınan etan və propanla birlikdə fraksiyalara ayıraraq etan və propan resurkulyat kimi etan piroliz sobasına verilmiş, etilen və propilen monomerləri istehsal olunmuşdur;

- etilen və propilenin məhsuldarlığını artırmaq məqsədi ilə “Katalitik krekinq” qurğusundan alınan C_3+C_4 (sıxılmış qaz qarışığı) fraksiyasının xammala görə 0,005÷0,04 % miqdarında hidrogen iştirakı ilə piroliz prosesi tədqiq edilmiş və prosesin texnologiyası işlənib hazırlanmışdır;

- riyazi modelindən istifadə etməklə prosesin optimallaşdırılması, optimal rejim və konstruktiv parametrlərinin müəyyən edilməsi, real prosesin səmərəliliyini səciyyələndirən optimallıq (hədəf funksiyası) meyarının ən yüksək və ya ən aşağı əhəmiyyəti tədqiq edilmişdir;

- propilenin məhsuldarlığını artırmaq məqsədi ilə “Katalitik krekinq” qurğusundan alınan propan-propilen fraksiyasının qarışıqlardan təmizlənməsində AxSorb 984, AxSorb 902 və AxTrap 194 markalı adsorbentlərdən istifadə texnologiyası yaradılmış, propilen əsas monomer kimi ayrılmış, propan isə piroliz prosesinə yönəldilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Neft emalı zavodunda alınan C_1-C_4 karbohidrogen qazlarının və aşağı oktan ədədli benzin fraksiyasını “EP-300” istehsalatının piroliz sobalarında intensivləşdirməkdən ötrü xammalların reaktorda qalma müddəti, su buxarı ilə nisbəti, temperatur və parsial təzyiqin saxlanılması kimi parametrləri optimallaşdırmaqla yüksək keyfiyyətli etilen və propilen monomerləri əldə olunmuşdur.

C_1-C_2 quru qaz fraksiyasından etilen və propilen almaqla yanaşı

digər fraksiyalardan: H₂-dən hirogenləşmə prosesinin aparılması; CH₄- yüksək təmizliklə ayrıldıqdan sonra piroliz sobalarında yanacaq qazı kimi istifadəsi; H₂S-dən sulfat turşusu alınmasında; CO və CO₂-dən metanol və karbamid istehsalında xammal kimi istifadəsi tövsüyük olunmuşdur.

Tədqiqat işlərində müxtəlif növ xammallardan istifadə edildiyi üçün, “Katalitik krekinq”-in C₃+C₄ (LPG) fraksiyasından “EP-300” qurğusunun piroliz sobasına hidrogen iştirakı ilə piroliz prosesinin texnologiyası işlənib hazırlanmışdır.

Kimya-texnologiya kompleksinin (KTK) optimal layihələndirilmə metodikası işlənib hazırlanmışdır.

Piroliz prosesində reaksiyaya girməmiş etanın miqdarını daim azaltmaq məqsədilə benzin, etan və propanın birgə pirolizinin optimal texnologiyası işlənmişdir.

Aprobasiya və tədbiqi. Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı konfranslarda müzakirə edilmişdir: Chem-reaktor-17, Athens-Crete, (Greece, may 15-19, 2006); «ФАРГАН-2006» konfrans, (Воронеж, 8-14 oktyabr 2006); Международная научная конференция. «Математические методы в технике и технологиях», ММТТ-19, (Воронеж, 30 май - 2 июнь 2006); Minth Baku International Congres Energy Ekology Ekonomy, (Baku, 7-9 june 2007); “Riyaziyyatın tətbiqi məsələləri və yeni informasiya texnologiyası” mövzusunda respublika elmi konfransı, (Sumqayıt, 26-27 noyabr, 2007); АМЕА-nın müxdir üzvü H.X.Əfəndiyevin 100 illik yubleyinə həsr olunmuş konfrans (Bakı, 2007); Akademik S.C. Mehdiyevin 100 illik yubleyinə həsr olunmuş respublika elmi-praktiki konfransı (Baku, 2-3 dekabr, 2014); “Ekologiya və həyat fəaliyyətinin mühafizəsi” üzrə Sənaye ilinə həsr olunmuş VIII ənənəvi Beynəlxalq elmi konfrans, (Sumqayıt, 2014); Bakı Dövlət Universitetinin 95 illik yubleyinə həsr olunmuş elmi konfrans, (Bakı, 2014); H. Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş elmi konfrans. BDU, (Bakı, 7-8 may 2015); Akademik Ə. Quliyev adına AKİ yaradılmasının 50 illiyinə həsr olunmuş “Sürtkü materialları, yanacaqlar, xüsusi mayelər, aşqar və reagentlər” mövzusunda respublika elmi konfransı. (Bakı, 13-14 oktyabr, 2015); Материалы респуб. науч. конф. посвящ. 80-летному юб. Института Катализа и Неорганической

химии им. М. Нагиева, (Баку 15-16 ноября 2016); Конференция по работе производств этилена и бензола. ВНИИОС-наука, (г.Звенигород, 12-13 октября 2016); Этиленовой конференции. ВНИИОС-наук, (г. Звенигород, 17-19 октября 2017); ARTN SDU və AMEA PMİ-nun birgə keçirdikləri “Funksional monomerlər və xüsusi xassəli polimer materiallar: Problemlər, perspektivlər və praktiki baxışlar” Beynəlxalq elmi konfransın materialları, (Sumqayıt, 15-16 noyabr 2017); Akademik Rəfiqə Əlirza qızı Əliyevanın 85 illik yubleyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi konfransın materialları, (Bakı, 16-17 noyabr 2017); Материалы научной конференции «Нагиевские чтения», посвященной 110-летию академика М.Нагиева, (Баку, 2018); AR TN Gəncə Dövlət Universiteti. Beynəlxalq elmi konfrans, (Gəncə, 04-05 may 2018); The Internstional Scientific Conference Actual Problems of Modern Chemistry. Dedicated to the 90th Anniversary of the Academician Y.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes. (Baku, 2019, October 2-4); Devoted to the 90 th anniversary of academician Rafiqə Alieva, Baku State University. (Baku, 29-30 september 2022); Akademik Sahib Müseyib oğlu Əliyevin 90 illik yubleyinə həsr olunmuş konfrans. “Neft kimyası, polifunksional monomerlər, oliqomerlər və polimerlərin sintezi”, (Bakı, 23 iyun 2023).

Çap olunmuş əsərlər. Dissertasiya işinin materialları 55 elmi əsərdə dərc olunmuşdur ki, bunlardan 24-ü məqalə, 25-i beynəl-xalq və respublika elmi konfransların məruzələrinin tezisləri, 4-ü kitab və 2-si Azərbaycan Respublikasının patentidir. Elmi əsərlər “Azərbaycan kimya jurnalı”, “Kimya problemləri”, «Химическая промышленность», «Химия и технология топлив и масел», “Processes of petrochemistry and oil-refining”, «Нефтехимия и нефтепереработка», «Химическая техника», “Журнал ТОХТ”, “Журнал Вестник Пермского Национального Исследовательского Политехнического Университета «Химическая Технология и Биотехнология»”, «Химическая технология», “Azerbaijan Journal of Chemical News”, “ADNSU Azərbaycan Ali Texniki Məktəblərinin xəbərləri” və s. jurnallarda dərc olunmuşdur.

Müəllifin şəxsi iştirakı. Məsələnin qoyulması, ədəbiyyat məlumatlarının toplanması və ümumiləşdirilməsi, təcrübələrin

aparılması, tədqiqat üçün nümunələrin hazırlanması, nəticələrin sistemləşdirilməsi, məqalə və tezislərin hazırlanması, həmçinin fiziki-kimyəvi analizlərdən alınan məlumatların təhlili və ümumiləşdirilməsi müəllif tərəfindən aparılmışdır.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilat. Dissertasiya işi üzrə tədqiqatlar Heydər Əliyev adına “Neft Emalı” zavodu, Azərikimya istehsalat birliyi “Etilen-Polietilen” zavodunun “EP-300” istehsalatı və ARETN akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda aparılmışdır.

İşin həcmi və quruluşu. Dissertasiya işi girişdən (17760 işarə), yeddi fəsildən (ədəbiyyat icmalı (94680 işarə), təcrübi hissə (57900 işarə), 3-cü fəsil (52650 işarə), 4-cü fəsil (26600 işarə), 5-ci fəsil (35900 işarə), 6-cı fəsil (39200 işarə), 7-ci fəsil (32500 işarə), nəticələr (3216 işarə), 311 istinad edilmiş elmi ədəbiyyat siyahısından və əlavələr ibarət olmaqla 360 (əlavəsiz) kompüter səhifəsində çap edilmişdir. Dissertasiyaya 58 cədvəl, 74 şəkil və 2 sxem daxildir. Dissertasiyanın ümumi həcmi 360406 işarədən ibarətdir (cədvəl, şəkil, sxem, ədəbiyyat siyahısı və əlavələr istisna edilməklə).

Girişdə dissertasiya işinin aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi və vəzifələri göstərilmiş, tədqiqatın obyektı və predmeti müəyyən olunmuş, yerinə yetirilmiş işin elmi yeniliyi, praktik əhəmiyyəti və tədqiqat nəticələrinin aprobeiasyası barədə məlumat verilir.

Birinci fəsildə (ədəbiyyat icmalı). Piroliz prosesləri üçün xammal ehtiyatları, dünyada olefinlərin istehsalı üzrə proseslərin təhlili, boru tipli piroliz sobasının quruluşu, həçinin katalitik kreqinq və koklaşma proseslərinin müasir texnologiyaları, qurğularda alınan yan məhsulların səmərəli istifadəsi, Piroliz prosesinin tədqiqı və optimallaşdırmasınının müasir vəziyyəti göstərilmişdir.

İkinci fəsildə Xammallar, katalizatorlar, təcrübələrin aparılma qaydaları və məhsulların analizi, EEF və PPF-in tərkibində olan asetilen və onun homoloqlarının selektiv hidrogenləşməsinin kinetikasının təcrübi tədqiqı aparılmışdır Xammal, məhsullar və diqər karbohidrogenlərin xromotoqrafik analiz üsulları, o cümlədən piroliz qazlarında hidrogenin təyini, karbohidrogen qazlarında karbon (II) oksid və karbon (IV) oksidlərinin təyini üzrə metodika və s. təqdim olunmuşdur. Etilen və propilenin çıxımlarını artırmaq məqsədi ilə

G58 C katalizatorunda EEF VƏ PPF-in tərkibində olan asetilen və onun homoloqlarının selektiv hidrogenləşməsinin kinetikası eksperimental tədqiq edilmişdir. EEF və PPF-nin selektiv hidrogenləşməsində təklif olunan reaksiya məhsullarının təhlili və reaksiya mexanizminin termodinamik hesabı təqdim olunur.

Üçüncü fəsilə “Katalitik krekinq” və “Tədrici koklaşma” qurğularının quru qazların tərkibindəki turş qazların və s. qarışıqların təmizlənməsi və “EP-300” qurğusunda etilen və propilenin sintez texnologiyasının təhlili verilir. Quru və mayələşdirilmiş qazların emalına dair “EP-300” qurğusundakı texnoloji avadanlıqların və kommunikasiyaların uyğunluğuna dair tədqiqatların nəticələri təqdim olunur və onların təhlükəsiz istismarına dair texnoloji parametrlər müəyyən edilmişdir.

Dördüncü fəsilə Neft emalı zavodunun qazlarından etilen və propilen ayrıldıqdan sonra etan və propan pirolizdən alınan etan və propanla birlikdə piroliz sobasına qaytarılması üzrə prosesin riyazi modelindən istifadə etməklə optimal rejim və konstruktiv parametrləri müəyyən edilmişdir.

Beşinci fəsilə piroliz prosesinin kinetik qanunauyğunluqlarını tədqiq etmək üçün optimal layihələşmə metodikası tətbiq olunaraq, resirkulyatların xüsusiyyətlərini əks edən prosesin riyazi təsviri tərtib edilmişdir. Kinetik modelin əsasında CO və CO₂ alınması reaksiyaları, su buxarı və temperaturun xammalın müxtəlif yüklənmələrdə məqsədli məhsulların çıxımına təsiri tədqiq edilmişdir. Resirkulyasiyalı və resirkulyasiyasız, ayrı-ayrı yanacaq qazının verilməsi və s. rejimlərdə piroliz prosesin nəticələrinin müqayisəsi aparılmışdır və prosesin operativ idarə edilməsi imkanları müəyyən edilmişdir.

Altıncı fəsilə butan-butilen fraksiyasının sənaye piroliz prosesinin optimallaşdırılması və riyazi modelləşməsi tədqiq edilmişdir. Prosesin dolğun riyazi modelini almaq üçün kinematik modelə uyğun resirkulyasiya axınlarında istilik balansının və hidrodinamik tənlikləri əlavə edilmişdir. “EP-300” qurğusunun sənaye göstəricilərinə görə hesablanmış kinetik və termodinamik sabitlərinin qiymətləri təyin edilmişdir. C₂-C₄ karbohidrogen qazlarının piroliz prosesinin optimal idarəetmə alqoritminin blok–sxemi verilmişdir. Hidrogenin iştirakı ilə katalitik krekinqin propan-propilen və butan-butilen

fraksiyalarının birgə pirolizi tədqiq edilmişdir. Piroliz məhsullarının paylanması eksperimental göstəricilərinin təhlili əsasında hidrogenin iştirakı ilə piroliz prosesinin mexanizmi verilmişdir.

Yeddinci fəsildə isə krekinq və piroliz qazlarının birgə emalı üzrə kimya-texnologiya kompleksinin KTK optimal layihələndirilməsi üçün metodika təqdim olunur. Bütün seçilmiş proseslərin tam kinetik modellərini özündə ehtiva edən KTK-in riyazi modeli əsasında onun optimallaşdırılması aparılmış və bütün məqsədli məhsullar üzrə KTK-nin maksimal məhsuldarlığını təmin edən proseslərin optimal rejimləri müəyyən edilmişdir və kimya-texnoloji kompleksin sxemi hazırlanmışdır. Piroliz prosesinin modelləşdirmə və optimallaşdırılmasının nəticələri təqdim olunmuşdur. Kütlələrin stexiometrik əmsallarının, aktivləşmə enerjilərinin və sürət sabitlərinin eksponensial amillərinin qiymətləri verilmişdir.

Yerinə yetirilmiş dissertasiya işi tədqiqat işinin xülasəsi olaraq nəticələr, istifadə olunan ədəbiyyat siyahısı və əlavələr ilə yekunlaşır.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Neft emalı zavodunun qurğularından alınan C₁-C₄ qazlarının turş qazlardan təmizlənməsi və xammal kimi EP-300 qurğusunda istifadəsi

Elmi tədqiqatların aparılması üçün xammal kimi Neft emalı zavodunun qurğularından alınan C₁-C₂ (quru qaz), propan-propilen, butan-butilen və “Tədrici koklaşdırma” qurğusundan alınan hidrogenləşdirilmiş benzin fraksiyalarından nümunələr götürülmüşdür və analiz nəticələri aşağıdakı kimi olmuşdur.

“Katalitik krekinq”-dən alınan quru qazın tərkibi, %, kütlə: H₂ - 2,19; CO₂-2,4; CO-2,74; CH₄-20,68; N₂ -11,5; C₂H₄ -17,5; C₂H₆-19,54; C₃H₈-3,82; C₃H₆-8,52; n-C₄H₁₀-2,4; i-C₄H₁₀-1,27; t-buten-2-1,05; i-C₅H₁₂-4,01; sis- buten-2- 0,8; H₂S-1,5.

“Tədrici koklaşdırma” - dan alınan quru qazın tərkibi, %, kütlə: H₂-1,2; CO₂-0,48; CO-1,12; CH₄-45,96; N₂ -0,18; C₂H₄ -3,7; C₂H₆-23,8; C₃H₈-3,82; C₃H₆-12,7; n-C₄H₁₀-1,1; i-C₄H₁₀-0,66; t- buten-2-0,7; i-C₅H₁₂-0,01; sis- buten-2- 0,7; H₂S-1,5.

“Katalitik krekinq”-dən alınan propan-propilen fraksiyasının, %, kütlə: C₂H₆-1,0; C₃H₈-21,0; C₃H₆-72,15; buten-1-1,4; i-butan-2,7; izobutilen-1,4; H₂S-100 ppb; Merkaptanlar RSH-500 ppb; COS-100ppb; AsH₃-3ppm; PH₃-3ppm.

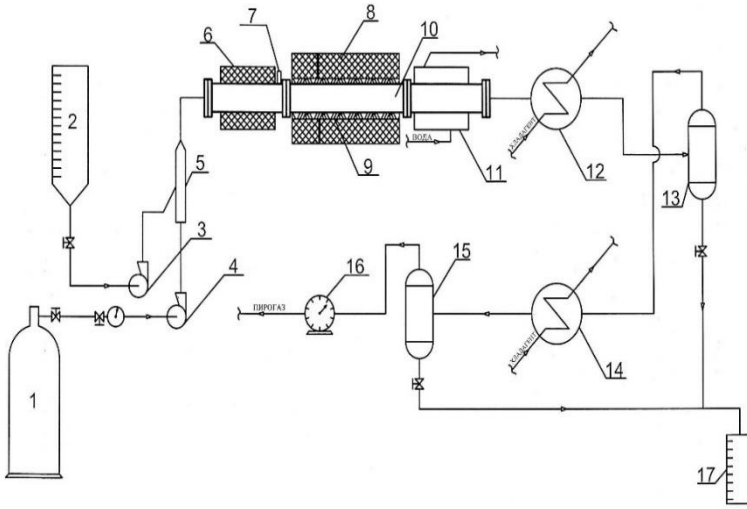
“Katalitik krekinq”-dən alınan butan-butilen fraksiyasının, %, kütlə: ΣC₂-0,1; C₄H₆-0.15; C₃H₈-0.25; C₃H₆—0.07; i-C₄H₁₀-30.78;

n-C₄H₁₀-12,41; C₄H₈ -α+i 11.8%; trans C₄H₈-16,09%; sis-C₄H₈-12.11; buten-1-11.18%; ΣC₅-0,1%; ΣS-167,4 ppm; propodien-0.02 ppm; metilasetilen-0,06%.

“Tədrici koklaşdırma” qurğusundan alınan hidrogenləşdirilmiş benzin fraksiyasının tərkibi: rəngi – şəffaf; ρ= 0,6826 q/sm³; ilk qaynama t⁰C-28; 10%-də-50⁰C; 50%-də-83⁰C; son qaynama t⁰C-150. Kimyəvi tərkibi%, kütlə: aromatik k.h-5.64; naften k.h.-26.1; parafin k.h.-35.68; izo parafin-30.46; doymamış k.h.-0.83; x-pik-1.29.

Xammalların və alınan piroliz məhsullarının karbohidrogen tərkiblərinin analizində alov ionlaşdırıcı detektoru olan “Xromotex-5000” markalı qaz xromatoqrafından istifadə edilmişdir. Piroliz prosesinin kinetik qanunauyğunluqlarını tədqiq etmək üçün “Etilen-

polietilen” zavodunun Mərkəzi elmi tədqiqat laboratoriyasında quraşdırılmış piroliz qurğusunun prinsipial sxemi şəkil 1-də verilib.



Şəkil 1. Laboratoriya piroliz qurğusunun prinsipial texnoloji sxemi.

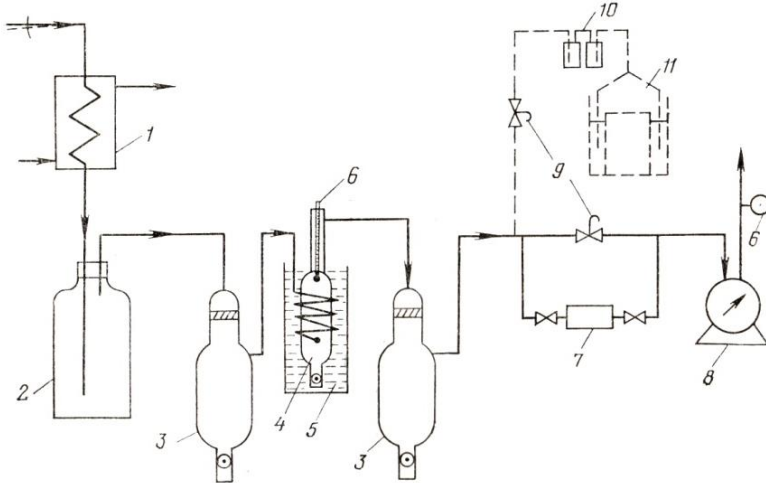
Xammal kimi ilkin emal benzini, etan, propan-propilen və butan-butilen fraksiyalarının nümunələrini ayrılıqda və qarışıq halda şəkil 1-də verilən sxem üzrə pirolizi aparılmışdır. Götürülmüş qaz halında olan karbohidrogen nümunələri 1 №-li balondan qarışdırıcıya verilir. O cümlədən buraya 2 №-li tutumdan su buxarı daxil olur. Karbohidrogenlər və su buxarı qarışaraq sobanın konveksiya kamerasına daxil olur. Konveksiya kamerasının uzunluğu $L = 60$ sm, daxili diametri $d = 10$ sm-dir. Konveksiya pilləsindən sonra xammal buxarı və su buxarı ilə birgə 500°C temperaturda sobanın radiant pilləsinə daxil olur. Bu pillələr şərti olaraq iki zonaya bölünür: bərk qızdırılma (uzunluğu ≈ 30 sm) və reaksiya zonasına (uzunluğu ≈ 120 sm) borunun daxili diametri $d_d = 10$ mm. Piroliz şərtləri ilə verilən ($775 \div 850^{\circ}\text{C}$) temperatur rejimi reaksiya zonasında maksimal temperatura bərabərdir. Bu temperaturda olefinlərin alınması ilə karbohidrogenlərin termiki parçalanma reaksiyaları gedir. Sobanın çıxışında piroqazın 11 və 12 №-li soyuducularda ani zaman kəsiyində soyuması üçün soyuducu

agentdən (məsələn su, quru buz) istifadə olunur. Soyudulmuş piroqaz 13 №-li ayırıcıya verilir. Ayırıcıdan pirolizin maye məhsulları 17 №-li tutumda yığılır. Sonra miqdarı təyin olunur və analiz üçün xromatoqrofa verilir. Qaz halında olan məhsullar 13 №-li ayırıcıdan sonra soyuducu agentlə əlavə 14 №-li soyuducuda soyudularaq 15 №-li ayırıcıya verilir. Burada qaz və maye halında olan piroqaz məhsullarının ayrılması davam edir. Maye məhsullar 17 №-li ölçü qaba yığılır qaz məhsullar isə 16 №-li qaz sayğacından keçərək miqdarı təyin edilir və analiz üçün xromatoqrafa verilir.

Xammal və materiallar

“Katalitik krekinq”, “Tədrici koklaşdırma” və benzin qurğularından alınan C_1-C_4 karbohidrogenlərinin nafta ilə birgə pirolizi həmçinin hidrogenin iştirakı ilə piroliz prosesi laboratoriya piroliz qurğusunda aparılmışdır.

Piroliz reaktorunun üfürülməsi üçün qaz halında olan texniki azotdan istifadə olunur. Piroliz sobasından çıxan məhsulların nümunələri şəkil 2-də verilən sxemlə götürülmüşdür.



Şəkil 2. Piroliz sobalarından piroqaz analizini götürmək üçün qurğunun sxemi 1 –soyuducu, 2- kondensatı ayıran qab, 3 – su tutucu, 4-kondensatı tutan qab, 5- soyuducu agent, 6-termometr, 7-qaz tutucusu, 8-qaz sayğacı, 9- tutqac, 10- axın indiqatoru, 11- qazometr.

Nümunə götürən axının əks istiqaməti tərəfinə yerləşdirilir və siyirtmə sistemi ilə təchiz olunub. Nümunə götürən sistemin sxemi şəkil 2-də verilmişdir. Nümunə 18-25 l/dəq sürətlə və 1-1,5 saat müddətində və ümumilikdə qaz sayğacından 1000-1500 litir piroqaz keçməsinə diqqət yetirilir. Yığılan maye karbohidrogenlərin miqdarı isə 300-450 qramdan az olmamalıdır. İlkin xammal nümunəsi, piroqazın qaz və maye hissələri ayrı-ayrılıqda xromatoqrafik üsulla laboratoriya şəraitində analiz olunur. Benzinin qrup tərkibinin analizi xromatoqrafik üsulla “Xromotek-5000.1” cihazında yerinə yetirilib. İlkin xammal nümunəsi, piroqazın qaz və maye hissələri ayrı-ayrılıqda xromatoqrafik üsulla laboratoriya şəraitində analiz olunur. Benzinin qrup tərkibinin analizi xromatoqrafik üsulla “Xromotek-5000.1” cihazında yerinə yetirilib. Sorbent dura-bond DB-1; kapilyar kalonka 100 m x 0,25mm x 0,50 mkm; detektor-ion alovlu; qaz daşıyıcı- He sərfi 10 ml/dəq, təzyiqi-97 kPa; alovun yanması üçün H₂ sərfi-40 ml/dəq+hava – sərfi 400 ml/dəq qarışığı verilir. Piroliz prosesindən alınan piroqazın xromatoqrafik analizi “Xromotek-5000.1” cihazında yerinə yetirilmişdir. Cihaz 3 ədəd kalonka ilə təchiz edilmişdir. 1-ci kalonka - xromosorba hopdurulmuş 20%-li sebasonitril 9 m x 2,1 mm; 2-ci kalonka – hayesep № 80/100 2 m x 2 mm+NaX 60/80 3 m x 2 mm; 3-cü kalonka NaX 60/80 3 m x 2 mm-dən ibarətdir. Detektor istilik ötürücü, kalonkanın temperaturu 50°C, detektorun temperaturu 150°C-dir. Qaz daşıyıcı 1-ci kalonka Ar- sərfi 16,6 ml/dəq; 2-ci kalonka H₂ sərfi 25 ml/dəq; 3-cü kalonka H₂ sərfi 23 ml/dəq; hər üç kalonkada qaz daşıyıcıların təzyiqi 90 kPa-dır. 860°C temperaturda koks benzinin parçalanmasından alınan piroqazın analiz nəticələri %, kütlə: H₂-1,694; CO₂ – 0, 1785; C₆₊, C₅ olefinlər- 0,2788; C₂H₄ – 33,97; C₂H₆-4,593; C₃H₈ - 1,895; C₃H₆ -16,96; C₂H₂-0,9380; i-C₄H₁₀ -2,588; n-C₄H₁₀ - 0,3571; propadien – 0,2652; buten-1- 0,4353; i-buten -2,022; trans-buten-2 – 0,1719; sis-buten-2 – 0,1622; CH₄ – 31,46; CO- 0,1279; metilasetilen – 0,4049; butadien -1,3-1,504 verilmişdir.

Etilen və propilenin analizləri “Xromotek-5000.1” xromatoqraf cihazında ГОСТ 25070-2013 -ün tələblərinə uyğun aparılıb. 1-ci kalonkaya sorbent kimi Al₂O₃ 50 m x 0,53mm x 15,0 mkm, qaz karbohidrogenlərin təyini üçün; 2-ci kalonkaya porapak № 80/100 2m x 3 mm və porapak № 80/100 4 m x 3 mm, karbohidrogen qazının

tərkibində CO və CO₂ –nin təyini. Karbohidrogenlərin təyində qaz daşıyıcı kimi N₂-10 ml/dəq., detektor ion alovlu-yanma üçün H₂+hava, H₂ sərfi-30 ml/dəq., hava-400 ml/dəq., kalonkanın temperaturu 60÷180°C, detektorun temperaturu 250 °C, buxarlanma temperaturu 120°C-dir. CO və CO₂ –nin təyində qaz daşıyıcı kimi N₂-30 ml/dəq., H₂ sərfi-30 ml/dəq., hava-400 ml/dəq., kalonkanın temperaturu 60÷180 °C, detektorun temperaturu 250 °C, buxarlanma temperaturu 120°C-dir. Hazır məhsul etilenin analizi: Etilenin həcmi payı, % -99,9; Propilenin həcmi payı, %-0,005; Metan və etanın həcmi payı, %,- 0,1; Asetilenin həcmi payı, %, butadien, propodienin həcmi payı, % 0,0005; Karbon-2 oksidinin həcmi payı, % 0,001; Karbon oksidi həcmi payı, %-0,0005; Metanolun həcmi payı, %-0,001; Oksigenin kütlə payı, boru xəttində, %-0,0002; Kükürdün kütlə qatılığı, mq/m³-1; Suyun kütlə payı, %-0,001; Ammonyakın həcmi payı, %-0,0001 təyin edilmişdir.

Propilenin analizi “Xromotek-5000.1” xromatoqraf cihazında aparılmışdır. Propilen məhsulunun analiz nəticələri: Propilenin həcmi payı, %-99,9; Etilenin həcmi payı, %-0,005; Asetilenin həcmi payı, % - 0,001; C₄ karbohidrogenlərin həcmi payı, %- 0,002; Dien, (propodien, butadien) həcmi payı, %-0,001; Hidrogenin həcmi payı, % - 0,001; CO₂-nin həcmi payı, %-0,001; CO-nun həcmi payı, %-0,0005; Etanın həcmi payı, %-0,2; O₂-nin həcmi payı, %-0,0003; Kükürdün həcmi payı, mq/m³- 3; Suyun həcmi payı, mq/m³-0,0005 təyin edilmişdir.

“EP-300” qurğusunda alınan etan-etilen və propan-propilen fraksiyalarının tərkibində olan asetilen, metil asetilen, propodien və allenləri Pd katalizatorunun iştirakı ilə selektiv hidrogenləşdirilməsindən alınan monomerlərin tərkibində az miqdarda qalmış asetilenli birləşmələrin təyini “Xromotek-5000.1” xromatoqrafında təyin olunmuşdur. Kapilyar kalonkaya (30m x 0,32mm) Corb xen TM 1006 PLOT sorbenti doldurulmuşdur.

Detektor –ion alovlu, qaz daşıyıcı H₂-sərfi-4,5 ml/dəq, alov üçün hidrogen+hava qarışığı - H₂-sərfi-4,5 ml/dəq, havanın sərfi-500 ml/dəq. kalonkanın temperaturu 150-185°C-dir.

Hidrogenin iştirakı ilə karbohidrogenlərin pirolizində koks əmələgəlmənin qarşısının alınması inhibitoru kimi hidrogenin təsiri

xammalın molekül kütləsindən asılı olmayaraq müşahidə olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, artıq təzyiqdə (1-10 MPa) etilenin, etanın hidrogenləşmə reaksiyasındakı rolunun artmasına istinad etməklə hidrogenin artıq təzyiqdə karbohidrogenlərin inisiatorla pirolizi dəyişməz qalır.

$$\frac{G_{s.b}}{M_{s.b}} : \frac{G_{p.x}}{M_{p.x}} = N_{s.b} : N_{p.x} \quad (1)$$

Burada: $M_{s.b}$ və $M_{p.x}$ - su buxarının və xammalın molekül kütləsi, q/mol; piroliz reaktorunun girişinə verilən karbohidrogen xammallarının su buxarı və hidrogen qaz qarışıqlarının kütlə tərkibinin nəticələri cədvəl 1- də verilmişdir.

Cədvəl 1

Buxar-qaz qarışığın kütlə tərkibinin təyini

Piroliz qazlarının tərkibi	Komponentlərin molekül kütləsi	Komponentlərin kütləsi, q	Piroliz qazlarının kütlə tərkibi, %
Hidrogen	N_h	$M_h \cdot N_h = m_h$	$(m_h / \sum m_i) \cdot 100\% = g_h$
Su buxarı	N_{sb}	$M_{sb} \cdot N_{sb} = m_{sb}$	$(m_{sb} / \sum m_i) \cdot 100\% = g_{sb}$
Xammal	N_x	$M_x \cdot N_x = m_x$	$(m_x / \sum m_i) \cdot 100\% = g_x$
Cəmi	$\sum N_i$	$\sum m_i$	100

Karbohidrogenlərin xammal qarışığının piroliz reaktorun girişində su buxarın və hidrogenin ümumi sərfini zaman vahidində ($G_{\text{ümumi}}$, q/dəq.) (2) formulaya görə hesablanır:

$$G_{\text{ümumi}} = \frac{V_{\text{ümumi}} \cdot 273 \cdot M_{\text{orta}} (P_{\text{bar}} + P_{\text{izobar}}) \cdot \eta}{22,4 \cdot P_{\text{bar}} \cdot (t + 273)} \quad (2)$$

$V_{\text{ümumi}} = \frac{V_{r.z.} \cdot 60}{\tau \cdot 1000}$ - piroliz reaktorunun girişində buxar qaz qarışığının həcmi sürəti, $\text{dm}^3/\text{dəq}$.

$V_{r.z.} = 62,8 \text{sm}^3$ - piroliz reaktorunda reaksiya zonasının həcmi;

$M_{\text{orta}} = \frac{M_{\text{baş.}} + M_{\text{son.}}}{2}$ piroliz reaktorunun girişində və çıxışında buxar

qaz qarışıqın orta molekul kütləsi.

$M_{baş.} = \sum m_i / \sum N_i$ - piroliz reaktorunun girişində buxar qaz qarışıqının molekul kütləsi;

$\sum m_i$ – piroqaz komponentlərinin kütlə cəmi, qram (cədvəl 1).

$\sum N_i$ - buxar- qaz qarışıq komponentlərinin mol miqdarının cəmi, mol. (cədvəl 1)

$M_{son} = 24,19$ q/mol - piroliz reaktorunun çıxışında piroqaz qarışıqının molekul kütləsi (Lummus Global ABŞ firmasının) hesabatına görə Etilen zavodunun SRT-II və SRT-VI tipli piroliz sobalarının ilanvari boruların çıxışından piroqazın molekul kütləsi kimi götürülüb.

$P_{bar} = 1$ kg / sm² - reaktorun daxilində atmosfer təzyiq;

$P_{izobar} = 0$ kg / sm² - reaktorun daxilində izafi təzyiq;

$\eta = 1$ dəqiqə – qarışıqın verilməsinə uyğun olan zaman.

Vahid zamanda piroliz reaktorunun girişinə buxar qaz qarışıqının hər bir komponentin verilmə (sərf) sürətini cədvəl 2-də təqdim olunan ardıcılıqla hesablanır. Verilən xammalın həcmi orta hesabla 150–160 sm³ olub.

Cədvəl 2

Buxar qaz qarışıqın hər bir komponentin verilmə sürətinin təyini

Piroliz qazlarının tərkibi	Piroliz qazları-nın kütlə payı, %	Piroliz qaz-larının xü-susi çəkisi, t=20 ⁰ C	Piroliz qazlarının verilmə sürəti	
			Kütlə, q/dəq.	Həcmi
Hidrogen	g_h	$\mathcal{P}_h, q/ dm^3$	$(g_h/100\%) \cdot G_{üm} = G_h$	$G_h/\mathcal{P}_h, dm^3/min$
Su buxarı	g_{sb}	$\mathcal{P}_{sb}, q/ sm^3$	$(g_{sb}/100\%) \cdot G_{üm} = G_h$	$G_{sb}/\mathcal{P}_{sb}, sm^3/min$
Xammal	g_x	$\mathcal{P}_x, q/ sm^3$	$(g_x/100\%) \cdot G_{üm} = G_x$	$G_x/\mathcal{P}_x, sm^3/min$

Piroliz prosesi sona çatdıqdan sonra maye piroliz məhsullarını və su kondensatını soyuducu separatordan ayırıcı qıfa boşaldılaraq,

təbəqələşmə üçün iki saat ərzində saxlanılır. Təbəqələşmədən sonra maye məhsulları su kondensatından ayrılır və su kondensatın qalıqlarının kristallaşması üçün (donma temperaturu -10°C) buzlaşma kamerasına 20 saat müddətində qoyulur. Sonra maye məhsullar buz qatından ayrılır və kütlə analitik tərəzidə çəkilir. Sonra ГОСТ2177-99-a (ISO 3405-88) görə piroliz maye məhsullarını karbohidrogenlərin fraksiyasını 200°C -dən yuxarı temperatur piroliz qatranına uyğundur.

Piroliz prosesi qurtardıqdan sonra, yəni soba işçi saatını başa çatdırdıqdan sonra buxar və hava qarışığı ilə üfürülür. Vaxtaşırı üfürülən qazın tərkibindən analiz nümunələri götürülür, əsasən CO və CO_2 -nin miqdarı təyin olunaraq sobada koksun miqdarı müəyyən edilir.

Karbohidrogenlərin xromatoqrafik təyini üsulları

Piroliz karbohidrogen qaz qarışığının əsas məhsulları "Xromotek-5000.1" markalı xromatoqrafda qaz xromatoqrafik üsulla yerinə yetirilmişdir və aşağıdakı kalonkalarla təchiz edilmişdir. 1-ci kalonka 9 metr uzunluğunda, daxili diametri 2 mm-dir. Hazırlanmış sorbent xromosorba hopdurulmuş 20%-li sebaso-nitrildən ibarətdir və dənələrin ölçüləri 1-2 mm olur. 2-ci kalonka 3 metr uzunluğunda, daxili diametri 2 mm-dir və hayesep № 80/100 2m x 2mm+NaX 60/80 sorbentlə doldurulmuşdur. 3-cü kalonka 3 metr uzunluğunda, daxili diametri 2 mm-dir və NaX 60/80 sorbentlə doldurulmuşdur. Kalonkada 50°C temperatur saxlanılır; Detektorda isə istilik ötürücüsünün temperaturu 150°C saxlanılır. Kalonkalara aşağıdakı kimi qaz daşıyıcılar verilir. Qaz daşıyıcı balonların təzyiqi 90 kPa saxlanılır və aşağıdakı kimi sərfiyyatdan ibarətdir: 1-ci kalonkaya qazdaşıyıcı kimi arqon 16,6 ml/dəq. sərfə; 2-ci kalonkaya hidrogen 25 ml/dəq. sərfə; 3-cü kalonkaya hidrogen 23 ml/dəq. sərfə verilir.

SRT-II piroliz benzin sobasından götürülmüş piroqazın analizi "Xromotek-5000" markalı xromatoqraf cihazı vasitəsi ilə olunmuşdur. Koks benzinin piroliz sobalarında parçalanmasından alınan qazının analizi %, kütlə: H_2 -1,694; CO_2 - 0,1785; C_6+ , olefinlər C_5+ 0,2788; C_2H_4 - 33,97; C_2H_6 - 4,593; C_3H_8 - 1,895; C_3H_6 - 16,96; C_2H_2 - 0,938; i- C_4H_{10} - 2,588; n- C_4H_{10} - 0,3571; Propodien-0,2652; buten-1-

0,4353; i-buten- 2,022; trans-buten-2-0,1719; CH₄-31,46; CO-0,1279; metilasetilen – 0,4049; butadien-1,3-1,504 təyin olunmuşdur.

SRT-I etan piroliz sobasından götürülmüş piroqazın analizi “Xromotek-5000” markalı xromatoqraf cihazı vasitəsi ilə olunmuşdur. Piroliz qazının analizi %, kütlə:

H₂-3,798; CO₂- 0,0268; C₆+, olefinlər C₅ -1,658; C₂H₄- 51,53; C₂H₆- 18,57; C₃H₈- 0,6317; C₃H₆- 2,229; C₂H₂- 1,239; i-C₄H₁₀- 1,743; n-C₄H₁₀- 0,567; Propodien-0,535; buten-1-0,098; i-buten- 0,019; trans-buten-2-0,049; CH₄-15,64; CO-0,324; metil-asetilen – 0,1225; butadien-1,3- 2,166 təyin olunmuşdur.

Kinetik qanunauyğunluğun tədqiqatı üçün təcrübi qurğunun təsviri

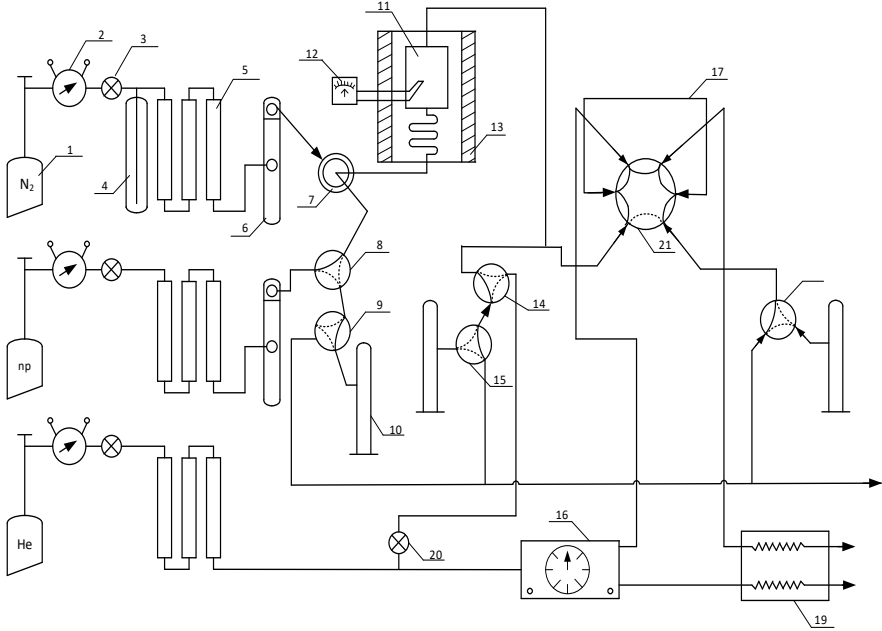
Tədqiqatları şəkil 3-də verilən laboratoriya piroliz qurğusunda aparılıb. Qurğu üç əsas hissədən: reaksiyaya hazırlıq, reaksiya aparılan, analitik hissələrdən ibarətdir.

Şəkil 3-də prosesin kinetik qanunauyğunluğunun tədqiqi üçün istifadə olunan laboratoriya təcrübi qurğusunun sxemindəki hazırlıq hissəsi istifadə olunan qazların sərfini təyin etmək və onların qarışıqlardan təmizlənməsinə xidmət edir.

Qazların təmizlənməsi kalsium xlorla, aktivləşdirilmiş kömür və silikagel doldurulmuş süşə kolonkalarda (5) aparılıb. Qazlar iki kameralı reduktorla təchiz olunmuş (2) balonlardan (1) verilib. Rotametrlerin (6) köməyi ilə dəqiq tənzimlənmə siyirtmələri (3) ilə qazların sərfi təyin edilib. Təmizləmədən əvvəl azot monostatdan (4) keçərək reaksiya zonasındaki qazların atmosferə atılmasına xidmət edir.

Reaksiya zonasına qazların verilməsi iki girişli və reaktordan bir çıxışı olan kranla (7) yerinə yetirilib. Propan (8)-ci krandan və köpüklü sərf ölçəndən (10) keçir və eyni zamanda atmosferə verilən tullantı xəttindəki (9) krandan da istifadə edilir. Reaksiya aparılan hissə qradientiz reaktordan (11), sobadan (13), nümunə götürəndən (14) ibarətdir. 11-ci reaktor reaksiya zonasında yerləşən termocütlə təchiz olunub. Reaksiya məhsulları reaktordan sonra nümunə götürücülərdən (14) və iki kanallı siyirtmədən (15) keçib sonra isə ya siyirtmə (15) vasitəsi ilə atmosferə atılır yaxud siyirtmə (16) vasitəsi

ilə analiz sisteminə verilir.



Şəkil 3. Kinetik qanunauyğunluğun tədqiqi üçün təcrübi qurğunun təsviri:

1 – qaz balonu, 2 – iki kameralı reduktor, 3 – dəqiq tənzimləmə üçün siyirtmə, 4 – monostat, 5 – qazların təmizlənmə kolonkası, 6 – rotametr, 7, 8, 9, 15, 18 – üç çıxışlı siyirtmələr, 10 – köpük sərf ölçəni, 11 – reaktor, 12 – potonsiometr, 13 – soba, 14 – iki kanallı siyirtmə, 16 – qaz nümunəsini xromatoqrafa vurmaq üçün blok, 17 – petlə, 19 – xromatoqraf, 20 – siyirtmə, 21 – altı kanallı siyirtmə.

Müxtəlif diametrlər üçün hesablanmış boruda qaz sürətlərinin və Reynolds ədədinin qiymətləri: 2" düyümlü boruda $Re=10 \cdot 10^5$; xətti sürəti-173,7; 4" düyümlü boruda $Re=5 \cdot 10^5$; xətti sürəti-43,4; 6" düyümlü boruda $Re=3 \cdot 10^5$; xətti sürəti-19,3 olmuşdur.

Bunlarla yanaşı parafın karbohidrogenlərin piroliz prosesinin optimal layihələnmə məsələsinin həllini xeyli mürəkkəbləşdirir və xüsusi metodikanın işlənməsinə gətirib çıxarır. Birinci mərhələdə

yalnız karbohidrogenlərin əsas parçalanma reaksiyası qeydə alınaraq aşağıdakı bəndlərin yerinə yetirilməsini özündə əks etdirir:

1. Verilən məhsuldarlıqda və boruların müxtəlif diametrlərində borulu reaktorun hidrodinamik rejiminin təyini;
2. Prosesin stexiometrik və brutto-kinetik ümumi düstürlərin tərtib edilməsi məqsədi ilə laboratoriya piroliz qurğusunda parafin karbohidrogenlərinin piroliz prosesinin kinetik qanunauyğunluqlarının eksperimental tədqiqatı;
3. Ümumi stexiometrik və brutto-kinematik düstürləri ilə istilik balansı düstürü və təzyiqlər fərqi əsasında tərtib edilmiş prosesin riyazi modelinun hazırlanması;
4. Verilən məhsuldarlıqda müxtəlif diametrlə reaktorda riyazi model əsasında parafin karbohidrogenlərinin piroliz prosesini tədqiq etmək.

İkinci mərhələ üçün aşağıdakı ardıcıl işlər aparılır.

1. İkinci və üçüncü reaksiyaları qeydə alaraq propanın piroliz prosesinin stexiometrik düstürlərini tərtib etmək.
2. Onlara uyğun olan prosesin tam kinetik modelini işləmək.
3. Təcrübi tədqiqatların nəticələri əsasında modelin kinematik parametrlərini tapmaq.
4. Prosesin resirkulyasiya xüsusiyyətlərini nəzərə alaraq dolğun riyazi modelin işlənməsi.
5. Prosesin optimallaşması və işlənmiş modelin əsasında prosesin tədqiqi.

Birinci mərhələdəki bəndlərin yerinə yetirməsi üçün propanın piroliz prosesinin misalında yoxlanılmış metodikaya uyğun prosesin əsas parametrlərinin aşağıdakı qiymətləri qəbul olunmuşdur.

1. Boruların materiallarının ən yüksək temperatura davamlığı şərtinə görə reaktorun girişində propanın temperaturu $T=866\text{ K}$, çıxışında $T=1200\text{ K}$.
2. Xammalın sərfi ($G=3200\text{ kq/saat propan}$).
3. Reaktordan sonra yerləşən ayırıcı kalonundan verilən axının keçməsinə təmin etmək məqsədi ilə reaktorun girişində təzyiq $P=4,2\text{ atm}$, çıxışında isə $1,95\text{ atm}$ -dən az olmamalıdır.
4. Propanın konversiyası 85% həddində götürülür.
5. Proses üçün $15\times 5\text{M}$ markalı polad seçilib, xüsusi çəkisi 7850

kq/m^3 .

Hidrodinamik rejimin təyini

Praktik olaraq ilanvari borulardan ibarət sobada aparılan piroliz prosesinə ideal olaraq sıxışdırıb çıxartma reaktorda gedən proses kimi baxmaq olar.

Borulardan keçən və xammallar axınının hidrodinamik rejimi Reynolds düsturunun qiyməti ilə xarakterizə olunur.

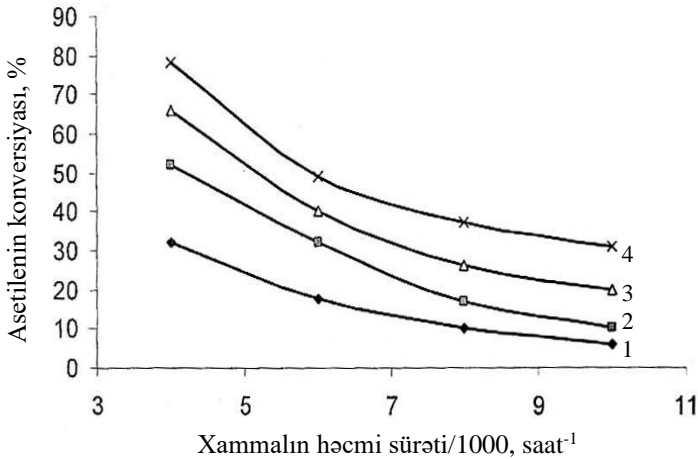
$$Re = \frac{ud_d\gamma}{\mu g}$$

Burada: u – axının xətti sürəti, m/san; d_d – borunun daxili diametri, m; γ – qazın xüsusi çəkisi, kq/m^3 ; μ – özlülüyün dinamik əmsalı $\text{kq}\cdot\text{s/m}^2$; g – cazibə qüvvəsi, m/san^2 . Temperaturun təsiri nöqtəyi nəzərdən reaksiya aparılan borunun əvvəlində reaksiyaya daxil olan məhsullar ən kiçik həcmi tutumlar. Əgər Reynoldsa görə burulğan axını 10000-dən çox olarsa, reaktorun müxtəlif kəsiyində reaksiyaya girmənin mol miqdarı getdikcə çoxalır, başlanğıca nisbətən daha yüksək temperatura qədər qızırırlar. Buna görə də reaktorun girişində Re ədədinin təyin edilməsi kifayətdir. Məlumdur ki, həm temperaturun təsirindən, həm də kimyəvi reaksiya baxımından ən kiçik həcm reaktantlar reaksiya borusunun başlanğıcını zəbt edirlər. Əgər Reynolds ədədlərinin sayı 10000-dən (inkışaf etmiş burulğan cərəyanı) çox olarsa, qalan hissələrdə o, bilərəkdən daha çox olacaq. Çünki, birincisi istənilən ixtiyari bölmədən keçən molların sayı reaksiya keçdikcə artır, ikincisi reaksiya daxil olanlar orada əvvəlkinə nisbətən daha yüksək temperatura qədər parçalanacaqlar. Buna görə reaktorun girişində Reynolds ədədinin sayını müəyyən etmək kifayətdir.

Etan-etilen fraksiyasının G-58C katalizatoru üzərində hidrogenləşməsinin kinetikasının təcrübi tədqiqi

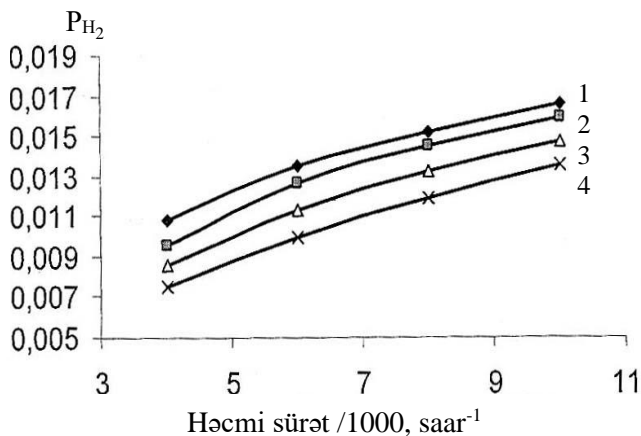
Piroliz qazının etan-etilen fraksiyasının selektiv hidrogenləşməsi prosesi ənənəvi olaraq palladiumlu katalizatorların iştirakı ilə aparılır. Hazırda EEF-dakı asetileni hidrogenləşdirmək üçün müvəffəqiyyətlə istifadə olunan yüksək selektivlikli katalizatorlar G-58 qurupuna daxil olan palladiumlu katalizatorlardır. Asetilenin hidrogenləşməsinin

kinetik qanunauyğunluqları sənaye katalizatoru G-58C-nin tərpnəmöz layında ideal sıxışdırma reaktorunda öyrənilmişdir. Səkil 4-də asetilenin konversiyasının sürətdən asılılığı verilmişdir. Səkildən görüldüyü kimi həcmi sürətin 10000-dən 7000 s⁻¹ azalması asetilenin konversiyasının yavaş, sonrakı azalması isə konversiyanın sürətlə artmasına səbəb olur. Bu asılılıq temperaturun artması ilə də özünü göstərir. Səkil 5-də hidrogenin parsial təzyiqinin müxtəlif temperaturlarda (°C) xammalın həcmi sürətindən asılılığı verilmişdir. Səkildən görüldüyü kimi, istənilən temperaturda həcmi sürət artdıqca hidrogenin parsial təzyiqi artır.



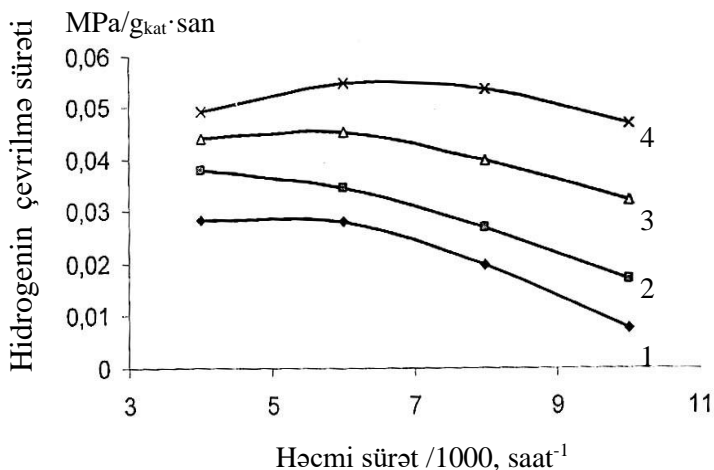
Səkil 4. Müxtəlif temperaturlarda (°C) asetilenin konversiyasının xammalın həcmi sürətindən asılılığı: 1 – 30, 2 – 45, 3 – 60, 4 – 75. P=0,6 MPa.

Səkil 4, 5 və 6-dan görüldüyü kimi 30 və 45°C temperaturlarda xammalın həcmi sürətinin artması ilə hidrogenin çevrilmə dərəcəsi azalır, 60 və 75°C temperaturlarda isə hidrogenin çevrilmə dərəcəsi maksimumdan keçir. Apardığımız kinetik tədqiqatlar əsasında bu reaksiyaların ehtimal olunan sxemi tövsiyə olunmuşdur.



Səkil 5. Müxtəlif temperaturalarda (⁰C) hidrogenin parsial təzyiqinin xammalın həcmi sürətindən asılılığı: 1 – 30, 2 – 45, 3 – 60, 4 – 75. P=0,6 MPa.

Səkil 6-da hidrogenin çevrilmə sürətinin xammalın həcmi sürətindən asılılığı verilmişdir.



Səkil 6. Müxtəlif temperaturalarda (⁰C) hidrogenin çevrilmə dərəcəsinin xammalın həcmi sürətindən asılılığı: 1 – 30, 2 – 45, 3 – 60, 4 – 75. P=0,6 MPa.

Etan-etilen fraksiyasında asetilenin hidrogenləşməsinin kinetik modelinin qurulması

Sabit təzyiqdə reaksiyanın kinetik tənliyini inteqrallamaq üçün reaksiya qarışıqının həcmnin dəyişilməsini nəzərə almaq lazımdır, kinetik tənliyə peaksiyada komponentlərin həcmələrinin dəyişilməsi daxil olmalıdır. Lakin etan-etilen fraksiyasındakı asetilenin və hidrogenin miqdarları az olduğundan (uyğun olaraq 0,5-2,0% kütlə və 0,3% həcm), etilenin və etanın miqdarı isə əksinə çox olduqlarını (75-80% kütlə və 20-25% kütlə) nəzərə alsaq, onda reaksiya zamanı həcmnin cüzi azalacağı alınar və bunu nəzərə almamaq olar. Bu zaman kinetik tənliyin inteqrallanmasını analoji olaraq sabit həcmdə gedən reaksiyanın kinetik tənliyinin inteqrallaşması kimi aparmaq olar.

Daha ehtimallı olunan mexanizm və onun kinetik modeli verilmişdir.

Mexanizm: Adsorbsiya prosesində tarazılıq yaranır, karbohidrogenlər və hidrogen müxtəlif tip aktiv mərkəzlərdə adsorbsiya olunurlar, hidrogen adsorbsiya zamanı atomlara dissosiasiya olunur. Mexanizmə görə kinetik modeli qurduqda aşağıdakı fərziyyələr qəbul edilmişdir:

1. Etanın adsorbsiya əmsalı asetilenin və etilenin adsorbsiya əmsallarına görə kiçikdir və onu nəzərə almamaq olar;
2. Yarımçıq hidrogenləşmiş birləşmələrin tarazılıq qatılıqları praktiki olaraq ani zamanda qərarlaşır;
3. Asetilenin hidrogenləşmə sürəti etilenin hidrogenləşmə sürətindən böyükdür: $k_{-1} \leq k_2$ və $k_{-3} \geq k_4$.

Yuxarıdakı fərziyyələri qəbul edərək asetilenin və etilenin hidrogenləşməsi sürətinin tənlikləri aşağıdakı şəkildə alınar:

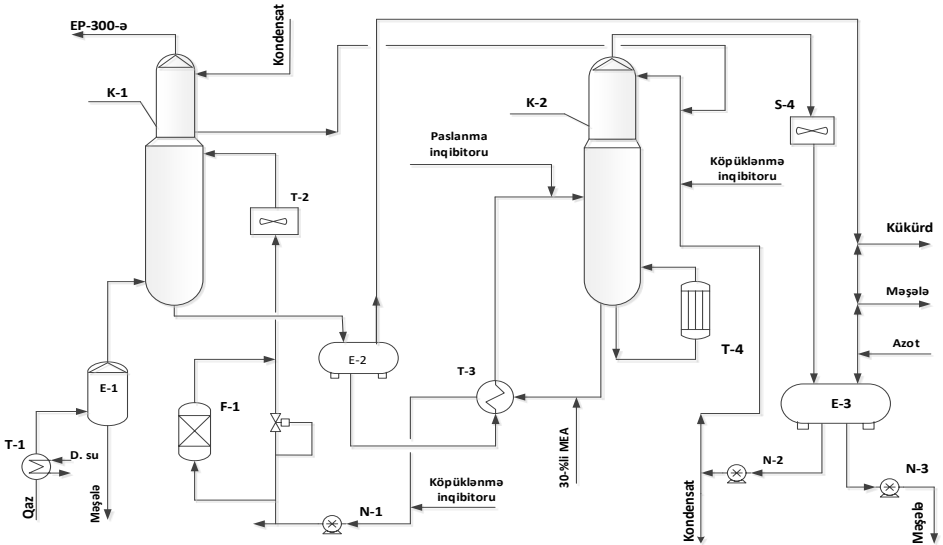
$$r_{asetilen} = \frac{-k_1 \cdot b_2 P_2 \cdot \sqrt{b_1 P_1}}{(1 + b_2 P_2 + b_3 P_3 + b_4 P_4)(1 + \sqrt{b_1 P_1})}$$

$$r_{etilen} = \frac{-k_2 \cdot b_3 P_3 \cdot \sqrt{b_1 P_1}}{(1 + b_2 P_2 + b_3 P_3 + b_4 P_4)(1 + \sqrt{b_1 P_1})}$$

burada b_1, b_2, b_3, b_4 – hidrogenin, asetilenin, etilenin və karbon qazının adsorbsiya əmsallarıdır; P_1, P_2, P_3, P_4 – hidrogenin, asetilenin, etilenin

və karbon qazının parsial təzyiqləridir; k_1 , k_2 – asetilenin və etilenin hidrogenləşməsi reaksiyalarının sürət sabitləridir.

Quru qazın monoetanolaminlə CO_2 və H_2S təmizlənməsi sxemi.

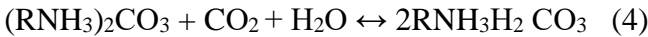
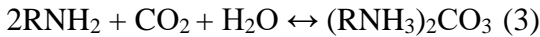
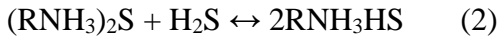
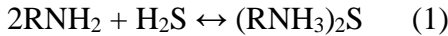


Şək. 7. Quru qazın monoetanolaminlə CO_2 və H_2S təmizlənməsi sxemi. K-1-absorber, K-2-desorber, N-1,2,3- nasoslar, T-1,2,3- istidəyişdiricilər, T-4- qaynadıcı, E-1, 2, 3- tutumlar, S-4-separator.

Şəkil 7-də göstərilən sxem üzrə quru qazın tərkibində olan H_2S və CO_2 birləşmələrdən təmizlənməsi üçün K-1 kalonuna 15%-li monoetanolamin məhlulu verilməklə absorbsiya prosesi aparılır. N-1 nasos ilə 15%-li monoetanolamin məhlulu T-2 sayılı istidəyişdiricidən keçərək K-1 kalonunun yuxarı hissəsinə verilir. Kalonun aşağı hissəsindən isə quru qaz fraksiyası daxil olur. Xemsorbpsiya pro-sesi istiliyin ayrılması ilə gedir. Kalonda 40–50°C temperatur, 1 MPa təzyiq saxlanılır. K-1 kalonunun yuxarı hissəsindən çıxan təmizlənmiş quru qaz fraksiyası emal üçün “EP-300” qurğusuna verilir. K-1 kalonunun aşağı hissəsindən çıxan doymuş monoetanolamin məhlulu E-2 sayılı tutuma daxil olur, oradan isə T-3 sayılı istidəyişdiricini keçməklə K-2 desorberinə verilir. Desorberin kubunda 120-125°C tempera-

tur saxlamaq üçün K-2 kalonunun kub hissəsində su buxarı ilə işləyən T-4 sayılı qaynadıcı ilə təchiz edilmişdir. Desorberin yuxarisında 100°C temperatur saxlanılır. 120°C temperaturda desorbsiya prosesi nəticəsində monoetonolamin məhlulu ilə udulmuş H₂S və CO₂ birləşmələri S-4 separatorunu keçərək E-3 tutumuna daxil olur. Maye hissə N-2 nasosu vasitəsi ilə desorberin yuxarı hissəsinə qaytarılır, yuxarı hissəsindən çıxan turş qazlar isə kükürd alınması üçün istifadə olunmağa və yaxud məşəldə yandırılmağa istiqamətləndirilir. Desorberin kubundan çıxan monoetanol məhlulunun bir hissəsi isə T-3 istidəyişdiricini keçərək N-2 nasosu vasitəsi ilə 1 sayılı absorberə verilir.

Quru qazın tərkibində olan turş komponentləri (H₂S, COS, CS₂ və CO₂) sulu fazaya keçirərək amin birləşmələrlə reaksiyanın aparılmasından ibarətdir. 1sayılı absorberdə 1,0 MPa təzyiqdə, 40–45°C temperaturda quru qaz fraksiyası 15%-li monoetanolamin vasitəsi ilə ekstraksiya olunur. Ekstraksiya mərhələsində reaksiya (1), (2), (3) və (4) tənlikləri üzrə gedir.



Burada, R– CH₂CH₂OH. Quru qazın tərkibində olan turş qazların miqdarı; H₂S - 2%-dən 0,0001%-dək, CO₂ isə 3,25%-dən 0,015% -ə qədər azalmışdır. Ekstraksiya prosesində oksigenin olması əlavə reaksiyanın getməsi ilə nəticələnə bilər.



Reaksiyada iştirak edən duz birləşmələrinin bir hissəsi dəmirlə kompleks birləşmələr əmələ gətirərək avadanlıqların korroziyasını sürətləndirir. COS – in iştirakı ilə (6) reaksiya tənliyi gedir.

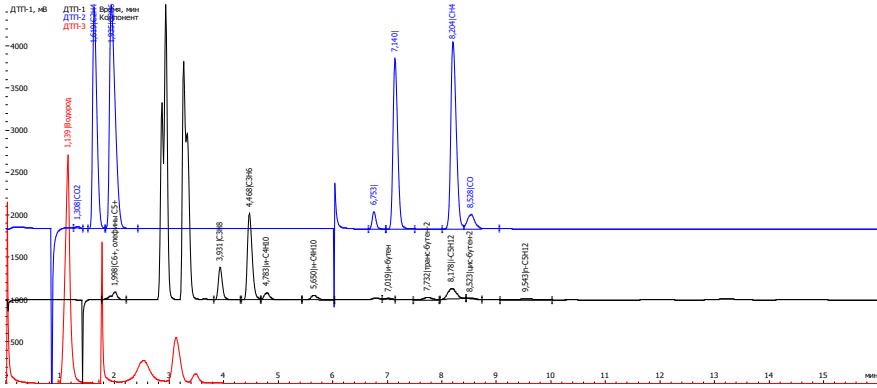


CS₂-nin iştirakı ilə gedən reaksiya (7) tənliyində göstərilmişdir.



Burada, R-amin qrupudur.

Təmizlənmiş quru qaz Neft emalı zavodundan kompressor vasitəsi ilə 62 km-lik boru kəməri vasitəsilə “EP-300” qurğusuna emala yönəldilir. Quru qazın kimyəvi tərkibi (şəkil 8) “Xromotek-5000” xromatografında müəyyənləşdirilib

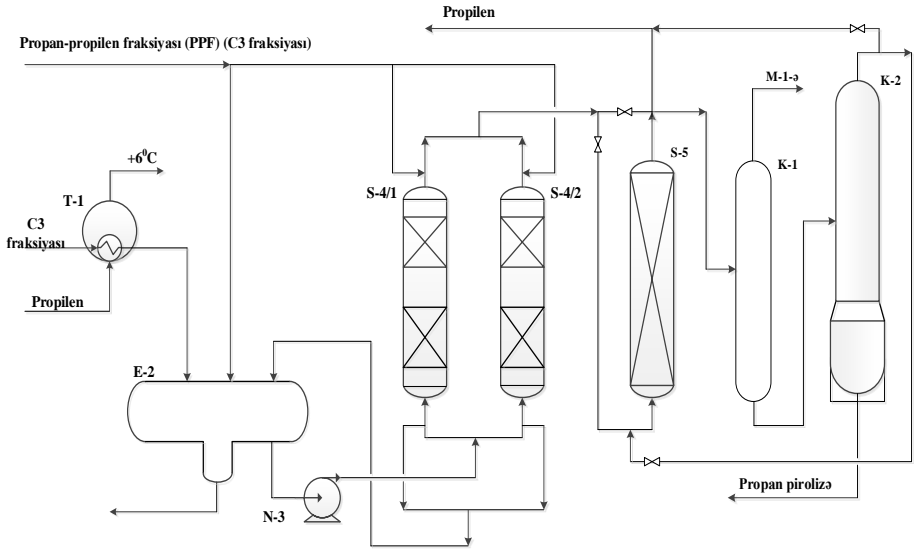


Şəkil 8. Quru qazın «Xromotek-5000» cihazında çıxarılması diaqramı. Qırmızı rəngli xətlə göstərilən piklər CO və CO₂-nin qatılığını göstərir. Qara rəngli xətlə göstərilən piklər H₂-nin qatılığını göstərir.

“Katalitik kreking”-dən verilən propan-propilen fraksiyasının tərkibindəki suyun bir hissəsi ilkin olaraq qurğudakı T-1 mövqeli soyuducuda soyudulma zamanı ayrılır (şəkil 9). Propan-propilen fraksiyasından ayrılan karbohidrogenli su faza E-2 mövqeli tutumun çökdürücüsündə yığılır və səviyyəyə görə yeraltı drenaj tutumuna göndərilir. E-2 mövqeli tutumda rejim parametrləri: təzyiqlik P= 1,8 MPa; temperatur $t = 15^{\circ}\text{C}$, səviyyə L= 80% həddində saxlanılır. Propan-propilen fraksiyasının qurudulması və zərərli birləşmələrdən tam təmizlənməsi prosesi C-4₁ və C-4₂ mövqeli adsorberlərdə aparılır. Adsorberin biri işlək vəziyyətdə olduqda, digəri regenerasiya və yaxud ehtiyatda saxlanılır. C-4₁₋₂ mövqeli adsorberlərdə “Axens” firmasının yüksək adsorbsiya qabiliyyətinə və uzun müddətli istismara malik iki sistemdən ibarət, yəni aşağı giriş hissə propan-propilen fraksiyasının tərkibində olan nəmliyin udulmasına AxSorb 902 markalı adsorbentdən istifadə edilir. Adsorbentlər əsasən Al₂O₃-dən ibarətdir ki, bu sorbentlər yüksək udma qabiliyyətinə malik olurlar. C-4₁₋₂ adsorberin yuxarı hissəsində isə az miqdarda olan kükürlü birləşmələri udmaq üçün AxSorb 984 markalı adsorbentdən istifadə edilir. C-4₁₋₂ adsorberindən çıxan propan-propilen fraksiyası C-5

mövqeli adsorberə daxil olur. C-5 adsorberində “Axens” firmasının AxTrap194 markalı adsorbentindən istifadə edilərək arsen və fosfin kimi qarışıqlardan təmizlənir.

Propan-propilen fraksiyası C-4₁₋₂ adsorberin aşağıdan yuxarıya doğru AxSorb 902 və AxSorb 984 adsorbentlərindən keçərək birinci layda nəmədən qurudulur və ikinci layda isə tərkibindəki kükürlü birləşmələrdən təmizlənir. C-4₁₋₂ adsorberinə verilən propan-propilen fraksiyasının sərfi N-3 nasosunun çıxışından E-2 tutumuna geri qaytarılması yolu ilə avtomatik tənzimlənir. AxSorb 984, AxSorb 902 və AxTrap 194 markalı sorbentlərin tərkibi əsasən Al₂O₃+ promotordan ibarətdir.



Şəkil 9. Propan - propilen fraksiyasının adsorbsiya üsulu ilə mikroqarışıqlardan təmizləmə üsulunun prinsipal sxemi.

T-1 – istidəyişdirici, E-2 – tutum, N-3 – nasos, C-4₁₋₂ – PPF-i nəmədən və kükürlü birləşmələrdən təmizləmək üçün adsorberlər, C-5 – PPF-i arsen və fosfin kimi qarışıqlardan təmizləmək üçün adsorber, K-1 – deentanlaşma kalonu, K-2 – propanın propiləndən ayrılması kalonu.

Katalitik krekinqdən alınan butan-butilen fraksiyasının piroliz prosesindən alınan butilen-butadien fraksiyası ilə birgə piroliz sobalarına xammal kimi tətbiqi

Neft emalı zavodunun “Katalitik krekinq” qurğusundan verilən butan-butilen fraksiyasını və “EP-300” kompleksinin piroliz prosesindən alınan butilen-butadien fraksiyası (BBF) ilə birgə hidrogenləşdirilməsi prosesinin aparılması aktual olmuşdur. Beləki, piroliz prosesindən alınan butilen-butadien fraksiyasının Respublikamızda tətbiq sahəsi olmadığından çox ucuz qiymətə xaricə satılır. Bu səbəbdən butan-butilen və butilen-butadien fraksiyalarını kompleks şəkildə katalizatorun iştirakı ilə hidrogenləşdirməklə piroliz prosesi üçün çox yaxşı xammal almaq olur. “EP-300” qurğusunun pirolizindən alınan C₄ fraksiyasının tərkibində 45%-ə qədər divinil və yalnız 10% butanlar, qalanları isə butilenlər olur.

C₄ fraksiyasının hidrogenləşməsi zamanı divinil (C₄H₆) izobutilenə (1-C₄H₈), butilen n-butana, eyni vaxtda tərkibində sis-buten və trans-buten-2 fraksiyası olan butilenlər n-butana, izobutilen (izo-C₄H₈) izobutana (i-C₄H₁₀), C₄ fraksiyasının tərkibindəki propilen (C₃H₆) propana (C₃H₈) çevrilir.

İlk növbədə C₄ fraksiyasının tərkibində asetilen birləşmələr hidrogenləşir, sonra isə divinilin hidrogenləşməsi gedir (şəkil 10):



Əvvəlcə butilen əmələ gəlir, sonrakı mərhələdə n-butana çevrilir:



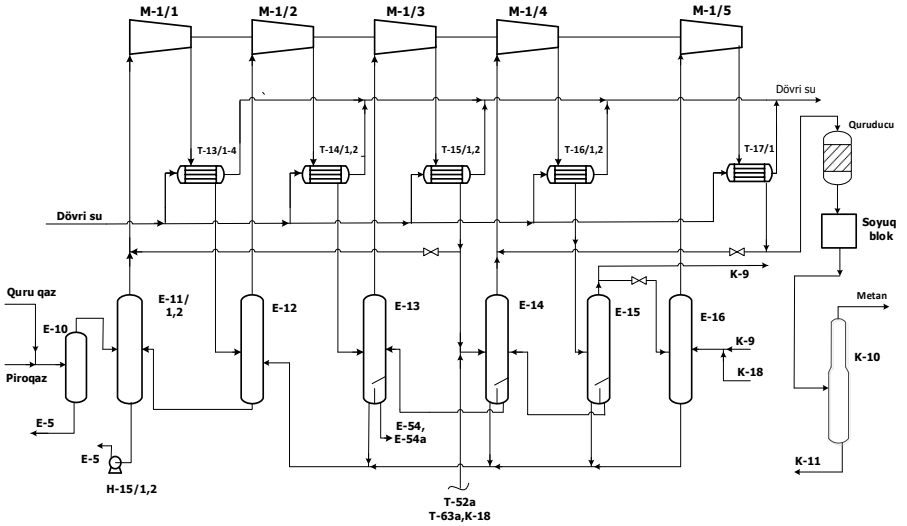
Eyni vaxtda tərkibində sis-buten-2 və trans-buten-2 fraksiyası olan butilenlər n-butana çevrilir:



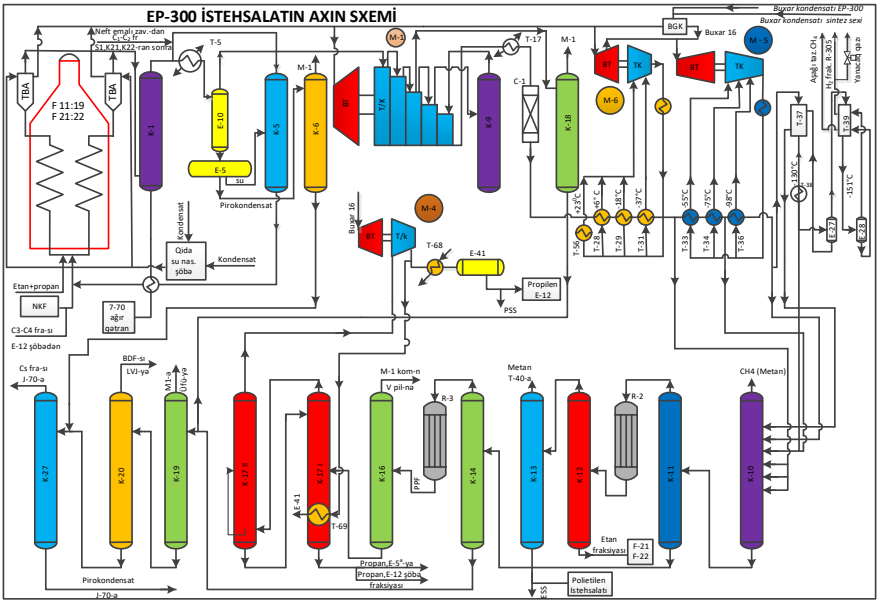
Izobutilen izobutana çevrilir:



Prosesdə yaradılan təzyiqliq maye fazanın sıxılmasını təmin etməlidir və 2,0-2,5 MPa həddündə təzyiqliq saxlanılır. C₄ fraksiyasının hidrogenləşdirilməsi qurğusunda istifadə olunan hidrogen quru qazdan və piroliz prosesindən alınır. Hidrogenləşmə prosesi adiabatik reaktorda aparılır (şək.10).



Şəkil 11. M-1/1÷M-1/5-kompresor pillələri; T-13/1-4, T-14/1-2, T-15/1-2, T-16/1-2, T-17/1 istidəyişdiricilər; E-10-ayırıcı; E-11/1,2 ÷ E-16; K-10 kalon, H-15/1,2-nasos.



Şəkil 12. EP-300 kompleksinin prinsipial sxemi.

EP-300 qurğusunda xammalların pirolizi, kükürlü birləşmələrdən təmizlənməsi, C₁-C₄ qazlarının ayrılması, etan-etilenin, butilen-butadienin, yüngül və ağır piroliz qatranlarının ayrılması prosesləri sxematik olaraq şəkil 12-də verilir.

Quru qazın tərkibindəki etan və propan fraksiyalarının piroliz prosesində optimal layihələndirməsi

Prosesin riyazi modeli

Optimal layihələşmə məsələsinin həll olunmasında növbəti 2-ci mərhələdə tərtib olunmuş reaksiyaların ümumi stexiometrik brutto-kinetik tənliklərin əsasında istilik balansının tənliyini və təzyiq fərqi nəzərə alaraq prosesin riyazi modelini tərtib edərkən piroliz prosesinin parametrlərinin durmadan dəyişmə şəraitində getməsi nəzərə alınır.

Parçalanma reaksiyası endotermikdir, ona görə də istilik balansının tənliyi tərtib olunarkən ilanvari borunun səthinə verilən istiliyin sərfindən, Q qaz qarışığının qızdırılmasına Q_{qaz} və reaksiyanın özündəki istilikdən Q_{reak} ibarət olur.

$$Q = Q_{\text{par}} + Q_{\text{reak}}, \quad (8)$$

Burada; Q_{par}. aşağıdakı düstürlə təyin olunur.

$$Q_{\text{par}} = \int_{T_0}^T (\sum_1^6 n_i C_{pi}) dT, \quad (9)$$

Burada n_i – i komponentin cari mol miqdarı kmol/san; T₀– reaktorun girişində temperatur; C_{pi} – qarışığın i komponentinin izobar istilik tutumu kkal/kmol⁻¹ dər, və aşağıdakı düstürlə təyin olunur.

$$C_{pi} = a_i + b_i T + c_i T^2,$$

Burada, a_i, b_i, c_i– i komponentin istilik tutumu tənliyinin sabitləridir.

Reaksiyaya sərf olunan istilik

$$Q_{\text{reak.}} = n_{C_2H_4} \Delta H_R = x n^0 \Delta H_R, \quad (10)$$

Burada, n_{C₂H₄} – alınmış etilenin miqdarı, kmol/san.; ΔH_R - piroliz reaksiyasının istilik effekti Kirxhoff tənliyindən təyin olunur.

$$\Delta H_R = \int_{298}^T \Delta C_p dT + \Delta H_{298}, \quad (11)$$

ΔH₂₉₈- standart reaksiya istiliyi, kkal/kmol; ΔC_p- reaksiya gedişatında sistemin izobar istilik tutumunun dəyişməsi, bərabərdir:

$$\Delta C_p = \sum_i \nu_i' C_{pi}^{mh} - \sum_i \nu_i C_{pi}^{\text{götür.mad}} \quad (12)$$

(10), (11), (12) tənliklərini (13)-ə daxil etməklə alırıq:

$$Q = \int_{T_0}^T (\sum_1^6 n_i C_{pi}) dT + xn^0 \Delta H_R$$

İki hissənin ümumi differensialını götürüb, və hər iki hissəni dL -ə bölərək reaktorun uzunluğu boyu qarışıqın temperaturunun dəyişməsinə təyin edək.

$$\frac{dT}{dL} = \frac{\frac{dQ}{dL} - n_A^0 (\Delta H_R)_{T_0} \frac{dx}{dL}}{n^0 [(21,14 + 0,02056T) - x(0,35 + 0,00109T)] 10^{-3}} \quad (13)$$

Boruların səthinə xaricdən verilən istiliyi bu şəkildə verə bilərik:

$$dQ = dH_q = \pi d_x dL q, \quad (14)$$

burada, dH – borunun elementar səthi m^2 ; q – radiant boruların istilik gərginliyi bərabərdir $q = 27090$ kkal/saat m^2 ; d_x – borunun xarici diametri, m. (14) tənlikdən və həmçinin mol sürətləri, istilik tutumları və reaksiya komponentlərinin alınmasının standart istilik-lərini cədvəl 3 - dən istifadə etməklə birinci mərhələ tədqiqatlar üçün istilik balansının tənliyini ala bilərik:

$$\frac{dT}{dL} = \frac{\pi d_x q - n^0 (\Delta H_R)_{T_0} \frac{dx}{dL}}{n^0 [(21,14 + 0,02056T) - x(0,35 + 0,00109T)] 10^{-3}}, \quad (15)$$

Cədvəl 3

Modelin termodinamik parametrləri

Komponentlər	Mol sürəti, mol/saat	İstilik tutumu, C_p , kkal/kmolK	$n_i C_{pi}$	Sabit yaranmış istilik, ΔH_{298} , kkal/kmol
C_3H_8	$(1-x)n^0$	21,14+0,02056T	$(21,14+0,02056T)(1-x)n^0$	-24,820
C_3H_6	$0,300xn^0$	17,88+0,01645T	$(5,36+0,00494T)xn^0$	4879
C_2H_6	$0,065xn^0$	13,34+0,01589T	$(0,87+0,00103T)xn^0$	-20236
C_2H_4	$0,6675xn^0$	12,29+0,01022T	$(8,20+0,00682T)xn^0$	12496
CH_4	$0,635xn^0$	6,98+0,01012T	$(4,43+0,00643T)xn^0$	-17889
H_2	$0,300xn^0$	6,42+0,00082T	$(1,93+0,00025T)xn^0$	0
Cəmi	$(1+0,9675x).n^0$		$[(21,14+0,02056T) - x(0,35+0,00109T)]n^0$	

Borulu reaktorda borunun uzunluq boyu təzyiğin dəyişməsi tənliyini çıxarmaq üçün yumru en kəsikli düz boru üçün Darsi-Veysbax tənliyindən istifadə olunub :

$$\Delta P = -\lambda_{\text{sürt.}} \Delta L \frac{U^2}{2gd_d} \gamma, \quad (16)$$

burada $\lambda_{\text{sürt.}}$ – axının axma rejimindən asılı olan sürtünmə əmsali 4 və 6 dyümlü borular üçün: $\lambda_{\text{sürt.}} = 0,0044$.

Axının xətti sürəti aşağıda verilən düstürlə təyin olunur:

$$U = U_0 (1 + \delta x) \frac{TP_0}{T_0 P}, \quad (17)$$

U_0 – axının başlanğıc xətti sürəti, bərabərdir:

$$U_0 = \frac{v_0}{F} = \frac{4v_0}{\pi d_d^2}. \quad (18)$$

$P_0 = NRT$ Klapeyron–Mendeleev tənliyindən alırıq:

$$\gamma = \frac{P\bar{M}}{RT}, \quad (19)$$

burada \bar{M} – qarışıqın orta molekulyar kütləsi, $R=0,0821 \text{ m}^3 \text{ atm/kmol}\cdot\text{dərəcə}$.

$$\bar{M} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i},$$

burada M_i – qarışıqda i - komponentinin molekulyar kütləsi. uyğun olaraq (20) düsturunu alırıq.

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \frac{n^0 \left[(1-x)M_{\text{C}_3\text{H}_8} + 0,300xM_{\text{C}_3\text{H}_6} + 0,065xM_{\text{C}_2\text{H}_6} + 0,6675xM_{\text{C}_2\text{H}_4} + 0,635xM_{\text{CH}_4} + 0,300xM_{\text{H}_2} \right]}{(1+0,9675x)n^0} \\ &= \frac{(1-x)44,09 + 0,300x42,08 + 0,065x30,07 + 0,6675x28,05 + 0,635x16,04 + 0,3x2,016}{(1+0,9675x)} \\ &= \frac{44,09 + 2,12 \cdot 10^{-3}x}{1+0,9675x} \approx \frac{44,09}{1+0,9675x}. \end{aligned} \quad (20)$$

(18)–(20) tənliklərindən istifadə edərək və uyğun əvəz etmələri apararaq baxılan metodikanın I mərhələsi üçün reaktorun uzunluğu boyu təzyiq itkisinin tənliyini alırıq:

$$\frac{dP}{dL} = -172,02 \cdot 10^{-4} \frac{\lambda_{\text{titr.}} v_0^2 (1+\delta x) T}{d_d^5 P} \left(\frac{P_0}{T_0} \right)^2 \quad (21)$$

Kinetika, istilik balans və boru boyu təzyiqin itkisi (21) tənlikləri tədqiqatın I mərhələsi üçün prosesin dolğun riyazi modelini təqdim edir. Aşağıdakı başlanğıc şərtlərlə verilənlər Runge–Kutt metodu ilə IBM-486-da həll olunub. $n^0 = 72,73 \text{ kmol/saat}$, $P_0 = 4,2 \text{ atm}$, $T_0 = 866 \text{ K}$.

Prosesin tədqiqi

Xammalın verilən konversiyasına (85%) görə müxtəlif diametrlili borular üçün işlənmiş riyazi model əsasında prosesin tədqiqi zamanı məlum olub ki, tələb olunan konversiyada dörd düyümlü reaktorun çıxışında 180 m uzunluqda olursa, altı düyümlü üçün isə – 117,4 m uzunluğunda olur. Cədvəl 4 və 5-də dörd düyümlü və altı düyümlü reaktorlarda uzunluq boyu prosesin hesablanmış qiymətlərinin nəticələri verilmişdir. Altı düyümlü reaktorun uzunluğuna görə prosesin parametrlərinin hesablanmış nəticələri iki düyümlü reaktor üçün reaktorun ilanvari borunun birinci iki metrində təzyiqin düşməsi təyin olunmuş dərəcəni keçir (reaktorun çıxışında 1,95 atm). Burada xammalın konversiyası 1%-dən aşağı təşkil edir. Verilən konversiyaya 85% 500 m-dən çox uzunluqda təmin olunur, bu da boruların bahalı metalın həddindən artıq sərfinə gətirir.

Cədvəl 4

Dörd düyümlü reaktorun uzunluq boyu prosesin hesablanmış qiymətlərinin nəticələri

L, m	X	T	P	dx/dL	dT/dL	dP/dL
10,2	0,006	915,7	4,16	0,0014	49,70	0,041
20,4	0,028	949,9	4,12	0,022	34,17	0,043
30,6	0,072	964,9	4,07	0,044	15,04	0,046
40,8	0,125	971,4	4,02	0,053	6,5	0,050
50,9	0,180	976,0	3,96	0,055	4,6	0,060
61,2	0,237	980,3	3,91	0,057	4,3	0,050
71,3	0,292	984,7	3,85	0,055	4,4	0,060
81,6	0,347	989,3	3,78	0,055	4,6	0,070
90,1	0,394	993,3	3,73	0,047	3,99	0,050
100,3	0,449	998,3	3,66	0,055	5,04	0,08
110,3	0,504	1003,7	3,58	0,055	5,4	0,08
120,6	0,557	1009,5	3,50	0,053	5,8	0,09
130,9	0,611	1015,7	3,41	0,054	6,3	0,09
141,1	0,664	1022,6	3,32	0,053	6,9	0,1
151,3	0,716	1030,2	3,22	0,052	7,6	0,1
161,5	0,766	1038,8	3,12	0,050	8,6	0,08
170,0	0,808	1047,1	3,02	0,042	8,3	0,08
180,0	0,855	1058,5	2,90	0,047	11,42	0,12

Cədvəl 5

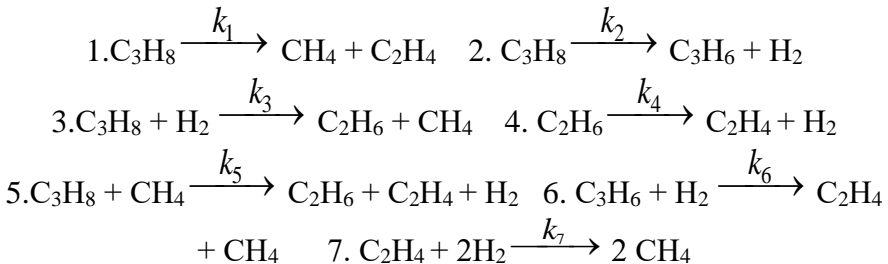
Pirrolizin altı düyümlü reaktor borularının uzunluq boyunca prosesin hesablanmış qiymətlərinin nəticələri

L, m	X	T	P	dx/dL	dT/dL	dP/dL
10,2	0,019	931,2	4,194	0,018	65,16	0,006
20,4	0,085	953,7	4,188	0,066	22,5	0,006
30,6	0,168	960,6	4,182	0,083	6,94	0,006
40,8	0,253	966,3	4,175	0,085	5,72	0,007
50,9	0,337	972,2	4,168	0,084	5,90	0,007
61,1	0,421	978,5	4,160	0,084	6,31	0,008
71,4	0,504	985,4	4,152	0,083	6,85	0,008
81,6	0,587	992,9	4,142	0,083	7,61	0,010
90,1	0,655	1000,2	4,135	0,068	7,17	0,007
100,3	0,734	1010,2	4,124	0,079	9,99	0,011
110,5	0,811	1022,5	4,114	0,077	12,32	0,010
115,6	0,849	1029,9	4,108	0,038	7,49	0,006
117,3	0,855	1032,7	4,106	0,011	2,76	0,002

Buna görə də yalnız dörd və altı düyümlü borulu reaktorların parametrlərinin nəticələrinə baxmaq məqsədə uyğundur. Hesablanmış nəticələri iki düyümlü reaktor üçün reaktorun ilanvari borunun birinci iki metrində təzyiqin düşməsi təyin olunmuş dərəcəni keçir (reaktorun çıxışında 1,95 atm). Burada xammalın konversiyası 1%-dən aşağı təşkil edir. Verilən konversiyaya 85% 500 m-dən çox uzunluqda təmin olunur, bu da boruların bahalı metalın həddindən artıq sərfinə gətirir. Buna görə də yalnız dörd və altıdüyümlü borulu reaktorların parametrlərinin nəticələrinə baxmaq məqsədə uyğundur.

Stexiometrik tənliklər

İkinci mərhələdə pirrolizin əsas tənliyinə paralel-ardıcıl gedən ikili və üçlü reaksiyaların tənlikləri əlavə olunur, bu da məqsədli məhsulun çıxımının azalmasına gətirir:



Kinetik model

Bu stexiometrik sxemə uyğun olan prosesin tam kinetik modeli aşağıdakı tənliklərlə təklif olunur.

$$\begin{aligned} \frac{dn_{C_3H_8}}{dl} &= -u^{-1}n_{C_3H_8} \left(k_1 + k_2 + k_3 \frac{n_{H_2}P}{\left(\sum_i n_i\right)RT} + k_5 \frac{n_{CH_4}P}{\left(\sum_i n_i\right)RT} \right) \\ \frac{dn_{C_3H_6}}{dl} &= u^{-1} \left(k_2n_{C_3H_8} - k_6n_{C_3H_6} \frac{n_{H_2}P}{\left(\sum_i n_i\right)RT} \right) \\ \frac{dn_{C_2H_6}}{dl} &= u^{-1} \left(k_3n_{C_3H_8} \frac{n_{H_2}P}{\left(\sum_i n_i\right)RT} - k_4n_{C_2H_6} + k_5n_{C_3H_8} \frac{n_{CH_4}P}{\left(\sum_i n_i\right)RT} \right) \\ \frac{dn_{C_2H_4}}{dl} &= u^{-1} \left[k_1n_{C_3H_8} + k_4n_{C_2H_6} + k_5n_{C_3H_8} \frac{n_{CH_4}P}{\left(\sum_i n_i\right)RT} + k_6n_{C_3H_6} \frac{n_{H_2}P}{\left(\sum_i n_i\right)RT} - \right. \\ &\quad \left. -k_7n_{C_2H_4} \left(\frac{n_{H_2}P}{\left(\sum_i n_i\right)RT} \right)^2 \right] \\ \frac{dn_{CH_4}}{dl} &= u^{-1} \left[k_1n_{C_3H_8} + k_3n_{C_3H_8} \frac{n_{H_2}P}{\left(\sum_i n_i\right)RT} + k_6n_{C_3H_6} \frac{n_{H_2}P}{\left(\sum_i n_i\right)RT} - \right. \\ &\quad \left. -k_5n_{C_3H_8} \frac{n_{CH_4}P}{\left(\sum_i n_i\right)RT} + 2k_7n_{C_2H_4} \left(\frac{n_{H_2}P}{\left(\sum_i n_i\right)RT} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

Axının xətti sürəti:

$$u = \frac{v_0}{F} = \frac{\left(\sum_i n_i\right)RT}{FP}$$

Dördaxınlı piroliz sobalarda mövcud və təklif olunan variantlarda hesabat nəticələri müqaisəli verilmişdir. Lakın, bütün ilan-vari boruların absolyut eyni işlənməsində hər iki baxılan halda məqsədli məhsulların çıxımı həmişə ideal variantdan az olacaq. Təklif olunan idarəetmə üsulu hər bir ilanvari boruda temperatur və təzyiqlər fərqlərini qeydə almaqla sobanın hər ilanvari borusundakı vəziyyətini yüksək dərəcədə əsaslanmış şəkildə qiymətləndirməkdən ibarətdir. Bu da onların arasında xammalın yüklənməsi daha əsaslı paylanmasına və bununla da sobanın məhsuldarlığının artmasına imkan verir. Təklif olunan üsulla idarə etmə cədvəl 6-dakı kimi aparılır.

Cədvəl 6

Real variant

$X_i^{çixış}=0.5093+$ $+0.0003814 (\Delta T_i/\Delta P_i)$				$g_i^0 = g^0$, kq/saat				$g(C_3H_6+C_2H_4)=$ $=g^0 \sum X_i^{Blix}$
I	II	III	IV	I	II	III	IV	
0,5780	0,5665	0,5551	0,5436	3000	3000	3000	3000	6729,5
0,5665	0,5551	0,5436	0,5360	3100	3100	3100	3100	6823,7
0,5589	0,5513	0,5398	0,5322	3200	3200	3200	3200	6982,8
0,5513	0,5436	0,5360	0,5284	3300	3300	3300	3300	7125,5
0,5474	0,5398	0,5322	0,5246	3400	3400	3400	3400	7289,6
0,5398	0,5322	0,5246	0,5207	3500	3500	3500	3500	7410,5
0,5360	0,5284	0,5207	0,5169	3600	3600	3600	3600	7567,3
0,5322	0,5246	0,519	0,5131	3700	3700	3700	3700	7721,1

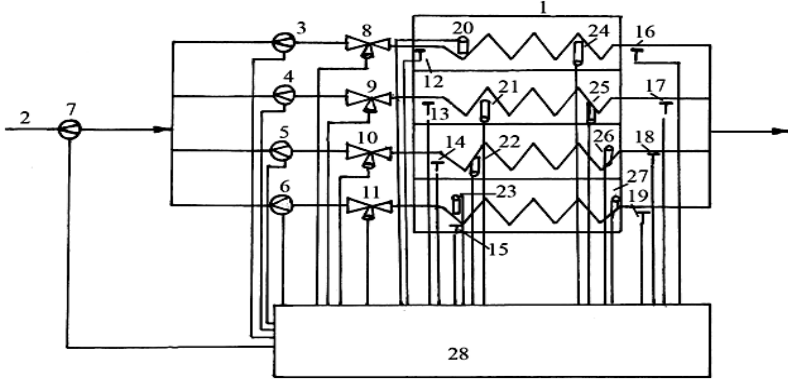
Cədvəl 7

Təklif olunan variant

$g_i^0 = B_i^1 \cdot G$, kq/saat				$g(C_3H_6+C_2H_4)=$ $\sum g_i^0 X_i^{çixış}$	$g(C_3H_6+C_2H_4)_{təklif}$ $-g(C_3H_6+C_2H_{real})$	Gəlir, dollar/il
I	II	III	IV			
4000,0	3333,3	2666,7	2000,0	6767,6	38,1	182880
4325,6	3460,5	2595,3	2018,6	6864,1	40,4	193920
4378,9	3705,3	2694,7	2021,1	7020,1	37,3	179040
4537,5	3721,5	2887,5	2062,5	7157,0	31,5	151200
4857,1	3885,7	2914,3	1942,9	7326,6	37,0	177600
5333,3	4000,0	2666,7	2000,0	7448,0	37,5	180000
5929,4	4235,3	2541,2	1694,1	7615,0	47,7	228960
6830,8	4553,8	2276,9	1138,5	7785,1	64,0	307200

Hesablama blokuna 28 məlumat daxil olur 3-6 sensordan (xəbər

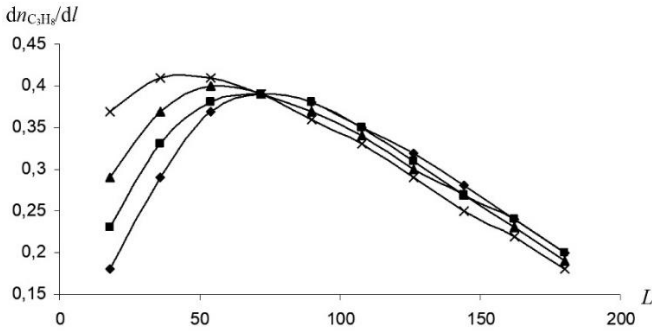
vericidən) hər ilanvari borudan xammalın sərfindən, 12-15 sensorlardan ilanvari borunun girişindəki təzyiqdən 20-23 sensorlardan ilanvari boruların temperaturundan 16-19 sensorlardan ilanvari boruların çıxışındakı təzyiqdən. 24-27 sensorlardan ilanvari boruların çıxışındakı temperaturdan məlumat verilir. Buraya həm də sensor 7 ilə ölçülən boru 2 ilə sobaya daxil olan xammalın ümumi sərfinin məlumatı verilir. Daxil olan informasiyaya görə hesablayıcı blok hər bir ilanvari borudakı təzyiq və temperatur fərqlərini, hər bir boru üçün B_i nisbətinin qiymətini və hər bir ilanvari boruda xammal sərfinin verilən qiymətini hesablayır. Eyni zamanda təmizləyici funksiyasını yerinə yetirərək, hesablayıcı blok hər bir ilanvari boruya xammalın verilən sərf qiymətini sensor 3-6-dan gələn cari qiymətlərlə müqaisə edir və icra edici mexanizmlərə idarəetmə siqnalları verir. Bu qiymətləri məqsədli məhsulların dəyərinə (təxminən bir tona 600 dollar) və sobanın illik işləmə saatının miqdarına (8000 saat) vuraraq, ilanvari borulara xammalın təklif olunan optimal paylanma üsulunun istifadəsindən real gəliri (bir sobadan) ala bilər.



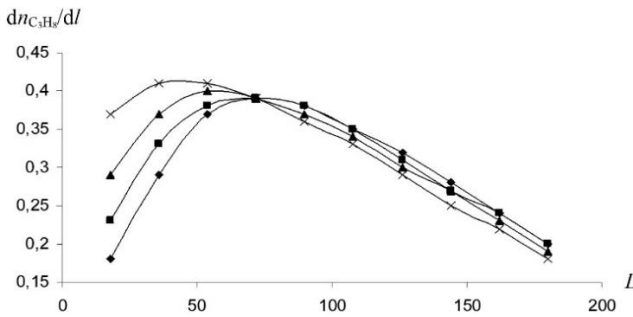
Səkil 9. Dördxanlı piroliz sobasının idarəetmə sxemi

Reaktorun müxtəlif yüklənmələrində ilanvari borunun uzunluğu boyu piroqazın mol tərkibinin dəyişmə sürətləri (kmol/s) verilib.

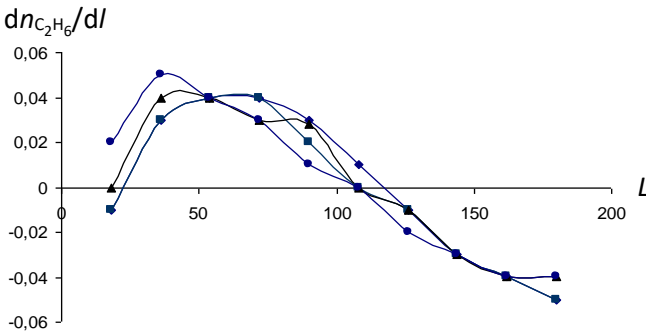
Şəkil 10-dan görüldüyü kimi yüklənmənin uyğun olan giriş temperaturun artması ilə reaktorun uzunluq boyu propanın parçalanma sürəti artır və 36-72 m uzunluğunda maksimuma çatır və sonra azalır.



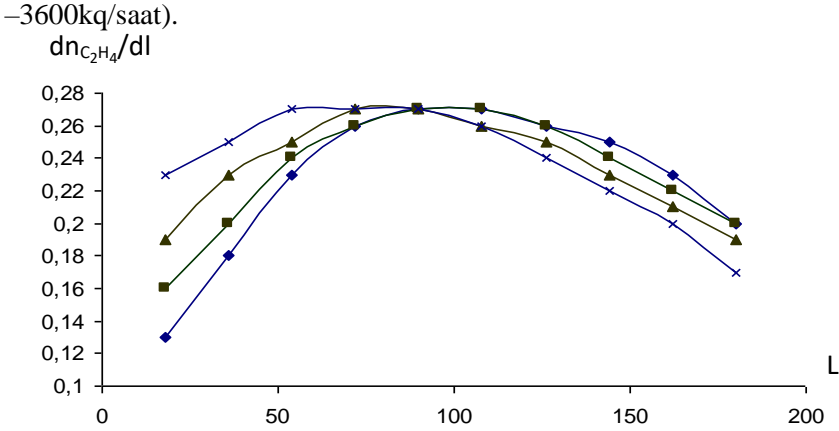
Şəkil 10. Müxtəlif yüklənmələrdə ilanvari borunun uzunluğuna görə propanın parçalanma sürəti (◆-3000 kq/s, ■-3200 kq/s, ▲-3400kq/s, x - 3600kq/s)



Şəkil 11. Müxtəlif yüklənmələrdə ilanvari borunun uzunluğuna görə propilenin alınma sürəti (◆-3000 kq/saat, ■-3200 kq/saat, ▲-3400kq/saat, ● -3600kq/saat).



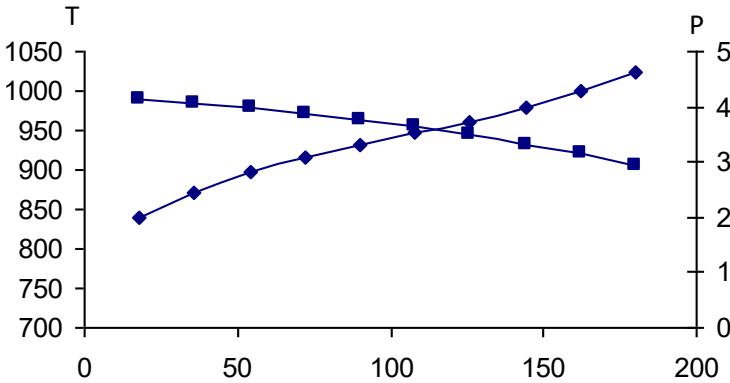
Şəkil 12. Müxtəlif yüklənmələrdə ilanvari borunun uzunluğuna görə etanın sərfinin sürəti (◆-3000 kq/saat, ■-3200kq/saat, ▲-3400kq/saat, ● -3600kq/saat).



Şəkil 13. Müxtəlif yüklənmələrdə ilanvari borunun uzunluğuna görə etilenin alınma sürəti (◆–3000 kq/saat, ■–3200 kq/saat, ▲ – 3400kq/saat, x – 3600 kq/saat).

Yüklənmə artdıqca (reaktorun girişindən qısa məsafədə) etanın sərf olunma sürəti və etilenin alınması maksimuma daha tez çatır. Etilenin alınma sürəti propilenin alınma sürətindən xeyli yüksəkdir. Ona görə ki, etilen dörd reaksiyalardan alınır və biri ilə sərf olunur. Lakin propilen yalnız propanın dehidrogenləşməsindən alınır. Metan üçün də analogi hal müşahidə olunur, onun alınma sürətlərinin qiymətləri etilenin alınma sürətləri ilə müqayisəyə gəlir, bu da prosesin stexiometrik reaksiyaları ilə izah olunur. İlanvari borunun 54 m uzunluğuna qədər hidrogenin alınma sürətləri aşağı düşür, sonra bütün yüklənmələrdə artmağa başlayır və 100 m uzunluğundan reaktorun sonuna kimi sabit qalır. 10–13 şəkillərdə reaktorun müxtəlif yüklənmələrində ($g^0 = 3000\text{--}3600$ kq/saat) ilanvari borunun uzunluğuna görə təzyiğin, qarışığın temperaturunun, konversiyanın, selektivliyin və propilenlə etilenin nisbi çıxımları göstərilib. Yüklənmə artdıqca (reaktorun girişindən qısa məsafədə) etanın sərf olunma sürəti və etilenin alınması maksimuma daha tez çatır. Etilenin alınma sürəti propilenin alınma sürətindən xeyli yüksəkdir. Ona görə ki, etilen dörd reaksiyalardan alınır və biri ilə sərf olunur. Lakin propilen yalnız propanın dehidrogenləşməsindən alınır, hidrogenlə

birdəşərək hidrogen etilen əmələ gətirir. Metan üçündə anoloji hal müşahidə olunur, onun alınma sürətlərinin qiymətləri etilenin alınma sürətləri ilə müqaisəyə gəlir, bu da prosesin stexiometrik reaksiyalarla izah olunur. İlanvari borunun 54 m uzunluğuna qədər hidrogenin alınma sürətləri aşağı düşür, sonra bütün yüklənmələrdə artmağa başlayır və 100 m uzunluğundan reaktorun sonuna kimi sabit qalır. Şəkil 14-də reaktorun $g^0 = 3000\text{--}3600$ kq/ saat yükləmədə ilanvari borunun uzunluğuna görə təzyiğin, temperaturun, konversiyanın, selektivliyin və propilenlə etilenin nisbi çıxımları göstərilib.



Şəkil 14. $g^0 = 3000$ kq/saat yükləmədə ilanvari borunun uzunluğuna görə təzyiğin və temperaturun dəyişməsi

Sobalarda yüklənmənin artması boru boyu təzyiğin daha kəskin düşməsinə gətirir bu da öz növbəsində ilanvari borunun bütün uzunluğunda konversiyanın aşağı qiymətinə gətirir ona görə ki, reaksiya zonasında qarışıqın qalma müddəti azalır. İlanvari borunun uzunluğuna görə konversiyanın yüklənməsində propilenin selektivliyi aşağı düşür, yəni əlavə çevrilmələrin sürəti artır.

Etilenin selektivliyi ilanvari borunun uzunluğuna görə əvvəlcə düşür, lakin təxminən uzunluğun üçdə bir hissəsindən sonra artmağa başlayır. Bundan başqa yüklənmə artdıqca buna daha tez nail olunur, lakin borunun hər bir hissəsində yüklənmənin az olduğu haldan daha az olur. Etilenin selektivliyinin qiymətinin minimumdan keçməsi onunla izah olunur ki, əvvəlcə propanın propilenə və etana çevril-

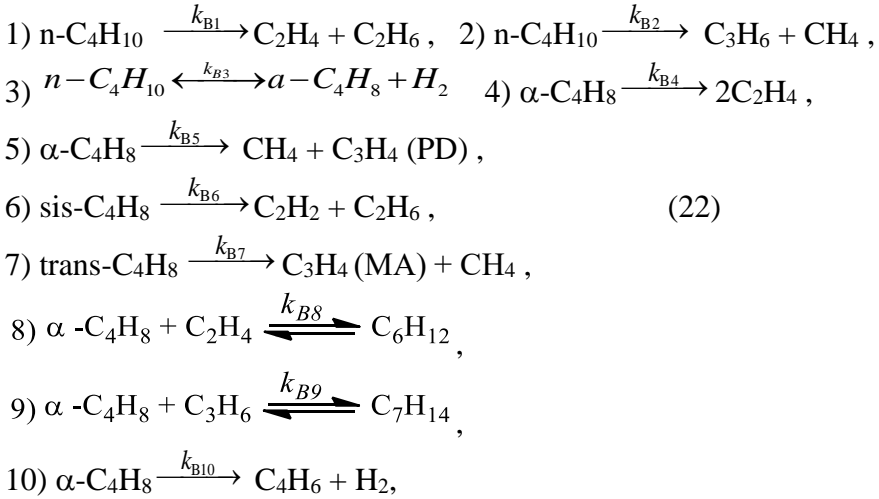
məsinin birinci reaksiyaları gedir, buna görə selektivlik daha aşağıdır. Sonralar propilen və etan ikinci və üçüncü reaksiyalara görə etilənə çevrilirlər və etilənə görə selektivlik artmağa başlayır. Keçi-rilən ümumi yüklənməyə görə propilenin və etilənin nisbi çıxımları borunun uzunluğu boyu monoton artırlar. Reaksiya borusunun uzunluğuna görə temperaturun paylaşma profili piroliz nəticələrinə əhəmiyyətli təsir göstərir.

Butan-izobutilen (BİF) fraksiyasının və sənaye piroliz prosesinin optimallaşdırılması və riyazi modelləşdirilməsi

“Azərikimya” “EP-300” qurğusunda benzinin piroliz prosesi bir sıra ardıcıl-paralel çevrilmələrlə müşayiət olunur. Onların nəticəsində çox miqdarda məhsul alınır (o cümlədən də C₄ karbohidrogenləri fraksiyası). Lakin, xammal qıtlığı ilə əlaqədar zavod tam gücü ilə işləyə bilmirdi və pirolizdən alınan butan-butadien fraksiyası sonrakı rəşional istifadəsini tapmadan sadəcə saxlanmaya və ya ucuz qiymətə satışı gəndərilirdi. Buna görə də səmərəli istifadə etmək məqsədi ilə sənaye eksperimenti aparılıb: piroliz qaz sobasına etanla eyni vaxtda butan-butadien fraksiyası (n-butan –10%, α-butilen – 70%, sis -butilen – 5%, trans -butilen – 15 %) verildi. Məqsədli məhsulların etilen+propilenin əlavə alınması məqsədi ilə xammal kimi istifadə olunub. Karbohidrogenlərin termiki parçalanma prosesi iki mərhələdə gedən bir sıra elementar reaksiyalardan ibarətdir .

Əvvəlcə olefinlərin, diolefinlərin və karbon və hidrogenlərin miqdarı ilkin reaksiyalardan az olan alkanların alınması ilə alkanların termiki parçalanmasının birinci tip reaksiyaları gedir. İkinci mərhələdə alınan olefinlər, diolefinlər həm də alkanlar alkanların hidratlaşma reaksiyalara və metanın, asetilenin, benzolun və karbonun alınması ilə sonrakı parçalanmaya və kondensləşməyə məruz qalır. Reaktorun səthinə karbon adsorbsiya olunaraq piroliz koksunu əmələ gətirir.

Qarışıqın (etan + BİF) piroliz prosesinin stexometrik sxeminin tərtibatında təklif olunan uyğun düsturları daxil olan, etan və propanın parçalanma sxemlərindən istifadə olunub. Onlara BİF fraksiyasının parçalanmasının stexometrik düsturları əlavə edilib



Burada C_3H_4 (PD) –propadien, C_3H_4 (MA)-metilasetilen (propin), sis- C_4H_8 sis 2-butilen, trans- C_4H_8 -trans-2-butilen, C_6H_{12} -1-heksten, C_7H_{14} -1-hepten, $\alpha\text{-C}_4\text{H}_8$ -normal butilen. Bu kinetik sxemə uyğun modelin görünüşü:

$$dn_{\text{C}_2\text{H}_6} / dL = dn_{\text{C}_2\text{H}_6} / dL = (-r_1 - r_7 + r_{p3} + r_{p5} + r_{B1} + r_{B6}) \cdot F$$

$$dn_{\text{C}_2\text{H}_4} / dL = (r_1 - r_2 - r_3 - r_4 - r_5 - r_6 - r_7 + r_{p1} + r_{p5} + r_{p6} + r_{B1} + 2r_{B4} - r_{B8}) \cdot F$$

$$dn_{\text{H}_2} / dL = (r_1 - 2r_2 - r_3 / 8 + r_4 + r_5 + 2r_6 + 93r_7 / 150 + r_9 + r_8 + r_{p2} - r_{p3} - r_{p6} + r_{B3} + r_{B10}) \cdot F$$

$$dn_{\text{CH}_4} / dL = (2r_2 + r_{p1} + r_{p3} + r_{p6} + r_{B2} + r_{B5} + r_{B7}) \cdot F$$

$$dn_{\text{C}_4\text{H}_6} / dL = (r_3 / 4 + r_{B10}) \cdot F$$

$$dn_{\text{C}_4\text{H}_8} / dL = (r_3 / 8 + r_{B3} - r_{B4} - r_{B5} - r_{B8} - r_{B9} - r_{B10}) \cdot F$$

$$dn_{\text{C}_4\text{H}_{10}} / dL = (r_3 / 8 - r_{B1} - r_{B2} - r_{B3}) \cdot F$$

$$dn_{\text{C}_6\text{H}_6} / dL = (r_4 / 3) \cdot F$$

$$dn_{\text{C}_2\text{H}_2} / dL = (r_5 + r_{B6}) \cdot F$$

$$dn_{\text{C}} / dL = (2r_6 - r_8) \cdot F$$

$$dn_{\text{C}_3\text{H}_6} / dL = (143r_7 / 150 + r_{p2} - r_{p6} + r_{B2} - r_{B9}) \cdot F$$

$$dn_{\text{C}_3\text{H}_8} / dL = (57r_7 / 150 - r_{p1} - r_{p2} - r_{p3} - r_{p5}) \cdot F$$

$$dn_{\text{CO}} / dL = (r_8 - r_9) \cdot F$$

$$dn_{CO_2} / dL = r_9 \cdot F$$

$$dn_{H_2O} / dL = (-r_8 - r_9) \cdot F$$

$$dn_{\text{sis-C}_4\text{H}_8} / dL = (-r_{B6}) \cdot F$$

$$dn_{\text{trans C}_4\text{H}_8} / dL = (-r_{B7}) \cdot F$$

$$dn_{C_3H_4(PD)} / dL = r_{B5} \cdot F$$

$$dn_{C_3H_4(MA)} / dL = r_{B7} \cdot F$$

$$dn_{C_6H_{12}} / dL = r_{B8} \cdot F$$

$$dn_{C_7H_{14}} / dL = r_{B9} \cdot F,$$

Burada: F – reaktorun en kəsiyinin sahəsi, m^2 ; $r_1 \div r_9$ – etanın pirolizində reaksiya sürətləri; $r_{p1} \div r_{p9}$ – propanın pirolizinin reaksiya sürətləri; $r_{B1} \div r_{B10}$ – (etan+BİF) pirolizinin reaksiya sürətləri bərabərdir:

$$r_1 = k_1 \left[n_{C_2H_6} - (1/k_{p1}) n_{C_2H_4} \cdot n_{H_2} \cdot P / RT \sum_i n_i \right] \cdot P / \sum_i RT \sum_i n_i$$

$$r_2 = k_2 \left[n_{C_2H_4} \left(n_{H_2}^2 \cdot P / RT \sum_i n_i \right) - (1/k_{p2}) n_{CH_4}^2 \right] \cdot \left(P / RT \sum_i n_i \right)^2$$

$$r_3 = k_3 n_{C_2H_4} \cdot P / RT \sum_i n_i$$

$$r_4 = k_4 n_{C_2H_4} \cdot P / RT \sum_i n_i$$

$$r_5 = k_5 n_{C_2H_4} \cdot P / RT \sum_i n_i$$

$$r_6 = k_6 n_{C_2H_4} \cdot P / RT \sum_i n_i$$

$$r_7 = k_7 n_{C_2H_6} n_{C_2H_4} \cdot \left(P / RT \sum_i n_i \right)^2$$

$$r_8 = k_8 n_C n_{H_2O} \cdot \left(P / RT \sum_i n_i \right)^2$$

$$r_9 = k_9 n_{CO} n_{H_2O} \cdot \left(P / RT \sum_i n_i \right)^2$$

$$r_{p1} = k_{p1} n_{C_3H_8} \cdot P / RT \sum_i n_i$$

$$r_{p2} = k_{p2} n_{C_3H_8} \cdot P / RT \sum_i n_i$$

$$\begin{aligned}
r_{p3} &= k_{p3} n_{C_3H_8} n_{H_2} \cdot \left(\frac{P}{RT} \sum_i n_i \right)^2 \\
r_{p4} &= k_{p4} n_{C_2H_6} \cdot \frac{P}{RT} \sum_i n_i \\
r_{p5} &= k_{p5} n_{C_3H_8} n_{CH_4} \cdot \left(\frac{P}{RT} \sum_i n_i \right)^2 \\
r_{p6} &= k_{p6} n_{C_3H_6} n_{H_2} \cdot \left(\frac{P}{RT} \sum_i n_i \right)^2 \\
r_{p7} &= k_{p7} n_{C_2H_6} n_{H_2}^2 \cdot \left(\frac{P}{RT} \sum_i n_i \right)^3 \\
r_{B1} &= k_{B1} n_{C_4H_{10}} \cdot \frac{P}{RT} \sum_i n_i \\
r_{B2} &= k_{B2} n_{C_4H_{10}} \cdot \frac{P}{RT} \sum_i n_i \\
r_{B3} &= \left[k_{B3} n_{C_4H_{10}} - k_{B3}^- n_{H_2} n_{\alpha-C_4H_8} \cdot \frac{P}{RT} \sum_i n_i \right] \cdot \frac{P}{RT} \sum_i n_i \\
r_{B4} &= k_{B4} n_{\alpha-C_4H_8} \cdot \frac{P}{RT} \sum_i n_i \\
r_{B5} &= k_{B5} n_{\alpha-C_4H_8} \cdot \frac{P}{RT} \sum_i n_i \\
r_{B6} &= k_{B6} n_{H_2O} \cdot \frac{P}{RT} \sum_i n_i \\
r_{B7} &= k_{B7} n_{\text{IHC-C}_4\text{H}_8} \cdot \frac{P}{RT} \sum_i n_i \\
r_{B8} &= \left[k_{B8} n_{\alpha-C_4H_8} n_{C_2H_4} \cdot \frac{P}{RT} \sum_i n_i - k_{B8}^- n_{C_6H_{12}} \right] \cdot \frac{P}{RT} \sum_i n_i \\
r_{B9} &= \left[k_{B9} n_{\alpha-C_4H_8} n_{C_3H_6} \cdot \frac{P}{RT} \sum_i n_i - k_{B9}^- n_{C_7H_{14}} \right] \cdot \frac{P}{RT} \sum_i n_i \\
r_{B10} &= k_{B10} n_{\alpha-C_4H_8} \cdot \frac{P}{RT} \sum_i n_i
\end{aligned}$$

Burada, $k_1 \div k_9$ etanın pirolizi üçün reaksiya sürətlərinin sabitləri, $k_{p1} \div k_{p7}$ –propanın pirolizi üçün reaksiya sürətlərinin sabitləri, $k_{B1} \div k_{B10}$ –(etan+BİF) pirolizi üçün reaksiya sürətlərinin sabitləri, k_{-B3} , k_{-B8} , k_{-B9} (22) tənliklərində əks reaksiyanın sürət sabitləridir. Baxılan halda (etan+BİF) pirolizində propanın da parçalanması gedir, ona görə də onun parçalanma sürətini də nəzərə alırıq. Əks rabitə ilə gedən

(etan+BİF) piroliz prosesinin dolğun riyazi modelini almaq üçün (23) kinematik modelə (24) reserkulyasiya axınların (25) istilik balansının və (26) hidrodinamik tənliklərini əlavə edirik.

$$f_i^o = f_{oi} (1 - \alpha_R) + f_{Ri} \alpha_R \quad (23); \quad f_i = f_{mhi} (1 - \alpha_R) + f_{Ri} \alpha_R \quad (24)$$

$$dP/dl = \pi d_{a,k} q - \sum_j r_j \Delta H_{Rj} / \sum_i \left\{ \left[(1/1 - \alpha_R) \sum_i g_{oi} / \bar{M} \right] \sum_i \alpha_i' + \sum_i \Delta n_i \right\} C_{pi} \quad (25)$$

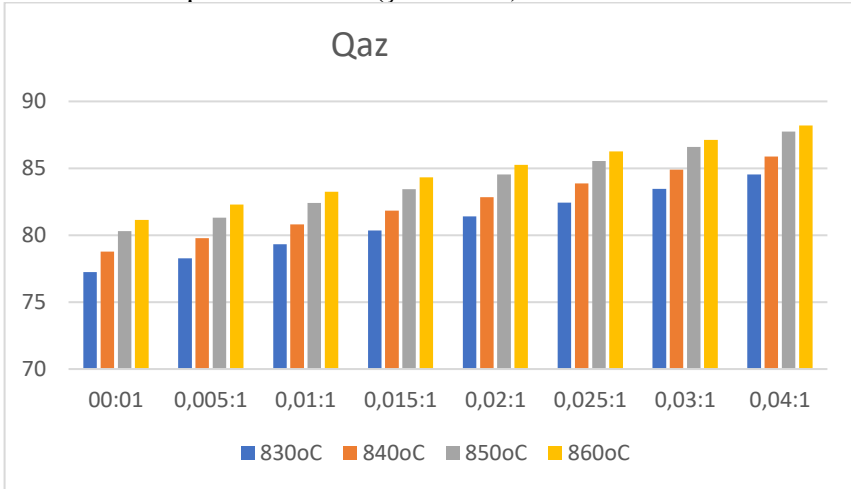
$$dP/dl = -0,50962 \cdot 10^{-13} \left[1 + (\Psi d_d / L_0) \right] \lambda_{\text{itir}} \left[\left(\sum_i n_i \right) T / Pd_d^5 \right] \left(\sum_i g_{oi} / 1 - \alpha_R \right) \quad (26)$$

Prosesin əsas komponentlərinə görə təcrübi göstəricilərdən orta kənara çıxımlar təşkil ediblər: H₂– 3,3 %; CH₄– 9,3 %; C₂H₆– 7,1 %; C₂H₄– 4,0 %; C₃H₈– 6,9 %; C₃H₆– 10,9 %; C₄H₆– 9,6 %; $\sum C_4$ (BİF) – 6,6 %; $\sum C_6$ – 10,4%. Bu da riyazi modelin tam uyğunluğunu (adekvatlığını) göstərir.

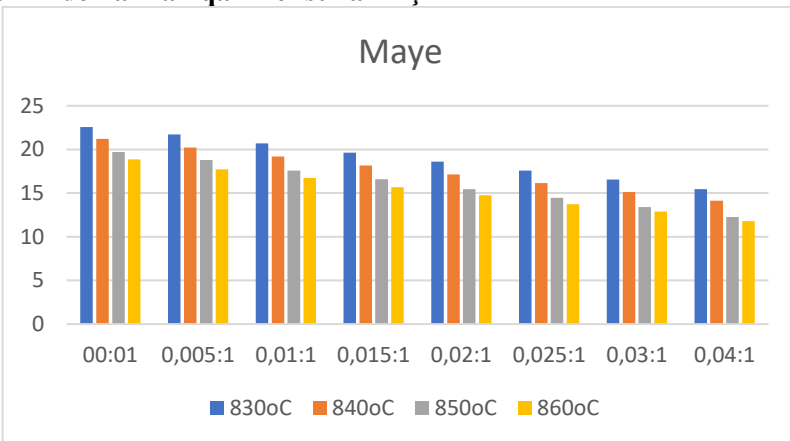
Hidrogenin əlavəsi ilə katalitik krekinq prosesindən alınan propan-propilen və butan-butilen (C₃ + C₄) fraksiyalarının birgə pirolizinin tədqiqi

Son zamanlar benzinə tələbatın kəskin artdığı bir zamanda alternativ xammallardan istifadə edərək etilen və propilenin çıxımlarının artırılmasına üstünlük verilməkdədir. Bu tip xammallardan biri də Neft emalı zavodunun katalitik krekinq qurğusunda istehsal olunan sıxılmış maye qaz qarışığı olan C₃ + C₄ sənayedə kompleks şəkildə piroliz sobalarına verilir. Belə olan halda etilenin çıxımı 23%, propilen isə 17-19% və pirolizin aralıq məhsullarının miqdarı və sobalarda koksəmələgəlmə artır. Etilen+propilenin məhsuldarlığının artırılması və piroliz sobalarının işləmə müddətlərinin artırılması məqsədi ilə hidrogeni müxtəlif nisbətlərdə verilməklə C₃ + C₄ fraksiyaları ilə birgə pirolizi aparılıb. Piroliz prosesi 830÷860°C temperaturlarda, 0,5 saniyə kontakt müddətində; buxar÷xammal nisbəti – 0,5÷1% kütlə və piroliz prosesində C₃ + C₄ fraksiyaları ilə hidrogenin nisbəti 0,01;0,02; 0,03; 0,04 kütlə % miqdarlarında pirolizi aparılmışdır. Təcrübələrin aparılma şərtlərinin göstəriciləri “Azərikimya” istehsalat birliyinin “EP-300” qurğusunda SRT-II tipli sənaye benzin sobalarının iş rejimlərinin əsasında seçilib. Hidropiroliz prosesində hidrogen piroliz sobasına su buxarı ilə birgə verilmiş və

optimal iş rejimləri təyin olunmuşdur. Piroliz sobasının çıxış temperaturu $830 \div 860^{\circ}\text{C}$, kontakt müddəti – 0,5 san, su buxarı÷xammal nisbəti $0,5 \div 1$ kütlə %-dir. Bu zaman piroliz sobasında qazəmələgəlmə və hidrogenin miqdarına uyğun olaraq artır, maye məhsulların miqdarı isə azalır (şək.15-16).



Şəkil 15. Əlavə olunan hidrogenin miqdarından və pirolizin temperaturundan asılı olaraq $\text{C}_3\text{--C}_4$ karbohidrogen fraksiyasının pirolizindən alınan qaz məhsulların çıxımı



Şəkil 16. Əlavə olunan hidrogenin miqdarından və pirolizin temperaturundan asılı olaraq $\text{C}_3\text{--C}_4$ karbohidrogen fraksiyasının pirolizindən alınan maye məhsulların çıxımı

Cədvəl 8-in göstəricilərinin təhlili göstərir ki, xammala görə verilən hidrogenin miqdarı 0-dan 0,04 kütlə %-ə qədər artması, pirolizin tədqiq olunan C₃ + C₄ fraksiyalarının temperaturlarında inisiatorlaşdırılmış piroqaz məhsullarının qaz hissəsinin çıxımının artımı və uyğun olaraq, maye hissəsinin çıxımının azalması müşahidə olunur.

Cədvəl 8.

860°C temperaturda piroliz sobalarına verilən C₃–C₄ fraksiyası ilə hidrogenin müxtəlif nisbətlərdəki qarışığından alınan komponentlərin çıxımları, kütlə %

Hidrogen/ xammal	0:01	0,005:1	0,01:1	0,015:1	0,02:1	0,025:1	0,03:1	0,035:1
H ₂	1,4	1,6	1,95	2,3	2,65	3,0	3,35	3,7
CO	0,57	0,55	0,53	0,51	0,49	0,47	0,45	0,43
CO ₂	0,16	0,15	0,14	0,13	0,12	0,11	0,1	0,09
CH ₄	20,54	21,09	21,64	22,19	22,7	23,4	24	24,6
C ₂ H ₆	3,06	3,22	3,38	3,44	3,56	3,68	3,8	4,0
C ₂ H ₄	23,75	24,82	25,94	27,06	28,2	29,3	30,42	31,2
C ₂ H ₂	0,52	0,5	0,48	0,46	0,44	0,42	0,4	0,3
C ₃ H ₈	2,25	2,28	2,31	2,34	2,39	2,44	2,49	2,54
C ₃ H ₆	19,46	19,0	18,6	18,3	18	17,7	17,0	16,36
MA+allen	1,06	1,01	0,96	0,91	0,86	0,81	0,76	0,71
C ₄	5,04	4,9	4,6	4,32	3,9	3,32	2,9	2,63
Butadien-1,3	3,32	3,12	3,0	2,85	2,7	2,65	2,4	2,26
C ₅	6,27	5,48	4,47	3,78	3,14	2,35	1,62	0,93
Benzol	6,8	6,68	6,88	7,08	7,28	7,48	7,68	8,0
Toluol	1,2	1,09	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5
C ₈ -C ₉	0,35	0,33	0,31	0,30	0,28	0,26	0,24	0,22
Ağır qətran	4,2	3,95	3,7	3,45	3,8	2,95	2,7	2,45
Koks	0,35	0,33	0,32	0,3	0,28	0,26	0,24	0,22
Qaz	81,13	82,29	83,26	84,32	85,2	86,27	87,22	88,2
Maye	18,85	17,71	16,74	15,68	14,7	13,73	12,78	11,8
Xüsusi çəki	0,882	0,860	0,838	0,816	0,787	0,752	0,725	0,700
Sərtlilik	0,84	0,79	0,73	0,69	0,64	0,60	0,56	0,52
Selektivlik	2,13	2,11	2,07	2,05	2,03	1,99	1,96	1,93

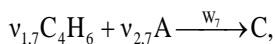
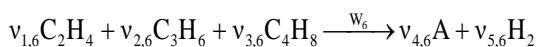
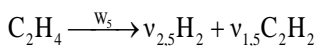
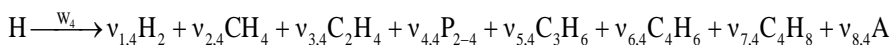
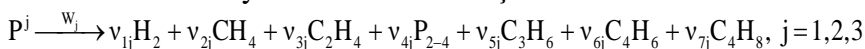
Cədvəl 8-dən görüldüyü kimi piroliz prosesinin 860°C temperaturunda hidrogen : C₃ + C₄ fraksiyaların nisbəti 0,005:1 % kütlə

nisbətində etilen-24,82% kütlə, propilen 19,0% kütlə olmuşdursa, həmin temperaturda hidrogen : C₃ + C₄ fraksiyaları nisbəti 0,01:1 % kütlə nisbətində etilen-25,94% kütlə, propilen 18,6% kütlə, hidrogen : C₃ + C₄ fraksiyaları nisbəti 0,015:1 % kütlə nisbətində etilen-27,06% kütlə, propilen 18,3% kütlə, hidrogen : C₃ + C₄ fraksiyaları nisbəti 0,02:1 % kütlə nisbətində etilen-28,18% kütlə, propilen 18,0% kütlə, hidrogen : C₃ + C₄ fraksiyaları nisbəti 0,025:1 % kütlə nisbətində etilen-29,3% kütlə, propilen 17,7% kütlə, hidrogen : C₃ + C₄ fraksiyaları nisbəti 0,03:1 % kütlə nisbətində etilen-30,42% kütlə, propilen 17,0 % kütlə, hidrogen : C₃ + C₄ fraksiyaları nisbəti 0,035:1 % kütlə nisbətində etilen-31,2% kütlə, propilen 16,36% kütlə təşkil edir.

Benzinin piroliz sobasında benzin, etan və propanın birgə piroliz prosesinin modelləşdirilməsi və optimallaşdırılması

Sumqayıt "Etilen-Polietilen" zavodunda benzinin pirolizi zamanı əmələ gələn piroliz qazlarının tərkibində etilen və propilen kimi sənaye istehsalında geniş istifadə olunan qiymətli olefinlərin istehsalı üçün xammal kimi istifadə edilən etan və propan var. İşdə optimal layihə metodu, həmçinin krekinq və piroliz qazlarının emalı üçün kimyəvi-texnoloji kompleksin (KTK) sxemi və hesablanması təklif olunur. Həm etan, həm də propan, sərbəst buraxıldıqdan sonra, etilen və propilen əldə etmək üçün pirolizə məruz qaldıqları reaktor elementinə KTK-ya daxil olurlar. Müəyyən edilmişdir ki, etan və propan KTK-ya daxil olmamışdan əvvəl onları təkrar emal üçün yenidən benzin sobasına qaytarılsa, əsas məhsulların alınması prosesi əhəmiyyətli dərəcədə intensivləşdirilə bilər. Bu problemin həlli üçün üç mümkün variant nəzərdən keçirilmişdir: 1) sobadan çıxan parçalanmayan məhsul tamamilə təkrar sobaya qaytarmaqla son məhsullara çevrilənə qədər prosedur təkrarlanır (etilen + propilen); 2) sobadan çıxan parçalanmamış hissəni təkrar dövriyyəyə yönəldərək propanla oxşar bir proses həyata keçirmək; 3) üçüncü halda isə birgə variantda, reaksiya girməmiş hər iki məhsulu (etan və propan) eyni vaxtda təkrar emal etmək. Bu işin məqsədi son məhsulların, etilenin və propilenin optimallaşdırma meyarı kimi qəbul edilən hər üç halda

və benzin emalı sxeminin ən çox istifadə edilən xammal seçimidir. Yalnız etan və ya propan təkrar dövriyyəyə göndərildi, çünki ilkin reaksiyalar zamanı məqsədli məhsullara çevrilən bu reagentlərdir. Benzinin pirolizi zamanı baş verən ilkin və digər reak-siyalar yaxud paralel-ardıcıl olaraq müşayiət olunur. Bu səbəbdən də yan məhsulların alınması davam edir və ya xammalın kifayət qədər dərin parçalanmasına cavab verən tarazlıq vəziyyətinə çatır. Yan məhsulların çıxımlarının azalması və məqsədli məhsulların artması ilə tam çevrilmə yalnız təkrar emaldan istifadə etməklə əldə edilə bilər. Metodun mahiyyəti, ayrılma sistemindən keçdikdən sonra reaksiyaya girməmiş maddənin təzə xammal ilə qarışıqda yenidən sobaya verilməsidir. Hər sonrakı dövriyyə üçün piroliz sobasına təkrar qaytarılan qarışığın miqdarını sobanın məhsuldarlıq yükünün miqdarına əlavə etmək üçün lazım olan qədər xammal əlavə olunur. Müəyyən sayda dövrdən başlayaraq təkrar dövriyyə əhəmiyyətsiz olur ki, bu da karbohidrogenlərin məqsədli məhsullara tam çevrilməsini göstərir. Benzin fraksiyalarının parçalanmasında çox sayda reaksiyaya girən maddə iştirak edir, bütün çevrilmələri təsvir etmək mümkün deyil. Buna görə də ən əhəmiyyətli kimyəvi çevrilmələrini nəzərə alaraq benzinin ümumiləşdirilmiş stexiometrik piroliz sxemi, o cümlədən xammalın on dörd cari komponentlə çevrilməsinin 4 ilkin və 3 ikincili reaksiya tənlikləri verilmişdir:

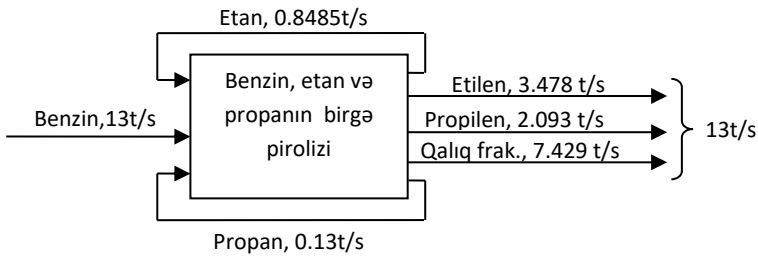


Burada, $P_j=1$, $P_j=2$ и $P_j=3$ — uyğun olaraq normal, monometil və polimetil əvəzli parafin karbohidrogenlər; P_{2-4} — C_2 – C_4 parafin karbohidrogen atomları; H — naften karbohidrogenləri; A — aromatik karbohidrogenlər; C — yüksək molekullu birləşmələr; v_{ij} — xammalın tam parçalanması zamanı əmələ gələn məhsulun kütlə payına bərabər olan kütlə əmsalları.

Cədvəl 9

Benzin sobasında benzin, etan və propan birgə piroliz prosesinin hesablamalarının nəticələri

Temperatur, °C	Benzininüm- umiyüku, t/s	Su buxarı sərfi, t/s	Etileninçixımı, t/s	Propilenin çixımı, t/s	Benzinsobasına qaytarılan etan, t/s	Benzin sobasına qay- tarılan propan t/s	Sirkulyat etanın sabiti	Sirkulyatpropanın sabiti
820	13	9	3,47	2,09	0,849	0,130	1,978	1,667
830	13	9	3,73	2,02	0,854	0,159	1,887	1,447
840	13	9	3,95	1,94	0,833	0,156	1,754	1,333
850	13	9	4,11	1,76	0,786	0,174	1,612	1,220
820	14	9	3,63	2,3	0,892	0,210	1,979	1,671
830	14	9	3,89	2,18	0,885	0,243	1,889	1,451
840	14	9	4,18	2,05	0,855	0,233	1,759	1,338
850	14	9	4,26	1,95	0,815	0,239	1,621	1,226
820	15	9	3,72	2,49	1,006	0,213	1,981	1,675
830	15	9	3,97	2,39	0,889	0,217	1,891	1,455
840	15	9	4,21	2,30	0,774	0,270	1,763	1,342
850	15	9	4,38	2,1	0,667	0,274	1,628	1,219
820	16	9	3,45	2,82	0,886	0,320	1,983	1,678
830	16	9	4,15	2,68	0,891	0,370	1,899	1,463
840	16	9	4,48	2,52	0,870	0,405	1,774	1,348
850	16	9	4,65	2,39	0,838	0,390	1,632	1,225



Şəkil 17. Sənaye piroliz sobasında benzin, etan və propanın birgə pirolizi

Sistemdə sabit bir vəziyyətin qurulması uzun bir prosesdir, buna görə sabit bir vəziyyətdə prosesin maddi balansını tərtib edərkən, M. F. Nağıyevin təqdim etdiyi təkrar emal əmsalı anlayı-şından istifadə edilir, bunu xammala görə bir sikildə reaksiya məhsullarının çıxımlarının qiymətlərinə vuraraq məhsul çıxımlarının qiymətlərini əldə edirik:

$$K_R = \frac{g^0}{g_0}$$

Onda etan, propan və benzin piroliz prosesləri üçün də müvafiq olaraq:

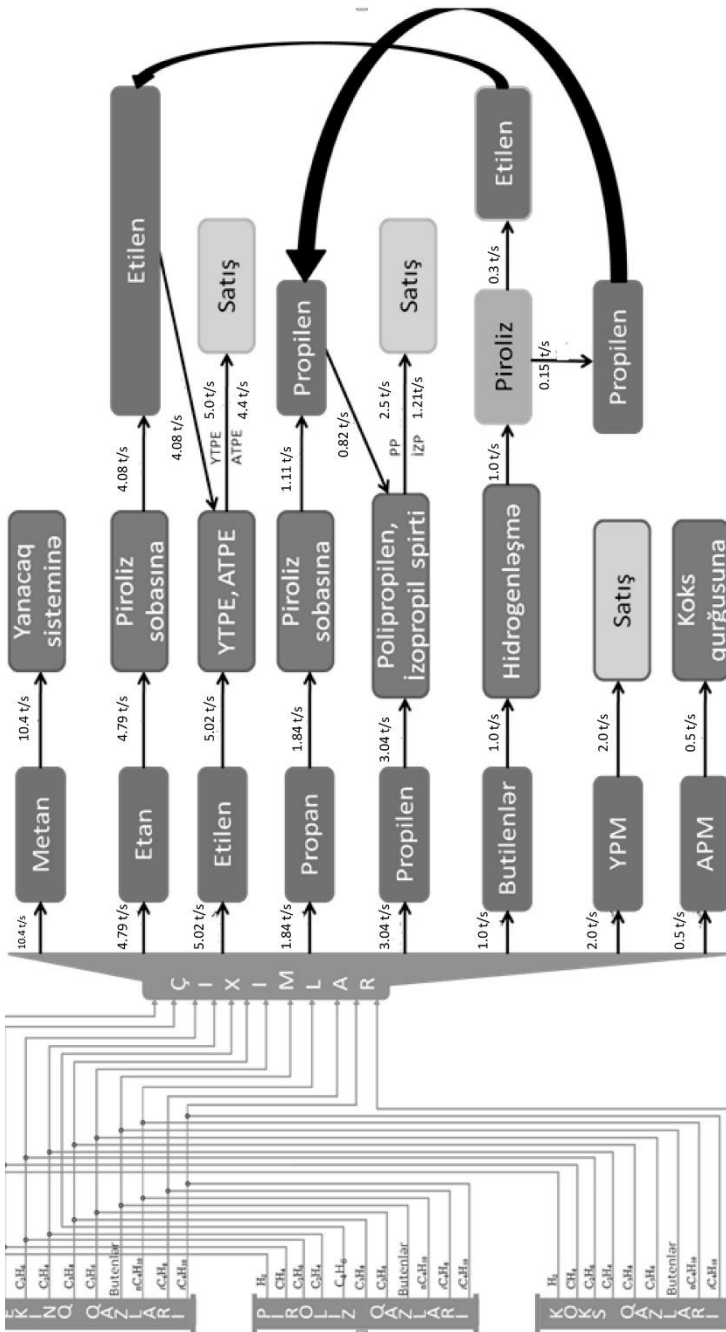
$$K_{R_1} = \frac{0,429}{0,2169} = 1,9779$$

$$K_{R_2} = \frac{0,078}{0,0468} = 1,667$$

$$K_{R_3} = \frac{0,429}{0,429} = 1(g^0 = g_0) \cdot a$$

“Katalitik krekinq” və “Tədrici koklaşdırma” qurğularında yan məhsul kimi alınan quru qaz, propan-propilen və butan butilen fraksiyalarının “EP-300” qurğusuna inteqrasiya olunması böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu səbəbdən yan məhsulların “EP-300” qurğusunda həm qazayırma həm də piroliz prosesinin aparılması üçün geniş imkanlar vardır. Şəkil 18-də “Katalitik krekinq”-dən çıxan quru qaz – 10 t/saat; “Tədrici koklaşdırma” qurğusundan çıxan quru qaz – 10 t/saat; Pirolizin bir sobasına xammal kimi verilən benzinin miqdarı 10 t/saat götürülməklə aparılmışdır. Şəkil-18-dən görüldüyü kimi quru qazın və pirolizdən alınan piroqazın tərkibindəki etan və propan ayrı-ayrılıqda resirkulyat kimi piroliz sobasına qaytarılır.

Quru qazın analizindən məlum olduğu kimi yüngül komponentlər müxtəlif xassələrə malikdirlər. Metan və hidrogen krekinq məhsuludur, ancaq azot quru qazın tərkibinə krekinq katalizatorunu rəqenerasiya edən zaman verilən havanın tərkibindən düşür və sonra qazın ayırma texnologiyasını çox çətinləşdirir. “Katalitik krekinq”-dən alınan quru qazın tərkibində 17,5 %-etilen, 19,54% etan, 8,52% -propilen, 3,82% propan vardır.



Neft emalı zavodunun reqlamentindən götürülən məlumata əsasən 1944,85 min ton/il məhsuldarlıqla işləyən “Katalitik krekinq” qurğusunda quru qazın çıxımı 3,44 % kütlə təşkil edir, yəni 66,25 min ton/il quru qaz alınır. Alınmış quru qazdan isə 12352,9 ton etilen və 6403,7 ton propilen almaq olur. Eyni zamanda “Tədrici kokslaşdırma” qurğusundan alınan quru qazın miqdarı 82,23 min ton/ildir və tərkibində 3,7 %-etilen, 23,8% etan, 6,3% -propilen, 12,7% - propan vardır. “Tədrici kokslaşdırma” qurğusundan il ərzində alınan quru qazdan 19232,3 ton etilen və 6728 ton propilen alınması mümkündür.

“Katalitik krekinq” və “Tədrici kokslaşdırma” qurğularından il ərzində 32330,5 ton etan və 12935,23 ton propan alınması mümkündür. Beləliklə, quru qazdan 45265,73 ton etan və propan alınır.

Beləliklə, quru qazın “EP-300” qurğusuna tətbiqi etilen və propilen istehsalını artırmaqla yanaşı ətraf mühitin çirklənməsinin də qarşısı alınır və zavod kifayət qədər mənfəət əldə etmiş olur. Neft emalı zavodundan verilən C₁-C₄ karbohidrogenlərin verilən miqdarına görə və alınan məhsulların hazırkı dəyəri manatla cədvəl 10-da verilmişdir.

Cədvəl 10.

Neft emalı zavodundan alınan C₁-C₄ karbohidrogenlərinin EP-300 kompleksində emalından alınan məhsulların çıxımları və qiymətləri

Xammal	t/il	%-lə	Qiy.man	Alınıb	t/il	%-lə	Qiy.man
Quru qaz	66250	13,26	22392500	Metan	146869,2	29,4	14417058
Koks qazı	82290	16,46	27814020	Etilen	111000	22,22	89244000
PPF	99000	19,52	50985000	Propilen	109000	21,82	87636000
BBF	252000	50,45	129780000	BDF	27720	5,55	2494800
Cəmi	499480		230971520	Pirokon-densat	89906,4	18	102043310
				Ağır piroliz qatranı	14984,4	3,01	6428136
				Cəmi	499480		302263304

NƏTİCƏLƏR

1. Sənaye piroliz sobalarında aşağı oktan ədədli benzinin etanla birgə pirolizini intensivləşdirməklə etilen və propilenin məhsuldarlığının artırılması üçün prosesin maddi, kinetik və termodinamik parametrləri işlənib hazırlanıb [3, 25, 31].

2. Katalitik krekinq və Kokslaşma qurğularından alınan quru qazdan istifadə edərək etilen və propilenin məhsuldarlığının artırılması üçün EP-300 qurğusunun potensialından maksimum istifadə etməklə texnoloji sxemlər işlənib hazırlanmışdır [14,15,37].

3. Etilen və propilen istehsalının artırılması, itkilərinin minimuma endirilməsi sərf normasının aşağı salınması üçün etan-etilen və propan-propilen fraksiyalarının tərkibində olan asetilen, metilasetilen, propodien və allenlərin selektiv hidrogenləşdirilməsi üçün prosesin riyazi və kinetik modeli işlənib hazırlanmışdır [24, 27, 28, 35, 42, 43,48].

4. EP-300 istehsalatında iki ədəd SRT I tipli etan sobalarının hər biri 13 t/saat etanla işləməsi üçün layihə olunmuşdur. Lakin, indiki şəraitdə yalnız bir sobanın 50-60% gücündə işləməsini nəzərə alaraq əlavə olaraq butan-izobutilen fraksiyasını verməklə etilen və propilen istehsalının mümkünlüyü texnologiyası işlənmişdir [8,16,29,32, 36,50].

5. Sənaye piroliz prosesində reaktora verilən xammalın müxtəlif yükləmələrində ilanvari borunun uzunluğunun etilen və propilenin məhsuldarlığına təsiri müəyyən edilib. Xammal:su buxarı nisbəti, konveksiya, ümumi selektivlik S, reaksiyanın qalma müddəti τ optimal parametrlər təyin olunub [5,34,39,40,45].

6. Katalitik krekinq və Kokslaşma qurğularından alınan C₁-C₄ karbohidrogenlərin xammal kimi EP-300 kompleksində istifadəsi ümumi xammalın 50,43%-ni təşkil edir ki, bu da 150 min ton etilen və 100-110 min ton propilen istehsal olunması deməkdir [1,33,38,44].

7. Katalitik krekinq və Kokslaşma qurğularından alınan butan-izobutilen fraksiyasından 80 min ton pirolizdən alınan butilen butadien fraksiyasından 40 min ton qarışdırılaraq Pd katalizatorunun iştirakı ilə hidrogenləşdirilərək n-butana çevrəməklə piroliz prosesinə xammal kimi tətbiq olunmuşdur. [41].

8. Katalitik krekinq və Kokslaşma qurğularından alınan C₁-C₄ fraksiyalarının tərkibindən CO₂, H₂S və merkaptanlar çıxarılaraq quru buz, karbamid istehsalı üçün və sulfat turusu istehsalında xammal kimi istifadəsi tövsüyə olunur [4,10,17,18,20,26,46].

9. Katalitik krekinq qurğusundan alınan propan-propilen fraksiyasından rentabelli istifadə etmək məqsədi ilə müxtəlif növ adsorbentlərdən istifadə edərək verilən xammalın 70% miqdarında keyfiyyətli propilen istehsal etmək üçün birbaşa EP-300 istehsalatının propilen kalonuna verilmiş, ayrılan propan isə SRT I tipli etan sobasına piroliz xammalı kimi tətbiq olunmuşdur. [13,21,22,23].

10. Etilen və propilenin istehsal prosesi zamanı 2-2,5% miqdarında artırmaq və itkiləri minimuma endirmək üçün EEF və PPF-in tərkibində asetilen və homoloqlarının selektiv hidrogenləşdirilməsi prosesində istifadə edilən işlənmiş Pd katalizatorunun bərpa olunması və iş müddətinin uzadılması üçün patentləşdirilmişdir [2,6,7,9,11,12,19,47,53].

11. “EP-300” kompleksindəki təcrubi nəticələr əsasında etanın, propanın və etanın butan-butilenlərlə (BBF) birgə pirolizi sənaye proseslərinin resirkulyasiya xüsusiyyətlərini nəzərə almaqla tam riyazi modelləri qurulmuşdur. Propanın pirolizi prosesinin giriş temperaturun və resirkulyasiyanın əsasında tapılmış optimal iş rejimlərinin saxlanması nəticəsində alınan illik mənfəət 6.2 milyon dollar təşkil edir. Xammalın piroliz sobasının axınları arasında bərabər paylanması variantına nisbətən optimal paylanması variantında ildə 151 mindən 307 min dollara qədər mənfəət alınır [30,49].

12. Neft emalı zavodundan verilən C₁-C₄ karbohidrogenlərini “EP-300” kompleksində emal etməklə 302263304 manatlıq məhsullar istehsal olunur ki, bununda 71291784 manatını xalis gəlir təşkil edir [51,52,54,55].

Dissertasiyanın əsas məzmunu aşağıdakı elmi əsərlərdə dərc edilmişdir:

1. Aliev, A.M., Babayev, A.I, Tairov, A.Z., Mamedov, Z.A. Develoment of the mathematical model of process of pyrolysis of dearomatized distilled gasoline in the presence of fuel gas // Athens-Crete, Greece. Chemreaktor-17, – may15-19, – 2006, – p.698-700.
2. Алиев, А.М., Керимов, М.З., Гасанов, М.А., Таиров, А.З., Мамедов, З.А. Исследование кинетики газофазного гидрирования фракции C_2 печей гидролиза на промотированном катализаторе G-58С // Материалы конференции «ФАРГАН-2006», – Воронеж, – 2006, – 8-14 сентябрь, – том 1, – с. 286-288.
3. Бабаев, А.И., Мамедов, З.А., Таиров, А.З. Разработка математической модели процесса пиролиза прямогонных бензинов в присутствии топливного газа // Международная Научная Конференция. «Математические методы в технике и технологиях», ММТТ-19, Сборник трудов ТОМ 9, секция 10, – Воронеж, – 2006, – с. 23-24.
4. Qadjiyeva, S.R., Kerimov, M.Z., Mamedov, Z.A., İsmailov, N.R., Tairov, A.Z., Safarov, A.R. Regeneration and utilization fulfilled zeolites in drying proses // Minth Baku International Congres Energy Ekology Ekonomy, – Baku, –7-9 june, – 2007, – p.631-633.
5. Алиев, А.М., Керимов, М.З., Таиров, А.З, Гусейнова, А.М., Исмаилов, Н.Р., Мамедов, З.А. Математическое моделирование процесса пиролиза этан с рециркуляцией // “Riyaziyyatın tətbiqi məsələləri və yeni informasiya texnologiya”. Respublika Elmi Konfransının materialları. – Sumqayıt, –26-27 noyabr, –2007, –s.34-36.
6. Kərimov, M.Z., Əliyev, A.M., Tahirov, A.Z, Həsənov, M.Ə., Məmmədov, Z.A. Piroliz qazının etan-etilen fraksiyasının selektiv hidrogenləşdirilməsi prosesinin riyazi model əsasında optimallaşdırılması // “Riyaziyyatın tətbiqi məsələləri və yeni informasiya texnologiya”. Respublika Elmi Konfransının materialları – Sumqayıt, 26-27 noyabr, –2007, – s.36-37.

7. Tahirov, A.Z. Etan-etilen fraksiyasının hidrogenləşdirilməsi reaksiyasının kinetik modelinin qurulması / A.Z.Tahirov, A.M.Əliyev, M.Z.Kərimov, M.Ə.Həsənov, Z.A.Məmmədov // Azərbaycan Kimya jurnalı, – 2007. №2, – s.12-15.
8. Исмаилов, Н.Р. Результаты оптимизации процесса пиролиза пропана с обратной связью и расчет экономической эффективности газовой пиролизной печи / Н.Р.Исмаилов, А.З.Таиров, А.М.Алиев, М.З.Керимов, М.А.Гасанов, А.М.Гусейнова. З.А.Мамедов // Химические проблемы – 2007. № 2, – с.213-218.
9. Tahirov, A.Z. Piroliz qazının propan-propilen fraksiyasının hidrogenləşmə prosesinin mexanizminin seçilməsi / A.Z.Tahirov, A.M. Əliyev, M.Z. Kərimov, M.Ə. Həsənov, Z.A. Məmmədov, İ.İ. Quliyeva // Kimya problemləri jurnalı, – 2007. № 2, – s.276-279.
10. Керимов, М.З. Регенерация цеолитов, отработанных в процессе осушки газовых потоков пропиленовых производств / М.З.Керимов, М. А. Гасанов, Н.Р. Исмаилов, З.А. Мамедов, А.З. Таиров // Azərbaycan Kimya jurnalı, – 2007. №4, s.170-175.
11. Tahirov, A.Z., Əliyev, A.M., Kərimov, M.Z., Həsənov, M.Ə., Məmmədov, Z.A., Quliyeva, Z.A. Piroliz qazının C₂,C₃ fraksiyalarının hidrogenləşdirilməsi prosesinin riyazi modeli // АМЕА-nın müxdir üzvü Н.Х.Əfəndiyevin 100 illik yubleyinə həsr olunmuş konfrans, – Bakı, – 2007, – s.190-191.
12. Гасанов, М.А. Исследование кинетики селективного гидрирования ацетилен в этан-этиленовой фракции / М.А.Гасанов, З.А.Мамедов, А.М.Алиев, А.З.Таиров // Журнал, «Химическая промышленность», – 2011. № 3, – с.6-10.
13. Бабаев, А.И. Разработка математической модели и оптимизация процесса получения белых масел / А.И. Бабаев, А.З.Таиров, З. А. Мамедов, А.М. Гусейнова, А.Г. Ахмедов // Журнал «Химия и технология топлив и масел», – 2011. № 1 – с.32-35.
14. Neft-Kimya sənayesində istifadə olunan kimyəvi analiz metodları. I hissə / R.Ə.Əliyeva, S.R. Naciyeva, F.M.Çıraqov, Z.A. Məmmədov. – Bakı: ELM, – 2012. – 330 s.

15. Neft-Kimya sənayesində istifadə olunan kimyəvi analiz metodları. II hissə / R.Ə.Əliyeva, S.R. Hacıyeva, F.M. Çıraqov, Z.A. Məmmədov. – Bakı: ELM, – 2012. – 268 s.
16. Babayev, Ə.İ. Etilen-propilen istehsalının alınma texnologiyası və ekoloji problemin həlli yolları / Ə.İ. Babayev, S.R.Hacıyeva, Z.A. Məmmədov. – Sumqayıt: “Bilik”, – 2014. – 315 s..
17. Məmmədov, Z.A., Cəfərov, A.A., İbrahimov, H.C., Rüstəmov, M.İ., Qasımova, K.M., Əliyeva, A.Ə. Katalitik krekinq qurğusunun C₁-C₂ karbohidrogenləri EP-300 qurğusu üçün xammal mənbəyi kimi // Akademik S.C. Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi-praktiki konfransının materialları. II cild, – Bakı, – 2-3 dekabr, – 2014, – s.18-20.
18. Hacıyeva, S.R., Əminbəyov, Ə.F., İsmayılov, N.R, Cəfərov, A.A, Məmmədov, Z.A., Cəfərov, V.C. H.Əliyev adına Neft emalı zavodunda alınan C₁-C₂ (Quru qaz) fraksiyasının tərkibində olan hidrogen-sulfidin təmizlənməsi və onunla bağlı ekoloji problemin aradan qaldırılması // AR Təhsil Nazirliyi SDU “Ekologiya və Həyat fəaliyyətinin mühafizəsi” üzrə Sənaye ilinə həsr olunmuş VIII ənənəvi Beynəlxalq elmi konfrans, – Sumqayıt, – 2014, – s.480-481.
19. Babayev, Ə.İ., İsayev, X.Q., Aliyev, N.Ə., Cəfərov, A.A., İsmayılov, N.R., Məmmədov, Z.A. Yüngül piroliz qatranından hidropiroliz üsulu ilə təmiz benzolun alınması // AR Təhsil Nazirliyi SDU “Ekologiya və Həyat fəaliyyətinin mühafizəsi” üzrə Sənaye ilinə həsr olunmuş VIII ənənəvi Beynəlxalq elmi konfransı. II cild, – Sumqayıt, – 2-3 dekabr, – 2014, – s.128-130.
20. Hacıyeva, S.R., Əminbəyov, Ə.F., Məmmədov, Z.A. Sənayedə texnoloji qazların tərkibindəki nəmin sintetik seolitlərdə tutulması və işlənmiş seolitlərin yenidən bərpa olunaraq prosesə qaytarılması // Bakı Dövlət Universitetinin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş Elmi Konfransın materialları. – Bakı, – 10 dekabr, – 2014, – s.96-97.
21. Hacıyeva, S.R., Babayev, Ə.İ., Əminbəyov, Ə.F., Əzizova, N.Q., Məmmədov, Z.A. Piroliz prosesi zamanı alınan piroqazın tərkibində kükürlü birləşmələrin və asetaldehidin müasir texnologiyalar tətbiq etməklə ekoloji problemlərin həlli yolları //

- BDU, H. Əliyevin anadan olmasının 92-ci il dönümünə həsr olunmuş elmi konfrans. – Bakı, – 7-8 may, – 2015, – s. 47-49.
22. Babayev, Ə.İ., Əzizova, N.Q., İsmailov, N.R., Cəfərov, A.A., Məmmədov Z.A. Polietilen istehsalı üçün Propan-propilen fraksiyasından alınan hidrogenləşdirilmiş propilen oliqomerinin kompressor yağı kimi tətbiqi // Akademik Ə. Quliyev adına AKİ yaradılmasının 50 illiyinə həsr olunmuş “Sürtkü materialları, yanacaqlar, xüsusi mayelər, aşqar və reagentlər” mövzusunda Respublika elmi konfransı. – Bakı, – 13-14 oktyabr, – 2015, – s.57.
23. Məmmədov, Z.A., Nəcəyeva, S.R., Aliyev, N.Ə., Səfərov, A.R. Propan-propilen fraksiyasının tərkibində olan kükürtlü birləşmələrdən təmizlənməsi prosesinin tədqiqi. Материалы Респуб. Науч. конф. посвящ. 80-летнему юб. Института Катализа и Неорганической химии им. М. Нагиева, – Баку, – 15-16 ноября, – 2016, – с.400 - 401.
24. Məmmədov, Z.A., Nəcəyeva, S.R., Aliyev, N.Ə., Səfərov, A.R. Hidrogen əlavə etməklə C₃ və C₄ (maye qaz) fraksiya qarışıqlarının piroliz prosesinin tədqiqi // Материалы Респуб. Науч. конф. посвящ. 80-летнему юб. инст. Катализа и Неорганической химии им. М.Нагиева, – Баку, – 15-16 ноября, – 2016, – с.398-399.
25. Mammadov, Z.A. Investigation of regularities of hydrolysis process of petroleum fraction on EP-300 // Processes of petrochemistry and oil-refining, – 2016. Vol 17, №2 (66), – p. 90-97.
26. Мамедов, З.А. Технология очистки фракции C₁–C₂ от кислого газа и сернистых соединений и подготовка сырья для получения этилена и пропилена // Конференция по работе производств этилена и бензола. ВНИИОС-наука, – г.Звенигород, – 12-13 октября, – 2016, – сертификат.
27. Алиев, А.М. Моделирование и оптимизация совмещенного процесса пиролиза бензина, этана и пропана / А.М. Алиев, З.А. Мамедов, А.Р. Сафаров, И.И. Османова, А.М. Гусейнова. // Журнал «Химия и технология топлив и масел», – 2017. № 3, – с.27-32.
28. Алиев, А.М. Интенсификация процесса пиролиза бензина с

- учетом рециркуляции / А.М. Алиев А.Р. Сафаров, И.И. Османова, А.М.Гусейнова, З.А. Мамедов, О.А. Исмаилов // Азербайджанский химический журнал, – 2017. № 1, – с.20-29.
29. Алиев, А.М. Применение методики оптимального проектирования процессов пиролиза парафиновых углеводородов к процессу пиролиза пропана / А.М. Алиев, А.М. Гусейнова, С.Р. Гаджиева, З.А.Мамедов // Журнал «Нефтехимия и нефтепереработка», – 2017. № 6, – с. 37-41.
30. Mammadov, Z.A. Mathematical simulation and optimization of industrial pyrolysis process of ethane together with buthane-buthyliane fraction(BBF) taking into account of feedback // Azərbaycan kimya jurnalı, – 2017. № 4, – с 30-40.
31. Мамедов, З.А. Очистка ППФ и модернизация колонны разделения ППФ на заводе «Этилен-Полиэтилен» ПО Азербихимия SOCAR // Этиленовой конференции. ВНИИОС-наук. г. – Звенигород, – 17-19 октября, – 2017, – сертификат.
32. Мамедов, З.А. Оптимальная организация теплопередачи в этановой пиролизной печи // «Kimya problemləri» jurnalı, – 2017. № 4, – s. 435-441.
33. Мамедов, З.А. Опыт переработки фракции C₂-C₃ от установок каталитического крекинга на установке получения этилена и пропилена / З.А.Мамедов, И.П.Семенов, А.И.Абсаттаров // Журнал «Химическая техника», – 2017. № 11, – с. 32-39.
34. Алиев, А.М. Кинетические исследования процесса пиролиза парафиновых углеводородов C₂-C₄. / А.М.Алиев, А.М.Гусейнова, С.Р.Гаджиева, З.А.Мамедов // Журнал «Нефтехимия и нефтепереработка» – 2017. № 7, – с. 3-5.
35. Məmmədov, Z.A., Nəsiyeva, S.R., Aliyev, N.Ə, İsmailov, N.R., Cəfərov, A.A., Nəcəfov, F.İ. Benzin və kerosin fraksiyalarındakı aromatik karbohidrogenlərin desen-1 ilə alkülləşməsi prosesinin kinetik modeli // ARTN SDU və AMEA PMİ-nun Birgə keçirdikləri “Funksional monomerlər və xüsusi xassəli polimer materiallar: Problemlər, perspektivlər və praktiki baxışlar” Beynəlxalq elmi konfransın materialları, – Sumqayıt, – 15-16 noyabr, – 2017, – s. 70-72.
36. Məmmədov, Z.A., Nəsiyeva, S.R., Aliyev, N.Ə., İsmailov, N.R.,

- Cəfərov, A.A, Nəcəfov, F.İ. Katalitik krekinqdən alınan C₁-C₄ fraksiyalarını piroliz qazı ilə birgə istifadə etməklə turbokompressorun qaz-dinamik xassəerinin tədqiqi // ARTN SDU və AMEA PMİ-nun Birgə keçirdikləri “Funksional monomerlər və xüsusi xassəli polimer materiallar: Problemlər, perspektivlər və praktiki baxışlar” Beynəlxalq elmi konfransın materialları, – Sumqayıt, – 15-16 noyabr, – 2017, – s.229-231.
37. Мамедов, З.А., Гаджиева, С.Р., Алиев, Н.А., Джафаров, А.А., Наджафов, Ф.И. Методы очистки и выделения этилен-пропилена из сухих газов каталитического крекинга // Академик Рəfiqə Əlirza qızı Əliyevanın 85 illik yubleyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi konfransın materialları, – Bakı, – 16-17 noyabr, – 2017, – s. 100-101.
38. Мамедов, З.А., Гаджиева, С.Р., Бабаев, А.И., Аллахвердиева, Х.В. Перспективы использования сухого газа каталитического крекинга // Материалы научной конференции «Нагиевские чтения», посвященной 110-летию академика М. Нагиева. – Баку, – 2018, – с. 93.
39. Алиев, А.М. Оптимальное проектирование химико-технологического комплекса по совместной переработке газов крекинга и пиролиза / А.М. Алиев, А.Р. Сафаров, И.И. Османова, А.М. Гусейнова, З.А. Мамедов. // Журнал ТОХТ, – Москва, – 2018. № 6, – с.628-635.
40. Мамедов, З.А. Оптимизация без рециркуляционного процесса пиролиза этана с бутан-изобутиленовой фракцией в промышленной печи // Журнал Вестник Пермского Национального Исследовательского Политехнического Университета «Химическая Технология и Биотехнология», – 2018. № 1, – с.77-85.
41. Аббасов, В.М. Исследование процесса гидрирования смеси C₃-C₄ фракций газов каталитического крекинга и бутилен-бутадиеновой фракции пиролиза с последующим их использованием в качестве сырья для процесса пиролиза / В.М.Аббасов, Г.А.Гусейнова, С.Р.Гаджиева, Х.Д.Ибрагимов // Журнал «Химическая технология», – Москва, – 2018. №5, – с.203-208.

42. Мамедов, З.А., Гаджиева, С.Р., Бабаев, А.И., Гусейнова, Г.А. Валиева, З.Т. Разработка химико-технологической схемы выделения этилена из сухого газа // AR TN Gəncə Dövlət Universiteti. Beynəlxalq Elmi Konfrans, – Gəncə, – 04-05 may, – 2018, – s. 323-325.
43. Бабаев, А.И. Влияние деароматизации сырья на процесс пиролиза / А.И.Бабаев, З.А.Мамедов, С.Р.Гаджиева, Л.З.Мамедова // Azerbaijan Journal of Chemical News, – 2019. №1(1), – p.72-79.
44. Məmmədov, Z.A., Hacıyeva, S.R., Məmmədova, L.Z. Heydər Əliyev adına Neft emalı zavodunun “Koks” qurğusundan alınan C₁-C₄ qazlarının “EP-300” istehsalatına inteqrasiya olunma texnologiyası. //The International Scientific Conference Actual Problems of Modern Chemistry. Dedicated to the 90th Anniversary of the Academician Y.N. Məmmədov Institute of Petrochemical Processes. – 2019, – October 2-4, – s.34.
45. Мамедов, З.А. Ограничения на рециркуляционные потоки химических процессов // Журнал Вестник Пермского Национального Исследовательского Политехнического Университета «Химическая Технология и Биотехнология», – 2019. № 1, – с.22-34.
46. Семенов, И.П. Технология очистки фракции Σ C₁-C₂ от кислого газа и сероорганических соединений и подготовка сырья для получения этилен-пропилена / И.П. Семенов, З.А. Мамедов. // Журнал «Химическая технология», – Москва. – 2019. № 8, – с. 361-367.
47. Tairov, A.Z. İşlənmiş palladium katalizatorunun regenerasiya üsulu, İxtira İ 2019 0007. Azərbaycan Respublikası / A.Z.Tairov, M.Ə.Həsənov, E.F.Rüstəmov, Z.A.Məmmədov, A.N.Səmədli, M.O.Hümbətov.
48. Əliyev, A.M. Etilen və propilenin alınma üsulu, İxtira İ 2020 0066. Azərbaycan Respublikası / Əliyev A.M., Səfərov A.R., Quseynova A.M., Aliyev N.Ə., Hacıyeva S.R., Məmmədov Z.A., Əliyev F.V.
49. Neft-Kimya sənayesində istifadə olunan kimyəvi analiz metodları. III hissə / R.Ə.Əliyeva, S.R. Hacıyeva, F.M. Çıraqov, Z.A. Məmmədov, L.Z. Məmmədova. – Bakı: “Elm”, – 2022. – 348 s.

50. Məmmədov, Z., Babayev, A., Karimli, F., Məmmədova, L. Use heavy pyrolysis resin as raw material in “Delayed coker” unit // Devoted to the 90 th anniversary of academician Rafiqə Alieva, Baku State University. – Baku, – 29-30 september, – 2022. – p. 300-301.
51. Məmmədov, Z.A. Sənaye sobalarında propanın piroliz prosesinin tətbiqi // Akademik Sahib Müseyib oğlu Əliyevin 90 illik yubleyinə həsr olunmuş konfrans. “Neft kimyası, polifunksional monomerlər, oliqomerlər və polimerlərin sintezi”, – Bakı, – 23 iyun, – 2023, – s. 94-95.
52. Məmmədov, Z.A. // The Use of C₁-C₄ fractions obtained in catalytic cracking and gradual coking units as raw materials for the production of ethylene and propylene in EP-300 complex // Processes of petrochemistry and oil refining. – 2023. № 3, – p.535-541.
53. Сафаров, А.Р., Мамедов, З.А. Определение усреднённых значений компонентного состава газов установки замедленного коксования // Журнал Нефтепереработка и Нефтехимия, – 2023. №2, – с. 17-22.
54. Алиев, А.М. // Способы окислительного превращения метана в ценные продукты органического синтеза на модифицированных цеолитных катализаторах / Алиев А.М., Сафаров А.Р., Ализаде Г.А., Алиева М.Г., Агаева Р.Ю., Мамедов З.А., Яриев В.М. // Журнал Нефтепереработка и Нефтехимия, – 2023. №5, с. 33-38.
55. Məmmədov, Z.A., Neft-kimya proseslərində alınan yan məhsulların kompleks emal texnologiyası / Z.A.Məmmədov, Ə.İ.Babayev, L.Z.Məmmədova // ADNSU Azərbaycan Ali Texniki Məktəblərinin xəbərləri. – 2023. Cild 25, №4, – s.35-38.



Dissertasiyanın müdafiəsi 19 yanvar 2024-cü il tarixində saat 10⁰⁰-da ARETN akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.17 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1025, Bakı şəhəri, Xocalı prospekti, 30.

Dissertasiya ilə ARETN akad. Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Avtoreferatın elektron versiyası ARETN Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun rəsmi internet saytında www.nkpi.az yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 19 dekabr 2023-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 08.12.2023

Kağızın formatı: A5

Həcm: 76780

Tiraj: 100