

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

METİLSİKLOPENTEN VƏ 4-VİNİLSİKLOHEKSENİN HETEROGEN OKSİD KATALİZATORLARININ İŞTİRAKI İLƏ QAZ FAZASINDA OKSİDLƏŞDİRİCİ DEHİDROGENLƏŞDİRİLMƏ PROSESİNİN MODELLƏŞDİRİLMƏSİ

İxtisas: 3303.01 – Kimya texnologiyası və mühəndisliyi

Elm sahəsi: Texnika elmləri

İddiaçı: **Nurlanə Marif qızı Rəhimova**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2025

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun “Kimyəvi proseslərin optimallaşdırılması və riyazi modelləşdirilməsi” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər: AMEA-nın müxbir üzvü
kimya elmlər doktoru, professor
Hafiz Mütəllim oğlu Əlimərdanov
texnika elmləri doktoru
Firuzə Mövsüm qızı Vəliyeva

Rəsmi opponentlər: texnika elmləri doktoru, dosent
Sahib Hacı oğlu Yunusov
texnika elmləri doktoru, professor
Ələkbər Ağasəf oğlu Həsənov
texnika elmləri doktoru, professor
Fəxrəddin Vəli oğlu Yusubov

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

Dissertasiya şurasının sədri:



texnika elmləri doktoru, dosent
Nizami İbrahim oğlu Mürsəlov

Dissertasiya şurasının elmi katibi:

texnika elmləri doktoru, dosent
Zaur Zabil oğlu Ağamaliyev

Elmi seminarın sədri:

texnika elmləri doktoru, dosent
Səyyarə Qulam qızı Əliyeva

İŞİN ÜMUMİ SƏCİYYƏSİ

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Son zamanlar qeyri-stasionar kimyəvi proseslərin modelləşmə məsələlərinə marağ son dərəcədə artmaqdadır. Hazırda kompüterlərlə riyazi modelləşdirilmə üsulu kimyəvi-texnoloji proseslərin hesablanması, onların təhlilində, optimallaşdırılmasında və proqnozlaşdırılma problemlərinin həllində, habelə elmi tədqiqatların effektivliyinin artırılmasında güclü bir vasitə olmuşdur. Onların əksəriyyəti fiziki-kimyəvi sistemlərin modelləşməsinə, xüsusən kimyəvi kinetikanın modelləşməsinə aiddir. Hal-hazırda bir sıra kimyəvi-texnoloji proseslərin modelləşdirilməsinə aid proqram vəsaitləri işlənib hazırlanmışdır. Bu vəsaitlərin əksəriyyəti ABŞ və Kanada şirkətləri tərəfindən təqdim edilmişdir.

Müasir kimyəvi-texnoloji sistemlərin (KTS) kompüter vasitəsi ilə modelləşdirilməsi öz aktuallığını və perspektivliyini tam şəkildə sübut etmişdir. Modelləşdirmə yolu ilə KTS-in idarə edilməsinin keyfiyyətə effektivliyini artırmaq mümkün olur, digər tərəfdən qurğuların məhsuldarlığının müxtəlif variantlarını nəzərdən keçirmək və hesablamaq yolu ilə onların istismar rejimlərinin iqtisadi optimallaşdırılmasına imkan yaranır.

Elmi-texniki inqilab insan fəaliyyətinin bütün sahələrində avtomatlaşdırılmış idarəetmə sistemləri və hesablama texnikasından istifadə etmək zərurətini yaratmışdır. Hal-hazırda informasiya texnologiyalarının ən səmərəli və mükəmməl tətbiq sahələrindən biri kimi verilən baza konsepsiyaları əsasında qurulmuş avtomatlaşdırılmış İnformasiya İdarəetmə sistemləridir.

Müasir zamanda kompüter proqramlaşdırması vasitələri və üsullarının tətbiqi aparılan elmi tədqiqat işlərinin ayrılmaz bir hissəsidir.¹

Kimyəvi proseslərin əsas məhsulunun istehsalının effektivliyi zaman vahidində onun çıxımı və selektivliyi (əsas məhsulun

¹ Самарский, А.А. Математическое моделирование: Идеи. Методы./А.А Самарский, А.П. Михайлов //-Примеры. 2-е изд., испр. -М.: Физматлит,- 2002,-320 с.

alınmasında çevrilmiş xammalın payı) ilə ölçülür. Yaxşı iqtisadi nəticələrə çatmaq üçün birinci növbədə bu göstəricilərin yüksəlməsinə nail olmaq lazımdır. Bunun üçün statistik riyazi modeldən istifadə edərək prosesin lazımı gedişi üçün optimal şərait seçilir, prosesin əsas və əlavə məhsulunun əmələgəlmə şərtləri, kinetikasi, termodinamikası, hidrodinamikası, istilik və kütlə mübadiləsi öyrənilir.

Qeyd olunanları nəzərə alaraq C₆-C₈ doymamış alitsiklik karbohidrogenlərin qaz fazasında oksidləşdirici dehidrogenləşdirilmə prosesinin optimallaşdırılması və riyazi modelləşdirilməsi üçün prosesin heterogen oksid katalizator mühitində kinetik təhlili mühüm məsələ kimi qarşıya qoyulmalı və kinetik əmsalların qiymətləndirilməsi bilavasitə həyata keçirilməlidir.

Optimallaşma məsələlərinin həllində riyazi modeldən istifadə etməklə modelləşən obyektin keyfiyyət və kəmiyyət xüsusiyyətlərini düzgün təsvir etməklə modelləşdirilən prosesə uyğun gələn reaktor seçimi əldə olunur. Lakin nəzərdən qaçırılmamalıdır ki, hər hansı modelin yalnız verilmiş məhdudiyətlər çoxluğu çərçivəsində və tələb olunan identifikasiya dəqiqliyi daxilində modelləşdirilə bilməsi ümumi prinsip olaraq diqqətdən qaçırılır.

Metilsiklopienten və 4-vinilsikloheksenin qaz fazasında oksidləşdirici dehidrogenləşdirilmə prosesinin kinetik modeli demək olar ki, texnoloji kompleksə daxil olan əksər avadanlıqların optimal konstruksiyalarının seçilməsində həlledici rol oynaya bilər.²

Proseslərin müxtəlif şəraitdə aparılması, nəzərdə tutulan reaktorların modelləşdirilməsi və optimal layihələşdirilməsi üçün müvafiq proqram paketlərinin hazırlanması aktual problemlərdən biri sayılır.

Bu cəhətdən C₆-C₈ doymamış alitsiklik karbohidrogenlərin, məsələn, metilsiklopentenin izomerlərinin metilsiklopentadienə və 4-vinilsikloheksenin etilbenzol və stirola oksidləşdirici dehidrogenləşdirilməsi proseslərinin modelləşdirilməsində reaksiya

² Alimardanov, H.M. Oxidative dehydrogenation of 4-vinylcyclohexene in the presence of modified forms of Ga, Pt-pentasilts./ H.M.Alimardanov, A.A. Alieva, S.A. Abasov // Neftekhimiya, -2010, Vol.50, №2, -p.136-140.

məhsullarının qiymətli maddələr olması və onların sənayenin müxtəlif sahələrində tətbiq oluna bilməsi ilə əlaqədardır.

Qeyd olunanları nəzərə alaraq metiltsiklopentenin izomerlərinin metiltsiklopentadienə, 4-viniltsikloheksenin (divinilin[4-2] dimerləşmə məhsulu) stirola oksidləşdirici dehidrogenləşməsi proseslərinin yeni riyazi modellərinin qurulması, bu katalitik proseslərin optimallaşdırma məsələlərinin həlli üçün metodların və alqoritmlərin işlənilib hazırlanması aktual məsələlərdən biridir.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Dissertasiya işində tədqiqat obyektı kimi ilkin metiltsiklopentenin izomerlərinin metiltsiklopentadienə və 4-viniltsikloheksenin etilbenzola və stirola dehidrogenləşdirilməsi prosesinin optimallaşdırılması və riyazi modelləşdirilməsi götürülmüşdür.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Tədqiqat zamanı qarşıya qoyulan məsələlər aşağıdakılardır:

- qeyd olunan proseslər üçün optimal reaktor tipinin seçilməsi, onun kinetik modeli əsasında müxtəlif tip reaktorlarda, verilmiş çevrilmə dərəcəsini əldə etmək üçün rejim parametrlərinin təyin edilməsi;

- hər iki prosesin ideal qarışdırma və ideal sıxışdırma tipli reaktorda həyata keçirilməsində optimallıq amilinin müqayisəli təhlili;

- metiltsiklopentenin fərdi izomerlərlərinin metiltsiklopentadienə oksidləşdirici dehidrogenləşmə prosesinin kinetik modelini ideal sıxışdırma tipli reaktor üçün differensial tənliklərin araşdırılması;

- İdeal qarışdırma tipli reaktorlarda gedən proseslərin kvazi stasionarlıq şərtinin təmin olunduğu hallarda modelin cəbri tənliklər sistemi formasında tərtib olunması;

- 4-viniltsikloheksenin etilbenzola və stirola oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasının kinetik modelinə əsasən reaktor tipinin modelləşdirilməsi və optimallaşdırılması.

Tədqiqat metodları. Dissertasiya işində aşağıda göstərilən nəzəri müddəalar və metodlar əsas götürülməklə müvafiq tədqiqat həyata keçirilir:

- xətti və qeyri xətti differensial tənliklərin standart həll alqoritmləri;

- bir sıra xüsusi tip riyazi modellərin həlli üçün xətti və qeyri-xətti proqramlaşdırma metodlarından istifadə;
- parametrik proqramlaşdırma;
- Laqranj tənlikləri;
- statistik metodlar əsasında riyazi modelləşdirmə;
- optimal idarəetmə məsələlərinin həlli üçün maksimumluq prinsipi və s.

Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar:

- Tsikloheksanol əsasında metilsiklopentenin izomerlərinin bir mərhələdə alınması və onların Fe-Nd-O/HNa-MOR katalitik sistemin iştirakı ilə metilsiklopentadienə oksidləşdirici dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasının kinetik modelinin işlənilib hazırlanması;

- 4-vinilsikloheksenin Fe-Nd-O/HNa-ZSM-5 və Pt-Ga-Gd-O/HNa-ZSM-5 katalitik sistemlərinin iştirakı ilə etlbenzola və stirola oksidləşdirici dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasının kinetik modelinin işlənilib hazırlanması;

- BoxBenkinD proqram modulundan istifadə etməklə reqression modelin təxmini matrisinin qurulması, üçfaktorlu modelin əmsalının hesablanması və modelin adekvatlığını yoxlamaqla təcrübi və alınmış nəticələr arasındakı fərqin müəyyən edilməsi;

- tənlikdəki əmsalları müəyyən etmək üçün S-plus 2000 professional proqramından istifadə edilməklə verilənlərin statistik analizi, reqressiya əmsallarının və seçilmiş qoşa korrelyasiya əmsallarının hesablanması;

- xətti proqramlaşdırmanın müasir alqoritmləri olan Matlab proqramından istifadə etməklə optimallaşdırma məsələsinin həlli;

- katalizatorun vahid kütləsinə və ya həcminə görə məqsədli məhsulun maksimum alınmasına nail olunması üçün nəzəri optimallaşdırmanın məqsədi kimi prosesin şərtlərini müəyyən edərək, əsas məhsulun maksimum məhsuldarlığını təmin edən prosesin rejim parametrlərinin təyini, reaktor tipinin seçimi;

Proseslərin riyazi modelləşdirilməsi və optimallaşdırılması.

Tədqiqatın elmi yeniliyi.

Metilsiklopentenin fərdi izomerlərinin alüminium-mis-molibden və Fe-Nd-O/HNa-Mor katalizatorunda oksidləşdirici

dehidrogenləşməsi reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları tədqiq edilmiş və kinetik modeli işlənib hazırlanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, 1-metiltsiklopenten əsasən qismən dehidrogenləşmə və destruktiv oksidləşmə istiqamətində, 3-metiltsiklopenten isə əlavə olaraq dehidrodemetilləşmə istiqamətində çevrilir;

- 4-viniltsikloheksenin bəzi f-elementlərin oksidləri ilə modifikasiya olunmuş Pt, GaYMS (yüksək modullu seolit) katalizatoru üzərində etilbenzol və stirola oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları tədqiq edilmişdir. Təklif olunmuş mexanizmin əsasında kinetik model hazırlanmış və təcrübi nəticələrlə adekvatlığı müəyyən edilmişdir;

- riyazi hesablama metodlarından istifadə etməklə proseslərin kinetik modellərinin əsas parametrlərinin (kinetik sabitlərin, eksponensial vuruqların, aktivləşmə enerjilərinin) identifikasiyası aparılmış və modellərin hidrodinamik parametrləri qiymətləndirilmişdir;

- müxtəlif tipli reaktorlarda göstərilən karbohidrogenlərin müəyyən edilmiş çevrilmə dərəcəsinə uyğun hesablamalara əsasən optimal seçilmiş reaktor tipi müəyyən edilmişdir. Bu hesablamalara görə göstərilən proseslərin ideal sıxışdırma tipli reaktorda aparılması məqsədə uyğundur. Onların nəzəri optimallaşdırılması isə optimal rejimi müəyyən etməyə imkan verir;

- proseslərin məqsədyönlü məhsuldarlığına əsasən reaktorların optimal konstruksiyaları seçilmişdir;

- Proseslərin işlənib hazırlanmış riyazi modelləri həm metiltsiklopentenin metiltsiklopentadienə, həm də 4-viniltsikloheksenin etilbenzol və stirola oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin optimal idarəedilməsində istifadə oluna bilər.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti.

Metiltsiklopentenin fərdi izomerlərinin metiltsiklopentadienə, 4-viniltsikloheksenin etilbenzol və stirola oksidləşdirici dehidrogenləşmə proseslərinin nəzəri optimallaşdırılması nəticəsində onların optimal texnoloji rejimləri müəyyən edilmişdir. Məqsədli məhsullara görə, katalizatorun maksimal məhsuldarlığını təmin etmək üçün proseslərin kinetik tənlikləri əsasında nəzəri optimallaşdırılması aparılmışdır.

Tərtib olunmuş kinetik modellər əsasında parametrik optimallaşdırma müvafiq proqram təminatından istifadə etməklə həyata keçirilmişdir. Göstərilmiş məsələlər «Matlab» proqram sistemində Nelder-Mid axtarış üsulundan istifadə etməklə həll edilmiş və reaktor elementinin konstruktiv ölçüləri hesablanmışdır.

1-metiltsiklopentenin oksidləşdirici çevrilməsi nəticəsində reaktorun çıxışında metiltsiklopentadienin müvafiq sürətinə nail olmaq üçün katalizatorun həcmnin qiymətinin katalizatorun maksimum məhsuldarlığına əsasən düsturu təyin edilmişdir:

$$V_{\text{cat}}^1 = \frac{Q_1 \left[\frac{\text{kg}}{\text{saat}} \right]}{q_1 \left[m^3 \frac{\text{kg}}{\text{saat}} \right]} \approx 5.03 m^3$$

Sənaye miqyasında prosesləri müşayiət edən temperatur və qatılıq qradientləri, kütlə və istilik ötürülməsi kinetik modeldə nəzərə alınmır. Buna görə də, yalnız kinetik modellər əsasında nəzəri optimallaşdırma ilə alınan məhsulların çıxımları şərti olaraq maksimal qəbul olunur. Bu mərhələdə axınların paylanması daha dəqiq təsvirini əldə etmək üçün kinetik tənliklərə istilik balans tənlikləri və təzyiqlik dəyişikliyi nəzərə alan tənliklər əlavə olunaraq proseslərin tam riyazi modelləri hazırlanmışdır.

Aprobasiyası və tətbiqi.

Dissertasiya mövzusunə dair 10 məqalə və 9 məruzə tezisləri dərc olunmuşdur. Ümumilikdə 19 elmi əsər çap edilmişdir.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı respublika və beynəlxalq elmi konfranslarda müzakirə olunmuşdur: IV Российская конференция: Актуальные проблемы нефтехимии (с международным участием) посвящена 100 летию со дня рождения проф. З.А.Дорогочинского (Звенигород, 2012); VIII Бакинская Международная Мамедалиевская Конференция по Нефтехимии (Баку, 2012); Международным форм. (Санкт Петербург, 2013); Республиканской научной конференции, посвященной 90-летию юбилею Академика Т.Шахтахтинского (Баку, 2015); Ümummilli lider H. Əliyevin anadan olmasının 93-cü il dönümünə həsr olunmuş konfrans (Gəncə, 2016); IX Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии

(Baky, 2016); Ümummilli lider H. Əliyevin anadan olmasının 94-cü ildönümünə həsr olunmuş “Müasir təbiət elmlərinin aktual problemləri” adlı beynəlxalq elmi konfrans (Gəncə, 2017); Akademik B.Q.Zeynalovun 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi-texniki konfrans (Bakı, 2017); Akademik M.Nağıyevin 110 illiyinə həsr olunmuş “Nağıyev Qıraətləri” elmi konfransı (Bakı, 2018); Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun 90 illiyinə həsr olunmuş beynəlxalq konfrans (Bakı, 2019); Akademik M.Məmmədyarovun 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Elmi konfrans 26-27 sentyabr 2024; Akademik S.Mehdiyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Elmi konfrans 19-20 dekabr 2024.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Təqdim olunan dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik Yusif Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun “Kimyəvi proseslərin optimallaşdırılması və riyazi modelləşdirilməsi” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Müəllifin şəxsi iştirakı. Dissertasiyanın mövzusunda dair aparılan elmi araşdırmalar, təcrübələrin aparılması və təhlili, dissertasiyanın təhlili, dissertasiyanın tərtibi bilavasitə iddiaçı tərəfindən yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi: Dissertasiya işi giriş, 4 fəsil, nəticə və 145 adda istinad edilmiş ədəbiyyat siyahısından, ixtisarlardan siyahısından ibarət olub, 14 cədvəl, 9 şəkil, 14 qrafik, 5 sxem daxil olmaqla 146 səhifədə çap olunmuşdur. Dissertasiya işinin cədvəllər, şəkillər, ixtisarlardan siyahısı və istifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısı istisna olmaqla ümumi həcmi 161755 işarədən (giriş 13778 işarə, I fəsil 46110 işarə, II fəsil 60240 işarə, III fəsil 20960 işarə, IV fəsil 17345 işarə və nəticələr 3322 işarə) ibarətdir.

Dissertasiya işinin giriş hissəsində qarşıya qoyulan problemin aktuallığı və işlənmə dərəcəsi əsaslandırılmış, tədqiqatın obyekt, predmeti, məqsədi və vəzifələri, tədqiqat metodları, müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar, işin elmi yeniliyi, tədqiqatın nəzəri və

praktiki əhəmiyyəti, aprobasiyası və tətbiqi, dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı, müəllifin şəxsi iştirakı və dissertasiya işinin işarə ilə ümumi həcmi haqqında məlumatlar qeyd edilmişdir.

Dissertasiyanın **birinci fəslində** metiltsiklopenten və 4-viniltsikloheksenin heterogen oksid katalizatorlarının iştirakı ilə qaz fazasında oksidləşdirici dehidrogenləşdirilmə prosesinin mövcud tədqiqat metodlarının təhlili verilmişdir.

İkinci fəslində metiltsiklopentenin fərdi izomerlərinin və 4-viniltsikloheksenin oksidləşdirici dehidrogenləşdirilməsi mexanizminin təcrübi tədqiqatına, onların kinetik modelinin qurulmasına həsr edilmişdir. 1- və 3-metiltsiklopentenin metiltsiklopentadienə, 4-viniltsikloheksenin etilbenzol və stirola qədər havanın oksigeninin iştirakı ilə qaz fazasında katalitik dehidrogenləşməsinin kinetik tədqiqatlarının nəticələri göstərilmiş və onların əsasında müvafiq kinetik modellər işlənib hazırlanmışdır.

Üçüncü fəslində metiltsiklopentenin fərdi izomerlərinin və 4-viniltsikloheksenin oksidləşdirici dehidrogenləşmə proseslərinin riyazi modelləşdirilmə məsələlərinə baxılmışdır. Material və istilik axınlarının hidrodinamiki quruluşu nəzərə alınmaqla göstərilən proseslərin riyazi modelləri qurulmuş, alınan model əsasında seksiyalar üzrə oksigenin verilməsi ilə adiabatik rejimdə qatılıq və istilik axınları qiymətləndirilmişdir.

Dördüncü fəslində “Matlab” proqramından istifadə etməklə reaktorların tiplərinin müəyyən edilməsinə, onların avtomatik idarə edilməsinə və tənzimlənməsinə həsr edilmişdir. Hər iki prosesin seksiyalar üzrə nəzəri optimallaşdırılması, reaktor tipinin müəyyən edilməsi məsələsi həll edilmişdir.

Son olaraq nəzərdə tutulmuş texnoloji sxem və material balansı verilmişdir. Nəticələr bölməsində göstərilən proseslər üzrə aparılmış təcrübi və nəzəri tədqiqatların yekunu verilmişdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Metiltsiklopentadienin əsas alınma üsulu neft fraksiyalarında müəyyən qədər resursu olan və yaxud benzolun hidroizomerləşməsindən alınan metiltsiklopentanın dehidrogenləşməsidir. Dehidrogenləşmə alümin oksid katalizatorlarının iştirakı ilə 590-620°C temperaturda aparıldığından metiltsiklopentadienin alınması katalizatorun kokslaşması və tez dezaktivasiya olunması ilə müşayiət olunur.

Təqdim olunan dissertasiya işində qarşıya qoyulan əsas məqsədlərdən biri metiltsiklopentadienin ikimərhələli üsulla ya metiltsiklopentandan, ya da tsikloheksanoldan alınan metiltsiklopentenin izomerlərinin oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesinin kinetik və riyazi modellərinin işlənməsi və prosesin optimallaşdırılması istiqamətində tədqiqatların aparılmasıdır.

Metiltsiklopentenin izomerlərinin oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasının kinetik modelinin qurulması

Metiltsiklopentenin fərdi izomerləri (1-və 3-MTPE) tsikloheksanolun axın tipli reaktorda H_3PO_4 ilə işlənmiş $\gamma-Al_2O_3$ üzərində 320-350°C temperaturda $0,5 s^{-1}$ həcmi sürətlə verilməsi və alınan katalizatın 15 nəzəri boşqablı rektifikasiya kalonunda atmosfer təzyiqində qovulması ilə əldə edilmişdir. İzomerlərin çıxımı 39-43 % təşkil edir. İzomerləşməyən tsikloheksen fraksiyası (80-82°C) yenidən reaktora resirkulyasiya edilir.

Aparılan təcrübələrdə həm oksid, həm də seolit əsaslı katalizatorlardan istifadə edilmişdir. Oksid kimi alümin-molibden sistemindən, seolit tipli isə HNa-mordenit əsasında dəmir-neodim (və ya qadolinium) saxlayan sistemlərdən istifadə edilmişdir. Hər iki katalizator hopdurma üsulu ilə hazırlanmışdır.

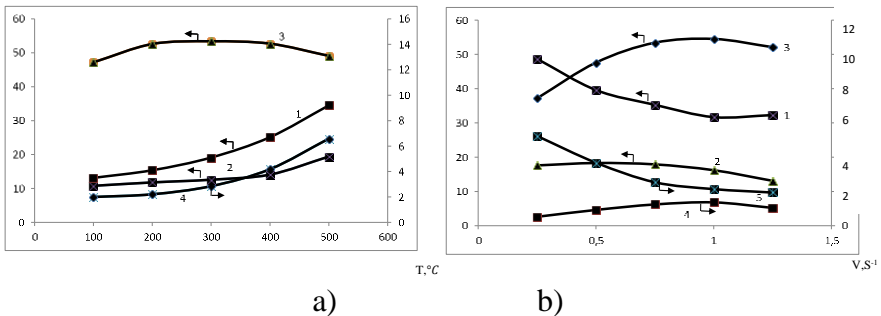
Tədqiqatların nəticələri göstərir ki, ayrı-ayrı MTPE izomerlərinin çevrilməsi nəticəsində əldə edilən katalizatların keyfiyyət tərkibi oxşardır, lakin reaksiya məhsullarının yığılma sürətləri birbirindən fərqlənir. Belə ki, 1-MTPE əsasən MTPD, C_2-C_5 karbohidrogenləri və CO_2 toplanması ilə qismən dehidrogenləşmə və destruktiv oksidləşmə istiqamətində çevrilir. Eyni şəraitdə 3-MTPE

yuxarıda göstərilən istiqamətlərlə birlikdə tsiklopentadienə oksidləşdirici dehidrometilləşməyə də uğrayır. 1-MTPE-nin dehidrometilləşməsi yalnız ikiqat rəbitənin α -dən β vəziyyətinə miqrasiyası zamanı müşahidə olunur. Nəticədə, qismən hidrogen qəbuledicisi rolunu oynayan katalizatorla tsiklopentadienin toplanması 3-MTPE üçün daha xarakterikdir, bu ehtimal ki, hidrogenin alınması zamanı katalizator səthində sabit π -alil radikalının hidrogen atomunun üçlü karbon atomundan qopmasından əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.

Beləliklə, 1-MTPE bu prosesdə əsasən, metiltsiklopentadien, C_2 - C_5 karbohidrogenlərin və CO_2 əmələ gəlməsi ilə qismən və destruktiv oksidləşmə istiqamətində çevrilir. Eyni şəraitdə 3-MTPE yuxarıda göstərilən istiqamətlərlə yanaşı tsiklopentadienə oksidləşdirici dehidrometilləşməyə də uğrayır.

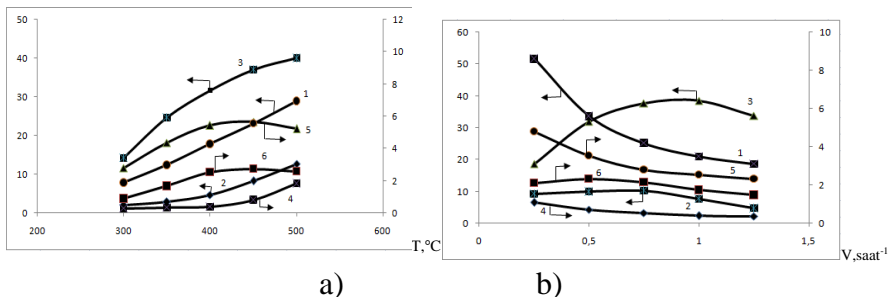
Qrafik 1 və 2-də reaksiya temperaturunun və xammalın həcmi verilmə sürətinin təsiri göstərilmişdir. Dehidrogenləşmə qoşa rəbitənin miqrasiyası ilə müşayiət olunduğundan MTPD üçün prosesin seçiciliyi çevrilməyə uğrayan izomerlərin cəmi nəzərə alınmaqla hesablanmışdır.

573-633K temperatur diapazonunda MTPE dehidrogenləşməsi əsasən karbohidrogenlərin destruktiv oksidləşməsi ilə rəqabət aparır. Daha yüksək temperaturda (653-723K) MTPD üçün reaksiyanın seçiciliyi bir qədər artır, lakin digər yan reaksiyaların intensivləşməsi müşahidə olunur.



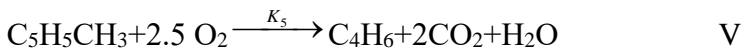
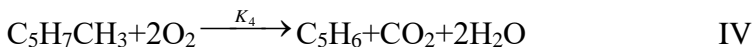
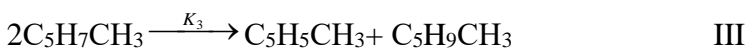
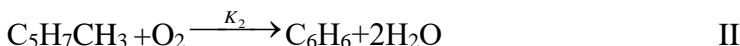
Qrafik 1. 1-Metilsiklopentenin oksidləşdirici dehidrogenləşmə dərəcəsinə temperaturun (a) və həcmi verilmə sürətinin (b) təsiri (1- $C_5H_7CH_3$: $O_2=3,3:1$, 1- $C_5H_7CH_3$: $H_2O=1:5$).

1. qrafik 1 və 2-də metilsiklopentenin çevrilmə dərəcəsi; 2. Metilsiklopentadienin çıxımı; 3. Seçicilik; 4. Benzolun çıxımı; 5. Karbon dioksidin çıxımı



Qrafik 2. 3-Metilsiklopentenin oksidləşdirici dehidrogenləşmə dərəcəsinə temperaturun (a) və həcmi verilmə sürətin (b) təsiri (3-C₅H₇CH₃:O₂=3,3:1, 3-C₅H₇CH₃:H₂O=1:5)

Təcrübə materialına əsasən, çevrilmələri aşağıdakı sərbəst matşrutlar şəklində yazmaq olar.



burada C₅H₇CH₃ və C₅H₅CH₃ müvafiq olaraq MTPE və MTPD izomerlərinin cəmi, C₆H₁₀-tsikloheksen, C₆H₆-benzol, C₅H₆-tsiklopentadiendir.

$\sum_{n=1}^{13} x_{sn} X_n = 0$ s=1,2,...,8 burada, s-mərhələ nömrəsidir; 13-reaksiya komponentinin sayı; x_{sn}-stexiometrik əmsalıdır.

Komponentləri belə işarələdikdə

A₁-C₅H₇CH₃; A₂-C₅H₅CH₃; A₃-C₆H₁₀; A₄-C₆H₆;

A₅-C₅H₇CH₃; A₆-C₅H₆; A₇-C₄H₆; A₈-C₃H₆; A₉-C₂H₄; A₁₀-O₂;

A₁₁-CO₂; A₁₂-H₂O; A₁₃-C₅H₉CH₃

Onda reaksiya sxemini belə yazmaq olar:

$$A_2 + A_{12} - A_1 - 0.5A_{10} = 0$$

$$A_3 - A_1 = 0$$

$$A_4 + 2A_{12} - A_3 - A_{10} = 0$$

$$A_{13} + A_2 - 2A_1 = 0$$

$$A_6 + A_{11} + 2A_{12} - A_1 - 2A_{10} = 0$$

$$A_7 + 2A_{11} + A_{12} - A_2 - 2.5A_{10} = 0$$

$$A_8 + 3A_{11} + A_{12} - A_2 - 3.5A_{10} = 0$$

$$A_9 + 4A_{11} + A_{12} - A_2 - 5A_{10} = 0$$

I-VIII(r_i) marşrutları üzrə sürətin ədədi qiyməti aşağıdakı tənliklərlə ayrı-ayrı komponentlərin (ω_i)-nin yığılma sürətlərinin müşahidə olunan qiymətləri ilə əlaqələndirilir:

$$\omega_{C_5H_7CH_3} = \omega_{1-C_5H_7CH_3} + \omega_{3-C_5H_7CH_3} \quad (1)$$

$$\omega_{C_5H_7CH_3} = -r_1 - r_2 - 2r_4 - r_5 \quad (2)$$

$$\omega_{C_6H_{10}} = r_2 - r_7 \quad (3)$$

$$\omega_{C_5H_5CH_3} = r_1 + r_4 - 3r_6 \quad (4)$$

$$\omega_{C_5H_9CH_3} = r_4 \quad (5)$$

$$\omega_{C_6H_6} = r_3 - r_8 \quad (6)$$

$$\omega_{C_2-H_4} = 3r_6 \quad (7)$$

$$\omega_{CO_2} = r_5 + 2r_6 + r_7 + r_5 \quad (8)$$

Təmas qazının tərkibinin xromatoqrafik analizinin məlumatlarını nəzərə alaraq, VI-VIII- r_6 , r_7 və r_8 marşrutu üzrə MTPD və benzolun destruktiv oksidləşmə sürətləri praktiki olaraq bərabər qəbul edilmişdir.

Kinetik sabitlərin təyini sürətlərin hesablanmış və eksperimental yolla müəyyən edilmiş qiymətlərinin arasındakı fərqi kvadratlarının cəminin təsadüfi axtarış üsulu ilə minimuma endirməklə həyata keçirilmişdir.

Kompüter hesablamaları fərdi izomerlərin MTPE-yə çevrilməsi üçün sürət sabitlərinin ədədi qiymətlərini tapmışdır, bunlar aşağıda verilmişdir:

1-MTPE üçün

$$k_1 = 5.61 \cdot 10^4 \exp(-72896.1/RT) l \cdot \text{saat}^{-1} \cdot l_{cat}^{-1} \cdot kPa^{-1.5}$$

$$k_2 = 1.034 \cdot 10^4 \exp(-73471.6/RT) l \cdot \text{saat}^{-1} \cdot l_{cat}^{-1} \cdot kPa^{-1}$$

$$k_3 = 5.51 \cdot 10^4 \exp(-61722.7/RT) l \cdot \text{saat}^{-1} \cdot l_{cat}^{-1} \cdot kPa^{-2}$$

$$k_4 = 0.0021 \cdot 10^2 \exp(-26765.6/RT) l \cdot \text{saat}^{-1} \cdot l_{\text{cat}}^{-1} \cdot kPa^{-2}$$

$$k_5 = 0.28 \cdot 10^2 \exp(-30668.6/RT) l \cdot \text{saat}^{-1} \cdot l_{\text{cat}}^{-1} \cdot kPa^{-1.5}$$

$$k_6 = k_7 = k_8 = 1.72 \cdot 10^6 \exp(-119027.2/RT) l \cdot \text{saat}^{-1} \cdot l_{\text{cat}}^{-1} \cdot kPa^{-1.5}$$

3-MTPE üçün

$$k_1 = 1.32 \cdot 10^3 \exp(-55211.7/RT) l \cdot \text{saat}^{-1} \cdot l_{\text{cat}}^{-1} \cdot kPa^{-1.5}$$

$$k_2 = 2.11 \cdot 10^4 \exp(-83254.7/RT) l \cdot \text{saat}^{-1} \cdot l_{\text{cat}}^{-1} \cdot kPa^{-1}$$

$$k_3 = 1.45 \cdot 10^3 \exp(-39977.5/RT) l \cdot \text{saat}^{-1} \cdot l_{\text{cat}}^{-1} \cdot kPa^{-2}$$

$$k_4 = 0.028 \cdot 10^2 \exp(-37598.2/RT) l \cdot \text{saat}^{-1} \cdot l_{\text{cat}}^{-1} \cdot kPa^{-2}$$

$$k_5 = 0.034 \cdot 10^2 \exp(-42257.3/RT) l \cdot \text{saat}^{-1} \cdot l_{\text{cat}}^{-1} \cdot kPa^{-1.5}$$

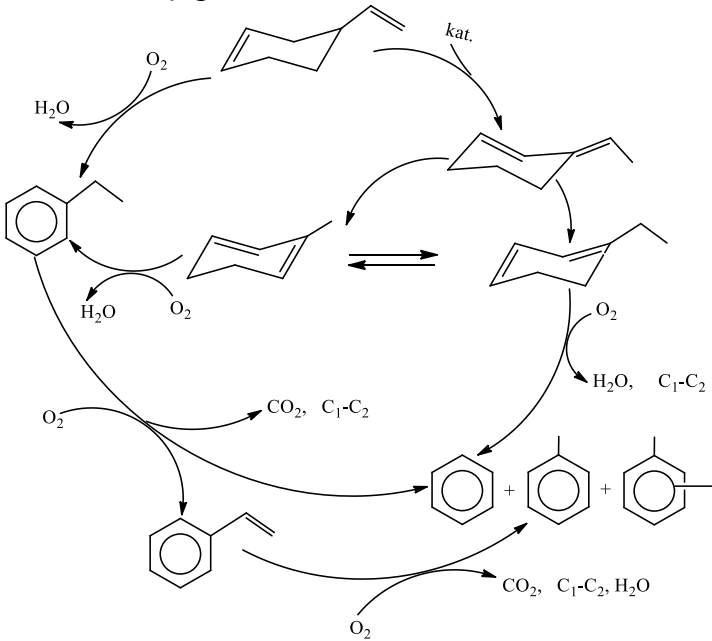
$$k_6 = k_7 = k_8 = 5.36 \cdot 10^5 \exp(-96714.2/RT) l \cdot \text{saat}^{-1} \cdot l_{\text{cat}}^{-1} \cdot kPa^{-1.5}$$

4-vinilsikloheksen1-in modifikasiya olunmuş yüksək modullu seolit üzərində etilbenzol və stirola oksidləşdirici dehidrogenləşdirilməsi. prosesin kinetik modeli və mexanizmi

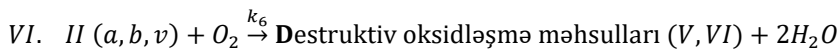
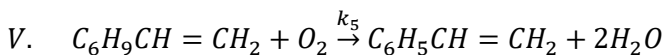
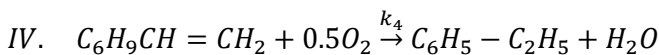
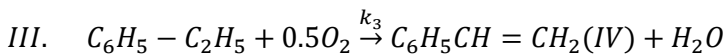
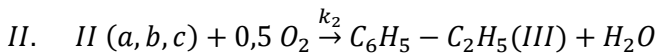
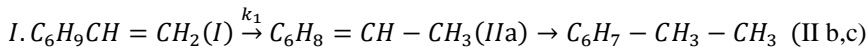
4-vinilsikloheksenin (4-VTH) oksidləşdirici dehidrogenləşməsi sirkonil (ZrO^{2+}) və dəmir oksidləri (Fe^{3+}) ilə və Pt, Gu və Gd oksidləri ilə modifikasiya olunmuş HNa-YMS nümunələri üzərində qradientiz reaktorlu laboratoriya qurğusunda aparılmışdır. Daha yüksək nəticələr Fe-Zr-O/HNa YMS üzərində əldə edilmişdir.

Əsas kinetik parametrlər 4-VTH-in 12,6-15,5, oksigenin isə 1,55-5,1 kPa parsial təzyiqlərində 370-485°C temperatur intervalında dəyişməklə əldə edilmişdir. Durulaşdırıcı kimi N_2 və H_2O buxarından istifadə edilmişdir. Reaksiya məhsullarında etilbenzol və stirolla yanaşı benzol, toluol qoşulmuş dien karbohidrogenləri - 3-etiliden tsikloheksen və etilsikloheksadienin izomerləri, habelə, ksilol, trimetilbenzol və etilsikloheksenin izomerləri vardır. Axınlı reaktorda aparılan ilkin tədqiqatlar göstərmişdir ki, etilbenzol və stirolun maksimum çıxımı 470-485°C temperatur intervalında və 4-VTH: O_2 : N_2 =1:0,1-0,2:4 mol nisbətində əldə edilir. Katalizator dənələrinin ölçüsünü dəyişməklə və qradientiz reaktorda porşenin impuls tezliyinin dəyişdirilməsi bu şəraitdə reaksiya məhsullarının əmələ gəlməsi və yığılma sürətinə təsir göstərməmişdir, bu da daxili və xarici diffuziya maneələrinin olmadığını göstərir. Əsas kinetik parametrlər 4-VTH və O_2 -nin ilkin parsial təzyiqlərinin müxtəlif temperatur və karbohidrogenlərin həcmi verilmə sürətlərinin dəyişdirilməsi yolu ilə əldə edilmişdir.

Göstərilən intervalda temperaturun artması ilə 4-VTH-in konversiyası artır, lakin dehidrogenləşmə məhsulları istiqamətində seçicilik aşağı düşür. Bu intervalda seçicilik əsasən ilkin karbohidrogenin və oksigenin parsial təzyiqindən asılıdır. Etilbenzol və stiolun cəminə görə seçiciliyin 4-VTH-in konversiyasından asılılıq qrafikindən görünür ki, bu asılılıq əyrilərini seçiciliyi xarakterizə edən ordinat oxuna ekstrapolyasiya etdikdə konversiyanın qiyməti sıfıra yaxınlaşdıqca, seçiciliyin qiyməti 100%-dən fərqlənir. Başqa sözlə 4-VTH-in oksidləşdirici dehidrogenləşməsi paralel-ardıcıl mexanizmlə reallaşır. Təcrübə nəticələri nəzərə alaraq onun çevrilməsini aşağıdakı sxemlə vermək olar.



4-VTH-nin çevrilmə dərəcəsi 60,0-61,5% (470-485°C temperaturda) olduğu şəraitdə disproporsionlaşma və dehidrodealkilləşmə məhsulları olan benzol, toluol, ksilol və trimetilbenzol izomerlərinin katalizata daki ümumi miqdarı 6,5-7,8%-i keçmir. Bu məhsulların əhəmiyyətsiz miqdarda olması onları prosesin kinetik təsvirində nəzərə almamağa imkan verir. Yuxarıda aparılmış müzakirələrə əsaslanaraq, aşağıdakı mərhələli brutto-stexiometrik marşrutlar sxemi təklif edilmişdir:



I tənlik 4-vinilsikloheksenin (4-VTH) izomerizasiyasına, yəni etilidentsikloheksen ($C_6H_8=CH-CH_3$) və etilsikloheksadien ($C_6H_7C_2H_5$) izomerlərinin əmələ gəlməsinə uyğundur. II-V tənlikləri isə oksidləşdirici dehidrogenləşməni təsvir edir, VI tənlik karbohidrogenlərin destruktiv oksidləşməsinə aiddir. Bu sxemi seçərkən 4-VTH və onun izomerizasiya məhsullarının katalitik parçalanması nəzərə alınmamışdır, çünki əvvəlcədən müəyyən edilmişdir ki, 485°C dən yüksək temperaturda onların çevrilmə dərəcəsi kvars şüşəsi qarışdırılmış katalizator üzərində 3-5%-dən çox deyil.

Hər bir fərdi marşrut üzrə reaksiyanın sürətini aşağıdakı tənliklərlə ifadə etmək olar:

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= k_1 P_{4-VTH} \\ r_2 &= k_2 P_{3-ETHD} \cdot P_{O_2}^{0.5} \\ r_3 &= k_3 P_{EB} \cdot P_{O_2}^{0.5} \\ r_4 &= k_4 P_{4-VTH} \cdot P_{O_2}^{0.5} \\ r_5 &= k_5 P_{4-VTH} \cdot P_{O_2} \\ r_6 &= k_6 P_{3-ETHD} \cdot P_{O_2} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Proseslər ayrı-ayrı komponentlərin çevrilməsi və toplanması sürətləri (marşrutlar I-VI üzrə) aşağıdakı ifadələrlə təyin olunur:

$$\left. \begin{aligned} \omega_{4-VTH} &= -r_1 - r_4 - r_5 \\ \omega_{3-ETHD} &= r_1 - r_2 - r_6 \\ \omega_{EB} &= r_2 - r_3 + r_4 \\ \omega_{ST} &= r_3 + r_5 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Sol tərəf bu sistemdə reaksiyanın komponentlərinin yığılma (və ya sərf olunma) sürətini əks etdirir. Məlum olduğu kimi, heterogen katalitik sistemlər üçün reaksiya sürəti maddənin miqdarının zamanla dəyişməsi və katalizatorun vahid kütləsinə görə hesablanır. Bizim eksperimental tədqiqatlar nəticəsində məhsulların yaranma sürəti təzyiğin dəyişikliyi şəklində təqdim olunduğuna görə, müvafiq çevrilmələrdən sonra aşağıdakı tənlikləri yaza bilərik:

$$\omega_i = \frac{dn_i}{dG_{cat}} = \frac{dP_i}{d\left(\frac{G_{cat}}{V_{vol.flow}}\right)} \cdot \frac{1}{RT} \quad (11)$$

burada: n_i – i-ci komponentin molyar sürəti (mol/saat); P_i – i-ci komponentin parsial təzyiqi (kPa); $V_{vol.flow}$ – həcmi verilmə sürəti ($m^3/saat$); T – temperatur (K); R – ümumi qaz sabiti ($C/(mol \cdot K)$); τ – təmas müddəti ($(kg \cdot saat)/m^3$).

Beləliklə, (10) tənliklər sistemini aşağıdakı kimi təqdim etmək olar:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dP_{4-VTH}}{d\left(\frac{G_{cat}}{V_{vol.flow}}\right)} &= RT(-r_1 - r_4 - r_5) \\ \frac{dP_{3-VTH}}{d\left(\frac{G_{cat}}{V_{vol.flow}}\right)} &= RT(r_1 - r_2 - r_6) \\ \frac{dP_{EB}}{d\left(\frac{G_{cat}}{V_{vol.flow}}\right)} &= RT(r_2 - r_3 + r_4) \\ \frac{dP_{ST}}{d\left(\frac{G_{cat}}{V_{vol.flow}}\right)} &= RT \times (r_3 + r_5) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Kinetik modelin sürət sabitlərinin və aktivləşmə enerjilərinin eksponensial əmsallarının hesablanması Nelder-Mid axtarış metodu vasitəsilə Matlab komputer sistemindən istifadə etməklə aparılmışdır. Optimallaşdırma meyarı aşağıdakı formada idi:

$$F = \min \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{|A_{ij}^{\text{exp}} - A_{ij}^{\text{hesab}}|}{A_{ij}^{\text{exp}}} \right) \rightarrow \min \quad (13)$$

Burada: A_{ij}^{exp} , A_{ij}^{hesab} təcrübədə j-ci komponentin təcrübi çıxım qiyməti; $-$ i-ci təcrübədə j-ci komponentin hesablanmış çıxım qiyməti; m – təcrübələrin sayı; n – komponentlərin sayı. Hesablamalar göstərdi ki, təcrübi və hesablanmış məlumatların xəta dərəcəsi 5-6%-dən artıq deyil. Aşağıda tapılmış konstantların qiymətləri təqdim edilir:

$$k_1 = 1.45 \cdot \exp(-52794.1/RT) \text{ mol} \cdot \text{saat}^{-1} \cdot q_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1.5}$$

$$k_2 = 1.43 \cdot \exp(-68431.6/RT) \text{ mol} \cdot \text{saat}^{-1} \cdot q_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$$

$$k_3 = 1.13 \cdot \exp(-56732.7/RT) \text{ mol} \cdot \text{saat}^{-1} \cdot q_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-2}$$

$$k_4 = 3.02 \cdot 10^{-6} \exp(-55865/RT) \text{ mol} \cdot \text{saat}^{-1} \cdot q_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1.5}$$

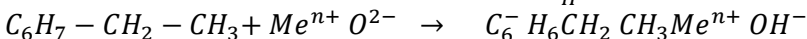
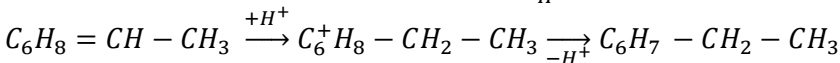
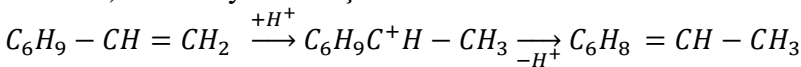
$$k_5 = 4.27 \cdot 10^{-4} \exp(-43628.1/RT) \text{ mol} \cdot \text{saat}^{-1} \cdot q_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1.5}$$

$$k_6 = 3.24 \cdot 10^{-4} \exp(-21658.1/RT) \text{ mol} \cdot \text{saat}^{-1} \cdot q_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1.5}$$

burada E-aktivləşmə enerjisi C/mol ilə verilmişdir.

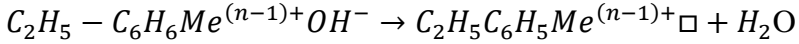
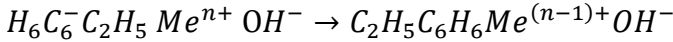
Tədqiqatların nəticələrinə əsasən 4-VTH-nin etilbenzola oksidləşdirici dehidrogenləşməsi katalizatorun səthi oksigen ilə az miqdarda doluqda baş verir. Stiolun yüksək çıxımını əldə etmək üçün katalizatorun səthi nukleofil oksigen ilə orta dərəcədə dolması tələb olunur. Bu şərt, katalizatoru NTE-nin oksidləri ilə modifikasiya etməklə (La_2O_3 , Gd_2O_3 , Nd_2O_3 , Tb_4O_7 -1,5-2,0 küt%) əldə edilir. Bu halda 4-VTH-in oksidləşdirici dehidrogenləşməsi aşağıdakı mərhələlər üzrə gedir.

1) Reaksiyanın turşu-əsaslı mərhələsi :

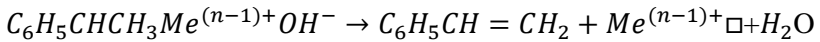
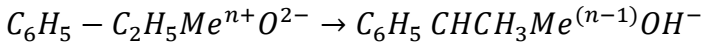
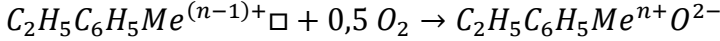


burada $C_6H_8 = CH - CH_3$ etilidentsikloheksen, $C_6H_7 - CH_2 - CH_3$ isə etilsikloheksa-1,3-diendir

2) oksidləşdirici reduksiya mərhələsi;



3) Substratın dehidrogenləşməsi və desorbsiyası



burada $C_6H_5 - C_2H_5$ etilbenzol, $C_6H_5 - CH = CH_2$ isə stirolu, Me^{n+} , $Me^{(n-1)+}$ müxtəlif oksidləşmə dərəcəsinə malik kationlar, \square – katalizatorun səthində anion vakansiyasıdır.

Bu sistemdə alınan katalizatda etilbenzol: stirol nisbəti reduksiyyaya uğramış katalizatorun səthindən etilbenzolun və ya feniletənill radikalının desorbsiya sürətindən asılıdır.

Metilsiklopenten izomerlərinin oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesi üçün reaktor elementinin konstruktiv ölçülərinin hesablanması

1-metilsiklopentadienin oksidləşdirici çevrilməsi nəticəsində reaktorun çıxışında metilsikloheksadienin $Q_1=200$ kq/saat kütlə sürətinə nail olmaq üçün katalizatorun həcmi qiyətini katalizatorun maksimum məhsuldarlığına əsasən

$\left(q_1 = 39.76 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3_{\text{cat}} \text{saat}} \right)$ aşağıdakı düsturla təyin etmişik:

$$V_{\text{cat}}^1 = \frac{Q_1 \left[\frac{\text{kg}}{\text{saat}} \right]}{q_1 \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3_{\text{cat}} \text{saat}} \right]} \approx 5.03 \text{ m}^3$$

Təyin olunmuş katalizator kütləsini hündürlüyü $H=3.3$ m və diametri $D=1.4$ m olan silindrik reaktorda tərپənməz lay şəklində

yerləşdirmək olar.

Eyni qayda olaraq 3-metiltsiklopentadienin oksidləşdirici çevrilməsi nəticəsində reaktorun çıxışında metiltsikloheksadienin $Q_2=200$ kq/saat kütlə sürətinə nail olmaq üçün katalizatorun həcmnin qiymətini katalizatorun maksimum məhsuldarlığına əsasən

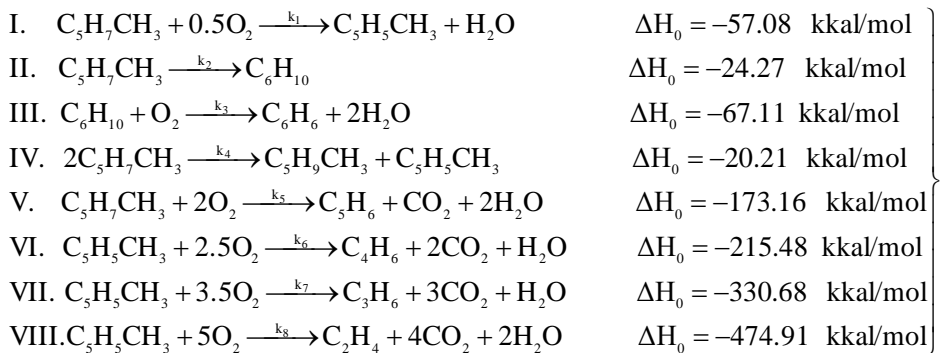
$\left(q_2 = 28.57 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3_{\text{cat}}\text{saat}} \right)$ aşağıdakı düsturla təyin etmişik. Burada 3-

metiltsiklopentadienin oksidləşdirici çevrilməsinin sürəti nisbətən az olduğundan eyni məhsuldarlığa nail olmaq üçün daha iri həcmli reaktor elementi tələb olunur:

$$V_{\text{cat}}^2 = \frac{Q_2 \left[\frac{\text{kg}}{\text{saat}} \right]}{q_2 \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3_{\text{cat}}\text{saat}} \right]} \approx 7.00 \text{ m}^3$$

Təyin olunmuş katalizator kütləsini hündürlüyü $H=3.7$ m və diametri $D=1.54$ m olan silindrik reaktorda tərəpməz lay şəklində yerləşdirmək olar.

Aşağıda standart şərtlər üçün metiltsiklopentenin metiltsiklopentadienə oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin termokimyəvi tənlikləri göstərilib:



İstilik balans tənliyini həll etmək üçün hər bir reaksiyanın istilik effektinin ΔH_{R_j} temperaturdan asılılıqlarını müəyyən etmək

lazımdır:

1) komponentlərin izobarik istilik tutumu üçün:

$$C_{pi} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3$$

2) sistemin izobar istilik tutumunun dəyişikliyi üçün:

$$\Delta C_{pj} = \Delta a_j + \Delta b_j T + \Delta c_j T^2 + \Delta d_j T^3 = \left(\sum_i v_i' a_i^{meh} - \sum_i v_i a_i^{ilk} \right) +$$

$$+ \left(\sum_i v_i' b_i^{meh} - \sum_i v_i b_i^{ilk} \right) T + \left(\sum_i v_i' c_i^{meh} - \sum_i v_i c_i^{ilk} \right) T^2 + \left(\sum_i v_i' d_i^{meh} - \sum_i v_i d_i^{ilk} \right) T^3$$

3) j -reaksiyasının standart istiliyi:

$$\Delta H_{298j} = \left(\sum_i v_i' \Delta H_{298}^{meh} - \sum_i v_i \Delta H_{298}^{ilk} \right)_j$$

4) j -reaksiyasının istiliyinin dəyişməsi:

$$\Delta H_{Rj} = \int_{298}^T \Delta C_{pj} dT + \Delta H_{298j} = \Delta a_j (T - 298) + \frac{\Delta b_j}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c_j}{3} (T^3 - 298^3) +$$

$$+ \frac{\Delta d_j}{4} (T^4 - 298^4) + \Delta H_{298j}$$

və həmçinin standart əmələgəlmə istiliklərinin qiymətləri ΔH_{0i} və istilik tutumlarının empirik əmsalları vasitəsilə prosesdə iştirak edən bütün reaksiyalar üçün onların stexiometrik sxemlərinə uyğun olaraq istilik effektlərinin ΔH_{Rj} temperaturdan asılılıqları müəyyən edilmişdir. Burada v_i və v_i' – ilkin maddələrin və reaksiya məhsullarının i -komponentinin stexiometrik əmasalları; ΔH_{0i}^{ilk} , ΔH_{0i}^{meh} – ilkin maddələrin və reaksiya məhsullarının i -komponentinin standart əmələgəlmə istilikləri; ΔH_{Rj} – j -reaksiyasının istilik effekti; ΔH_{0j} – j -reaksiyasının standart istilik effekti.

Metilsiklopentenin metilsiklopentadienə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesinin kinetik tənlikləri, istilik balans və təzyiq düşgüsünü nəzərə alan tənliklər prosesin tam riyazi modelini təşkil edir:

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{dP_{C_5H_7CH_3}}{dl} &= \rho_k \cdot \frac{\pi D^2}{4} \cdot \frac{RT}{V} (-r_1 - r_2 - 2r_4 - r_5) \\
 \frac{dP_{C_6H_{10}}}{dl} &= \rho_k \cdot \frac{\pi D^2}{4} \cdot \frac{RT}{V} (r_2 - r_3) \\
 \frac{dP_{C_5H_5CH_3}}{dl} &= \rho_k \cdot \frac{\pi D^2}{4} \cdot \frac{RT}{V} (r_1 + r_4 - 3r_6) \\
 \frac{dP_{C_5H_9CH_3}}{dl} &= \rho_k \cdot \frac{\pi D^2}{4} \cdot \frac{RT}{V} r_4 \\
 \frac{dP_{C_6H_6}}{dl} &= \rho_k \cdot \frac{\pi D^2}{4} \cdot \frac{RT}{V} r_3 \\
 \frac{dP_{C_5H_6}}{dl} &= \rho_k \cdot \frac{\pi D^2}{4} \cdot \frac{RT}{V} r_5 \\
 \frac{dP_{C_2-C_4}}{dl} &= \rho_k \cdot \frac{\pi D^2}{4} \cdot \frac{RT}{V} 3r_6 \\
 \frac{dP_{C_6H_6}}{dl} &= \rho_k \cdot \frac{\pi D^2}{4} \cdot \frac{RT}{V} (r_5 + 9r_6) \\
 \frac{dP}{dl} &= - \left(\frac{150}{Re} + 1.75 \right) \cdot \frac{\rho_{\text{ra3}} u_0^2 (1 - \varepsilon)}{d_p g \varepsilon^3} \\
 \frac{dT}{dl} &= \rho_k \cdot \frac{\pi D^2}{4} \times \left\{ - \frac{\alpha(T - T_x)}{\sum_{i=1}^n n_i C_{pi}} - \frac{\sum_{j=1}^m r_j \Delta H_{Rj}}{\sum_{i=1}^n n_i C_{pi}} \right\}
 \end{aligned} \right\}$$

Qeyd etmək lazımdır ki, bu riyazi model struktur identikliyi baxımından hər iki fərdi izomerlərin selektiv oksidləşdirici dehidrogenləşdirmə prosesləri üçün eynidir, parametrik identikliyi isə fərqlidir (kinetik konstantaları və optimal konstruktiv ölçüləri baxımından).

Burada: A_{ij}^{exp} , A_{ij}^{hesab} təcrübədə j-ci komponentin təcrübi çıxım qiyməti; i-ci təcrübədə j-ci komponentin hesablanmış çıxım qiyməti; m – təcrübələrin sayı; n – komponentlərin sayı. Hesablamalar göstərdi ki, təcrübi və hesablanmış məlumatların xəta dərəcəsi 5-6%-dən artıq deyil. Aşağıda tapılmış konstantların qiymətləri təqdim edilir:

$$k_1 = 1.45 \cdot \exp(-52794.1/RT) \text{ mol} \cdot \text{saat}^{-1} \cdot q r_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1.5}$$

$$k_2 = 1.43 \cdot \exp(-68431.6/RT) \text{ mol} \cdot \text{saat}^{-1} \cdot q r_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$$

$$k_3 = 1.13 \cdot \exp(-56732.7/RT) \text{ mol} \cdot \text{saat}^{-1} \cdot q_{\text{r cat}}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-2}$$

$$k_4 = 3.02 \cdot 10^{-6} \exp(-55865/RT) \text{ mol} \cdot \text{saat}^{-1} \cdot q_{\text{r cat}}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1.5}$$

$$k_5 = 4.27 \cdot 10^{-4} \exp(-43628.1/RT) \text{ mol} \cdot \text{saat}^{-1} \cdot q_{\text{r cat}}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1.5}$$

$$k_6 = 3.24 \cdot 10^{-4} \exp(-21658.1/RT) \text{ mol} \cdot \text{saat}^{-1} \cdot q_{\text{r cat}}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1.5}$$

Etilbenzol və stirola 4-vinilsikloheksanın və platin qalliumfosfor saxlayan pentasildə oksidləşdirici dehidrogenləşmə prosesinin optimal şəraitdə aparılması

Optimal reaktor növünün seçilməsi

Oksidləşdirici dehidrogenləşdirməklə 4-vinilsikloheksenin etilbenzol və stirola çevrilməsi prosesinin müəyyən edilmiş kinetik modelə əsaslanaraq həyata keçirilir. Müzakirə olunan proses üçün optimal reaktor növünün seçilməsi reaktorun kinetik modelinə əsaslanaraq müəyyən bir çevirmə dərəcəsini əldə etmək üçün tələb olunan reaksiya həcmlərinin müqayisəsi yolu ilə həyata keçirilmişdir.

Məlumdur ki, ideal sıxışdırma reaktoru üçün tipik model adi differensial tənliklər şəklində təqdim olunur. Öz növbəsində, ideal qarışdırma reaktoru üçün tipik riyazi model aşağıdakı ifadə şəklində təqdim olunur.

$$\left. \begin{aligned} \frac{P_{4-VTH}}{\left(\frac{G_{\text{cat}}}{V_{\text{vol.flow}}}\right)} &= RT(-r_1 - r_4 - r_5) \\ \frac{P_{3-ETHD}}{\left(\frac{G_{\text{cat}}}{V_{\text{vol.flow}}}\right)} &= RT(r_1 - r_2 - r_6) \\ \frac{P_{EB}}{\left(\frac{G_{\text{cat}}}{V_{\text{vol.flow}}}\right)} &= RT(r_2 - r_3 + r_4) \\ \frac{P_{ST}}{\left(\frac{G_{\text{cat}}}{V_{\text{vol.flow}}}\right)} &= RT \times (r_3 + r_5) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Müəyyən edilmiş tənlidlərə əsaslanaraq, bu proses fərdi kompüter vasitəsilə ideal sıxışdırma və ideal qarışdırma reaktorlarında araşdırılmışdır. Araşdırmalar nəticəsində, ideal sıxışdırma reaktorunda reaksiya həcmindən istifadə dərəcəsinin ideal qarışdırma reaktorundan daha yüksək olduğu məlum olmuşdur və çevrilmə dərəcəsi 20%-dən 50%-ə qədər artdıqca, araşdırılmış reaktorların $V_{Q,R}/V_{S,R}$ nisbətinin 1.23-dən 1.45-ə qədər artdığı müəyyən edilmişdir. Eyni nəticələr digər reaksiya şəraitləri üçün də əldə edilmişdir. Kinetik model əsasında aparılan tədqiqatlar göstərmişdir ki, çevrilmə dərəcəsinin artımı ilə seçicilik (məhsul üzrə) qarışdırma reaktorunda əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir.

Beləliklə, yuxarıda göstərilən nəticələrə əsaslanaraq, 4-VTH-nin etilbenzol və stirola oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesi üçün optimal olaraq ideal sıxışdırma reaktoru olduğunu qeyd etmək olar. Belə bir hidrodinamik rejimə sabit katalizator qatı olan reaktorlarla yaxınlaşmaq mümkündür.

Prosesin nəzəri optimallaşdırılması

İnkişaf etdirilmiş kinetik model əsasında nəzərdən keçirilən prosesin nəzəri optimallaşdırılması aparılmışdır. Nəzəri optimallaşdırmanın məqsədi, prosesin maksimum məhsuldarlıq şəraitini müəyyən etməkdir, yəni, müəyyən bir kütlə vahidi üzrə maksimal hədəf məhsulunun çıxarılması üçün şəraitlərin müəyyən edilməsi olmuşdur. Bu prosesdə iki hədəf məhsulu mövcuddur: etilbenzol və stirol. Optimallaşdırma kriteriyası olaraq bu məhsulların çıxarışlarının (etilbenzol + stirol) maksimumlaşdırılması funksiyası qəbul edilmişdir. Əsas rejim parametrləri, bu şəraitləri xarakterizə etmək üçün, başlanğıc 4-vinilsikloheksenin, oksigenin molyar qatılığı, prosesin temperatur və kontakt müddəti seçilmişdir. Beləliklə, optimallaşdırma kriteriyasını aşağıdakı funksional asılılıq şəklində ifadə edilir:

$$q = f \left\{ P_{4-VTH}^0, P_{O_2}^0, T, \frac{G_{cat}}{V_{vol.flow}} \right\} \quad (15)$$

burada: Q – stirol və etilbenzol üzrə katalizatorun məhsuldarlığı, T – temperatur (K), P_{4-VTH}^0 , $P_{O_2}^0$ – VTH-4-vinilsikloheksenin (kPa)

və $P_{O_2}^0$ - oksigenin (kPa). başlanğıc molyar qatılığıdır.

Optimal idarəetmə şəraitlərini müəyyən etmək üçün, katalizatorun məqsədli məhsul üzrə maksimum məhsuldarlığına təmin edən optimal rejimlərin müəyyən edilməsi məqsədilə bu kriteriya aşağıdakı şəkildə ifadə olunur:

$$\max(q_{ST}) = f \left\{ P_{4-VTH}^0, P_{O_2}^0, T, \frac{G_{cat}}{V_{vol.flow}} \right\} \quad (16)$$

Əməliyyat parametrlərinə aşağıdakı məhdudiyətlər qoyulur:

$$320^{\circ}C \leq T \leq 490^{\circ}C \quad \Delta T = 5^{\circ}C$$

$$12 \leq P_{4-VTH}^0 \leq 16 \quad \Delta P_{C_5H_7CH_3} = 0.5 \text{ kPa}$$

$$1 \leq P_{O_2}^0 \leq 5 \quad \Delta P_{O_2} = 0.5 \text{ kPa}$$

$$35 \leq G_{cat}/V_{vol.flow} \leq 125 \quad \Delta \left(\frac{G_{cat}}{V_{vol.flow}} \right) = 5 \frac{kg \text{ saat}}{m^3}$$

PC və müvafiq proqram təminatından istifadə edərək, 4-vinilsikloheksen-1-in etilbenzol və stirola oksidləşdirici dehidrogenləşmə kinetik modelinə əsaslanan parametrik optimallaşdırılma həyata keçirilir. Parametrik optimallaşdırma prosesin bütün parametrləri müəyyən edilən diapazonlarda ardıcıl seçim etməklə, məqsədli məhsullarının bütün çıxım göstəricilərini əldə etməyə və optimallaşdırma meyarına əsaslanaraq ən yaxşı variantı seçməyə imkan verir. Bu zaman hər bir variant üçün katalizatorun məhsuldarlığını hesablamaq üçün aşağıdakı formuldan istifadə olunur:

$$q = \frac{X n_{4-VTH}^0 M_{4-VTH}}{G_{cat}} \quad (17)$$

burada M – 4-vinilsikloheksen-1-in molyar kütləsi, g/mol; X – çevrilmə dərəcəsi, %; G – katalizatorun kütləsi, g; n^0 – 4-vinilsikloheksen-1-in başlanğıc həcmi sürəti, mol/saat. Mol sürətini parsial təsirindən istifadə edərək, Mendeleyev-Klapeyron tənliyi ilə ifadə etdikdə, katalizatorun məhsuldarlığı aşağıdakı şəkildə olur:

$$q = \frac{X \left(\frac{P_{4-VTH}^0 V_{vol.flow}}{RT} \right) M_{4-VTH}}{G_{cat}} \quad (18)$$

Optimallaşdırma “Matlab” proqram sistemi vasitəsilə Nelder-Mid axtarış metodu əsasında həll edilir. Bu zaman optimal olaraq proses temperaturu $T = 470^\circ\text{C}$, katalizatorun məhsuldarlığı $q = 0.0045 \text{ g}/(\text{g cat h})$, 4-vinilsikloheksen-1-in çevrilmə dərəcəsi $X = 72\%$, stiolun çıxımı 22% və etilbenzolun çıxımı isə 38% oldu.

Reaktor elementinin konstruktiv ölçülərinin hesablanması

Oksidləşdirici dehidrogenləşmə prosesində 4-vinilsikloheksen-1-in etilbenzol və stirola çevrilməsi üçün iki məqsədli məhsulun ümumi istehsalını $Q = 250 \text{ kq/saat}$ olaraq təyin edək.

Buna görə də, katalizatorun müəyyən edilmiş maksimum istehsalına uyğun olaraq, $\left(q = 17.85 \frac{\text{kq}}{\text{m}_{cat}^3 \text{saat}} \right)$, tələb olunan katalizatorun həcmi belə olacaq:"

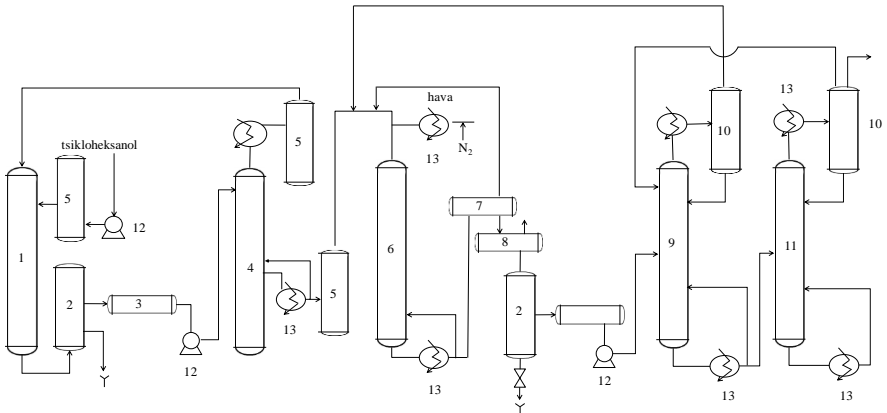
$$V_{cat} = \frac{Q \left[\frac{\text{kq}}{\text{saat}} \right]}{q \left[\frac{\text{kq}}{\text{m}_{cat}^3 \text{saat}} \right]} \approx 14 \text{ m}^3 \quad (19)$$

Verilən katalizatorun həcmi silindrik reaktor elementində sabit lay şəklində yerləşdirilə bilər, konstruktiv ölçüləri: diametr $D = 1.8 \text{ m}$, reaktorun hündürlüyü $H = 5.5 \text{ m}$.

Metilsiklopentenin metilsiklopentadienə oksidləşdirici dehidrogenləşmə prosesinin prinsipial texnoloji sxemi

Metilsiklopentenin oksidləşdirici dehidrogenləşdirilməsi prosesini kinetik modelinə və riyazi modelləşdirilməsinə əsasən

optimal reaktor tipinin seçilməsi bu prosesin prinsipial texnoloji sxemini işləyib hazırlamağa imkan verir (sxem 1)



Sxem 1. Metilsiklopentenin oksidləşdirici dehidrogenləşdirilməsi ilə metilsiklopentadienin alınması prosesinin prinsipial texnoloji sxemi.

Prinsipial texnoloji sxemdə tsikloheksanol istidəyişdirici (5) vasitəsilə dehidratlaşma reaktoruna (1) verilir. Burada proses 350-380°C -də aparıldığından dehidratlaşma ilə bərabər əmələgələn tsikloheksenin izomerləşməsi də baş verir. İzomerləşmə dərəcəsi bu reaktorda 39-42 % təşkil edir. Reaksiya məhsulu ayırıcı kalonda (2) sudan ayrıldıqdan sonra quruducuya (3) göndərilir. Qurudulmuş karbohidrogen qarışığı nasos vasitəsilə rektifikasiya (4) kolonuna göndərilir. Rektifikasiya olunanda ayrılan 64-72°C fraksiyası ~95-98% metilsiklopentenin izomerlərindən ibarət olub buxar qızdırıcısından (5) keçməklə dehidrogenləşmə reaktoruna yönəldilir. Rektifikasiya kolonundan ayrılan 80-82°C fraksiyası (96-98 % tsikloheksendən ibarətdir) yenidən izomerləşməsi üçün (1) kolonuna resirkulyasiya olunur. Dehidrogenləşmə prosesini aparmaq üçün (6) reaktoruna göndərilir. Eyni zamanda tsikloheksanol fraksiyası (qalıq) yenidən (1) reaktoruna resirkulyasiya edilir. Reaktor kimi 1x18H9T paslanmayan poladdan hazırlanmış temperaturu ölçmək üçün termocüt yuvaları və katalizatoru saxlamaq üçün metal torla təchiz olunmuş borulardan istifadə olunur. Reaktora hava təmizləyici qurğular və qızdırıcı vasitəsilə qızdırılmış hava da verilir. Havanın

verilmə sürəti reometrlə ölçülür. İstiliyin ötürülməsi katalizator layında yerləşdirilmiş soyuducu vasitəsilə həyata keçirilir.

Metiltsiklopentenin oksidləşdirici dehidrogenləşmə prosesi stasionar vəziyyətdə olan Fe-Nd-O/HNaMor üzərində atmosfer təzyiqində aparılır. Katalizatorun yuxarı layında temperatur 400-420°C, orta və aşağı layda isə 450-470°C-dir. Xammalın verilmə sürəti 0,5-1,0 s⁻¹-dir. Havanın verilmə sürəti 0,1-0,15 l/dəq-dir. Katalizatorun işləmə müddəti 100 saatdır, başqa sözlə bu müddət ərzində o aktivliyini itirmədən işləyir. Reaksiya məhsulu (6) reaktorundan istidəyişdirici –soyuducudan keçməklə 25-40° C-yə qədər soyudulur və çökdürücüyə daxil olur. Burada üzvi lay su layından ayrılır və dimerləşmə (8) kolonuna verilir. Yüngül fraksiya (MTPE və benzol) dehidrogenləşmə reaktoruna resirkulyasiya edilir. Metiltsiklopentadienin dimeri isə qəbulediciyə daxil olur.

MTPE-nin dehidrogenləşmə prosesinin material balansı laboratoriya qurğusunda alınan nəticələrə görə tərtib edilmişdir:

- maye məhsulların çıxımı 94,0 %, qaz və suyun, habelə itkinin miqdarı - 6 % təşkil edir.

- MTPD-nin dimer şəklində çıxımı potensialdan 88,0 % təşkil edir.

- yüngül fraksiyadan çıxarılan və resirkulyasiya edilən MTPE-nin miqdarı potensialdan 95,2 % təşkil edir.

4-vinilsikloheksenin etilbenzol və stirola oksidləşdirici dehidrogenləşmə prosesinin prinsiplial texnoloji sxemi və material balansı

4-vinilsikloheksenin Fe-Nd-O/HNa-Mor katalizatorunun iştirakı ilə oksidləşdirici dehidrogenləşdirmə prosesi üç əsas mərhələdən ibarətdir:

1. divinilin mis-tərkibli katalizatorun iştirakı ilə [4-2]tsiklodimerləşməsi;
2. 4-vinilsikloheksenin axınlı sistemdə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi ilə etilbenzol və stirol qarışığının alınması;
3. rektifikasiya yolu ilə etilbenzol və stirolun yüksək təmizlik

NƏTİCƏLƏR

1. Tsikloheksanol əsasında metiltsiklopentenin izomerlərinin alınması və ondan metiltsiklopentadienin oksidləşdirici dehidrogenləşmə yolu ilə alınmasının kinetik modeli işlənib hazırlanmışdır.

Təcrübi nəticələr əsasında prosesin funksionallaşmasını xarakterizə edən göstəricilərin asılılıqlarının statistik tədqiqatları məsələsi öz həllini tapmışdır. Təcrübənin həcmi və optimallaşmanın effektivliyi səviyyələrin sayından asılıdır [5,8,9,13].

2. Reqrassion modelin qurulması üçün BoxBenkinD proqram modulundan istifadə edilmişdir. Proqram təxmini matrisin qurulmasını, üçfaktorlu modelin əmsalının hesablanmasını və modelin adekvatlığını yoxlamaqla (Fişer kriteriyasına görə) reqrassion analizin aparılmasını, eləcə də təcrübi verilənlər və alınmış nəticələr arasındakı fərqin hesablanmasını təmin edir [10,16].

3. Müasir kompyuter vasitələri informasiyaların işlənməsi və təcrübi yolla reqrassiya tənliyinin, məsələn, müxtəlif modellər üçün hesablanmış qalıq dispersiyasının (S_{qal}^2) dəyərlərinin müqayisəsi yolu ilə seçilməsi üçün geniş imkanlar yaradır.

Məqsədli məhsulun çıxımının faktordan asılılığı xətti reqrassiya şəklində qəbul edilmişdir.

$$y=b(1)+b(2)*x_1+b(3)*x_2+b(4)*x_3+b(5)*(x_1.^2-2/3)+b(6)*(x_2.^2-2/3) [19]$$

4. Optimallaşdırma məsələsini həll etmək üçün xətti proqramlaşdırmanın müasir alqoritmləri olan Matlab-6 proqramından istifadə edilmişdir. Optimallaşdırma məsələsinin həlli göstərdi ki, tsikloheksanolun ən yüksək çıxımı $Y_{1opt}=40$, $X_1=15,49$ KPa, $X_2=1,55$ KPa və $X_3=483^0C$ olduqda əldə olunur.

Kinetik modelin sürət sabitlərinin ədədi qiymətləri xüsusi proqram sistemi vasitəsilə təyin edilmişdir. Belə ki, 1-metiltsiklopentenin çevrilməsi üçün aşağıdakı sabitlər təyin olunmuşdur:

$$k_1 = 1.25 \cdot \exp(-72896.1/RT) \text{ mol} \cdot \text{saat}^{-1} \cdot q_{r_{cat}}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1.5}$$

3-metiltsiklopentenin çevrilməsi üçün isə:

$$k_1 = 2.94 \cdot 10^{-2} \exp(-55211.5/RT) \text{ mol} \cdot \text{saat}^{-1} \cdot q_{r_{cat}}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1.5}$$

Proses göstərilən kinetik modellər əsasında müxtəlif texnoloji rejimlərdə: $T = 623-723$ K, həcmi sürətin $v = 62.9-426.2$ saat⁻¹, karbohidrogenin başlanğıc parsial təzyiqinin $P_{C_5H_7CH_3} = 12.7-15.5$ kPa və oksigenin başlanğıc parsial təzyiqinin $P_{O_2} = 1.5-4.7$ kPa qiymətlərində personal kompüter vasitəsilə hər iki tip reaktor üçün tədqiq edilmişdir [19].

5. Nəzəri optimallaşdırmanın məqsədi, katalizatorun vahid kütləsinə görə (və yaxud həcminə) məqsədli məhsulun maksimum alınmasına nail olunması üçün prosesin şərtlərini müəyyən etməkdir, yəni əsas məhsulun maksimum məhsuldarlığını təmin edən prosesin rejim parametrlərinin təyini. Bu şərtləri xarakterizə edən əsas rejim parametrləri kimi aşağıdakılardan istifadə olunmuşdur: metilsiklopentenin başlanğıc mol qiyməti, oksigenin ilkin mol qiyməti, prosesin temperaturu və kontakt müddəti. Onda optimallaşdırma meyarını aşağıdakı funksional asılılıqla göstərmək

$$\text{olar: } q_{C_5H_5CH_3} = f \left\{ P_{C_5H_7CH_3}^0, P_{O_2}^0, T, \frac{G_{\text{catt}}}{V} \right\},$$

Parametrik optimallaşdırma metilsiklopentenin metilsiklopentadienə və 4-vinilsikloheksenin etilbenzol və stirola oksidləşdirici dehidrogenləşməsi üçün tərtib olunmuş kinetik model əsasında müvafiq proqram təminatından istifadə etməklə həyata keçirilmişdir.

1-metilsiklopentenin oksidləşdirici çevrilməsi nəticəsində reaktorun çıxışında metilsiklopentadienin $Q_1 = 200$ kq/saat kütlə sürətinə nail olmaq üçün katalizatorun həcmi qiyətini katalizatorun maksimum məhsuldarlığına əsasən aşağıdakı kimi müəyyən olunur $\left(q_1 = 39.76 \frac{\text{kg}}{\text{m}_{\text{cat}}^3 \text{saat}} \right)$ [14,15,17].

6. Metilsiklopentenin izomerlərinin metilsiklopentadienə və 4-vinilsikloheksenin etilbenzola və stirola oksidləşdirici dehidrogenləşmə proseslərinin riyazi modelləşdirilməsinə əsasən onların optimal rejimi və texnoloji parametrlərini qiymətləndirmək aparatların konstruksiyasını seçmək imkanı vermişdir. Proseslərin mümkün texnoloji sxemi araşdırılmış və material balansı verilmişdir [1,2,3,4,6,7,11,12].

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı məqalə və tezislərdə çap edilmişdir:

1. Алимарданов, Х.М. Влияние оксидов редкоземельных элементов и щелочных металлов на активность Pt-Ga пентасилов в реакции окислительного дегидрирования 4-винилциклогексена в этилбензол и стирол / Х.М.Алимарданов, Ф.М.Велиева, А.А.Джалилова, Н.М.Рагимова // Украина Теоритическая и экспериментальная химия. – 2013. Т.49, №2, – с.104-109.

2. Алимарданов, Х.М. Кинетические закономерности и механизм окислительного дегидрирования 4-винилциклогексена в этилбензол и стирол на металлсодержащих цеолитах семейства пентасил // Х.М.Алимарданов, Ф.М.Велиева, А.А.Джалилова, Н.М.Рагимова. // Санкт Петербург Журнал Прикладная химия. – 2013. Т.86, №7, – с.971-978.

3. Алимарданов, Х.М., Велиева, Ф.М., Абасов, С.И. Каталитическое дегидроалкилирования метилциклогексана и фракций прямогонного бензина метанолом в присутствии модифицированных форм пентасила // Санкт Петербург, Международным форм. – 17-19 сентября, – 2013, – с.23-24.

4. Алимарданов, Х.М. Разработка статистической модели и решение задачи оптимизации процесса окислительного дегидроксилирование дегидроксилирования 4-винилциклогексена-1 в этилбензол и стирол // Х.М.Алимарданов, Ф.М.Велиева, А.А.Джалилова, Н.М.Рагимова // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2014, том 15, №4 (60), с 429-435.

5. Алимарданов, Х.М. Modeling of the oxidative dehydrogenation of isomers methylcyclopentene into methylcyclopentadiene // Kh.M.Alimardanov, F.M.Velievaya, N.M.Rahimova // International Journal of Scientific Engineering and Applied Science (ISSN:2395-3470), 2017, s.23-34.

6. Велиева, Ф.М Оптимизация конструктивно-режимных параметров процесса окислительного дегидрирования 4-

винилциклогексана в этилбензол и стирол на платинногаллийфосфор-содержащем пентасиле // Ф.М.Велиева, Х.М.Алимарданов, Н.М.Рагимова. // Нефте переработка и нефте химия, 2019.

7. Rəhimova, N.M. Etibenzolda 4-vinilsikloheksanın və platinqaliumfosfor saxlayan pentasildə strolun oksidləşdirici dehidrogenləşmə prosesinin optimal şəraitdə aparılması // N.M.Rəhimova // Sumqayıt Dövlət Universiteti “Elmi Xəbərlər” jurnalı, Sumqayıt, - 2019. cild 19, №2, – s.37-44.

8. Рагимова, Н.М. Кинетические закономерности и механизм реакции окислительного дегидрирования изомеров метилциклопентена / Н.М.Рагимова. // Молодой ученый. – 2021. № 19 (361), – с. 4-9.

9. Велиева, Ф.М. Dynamic kinetik model of the process of oxidation dehydrogenation of methylcyclopentene isomers / Ф.М.Велиева, Х.М.Алимарданов, Н.М.Рагимова // Processes of petrochemistry and oil Refining, – 2021. Vol.22, No.2, – p.293-302.

10. Rahimova, N.M. Creation of a mathematical model of the process of oxidative dehydrogenation of individual isomers of methylcyclopentene to methylcyclopentadiene / N.M.Rahimova, R.Safarov, H.M.Alimardanov // Processes of petrochemistry and oil Refining, – 2023. Vol.24, No3, – p. 576-588.

11. Alimardanov, H.M. Mathematical Modeling And Optimization Of The Process Of Oxidative Dehydrogenation Of 4-Vinylcyclohexene Into Ethylbenzene And Styrene / H.M.Alimardanov, N.R. Rahimova, A.A. Jalilova, A.R.Safarov // Processes of petrochemistry and oil Refining, – 2025. Vol. 26, No. 2, – p.371-382.

12. Алимарданов, Х.М. Велиева, Ф.М., Рагимова, Н.М., Джалилова, А.А., Мухтарова А.М. Моделирование процесса окислительного дегидрирования 4-винилциклогексана в этилбензол и стирол // Республиканской научной конференции, посвященной 90-летию юбилею Академика Т.Шахтагинского, – октябрь 2015.

13. Алимарданов Х.М., Велиева, Ф.М., Рагимова, Н.М. Кинетические закономерности реакции окислительного

дегидрирования изомеров метилцикло-пентена в метилциклопентадиены. // Konfrans Ümummilli lider N.Əliyevin anadan olmasının 93-cü il dönmünə həsr olunub. – Gəncə, – 12-13 may 2016, – s.120-124.

14. Алимарданов Х.М., Велиева, Ф.М., Рагимова, Н.М. Оптимальное проектирование адиабатического реактора процесса окислительного дегидрирования 4-винилциклогексана в этилбензоли стирол. // IX Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, – Баку, – 4-5 октября 2016, – с.88.

15. Велиева, Ф.М., Рагимова, Н.М, Рзаева, И.А. Динамическая кинетическая модель процесса, учитывающая изменение каталитической активности вдоль радиуса катализатора // Ümummilli lider N.Əliyevin anadan olmasının 94-cü ildönümünə həsr olunub. Müasir təbiət elmlərinin aktual problemləri beynəlxalq elmi konfrans, – Gəncə, – 04-05 may, – 2017, – s.108-110.

16. Алимарданов, Х.М., Велиева, Ф.М., Рагимова, Н.М., Рзаева, И.А. Динамическая модель процесса окислительного дегидрирования изомеров метилциклопентена в метилциклопентадиен вдоль радиуса катализатора//Akademik B.Zeynalovun 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi-texniki konfrans, - Bakı, – 2017, –29-30 iyun, – s. 164.

17. Велиева, Ф.М., Алимарданов, Х.М., Рагимова, Н.М. Математическое моделирование динамики процесса окислительного дегидрирования 4-винилциклогексана в этилбензол и стирол метанолом в адиабатическом реакторе с посекционной подачей кислород-содержащего газоносителя./ Akademik. // M.Nağıyevin 110 illiyinə həsr olunmuş “NAĞIYEV QİRAƏTLƏRİ” elmi konfransı. Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, – 2018, – s. 305.

18. Велиева, Ф.М., Алимарданов, Х.М., Рагимова, Н.М. Кинетическая модель процесса окислительного дегидрирования изомеров метилциклопентена в метилциклопентадиен на зерне катализатора // АМЕА НКРİ-nin 90 illiyinə həsr olunmuş konfrans, – Bakı, – 2019.

19. Alimardanov, H.M., Rahimova, N.M. Creation of a mathematical model of the process of oxidative dehydrogenation of individual isomers of methylcyclopentene to methylcyclopentadiene // Akademik M.Məmmədyarovun 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Elmi konfrans, – 26-27 sentyabr, – 2024, – s.298-299.

20. Əlimərdanov, H.M., Rəhimova, N.M. Vinilsikloheksenin etilbenzol və stirola oksidləşdirici dehidrogenləşmə prosesinin optimallaşdırılması // Akademik S.Mehdiyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Elmi konfrans, – 19-20 dekabr 2024, – s.157-158.



Dissertasiyanın müdafiəsi “31” oktyabr 2025-cü il tarixində saat 13⁰⁰-da akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.17 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

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

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

Avtoreferatın elektron versiyası Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun rəsmi internet saytında www.nkpi.az yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat “30” sentyabr 2025-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 29.09.2025

Kağız formatı: A5

Həcm: 39497

Tiraj: 100