

METİLSİKLOHEKSANIN METİLSİKLOHEKSADIENƏ OKSIDLƏŞDİRİCİ DEHİDROGENLƏŞMƏSİ PROSESİNİN RİYAZİ MODELİNİN YARADILMASI VƏ PRİNSİPİAL TEXNOLOJİ SXEMİN TƏRTİBATI

A.M.Əliyev, Ə.İ.Kərimov, A.R.Səfərov, V.M.Yarıyev, X.A.Əliyeva

Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi

akademik M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu

E-mail: agadadashaliyev@gmail.com, kerimov.alibala@mail.ru, agil_s@mail.ru;

yariyev.v@mail.ru, tora.adpu@mail.ru

Açar sözlər: metilsikloheksan, metilsikloheksadien, seolit katalizatoru, riyazi model, prinsipial texnoloji sxem

Xülasə. Modifikasiya olunmuş aktiv metalseolit katalizatoru üzərində metilsikloheksanın metilsikloheksadienə selektiv oksidləşdirici dehidrogenləşdirmə prosesinin kinetik modeli əsasında reaktor tipinin seçimi və nəzəri optimallaşdırılması aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, baxılan prosesi ideal sıxışdırma tipli reaktorda aparılması daha məqsədəuyğundur. Prosesin nəzəri optimallaşdırılması nəticəsində optimal texnoloji rejimləri təyin olunmuşdur. Reaktor elementinin verilmiş məhsuldarlığa görə optimal konstruktiv ölçüləri hesablanmışdır. İstilik effektlərini və təzyiq düşkünlüyü nəzərə alaraq prosesin tam riyazi modeli və prinsipial texnoloji sxemi tərtib olunmuşdur.

Giriş

Hazırda metilsikloheksanın dehidrogenləşdirilməsi prosesi mövcud deyil və üzvi maye hidridin katalitik dehidrogenləşməsinə dair tədqiqatlar ətraflı araşdırılmamışdır. Aşağı temperaturda və atmosfer təzyiq altında yüksək stabilliyə, katalitik aktivliyə və məhsul seçiciliyinə malik dehidrogenləşdirmə katalizatorlarının işlənilib hazırlanması metilsikloheksanın dehidrogenləşmə prosesinin sənayeləşdirilməsinin əsas məsələsidir [1]. Sintetik reaktiv yanacaqların inkişafında mühüm tendensiya onların sintezində doymamış siklik karbohidrogenlərin istifadəsidir. Bu baxımdan metilsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşdirilməsi yolu ilə qiymətli məhsulun - metilsikloheksadien-1,3-ün sintezi mühüm nəzəri və praktiki əhəmiyyətə malikdir [2]. Bu birləşmənin alınması üçün sənaye üsullarının müəyyən çatışmazlıqlarını nəzərə alaraq, M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda metilsikloheksanın metilsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi üçün effektiv seolit katalizatoru işlənilib hazırlanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, tərkibində 0,5% Co^{2+} və 0,25% Cr^{3+} olan təbii klinoptilolit bu reaksiyada nisbətən yüksək aktivlik göstərir [3,4]. Bu katalizatorunda prosesin kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmiş və onların əsasında nəzəri cəhətdən əsaslandırılmış kinetik modeli işlənilib hazırlanmışdır [4].

Real aparatlarda kimyəvi reaksiya fiziki proseslərlə müşayiət olunur və hidrodinamika, istilik və kütlə mübadiləsi prosesləri ilə şərtlənir. Beləliklə, reaksiyanın kimyəvi kinetikasi real prosesi tam şəkildə əks etdirmir. Buna görə də, göstərilən prosesi sənaye miqyasında reallaşdırılması üçün onun riyazi modeli tərtib olunmaqla makrokinetik faktorlar nəzərə alınmalıdır.

Təqdim olunan məqalədə əsas məqsəd baxılan prosesin optimal lahiyələndirilməsi məsələsinin həlli ilə bağlıdır. Bu da öz növbəsində kinetik model əsasında reaktor tipinin seçilməsini, nəzəri optimallaşdırılmasının aparılmasını, reaktor elementinin verilmiş məhsuldarlığa uyğun olaraq optimal konstruktiv ölçülərinin hesablanmasını və prosesin tam riyazi modelinin yaradılmasını nəzərdə tutur.

Reaktorun optimal tipinin seçilməsi

Baxılan proses üçün optimal reaktor tipinin seçilməsi, onun kinetik modeli əsasında müxtəlif reaktorlarda verilmiş çevrilmə dərəcəsini əldə etmək üçün lazım olan həcmələri müqayisə etməklə aparılmışdır. İdeal reaktorların iki növü mövcuddur, ideal qarışdırma və ideal sıxışdırma tipli reaktorlar [5; s. 88-133]. Prosesin gedişi məhz bu iki tip reaktorda tədqiq edilmişdir.

Modifikasiya olunmuş seolitlər üzərində metilsikloheksanın metilsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşmə prosesinin kinetik modelini ideal sıxışdırma tipli reaktor üçün aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\begin{aligned} \frac{dA_1}{d\left(\frac{G_k}{n_{C_7H_{14}}^0}\right)} &= k_{11}P_{C_7H_{14}} \left\{ \frac{-\sqrt{\frac{k_{11}P_{C_7H_{14}}}{k_{10}P_{O_2}}} + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{k_{11}P_{C_7H_{14}}}{k_{10}P_{O_2}}}\right)^2 + 4\left(\frac{k_{11}P_{C_7H_{14}}}{k_{12}} + 1\right)}}{2\left(\frac{k_{11}P_{C_7H_{14}}}{k_{12}} + 1\right)} \right\}^2 \\ \frac{dA_2}{d\left(\frac{G_k}{n_{C_7H_{14}}^0}\right)} &= k_3P_{C_7H_{14}} \left\{ \frac{-\left(\sqrt{\frac{k_3P_{C_7H_{14}}}{k_1P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_3P_{C_7H_{14}}}{k_2P_{O_2}}}\right) + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{k_3P_{C_7H_{14}}}{k_1P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_3P_{C_7H_{14}}}{k_2P_{O_2}}}\right)^2 + 4\frac{k_3P_{C_7H_{14}}}{k_4}}}{2\frac{k_3P_{C_7H_{14}}}{k_4}} \right\}^2 \\ \frac{dA_3}{d\left(\frac{G_k}{n_{C_7H_{14}}^0}\right)} &= k_8P_{C_7H_{14}} \left\{ \frac{-\left(\sqrt{\frac{k_8P_{C_7H_{14}}}{k_5P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8P_{C_7H_{14}}}{k_6P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8P_{C_7H_{14}}}{k_7P_{O_2}}}\right) + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{k_8P_{C_7H_{14}}}{k_5P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8P_{C_7H_{14}}}{k_6P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8P_{C_7H_{14}}}{k_7P_{O_2}}}\right)^2 + 4\frac{k_8P_{C_7H_{14}}}{k_9}}}{2\frac{k_8P_{C_7H_{14}}}{k_9}} \right\}^2 \\ \frac{dA_4}{d\left(\frac{G_k}{n_{C_7H_{14}}^0}\right)} &= \frac{k_{13}K_1P_1K_6P_2}{\left(1 + K_1P_1 + \sqrt{K_2P_2 + K_3P_3 + K_4P_4 + K_5P_5 + K_6P_2}\right)^2} + \\ &+ \frac{k_{14}K_3P_3K_6P_2}{\left(1 + K_1P_1 + \sqrt{K_2P_2 + K_3P_3 + K_4P_4 + K_5P_5 + K_6P_2}\right)^2} + \frac{k_{15}K_4P_4K_6P_2}{\left(1 + K_1P_1 + \sqrt{K_2P_2 + K_3P_3 + K_4P_4 + K_5P_5 + K_6P_2}\right)^2} \end{aligned} \quad (1)$$

Burada $P_1 = P_{C_7H_{14}}$, $P_2 = P_{O_2}$, $P_3 = P_{C_7H_{12}}$, $P_4 = P_{C_7H_{10}}$, $P_5 = P_{C_7H_8}$, $P_6 = H_2O$; A_1 , A_2 , A_3 və A_4 indekslərə müvafiq olaraq C_7H_{12} , C_7H_{10} , C_7H_8 və CO_2 -un çıxımlarıdır. Komponentlərin parsial təzyiqləri aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P \quad (2)$$

Burada P_i – i -komponentin parsial təzyiqi, atm; P – sistemin ümumi təzyiqi (1 atm).

Hər iki tip reaktor üçün material balansını aşağıdakı kimidir:

$$\begin{aligned} n_{C_7H_{14}} &= n_{C_7H_{14}}^0 - (A_1n_{C_7H_{14}}^0 - A_2n_{C_7H_{14}}^0 - A_3n_{C_7H_{14}}^0 - A_4n_{C_7H_{14}}^0)/100; \\ n_{H_2O} &= (A_1n_{C_7H_{14}}^0 + A_2n_{C_7H_{14}}^0 + A_3n_{C_7H_{14}}^0 + 5A_4n_{C_6H_{12}}^0)/100; \\ n_{O_2} &= n_{O_2}^0 - \left(\frac{1}{2}A_1n_{C_7H_{14}}^0 - \frac{1}{2}A_2n_{C_7H_{14}}^0 - 10.5A_4n_{C_7H_{14}}^0\right)/100; \\ n_{C_7H_{12}} &= A_1n_{C_7H_{14}}^0/100; \quad n_{C_7H_{10}} = A_2n_{C_7H_{14}}^0/100; \\ n_{C_7H_8} &= A_3n_{C_7H_{14}}^0/100; \quad n_{CO_2} = 7A_4n_{C_7H_{14}}^0/100. \end{aligned} \quad (3)$$

İdeal qarışdırma tipli reaktor üçün işə prosesin kinetik modeli (1) cəbri forma şəklində ifadə olunmuşdur. Proses göstərilən kinetik modellər əsasında müxtəlif texnoloji rejimlərdə: $T = 320-400^{\circ}\text{C}$, həcmi sürətin $V = 1000-3000 \text{ saat}^{-1}$, oksigenin parsial təzyiqinin $P_{\text{O}_2} = 0.04 - 0.20 \text{ atm}$ və metilsikloheksanın parsial təzyiqinin $P_{\text{C}_7\text{H}_{14}} = 0.06 - 0.25 \text{ atm}$ qiymətlərində personal kompüter vasitəsilə hər iki tip reaktor üçün tədqiq edilmişdir. Məsəl üçün 380°C temperaturda metilsikloheksan və oksigenin $n_{\text{C}_7\text{H}_{14}}^0 \div n_{\text{O}_2}^0 = (0.00902:0.02706) \div (0.01129:0.03386) \text{ mol/saat}$ molyar nisbətlərinin intervalında aparılan tədqiqatların nəticələri göstərilmişdir ki, sıxışdırma reaktorda bütün çevrilmə dərəcələri üçün reaksiya həcmnin istifadə əmsalı qarışdırma reaktorundan daha çoxdur. Çevrilmə dərəcəsinin 35%-dən 50%-a qədər artması tədqiq olunan reaktorların həcmələrinin nisbətləri $V_{i.Q}/V_{i.S}$ 1.23-dən 1.45-ə qədər yüksəkdir. Analoji nəticələr başqa texnoloji rejimlərdə də müşahidə olunur. Həmçinin, kinetik model əsasında tədqiqatlar göstərdi ki, çevrilmə dərəcəsinin artması ilə qarışdırma reaktorunda məqsədli məhsulun selektivliyi sıxışdırma reaktorundan daha azdır. Beləliklə, kinetik modellər əsasında aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, metilsikloheksanın metilsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşmə prosesi üçün optimal reaktor ideal sıxışdırma tipli reaktordur.

Prosesinin nəzəri optimallaşdırılması

Məqsədli məhsul – metilsikloheksadienə görə, katalizatorun maksimal məhsuldarlığını təmin etmək üçün prosesin kinetik tənlik əsasında nəzəri optimallaşdırılması aparılmışdır. Nəzəri optimallaşdırılması nəticəsində prosesin optimal texnoloji rejimləri müəyyən edilmişdir. Metilsikloheksadienə görə məhsuldarlığı aşağıdakı düsturla təyin etmək olar:

$$q_{\text{C}_6\text{H}_7\text{CH}_3} = f\left(T, n_{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3}^0, \theta, \frac{G_{\text{kat}}}{n_{\text{C}_6\text{H}_7\text{CH}_3}^0}\right) \quad (4)$$

Burada $q_{\text{C}_6\text{H}_7\text{CH}_3}$ – katalizatorun metilsikloheksadienə görə məhsuldarlığı, $q_r/(\text{saat } q_{r_{\text{kat}}})$; T – reaktorun temperaturu, $^{\circ}\text{C}$; $\frac{G_{\text{kat}}}{n_{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3}^0}$ – kontakt müddəti, $(q_{r_{\text{kat}}} \text{ saat})/\text{mol}$; θ – metilsikloheksanın oksigenə olan mol nisbəti, vahidsiz ölçü; n_1^0 – metilsikloheksanın ilkin qiyməti, mol/saat .

Yaradılmış kinetik model [4] əsasında katalizatorun maksimum məhsuldarlığını təmin edən rejim parametrlərinin təyini məqsədilə məqsədli funksiyanı (optimallaşdırılma kriteriyasını) aşağıdakı kimi göstərmək olar:

$$\max(q_{\text{C}_6\text{H}_7\text{CH}_3}) = f\left(T, n_{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3}^0, \theta, \frac{G_{\text{kat}}}{n_{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3}^0}\right) \quad (5)$$

Texnoloji şərtlərə görə, parametrlərin təyini zamanı aşağıdakı məhdudiyətlər nəzərə alınmışdır:

$$\begin{aligned} 320^{\circ}\text{C} &\leq T \leq 400^{\circ}\text{C} \\ 70 &\leq \frac{G_{\text{kat}}}{n_{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3}^0} \leq 200 \\ 0.01 &\leq n_{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3}^0 \leq 0.05 \\ 0.5 &\leq \theta \leq 2.0 \end{aligned}$$

Məsələ prosesin kinetik modelin və material balansın əsasında həll olunmuşdur. Burada mövcud məhdudiyyətləri nəzərə alaraq, kinetik model əsasında (1) katalizatorun məhsuldarlığı hər bir variant üçün aşağıdakı düsturla hesablanmışdır:

$$q = \frac{Xn_{C_6H_7CH_3}^0 M_{C_6H_7CH_3}}{G_{kat}}, \quad (6)$$

burada $M_{C_6H_7CH_3}$ – metilsikloheksadienin molekulyar çəkisi.

Qoyulmuş məsələ «Matlab» proqram sistemində [6, s.556-559] Nelder-Mid axtarış üsulundan istifadə etməklə [7] həll edilmişdir və aşağıdakı nəticələr alınmışdır: $T=380^{\circ}C$; $n_{C_6H_{11}CH_3}^0 = 0.024$

mol/saat; $\theta=0.9$; $\frac{G_{kat}}{n_{C_6H_{11}CH_3}^0} = 150(qr_{kat} \text{ saat})/\text{mol}$. Bu şərtlər nəticəsində katalizatorun məhsuldarlığı

$q_{C_6H_7CH_3} = 0.250 qr/(qr_{kat} \text{ saat})$, metilsikloheksana görə çevrilmə dərəcəsi $X=50\%$, metilsikloheksadienin çıxımı isə 15% olmuşdur.

Prosesin tam riyazi modelin tərtib olunması

Sənaye miqyasında prosesi 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 təzyiq düşküsünü nəzərə alan tənliklər əlavə olunaraq prosesin tam riyazi modeli hazırlanmışdır.

Reaktorun çıxışında metilsikloheksadienin $Q = 2000$ kq/saat kütlə sürətinə nail olmaq üçün katalizatorun həcmnin qiymətini katalizatorun maksimum məhsuldarlığına əsasən

$\left(q = 0.250 \frac{qr}{qr_{kat} \text{ saat}} \right)$ aşağıdakı düsturla təyin etmişik:

$$V_{kat} = \frac{Q}{q \cdot \rho_{kat}} \approx 9.5 \text{ m}^3$$

burada ρ_{kat} – katalizatorun sıxlığı, $\rho_{kat} = 850$ kg/m³.

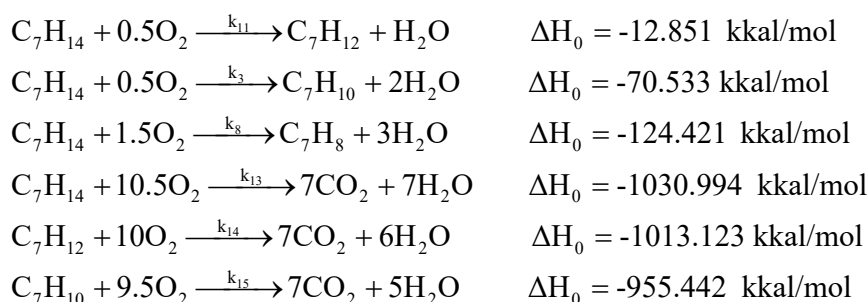
Təyin olunmuş katalizator kütləsini hündürlüyü $H = 4.4$ və diametri $D = 1.7$ m olan silindrik reaktorda tərənəmz lay şəklində yerləşdirmək olar.

İstilik balans tənliyinə kimyəvi reaksiyaların istilik effektləri və həmçinin, reaktorun divarları vasitəsilə ətraf mühitə istilik itkiləri daxil olunmuşdur. Bu tənliyi aşağıdakı kimi göstərmək olar:

$$\frac{dT}{dG_{kat}} = - \frac{\sum_{j=1}^m r_j \Delta H_{Rj}}{\sum_{i=1}^n n_i C_{pi}} - \frac{\alpha(T - T_x)}{\sum_{i=1}^n n_i C_{pi}} \quad (7)$$

burada r_j – reaksiya məhsullarının əmələ gəlmə sürətləri, mol/(kg_{kat}·saat); ΔH_{Rj} – j-reaksiyasının istilik effekti, kDj/mol; $C_{pi}(i = \overline{1, k})$ – müvafiq indekslərə uyğun olan prosesin komponentlərinin istilik tutumlarının qiymətləri, Dj/(mol·K); α – istilik keçirmə əmsalı, Dj/(K·kq_{kat}·saat); T_x – ətraf mühitin temperaturu, K; T – qaz qarışığının temperaturu, K; G_{kat} – katalizatorun miqdarı, kg; m – reaksiyaların ümumi sayı; n_i – i-komponentin mol sürəti, mol/saat.

Aşağıda standart şərtlər üçün metilsikloheksanın metilsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin termokimyəvi tənlikləri göstərilib [8, s. 95-99]:



İstilik balans tənliyini həll etmək üçün hər bir reaksiyanın istilik effektinin ΔH_{Rj} temperaturdan asılılıqlarını müəyyən etmək lazımdır [8; s. 105-107, 9; s. 77-81]:

1) komponentlərin izobarik istilik tutumu üçün:

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

2) sistemin izobarik istilik tutumunun dəyişikliyi üçün:

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

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 istiliyin dəyişməsi:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{Rj} &= \int_{298}^T \Delta C_{pj} dT + \Delta H_{298j} = \Delta a_j (T - 298) + \frac{\Delta b_j}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c_j}{3} (T^3 - 298^3) + \\
 &+ \frac{\Delta d_j}{4} (T^4 - 298^4) + \Delta H_{298j}
 \end{aligned}$$

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 reaksiyanın məhsullarının i -komponentinin stexiometrik əmsalları; ΔH_{0i}^{ilk} , ΔH_{0i}^{meh} – ilkin maddələrin və reaksiyanın məhsullarının i -komponentinin standart əmələgəlmə istilikləri; ΔH_{Rj} – j -reaksiyasının istilik effekti; ΔH_{0j} – j -reaksiyasının standart istilik effekti.

Katalizatorun kütləsini onun sıxlığı, reaktorun diametri və uzunluğu ilə ifadə etsək, istilik balans tənliyini aşağıdakı kimi göstərmək olar:

$$\frac{N_i^0}{\rho_k \cdot \frac{\pi D^2}{4}} \frac{dT}{dl} = - \frac{\sum_{j=1}^m r_j \Delta H_{Rj}}{\sum_{i=1}^n n_i C_{pi}} - \frac{\alpha(T - T_x)}{\sum_{i=1}^n n_i C_{pi}} \quad (8)$$

A_i – i -məhsulun çıxımı, %; ρ_{kat} – katalizatorun sıxlığı; l – reaktorun uzunluğu; D – reaktorun diametri; r_j – j -reaksiyanın sürəti.

Reagentlərin axın tipli reaktorlardan keçməsi təzyiqli itkiləri ilə müşayiət olunur. Baxılan proses atmosfer təzyiqində aparılır. Burada təzyiqli itkisi elə də çox olmasa da, reaktorun uzunluğu boyunca reaksiya məhsullarının məhsuldarlığının daha düzgün və dəqiq paylanmasını əldə etmək üçün təzyiqli düşküsünü nəzərə almaq lazımdır.

Heterogen katalitik proseslər üçün təzyiqli düşküsünün hesablanması üçün Erqunun təklif etdiyi hesablama tənliyi istifadə olunur [5; s.127-128, 10; s. 246-249], bu da katalizator layında baş verən müqavimət barədə müxtəlif müəlliflərin təcrübə eksperimental qiymətlərini yaxşı təsvir edir və tədqiq olunan prosesin reaktorunun uzunluğu boyunca təzyiqli itkisini hesablamaq üçün istifadə edilə bilər:

$$\frac{dP}{dl} = - \left(\frac{150}{Re} + 1.75 \right) \cdot \frac{\rho_{\text{qaz}} u_0^2 (1 - \varepsilon)}{d_p g \varepsilon^3}, \quad (9)$$

burada Re – Reynolds kriteriyasıdır, $\frac{d_p \rho_{\text{qaz}} u_0}{\mu(1 - \varepsilon)}$; D – reaktorun diametri, m; ρ_{qaz} – qazın sıxlığı, kg/m^3 ;

g – sərbəstdüşmə təcili, m/san^2 ; u_0 – xətti sürət, m/san ; d_p – hissəciklərin ekvivalent diametri, m; ε – məsaməlilik, vahidsiz; μ – qazın özlülüyü, $\text{kg/m} \cdot \text{san}$); l – reaktorun uzunluğu, m.

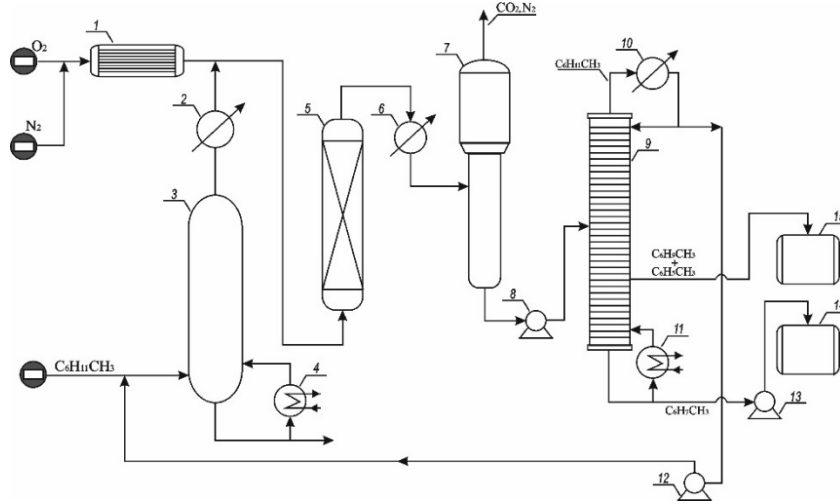
Metilsikloheksanın metilsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesinin kinetik tənlikləri, istilik balans və təzyiqli düşküsünü nəzərə alan tənliklər prosesin tam riyazi modelini təşkil edir:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{n_1^0}{\rho_{\text{kat}} \cdot \frac{\pi D^2}{4}} \frac{dA_1}{dl} = r_{\text{C}_7\text{H}_{12}}^1 - r_{\text{CO}_2}^2 \\ \frac{n_1^0}{\rho_{\text{kat}} \cdot \frac{\pi D^2}{4}} \frac{dA_2}{dl} = r_{\text{C}_7\text{H}_{10}}^1 - r_{\text{CO}_2}^3 \\ \frac{n_1^0}{\rho_{\text{kat}} \cdot \frac{\pi D^2}{4}} \frac{dA_3}{dl} = r_{\text{C}_7\text{H}_8}^1 \\ \frac{n_1^0}{\rho_{\text{kat}} \cdot \frac{\pi D^2}{4}} \frac{dA_4}{dl} = r_{\text{CO}_2}^1 + r_{\text{CO}_2}^2 + r_{\text{CO}_2}^3 \\ \frac{dP}{dl} = - \left(\frac{150}{Re} + 1.75 \right) \cdot \frac{\rho_{\text{qaz}} u_0^2 (1 - \varepsilon)}{d_p g \varepsilon^3} \\ \frac{N_1^0}{\rho_k \cdot \frac{\pi D^2}{4}} \frac{dT}{dl} = - \frac{\sum_{j=1}^m r_j \Delta H_{Rj}}{\sum_{i=1}^n n_i C_{pi}} - \frac{\alpha(T - T_x)}{\sum_{i=1}^n n_i C_{pi}} \end{array} \right. \quad (10)$$

burada $r_{\text{CO}_2}^1$, $r_{\text{CO}_2}^2$, $r_{\text{CO}_2}^3$ – karbon dioksidin metilsikloheksandan (C_7H_{14}), metilsikloheksəndən (C_7H_{12}) və metilsikloheksadiəndən (C_7H_{10}) əmələ gəlmə sürətləri; $r_{\text{C}_7\text{H}_{12}}^1$, $r_{\text{C}_7\text{H}_{10}}^1$, $r_{\text{C}_7\text{H}_8}^1$ – metilsikloheksenin, metilsikloheksadienin və toluolun əmələ gəlmə sürətləri.

Prosesin prinsiplial texnoloji sxemi

Şeçilmiş optimal reaktor tipi və təyin edilmiş optimal texnoloji rejim əsasında metilsikloheksanın metilsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşmə prosesi üçün aşağıdakı göstərilmiş prinsiplial texnoloji sxemi təklif olunmuşdur (şəkil).



Metilsikloheksadienin alınması prosesi prinsiplial texnoloji sxemi.

- 1 – qızdırıcı; 2, 6, 10 – istilikdəyişdiricilər; 3 – buxarlandırıcı kalon;
4, 11 – qaynadıcılar (reboylar); 5 – reaktor; 7 – separator; 8, 12, 13 – nasoslar;
9 – rektifikasiya kalonu; 14 – hazır məhsul çəni; 15 – əlavə məhsul çəni.

Şəkildən görüldüyü kimi xammal – metilsikloheksan buxarlandırıcı kalonda (3) buxar halına keçərək çıxışda yerləşən istilikdəyişdiriciyə göndərilir (2), daha sonra qızdırıcıda (1) qızdırılmış oksigen və azotla qarışaraq CoCr metalları ilə modifikasiya olunmuş seolit katalizatorlarının yerləşdiyi reaktora (5) daxil olur, reaktorun çıxışında yenidən istilikdəyişdiricidən (6) keçərək separatora (7) daxil olur, alınan karbon qazı və daşıyıcı azot separatorun yuxarı hissəsindən çıxır, separatorun aşağısından çıxan məhsul fraksiyalara ayrılmaq üçün nasos vasitəsi ilə rektifikasiya kalonuna (9) verilir. Rektifikasiya kalonunun yuxarısından çıxan, reaksiyaya daxil olmayan və digər məhsullara nisbətən daha aşağı qaynama temperaturuna malik metilsikloheksan (101.1°C) istilikdəyişdiricidən (10) keçərək yenidən prosesin əvvəlinə qaytarılır, metilsikloheksanın bir hissəsi isə soyuq suvarma kimi rektifikasiya kalonuna qaytarılır. Kalonun orta hissəsindən ayrılan metilsikloheksan və toluol birbirinə yaxın qaynama temperaturuna malik olduqları üçün (toluol – 110.6°C , metilsikloheksan – 110.3°C) sonrakı proseslərdə ayrılmaq üçün əlavə məhsul çəninə (15) yığılır. Rektifikasiya kalonun aşağısından çıxan metilsikloheksadien isə hazır məhsul çəninə (14) göndərilir.

Nəticə

Beləliklə, yuxarıda göstərilən nəticələr əsasında belə nəticəyə gəlmək olar ki, metilsikloheksanın metilsikloheksadienə selektiv oksidləşdirici dehidrogenləşdirmə prosesi üçün optimal reaktor ideal sıxışdırma tipli reaktordur və sənaye miqyasında prosesi bu tip reaktorda reallaşdırılması üçün tərəpnməz lay katalizatorlu reaktorlarda aparılması daha məqsədəuyğundur. Yaradılmış riyazi modelin adekvatlığı pilot qurğu üzərində yoxlanılmışdır və dürüstlüyü sübut olunmuşdur. Riyazi model üzərində aparılan tədqiqatlar təzyiqin nisbətən az düşməsinə göstərdi (1 atm -dən 0.9 atm -ə qədər). Bu da ümumən prosesin gedişatına təsir etmir və axının xətti sürətinin artırılmasına ehtiyac olmur. Həmçinin reaktorun uzunluq boyunca temperaturun bir qədər yüksəlməyi müsbət olunur (380°C -dan 385°C -ə qədər). Temperatur fərqi çox olmadığına görə bahalı izotermik reaktorların tətbiqinə ehtiyac qalmır və tədqiq olunan proses üçün adiabatik tipli reaktordan istifadə etmək olar. Alınan nəticələr modifikasiya olunmuş aktiv metalseolit katalizatoru üzərində metilsikloheksanın metilsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşdirmə prosesi üçün layihələndirilməsində istifadə oluna bilər.

ƏDƏBİYYAT

1. Junchi Meng, Feng Zhou, Huixia Ma, Xingzhou Yuan, Yanjuan Wang, Jian Zhang. Review of Catalysts for Methylcyclohexane Dehydrogenation. *Topics in Catalysis* 64(4), July 2021, p.509-520.
2. Aliev A.M., Shabanova Z.A., Karimov A.I., Najaf-Guliyev U.M. Studies of the catalytic activity of the modified zeolite in the oxidative dehydrogenation of methylcyclohexane // 1st Int. Turkic World Conf. Chem. Sci. Technologies. Sarayevo. 2015, p. 320.
3. Алиев А.М., Шабанова З.А., Керимов А.И. Селективное окислительное дегидрирование метилциклогексана на модифицированных цеолитных катализаторах. // Журнал «Нефтепереработка и нефтехимия», Россия, Москва 2018, № 2, с.40-43.
4. Aliyev A.M., Shabanova Z.A., Kerimov A.I., Bahmanov M.F., Aliyev F.V., Najaf-Guliyev U.M. Use of metal-zeolites as a catalyst in reaction of oxidative dehydrogenation of naphthenes. //Azerbaijan Chemical Journal; Azerbaijan, Baku 2016, №3, p.63-74.
5. Harriott P. *Chemical Reactor Design*. Marcel Dekker Inc., New York. 2003, 429 p.
6. Yeo, Yeong Koo. *Chemical engineering computation with Matlab*, Taylor & Francis, CRC Press, 2017, 608 p.
7. Lagarias J.C., Reeds J.A., Wright M.H., Wright P.E. *SIAM Journal of optimization*, 1998(9), p.112-147.
8. Введенский А.А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Л.: Гостоптехиздат, 1960, 376 с.
9. Coker A.K. *Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design*. Gulf Publishing Company. 2001, 1126 p.
10. Вейлас С. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов. М.: Химия, 1967, 416 с.

DEVELOPMENT OF THE MATHEMATICAL MODEL AND PRINCIPAL TECHNOLOGICAL SCHEME OF THE PROCESS OF OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF METHYLCYCLOHEXANE INTO METHYLCYCLOHEXADIENE

A.M.Aliyev, A.I.Karimov, A.R.Safarov, V.M.Yariyev, X.A.Aliyeva
Ministry of Science and Education Republic of Azerbaijan
M.F. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry

Abstract. Has been considered the process of selective oxidative dehydrogenation of methylcyclohexane to methylcyclohexadiene on a modified metal zeolite catalyst. On the basis of the kinetic model of this process, it was select the reactor type and carried out its theoretical optimization. It was shown that it is more better to carry out the considered process in a plug-flow reactor. As a result of the theoretical optimization of the process, the optimal technological regimes were determined. For a given process productivity, the optimal structural dimensions of the reactor element were calculated. Taking into account the equation of heat balance and pressure drop, a complete mathematical model of the process was compiled and its basic technological scheme was developed.

Keywords: methylcyclohexane, methylcyclohexadiene, zeolite catalyst, mathematical model, principal technological scheme.

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ И ПРИНЦИПАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА В МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАДИЕН

А.М.Алиев, А.И. Керимов, А.Р.Сафаров, В.М.Ярыев, Х.А.Алиева
Министерство Науки и Образования Азербайджанской Республики
Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М.Ф.Нагиева

Резюме. Рассмотрен процесс селективного окислительного дегидрирования метилциклогексана в метилциклогексадиен на модифицированном металлоцеолитном катализаторе. На основе кинетической модели данного процесса осуществлен выбор типа реактора и его теоретическая оптимизация. Показано, что целесообразнее проводить рассматриваемый процесс в реакторе идеального вытеснения. В результате теоретической оптимизации процесса определены оптимальные технологические режимы. Для заданной производительности процесса рассчитаны оптимальные конструктивные размеры реакторного элемента. С учетом уравнения теплового баланса и перепада давления составлена полная математическая модель процесса и разработана его принципиальная технологическая схема.

Ключевые слова: метилциклогексан, метилциклогексадиен, цеолитный катализатор, математическая модель, принципиальная технологическая схема.

Daxil olub: 06.02.2023