

UOT 547.592.12'313.2:542.941.7+542.941.8

ETİLBENZOLDA 4-VİNİLSİKLOHEKSANIN VƏ PLATİN-QALIUMFOSFOR SAXLAYAN PENTASİLDƏ STİROLUN OKSİDLƏŞDİRİCİ DEHİDROGENLƏŞMƏ PROSESİNİN OPTİMAL ŞƏRAİTDƏ APARILMASI

RƏHİMOVA NURLANƏ MARİF qızı*AMEA Y.Məmmədaliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, dissertant
nurlana-r@rambler.ru**Açar sözlər: oksidləşdirici dehidrogenləşmə, etilbenzol, stirol, pentaasil, dayanıqlılıq.*

Giriş. Məlumdur ki, sənayedə stirolun əsas alınma üsulu müxtəlif seolit və oksidləşdirici katalizatorların iştirakı ilə etilbenzolun [1] dehidrogenləşməsi və metilfenil-karbinolun [2] dehidratlaşmasıdır.

Stirolun alınması üçün xammal bazasını alternativ artırma yollarından biri butadienin 4 vinilsikloheksənə (4-VTH) dimerləşməsi və sonuncunun modifikasiya olunmuş seolitlərin iştirakı ilə dehidratlaşması sayılır[3].

Məqalədə Pt, Ga/HNa YMS katalitik sisteminin iştirakı ilə, NTE oksidləri ilə modifikasiya olunmuş 4-VTH dehidratlaşma reaksiyalarının kinetik qanunauyğunluq tədqiqatlarının nəticələri, həmçinin prosesin adiabatik reaktorda modelləşdirilməsi və lahiyələndirilməsi verilmişdir.

Təcrübi hissə. Tədqiqat üçün verilmiş üsula əsasən Pt-Ga-M-O/HNa YMS (M-qələvi və ya nadir torpaq elementi) katalitik sistemlərdən istifadə olunmuşdur. Modifikasiyadan sonra istifadə olunan NTE birləşmələrinin təmizliyini və HNaYMS (ZSM-5 strukturlu) kristallik quruluşunun qorunub saxlanması rentgen-faza analizi üsulu vasitəsilə təyin edilmişdir.

İlkin 4-VTH üsuluna əsaslanaraq sintez olunmuş [5] və onun fiziki-kimyəvi sabitləri ədəbiyyat mənbəyinə uyğundur [6].

Reaksiyanın kinetik qanunauyğunluq tədqiqatı 0.7-0.8 q-sm³ tökmə çəkili, qranulunun ölçüsü 0.5-1.5 mm olan 3-5 ml katalizatorun iştirakı ilə qeyri-qradient reaktorlu laborator təcrübə qurğusunda aparılmışdır.

Katalizatorun müxtəlif nümunələrinin aktivliyi axın reaktorlu standart kimi qəbul olunmuş şərtlərdə (T=470°C, v=0.5 saat⁻¹) laborator təcrübə qurğusunda 4-VTH oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyası ilə təyin olunmuşdur. Təcrübə qoyulmamışdan əvvəl katalizator nümunələri 500°C-də 2 saat ərzində hava axınında aktivləşdirilmişdir.

Reaksiyanın getməsi qaz-maye xromotoqrafiyası üsulu vasitəsi ilə yoxlanılmışdır. Maye məhsullar alov-ionlaşma detektorlu, SE-30 (T_{kol}-140°C, T_{buxar}-180°C) markalı 10 kütlə % Silikon elastomerli 2400×6 mm kalonkalı və 5kütlə% bis-(2-sianoetil)sulfid tərkibli N-AW-HMDS xromotonumlu (T_{kol}-80°C, T_{ərimə}-170°C), daşıyıcı qaz - azot olan "Xrom-3" xromotoqrafında analiz olunmuşdur. Müxtəlif komponentlərin tərkibi kalibrəmə əyrisi üsulu ilə müəyyən olunmuşdur[7].

Tədqiqatlar prosesin iki paralel marşrutlarla getdiyini göstərir: oksidləşdirici dehidroizomerləşmə və ilkin karbohidrogenin dehidrogenləşməsi ilə.

Buradakı elmi maraq əlavə məhsulların nəzərəcarpacaq dərəcədə az alınacaq, etilbenzol (EB) və stirolun çıxımını daha çox edə biləcək optimal layihələndirmə və idarəetmə sisteminin yaradılmasındadır.

Prosesin statikası: Kütlənin və enerjinin saxlanması qanununun əsasında qurulmuş, oksidləşdirici katalizatorun kütləyə və istiliyə görə sıxışdırmasını ideal qəbul etsək, istilik həcmi və stexiometrik bazis marşrutlarını nəzərə almaqla, əsas komponentlər üçün adiabatik reaktorda 4-VTH-in oksidləşdirici dehidratlaşma prosesinin statikasının riyazi modeli aşağıdakı şəkildə verilmişdir.

$$c_k g_k \frac{dT_k}{d\tau} = \sum_{j=1}^6 h_j r_j - \alpha F_{ef} (T_g - T_k) \quad (1)$$

$$c_{cm} g_{cm} \frac{dT_z}{d\tau} = \alpha F_{ef} (T_g - T_k) \quad (2)$$

$$\tau=0; C_1(0) = C_{10}, C_2(0) = C_{20} = 0, C_3(0) = C_{30}, C_4(0) = C_{40} = 0, T(0) = T_0, T_k(0) = T_{k0}.$$

burada C_1 –4–VTH-in (vinilsikloheksenin), C_2 –3–EDSH– etilendisikloheksenin, C_3 – EB – etilbenzolun, C_4 – ST –stirolun, C_5 – oksigenin qatılığıdır.

Katalizatorun ehtimal olunan sıxlığı $\rho = 16430 \text{ kq/m}^3$, qaz qarışığının dinamik özlülüyü $\mu_{sm} = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ kq/(m.s)}$, bir dənəciyin diametri $d_z = 1,8 \cdot 10^{-3}$, sıxlığı $\rho_{sm} = 0,84 \text{ kq/m}^3$ və qaz qarışığının xətti sürəti $u_{sm} = 0,2 \text{ m/s}$, katalizatorun effektiv istilikvermə səthi $F_{ef} = 965 \text{ m}^2$ qiymətinə bərabərdir.

Katalizatorun bir dənəciyindən qaz qarışığı axınına doğru istilikvermə əmsalının ədədi qiyməti Frosliinq formuluna görə müəyyənləşdirilmişdir.

$$\frac{\alpha_z d_z}{\lambda} = 2 + 0,6 \left[\frac{c_{sm} \mu_{sm}}{\lambda} \right]^{1/3} \left[\frac{d_z u_{sm} F_{ef}}{\mu_{sm}} \right]^{1/2} = 3,16 \quad (3)$$

harada ki, $\alpha_z = 0,5067 \text{ kC/(m.s.K)}$, axının kütlə sürəti isə $G = 717 \text{ kq/m}^2 \cdot \text{s}$

Prosesin dinamikası: prosesin dinamikasının riyazi modeli prosesin statikasının riyazi modeli əsasında qurulmuşdur. Bu zaman prosesin sabit sürətdə kütlə və istiliyə görə ideal sıxışdırma rejimində adiabatik reaktorda aparılması nəzərdə tutulur. Axınların yerdəyişməsi, kütlə ötürülməsi, katalizatorun layları üzrə qarışığın sıxlığının dəyişməsi və təzyiqin düşməsi nəzərə alınmır. İstiliyin katalizatorndan qaz axınına doğru ötürülməsi istilikvermə əmsalı ilə effektiv istilikalma səthinin hasilini kimi verilmişdir.

Əsas komponentlərdən görünür ki,

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial C_1}{\partial \tau} &= -r_1 - r_2 - r_5 & \frac{\partial C_4}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial C_4}{\partial \tau} &= r_3 + r_5 \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial C_2}{\partial \tau} &= -r_2 - r_6 & (1 - \varepsilon) c_{sm} \rho_{sm} \frac{dT_k}{d\tau} &= \sum_{i=1}^6 h_i r_i - \alpha \cdot F_{ef} (T_k - T_g) \\ \frac{\partial C_3}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial C_3}{\partial \tau} &= r_2 - r_3 + r_4 & \varepsilon \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} &= \alpha F_{ef} (T_k - T_g) \end{aligned}$$

harada $\varepsilon = 0,4$ – katalizatorun məsaməlik qatındadır.

Laplas çevrilməsinin köməyi ilə optimal temperatur profilinin həssaslığının kinetik parametrlərin dəyişməsinə aid tədqiqat məsələsi qoyulmuşdur, hansı ki, avtomatik idarəetmə sistemləri keçid və impulsu-keçid funksiyalarının alınmasına imkan verir.

Dinamik modeldən sonra p-Laplasa çevirmək əsas komponentlər üçün nisbətən astronomik t-zaman forması var.

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{d\bar{C}_1}{d\tau} &= -\bar{r}_1 - \bar{r}_4 - \bar{r}_5 - p(\bar{C}_1 - C_1) \\ \varepsilon \frac{d\bar{C}_2}{d\tau} &= \bar{r}_2 - \bar{r}_6 - p(\bar{C}_2 - C_2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon \frac{d\bar{C}_3}{d\tau} &= \bar{r}_2 - \bar{r}_3 + \bar{r}_4 - p(\bar{C}_3 - C_3) \\ \varepsilon \frac{d\bar{C}_4}{d\tau} &= \bar{r}_2 + \bar{r}_5 - p(\bar{C}_4 - C_4) \\ \varepsilon \cdot c_{sm} \rho_{sm} \frac{dT_g}{d\tau} &= \alpha F_{ef} (T_k - \bar{T}_g) - \varepsilon \cdot c_g \cdot p(\bar{T}_g - T_k) \\ (1 - \varepsilon) c_{sm} \rho_{sm} \frac{dT_k}{d\tau} &= \sum_{j=1}^6 h_j \bar{r}_j - \alpha \cdot F_{ef} \cdot (T_k - \bar{T}_g)\end{aligned}$$

harada ki, xüsusi istilik və qaz qarışığının sıxlığı c_{sm} və ρ_{sm}

Aşağıdakı ilkin və sərhəd şərtlərinə görə

$$p = 0 \div 0.5 \quad \tau = 0 \quad \bar{C}_i(p, 0) = \bar{C}_{i0}(p), \quad \bar{T}(p, 0) = \bar{T}_0(p), \quad T_k(0) = T_{k0}.$$

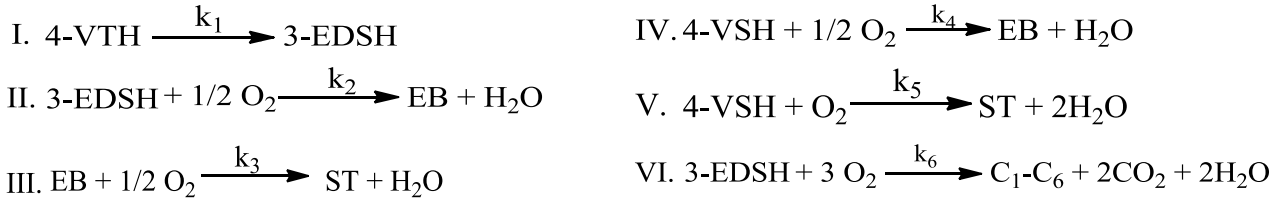
$$\bar{C}_i(0, 0) = C_{i0}, \quad \text{harada } i=1,6; \quad \bar{T}_g(0, 0) = \bar{T}_{g0}, \quad T_k(0) = T_{k0}.$$

harada r_j -dinamik sürətin $j=1,6$ marşrutları ilə qaz axını dərəcəsi

$$\begin{aligned}\bar{r}_1 &= k_{10} \exp(-E_1 / RT_g) \bar{C}_1, & \bar{r}_2 &= k_{20} \exp(-E_2 / RT_g) \bar{C}_2, \\ \bar{r}_3 &= k_{30} \exp(-E_3 / RT_g) \bar{C}_3 [\bar{C}_5], & \bar{r}_4 &= k_{40} \exp(-E_4 / RT_g) \bar{C}_1 \bar{C}_5^{0.5}, \\ \bar{r}_5 &= k_{50} \exp(-E_5 / RT_g) \bar{C}_1 \bar{C}_5 & \bar{r}_6 &= k_{60} \exp(-E_6 / RT_g) \bar{C}_2 \bar{C}_5^{0.5}.\end{aligned}$$

Əsas kinetik parametrlər karbohidrogenin müxtəlif temperatur və həcm sürətlərində 4-VTH və O_2 parsial təzyiqlərinin dəyişdirilməsi ilə əldə olunmuşdur, təcrübələr xarici və daxili diffuziya halları istisna olmaqla aparılmışdır.

Qıbs və Xariuti[8] qaydalarını nəzərə almaqla, kinetik verilənlərə əsaslanaraq bir-birindən asılı olmayan aşağıdakı marşrutlar cəmi verilmişdir.



Yuxarıda göstərilmiş müstəqil reaksiya yollarının seçimi 4-VTH-nin mərhələli oksidləşdirici dehidratlaşma sxemi ilə uyğunlaşır. Reaksiya sahəsində iştirak edən karbohidrogenlərin bu paralel-ardıcıl çevrilmə yolları katalizatorun müxtəlif aktiv mərkəzlərində də gedə bilər. Yuxarıda göstərilən sxemin digər məlum sxemlərdən fərqi onda 4-VTH-nin oksidləşməsinə və onun CO_2 və H_2O [9] -ya çevrilmə məhsullarını xarakterizə edən yolun olmamasıdır.

Limitləşdirici mərhələlər kimi ilkin karbohidratın bir-birilə qarşılıqlı əlaqəsini, habelə, ikiqat rabitələrin katalizatorun səthinin oksigeni ilə miqراسiyası zamanı alınan məhsulları götürsək, eksperimental verilənlər aşağıdakı Cədvəl 1-də kinetik tənliklər üzrə hesablanmışdır.

Cədvəl 1.

Kinetik tənliklər və sürət sabitlərinin hesablanmış qiymətləri.

Marşrutlar üçün kinetik tənliklər	k_0	E, C/mol	k_i
$r_1 = k_1 P_{4\text{-VTH}}$	$1.65 \cdot 10^3$	28629	$l.l_{km}^{-1} \cdot s^{-1} \cdot lPa^{-1}$
$r_2 = k_2 P_{3\text{-EDTH}} P_{O_2}^{0.5} / 1 + k_\alpha P_{O_2}^{0.5} + k_\beta P_{O_2} + k_\nu P_{H_2O}$	$2.31 \cdot 10^5$	58281	$l.l_{km}^{-1} \cdot s^{-1} \cdot lPa^{-1.5}$
$r_3 = k_3 P_{EB} P_{O_2}^{0.5} / 1 + k_\alpha P_{O_2}^{0.5} + k_\beta P_{O_2} + k_\nu P_{H_2O}$	$1.19 \cdot 10^4$	50561	$l.l_{km}^{-1} \cdot s^{-1} \cdot lPa^{-1.5}$
$r_4 = k_4 P_{4\text{-VTH}} P_{O_2}^{0.5} / 1 + k_\alpha P_{O_2}^{0.5} + k_\beta P_{O_2} + k_\nu P_{H_2O}$	$2.11 \cdot 10^5$	76937	$l.l_{km}^{-1} \cdot s^{-1} \cdot lPa^{-1.5}$

$r_5 = k_5 P_{4-VTH} P_{O_2}^{0.5} / 1 + k_\alpha P_{O_2}^{0.5} + k_\beta P_{O_2} + k_\nu P_{H_2O}$	$5.36 \cdot 10^4$	41450	$l.l_{km}^{-1} \cdot s^{-1} \cdot lPa^{-1.5}$
$r_6 = k_6 P_{3-EDTH} P_{O_2}^{0.5} / 1 + k_\alpha P_{O_2}^{0.5} + k_\beta P_{O_2} + k_\nu P_{H_2O}$	$2.85 \cdot 10^3$	22670	$l.l_{km}^{-1} \cdot s^{-1} \cdot lPa^{-1.5}$

Prosesin riyazi modeli: prosesin riyazi təsviri aşağıdakı fərziyyələrə əsaslanaraq tərtib olunmuşdur;

1. Sistemdə laylar üzrə qarışdırılma yoxdur;
2. Reaktorun en kəsiyində qaz və bərk fazalar eyni temperatura malikdir;
3. İstilik, qaz axını istiqamətində konveksiya vasitəsilə verilir. Laylar üzrə istilik keçiriciliyini nəzərə almamaq olar.

Bunun üçün katalizatorun adiobatik qatında gedən kimyəvi reaksiyada bir neçə fiziki yerdəyişmə proseslərinin qiymətləndirilməsi aparılmışdır. Katalizatorun qatının hündürlüyünün $h=10\text{sm}$, xətti sürətin $n=20\text{sm san}^{-1}$, effektiv diffuziya əmsalının $D_{ef}=0.00359\text{sm san}^{-1}$ $P_e = \frac{h \cdot n}{D_{ef}} = \frac{10 \cdot 20}{0.00359} \geq 1000$ olur ki, bu da ideal sıxışdırılma rejiminə uyğundur[10].

Kinetik tənliklər, maddi və istilik balansları əsasında prosesin riyazi modeli aşağıdakı kimidir:

$$w_1 = -(r_1 + r_2)$$

$$w_5 = -(r_5 + r_6)$$

$$w_2 = r_1 - r_6$$

$$u \frac{dP}{dl} = \sum_{i=1}^6 r_i$$

$$w_3 = r_2 - r_3 + r_4 + r_5$$

$$c_p \frac{dT}{d\tau} = \sum_{i=1}^6 H_i r_i$$

$$w_4 = -(r_4 + r_5)$$

T-reaksiya qarışığının temperaturu, K

r_i -marşrutlar üzrə i -ci reaksiyanın sürəti (1)

c_p -reagentlərin orta istilik tutumu, $139,04 \text{ kCmol}^{-1}$

H_i - i -ci reaksiyanın istilik effekti

P_i -reaksiya komponentlərinin parsial təzyiqi

ω_{in} - reaksiya məhsullarının əmələ gəlmə və çevrilmə sürətləri

Anderson, Bayer və Vatson üsullarına əsasən hesablanmış reaksiyanın istilik effektlərinin qiymətləri aşağıdakı kimidir:[11]

$$1. \Delta H_1 = 6414.072 \text{ kCmol}^{-1}$$

$$4. \Delta H_4 = 9549.93 \text{ kCmol}^{-1}$$

$$2. \Delta H_2 = 8286.37 \text{ kCmol}^{-1}$$

$$5. \Delta H_5 = 4479.97 \text{ kCmol}^{-1}$$

$$3. \Delta H_3 = 4479.97 \text{ kCmol}^{-1}$$

$$6. \Delta H_6 = 3357.23 \text{ kCmol}^{-1}$$

$$\tau=0; \quad C_1(0) = C_{10} = 12.6 \text{ kPa}, \quad C_2(0) = C_{20} = 0, \quad C_3(0) = C_{30}, \quad C_4(0) = C_{40} = 0.$$

$$C_5(0) = C_{50} = 5.1 \text{ kPa}, \quad C_6(0) = C_{60} = 0 \quad T(0) = T_0 = 723 \text{ K}, \quad T_k(0) = T_{k0} = 753 \text{ K}. \quad \rho_{sm} = 0,78 \text{ kq/M}^3.$$

Alınmış riyazi model kompüterdə prosesin temperatur və parsial təzyiq sahələrinin müəyyənləşdirilməsi və reaktorun optimal proektləşdirilməsi məqsədilə öyrənilmişdir.

Cədvəl 2 də müxtəlif temperaturlar, 4-VSH/O₂ molyar nisbətləri və xammalın verilmə sürətlərində ilkin birləşmələrin çevrilmə və reaksiyanın alınma məhsullarının sürətlərinin ortalama qiymətləri verilmişdir.

Prosesin tam hazırlanmış riyazi modeli eksperimental verilənlərin və rejim parametrlərinin geniş variasiyalar intervalında reaksiya sistemində gedən kimyəvi çevirmələrin cəmini kifayət qədər təsvir edir və optimallaşdırma [12,13] məsələlərinin həlli üçün istifadə oluna bilər.

Tədqiq olunan prosesin temperatur və parsial təzyiq sahələrinin öyrənilməsi məqsədilə alınmış riyazi model kompüter vasitəsilə tədqiq olunmuşdur. Bu məqsədlə özündə müasir hesablama üsullarını tətbiq edən Matlab-7 proqramından istifadə olunmuşdur[14].

Prosesin nəzəri optimallaşdırılması: nəzəri optimallaşdırma prosesinin hesablanması iki mərhələdə aparılmışdır.

Birinci mərhələdə, Lyapunova görə, dayanıqlığı bilmək üçün qeyri-stasionar kinetik model qurulmuşdur. İkinci mərhələdə prosesin potensial imkanlarını qiymətləndirməyi və reaktorun növünü seçməyə imkan verən nəzəri optimallaşdırma həyata keçirilmişdir. Nəzəri optimallaşdırmanın hesabı, əsasən, katalizatorun vahid həcmində yüksək seçiciliklə əsas məhsul etilbenzolun maksimal çıxımını təmin edən reaksiyanın optimal temperatur profilinin $W(t)=f(P)$ müəyyən olunmasına gətirilirdi, yəni $[15]J = \max [r_2 - r_3 + r_4 + r_5]$ aşağıdakı məhdudiyətlər ilə $T_* \leq W(t) \leq T^*$ nəzərdən keçirilir.

Cədvəl 2.

Hava oksigeninin iştirakı ilə və 4-VSH-nin dehidratlaşmasında katalizatorun reagentlərin giriş parametrlərindən asılı olaraq parsial tərkibinin dəyişməsi.

P ₀ , kPa					P _i , kPa			
4-VTH	O ₂	4-VTH	etiled	C ₁ -C ₆	Etilbenzol	CT	O ₂	CO ₂
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatur 370 ⁰ C								
12.6	5.1	6.45	2.4341	1.2631	2.6775	0.7302	4.1	0.426
13.5	4.0	6.8125	2.4939	1.1764	2.4756	0.6873	3.0	0.371
14.4	2.9	7.732	2.8661	1.1895	2.3581	0.4807	1.9	0.389
15.5	1.55	8.6108	3.0878	0.8107	2.2246	0.4842	1.0	0.276
Temperatur 400 ⁰ C								
12.6	5.1	4.7504	2.2924	1.7953	2.8230	1.1110	4.1	0.649
13.5	4.0	5.303	2.4848	1.9172	2.7878	1.0606	3.0	0.694
14.4	2.9	6.211	2.7445	1.8313	2.826	1.0503	1.9	0.488
15.5	1.55	7.496	3.0124	2.0566	2.424	0.8245	1.0	0.420
Temperatur 450 ⁰ C								
12.6	5.1	2.5566	2.4829	1.7573	4.4500	1.5816	4.1	0.5896
13.5	4.0	2.8312	2.7281	1.9036	4.6680	1.6065	3.0	0.5638
14.4	2.9	3.3955	3.3955	2.02047	4.4623	1.600	1.9	0.4612
15.5	1.55	4.1037	3.887	2.2768	4.1807	1.3549	1.0	0.5593
Temperatur 470 ⁰ C								
12.6	5.1	1.2709	2.2033	1.6992	5.1032	2.5357	4.1	0.6796
13.5	4.0	1.977	2.4668	1.7567	5.1045	2.4739	3.0	0.6604
14.4	2.9	3.4609	2.6408	1.6949	4.6168	2.2025	1.9	0.6721
15.5	1.55	4.6234	3.2224	1.6672	4.3642	1.9404	1.0	0.4203
Temperatur 485 ⁰ C								
12.6	5.1	0.8812	0.6286	1.6764	6.2978	3.3981	4.1	0.6173
13.5	4.0	1.1570	1.1703	1.5206	6.6475	3.1709	3.0	0.7495
14.4	2.9	2.2361	2.1933	1.7919	5.7623	2.7419	1.9	0.5667
15.5	1.55	3.7607	2.4306	1.9713	5.4113	2.2495	1.0	0.4527

Verilmiş məsələnin həlli üçün maksimum prinsipindən istifadə etməklə optimal temperatur rejiminin axtarışı üsulu seçilmiş və bu səbəbdən verilmiş şərtlər daxilində

$$\frac{d\psi_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial P_i}$$

Aşağıdakı sistem tənliyinə əsaslanaraq köməkçi funksiyalar qurulmuşdur:

$$\psi_1(t_k) = \psi_4(t_k) = \psi_6(t_k) = 1; \quad \psi_2(t_k) = \psi_3(t_k) = \psi_5(t_k) = \psi_7(t_k) = 0. \quad (4)$$

Beləliklə, $P_i(T)$ ($i=1,2,\dots,7$) sabit qiymətlərində $T(t) \in (T_*, T^*)$ tənliyinin maksimuma çatması üçün bu şərt

$$H[T(t_{onm}), \vec{P}_{onm}, \vec{\psi}_{onm}] = \max H[T(t_{onm}), \vec{P}_{onm}, \vec{\psi}_{onm}], \quad (5)$$

harada $H = \sum_{i=1}^7 f_i \psi_i = H(P_1; P_2, \dots, P_7, T)$ ödənilməlidir.

Katalizatorun layı üzrə temperaturun dəyişməsi daxili istilik mənbəyi olmayan qeyri-standart istilikkeçiriciliyinin tənliyi vasitəsilə təsvir olunur:

$$\frac{\partial T(\tau, h)}{\partial \tau} = \frac{\lambda(T)}{c_p(T)\rho(T)} \cdot \frac{\partial^2 T(\tau, h)}{\partial h^2} \quad (6)$$

$\lambda(T)$ – katalizatorun istilik keçiriciliyi

$c_p(T), \rho(T)$ – uyğun olaraq istilik tutumu və katalizatorun sıxlığı

h, τ – katalizatorun qalınlığı və zaman

Temperatur sahələrinin hesablanması zamanı nəzərə almaq lazımdır ki, katalizatorun temperaturunun dəyişməsi təkcə katalizatorun fiziki xassələrindən (λ, ρ, c) deyil, həm də reaksiyanın ekzotermikliyindən də asılıdır.

Bu halda temperatur sahəsi növbəti tənliyə görə hesablanıla bilər:

$$\frac{\partial T(\tau, h)}{\partial \tau} = \frac{\lambda(T)}{c_p(T)\rho(T)} \cdot \frac{\partial^2 T(\tau, h)}{\partial h^2} + \frac{q_{bn}}{c_p(T)\rho(T)} \quad (7)$$

q_{bn} – daxili istilik qaynağının intensivliyi reaksiyanın getmə sürətilə təyin olunur

$$q_{bn} = \Delta H \cdot K(T) \cdot (1 - y(\tau, h))^n \quad (8)$$

ΔH – reaksiyanın istilik effekti, $K(T)$ – reaksiyanın sürət sabiti (Arrenius qanununa tabe olan), n – reaksiya tərtibi [15].

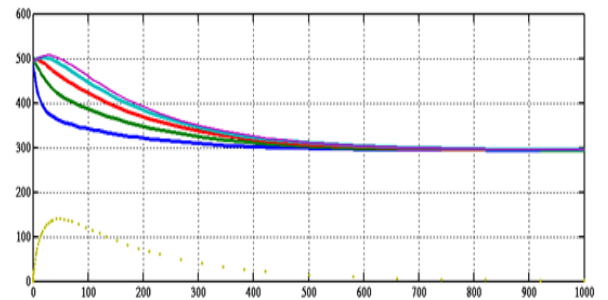
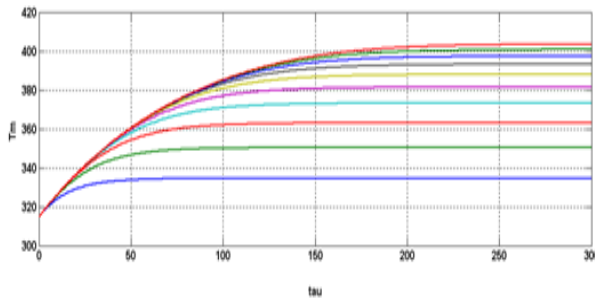
Katalizator dənəciyi üzərində reaksiyanın qeyri-stasionar kinetikasi bu növ

$$\frac{\partial y(\tau, h)}{\partial \tau} = K(T(\tau, h)) \cdot (1 - y(\tau, h))^n \quad (9)$$

diferensial tənliklə təsvir olunur.

Xüsusi törəmələrlə diferensial tənliklərin həlli üçün biz tərəfdən bu bərabərlikləri ilkin verilənli Diferensial tənliklər sisteminə gətirən Koşi üsulundan istifadə olunmuşdur.

Diferensial tənliklərin həlli aşağıdakı qrafiklərdə verilmişdir.



Şək.1 Diferensial tənliklərin qrafik həlli

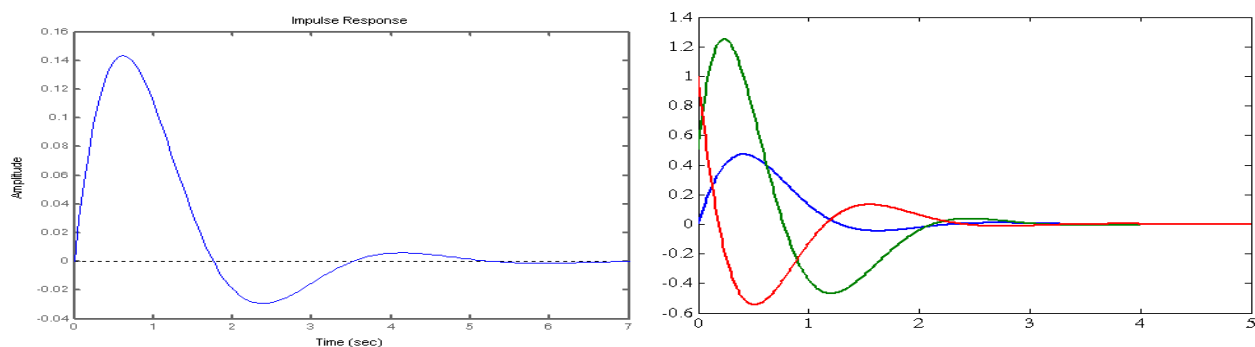
a) *başlanğıc anında reaksiya məhsullarının katalizatorun qatı üzərində paylanması*

b) *katalizatorun qatı üzərindən temperaturun dəyişməsi*

Eyni zamanda Neykvist kriteriyası əsasında reaktorun dayanıqlığı məsələsi həll olunmuşdur. Bu üsul aşağıdakılara imkan yaradır:

- Tədqiqat əsasında şəbəkənin amplitud-faza tezliyi xüsusiyyətlərini təyin etmək;
- Dayanıqlılıq ehtiyatını təmin edən requlyatorun ayarları parametrlərini hesablamaq.

Neykvist kriteriyasına əsaslanaraq reaktorun dayanıqlılığı, girişə pilləli idarəedici təsir edicini çəkməklə müəyyən olunur.



Şəkl. 2. Dayanıqlılıq məsələsinin həlli.

a) ötürülmə funksiyasının amplitud-faza xüsusiyyətləri

b) prosesin dayanıqlılıq məsələsinin həlli (reaktorun girişində həyəcanlanma)

Bütün bunlar göstərir ki, vektor nəzarəti komponentləri traektoriya üzrə stasionar nöqtəyə doğru irəliləyir və rejim parametrlərinin stabilləşməsi sistemi yaranır [16-17].

Nəticələr. Optimallaşdırma məsələsinin həlli göstərir ki, ikiseksiyalı aparatda, təmas müddətinin 0.385-0.9 san ($\tau_1^{min} = 0.45$ san, τ_2^{min}) müddətində və katalizatorun vahid həcmində məqsədli məhsul olan etilbenzolun ayrılması maksimal qiymətə malikdir. Təmas müddətinin artırılması ayrılmanın azalmasına gətirib çıxarır ki, bu da katalizatorun qeyri-rasional israfına səbəb olur. Katalizatorun məhsuldarlığını artırmaq üçün birinci seksiyanın sonunda qalan müəyyən miqdar xammal üçün optimal olan yeni hissə oksigen verilməlidir. Seksiyaların sayının artırılması əlavə məhsulların alınmasına və prosesin məhsuldarlığının artmasına səbəb olur.

ƏDƏBİYYAT

1. Ketteler G., Ranke W., Schlogl R. // J.Catal. 2002, v.212, №1. pp.104-111
2. Ламберов А.А., Романова Р.Г., Гибадуллин И.Х., Шмелев И.Г. //ЖПХ, т.73, №11. 2000, с.1850-1855
3. Алимарданов Х.М., Алиева А.А., Абасов С.И., Аббасов М.Ф., Кулиев А.Д. // Нефтехимия, т.52, №2. 2012, с.116-123
4. Maxwell R.C., Downing R.S., Van-Langen S.A.J. // J.Catal. 61. 1980, pp.485.
5. Weast R.C., Astle M.J. Handbook of data on organic compounds. Boca Raton. Florida: CRC press. Inc., 1985. v.1. p.501
6. Царев Н.И., Царев В.И., Катраков И.Б. Практическая газовая хроматография. Барнаул: изд-то Алтайского университета, 2000, с.156.
7. Снаговский Ю.С., Островский Г.М. Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов. М.: Химия, 1976, с.40
8. Замараев К. И. Химическая кинетика: Курс лекций: в 3 ч. / Под ред. А.Г.Окунева, К.П.Брылякова. ч.1. Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2004, 108с.
9. Мустафина С.А., Валиева Ю.А., Давтшин Р.С., Балаев А.В., Спивак С.И. Оптимальные технологические решения для каталитических процессов и реакторов //Кинетика и катализ, 2005.
10. Коноваленко С.П., Исаев П.П. Оптимальный расчет абсолютной энтропии циклических соединений. //Альманах современной науки и образования. Тамбов: Грамота, 2010, № 5, с.56-58.
11. Островский Г.М., Волин Ю.М., Зиятдинов Н.Н. Оптимизация в химической технологии. Казань: ФЭН, 2005. 394 с.

- Ostrovsky G.M., Ziyatdinov N.N., Lapteva T.V. One-stage optimization problem with chance constraints / Chemical Engineering Science. .65. 2010, c.2373-2381
- Поршнеv С.В. MATLAB 7. Основы работы и программирования. Учебник М.: ООО Бином- Пресс, 2011, 320 с.
- Милютин А.А., Дмитрук А.В., Осмоловский Н.П. Принцип максимума в оптимальном управлении. Мехмат МГУ, М.: МГУ, 2004, 167 с.
- Балабанова С.С. Определение энергии активации реакций в растворе. Алт. гос. техн.ун-т, БТИ. Бийск: Алт.гос.техн.ун., 2013, 28 с.
- Черных И.В. Simulink: Инструмент моделирования динамических систем. 2008, 736 с.
- Бороденко В.А. Исследование систем управления в среде Matlab. Павлодар: Кереку, 2011, 318 с.

РЕЗЮМЕ

ОПТИМАЛЬНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ 4-ВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНА В ЭТИЛБЕНЗОЛ И СТИРОЛ НА ПЛАТИННОГАЛЛИЙФОСФОРСОДЕРЖАЮЩЕМ ПЕНТАСИЛЕ

Рахимова Н.М.

Ключевые слова: окислительное дегидрирование, этилбензол, стирол, пентасил, устойчивость.

Разработана кинетическая модель процесса окислительного дегидрирования 4-винилциклогексана в этилбензол и стирол на платинногаллийфосфорсодержащем пентасиле с учетом правил Гиббса и Хариути. Рассчитаны кинетические константы, проверена адекватность модели, определена лимитирующая стадия процесса. Дано математическое описание и выбран гидродинамический режим.

SUMMARY

OPTIMAL CONTROL OF THE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF 4-VINYLCYCLOHEXANE IN ETHYLBENZENE AND STYRENE IN PLATINUM-GALLIUM PHOSPHORUS-CONTAINING OF PENTASIL

Rahimova N. M.

Key words: oxidative dehydrogenation, ethylbenzene, styrene, pentasil, stability.

Taking into account the rules of Gibbs and Khariuti, kinetic model of oxidative dehydrogenation of ethylbenzene and styrene 4-vinylcyclohexane on platinum-gallium phosphorus pentasil was prepared. Kinetic constants were calculated, the model's adequacy was checked, and the limited stage of the process was determined. Mathematical description is given and hydrodynamic mode is selected. As a result, the mathematical model was used for optimal reactor design.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	23.11.2018
	Son variant	24.06.2019