

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
AKAD. M.NAĞİYEV ADINA KATALİZ VƏ QEYRİ-ÜZVİ KİMYA
İNSTITUTU**

Əlyazması hüququnda

ÜLVİYYƏ ƏLƏSGƏR QIZI ABASOVA

**METİL SPİRTİNİN QARIŞQA TURŞUSUNA OKSIDLƏŞMƏSİ
PROSESİNİN MODELƏŞDİRİLMƏSİ**

3303.01 – “Kimya texnologiyası və mühəndisliyi”

Texnika elmləri üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

Bakı – 2016

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda və Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universitetində yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

texnika üzrə elmlər doktoru, professor

Çingiz Nağıyev

AMEA-nın akademiki, t.ü.e.d., prof.

Ağadadaş Əliyev

Rəsmi opponətlər:

texnika üzrə elmlər doktoru

Qəhrəman Həsənov

kimya üzrə fəlsəfə doktoru

Rasim Cəfərov

Aparıcı təşkilat: Sumqayıt Dövlət Universiteti (Neft kimyası və texnologiyası kafedrası)

Dissertasiya işinin müdafiəsi “_29_”06__2016-cı il, saat __ da

AMEA-nın akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdindəki Dissertasiya Şurasının (D 01.021) iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Bakı ş., Az1143, H.Cavid prospekti, 113,
e-mail: kqki@kqki.science.az

Dissertasiya işi ilə AMEA-nın akad.M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “_”_____ 2016-cı il tarixində göndərilmişdir.

D.01.021 Dissertasiya Şurasının
Elmi katibi, k.e.n., b.e.i.

S.Ə.Əliyeva

İŞİN ÜMUMİ SƏCİYYƏSİ

Mövzunun aktuallığı. Kimya sənayesinin əsas istiqamətlərinin sürətli inkişafı yeni və daha effektiv texnoloji proseslərinin işlənməsi və yaradılmasını tələb edir. Kimya sənayesində tətbiq olunan proseslər arasında parsial oksidləşmənin katalitik reaksiyaları geniş yer tutur. Son illərdə AMEA KQÜKİ-də metil spirtinin qarışqa turşusuna oksidləşməsinin buxar fazalı sistemləri üçün effektiv seolit tərkibli katalizatorlar işlənilib. Qarışqa turşusu kimya sənayesinin çox qiymətli və lazımlı məhsullarından biridir. Ondan parça və kağız istehsalında rənglərə qatqı, yeyinti sənayesində konservant və dezinfeksiyaedici maddə kimi, əczaçılıqda isə müalicəvi dərman preparatlarının və məhlulların hazırlanmasında geniş istifadə olunur. Hal-hazırda dünyada qarışqa turşusuna olan tələbat durmadan artır. MDB ölkələri bir il ərzində Almanıyanın BASF şirkətindən ildə 3000–4000 ton qarışqa turşusu alır. Qarışqa turşusunun istehsalı heç də ucuz başa gəlmir. Bütün bu deyilənləri nəzərə alaraq belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, qarışqa turşusu istehsalı üçün yeni texnologiyaların işlənilib hazırlanması hələ uzun illər öz aktuallığını saxlayacaq. Məhz bu səbəbdəndə metil spirtinin qaz fazada modifikasiya olunmuş seolit üzərində qarışqa turşusuna oksidləşməsi prosesinin yeni texnoloji layihələrinin işlənilib hazırlanması aktual və həlli lazım olan problemdir.

İşin məqsədi. Fərdi kompüter bazasında yüksək effektiv texniki vəsait və aparatlarla təchiz olunmuş avtomatlaşdırılmış kimya-texnoloji pilot qurğusunun yığılması; metil spirtinin qaz fazada oksidləşməsi prosesinin pilot qurğusunda təcrübələrin planlaşdırılması metodu ilə tədqiqi, məqsədli məhsulun maksimal çıxımının və prosesin optimal texnoloji rejim parametrlərinin təyin olunması; laboratoriya şəraitində aparılan təcrübələr əsasında qurulmuş kinetik modelin pilot qurğusunda adekvatlığının yoxlanılması; prosesin optimal rejimlərinin təyin olunması; prosesin dinamik riyazi modelinin işlənilib hazırlanması; reaktorun optimal tipinin seçilməsinə ölçülərinin hesablanması; qarışqa turşusunun sənaye istehsalının prinsipial texnoloji sxeminin işlənilib hazırlanmasından ibarətdir.

Elmi yeniliklər. Avtomatlaşdırılmış mikropilot qurğusunda metil spirtinin qarışqa turşusuna katalitik oksidləşməsi prosesinin aprobeasiyası aparılmışdır. Avtomatlaşdırılmış sistemin fəaliyyət göstərməsi üçün alqoritmlər və proqram vasitələri işlənilib hazırlanmışdır. Kinetik model

əsasında nəzəri optimallaşdırma aparılaraq prosesin optimal rejimləri təyin edilmişdir. Pd-mordenit katalizatoru üzərində metil spirtinin qaz fazada oksidləşməsi prosesinin riyazi modeli qurulmuşdur: tədqiq olunan proses üçün maddə və istilik balans, hidrodinamika tənlikləri təklif edilmiş, modelin əmsallarının identifikasiya məsələsi həll edilmişdir. İstilik balans tənliyinə daxil olan istilik effektləri və istilik tutumları üçün empirik formullar təklif edilmişdir. Xarakteristik Reynolds ədədi hesablanmışdır. Proses üçün optimal reaktor tipi seçilib və həndəsi ölçüləri hesablanıb.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Metil spirtinin modifikasiya olunmuş seolit katalizatoru üzərində qarışqa turşusuna oksidləşməsi prosesinin optimal layihələndirilməsinin elmi əsasları yüksək çıxıma malik olan texnoloji qurğunun hazırlanmasında istifadə oluna bilər. Tərtib olunmuş alqoritm və proqramlar eyni sinifdən olan heterogen-katalitik reaksiyaların kinetik tədqiqinin aparılmasında da istifadə oluna bilər.

Nəşr olunmuş əsərlər. Dissertasiya mövzusu üzrə 23 elmi iş nəşr edilmişdir. Bunlardan 10-u məqalə (“Azərbaycan Kimya Jurnalı”-1, CHISA-2012-1, “Kimya Problemləri Jurnalı”-2, “Химия и химическая технология”-1, “Azərbaycan Neft Təsərrüfatı”-2),

İşin aprobasiyası: Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı respublika və beynəlxalq elmi konfranslarında: Азербайджано-Российской симпозиум с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», Баку-2010; XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии Волгоград, 25–30 сентября 2011 г.; Академик Т.Şahtaxtinskiyin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransı-2011; Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 3-7 октября 2011 г.; Аchema-2012 30th World Exhibition Congress Chemical Engineering; CHISA-2012 20th International Congress of Chemical and Process Engineering; IX International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions, St.Petersburg – 2012г.; VIII Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, 2012 г.; XX International Conference on Chemical Reactors “СHEMРЕАКТОР-20”. Luxemburg-2012; Отраслевая научно-производственная конференция «Интеграция науки и производства», 2013 г., г.Салават, РФ; Gənc tədqiqatçıların III beynəlxalq elmi konfransı, Bakı 2015 müzakirə olunmuşdur.

İşin həcmi və quruluşu: Dissertasiya işi 19 şəkil və 6 cədvəl daxil olmaqla 138 səhifədə çap edilmişdir. Dissertasiya giriş, 5 fəsil, nəticələr və 143 adda istinad edilmiş ədəbiyyat mənbələrinin siyahısından ibarətdir.

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Girişdə verilmiş mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, dissertasiya işinin elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti məqsədi öyrənilmişdir.

Birinci fəsildə metil spirtinin qarışqa turşusuna katalitik oksidləşmə prosesinin öyrənilməsinə həsr edilmiş ədəbiyyat materiallarının tənqidi təhlili verilmiş, reaksiyaların kinetikasi sahəsində tədqiqatlar göstərilmişdir. Bundan başqa, işin bu hissəsində qarışqa turşusunun laboratoriya və sənaye şəraitində alınması üsullarına baxılmış, bu proseslərin modeləşdirilməsi, optimallaşdırılması və avtomatlaşdırılması ilə əlaqəli məsələlər müzakirə edilmişdir.

İkinci fəsildə metil spirtinin qaz fazada Pd^{+2} -tərkibli seolit katalizator üzərində qarışqa turşusuna oksidləşmə prosesinin laboratoriya tədqiqatları əsasında prosesin kinetik modeli işlənib hazırlanmış, modelin adekvatlığı statistik analiz və laboratoriya qurğusunda fərqləndirici təcrübələr qoymaqla təsdiq olunmuş, alınmış modelin qiymətləndirilməsi (aprobasiyası) üçün sonrakı təcrübələr avtomatlaşdırılmış təcrübə pilot qurğusunda aparılmış və optimallaşdırılmışdır.

Üçüncü fəsildə modifikasiya olunmuş seolitlər üzərində alifatik spirtlərin aldehidlərə, turşulara və mürəkkəb efirlərə oksidləşməsinin heterogen-katalitik prosesləri tədqiq edilmiş və bu məqsədlə polifunksional metalseolit katalizatorlar işlənib hazırlanmışdır ki, bu da xammal sərfinin, istismar xərclərinin və digər məsrəflərin azalmasına səbəb olmuşdur.

Dördüncü fəsil prosesin tam riyazi modelinin material balansı, istilik balansı tənzimlərinin qurulması əsasında işlənib hazırlanmasına həsr edilmişdir.

Beşinci fəsil tədqiq olunan metil spirtinin qaz fazada modifikasiya olunmuş seolit katalizator üzərində qarışqa turşusuna katalitik oksidləşməsi prosesinin optimal layihələndirilməsi və reaktorun hesablanmasına aiddir.

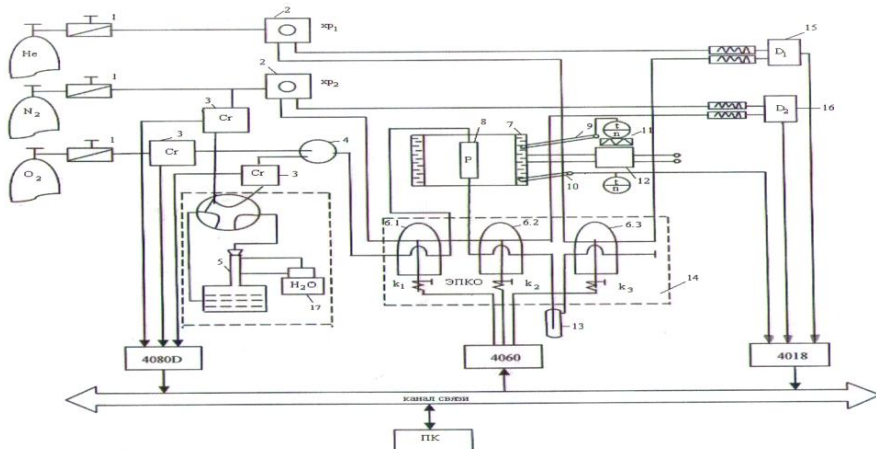
İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Metil spirtinin qaz fazada qarışqa turşusuna katalitik oksidləşmə prosesinin tədqiqi, təcrübə pilot qurğusunda aprobasiyası və optimallaşdırılması

Son illər ərzində AMEA-nın M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutunda alifatik spirtlərin modifikasiya olunmuş təbii seolitlər üzərində qaz fazada oksidləşməsi proseslərinin öyrənilməsi istiqamətində tədqiqat işləri aparılır. Tədqiq olunan proseslərin digərlərindən üstün cəhətləri yüksək selektivlik zamanı yekun məhsulun yüksək çıxımı, həmçinin texnoloji tərtibatın sadəliyidir ki, bu da həmin proseslərin

istehsalata tətbiq olunması üçün yaxşı perspektivlər yaradır. Bu reaksiyalardan biri də metil spirtinin qaz fazada Pd^{+2} -tərkibli seolit katalizator üzərində qarışqa turşusuna oksidləşməsi prosesidir.

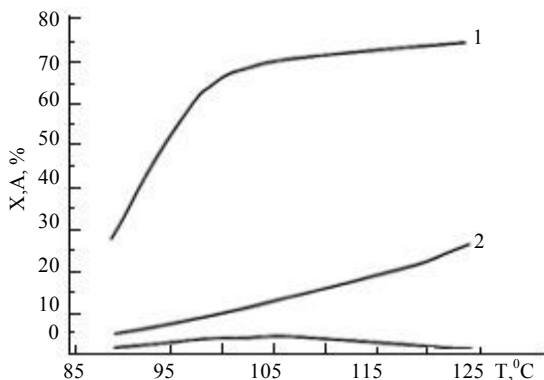
Metil spirtinin qarışqa turşusuna katalitik oksidləşmə prosesinin tədqiqi üçün İBM FK (fərdi kompüter) bazasında avtomatlaşdırılmış kimya-texnoloji mikro pilot qurğusu layihələndirilmişdir. Bu qurğunun texnoloji sxemi (şəkil 1) aşağıda verilmişdir.



Şəkil 1. Metil spirtinin qarışqa turşusuna katalitik oksidləşmə prosesinin tədqiqi üçün təcrübi kimya-texnoloji mikro pilot qurğusunun prinsipial sxemi: 1–həssas idarəetmə ventili; 2–qazların xromatoqraf üçün hazırlanma bloku; 3–şımaqlı qaz-sərfölçən; 4–qarışdırıcı; 5–saturator; 6–kran-dozator; 7–soba; 8–reaktor; 9,10 – termocütlük; 11–nizamlayıcı cihaz; 12–rele; 13–soyuducu; 14–termostat; 15,16 – xromatoqraflar; 17–ultratermostat.

Qurğu qaz qarışığının hazırlanma sistemi, reaktor və analitik qovşaqlara malikdir. Reaktor düyünü ümumi qızdırıcı sobaya 7 yerləşdirilmiş reaktordan 8 ibarətdir. Sobadakı temperaturaya nəzarət FK-ə qoşulmuş termocütlüklər 10 vasitəsilə, sobadakı temperaturu nizamlamaq üçün isə BPT tipli nizamlayıcı cihazla 11 və rele 12 ilə bağlı olan termocütlüklə 9 nizamlanır.

Şəkil 2-də PdNaY katalizatoru üzərində metil spirtinin konversiyasının reaksiya məhsulunun və qarışqa turşusunun çıxımının temperaturdan asılılığı qaz qarışığının çıxımı 1200 saat^{-1} həcmi sürətində və spirt:oksigen:azot=1.0:0.5÷1.0:1.5÷2.0 mol nisbətlərində göstərilmişdir. Spirtin konversiyası 72.3%-dir.



Şəkil 2. Pd-mordenit (0.5% Pd) katalizatorunda reaksiyanın çıxış məhsullarına və spirtin konversiyasına temperaturun təsiri. $V_{\text{həcm}}=1200$ saat⁻¹, $\text{CH}_3\text{OH}:\text{O}_2:\text{N}_2=1:1:2$. 1 – spirtin konversiyası; 2, 3 – qarışqa turşusu və karbon oksidinin çıxımı.

Verilmiş prosesin Tam Amilli Təcrübə (TAT) sxemi üzrə planlaşdırdıqda tədqiqat üçün seçilmiş səviyyələr üçün bütün mümkün kombinasiyalar realizə edilmişdir. TAT zamanı təcrübələrin zəruri olan sayı aşağıdakı formul üzrə hesablanmışdır: $N = 2^k$, burada k -amillərin sayıdır.

Tərəfimizdən qarışqa turşusunun çıxımına dörd amilin: 70-130°C aralığında temperaturun (Z_1); 0,07-0,47 atm aralığında metil spirtinin parsial təzyiqinin (Z_2); 0,1 - 0,7 atm aralığında oksigenin parsial təzyiqinin (Z_3); 850-3250 s⁻¹ aralığında həcmi sürətin təsiri öyrənilmişdir.

Regressiya tənliyinin ixtiyari b_j əmsalı y sütununun uyğun olan x_j sütununa skalyar hasilinin planlaşdırma matrisinin təcrübə sayına – 16-ya bölünməsi ilə təyin olunur.

$$b_j = \frac{1}{16} \sum_{i=1}^{16} x_{ji} y_i \quad (1)$$

Cədvəl 1-də təqdim olunan plandan istifadə edərək əvvəlcə xətti regressiya tənliyinin əmsalları hesablanıb.

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 \quad (2)$$

Misal olaraq, əmsallardan birinin hesablanması qaydasını göstərək. Məsələn, x_1 - ə uyğun olan b_1 əmsalını təyin etmək üçün hasillərin cəmini hesablamaq lazımdır:

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^{16} x_{1i} y_i}{16} = \frac{30}{16} = +1,9$$

Analoji olaraq

$$b_0 = 25,3; \quad b_2 = 3,1; \quad b_3 = 1,4; \quad b_4 = -2,4 \text{ alınır.}$$

Onda xətti regressiya tənliyi aşağıdakı kimi olur:

$$\hat{y} = 25,3 + 1,9x_1 + 3,1x_2 + 1,4x_3 - 2,4x_4 \quad (3)$$

Cədvəl 1.

Təcrübələrin planlaşdırma matrisi

Təcrübələrin nömrəsi	Amillər natural ölçüdə				Amillər ölçüsüz miqyasda				
	Z_1^T	$Z_2^{P_{ep}}$	$Z_3^{P_{O_2}}$	Z_4^V	x_1	x_2	x_3	x_4	y
1	70	0,07	0,1	850	-1	-1	-1	-1	22
2	130	0,47	0,1	850	+1	-1	-1	-1	27
3	70	0,07	0,1	850	-1	+1	-1	-1	27
4	70	0,07	0,7	850	-1	-1	+1	-1	26
5	70	0,47	0,1	3250	-1	-1	-1	+1	16
6	130	0,07	0,1	850	+1	+1	-1	-1	32
7	130	0,07	0,7	850	+1	-1	+1	-1	21
8	130	0,47	0,1	3250	+1	-1	-1	+1	21
9	70	0,47	0,7	850	-1	+1	+1	-1	31
10	70	0,47	0,1	3250	-1	+1	-1	+1	21
11	70	0,07	0,7	3250	-1	-1	+1	+1	20
12	130	0,47	0,7	850	+1	+1	+1	-1	36
13	130	0,47	0,1	3250	+1	+1	-1	+1	26
14	130	0,07	0,7	3250	+1	-1	+1	+1	25
15	70	0,47	0,7	3250	-1	+1	+1	+1	25
16	130	0,47	0,7	3250	+1	+1	+1	+1	30

Əmsalların qiymətləndirilməsi Styudent meyarı üzrə aparılıb:

$$t_0 = |b_0|/S_{b_0}$$

Hesablama kompleksi rəqəmsal və analitik modelləşmə üçün universal xarakter daşıyır, həmçinin kimya-texnoloji proseslərin avtomatik idarə edilməsində tətbiq olunur. Bu da aparılan tədqiqatların həcmi azaltmağa və vaxta qənaət etməyə imkan verir.

Təcrübələr atmosfer təzyiqi altında katalizatorun aktivliyinin stasionar oblastında aparılıb. Qurğunun idarə olunan parametrləri qismində aşağıdakılar seçilib: temperatur - T , həcmi sürət - V , metanolun parsial təzyiqi - P_{CH_3OH} , oksigenin parsial təzyiqi - P_{O_2} , mol nisbətləri metanol:oksigen:azot. Sıfır səviyyəsini tədqiq etmək üçün idarə olunan parametrlərin dəyişmə intervalları uyğun olaraq aşağıdakı kimi götürülmüşdür:

$70 \leq T \leq 130^\circ C$; $850 \leq V \leq 3250 \text{ h}^{-1}$; $0,1 \leq P_{O_2} \leq 0,7 \text{ atm}$; $0,07 \leq P_{CH_3OH} \leq 0,47 \text{ atm}$, $CH_3OH:O_2:N_2 - 1:1:2$.

Təcrübələr seçilmiş rotatablel mərkəzi-kompozisiya planına uyğun olaraq qoyulmuş və aparılmışdır. Sınaqlar aparıldıqdan sonra qiymət (cavab) funksiyasının W qiymətləri - reaksiya məhsullarının xromatoqrafik analizinin verilənlərinin istifadəsi ilə qarışqa turşusunun yaranma sürətinin qiymətləri FK-ə daxil edilir. Qarışqa turşusunun çıxımının

optimal qiyməti 47.0 % 110°C temperaturda, metanol:oksigen:azot–1:1:2 nisbətində alınır. İdarəolunan parametrlərin tapılmış qiymətlərində qoyulmuş nəzarət təcrübələri optimallaşdırmanın verilənləri ilə uzlaşan $W_{F.A.}$ kəmiyyətinin tapılmasına gətirib çıxarır.

Təcrübə verilənlərin və prosesin gedişatının mümkün variantlarının analizi əsasında kinetik model işlənib hazırlanmışdır.

Metil spirtinin qaz fazada qarışqa turşusuna katalitik oksidləşmə prosesinin kinetik model əsasında nəzəri optimallaşdırılması

Kimya-texnoloji proseslərin optimallaşdırılmasının birinci mərhələsi prosesin kinetik modelin əsasında aparılır. Bu mərhələ prosesin fiziki-kimyəvi qanunauyğunluqlarını nəzərə almaqla proses üçün limit göstəricilərinin tapılmasına imkan verir.

Kinetika tənlilikləri əsasında buxar-faza katalitik proseslərin nəzəri optimallaşdırılmasının əsas məsələləri kimi çıxış reagentlərinin optimal mol nisbətləri, optimal temperatur rejimləri və alınan məhsulun katalizatorun miqdarından asılılığı təyin olunur.

Tərtib olunmuş proqram bloğunun və personal kompüterin köməyi ilə kinetik model əsasında prosesin parametrik və qrafiki optimallaşdırılması aparılmışdır. Qrafik optimallaşdırma zamanı alınan qrafiklərin vizual analizi reaksiyanın çıxış məhsullarının idarə olunan parametrlərdən asılı olaraq dəyişməsinə baxmağa imkan verir.

Nəzəri optimallaşdırılmanın əsas məqsədi lazım olan məhsulun verilməmiş miqdarının alınması üçün optimal temperatur rejiminin, katalizatorun miqdarının və reaksiya məhsullarının optimal mol nisbətlərinin təyin olunmasıdır. Nəzəri optimallaşdırma adətən iki üsulla aparılır: parametrik optimallaşdırma və qrafik optimallaşdırma. Parametrik optimallaşdırma prosesin bütün parametrlərinin, xüsusən, temperatur, reaksiya məhsullarının mol nisbətləri, həcmi sürət və metil spirtinin və oksigenin parsial təzyiqlərinin verilmiş diapazonda növbə ilə dəyişməsi hesabına çıxım qiymətlərinin tam spektrinin alınmasına xidmət edir. Bunun üçün kinetik tənliliklər inteqrallanmış və seçilmiş parametrlərin dəyişmə intervallarında variasiya edilərək həllin tam spektri alınmışdır. Qrafik optimallaşdırma isə qurulmuş qrafiklərin analizinin köməyi ilə reaksiya çıxımlarının dəyişmə xarakterini izləməyə və verilmiş prosesin optimal variantları haqqında nəticə çıxarmağa imkan verir.

Optimallaşdırma meyarı kimi idarə olunan parametrlərin (T-reaksiya zonasının temperaturu, spirt:oksigen:azot mol nisbətləri, P_{O_2} və P_{CH_3OH} - parsial təzyiqlərinin, V - həcmi sürətin) elə qiymətlərini tapmaq lazımdır ki, qarışqa turşusunun çıxımı –A maksimum olsun:

$$\max A (T, V, P_{O_2}, P_{CH_3OH}).$$

Bu zaman texnoloji parametrlərin aşağıdakı məhdudiyyətləri nəzərə alınıb:

$$\left. \begin{aligned} 85 &\leq T \leq 125^{\circ}C \\ 900 &\leq V \leq 3200 \text{ s}^{-1} \\ 0,13 &\leq P_{O_2} \leq 0,6 \text{ atm} \\ 0,09 &\leq P_{CH_3OH} \leq 0,43 \text{ atm} \end{aligned} \right\}$$

Qarışqa turşusunun çıxımı A öz maksimal qiymətini parametrlərin aşağıdakı qiymətlərində alır:

Reaksiya zonasının temperaturu

$$T = 110^{\circ}C$$

Həcmi sürət

$$V = 1500 \text{ s}^{-1}$$

Oksigenin parsial təzyiqi

$$P_{O_2} = 0,26 \text{ atm}$$

Metil spirtinin parsial təzyiqi

$$P_{CH_3OH} = 0,21 \text{ atm}$$

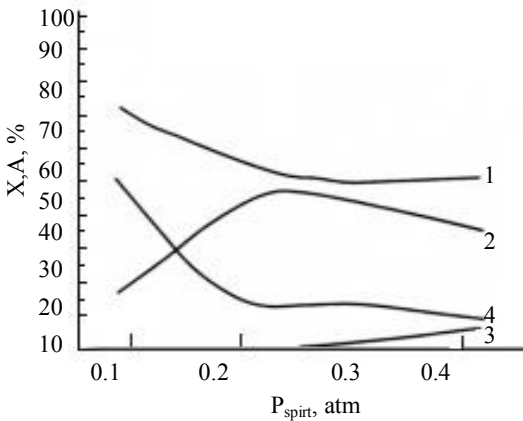
Mol nisbətləri

$$CH_3OH:O_2:N_2 = 1:1:2$$

Qarışqa turşusunun çıxımı

$$47,0 \%$$

Şəkil 3-dən görünür ki, Pd-mordenit katalizatoru ilə metil spirtinin parsial təzyiqə təsiri 1500 saat⁻¹ həcmi sürəti və 110°C temperaturda $O_2 = 0,27 \text{ atm}$ parsial təzyiqdə aparılmışdır. Şəkil 2-dən 0,9-0,43 atm parsial təzyiqdə spirtin artması göstərilmişdir. Metil spirtinin konversiyası və karbon qazının çıxımı fasiləsiz olaraq azalır.

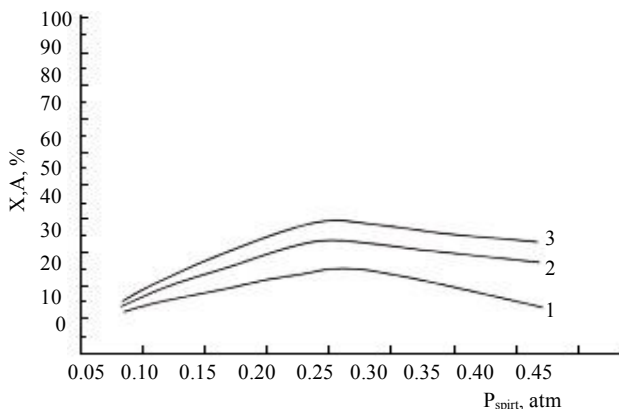


Şəkil 3. Metil spirtinin parsial təzyiqinin reaksiya məhsullarının çıxımına təsiri.

$V_{\text{həcm}} = 1500 \text{ saat}^{-1}$, $P_{\text{hava}} = 0,27 \text{ atm}$, $T = 110^{\circ}C$; 1 - spirtin konversiyası, 2,3,4 - qarışqa turşusunun, formaldehidin və karbon oksidinin çıxımı

Şəkil 4-dən görünür ki, metil spirtinin 0,09-0,43 parsial təzyiq intervalında qarışqa turşusunun ayrılma xarakter daşıyır. Metil spirti 0,09-0,21-ə qədər parsial təzyiqin artması ilə qarışqa turşusunun çıxımı artır

və $P=0.21-0.28$ zamanı maksimum öyrənilmiş temperatura çatır və qarışqa turşusunun ən yüksək çıxımı 47%, $T=110^{\circ}\text{C}$ temperaturda olur.



Şəkil 4. Metil spirtinin qarışqa turşusunun çıxımına parşial təzyiqin təsiri.
 $V_{\text{həcm}}=1500 \text{ saat}^{-1}$,
 $P_{\text{hava}}=0.27 \text{ atm.}$,
 $T=95, 105, 115^{\circ}\text{C}$
 zamanı HCOOH
 çıxımı

Prosesin tam riyazi modelinin işlənilib hazırlanması

Riyazi modelləşdirmə bir-biri ilə əlaqəli üç mərhələni birləşdirir: tədqiq olunan obyektin riyazi təsvirinin qurulması; riyazi təsvirin tənliklər sisteminin həlli üsullarının seçilməsi və onun modullaşan proqram şəklində realizə olunması; adekvatlığın yoxlanılması.

Təqdim olunan işdə metil spirtinin qaz fazada Pd-mordenit katalizatoru üzərində oksidləşməsi prosesinin riyazi modelləşdirilməsinin nəticələri verilib. İlk növbədə prosesin parametrlərinin (reaksiya sisteminin mollarının sayı, temperatur, reaksiya məhsullarının parşial təzyiqləri) reaktorun uzunluğu boyu dəyişməsini xarakterizə edən riyazi tənliklər qurulmuşdur. Bunun üçün kinetik tənliklər üzərində bəzi riyazi çevirmələr aparılmışdır.

Tədqiq olunan proses üçün seçilmiş ideal sıxışdırma reaktorunun en kəsiyinin dairə formasında olduğunu nəzərə alsaq onun sahəsini aşağıdakı formulla hesablamaq olar:

$$S = \frac{\pi D^2}{4} \quad (4)$$

Onda katalizator kütləsinin miqdarı belə ifadə oluna bilər:

$$G_{\text{kat}} = \rho_{\text{kat}} \cdot V_{\text{kat}} = \rho_{\text{kat}} \cdot S \cdot l = \rho_{\text{kat}} \cdot \frac{\pi D^2}{4} \cdot l \quad (5)$$

burada, S – reaktorun en kəsiyinin sahəsi, D - diametr, G_{kat} – katalizatorun çəkisi, ρ_{kat} - katalizatorun sərbəst səpici sıxlığı $\rho_{\text{kat}}=(1-\varepsilon)\rho_{\text{lay}}$; ε – katalizator

layının məsaməliliyi, ρ_{lay} - katalizatorun sıxlığı, V_{kat} - katalizatorun həcmi, l - reaktorun uzunluğudur.

(5) tənliyini kinetik tənliklərdə nəzərə alsaq:

$$\frac{dA_3}{d\left(\frac{G_{\text{kat}}}{N_1^0}\right)} = \frac{N_1^0}{\rho_{\text{kat}} \cdot \frac{\pi D^2}{4}} \frac{dA_3}{dl} = r_3 \quad (6)$$

Burada, r_3 - qarışqa turşusunun alınma reaksiyasına uyğun olan sürət, A_3 - qarışqa turşusunun çıxımı, N_1^0 - metil spirtinin mol sayıdır.

Sonrakı mərhələdə bu proses üçün istilik balans tənliyi qurulmuş, çevrilmə reaksiyalarının istilik effektləri və reaksiya məhsullarının, yəni formaldehid, qarışqa turşusu və karbon qazının istilik tutumunun hesablanması üçün alqoritm və proqram bloku tərtib olunmuş, hesablama yerinə yetirilmişdir. Nəticədə, reaksiya məhsullarının istilik tutumları və çevrilmə reaksiyalarının istilik effektlərinin temperaturdan asılılığını göstərmək üçün empirik formullar təklif olunmuş və bu formulların əmsalları hesablanmışdır.

Təcrübi verilənlərin analizi və aparılan ədəbiyyat tədqiqatları göstərdi ki, prosesin istilik balansını aşağıdakı tənliklə göstərmək olar:

$$\frac{dT}{dG_{\text{kat}}} = - \frac{\sum_{j=1}^3 r_j \Delta H_j}{\sum_{i=1}^7 n_i C_{pi}} - \frac{\alpha (T - T_x)}{\sum_{i=1}^7 n_i C_{pi}} \quad (7)$$

burada, α - istilikvermə əmsalı ($\text{C/m}^2 \cdot \text{K}$); T , T_x - reaktorun və ətraf mühitin temperaturu (K); $C_{pi} (i=1, \overline{7})$ - proses məhsullarının; metil spirti, oksigen, formaldehid, qarışqa turşusu, karbon 4-oksidi, su, azotun indeksinə əsasən istilik əmsallarıdır ($\text{C/m}^2 \cdot \text{K}$); ΔH_j - j reaksiyasının istilik əmsalı; r_j - reaksiya məhsullarının əmələ gəlməsinin mərhələ sürətidir ($\text{mol/kq}_{\text{kat}} \cdot \text{saat}$).

İstilik balans tənliyini hesablamaq üçün reaksiyada iştirak edən hər bir maddənin istilik tutumunun (C_p) və reaksiyanın istilik effektinin (ΔH) temperaturdan asılılığını təyin etmək vacibdir. Aşağıda bu asılılıqların dəqiq hesablanması aparılmışdır. İstilik tutumunun temperaturdan asılılıq tənlikləri aşağıdakı şəkildədir:

$$C_p^0 = a + bT + c'/T^2; \quad C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3$$

Burada, a , b , c , c' , d - təcrübədən tapılmış empirik əmsallardır.

Cədvəl 2.

Empirik əmsalların qiymətləri

Maddə (q)	$\Delta H_{f,298}^0$ kC/mol	Tənlik əmsalları $C_p^0 = \varphi(T)$			Temperatur intervalı, K	İstilik tutumu, kC/mol*K
		a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$		
Oksigen	0	31.46	3.39	-3.77	298-3000	29.36
Su	-241.84	30	10.71	0.33	298-2500	33.56
Karbon 4-oksidi	-393.51	44.14	9.04	-8.53	298-2500	37.13
Azot	0	27.87	4.27	-	298-2500	29.11
Maddə (q)	$\Delta H_{f,298}^0$, k C/mol	Tənlik əmsalları $C_p^0 = \varphi(T)$			Temperatur intervalı, K	İstilik tutumu, kC/mol*K
		a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$		
Metil spirti	-201.2	15.28	105.2	-31.04	298-1000	43.9
Formaldehid	-115.9	18.82	58.38	-15.61	298-1500	35.39
Qarışqa turşusu	-376.7	19.4	112.8	-47.5	298-1000	48.7

Cədvəldə göstərilmiş empirik əmsallardan istifadə edərək istilik tutumlarının temperaturdan asılılığını alırıq:

$$C_{p1} = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3} T - 31,04 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ (metil spirti)}$$

$$C_{p4} = 19,4 + 112,8 \cdot 10^{-3} T - 47,5 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ (qarışqa turşusu)}$$

İstilik effektinin temperaturdan asılılıq formulu aşağıdakı şəkildə göstərilmişdir:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{1}{2} \Delta b T^2 + \frac{1}{3} \Delta c T^3 + \frac{1}{4} \Delta d T^4 - \frac{\Delta c'}{T} \quad (8)$$

burada, ΔH_0 - əmələgəlmənin standart istiliyidir.

İstilik effektinin temperaturdan asılılığı hər bir reaksiya məhsulu üçün (metil spirti, oksigen, qarışqa turşusu, karbon 2-oksidi, su azot) təyin olunur və istilik balansını tənliyində istifadə olunur.

Beləliklə, alınmış qiymətləri (8) tənliyində yerinə qoysaq, verilmiş sxemin istilik effektinin temperaturdan asılılığını almış olarıq:

$$\Delta H_1 = -558940 + 17,81 T - 0,0189025 T^2 + 0,0000051 T^3 - 31,04 \cdot 10^{-9} T^4 - 155500 / T \quad (9)$$

Alınmış formulun adekvatlığının yoxlanılması üçün standart şəraitdə ($T=298$ K) verilmiş reaksiyanın entalpiyasını tapaıq:

$$\Delta H_1(298) = -134,54 \text{ kkal/mol}$$

Nisbi xətanın $\varepsilon = \frac{\Delta H_0 - \Delta H_1}{\Delta H_0} \cdot 100\% = 0.8\%$ kiçik olması göstərir ki,

alınmış (9) formulu istilik effektinin temperaturdan asılılığını adekvat təsvir edir.

Anoloji olaraq, digər qalan mərhələli sxem üçün bu asılılıqları tapaq: qarışqa turşusu üçün: $\Delta H_0 = -260,8 \text{ kC/mol} = -62,243 \text{ kkal/mol}$

Nisbi xəta: $\varepsilon = 2,212\%$.

Aparılan hesablamalar nəticəsində baxılan prosesdə temperaturun istilik effektlərinə və istilik tutumlarına təsiri öyrənilmişdir.

Metil spirtinin qaz fazada qarışqa turşusuna katalitik oksidləşmə prosesinin optimal layihələndirilməsi və reaktorun hesablanması

Tərpənməz layda təzyiq dəyişməsi əsas faktorlardan biri sayılır. Layda təzyiq dəyişməsinə qazın sürəti, sıxlığı, özlülüyü, layın məsaməliliyi, ölçüsü, forması, istiqaməti, kələ-kötürlüyü və divarların olması təsir edir. Axın tənliyi kimi Ərgün tənliyindən istifadə edilmişdir. Adətən, bu tənlik hidrodinamikada tərpənməz laylarda eyni məsaməli və hissəciklərin sıxlığı olan bir fazalı mayenin axınında istifadə olunur. Bundan başqa bu tənlik laminar, keçici, turbulent rejimlər üçün yararlıdır. Deməli, hesablama aparmaq üçün rejimin xarakteristikalarını əvvəlcədən təyin etmək lazım deyil:

$$\frac{dP}{dl} = - \left(\frac{150}{\text{Re}} + 1.75 \right) \cdot \frac{\rho_{\text{qaz}} u_0^2 (1 - \varepsilon)}{d_p g \varepsilon^3} \cdot 0.987 \cdot 10^{-5} \quad (10)$$

Burada, P - təzyiq, [atm]; Re - Reynolds meyarı, D - reaktorun diametri, [m]; ρ_{qaz} - qazın sıxlığı, [kg/m^3]; g - sərbəstdüşmə təcili, [m/s^2]; u_0 - xətti sürət, [m/s]; d_p - hissəciklərinin ekvivalent diametri, [m]; ε - mühitin məsaməliliyi; μ - qazın özlülüyü, [$\text{kg/m}\cdot\text{s}$]; l - reaktorun uzunluğudur, $0.987 \cdot 10^{-5}$ - vuruğu tənliyin sağ və sol tərəflərinin vahidlərini eyniləşdirmək üçündür.

Verilmiş prosesin Reynolds ədədinin tapılması üçün metil spirti və havanın sıxlığının və özlülüyünün təyini üçün hesabi təcrübələr aparılmış və hesablanmışdır:

$$\rho_{\text{spirt}} = \rho_0 \frac{273 \cdot P}{T \cdot P_0} = 1.0064 \text{ kg/m}^3; \rho_{\text{qar.tur.}} = \rho_0 \frac{273 \cdot P}{T \cdot P_0} = \frac{N_{q.t}}{22.4} \frac{273 \cdot 1}{388 \cdot 1} = 1.445 \text{ kg/m}^3;$$

$$\rho_{qaz} = \frac{1840 \cdot \rho_{spirt} + 6000 \cdot \rho_{q.t.}}{6000 + 1840} = 1.342 \text{ kq} / \text{m}^3$$

$$\rho_{hava} = \rho_0 \frac{273 \cdot P}{T \cdot P_0} = \frac{N_{hava}}{22.4} \frac{273 \cdot 1}{388 \cdot 1} = 0.9109 \text{ kq} / \text{m}^3$$

Burada, N_{spirt} , N_{hava} - uyğun olaraq metil spirtinin və havanın mol kütləsidir ($N_{hava} = 29$).

Sorğu kitabındakı nomogrammanın verdiyi məlumata görə, metil spirtinin və havanın dinamik özlülüyünün qiymətləri uyğun olaraq $0,000018 \frac{\text{kq}}{\text{M} \cdot \text{C}}$ və $0,000024 \frac{\text{kq}}{\text{M} \cdot \text{C}}$ - dir. Bu qiymətlərdən istifadə etməklə qaz qarışığının orta özlülüyünü təyin edirik:

$$\mu_{\text{qaz}} = \frac{1840 \cdot \mu_{\text{cnupm}} + 6000 \cdot \mu_{\text{qozduyx}}}{6000 + 1840} = 2,26 \cdot 10^{-5} \text{ Kz} / \text{M} \cdot \text{C}$$

$\varepsilon = 0.45$, $d_p = 0.25 \text{ sm}$ olduqda prosesin Reynolds ədədi tapılır:

Onda $\varepsilon = 0.45$, $d_p = 0.25 \text{ sm}$ olduqda prosesin Reynolds ədədi aşağıdakı kimi hesablanır:

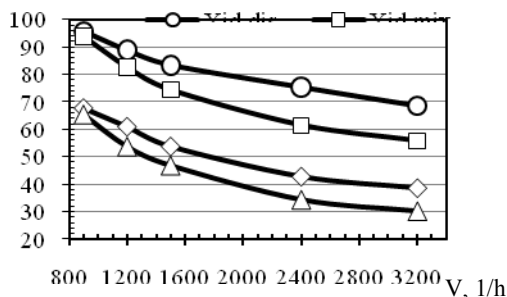
$$\text{Re} = \frac{d_p \rho_{qaz} u_0}{\mu(1 - \varepsilon)} = 393.145$$

Beləliklə, metil spirtinin qaz fazada qarışqa turşusuna katalitik oksidləşməsi prosesinin kinetika, istilik balansı və hidrodinamika tənliklərini nəzərə alınmaqla riyazi modelini aşağıdakı kimi təklif etmək olar:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{N_1^0}{\rho_{kat} \cdot \frac{\pi D^2}{4}} \cdot \frac{dA_3}{dl} = r_3 \\ \frac{N_1^0}{\rho_{kat} \cdot \frac{\pi D^2}{4}} \cdot \frac{dA_2}{dl} = r_2 - r_1 \\ \frac{N_1^0}{\rho_{kat} \cdot \frac{\pi D^2}{4}} \cdot \frac{dA_1}{dl} = r_1 - r_2 - r_3 \\ \frac{dP}{dl} = - \left(\frac{150}{\text{Re}} + 1.75 \right) \cdot \frac{\rho_{qaz}}{d_p} \frac{U_0^2 (1 - \varepsilon)}{g \varepsilon^3} \cdot 0.987 \cdot 10^{-5} \\ \frac{4}{\rho_{qaz} \cdot \pi D^2} \cdot \frac{dT}{dl} = - \frac{\sum_{j=1}^3 r_j \Delta H_j}{\sum_{i=1}^7 n_i C_{pi}} - \frac{\alpha (T - T_x)}{\sum_{i=1}^7 n_i C_{pi}} \end{array} \right. \quad (11)$$

Beləliklə, təklif olunan riyazi model, hesablanmış temperatur faktorları, reaktorun konstruktiv ölçüləri, reaksiya sahəsinin sıxlığı və öz-lülüyü, Reynolds əmsalı modifikasiya olunmuş seolit katalizatorun tərpənməz layı üzərində metil spirtinin qaz fazada qarışqa turşusuna oksidləşməsi prosesinin prinsipial sxeminin qurulmasına imkan verir.

Tədqiqatın nəticələri əsasında belə bir qənaəət gəlmək olar ki, öyrənilən proses üçün optimal tip reaktor ideal sıxışdırıb çıxarma reaktorudur. Bu cür hidrodinamik rejimə ancaq tərpənməz laylı reaktorlarda yaxınlaşmaq olar.

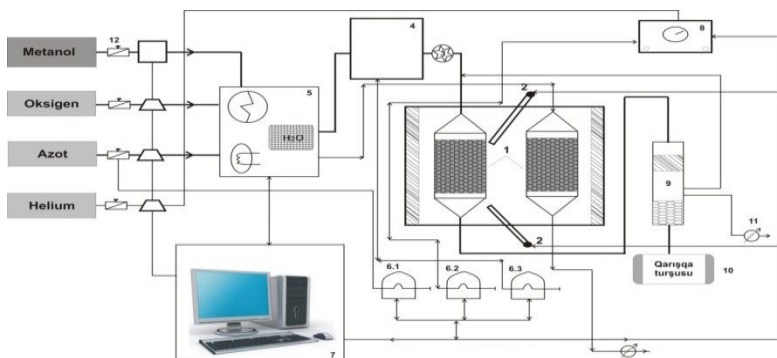


Şəkil 5. Prosesin çevrilmə dərəcəsinin A və selektivliyin X ideal qarışma reaktorunda (id.mix.) və ideal sıxışdırıb çıxarma (id.dis.) reaktorunda həcmi sürətdən asılılığı.

Reaktorun optimal tipinin seçimi kimya-texnoloji prosesin mükəmməlliliyini və effektivliyini təyin edən əsas amillərdəndir. Tədqiq olunan metil spirtinin qaz fazada modifikasiya olunmuş seolit katalizator üzərində qarışqa turşusuna oksidləşməsi prosesi üçün bu seçim katalizatorun stasionar aktiv oblastı üçün işlənilib hazırlamış kinetik model və nəzəri optimallaşdırmanın nəticələri əsasında aparılmışdır. Bu zaman tədqiq olunan prosesin bu və ya digər tip reaktorda realizasiya imkanları müxtəlif reaktorlarda çevrilmənin verilmiş dərəcəsinə nail olmaq üçün lazım olan reaksiya zonalarının həcmi müqayisəsi ilə qiymətləndirilib. Metil spirtinin qarışqa turşusuna katalitik oksidləşməsi prosesi fasiləsiz birmərhələli ideal qarışma reaktorunda və ideal sıxışdırıb çıxarma reaktorunda tədqiq olunub (şəkil 5).

Prosesin texnoloji sxemi katalizatorun tərpənməz layı olan ideal sıxışdırıb çıxarma reaktorundan, saturatordan, analitik və hesabi düyünlərdən, sərfi ölçən şırnaqlı qurğulardan, nəzarət-ölçmə cihazlarından, ADVANTECH firmasının fərdi kompüterlər üçün nəzərdə tutulan ADAM verilənlərin yığımının paylanma sistemləri və idarə olunması üçün sənaye modul bloklarından ibarətdir.

Şəkil 6-da işlənilib hazırlanmış texnoloji sxem təsvir olunmuşdur.



Şəkil 6. Metil spirtinin qarışqa turşusuna katalitik oksidləşməsi prosesinin texnoloji sxemi: 1 – adiabatik reaktorlar, 2 – termocütlük, 3 – altıgedişli kran, 4 - reaksiya qarışığının hazırlanma bloku, 5 – saturatordan, qızdırıcıdan ibarət qaz buxarlarının hazırlanması bloku, 6 – kran-dozatorlar, 7 – kompüterə qoşulmuş verilənlərin yığılması və idarə olunmasının sənaye modul paylanma blokları, 8 – sənaye xromatoqrafi, 9 – separator, 10 – hazır məhsul üçün çən, 11 – soyuducu, 12 – həssas idarəetmə ventili, 13 – soba.

Bu sxem qarışqa turşusunun sənaye istehsalı üçün əsas sxem sayıla bilər. Eyni zamanda sxemin aparat təminatının seçimi də aparılmışdır ki, bu da onun sənayedə tətbiqi üçün zəruri faktordur.

NƏTİCƏLƏR

1. İlk dəfə olaraq metil spirtinin qaz fazada oksidləşərək qarışqa turşusuna çevrilməsi prosesi avtomatlaşdırılmış kimya-texnoloji mikro pilot qurğusunda aprobeasiya edilmiş, alınan nəticələr əsasında proses üçün reqressiya tənliyi qurulmuş və onun əmsalları təyin edilmişdir.
2. Kinetik model əsasında proses üçün optimal reaktor növü seçilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, tərənəmz katalizator laylı ideal sıxışdırma tipli reaktor bu prosesin gedişi üçün ən əlverişli reaktordur.
3. Prosesin kinetik modeli əsasında nəzəri optimallaşdırma məsələsi həll edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, temperaturun, $T=110^{\circ}\text{C}$, həcmi sürətin, $V=1500$ saat⁻¹, oksigenin və metil spirtinin parsial təzyiqlərinin uyğun olaraq $P_{O_2} = 0,26$ atm, $P_{CH_2O} = 0,21$ atm və $\text{CH}_3\text{OH}:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:1:2$ mol nisbətində qarışqa turşusunun maksimal çıxımı $A=47.0\%$ olur.
4. Prosesin riyazi modeli işlənilib hazırlanmışdır. Reqressiya tənliyi əsasında modelin adekvatlığı yoxlanılmış və istilik balans, hidro-

dinamika və material balansı tənliklərinin əmsalları dəqiqləşdirilmişdir.

5. Aparılan tədqiqatların nəticələrindən istifadə edərək metil spirtinin qaz fazada oksidləşərək qarışqa turşusuna çevrilməsi prosesinin əsasında kompüterlə əlaqələnməmiş universal avtomatlaşdırılmış kimya-texnoloji qurğusunun prinsipial sxemi işlənib hazırlanmışdır, sxemin aparat təminatı təklif olunmuşdur.

Dissertasiya işinin əsas məzmunu aşağıdakı əsərlərdə dərc edilmişdir:

1. Abasova Ü.Ə. Metanolun qarışqa turşusuna oksidləşməsi prosesinin nəzəri optimallaşdırılması / ADPU, Ulu öndər H.Əliyevin anadan olmasının 86-cı il dönümünə həsr olunmuş “Kimya və ekologiyaanın aktual problemləri” mövzusunda Respublika elmi konfransının materialları, 08 may 2009, Bakı ş., səh.145-146.
2. Aliyev A.M., Abasova U.A., Qasimov R.M., Mammadov E.M. Methods of calculative experiment for setting the problems of modeling and optimization of chemico-technological processes / PCİ 2010 The Third International Conference «Problems of Cybernetics and Informatics» Volume II, september 6-8, 2010, Baku, pag. 79-83.
3. Алиев А.М., Абасова У.А., Мамедов Э.М., Меджидова С.М., Касимов Р.М., Алиев Г.С., Процесс исследования активности катализаторов с применением компьютера / Азербайджано-Российского симпозиума с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», 28-30 сентября, Баку 2010, с. 172-173.
4. Алиев А.М., Мамедов Э.М., Касимов Р.М., Абасова У.А. Управление и оптимизация химико-технологических процессов на примере реакции окислительного превращения метанола в муравьиную кислоту на модифицированных цеолитных катализаторах / Azərbaycan Ali Texniki Məktəblərinin Xəbərləri, ADNA-nın 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Neft-qaz, neft emalı və neft-kimya” beynəlxalq elmi konfransının materialları, № 5-6 (69-70), Bakı 2010, səh. 140-142.
5. Əliyev A.M., Abasova Ü.Ə., Əliyev Q.S., Məmmədov E.M. Modifikasiya olunmuş seolit üzərində metanolun qarışqa turşusuna çevrilməsi prosesinin istilik effektlərinin və istilik tutumlarının hesablanması // Azərbaycan Kimya Jurnalı, №2, Bakı, 2011, səh. 111-114.
6. Алиев А.М., Мамедов Э.М., Алиев Г.С., Абасова У.А. Исследование температурного фактора в процессе газофазного окисления метанола в муравьиную кислоту Pd-мордените/ Российский конгресс по катализу РОСКАТ «РОСКАТАЛИЗ» 3-7 октября 2011, Москва, Сборник тезисов, т. I, Новосибирск 2011, с. 184.
7. Абасова У.А., Алиев А.М., Мамедов Э.М., Алиев Г.С. К моделированию процесса получения муравьиной кислоты газофазным

- окислением метанола / XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград, 25-30 сентября, 2011 г. Тезисы докладов в четырех томах, т. 3, с.436.
8. Алиев А.М., Мамедов Э.М., Алиев Г.С., Абасова У.А. Ашумов Х.Г. К расчету реактора процесса каталитического окисления метанола в муравьиную кислоту на Pd-мордените / Тезисы докладов республиканской научной конференции посвященной 85-летию юбилею академику Т.Н.Шахтактинскому, 27-28 октября, Баку 2011, с. 66-69.
 9. Aliyev A.M., Mammadov E.M., Aliyev Q.S., Abasova U.A. Research process gas-phase oxidation of methanol on the modified zeolite on a pilot plant / XX International Conference on Chemical Reactors "Chemreaktor-20" abstracts, December 3-7, 2012, Luxemburg.
 10. Aliyev A.M., Mammadov E.M., Aliyev Q.S., Abasova U.A. Calculation of the reactor catalytic oxidation of methanol in formic acid on metal-containing zeolite catalysts / CHISA-2012, 20th International Congress of Chemical and Process Engineering, p.3.1 № 0004.
 11. Aliyev A.M., Mammadov E.M., Aliyev Q.S., Abasova U.A. Calculation of the reactor catalytic oxidation of methanol in formic acid on metal-containing zeolite catalysts // CHISA-2012, 20th International Congress of Chemical and Process Engineering, p.3.1 № 0004, Full-text.
 12. Алиев А.М., Алиева У.А., Мамедов Э.М., Алиев Г.С. Оптимизация исследования каталитического процесса газофазного окисления метанола в метановую кислоту на автоматизированной микропилотной установке / Теория и практика современной науки, материалы V международной научно-практической конференции. 3-4 апреля, Москва 2012, стр. 176-182.
 13. Əliyeva Ü.Ə. Modelləşdirmə, optimallaşdırma və avtomatlaşdırma üçün alqoritm və proqram təminatının metanolun metan turşusuna heterogen-katalitik oksidləşməsi prosesi misalında işlənib hazırlanması // "Kimya problemləri jurnalı", Bakı, №1, 2012, səh. 56-61.
 14. Əliyev A.M., Əliyeva Ü.Ə., Əliyev Q.S., Məmmədov E.M., Metanolun qarışqa turşusuna heterogen-katalitik oksidləşməsi prosesinin optimal planlaşdırılması / VIII Бакинской Междуна-родной Мамадалиевской конференции по нефтехимии, 3-6 октября 2012, Баку, стр. 153-154.
 15. Aliyev A.M., Mammadov E.M., Aliyev Q.S., Aliyeva U.A. The mechanism and the optimal choice of reactor type for heterogeneous-catalytic oxidation of methanol to methane acid / IX International Conference Mechanisms of catalytic reactions, october 22-25 2012, St.Petersburg, Russia, Abstracts, Novosibirsk 2012, PP-III-3, p.154.
 16. Алиев А.М., Мамедов Э.М., Алиев Г.С., Абасова У.А. Меликова И.Г. Математическое описание и расчет реактора процесса парофазного окисления метилового спирта в муравьиную кислоту // Из-

- вестия высших учебных заведений «Химия и Химическая технология», Иваново 2012, т. 55, вып. 7, стр. 117-119.
17. Aliyev A.M., Aliyeva U.A., Mammadov E.M., Aliyev G.S. The mathematical modelling of the vapour-phase catalytic oxidation process of methanol // Azerbaijan Oil Industry, 02.2013, Baku, p. 57-59.
 18. Əliyev A.M., Əliyeva Ü.Ə., Məmmədov E.M., Əliyev Q.S., Metil spirtinin buxar fazada katalitik oksidləşməsi prosesinin riyazi modelləşdirilməsi // Azərbaycan Neft Təsərrüfatı, 06.2013, Baku, p. 39-41
 19. Алиев А.М., Алиев Г.С., Маммадов Э.М., Алиева У.А., Кулиева Г.А., Муршидов Ч.А. Пилотные испытания и разработка технологической схемы производства муравьиной кислоты окислением метанола на металлсодержащем цеолитном катализаторе /«Интеграция науки и производства» тезисы докладов II отраслевой научно-производственной конференции, 2013, Салават, Уфа, стр. 16-17.
 20. Aliyev A.M., Aliyev Q.S., Mammadov E.M., Aliyeva U.A., Quliyeva G.A., Ibrahimova L.A. 1st International and chemical engineering conference, 17-21 april 2013, Baku, Azerbaijan, Abstracts and Proceedings, p. 993-997.
 21. Алиева У.А. Оптимизация процесса получения муравьиной кислоты каталитическим окислением метанола / Doktorantların və gənc tədqiqatçıların Azərbaycan xalqının Ümumilli lideri Heydər Əliyevin anadan olmasının 90 illiyinə həsr olunmuş “Azərbaycan 2020: neft-qaz sənayesinin inkişaf perspektivləri” adlı elmi-praktiki konfransının materialları, Bakı 2013, səh. 90-93.
 22. Алиев А.М., Маммадов Э.М., Абасова У.А., Алиев Г.С., Кулиева Г.А., Ибрагимова Л.А. Планирование, модулирование и принятие решения при исследовании химических процессов // Журнал Химических Проблем, Баку, 2014, стр. 184-190.
 23. Abasova Ü.Ə. Metil spirtinin qaz fazada oksidləşmə prosesinin modelləşdirilməsi / Gənc tədqiqatçıların III beynəlxalq elmi konfransı, Materiallar, I kitab, 17-18 aprel 2015-ci il, Bakı, səh.277.

**МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ
МЕТИЛОВОГО СПИРТА В МУРАВЬИНУЮ КИСЛОТУ**

РЕЗЮМЕ

Приведены результаты по моделирования процесса газофазного окисления метилового спирта в муравьиную кислоту на металлоцеолитном катализаторе Pd-морденит.

Сформулирована и научно обоснована методология оптимального проведения процесса парафазного окисления метанола на модифицированном цеолитном катализаторе на автоматизированной химико-технологической микро пилотной установке; исследован процесс газофазного окисления метанола на модифицированном цеолитном катализаторе на микропилотной установке; определены оптимальные условия получения муравьиной кислоты, мольное соотношение реагентов процесса, температуры, объемная скорости подачи реагентов, парциальные давления исходных продуктов реакции.

На основе кинетической модели проведена теоретическая оптимизация процесса. Для этого проведено интегрирование уравнений кинетической модели, в результате которого получен весь спектр решений. В качестве управляемых факторов приняты мольные соотношения реагентов, объемная скорость газовой фазы, парциальное давление метанола и кислорода. Критерием оптимизации при этом является максимальный выход муравьиной кислоты с единицы объема катализатора. В результате теоретической оптимизации найдены оптимальные режимные параметры процесса.

Разработано математическая модель, которая включает в себя уравнения материального и температурного баланса и уравнение гидродинамики. Предложены эмпирические формулы для тепловых эффектов и теплоемкостей для продуктов процесса и приведены расчеты коэффициентов этих формул. С учетом относительной погрешности была доказана адекватность рассчитанных формул. Вычислено число Рейнольдса для данного процесса, которое входит в уравнение гидродинамики $Re=393.145$. Были определены плотность и вязкость газовой смеси, метилового спирта и воздуха.

Была разработана и предложена технологическая схема для промышленной реализации процесса получения муравьиной кислоты. Также проведен выбор аппаратного оформления данной схемы. Основой этой схемы является универсальная автоматизированная микро пилотная химико-технологическая установка, связанная с ПК.

Modeling of process oxidation of methyl alcohol in formic acid

SUMMARY

The results of the modeling of the gas-phase oxidation of methanol to formic acid on catalyst Pd-metalzeolite mordenite.

Formulated and scientifically justified methodology for the optimum of the process gas-phase methanol oxidation on the modified zeolite catalyst in the automated chemical-technological micro pilot plant; the process of gas-phase oxidation of methanol on a modified zeolite catalyst in the micro-pilot plant; the optimal conditions for obtaining the formic acid process, the molar ratio of reactants, the temperature, the volumetric feed rate of the reactants, the initial partial pressures of the reaction products.

On the basis of kinetic model carried out of a theoretical process optimization. To do this, we carried out the integration of kinetic equations of the model, a result of which the entire range of solutions. As controllable factors taken mole ratios of reactants, the space velocity of the gas phase partial pressure of methanol and oxygen. The criterion for optimization in this case is a maximum yield of formic acid with the per unit volume of catalyst. As a result, the theoretical optimum regime optimization process parameters found.

Developed a mathematical model that includes equations of the material and thermal balance and the equation of hydrodynamics. Empirical formula for thermal effects and heat capacities for the products of the process and provides estimates of the coefficients of these formulas. The adequacy of the calculated formula was proven given the relative error. Calculated Reynolds number for the process that goes into hydrodynamics equation $Re = 393.145$. Were determined density and viscosity of a gas mixture of methanol and air.

It was developed and offered technological scheme for industrial implementation of the process of obtaining formic acid. Choice of hardware design of the scheme is also carried out. The basis of this scheme is a universal automated micro pilot chemical-processing unit connected to the PC.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ.
М.НАГИЕВА**

На правах рукописи

АБАСОВА УЛЬВИЯ АЛЕСКЕР кызы

**МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ
МЕТИЛОВОГО СПИРТА В МУРАВЬИНУЮ КИСЛОТУ**

3303.01 – Химическая технология и инженерия

Диссертации на соискание степени доктора
философии по техническим наукам

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

БАКУ – 2016