

**DİTSİKLOPENTADIENİN MOMERLƏŞMƏ PROSESİNİN KİNETİKASININ
EKSPERİMENTAL TƏDQIQI****R.M.Muradxanov, Z.H.Qurbanov, Y.Ə.Əbdüləzimova, İ.H.Məlikova***AMEA-nın Kimya Problemləri İnstitutu*

Alınan eksperimental məlumatlar əsasında ditsiklopentadienin katalitik monomerləşmə prosesinin bəzi kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmiş və alınmış nəticələr əsasında prosesin mərhələli mexanizm ilə getməsi fikri irəli sürülmüşdür.

Hal-hazırda sənaye əhəmiyyətli birləşmə olan ferrosenin alınması üçün müxtəlif üsullar mövcuddur. Bu üsulların hər birinin öz texnoloji üstünlüyü və qüsurları vardır [1, 2]. Ferrosenin birmərhələli ekoloji təmiz texnoloji üsulla alınmasının [3] əsas məsələlərindən biri də reaksiya şəraitinin elə seçilməsidir ki, bu zaman prosesdə istifadə ediləcək monotsiklopentadien təmiz olsun, tərkibində ditsiklopentadien və müxtəlif təbiətli oliqomer qətranları olmasın. Belə ki, bu qətranlar əvəz etmə reaksiyasının selektivliyinə mənfi təsir göstərməklə, həm də məqsədli məhsulun çıxımını azaltmaqla onun reaksiya qarışığından yüksək təmizliklə çıxarılmasına mənfi təsir göstərir.

Odur ki, ditsiklopentadienin daha selektiv şəraitdə monomerləşdirilməsi prosesi günün ən aktual problemlərindəndir.

Dimer tsiklopentadienin (DTSPD) termiki parçalanması yolu ilə monotsiklopentadienə (MTSPD) qədər monomerləşməsi başqa mövcud metodlarla nisbətən daha mülayim temperatur şəraitində və adi rektifikasiya kalonunda aparıla bilər. Lakin bu üsuldən istifadə zamanı dioliqomerləşmə və polimerləşmə hesabına çoxlu miqdar qətranın alınması baş verir. Bunun qarşısını almaq məqsədilə bəzən termiki parçalanma yüksək qaynama temperaturuna malik üzvi maye fraksiyası mühitində aparılır. Sonra isə bu qarışıqdan monotsiklopentadienin təmiz şəkildə ayrılmasında bir sıra yeni çətinliklər meydana çıxır [4].

Mövcud Al_2O_3 səthindən istifadə etməklə DTSPD-nin 320-380°C temperaturda katalitik monomerləşməsi üsulu mövcud olsa da, yüksək temperatur rejimində monomerləşmə zamanı məhsulun bir hissəsi dehidrogenləşmə və s. kimi çevrilmələrə məruz qalır. Odur ki, ditsiklopentadienin yeni, daha effektiv katalitik sistemlərin köməyi ilə monomerləşdirilməsi ən vacib məsələlərdən biridir. Dimer tsiklopentadienin monomerləşdirilməsi ilə bağlı mövcud qüsurların aradan qaldırılması məqsədilə təqdim edilən məqalə, yeni daha effektiv katalitik sistemin yaradılması və onun köməyi ilə aparılmış tədqiqat işinin nəticələrinə həsr edilmişdir.

Ditsiklopentadienin katalitik monomerləşmə prosesinin tədqiqi stasionar Fe-klinoptilolit tərkibli katalizatoru olan axın reaktorunda aparılmışdır. Bunun üçün 93-98% təmizlikli ditsiklopentadienin qaynama temperaturunda (170°C) alınmış buxarları 350°C temperatürə qədər qızdırılmış katalizator səthinə buraxılmışdır. Bu zaman tsiklopentadien Fe-seolit katalitik sistemi səthində monomerləşməyə məruz qalaraq reaktor zonasından çıxarılaq qarışdırıcı qovşağına daxil olur. Yenidən alınmış monotsiklopentadienin dimerləşməsinin qarşısının alınması məqsədilə qarışdırıcıya monomerin 1-2% miqdarında inhibitor-dietilamin buxarları verilir. Bu yolla alınmış qarışığın ilkin soyudulması üçün əks su soyuducusuna, oradan isə -10°C-yə qədər dərin soyutma sistemli qaba yığılır ki, buradan da o, sintezdə istifadə reaktoruna göndərilir.

Tədqiqat zamanı bəzi kinetik məlumatların əldə edilməsi üçün dimertsiklopentadienin katalitik monomerləşməsi üçün göndərilən xammalın həcmi sürətinin və monomerləşmə temperaturunun, eyni zamanda katalizatorun miqdarının monotsiklopentadienin çıxımına, həm də onun təmizlik dərəcəsinə təsirləri tədqiq edilmişdir.

Ditsiklopentadienin monomerləşməsi prosesi 150-350°C temperatur intervalında, həcmi sürətin isə 0.16, 0.18, 0.2, 0.25 və 0.5 l/saat qiymətlərində geniş tədqiqi aparılmışdır. Prosesin əsas kinetik parametrləri həcm sürətlərin, temperaturun və katalizatorun reaktordakı miqdarının dəyişmələri əsasında prosesin bəzi kinetik qanunauyğunluqlarının eksperimental nəticələri əldə edilmişdir. Bununla əlaqədar aparılmış tədqiqat göstəriciləri cədvəl 1 və 2-də verilmişdir.

Göstərilən hər iki cədvəlin müqayisəli təhlilindən görüldüyü kimi disiklopentadienin katalitik monomerləşməsi üçün ən optimal şərait həcmi sürətin $r=0.16$ l/saat, temperaturun isə 220°C və katalizatorun həcmnin 1 litr götürülməsi sayıla bilər. Bu zaman monomerləşmə məhsulu – monotsiklopentadieni 96-98% təmizlik dərəcəsi ilə əldə etmək mümkündür.

Beləliklə, DTSPD-dən daha səmərəli və yüksək təmizliklə monotsiklopentadienin əldə olunması üçün vacib şərtlərdən biri, katalizator səthinə xammalın daha aşağı sürətlə, həm də yüksək olmayan (170-220°C) temperatur intervalında verilməsi proses üçün daha əlverişli sayıla bilər. Belə ki, yüksək temperatur rejimində alınmış monomerin pirolizi nəticəsində məh-

sulun bir hissəsinin başqa birləşmələrə çevrilməsi nəticəsində əsas məhsul çikrlənir, bunun isə təmizlənməsi yeni və daha ciddi problemlərin yaranmasına səbəb olur.

Cədvəl 1-də DTSPD-nin katalitik monomerləşmə prosesinin 1 litr katalizator səthindən keçərək xammalın həcmi sürətinin və temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi asılılıqları göstərilmişdir.

Cədvəl 1. DTSPD-nin katalitiki monomerləşməsi prosesinin $V_{\text{kat}}=1$ l olduqda dəyişən həcmi sürəti və temperaturdan asılılığı

Temperatur, °C	Həcmi sürət, r, l/saat	Monomerləşmə məhsulları və çıxımları, %			
		C_5H_6 , %	$(C_5H_6)_2$, %	$(C_5H_6)_3$, %	$(C_5H_6)_4$, %
150	0,2	67	24	7	2
	0,18	79	12	5	4
	0,16	85	0	4	1
180	0,2	73	19	6	2
	0,18	82	0	7	11
	0,16	88	0	0	12
250	0,2	75	15	7	3
	0,18	80	0	5	15
	0,16	92	0	0	8
350	0,2	68	10	12	2
	0,18	72	0	8	20
	0,16	85	0	0	15

Cədvəl 2-də DTSPD-nin katalitik monomerləşmə prosesinin $V_{\text{kat}}=0.5$ l olduqda dəyişən həcmi sürət və temperaturdan asılılığı göstərilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi xam-

malın həcmi sürətinin ən minimum qiymətində konversiya praktiki olaraq 70%-dən yuxarı qalxmır.

Cədvəl 2. DTSPD-nin katalitiki monomerləşməsi prosesinin $V_{\text{kat}}=0.5$ l olduqda dəyişən həcmi sürəti və temperaturdan asılılığı

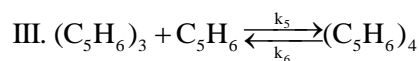
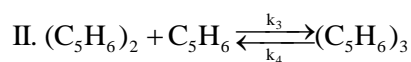
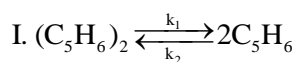
Temperatur, °C	Həcmi sürət, r, l/saat	Monomerləşmə məhsulları və çıxımları, %			
		C_5H_6 , %	$(C_5H_6)_2$, %	$(C_5H_6)_3$, %	$(C_5H_6)_4$, %
150	0,25	28	63	7	2
	05	27	70	3	0
180	0,25	47	50	2	1
	05	35	61	5	1
250	0,25	55	31	5	4
	05	39	52	7	2
350	0,25	65	29	4	2
	05	53	37	6	3

Prosesin kinetikasi ilə əlaqədar aparılan tədqiqatlar göstərmişdir ki, prosesin əsas istiqaməti monotsiklopentadienin alınmasına yönəldilmişdir.

Ditsiklopentadienin katalitik monomerləşməsinin reaksiya sistemə təsiri üçün

müşahidə edilən qanunauyğunluqları nəzərə almaqla, monomerləşmənin gedişinin ehtimal olunan mexanizmi aşağıdakı tənliklər (I-III) ilə həyata keçirilir.

Xətti asılı olmayan marşrutları (yolları) isə belə təsvir etmək olar:



I-ci marşrut ilə ditsiklopentadienin monomerləşməsi, II-ci ilə ditsiklopentadienin monomerlə trimerləşməsi, III-cü ilə trimerlə monomerin trimerləşmə reaksiyaları təsvir edilir. (I-III) prosesin stexiometrik tənlikləri alınan təcrübə məlumatları ilə uyğun gəlir.

Məlum olan sxemlərdən [5] verilən sxemi fərqləndirən odur ki, burada ditsiklopentadienin monomerləşmə şəraitində monotsiklopentadienin mümkün ola bilən çevirmə marşrutları yoxdur. Karbohidrogenlərin ardıcıl paralel çevrilmələri katalizatorun müxtəlif mərkəzlərində baş verə bilər.

Əsas birləşmələr kimi reaksiyanın dörd sahəsi seçilmişdir ki, bunlardan monotsiklopentadien, dimertsiklopentadien, trimertsiklopentadien və tetramer tsiklopentadieni göstərmək olar.

Yuxarıda göstərilən faktlardan görünür ki, eksperimentdən alınan kinetik nəticələr eyniliklə ditsiklopentadienin katalitik monomerləşmə prosesini tam təsvir etməyə imkan verir.

Beləliklə, aparılan tədqiqatlar əsasında ditsiklopentadienin katalitik monomerləşmə reaksiyasının sxem üzrə getmə mexanizmi müəyyən edilmişdir ki, bu da sonda prosesin kinetikasının modelləşdirilməsinə və bununla da reaktor qarışığının əsas parametrlərinin müəyyən edilməsinə imkan yaradır.

ƏDƏBİYYAT

1. Первалова Э.Г., Решетова М.Д., Гранберг К.И. Методы элементо-органической химии. Железо-органические соединения. Ферроцен. М.: Наука. 1983. 544 с.
2. Пат. Аз.Р. 2005 I 0092. 2005 г.
3. Гасанов А.Г., Садыхов Ф.М. Мусаев М.Р. Циклопентадиен и его превращения. Баку: Горгуд. 1998. 268 с.
4. Echrermann W. // J. Frak. Chem. 1975. Bd. 317. N 6. С. 965.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА МОНОМЕРИЗАЦИИ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Р.М.Мурадханов, З.Г.Курбанов, Е.А.Абдулазимова, И.Г.Меликова

На основе экспериментальных данных процесса каталитической мономеризации дициклопентадиена изучены некоторые кинетические закономерности и предложен стадийный механизм процесса.

EXPERIMENTAL ANALYSIS OF KINETICS OF THE PROCESS OF DICYCLOPENTADIEN MONOMERIZATION

R.M.Muradkhanov, Z.H.Gurbanov, E.A.Abdulazimova, I.G.Melikova

On the basis of experimental data obtained from the process of catalytic monomerization of dicyclopentadien there have been studied some kinetic objective regularities and stage-by-stage mechanism of this process has been recommended.