

O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O‘RTA MAXSUS TA‘LIM VAZIRLIGI

BUXORO MUHANDISLIK – TEXNOLOGIYA INSTITUTI

M.J. Maxmudov, L.I. Tilloyev, B.Z. Adizov, A.A. Alimov, T.X. Naubeyev

NEFT VA GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ

*(5321400 – Neft-gazkimyo sanoati texnologiyasi bakalavriat ta‘lim yo‘nalishida
tahsil olayotgan talabalar uchun darslik)*

Kimyo fanlari doktori, professor H.B.Do‘stov taxriri ostida

BUXORO – 2021

«Neft va gazkimyo sanoatida kataliz» fanidan darslik

M.J. Maxmudov, L.I. Tilloyev, B.Z. Adizov, A.A. Alimov, T.X. Naubeyev

Ushbu darslikda neft va neft fraksiyalarini, gazokondensatlarni, tabiiy va yoʻldosh gazlarni qayta ishlashni oʻz ichiga olgan neft va gazkimyo sanoatidagi jarayonlarda qoʻllaniluvchi katalizatorlar va katalitik jarayonlarni nazariy va amaliy oʻrganish yoritilgan. Shuningdek, uglevodorod xomashyolarini qayta ishlash uchun katalizatorlarni tanlash va tayyorlash texnologiyalari asosini tashkil etuvchi muhim nazariy qonuniyatlar ochib berilgan.

Darslik oliy taʼlimning «5321400 – Neft-gazkimyo sanoati texnologiyasi» yoʻnalishi talabalari va «5A321401 – Kimyoviy va neft-gazkimyoviy texnologiyalari» mutaxassisligi boʻyicha taʼlim oladigan magistrarga, shuningdek tayanch doktorantlar, oʻqituvchilar va shu bilan birga katalizator ishlab chiqaruvchi, neftni qayta ishlash va neft va gaz kimyosi tarmoqlaridagi ilmiy va injener – texnolog xodimlar uchun moʻljallangan.

В этом учебнике охватывается теоретическое и практическое изучение катализаторов и каталитических процессов, используемых в процессах в нефтехимической промышленности, включая переработку нефти и нефтяных фракций, газового конденсата, природного и попутного газа. Выделены важнейшие теоретические закономерности, лежащие в основе технологий выбора и приготовления катализаторов переработки углеводородов.

Учебник предназначен для студентов высших учебных заведений направления «5321400 - Технология нефтегазохимической промышленности» и магистров по специальности «5A321401 - Химические и нефтегазохимические технологии», а также докторантов базовой докторантуры, для преподавателей а также производителей катализаторов, может быть использован научными и инженерными кадрами в области нефтегазопереработки и нефтегазохимии.

This textbook covers the theoretical and practical study of catalysts and catalytic processes used in processes in the petrochemical industry, including refining petroleum and petroleum fractions, gas condensate, natural and associated gas. The most important theoretical laws underlying the technologies for the selection and preparation of catalysts for the processing of hydrocarbons are highlighted.

The textbook is intended for students of higher educational institutions of the direction «5321400 - Technology of the petrochemical industry» and masters in the specialty «5A321401 - Chemical and petrochemical technologies», as well as doctoral students of basic doctoral studies, for teachers as well as manufacturers of catalysts, can be used by scientific and engineering personnel in the field oil and gas processing and oil and gas chemistry.

Taqrizchilar:

OʻzR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti «Kolloid kimyo» laboratoriyasi bosh ilmiy xodimi, t.f.d., prof. D.S. Salixanova

«Buxoro neftni qayta ishlash zavodi» MChJ asosiy ishlab chiqarish sexi boshliq oʻrinbosari A.T. Roʻziev

Buxoro muhandislik – texnologiya instituti «Neftni qayta ishlash texnologiyasi» kafedrasida katta oʻqituvchisi, texnika fanlari nomzodi M.N. Murodov

KIRISH

Mamlakat iqtisodiy rivojlanishining strategik vazifasi – tabiiy resurslarni oddiy ekspluatatsiya qilishdan, ularni chuqur qayta ishlashga o'tish, ya'ni neft va uglevodorod xomashyosini qayta ishlash darajasini oshirishga qaratilgan, ichki va tashqi bozor uchun raqobatbardosh ekologik toza neft mahsulotlarini ishlab chiqarish hamda chiqindisiz texnologiyalarni qo'llashdan iborat.

Hozirgi paytda respublikamizda neft va gaz sanoatida yangi turdagi yoqilg'i mahsulotlarini olish borasida ilmiy va amaliy natijalarga erishilmoqda. Mazkur yo'nalishda amalga oshirilgan chora-tadbirlar asosida neft mahsulotlari ishlab chiqarish va qayta ishlash jarayonlarini jadallashtirishni noan'anaviy usullarini ishlab chiqarish jarayonlariga tadbiq qilish borasida muhim natijalarga erishilgan.

Neft va gazkimyo sanoatining rivojlanishi neft qazib chiqarish jarayonlarida, neft va gaz quduqlarini ishonchli ekspluatatsiyasida, tabiiy va yo'ldosh gazlarni katalitik usullarda qayta ishlashda, individual uglevodorodlar va ular asosidagi birikmalarni katalitik qayta ishlashda, neft fraksiyalarini va gazokondensatlarni qayta ishlash kabi sohalarida katalizatorlarning qo'llanilishi bilan bevosita bog'liq. Neft va gaz sanoati doimiy yangi katalizatorlarni va ular asosida yangi texnologik jarayonlarni ishlab chiqishni talab etadi. Katalizatorlar istalgan katalitik jarayonning «yuragi» hisoblanadi va ularning ishlash sharoiti, ishlash davri, ishlab chiqariluvchi maqsadli mahsulot sifati va miqdori kabi katalitik jarayonning texnologik ko'rsatkichlari hamda katalizatorlar ishtirokida o'tkaziluvchi kimyoviy, neft-gaz va biokimyoviy jarayonlardagi boshqa ko'rsatkichlar katalizatorlarning sifatiga bog'liqdir.

Katalizatorlar va katalitik jarayonlar organik va anorganik birimalarni qayta ishlash texnologiyasida keng tarqalgan. Bu katalizatorlarning o'zi haqidagi va kataliz haqidagi tushunchalarni aniqlab olishni talab qiladi. Buni aniqlab olmasdan turib, katalizatorlar va ular ishtirokidagi organik va anorganik birikmalarni o'zgarish mexanizmini haqidagi nazariyalarni yaratish imkonsizdir. Buning uchun,

katalizatorlarni tarkibi va tuzilishi hamda ular ishtirokida boruvchi kimyoviy katalitik jarayonlar mexanizmlarini to'liq o'rganish lozim.

Sanoatda katalizatorlar turli fizik-kimyoviy xossalari xomashyolardan 80 % gacha va undan ortiq miqdorda maqsadli mahsulotlar ishlab chiqarish imkonini beradi. Katalitik jarayonlarni tadqiq qilishda faqatgina kataliz nazariyalari asoslari bilish yetarli emas, shuning uchun, tajribaviy qonuniyatlar asosida katalitik jarayonning borishi va katalizatorlarning holati hamda tuzilishini (ulardagi faol markazlar) va ular asosida elementar bosqichdagi oraliq birikmalar va reagentlarga faol markazlarni ta'sir etish mexanizmini o'rganish lozim.

Katalizatorlar va kataliz haqidagi tushunchalarni elementar bosqichini o'rganishda katalitik jarayonni borishidagi muqobil o'tkazish sharoitlari va har bir jarayon uchun muqobil tarkibli va xossalari katalizatorlar sintezini bilish yetarlidir.

Neft va neft fraksiyalari fizik fraksiyalashdan so'ng, turli katalitik jarayonlar yordamida qayta ishlanadi. Bunday jarayonlarga katalitik krekning, katalitik riforming, gidrokatalitik jarayonlar, izomerizatsiya, alkillash, polimerlash, katalitik piroliz va boshqalar kiradi. Neft va gaz kimyoviy jarayonlarda katalizatorlar asosan – gidrirlash va degidrirlash, olefinlar gidratatsiyasi va uglevodorodlarni xlorlash, Fisher-Tropsch sintezi, alkillash va polimerizatsiyalash reaksiyalarida, oksidlashda, polimerlar va smolalar ishlab chiqarishda va shu kabi boshqa jarayonlarda qo'llaniladi.

Shuni alohida ta'kidlab o'tish joizki, kataliz va katalizator so'zi turli tizimlardagi katalitik jarayonlarni tabiatini va yo'nalishini anglatadi: gomogen va geterogen kataliz, koordinatsion kataliz, femtokataliz, biokataliz, fazalar orasidagi kataliz, fotokataliz, poliedrlar katalizi, ionli va molekular kataliz, kislota-asosli kataliz, umumiy kataliz, organik va noorganik kataliz, nanokataliz, kolloid eritmalar katalizi, avtokataliz, ionli suyuqliklar katalizi, izotoplar katalizi, xromatografik kataliz.

Katalizatorlarni ishlab chiqarish va ularni qo'llash sohasidagi yangi muammolarni yechimi, faqat salohiyatli ilmiy va muhandis – texnolog kadrlar tomonidan bartaraf etilishi mumkin bo'lib, mazkur kadrlar katalizatorlar sintezi,

ularning tarkibi va tuzilishini optimallashtirishning nazariy asoslarini bilishi va rivojlantirishi, katalizatorlar sifatini belgilovchi matematik modellarni ishlab chiqish bo'yicha amaliy va konstruktiv masalalarini yecha olishi, katalizatorlar sifatini nazorat qilishi va ularni sanoat katalitik jarayonlarida, xususan uglevodorod xomashyosini qayta ishlashda qo'llashning ilmiy asoslarini bilishlarini talab etadi.

Yuqoridagilarni inobatga olgan holda, neft va gazkimyo sanoatida katalizning o'рни, uning mohiyati va ahamiyati, neft va gazni qayta ishlashda qo'llaniladigan va yangi taklif etilayotgan zamonaviy katalizatorlarning asosiy fizik – kimyoviy xossalari, ulardan to'g'ri foydalanish, katalizatorlarning afzalliklari va kamchiliklari, katalitik jarayonni boshqarishning tamoyillari, katalizatorning katalitik faolligiga ta'sir etuvchi omillar, katalitik jarayonlardagi reaktorlar, ularning turlari va ishlash prinsipi hamda ularni loyihalash asoslari va shu kabi boshqa ko'plab katalizni o'rganishdagi asosiy ilmiy va amaliy yo'nalishlari haqida bilim va ko'nikmalarga ega bo'lish, ushbu muammolarni tizimli yechish hamda shu orqali neft va gaz sanoatlatini rivojlantirish uchun asosiy mezon bo'lib xizmat qiladi.

Darslik oliy o'quv yurtlarining bakalavriat talabalari, magistrantlar, neft va gazni qayta ishlash zavodlari muhandis – texnolog xodimlar uchun mo'ljallangan. Ushbu darslikda katalizning asosiy tamoyillari bilan birgalikda, katalitik jarayonlarning kimyoviy mexanizmlari, kataliz to'g'risidagi nazariyalar, katalizatorlarning sifat ko'rsatkichlarini nazorat qilishning usullari, sanoat sharoitida katalizatorlardan to'g'ri foydalanish yo'llari keltirilgan.

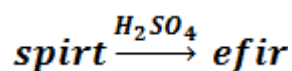
Mualliflar darslik qo'lyozmasini o'qib chiqib, o'zlarining qimmatli maslahatlarini bergan O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti professori D.S. Salixanovaga, Buxoro muhandislik – texnologiya instituti professori H.B. Do'stovga, texnika fanlari nomzodi M.N. Murodovga va tayanch doktorant M.N. Tsukanovga, Buxoro neftni qayta ishlash zavodi asosiy ishlab chiqarish sexi boshlig'i o'rinbosari A.T. Ro'ziyevga o'zining chuqur minnatdorchiligini izhor etadi.

I-BOB. KATALIZ TURLARI VA NAZARAYALARI

1.1. Kataliz tarixi

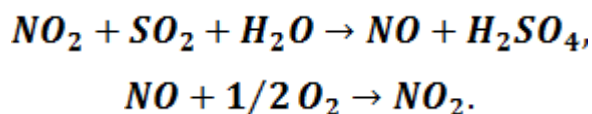
Biokatalitik jarayonlarni insoniyat qadim vaqtlardan beri o'zi anglamagan holda qo'llab kelgan. Mazkur jarayonlarga achitqi yordamida xamirni yetiltirish, may olish uchun uzum yoki meva sharbatlarini, qatiq yoki pishloq olish uchun sut mahsulotlarini bijg'itish misollarini keltirish mumkin.

1480 yilda birinchi marta «*kuporos moyi*» – sulfat kislota ishtirokida spirt dan efir hosil bo'lishi jarayonida katalizatorning ilk qo'llanilishi qayd etiladi.



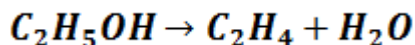
Kataliz atamasi 1835-yilda Ya. Bertselius tomonidan kiritilgan. Biroq, fermentasiya yo'li bilan spirtli ichimliklarni ishlab chiqarish yoki etanolning oksidlanishi orqali sirka kislotasini ishlab chiqarish kabi ba'zi katalitik reaksiyalar ancha oldin ma'lum bo'lgan. XVI-XVII asrlarda katalitik jarayonlar orqali yog'larni gidrolizlab sovun ishlab chiqarish, etanolning degidratatsiyalash yo'li bilan dietil efir olish kabi jarayonlar amalga oshirilgan.

XVII asrda sulfat kislotasi olishning kamerali usuli paydo bo'ldi, 1793 yilda esa M. Kleman va X. Dezorm ushbu jarayonning katalitik mexanizmini isbotlab berdi, unga muvofiq azot oksidlari SO_2 va O_2 reagentlari bilan oraliq o'zaro ta'sirda ishtirok etadi:



1782 yilda K. Sheele kam miqdordagi mineral kislotalar ishtirokida karbon kislotalarning spirtlar bilan eterifikasiyasini ochdi.

Ilk geterogen-katalitik reaksiyani Dj. Pristli 1778 yilda kuzatdi. U loydan tayyorlangan issiq tamaki chekish trubkasidan etil spirti bug'larini o'tkazganda, spirtning etilen va suvga parchalanishini kuzatdi:



XIX asr boshlarida Rossiyada ham kataliz bo'yicha ilk ishlar paydo bo'ldi. 1811 yilda K.S. Kirxgof kraxmalni H_2SO_4 bilan isitish natijasida shakarga aylanishini ishlab chiqdi va jarayonni tavsifladi.

Shu vaqtning o'zida ko'plab reaksiyalarning asosiy katalizatori bo'lmish platinaning katalitik xususiyati ham aniqlandi. L. Tenar 1813 yilda bir qator metallar ishtirokida ammiakning parchalanishini kuzatdi. Ammiakni N_2 va H_2 ga parchalanishida eng kuchli katalitik ta'sirni temir, so'ngra Cu, Ag, Au va Pt kabi metallar namoyon etdi.

1822 yilda I.V. Debereyner vodorodning platina gubkada oksidlanishini ixtiro qildi va yondirish uchun ishlatiladigan «Debereyner chaqmoqtoshini» taklif qildi. U gubkali platina yuzasiga havo bilan yo'naltiriladigan vodorod oqimining yonib ketish xususiyatiga asoslanadi.

1833 yilda M. Faradey bir qator moddalarning ta'sirlashish xususiyatlari, ularning kimyoviy va fizik xossalari bilan bog'liqligini aniqladi. 1833-1834 yillarda E. Mitcherlix kraxmalning kislota va fermentlar ishtirokida, etil spirtini esa metallar ta'siri ostida parchalanishini tezlanishini kuzatdi va bu kabi yirik guruh hodisalarni tavsiflash uchun «ta'sirlashish reaksiyalari» iborasini taklif qildi.

1835 yilda Ya. Bertselius «ta'sirlashishlar» natijasida boradigan reaksiyalarni o'sha vaqtlarda ma'lum bo'lgan ko'plab misollari haqida xabar berdi va mazkur hodisani «kataliz», katalizni chaqiradigan noma'lum kuchni esa «katalitik kuch» deb nomlashni taklif qildi. Ya. Bertselius ta'kidlab o'tdiki, katalitik kuch kimyoviy yaqinlik kuchidan farqlanadi, biroq (umuman olganda to'g'ri) uning haroratga o'xshash tarzda faoliyat ko'rsatishini aytib o'tdi.

Ya. Bertseliusdan tashqari, Mitscherlich ayni shu davrda qattiq moddalar bilan tezlashtirilgan katalitik reaksiyalarni o'rganishda ishtirok etdi. U fanga ta'sir kataliz atamasini kiritdi. Geterogen kataliz uchun ushbu atama 100 yildan ko'proq davom etdi.

1895-yilda Ostvald katalizni sarflanmaydigan begona moddalar yordamida kimyoviy reaksiyalarni tezlashtirish deb ta'rifladi. Uning ushbu ishi 1909 yilda kimyo bo'yicha Nobel mukofotiga sazovor bo'ldi.

1830 yildan 1900 yilgacha bir qancha amaliy jarayonlar aniqlandi, jumladan issiq platina simi ustida SO ning bir tekis yonishi, shuningdek platina katalizatorlarida SO₂ dan SO₃ ga o'tishi va platina katalizatori ishtirokida NH₃ dan NO sintez qilinishi va boshqa bir qancha katalitik reaksiyalar amalga oshirildi.

1838 yilda R. Kyulman platinada ammiakning azot oksidlariga oksidlanishini kashf qildi. Mazkur reaksiya NH₃ ni olishning katalitik usuli ixtiro qilinganidan so'ng, nitrat kislotasini sanoat miqyosida ishlab chiqarish uchun asos bo'ldi.

1875 yilda K. Vinkler SO₂ ning SO₃ ga havo bilan katalitik oksidlash muammosini Pt-katalizator ishtiroki orqali hal qildi. Bu sulfat kislotasini olishning ta'sirlashish usuliga asos solgan bo'lib, keyinchalik kimyoviy sanoatning ko'plab sohalari rivojlanishi uchun turtki bo'lib xizmat qildi.

XIX asr oxirida – XX asr boshlarida Ya. Vant-Goff, S.A. Arrenius, V. Ostvald ilmiy ishlari sababli fizikaviy kimyo alohida fan bo'lib shakllandi. Miqdoriy kinetik tadqiqotlar, kimyoviy, shu jumladan katalitik reaksiyalar tezliklarini o'lchash, shuningdek atom-molekulyar tasavvurlar tomon keskin o'tish amalga oshirildi. Kimyoviy kinetika va termodinamika asosida kataliz bo'yicha ma'lumotlar umumlashtirildi.

1912-yilda P. Sabate tomonidan Ni va Co katalizatorlari ishtirokida etilen va uglerod (II) oksidlarining gidrogenlanishiga bag'ishlangan ishi uchun Nobel mukofotini oldi.

1912 yilda P. Sabate kataliz sohasida amalga oshirgan ishlari tufayli Nobel mukofotiga sazovor bo'ldi: u gidrogenlash reaksiyalarida nikelning yangi katalitik xossalarni ixtiro qildi. Bu natija organik kimyo va sanoatda katalitik usullarning keng tarqalishiga yordam berdi.

Sanoatda katalizining dastlabki yirik yutug'i 1908-yilda Haber tomonidan kashf etilgan elementlardan ammiakning sintezi bo'lib, u katalizator sifatida osmiyni ishlatgan. Yuqori bosim va haroratda ishlaydigan turli ammiak katalizatorlarini sinash uchun, laboratoriyalarda o'sha davrning zamonaviy reaktorlari Bosch tomonidan ishlab chiqilgan. Ammiak sintezi «BASF» da (1913)

«Haber–Bosch» jarayoni nomi ostida sanoatlashtirildi. Mittasch BASF firmasida ammiak ishlab chiqarish uchun temir katalizatorlarini ishlab chiqdi.

1938-yil Bergius Fe katalizatori ishtirokida yuqori bosimli gidrogenlash orqali ko‘mirdan suyuq yonilg‘ilar ajratib oldi.

Sanoat katalizining boshqa muhim bosqichlari sifatida 1928 yilda Houdry tomonidan $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ ishtirokida CO va H_2 dan metanolni sintez qilish, og‘ir neft fraksiyalarini yuqori kislotali, faollashtirilgan, g‘ovakli moddalar yordamida parchalab, benzin ishlab chiqarish va boshqa shu kabi misollarni keltirish mumkin.

Rossiyada sanoat katalizining rivojlanishiga sezilarli ta’sir ko‘rsatgan yirik olim bo‘lib V.N. Ipatev hisoblanadi. U neftni qayta ishlashning alkillash, gidrokreking, izomerizatsiya kabi bir qator muhim katalitik jarayonlarini yaratdi.

Katalitik degidrogenlash, izomerizatsiya va boshqa reaksiyalar N.D. Zelinskiy va uning shogirdlari tomonidan batafsil o‘rganildi.

S.V. Lebedev 1930 yilda dunyoda ilk bor aralash oksid katalizatorida spirtning degidratatsiyasi yo‘li bilan sintetik kauchuk olish usulini ishlab chiqdi.

AlCl_3 katalizatori ishtirokida olefinlardan $\text{C}_3\text{--C}_4$ ni izobutanga izomerlash, buning natijasida yuqori darajadagi aviasiya benzinining tarkibiy qismlari bo‘lgan $\text{C}_7\text{--C}_8$ uglevodorodlarning tarmoqlanishiga olib kelishini birinchi bo‘lib V.N.Ipatev va shogirdlari 1932 yilda ixtiro qilishdi.

Tabiiy neft resurslariga ega bo‘lmagan Germaniya uchun noyob ahamiyatga ega bo‘lgan uglevodorodlar va ularning oksidlarini CO va H_2 aralashmasidan temir katalizatori orqali sintezlash Fisher va Tropsh tomonidan kashf etildi. Germaniyada motor yoqilg‘isiga mos keladigan uglevodorodlarni ishlab chiqarish bo‘yicha dastlabki zavodlar 1938 yilda ishga tushirildi. Ikkinchi jahon urushidan keyin Ficher-Tropsh sintezi Janubiy Afrikada qayta yo‘lga qo‘yildi. 1955 yil «SASOL» korporatsiyasi yiliga $3 \cdot 10^6$ tonnaga yaqin quvvatli ikkita zavodni ishga tushirdi.

Ikkinchi jahon urushidan oldin nemis sanoat katalizining muhim voqealaridan biri Roelen tomonidan alifatik aldegidlarning sintezi bo‘lib, bu sintez Co karbonillar ishtirokida olefinlarga CO va H_2 qo‘shilishi orqali amalga oshirildi.

Ushbu gomogen katalizli reaksiya 1942 yilda Ruhr Chemie tomonidan sanoatlashtirilgan va «Okso Sintez» jarayoni sifatida tanilgan.

Shunday qilib, katalitik reaksiyalar to'g'risida juda yirik material yig'ildi. Bu hol neftni qayta ishlash va neft kimyosi sanoati rivojlanishi uchun juda kuchli turtki bo'lib xizmat qildi.

Ikkinchi jahon urushi davrida va undan keyin (1970 yilgacha) sanoat miqyosida ko'p sonli katalitik reaksiyalar amalga oshirildi. Ba'zi muhim jarayonlar 1.1-jadvalda keltirilgan.

1.1-jadval

Ikkinchi jahon urushi davrida va undan keyingi davrda (1970 yilgacha) sanoat miqyosida muhim bo'lgan katalitik jarayonlar

Sanoat- lashtirilgan yili	Jarayon	Katalizator	Mahsulotlar
1939 – 1945	Degidrogenlash	$\text{Pt} - \text{Al}_2\text{O}_3$	Metilsiklogeksandan toluol
	Degidrogenlash	$\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	<i>n</i> -Butandan butadien
	Alkanlar izomerizatsiyasi	AlCl_3	<i>n</i> -Alkanlardan izo- $\text{C}_7 - \text{C}_8$
1946 – 1960	Aromatik uglevodorodlarni oksidlash	V_2O_5	Naftalindan ftal angidridi va o-ksilol
	Gidrokreking	$\text{Ni} - \text{alyumosilikat}$	Og'ir neft fraksiyalaridan yengil neft mahsulotlari
	Polimerizasiya (Singer – Natta)	$\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Etilendan polietilen
	Degidrogenlash	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{KOH}$	Etilbenzoldan stirol

	Oksidlash (Vaker jarayoni)	$\text{PdCl}_2 - \text{CuCl}_2$	Etilendan asetaldegid
1961 – 1970	Bug‘li konversiya	$\text{Ni} - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Metandan CO , (CO_2) va H_2
	Azot oksidlari bilan oksidlash	Bifosfomolibat	Propendan akrilonitril
	Katalitik kreking	Seolitlar, alyumosilikatlar	Neftning og‘ir fraksiyalaridan yoqilg‘i mahsulotlari
	Riforming	Bimetall katalizatorlar (Pt , Sn , Re , Ir)	Past oktanli benzindan yuqori oktanli benzin va aromatik uglevodorodlar
	Past bosimdagi metanol sintezi	$\text{Cu} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$	CO , H_2 , CO_2 dan metanol
	Izomerlash	SiO_2 ga yuttirilgan fermentlar	Glyukozadan fruktoza (salqin ichimliklar ishlab chiqarish)
	Distillyatlar deparafiniza-siyasi	ZSM-5, modernitlar	Gazoyldan tarkibidagi <i>n</i> -alkanlar tuzilishini o‘zgartirish
	Gidrotozalash	$\text{Ni} - , \text{CO} - \text{MoS}_x$	Oltingugurt va azotdan tozalash

1.2-jadvalda kimyoviy, neft kimyo va biokimyoviy sanoatning hozirgi holatini aks ettiruvchi katalitik jarayonlarning umumlashtirilgan misollari, shuningdek, atrof-muhit muhofazasi bo‘yicha misollar keltirilgan.

1970 yildan so‘ng sanoat miqyosida muhim bo‘lgan katalitik jarayonlar

Sanoatlash-tirilgan yili	Jarayon	Katalizator	Mahsulotlar
1971 – 1980	Avtomobillar emissiyasi nazorati	Pt – Rh – CeO ₂ – Al ₂ O ₃ (uch qatlamli katalizator)	NO _x , CO, CH _x ni yo‘qotish
	Karbonillash (Monsanto jarayoni)	Organik Rh kompleksi	Metanoldan chumoli kislotasi
	MTG (Mobil jarayoni)	Seolit (ZSM-5)	Metanoldan yoqilg‘i
1981 – 1985	Alkillash (Mobil – Badger)	Modifikasiyalan-gan seolit (ZSM-5)	Etilendan etilbenzol
	Selektiv katalitik o‘zgarish (stasionar manbalar)	V, Ti (Mo, W) oksidlari (monolitlar)	NH ₃ dan N ₂ gacha NO _x ni kamaytirish
	Eterifikatsiya (MTBE sintezi)	Ion-almashtirish smola	Izobuten va metanoldan metiltretbutil efiri
	Oksidlash (Sumitomo Chem., 2-bosqichli jarayon)	1. Mo bioksidlari 2. Mo, V, PO (geteropolikislotalar)	Propendan akril kislotasi
	Oksidlash (Monsanto)	Vannadiy fosfat	<i>n</i> -Butandan malein anhidrid
	Suyuqlikda polimerizatsiya (Unipol)	Singler – Natta turidagi	Polietilen va polipropilen
	Uglevodlar sintezi	1. Co – (Zr,Ti) –	(CO+H ₂) dan

	(Shell)	SiO ₂ 2. Co – (Zr,Ti) – SiO ₂	o‘rta distillyat
	Atrof-muhit nazorati (yonish nazorati)	Pt – Al ₂ O ₃ (monolit)	Hidsizlantirish
1986 – 2000	H ₂ O ₂ bilan oksidlash (Enichem)	Ti silikat	Fenoldan gidroksinon va katexin
	Gidratatsiya	fermentlar	Akrilonitrildan akrilamid
	Azot oksidlari bilan oksidlash (Montedipe)	Ti silikat	Siklogeksanon, NH ₃ va H ₂ O ₂ lardan siklogeksannon oksim
	C ₃ , C ₄ alkanlar degidrogeni-zasiyasi (Star va Oleflex jarayonlari)	Pt(Sn) – ruh alyuminiy, Pt – Al ₂ O ₃	C ₃ , C ₄ olefinlar
2000 – h.v.	Nitrat kislota qoldiq gazlaridan N ₂ O ni katalitik parchalash (Envi NOx jarayoni)	Fe, seolit	Azot oksidlarini yo‘qotish
	HPPO (BASF-Dow, Degussa-Uhde)	Ti, silikat	Propendan polipropilen

1.2. Katalizni neft-gazkimyo sanoatidagi ahamiyati

Ko‘pgina ishlab chiqarish sanoatida kimyoviy jarayonlar katalitik bo‘lgani uchun katalizning roli va iqtisodiy ahamiyati juda katta. 1980 yildan boshlab

kimyoviy, neft kimyosi va biokimyoviy sohalarda, shuningdek, polimerlarni ishlab chiqarishda va atrof-muhitni muhofaza qilishda mavjud bo'lgan sanoat jarayonlarining 80% dan ortig'ida katalizatorlardan keng foydalanilmoqda.

15 dan ortiq xalqaro kompaniyalar bir nechta sanoat tarmoqlarida qo'llaniladigan ko'p sonli katalizatorlarni ishlab chiqarishga ixtisoslashgan. 2018 yilda dunyo bozorida katalizatorlarning aylanmasi taxminan $13 \cdot 10^{10}$ AQSH dollariga baholangan.

Kataliz – sanoatda uglevodorodlarning kimyoviy o'zgarishlarini amalga oshirish uchun eng muhim usul bo'lib hisoblanadi. Katalizning aniq va ravshan ta'rifi sifatida G.K. Boreskov ta'rifini keltirish mumkin: fenomenologik jihatdan **katalizni** katalizatorlar ta'sirida kimyoviy reaksiyalarni qo'zg'atish yoki ularning tezligini o'zgartirishdir. **Kataliz** – grekcha «*catalysis*» so'zidan olingan bo'lib «*buzish*» degan ma'noni anglatadi. **Katalizator deb** – reagentlar aralashmasiga qo'shilganida reagentlar o'rtasida termodinamik yechimli kimyoviy reaksiyaning qo'zg'alishi yoki sezilarli tezlashishiga olib keladigan va mazkur reaksiya yakunida o'zi sarflanmaydigan moddalarga aytiladi.

Ko'plab termodinamik jihatdan ehtimolli va iqtisodiy samarali jarayonlarning amalga oshirilishi, yangi texnologik sxemalarning qo'llanilishi, zamonaviy va ommabop xomashyo manbalaridan foydalanish – bularning barchasi yangi katalizatorlar turlarini izlash va qo'llanilayotgan turlarini takomillashtirishning istiqbolli vazifalari hisoblanadi.

Yuqorida sanab o'tilgan misollar sanoatda qo'llaniladigan katalitik jarayonlarning juda kichik ulushini qamrab oladi. Biroq ulardan quyidagi umumiy xulosalarni ajratib olish mumkin:

1. Kataliz ko'plab kimyoviy reaksiyalarni, shu jumladan katalizatorsiz sezilarli tezlikda kechmaydigan reaksiyalarni ham tezlashtirishi mumkin.
2. Katalizatorlar kimyoviy reaksiyalarni ehtimolli variantlardan aniq, maqsadli mahsulotni olish tomon yo'naltiradi.
3. Yuqori molekulyar mahsulotlarning hosil bo'lishiga olib keladigan reaksiyalarda, katalizatorlar xususiyatlarini o'zgartirish yordamida olinadigan

modda tuzilishini va bu orqali yakuniy mahsulotlarning xossalarini boshqarishga erishish mumkin.

4. Kataliz – juda ham o‘ziga xos hodisadir. Umumiy shaklga ega bo‘lgan katalitik xossali moddalarning o‘zi bo‘lmaydi. Har bir reaksiya uchun alohida, o‘ziga xos katalizator qo‘llanilishi lozim.

1.3. Katalizning klassifikatsiyasi va umumiy xususiyatlari

Katalizatorning klassik ta’rifi Ostvald tomonidan quyidagicha ta’riflangan: «Katalizator – kimyoviy reaksiyaning termodinamikasini emas, balki tezligini o‘zgartiruvchi modda». Ushbu ta’rifdan kelib chiqqan holda, katalizni dinamik hodisa deb aytish mumkin.

Kataliz reaksiyada ishtirok etuvchi reagent va katalizatorlar agregat holatiga qarab, ikki xil klassifikatsiyalanadi: gomogen va geterogen kataliz.

Gomogen katalizda reaksiyada ishtirok etuvchi reagentlar va katalizatorlar bir xil agregat holatda bo‘ladi.

Geterogen katalizda esa reaksiyada ishtirok etuvchi reagent va katalizatorlar turli xil agregat holatda bo‘ladi. Gomogen va geterogen kataliz haqida to‘liq ma’lumotlar keyingi boblarda keltirilgan.

Boudart ta’kidlaganidek, qattiq moddalarda katalitik jarayonlar sodir bo‘lganda, sharoitlar keskin o‘zgaradi. Jumladan, katalitik reaksiyaning harorati minus 195 °S dan yuqori va 1200 °S dan past, bosim esa 10^{-9} va 100 MPa oralig‘ida o‘zgarishi mumkin. Kimyoviy reaksiya reaktivlari gaz fazada, erituvchilari esa qutbli va qutbsiz bo‘lishi mumkin. Reaksiyalar termik sharoitlarda yoki fotonlar, radiatsiya yoki elektrodlarda elektron almashinuvi yordamida sodir bo‘lishi mumkin. Sof metallar, ko‘p komponentli va ko‘p fazali noorganik birikmalar katalizator sifatida ishlatilishi mumkin.

Katalitik hodisani reaksiya shartlari va kuzatilgan vaqt oralig‘i (reaksiya tezligi)ning barcha turlarini qamrab oluvchi umumiy nazariya bilan izohlash juda qiyin, hatto imkonsiz desa ham bo‘ladi. Shu bilan birga, ko‘p hollarda foydali bo‘lgan qonuniyatlar yoki asosiy qoidalari deb qaraladigan bir necha umumiy

tamoyillar mavjud. Boudartga ko'ra, tamoyilning qiymati bevosita uning umumiyliigi bilan bog'liq. Bunga javoban, konsepsiyalar ko'proq maxsuslashtirilgan bo'lib, ushbu reaksiyalar sharoitida maxsus katalizatorlar yoki reaksiyalar uchun kuzatiladigan hodisalarni izohlashga imkon beradi.

Katalitik jarayonlarning sinflanishi

Katalizatorlar sinflanishi ularning tuzilishi va kimyoviy tarkibi xususiyatlarini, ularning tuzilishi, selektivlik va ekspluatatsion xossalarini, ularning faolligi bilan bog'liqligini o'rganishning yo'nalishlaridan biri bo'lib hisoblanadi. Katalizatorlarning turli belgilar bo'yicha sinflanishi asosida ularni sintezlashning sharoitlari ko'proq asoslangan holda tanlanadi, ularning reagent molekulalariga ta'siri mexanizmlari va katalitik jarayonlarning elementar bosqichlari ketma-ketligi shakllatiriladi. Sinflash shuningdek katalizatorlarning yangi turlarini yaratishda, katalizatorlarni kimyoviy jarayonlar uchun va kimyoviy jarayonlarni katalizatorlar uchun moslab tanlashda juda muhim.

Katalizatorlar sinflanishini katalitik jarayonlarning va katalizatorlarning asosiy belgilarini ajratib ko'rsatishda amalga oshirish mumkin. Katalizatorlar va katalitik jarayonlar uchun quyidagi asosiy belgilarni ajratish mumkin:

- katalizatorlar va reagentlarning agregat holati (sistemalarning fazaviy holati bo'yicha sinflash);
- elektronlarning katalizator va reagentlar orasida ajralishi usuli (gomolitik va geterolitik kataliz);
- kislota-asosli kataliz;
- katalizatorlarning kimyoviy tarkibi;
- qattiq katalizatorlarning tuzilishi;
- purkalgan va shimdirilgan katalizatorlar;
- biokatalizatorlar;
- fazalararo kataliz;
- nanokatalizatorlar.

Sistemaning fazaviy holati bo'yicha sinflash

Agregat holatiga ko'ra katalizatorlar gazsimon, suyuq va qattiq holatda bo'ladi. Reaksiyaga kirishayotgan moddalar ham xuddi shunday gazsimon, suyuq va qattiq holatda bo'ladi. Agar katalizator va reagentlar bir xil agregat holatda bo'lsa, mazkur sistemalar gomogen deb aytiladi, kataliz esa **gomogen** kataliz deyiladi. Agar katalizator va reagentlar har xil agregat holatda bo'lsa, mazkur sistemalar geterogen deb aytiladi, kataliz esa **geterogen** kataliz deyiladi. Bu eng sodda sinflash. Gomogen katalitik jarayonlarning misollari sifatida HF katalizatori ishtirokida alkillash, geterogen kataliz misollari sifatida esa – katalitik kreking, riforming, degidrogenlash, izomeriztasiya kabi jarayonlarni keltirish mumkin. Fermentativ kataliz reaksiyalari oraliq joylashuvni **kolloid katalitik sistemalar** (eritmada) egallaydi: bunda katalizator – murakkab tarkib va tuzilishdagi polimer oqsil molekulalaridan iborat.

1.3-jadval

Katalizator va reaksiyaga kirishayotgan moddalar agregat holati bo'yicha katalitik jarayonlar sinflanishi

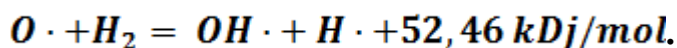
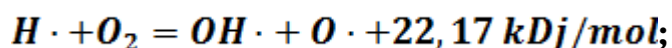
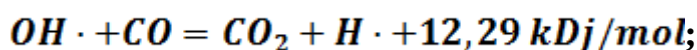
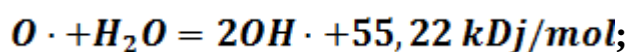
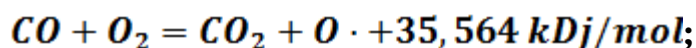
Guruh	Reaksiya borishi fazasi	Katalizator fazasi	Guruh	Reaksiya borishi fazasi	Katalizator fazasi
1	G	S	5	S	Q
2	G	Q	6	Q	G
3	S	G	7	Q	S
4	S	S	8	Q	Q

Izoh: G – gaz; S – suyuq; Q – qattiq faza.

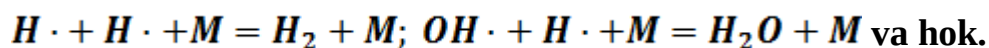
Katalizator va reaksiyaga kirishayotgan moddalar agregat holatidan kelib chiqqan holda kataliz reaksiyalarini bir qator guruhlarga ajratish mumkin (1.3-jadval).

Qator adabiyotlarda, G-G sistemasida boradigan reaksiyalarning guruhi keltiriladi. Mazkur sistemada jarayonlar odatda molekulyar, radikal yoki ion-radikal darajada kechadi, ya'ni katalizator va reagentlar molekulyar, radikal yoki ion-radikal darajada bo'ladi. Gomogen katalitik sistemalarda suv molekulalari

ishtirokida zanjirli mexanizm bo'yicha CO ning havo kislorodi bilan oksidlanishi sodir bo'ladi:



Zanjir uzilishi:



bu yerda: M – uchinchi zarracha (chang, reaktor devori).

1 guruhga (G-S): vanadiy katalizatorlarda SO₂ ning SO₃ gacha oksidlanishi reaksiyalari mansub bo'lib, katalizatorlarning faol komponenti inert tashuvchi yuzasida eritilgan holatda bo'ladi. Olefinlar (etilen) gidratatsiyasi, ularning g'ovakli tashuvchi yuzasiga purkalgan H₃PO₄ da polimerizatsiyasi jarayonlari misol bo'ladi. Mazkur holatda katalitik o'zgarish nafaqat katalizator yuzasida, balki yana butun hajm bo'ylab kechadi.

2 va 5 guruhlar reaksiyalari eng katta amaliy ahamiyatga ega.

2-guruh (G-Q): jarayonlari metallar va ularning qotishmalari, oksidlar, sulfidlar va boshqa birikmalar shaklida kechadi. Sanoatda keng miqyosda mazkur sistemalar seolit alyumosilikatlar ishtirokida neft fraksiyalari krekingi, alyumokobalt-molibden yoki alyumo-nikel-molibden oksid katalizatorlar ishtirokida neft fraksiyalari krekingi, kumush katalizatorlarda etilenning etilen oksidiga oksidlanishi, platina katalizatorlarda parafin uglevodorodlarni degidrogenlash va boshqa jarayonlarda qo'llaniladi. Qattiq katalizatorlar shariksimon, tabletkasimon, mikrosfera, Rashig halqasi va boshqa shakllarda qo'llaniladi. Bu katalizator qatlamlarini reaktorlarda qulay joylashtirish va reaksiya aralashmani katalizatoridan ajratib olish nuqtai nazaridan maqsadga muvofiq hisoblanadi.

3-guruh (S-G): jarayonlari misoli bo'lib olefinlarning HBr ishtirokida oksidlanishi jarayoni hisoblanadi.

4-guruh (S-S): suyuq sulfat kislotasi va suyuq olefin aralashmasi, u konsentirlangan kislota ishtirokida suyuq uglevodorodlarga dimerizatsiyalanadi va trimerizatsiyalanadi. Suyuq AlCl_3 ishtirokida benzolni alkillash jarayoni ham bunga misol bo'lishi mumkin.

5-guruh (S-Q): mazkur sistemada katalizator qattiq holatda, reagentlar esa suyuq holatda bo'ladi. Katalizatorlar sifatida metallar, ularning qotishmalari, oksidlar, sulfidlar, alyumosilikatlar, seolitlar ishlatilishi mumkin. Reagentlar sifatida suyuq uglevodorodlar, efirlar, organik kislotalar va boshqa birikmalar qo'llaniladi. Sistemalar benzol yoki boshqa aromatik uglevodorodlarni suyuq olefinlar, spirtlar, efirlar bilan alkillashda, suyuq parafinlarni purkalgan anorganik kislotalar bilan izomerizatsiyada qo'llaniladi.

6-guruh (Q-G): katalizator gaz fazasida bo'ladi (HF , HBr , BF_3). Mazkur katalizatorlar ishtirokida qattiq parafinlarni izoparafinlarga izomerizatsiyasi, qattiq olefinlarning gidroxlrlash jarayonlari olib boriladi.

7-guruh (Q-S): misoli bo'lib, xlorparafin va suyuq ishqor aralashmasi hisoblanadi. Uni isitishda natijasida xlorparafin gidrolizi sodir bo'lib, parafin, alkogolyat va tuz hosil bo'ladi. Mazkur sistemada ishqor ham katalizator va ham reagent bo'lishi mumkin.

8-guruh (Q-Q): jarayonlari hali kam o'rganilgan. Mazkur turdagi katalitik sistemalar ikkita va undan ortiq qattiq jism aralashmalari bo'lib, ulardan biri reagent, ikkinchisi esa – katalizator bo'ladi. Reagentlar sifatida KMnO_4 , KClO_2 , HgO , Ag_2O bo'lishi mumkin. Mazkur birikmalarning parchalanishi jarayonini tezlashtiruvchi katalizatorlar bo'lib, MnO_2 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , shuningdek HgO bo'ladi. Mazkur oksidlar murakkab qattiq birikmalarning parchalanishi uchun, ulardan ko'rsatilgan tuzlar va oksidlarning o'zgarishi va gazsimon hamda qattiq mahsulotlarning ajralishi jarayonlari keskin rivojlanadi. Qattiq reagentlar ishtirokidagi jarayonlar deb **topkimyoviy** jarayonlarga aytiladi.

Shunday qilib, sanoatning aksariyat jarayonlari geterogen jarayonlar bo'ladi.

Geterogen katalitik jarayonning asosiy bosqichlari:

- reaksiyaga kirishadigan moddalarni katalizator yuzasiga kelishi (diffuziya);
- katalizator yuzasida reaksiyaga kirishadigan moddalarning adsorbsiyasi (xemosorbsiyasi);
- katalizator yuzasida adsorbsiyalangan molekulalar orasida kimyoviy reaksiya (reaksiyaga kirishayotgan molekulalar va katalizator orasida o'ziga xos o'zaro ta'sir);
- hosil bo'lgan birikmalar molekulalarining (reaksiya mahsulotlarining) katalizator yuzasidan desorbsiyasi (ajralishi);
- mahsulotlarni suyuq yoki gaz fazaga o'tishi.

Shimdirilgan katalizator – gomogen va geterogen katalizator birikmasi. Tashuvchi sirtiga (silikagel, alyumosilikatlar, molekulyar elaklar – seolitlar) bir-biridan erkin faol guruhlar «shimdiriladi», bu esa o'z navbatida mazkur katalizatorlarning yuqori selektivligini ta'minlaydi.

Katalizator va reagentlar orasida elektronlarning taqsimlanishi usuli bo'yicha katalitik jarayonlar sinflanishi

Kimyoviy bog'larning eng ko'p tarqalgan turi bo'lib, elektron bog'lanish hisoblanadi. U spinlari antiparallel bo'lgan juftlashmagan elektronlarga ega ikkita atomning o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'lishi mumkin. Ikki elektronli bog' ikkita atom orasida hosil bo'lib, ulardan biri (donor) elektronlarning ajralmagan juftiga ega, ikkinchisi esa (akseptor) to'lmagan atom orbitaliga ega. Mazkur bog' **koordinatsion** yoki **donor-akseptor bog'** deyiladi va u doimo qutblangan bo'ladi.

Ikki elektronli bog' uzilishi har bir atomda juftlashmagan elektronlar hosil bo'lishi bilan elektron juftning uzilishiga (gomoliz) yoki elektron juftning uzilishsiz atomlarning biriga o'tishiga (geteroliz) olib kelishi mumkin. Shu sababli barcha kimyoviy reaksiyalar gomolitik va geterolitik turlarga ajratiladi.

Gomolitik kimyoviy reaksiyalar borishida ba'zi elektron juftlar uziladi va yangilari hosil bo'ladi. Shunga muvofiq **gomolitik katalizda** reaksiyaga kirishayotgan moddalarning katalizator bilan o'zaro ta'siri gomolitik mexanizm

bo'yicha boradi. Geterolitik kimyoviy reaksiyalarning borishida ikkita elektron bog'larning hosil bo'lishi va uzilishi elektron juftlarning uzilishisiz hamda hosil bo'lishisiz boradi.

Geterolitik katalizda boradigan o'zaro ta'sirlarning geterolitik tabiati kuzatiladi.

Gomolitik katalizning geterolitik katalizga nisbatan afzalligi shundaki, unda katalizator yuzasida reaksiyaga kirishadigan moddaning adsorbsiyasi bosqichi bo'lmaydi. Reaksiya faollashtirilgan kompleks orqali o'tadi. Kamchilik sifatida esa reaksiya mahsulotlarining katalizatoridan, qisman reaksiyaga kirishmagan boshlang'ich moddalardan ajratishni ko'rsatish mumkin. Biroq bunda katalizatorning yuqori faolligini ko'rsatib o'tish kerak.

Turdosh sinflash shundan iboratki, oraliq o'zaro ta'sir tabiati faol katalizator egallashi lozim bo'lgan xossalarni belgilab beradi.

Shunday ekan, gomolitik katalizda reaksiyaga kirishayotgan moddadagi elektron juftlar uzilishi energiyaning katta sarfini talab qiladi. Energetik to'siqni kamaytirish uchun eski bog'lar uzilishini yangi bog'larni hosil qilish orqali kompensatsiyalash lozim.

Gomolitik mexanizm bo'yicha oksidlanish, gidrogenlash, degidrogenlash, qaytarilish, ammiak sintezi reaksiyalari va boshqalar boradi.

Mazkur holatda katalizatorlar bo'lib to'lmagan *d*- va *f*-qobiqli o'tuvchi elementlar (oksidlar, sulfidlar, komplekslar ko'rinishidagi VII-guruh metallari) xizmat qiladi. Mazkur katalizatorlar yangi elektron juftlarni hosil qilish uchun juftlashmagan elektronlarni yetkazib berishi mumkin.

Geterolitik mexanizm bo'yicha spirtlar degidratatsiyasi, olefinlar gidratatsiyasi, uglevodorodlar krekingi, izomerizatsiyasi, alkillash, gidroliz reaksiyalari boradi. 1.4-jadvalda asosiy gomolitik va geterolitik jarayonlar keltirilgan.

Keltirilgan sinflash qat'iy emas, chunki katalizatorlar bifunksional bo'lishi ham mumkin.

Nanokatalizatorlar. So‘nggi paytlarda, ayniqsa elektr energiyasi olishda yoqilg‘i elementlarida ishlatish uchun yangi samarali katalizatorlar bo‘yicha izlanishlar olib borilmoqda. Olimlar tomonidan aniqlanishicha, agar katalizatorni 1 dan 100 nm gacha o‘lchamdagi o‘ta kichik zarrachalar ko‘rinishida tayyorlansa, mazkur nanokatalizator samaradorligi bir necha marotabagacha oshadi. Bu nafaqat katalizatorning faol yuzasi oshishi bilan belgilanadi, balki nanozarrachada uning yuzasini hosil qiladigan atomlarning katta qismi past koordinatsiyalangan holatda mavjud bo‘lib, bunda ular o‘zining maksimal katalitik faolligini namoyon qiladi.

Mazkur o‘lchamli ta’sirning misoli sifatida odatiy holatda kimyoviy inert bo‘lgan oltinni keltirishimiz mumkin. Agar oltindan taxminan 3 nm o‘lchamdagi nanokatalizatorni tayyorlasak, uning yordamida CO dan CO₂ gacha oksidlanishini samarali bajarish mumkin. Nanotexnologiyalar yordamida avtomobil tutunlarini tozalovchi konvertorlarda nodir metallarning sarfini 15-20 martagacha kamaytirishga erishildi.

1.4-jadval

Katalizator va reagentlar orasida elektronlarning taqsimlanishi usuli bo‘yicha katalitik jarayonlarning sinflanishi

Gomolitik jarayonlar	
Benzol, fenol, anilin qo‘sh bog‘ini gidrogenlash	Inert (Al ₂ O ₃) tashuvchilarda Ni, Pd, Pt, Co,
CO ni CH ₄ gacha gidrogenlash	Ni/Sr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃
Fisher-Tropsh sintezi	Co/MgO; Co/ThO ₂ ; Fe, Cu, Ni/Al ₂ O ₃
CO va H ₂ dan (metanol) spirtlar sintezi	Zn/Cr ₂ O ₃ ; Zn, Cu/Al ₂ O ₃
Ammiak sintezi	Fe-K ₂ O/Al ₂ O ₃
CO konversiyasi	Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃
CH ₄ konversiyasi	Termik barqaror Al ₂ O ₃ tashuvchilarda Ni
C ₂ H ₄ ning etilen oksidigacha oksidlash	Inert tashuvchilarda Ag

CH ₃ OH ni formaldegidgacha oksidlash	Ag, molibdat Fe
Butilenni divinilgacha degidrogenlash	Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃
Geterolitik jarayonlar	
Uglevodorodlar krekingi	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , seolitlar
Uglevodorodlar izomerizatsiyasi va alkillash	AlCl ₃ va Fridel-Krafts boshqa katalizatorlari
Olefinlar gidratatsiyasi	H ₃ PO ₄ tashuvchilarda
Murakkab jarayonlar	
Riforming	Pt-Re/Al ₂ O ₃
Gidrokreking	Al-Co-Mo seolitlarda
Lebedev usuli bo'yicha etanoldan divinil olish	MgO-Zn-Al ₂ O ₃

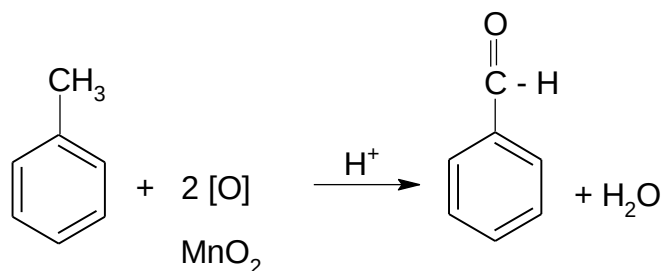
Kobalt nanozarrachalari etanolni oksidlash reaksiyalarida yuqori katalitik faollikni namoyon qiladi.

Uglerod nanotrubkalardan iborat katalizatorlarni yaratish masalasi bugungi kunda dolzarb bo'lib, bunda metall tuzlari eritmalaridan kimyoviy cho'ktirish yoki metallni vakuumda termik bug'latish yo'li bilan nanotrubkalarga metallar nanozarrachalari cho'ktiriladi. Mazkur katalizatorlar asosida elektr energiyasi olish uchun vodorod-kislorod yoqilg'i elementi hosil qilinadi.

1.4. Kataliz turlari

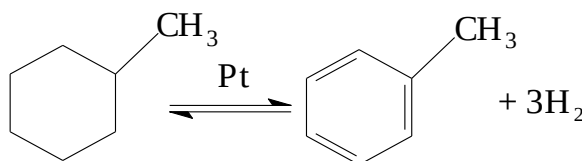
Agar katalizator va reagentlar yoki ularning eritmasi umumiy bir fizik fazani namoyon etsa, bunday reaksiyaga **gomogen kataliz** deyiladi. Organik kislotalarning metall tuzlari, organometall komplekslar va Co, Fe va Rb karbonillari odatda *gomogen kataliz katalizatorlari* hisoblanadi. Gomogen kataliz reaksiyalariga quyidagilar misol bo'ladi. Co va Mn benzoatlari ishtirokida toluolning benzaldegidga oksidlanishi, olefinlarning gidratatsiyalanishi va mos keladigan aldegidlarga aylanish Co yoki Rh karbonil katalizatorlari ishtirokidagi

reaksiyalarini keltirish mumkin. Masalan, toluoldan benzaldegid olish reaksiyasida reagentlar (toluol, marganes oksidi) va katalizator (sulfat kislota) suyuq fazada bo‘ladi. Reaksiya quyida keltirilgan:



Geterogen katalizda katalizator va reaktivlar turli agregat holatida bo‘ladi. Odatda *geterogen kataliz katalizatorlari* sifatida metallar, oksidlar, sulfidlar va metall tuzlari kabi noorganik moddalar qo‘llaniladi, ammo shu bilan birgalikda, organik gidroksidlar, ion almashgan moddalar va fermentlar kabi organik moddalar ham geterogen kataliz katalizatorlari bo‘lib xizmat qilishi mumkin.

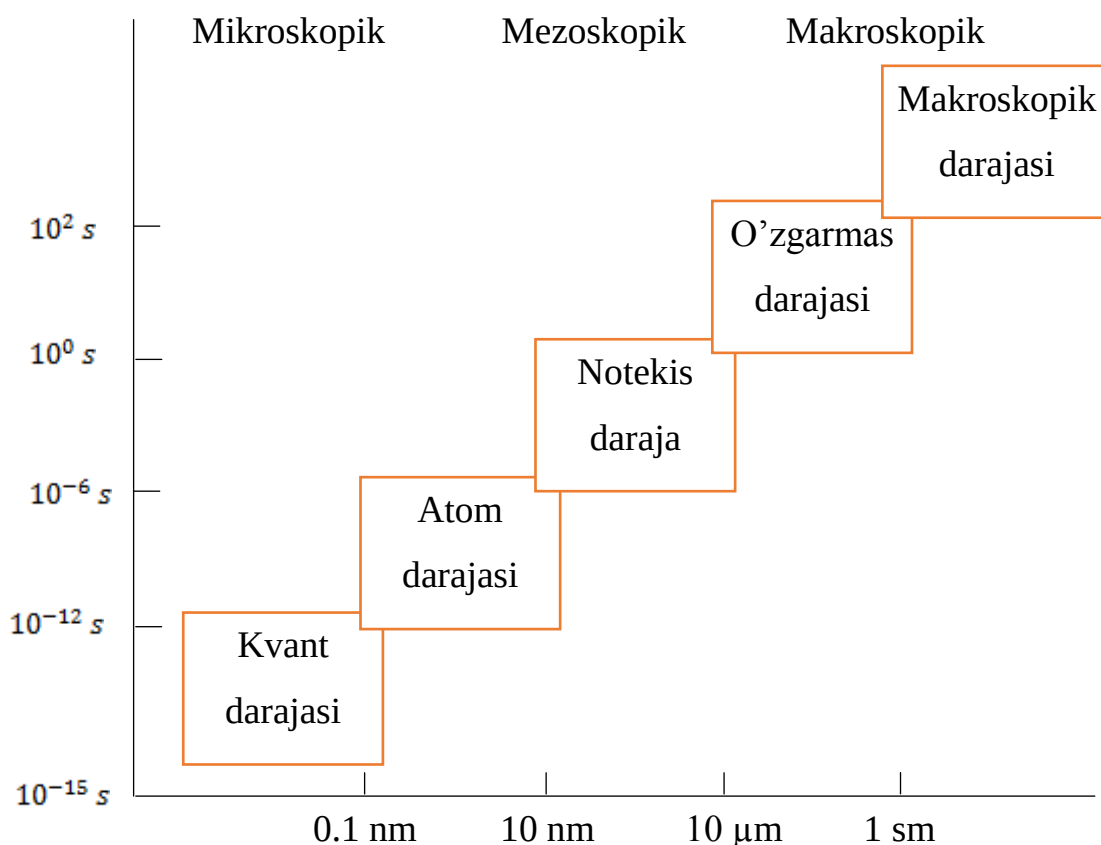
Geterogen katalizli reaksiyalarning misoli sifatida gaz fazasida temir elementi bilan promotorlangan katalizatorlardan o‘tkazilgan ammiak sintezi, shuningdek, suyuq fazada kizilgur asosli Ni katalizatorlari ustida o‘simlik yog‘larini gidrogenlash kabi reaksiyalarni keltirish mumkin bo‘lib, ular mos ravishda noorganik va organik katalizlarning namunalari hisoblanadi. Neft kimyosi va neftni qayta ishlash texnologiyasi sanoatidagi deyarli barcha katalitik jarayonlar geterogen kataliz asosida boradi. Bularga misol tariqasida katalitik reforming, katalitik kreking, izomerizatsiya, gidroizomerizatsiya, dearomatizatsiya, gidrotozalash, gidrokreking kabi jarayonlarni keltirish mumkin. Quyida geterogen katalizga misol qilib, katalitik reforming jarayonidagi asosiy reaksiyalardan bo‘lmish naftenlarning degidrogenlanish reaksiyasi keltirish mumkin. Ushbu reaksiya reagentlari bug‘ ya’ni gaz fazada, katalizator esa qattiq agregat holatda bo‘ladi.



Katalitik davr katalitik harakat tamoyilidir. Katalitik reaksiyaning mexanizmi davrning elementar reaksiyasi bosqichlari ketma-ketligi, xususan, adsorbsiya, sirt bo'ylab diffuziya, adsorbsiyalangan turlarning kimyoviy tiklanishi va desorbsiya bilan tavsiflanishi mumkin va bu reaksiya kinetikasini yaratish uchun asos bo'lib xizmat qiladi. Har bir elementar qadam uchun o'tish davri nazariyasi qo'llaniladi deb taxmin qilinadi. Geterogen katalitik reaksiyalar kinetikasi bo'yicha dastlabki maqola Schvab tomonidan chop etilgan.

Sirt reaksiyalari va kataliz dinamikasining turli jihatlarini Ertl tomonidan vaqt va uzunlik miqdori jihatidan beshta toifaga tasnif etilgan. Bu makroskopik rejimda katalitik reaksiyaning tezligi modellashtirilgan energiya qonunlari kabi empirik tenglamalarni eksperiment ma'lumotlarga moslashtirib, uning konsentratsiyasi va bosimiga bog'liqligini tavsiflash va haroratga chidamli bo'lgan tezlik konstantalarini aniqlash uchun qo'llaniladi. Bu yondashuv reaktor va jarayonni loyihalash uchun kimyoviy muhandislikda juda foydalidir. Reaksiya sxemalari haqidagi taxminlar (kinetik modellar) oraliq mahsulotlarning sirt qoplamalari va tashqi o'zgaruvchilar o'rtasidagi o'zaro bog'liqlikni ta'minlaydi, bu esa ammiak sintezining kinetikasini modellashtiruvchi Temkin tenglamasiga olib kelgan yondashuvdir.

Sirdagi atom jarayonlari, shuningdek sirt turlari identifikatsiyasi va tavsifi mavjud bo'lganda takomillashtirilgan kinetik modellar ishlab chiqilishi mumkin. Keyinchalik katalitik reaksiyaning rivojlanishi mikrokinetik yondashuv bilan ta'riflanib, mazkur yondashuvga muvofiq, doimiylik modeli doirasida atomik jarayonlarni makroskopik parametrlar bilan korrelyasiya qiluvchi modellashtirish yo'li orqali makroskopik kinetikasini modellashtirishdan iborat. Qisman sirt qoplamalar uchun doimiylik o'zgaruvchilari bir xil yon ta'sir ko'rsatadigan adsorbsiyalarga ega bo'lgan sirlarning Lengmyur qafasi modeli bo'yicha tashqi parametrlarga (qisman bosim va harorat) bog'liq bo'lgan birinchi taxmindir.



1.1-rasm. Sirt reaksiyalari dinamikasi turli jihatlarining sxematik klassifikatsiyasi

Boshlang'ich reaksiyalarning to'liq ketma-ketligi uchun tezlik qonunlarini shakllantirish, odatda, turli xil sirt turlarining konsentratsiyasi (qoplamasi) uchun bir qator noxiziqli biriktirilgan (oddiy) differensial tenglamalarga olib keladi. Doimiy uzluksiz oqim sharoitida reaksiya tizimining vaqtinchalik harakati oraliq stasionar bo'lishi mumkin. Ba'zi parametrlar oralig'ida u tebranuvchan, yoki hatto tartibsiz bo'lishi ham mumkin. Bundan tashqari, sirt qoplamalaridagi lokal o'zgarishlar ham sodir bo'lishi mumkin, bu esa tashish jarayonlari bilan reaksiyaning bog'lanishiga olib keladi (masalan, zarralar diffuziyasi, issiqlik uzatish). Masofaviy miqyosda vaqt-fazoviy konsentratsiyali mahsulotlar hosil bo'lishi bu noxiziqli dinamik hodisalarning natijasidir.

Lengmyur qafasi modeli real vaziyatda haqiqiy emasligi sababli, doimiy model reaksiya kinetikasini faqat birinchi yaqinlashishda aniqlash mumkin. Adsorbsiyalangan zarrachalarning o'zaro ta'siri yuzaga keladi va adsorbsiyalangan zarralar zarracha mavjud bo'lmagan maydonlarni egallaydi, shuning uchun

reaksiya kinetikasining tavsifida noaniqliklar paydo bo'ladi. Adsorbsion maydonlarning geterogenligidan tashqari, sirtlar tarkibiy o'zgarishlarga ham uchraydi. Birlamchi fiziologik tadqiqotlar bu ta'sirlarni **atomik miqyosda** taqdim etadi.

Yuqorida aytib o'tilganidek, o'tish davri holati nazariyasi elementar qadamlarning tezliklari tavsifi uchun amal qiladi. Bu nazariya reaksiya koordinatasi bo'ylab barcha bosqichlarda termal muvozanat o'rnatilishiga asoslangan. Harorat tashqi muhim makroskopik parametrdir. Bu taxmin faqat shu holatda haqiqiy bo'lishi mumkinki, qachon issiq hammom sifatida harakatlanayotgan qattiq jism bilan ta'sirlashadigan zarralarning barcha harakatsiz erkinlik darajalari o'rtasida energiya almashinuvi yadroviy harakatlarga sabab bo'lgan elementar qadamdan tezroq bo'lsa. Kvant darajasida energiyani uzatish jarayoni kimyoviy transformasiyalar uchun asosiy talablardir.

Atom va kvant darajasida paydo bo'lgan nochiziqli dinamikalar va hodisalar Ertl tomonidan tahlil qilingan.

Elektrokataliz – bu elektron almashishi orqali oksidlanish yoki qaytarilishni o'z ichiga olgan geterogen katalizli maxsus holat. Masalan, xlor-gidroksid elektroliz kabi jarayonida katalitik faol elektronlardan foydalaniladi.

Fotokataliz – jarayonida yorug'lik nuri katalizator yoki reaktiv tomonidan yutiladi. Fotokataliz bu – «fotosintez va kataliz» so'zlari birlashmasi bo'lib, foto (yunoncha – yorug'lik yordamida olingan su'rat) hamda kataliz (yunoncha – parchalash) ma'nosini bildiradi. Bu gomogen yoki geterogen tizimda sodir bo'lishi mumkin. O'z-o'zini tozalovchi yuzalardagi organik moddalarning fotokimyoviy parchalanishga uchrashi uchun yarim o'tkazgichli katalizatorlardan (titan, rux va temir oksidi) foydalanishni misol keltirish mumkin.

Biokataliz – bu fermentlar yoki mikroorganizmlar yordamida turli biokimyoviy reaksiyalarni kechishiga aytiladi. Bunda katalizator vazifasini fermentlar yoki mikroorganizmlar bajaradi. Fermentlar yuqori sinf oqsillar bo'lib, ular tirik organizm hujayralarida boruvchi kimyoviy reaksiyalar tezligini oshiradi. Fermentlar turli tashuvchilar, masalan, kremniy oksidi (SiO_2), organik polimerlar

kabi g'ovakli moddalarga yuttirilishi mumkin. Biokimyoviy reaksiyalarning ko'p tarqalgan turi bo'lib, alkogolsiz ichimliklar ishlab chiqarishda muhim hisoblangan, glyukozaning SiO_2 da yuttirilgan glyukoamilaz fermenti yordamida fruktozaga izomerizatsiyasini, shuningdek poliakrilamid jelesiga biriktirilgan korin bakteriyasi hujayralari orqali akrilonitrilning akrilamidga konversiyalash jarayonlarini yaqqol misol qilish mumkin.

Atrof-muhit katalizining asosiy maqsadi bo'lib, atrof-muhitni muhofaza qilish hisoblanadi. Misol uchun, tutun gazlarda NO_x ni $\text{V}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$ katalizatorlarida NH_3 bilan o'zaro ta'sirlashishi natijasida NO_x miqdorini kamaytirish, shuningdek avtomobil chiqindi gazlarining chiqishidagi keramik materiallar g'ovaklarida joylangan $\text{Rh - Pt - CeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ dan tashkil topgan uch tomonlama katalizator yordamida NO_x , CO va uglevodorodlarni tozalashni ko'rsatish mumkin.

«**Yashil katalitik jarayon**» atamasi so'nggi yillarda tez-tez ishlatilayotgan bo'lib, unda kimyoviy jarayonlarda maqsadli mahsulotlar chiqish unumdorligi va selektivligi yuqori bo'lgan, ekologik katalitik jarayonlarga qarata ishlatiladi.

Katalizning asosiy kimyoviy tamoyillari reagent molekulalarining markaziy atomlarga muvofiqlashishi bo'lib, uning ligandlari qattiq matrisa yuzasidagi qo'shni turgan atomlar (geterogen kataliz holatida) yoki molekulyar qismlar (gomogen va biokataliz holatida) bo'lishi mumkin. Turli xil kataliz holatlarida farqliklar bo'lishiga qaramay (masalan, qattiq - gaz reaksiyalarida yuzaga kelmaydigan erish suyuqlik fazasida sodir bo'lishi), gomogen, geterogen va biokatalizni ifodalovchi alohida o'xshashliklar orasida yaqin va shubhasiz farqliklarni ajratib ko'rsatish shart. Devid Parker ma'ruzalari davomida 1998-yil 24-aprelda St. Andrews Universitetida qilgan bayonotda aytishicha «... *molekulyar darajada gomogen va geterogen katalizda farqlikni ajratish murakkab, ammo sanoat darajasida aniq farqlarni belgilab ko'rsatish mumkin*».

1.5. Kataliz nazariyalari

I. Lengmyurning adsorbsion nazariyasi

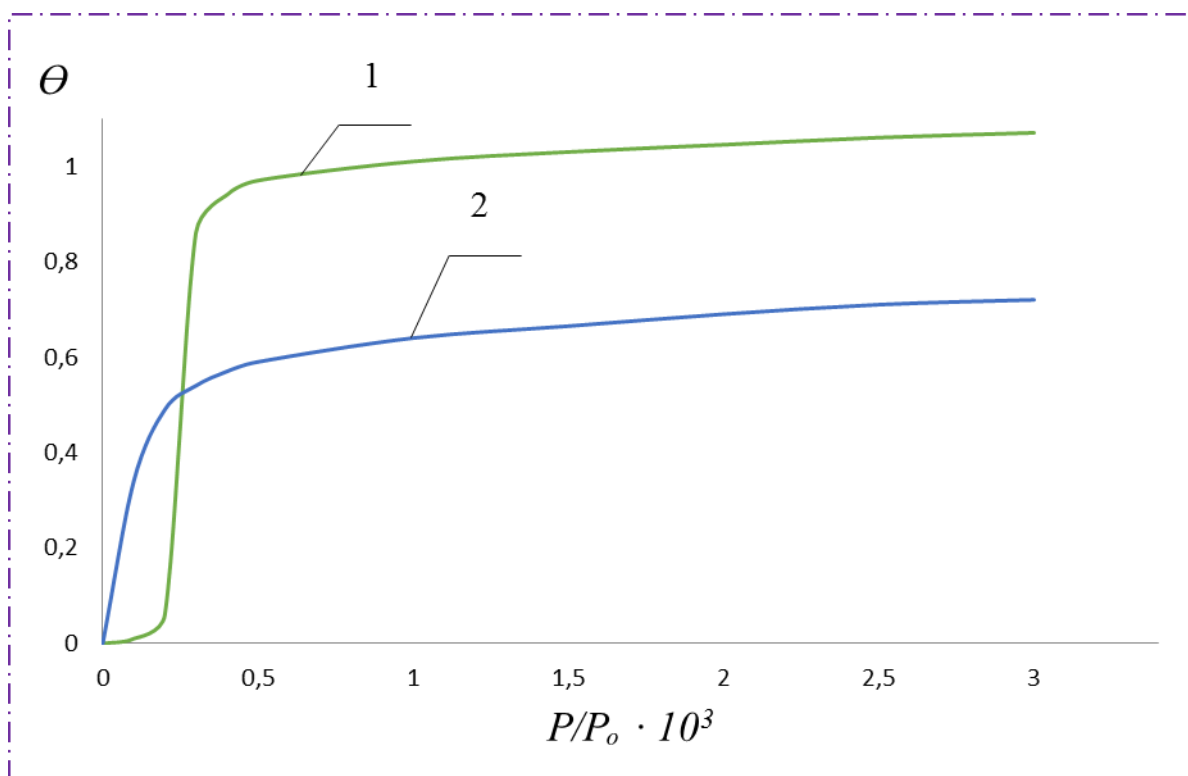
Geterogen yoki gomogen kataliz sharoitida katalitik jarayon, reagent yoki yutiluvchi moddalar molekulalarini ta'sirlashishning boshlang'ich bosqichini, ya'ni molekulalarni adsorbent yoki katalizatorning faol markaziga yutilishini o'z ichiga oladi. Qattiq, ayniqsa ma'lum bir g'ovak tuzilishli katalizatorlar (sharixsimon, tabletkasimon, donador va h.k.), ichki va tashqi yuzaga ega bo'lib, ushbu yuzada faol markazlar – poliedrlar joylashgan bo'ladi.

Qattiq adsorbentlar yuzasi energetik jihatdar bir xil yoki bir xil bo'lmaganlarga ajratiladi. Bir xil energetik yuzali qattiq jismlar energetik bir xil markazlardan iborat bo'lib, kimyoviy, geometrik va kimyoviy kristall turlarga bo'linadi. Kimyoviy bir xil yuzali qattiq jismlar kimyoviy tabiati bir xil turdagi markazlardan iborat. Bunday yuzalarni metall adsorbentlar, vodorodli muhitda termik ishlov berilgan qurum va ayrim tipdagi silikagellar namoyon etadi.

Geometrik va kimyoviy kristall bir xil yuzalar faqatgina ularda, bir xil tuzilishli va bir xil kimyoviy tarkibli poliedrlar tashkil etilganda, yuzaga keladi. Bunday yuzalar kristallokimyoviy silliq deb aytiladi. Ushbu yuzalar yuzaga kompleks, organometallosiloksanli va organik metalli birikmalarni yuttirib, adsorbent va katalizatorlarni yuqori haroratda kimyoviy silliqlash yordamida olinadi. Bir xil yoki bir xil bo'lmagan – yuza turini adsorbsiyalanish izotermasi yordamida aniqlash mumkin, bu 1.2 – rasmda keltirilgan.

Kriptonning uglerodli membranadagi energetik bir xil yuzadagi adsorbsiyalanish izotermasi koordinat boshida botiq bo'lib, adsorbsiyalanish ortishi bilan darrov ko'tariladi va gorizontal yo'nalishga o'tadi. Kriptonning energetik bir xil bo'lmagan yuzadagi adsorbsiyasi – 2 chiziqli giperbola qonuniga muvofiq o'tadi. Ushbu 2 tur adsorbsiya izotermasi deyiladi.

Energetik bir xil yuzalar uchun adsorbsiyasi teng izotermasini I. Lengmyur quyidagi taxminlar asosida oldi:



1.2 – rasm. Uglerod membranalari energetik bir xil yuzadagi kriptonning adsorbsiyalanish izotermasi (1) va uglerod membranalari energetik bir xil bo‘lmagan yuzasi: Θ – yutiluvchi modda molekulalari bilan to‘lgan yuza qismi (Kr); r/r_0 – Kr bug‘ bosimining Kr to‘yingan bug‘ bosimiga nisbati

- adsorbent yuzasi energetik bir xil, bunday ehtimol shaffof minerallar yuzasiga yaqin deb hisoblanadi;
- har bir adsorbsion faol markaz faqat birta yutiluvchi modda molekulasini yutadi va yutiluvchi modda molekulasining adsorbent yuzasiga yutilish jarayoni, adsorbent yuzasiga monomolekulyar qatlam hosil bo‘lishi bilan yakunlanadi, adsorbsiya jarayoni esa adsorbent – yutiluvchi sistemadagi adsorbsiyalanuvchi – desorbsiyalanuvchi moddalar miqdorini o‘zaro muvozanatda bo‘lganida tugaydi.
- faol markazlarda yutilgan molekulalar o‘zaro ta’sirlashmaydi, ya’ni yaqinlashmaydi ham uzoqlashmaydi ham;

- faol markazlardagi yutiluvchining molekularining adsorbsiya va desorbsiyalanish jarayonlari bug‘ning kondensatsiyalanishi va suyuqlikning bug‘lanishi kabi jarayonlariga o‘xshashdir.

Adsorbsiya izotermasi tenglamasini yakunida, sorbsiyada ishtirok etgan adsorbent yuzasi hisobga olinadi va birlik kattalikda hisoblanadi. Adsorbsiya natijasida yutiluvchi molekulari yuzada ma’lum bir θ_A teng qismni egallaydi. Bo’sh, ya’ni yutiluvchi molekulari bilan band bo‘lmagan yuza $1 - \theta_A$ teng.

Adsorbent yuzasidagi molekularni adsorbsiyalanish jarayoni tezligi A , bo’sh yuza maydoni hajmiga $1 - \theta_A$ va molekula konsentratsiyasiga C_A (yoki parsial bosimga P_A) proporsionaldir:

$$-\left(\frac{dn_a}{Sd\tau}\right) = k_a(1 - \theta_A)C_A, \quad (1.1)$$

Molekula desorbsiyalanish tezligi yutiluvchi modda molekulari bilan to‘yingan yuza miqdoriga proporsionaldir:

$$\left(\frac{dn_{\bar{a}}}{Sd\tau}\right) = k_{\bar{a}}\theta_A, \quad (1.2)$$

bu yerda: k_a va $k_{\bar{a}}$ – adsorbent uchun yutiluvchi molekulaning adsorbsiyalanish va desorbsiyalanish tezligi konstantasi; S – adsorbent yuzasi maydoni; τ – vaqt.

Adsorbsiya va desorbsiya tezligi muvozanatga kelganidan so‘ng, ular tenglashadi:

$$-\left(\frac{dn_a}{Sd\tau}\right) = \left(\frac{dn_{\bar{a}}}{Sd\tau}\right). \quad (1.3)$$

(1.1) va (1.2)larni (1.3)ga qo‘yib, quyidagini olamiz:

$$k_a(1 - \theta_A)C_A = k_{\bar{a}}\theta_A \quad (1.4)$$

Ushbu tenglamadan band bo‘lgan yuza θ_A aniqlanadi va **Lengmyurning adsorbsiyalanish izotermalari** tenglamalari olinadi:

$$\theta_A = \frac{b_A C_A}{1 + b_A C_A}, \quad (1.5)$$

bunda $b_A = k_a/k_{\bar{a}}$ – adsorbsiya koeffisienti. O‘z navbatida adsorbsiya va desorbsiya tezligi konstantasi quyidagi formula orqali hisoblanishi mumkin:

$$k_a = \frac{S_a}{(2\pi mkT)^{1/2}} \text{ va } k_{\bar{a}} = k_{0\bar{a}} e^{\frac{\Delta H}{RT}}, \quad (1.6)$$

m – yutiluvchining molekulyar massasi; S_a – molekulalarning katalizator yuzasiga qo‘nish maydoni; ΔH – adsorbsiya issiqligi; $k=R/N$ – Boltsman doimiysi; R – universal gaz doimiysi; N – Avogadro soni.

Kimyoviy reaksiya izoterma tenglamalari geterogen katalitik jarayonlarni kinetikasini hisoblashda, shu bilan birga adsorbentlarning adsorbsion sig‘imini taqqoslashda keng qo‘llaniladi.

Oraliq kimyoviy birikmalar nazariyasi

Kataliz reagentlar molekulalarining katalizator faol markazlari bilan o‘zaro ta’sirlashishi natijasida yuzaga keladi. P.Sabate va V.N.Ipatev fikricha, qattiq katalizator yuzasida ta’sirlashishayotgan moddalar va katalizator faol markazlari orasida mustahkam bo‘lmagan oraliq birikmalar hosil bo‘ladi. N.I. Kobozeva, M.I. Temkina, K.V. Topchieva ilmiy tadqiqotlari natijasida mustahkam bo‘lmagan oraliq birikmalarni aniqlashdi.

Yuzadagi kimyoviy birikmalar benzolni vodorod bilan nikelli katalizator ishtirokida gidrirlash jarayonida hosil bo‘ladi, bunda vodorod molekulalari NiH gidridlarini hosil qiladi. Benzol molekulalari gidridli faol markazlarga yutiladi, harakatga keladi va harakatlanayotgan vodorod atom va molekulalariga o‘xshab nikel gidridlari bilan gidrirlanadi.

Hajmiy oraliq birikmalar nazariyasiga asosan, kataliz borish vaqtida qattiq katalizatorlar hajmida alkogolyatlar, oksidlar, efirlar tipidagi oraliq hajmiy birikmalar hosil bo‘ladi va parchalanadi. Ushbu birikmalar katalitik sistemada erkin fazada hosil bo‘ladi. Kimyoviy reaksiya borishi uchun ushbu faza oson hosil bo‘lishi kerak va issiqlikga juda bardoshli bo‘lishi kerak emas, chunki katalizator regenerasiyasi va reaksiya mahsulotlari hosil bo‘lish bosqichlarini qiyinlashtiradi va hattoki to‘xtatib ham qo‘yishi mumkin.

Hajmiy oraliq birikmalar nazariyasiga muvofiq katalizatorlarni tanlash uchun, kimyoviy reaksiya uchun reagentlar va katalizatorni shunday tanlash kerakki, bir – biriga kimyoviy o‘xshashligi yaqin va Gelmgols hamda Gibbs energiya o‘zgarish ko‘rsatkichlari teskari bo‘lishi lozim. Faqat shundagina qattiq

katalizator va reagentlar molekulalari bilan mustahkam bo'lmagan oraliq birikmalarni hosil qiladi.

Ushbu nazariyaning kamchiliklari quyidagilardan iborat: ko'plab katalitik jarayonlarda mustahkam bo'lmagan hajmiy oraliq birikmalar fazasi alohida holatda borayotgan katalitik bosqich tezligidan past, ayrim hollarda esa hajmiy fazalar umuman hosil bo'lmaydi. Bu nazariya faol markazlarning energiya bo'yicha bir xil bo'lmaganligini, ularning tuzilishi va katalizatorlarning faolligi ularning kimyoviy tarkibi va tuzilishiga bog'liqligini o'rganmaydi. Oraliq birikmalar nazariyasi adsorbsiyaning fizik bosqichni, bir xil bo'lmagan faol markazlar, adsorbsiyalanayotgan molekulalarning bir-biriga ta'siri va katalitik jarayonlarning boshqa tomonlarini inobatga olmaydi.

X.S. Teylorning faol markazlar nazariyasi

X.S. Teylor nazariyasiga (1931 yil) asosan, qattiq katalizator yuzasida ichki qismdan yuzaga chiqib qolgan shunday alohida joylar borki, ular katalitik faol markazlar hisoblanadi. Bunday joylarga atomlar va ular orasidagi chuqurchalar, mikroyoriqlar, panjaralardagi siljishlar, Shottki va Frenkel nuqsonlari kabilar kiradi. Shvab va Pitch taxminlariga ko'ra, faol joylar qattiq jismning ajratuvchi chegaralari bo'ylab joylashgan. Bunday joylar kompensatsiyalangan bog'lanishni namoyon etadi va shuning uchun ham ularni faol markazlar deb atashadi. Faol markazlar reagent molekulalariga yuzaning boshqa nuqtalariga nisbatan kuchliroq ta'sir etadi. Bunday ta'sirlashishi natijasida xemosorbsiyalangan oraliq birikmalar hosil bo'ladi va kimyoviy jarayon xemosorbsiya yoki faol adsorbsiya bosqichidan o'tadi.

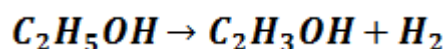
Ushbu nazariya qattiq jism yuzasining kam qismi faol bolishi, katalizatorning to'liq zaharlanishi uchun, faol markazlar yutib olgan kam miqdordagi katalitik zaharni etishi (monomolekulyar qatlam qoplanmagan yuza)ni ta'kidlaydi.

Tadqiqotlar natijasida reagentlar molekulalarining adsorbsion issiqligi, adsorbent yuzasida katalizator yuzasini ular bilan qoplashni oshirganda pasayishi

aniqlandi. Shu bilan birga, bir tipli atomlarning izotop almashinuvi faqatgina bir qismi faol markazlardan o'tishi isbotlandi.

Katalizator yuzasida faol markazlarni, qattiq jismga ko'p sonli nuqsonlar qo'yish imkonini beruvchi usullardan foydalanib qo'yish mumkin. Masalan, spirtlarni degidrlashda ko'p hollarda mis tuzlarini qaytarish yo'li bilan olingan va kristall panjaralaridan ko'plab nuqsonlari bo'lgan misdan yasalgan sim keng qo'llaniladi. Bunday nuqsonlarni mis tuzlarini yoki mis oksidini CO ta'sirida qaytarish yoki mis tuzlarini bir asosli yog' kislotalari yordamida termik parchalash yo'li orqali olish mumkin.

Panjara nuqsonlarini o'zida saqlagan bunday katalizatorida, spirtlarni degidrlash reaksiyasi yaxshi boradi:



Agar silliq yuzali mis simidan foydalansak, u holatda bunday sim spirtni degidrlash reaksiyasi uchun nafaol bo'ladi, chunki uning tashqi qismida faol markazlar mavjud bo'lmaydi.

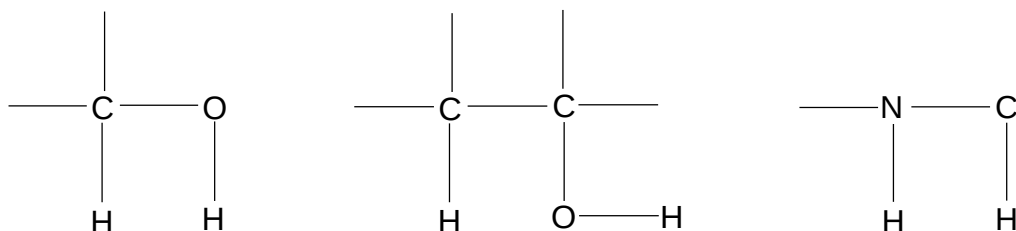
X.S. Teylor nazariyasi katalizatorning bir xil bo'lmagan yuzasini va bunday bir xilmaslikning (nuqsonlar) kataliz va adsorbsiyadagi ta'sirini tushuntirishga yordam beradi. Ammo bu nazariya, faol markazlarni tuzilishi va tarkibini, ularning energetik holatini, elementar bosqichlar kimyoviy va borish mexanizmlarini batafsil o'rganmaydi.

A.A. Balandinning kataliz haqidagi multiplet nazariyasi

Nazariya ta'sirlashiyotgan reagentlar molekulalari va qattiq jism faol markazlarining energetik va tuzilishiga muvofiqligiga asoslangan.

Katalitik jarayon samarali borishi uchun, qattiq jism panjarasi va molekulalarning atomlari (yoki) ionlari orasidagi masofa bir xil bo'lishi yoki uncha uzoq bo'lmagan masofada joylashishi lozim, ya'ni ularda ta'sirlashish masofasi umumiy bir o'lchovda bo'lishi kerak. Qattiq jism panjarasidagi atomlar (yoki ionlar) orasidagi bog'lanish uzunligi va panjaralarning tuzilishi kristall kimyo, fizika va kimyo qonuniyatlari asosida aniqlanadi.

A.A.Balandinning kataliz haqidagi multiplet nazariyasiga muvofiq, kataliz bu – katalitik jarayon reagent molekulalarini adsorbsiyalanish bosqichlaridan ketma-ket o‘tib, reagent molekulalarini bog‘lanishini tezlashtirish va faol komplekslarni hosil qilish hamda ularning mahsulot va regenerasiya katalizatorlariga parchalanish kabi bosqichlarni o‘z ichiga olgan kimyoviy hodisadir. Katalizatorning faol markazlari hamda reagent molekulalari indeks guruhlari bilan bir necha tiplarda ta’sirlashadi:



Indeksli gruppalar reagent molekulalarida qattiq jism yuzasida katalitik faol guruh atomlari, ya’ni 2,3,4,6 va h.k. atomlar (multiplet) saqlagan ko‘rinishida joylashishi mumkin. Multiplet nazariyasi A.A.Baladin tomonidan faqat kristall panjarali metallar (asosan noyob metallar) uchun ishlab chiqilgan.

Shunday qilib, A.A. Baladin nazariyasiga muvofiq, yuzadagi birikmalarning (multiplet kompleks) hosil bo‘lishida gruppalarning yuza faol atomlari – multipletlar (dupletlar, tripletlar, kvadripletlar), ya’ni aniq bir geometrik va energetik xossalarni namoyon etuvchi gruppalar atomlari ishtirok etadi.

N.I. Kobozevning faol ansambllar nazariyasi

Taxminlarga ko‘ra, faol markazlar bo‘lib, qattiq jismda (amorf faza) cheksiz joylashgan atomlar xizmat qiladi.

Nazariya, faqatgina tashuvchi yuzasi kam miqdordagi metall atomlari (< 1 %), ya’ni ushbu materialni monomolekulyar qatlam bilan to‘liq qoplanganda (bular adsorbsion katalizatorlar deb ham ataladi) tatbiq etish mumkin.

N.I.Kobozev ushbu nazariyani, ko‘mir, kremniy oksidi, alyuminiy oksidi kabi kristall panjaraga ega bo‘lgan tashuvchilar yuzasiga qoplangan metallarning katalitik xossalarni tushuntirish maqsadida taklif qilgan. Ma’lum bir ajralgan

qatlam yuzasida metall bir, ikki, uch va undan ortiq atomlarga parchalangan. Katalizator yuzasidagi ushbu atom guruhlari ansambllar nomini olgan.

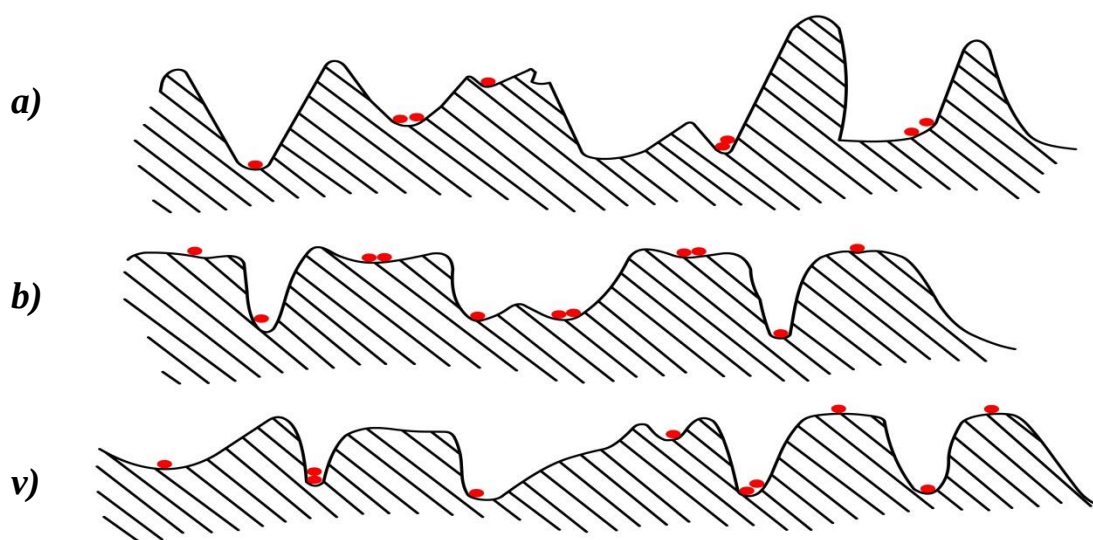
Ushbu katalizatorlar ustida olib borilayotgan tadqiqotlarni osonlashtirish maqsadida, tashuvchi yuzasini Me metall atomlari bilan to'la qoplanganlik darajasi α tushunchasi kiritildi. Ushbu kattalik tashuvchi miqdoriga $\sigma_{Me}N_0$, yuzaga qoplangan metall miqdori nisbatini aniqlashga yordam beradi, ya'ni maydonda monomolekulyar qatlam hosil bo'lganlik darajasini S yoki:

$$\alpha = \sigma_{Me}N_0/S, \quad (1.7)$$

bu yerda: σ_{Me} – Me gramm-atomlar soni; N_0 – Avagadro soni.

N.I. Kobozev o'z nazariyasini yaratganida quyidagi taxminlarga yo'l qo'yilgan edi:

➤ katalizatorning suyuq qatlami bilan aralashgan katalitik faol tashuvchilar amorf bo'lib, metall faza kristall tashuvchi yuzasiga bir, ikki, uch yoki undan ko'p metall atomlarini bir-biriga biriktirish orqali tashkil etiladi. Atomlarning tashuvchilarda bunday hosil bo'lishini N.I. Kobozev **ansambllar** deb atashni taklif qildi. Boshida ansambllar ostidagi qatlamning ansambllarga nisbatan katalitik ta'siri inert deb qabul qilingan edi, keyinchalik esa uning ansablarga faol ta'siri o'rganildi;



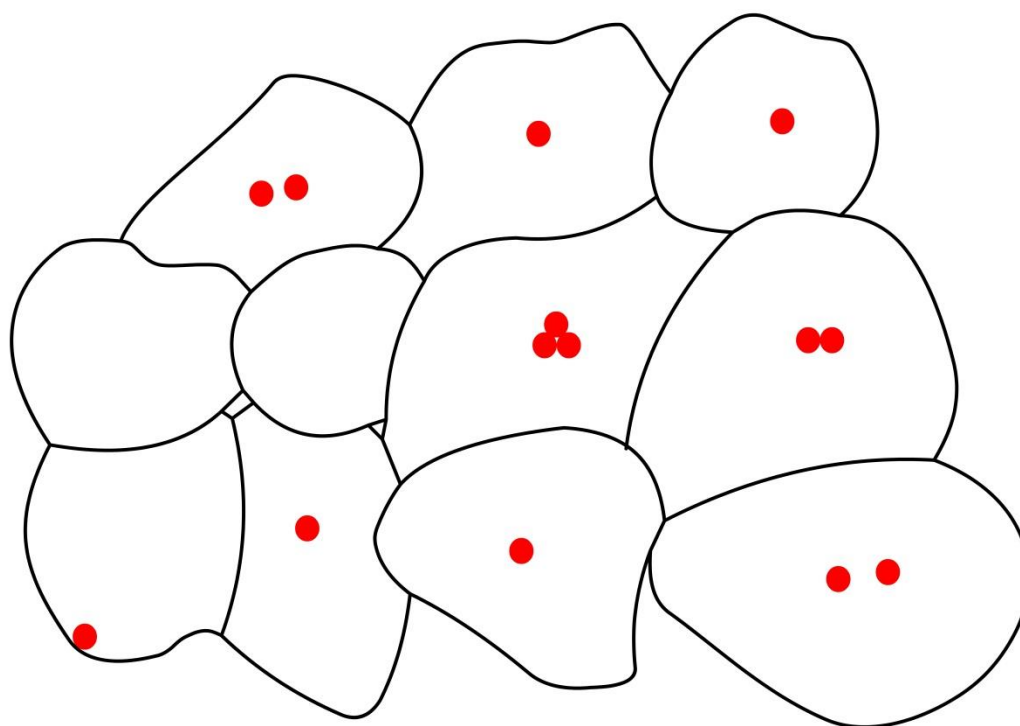
1.3 – rasm. Katalizator yuzasi reliefi va Me atomlarini yacheykalarda taqsimlanishi: a – energetik to'siq; b – geometrik to'siq; v – energetik va geometrik to'siq.

➤ tashuvchining kristall yoki amorf fazasi yuzada, yopiq yacheyka namoyon etuvchi aralash tuzilishda bo‘ladi. Ushbu yacheykalar metall faza atom ansambllarini migratsiyasi uchun maydonlarni namoyon etadi va ularning devorlari tashuvchi yuzasida atom ansambllarining keyingi qayta taqsimlanishiga yo‘l qo‘ymaydi. Yacheykalar, 1.3-rasmda ko‘rsatilganidek, energetik va geometrik to‘siqlar bilan bir-biridan ajratilgan.

➤ metall atomlari tashuvchining migratsion yacheykalarida ehtimolli nazariyasi qonunlariga muvofiq taqsimlanadi. Tashuvchi yuzasida taqsimlangan har bir metall atomlar yacheykalarda n – atomli ansambllarning aniq bir sonini saqlaydi;

➤ birta migratsion yacheykaga tushuvchi va bir-biri bilan assosiyalanuvchi metall atomlari, birta ansamblni hosil qiladi (1.4 – rasm);

➤ katalizatorlardagi katalitik faol tashuvchilar aniq bir atomlar sonini saqlovchi ansambllar mavjud. Masalan, temir katalizatorida ammiak sintezi ansamblida uchta temir atomi bo‘lganda o‘tadi, etilenni gidrirlanishi ansambllarda ikkita platina atomi saqlaganda o‘tadi.



1.4 – rasm. N.I. Kobozevni ansambllari

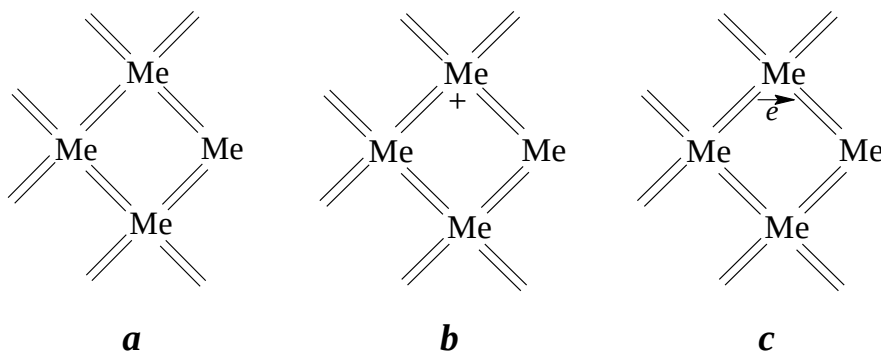
Ushbu ehtimollar asosida va tashuvchida yuzasidagi metall qatlamlarini katalitik tadqiqotlar materiallarini sharhlashda ehtimollik nazariyasini qoʻllagan holda, kimyoviy reaksiya tezligini oʻzgarishi Me atomlari ansambllari tarkibiga bogʻliqligini analitik ifodasi olindi. Panjaralarning parametrlari va atomlar ansambllarining maqbul tarkibini aniqlashning tenglamasi ishlab ciqildi.

Katalizning elektron nazariyasi

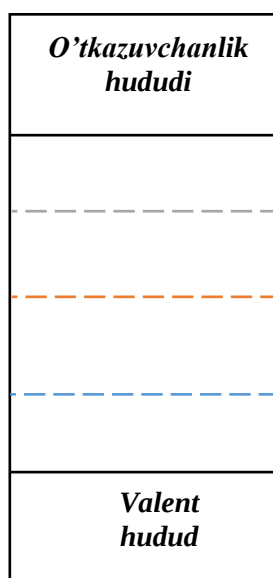
Katalizning elektron nazariyasi asosan yarim oʻtkazgichlar (Cu_2O , ZnO , V_2O_5 , yarim oʻtkazgich xossali organik polimerlar) uchun rivojlangan. Qattiq katalizatorlarda oʻtkazuvchanlikni hosil boʻlish sxemasi 1.5 – rasmda keltirilgan.

Chizmada metall atomlari oʻzaro kovalent bogʻlangani keltirilgan.

Nazariya qattiq jismning kvant-mexanik nazariyasiga asoslanadi. Ushbu nazariyaga asosan, qattiq jismda atomning energetik elektronlari energetik chiziqlarga parchalanadi. Bunda yarim oʻtkazgichlarda qattiq jism (valent hudud) atomlari valentli elektronlarning energetik chizigʻi va hayajonlangan elektronlar energetik chizigʻi (oʻtkazuvchanlik hududi) orasida bir oz tanaffus (yopiq hudud) mavjud boʻlib, ideal aralashmalarsiz kristall holatida elektronlarning energetik darajasi yoʻq (1.6 – rasm).



1.5 – rasm. Yarim oʻtkazgichning panjarasini tuzilishi sxemasi: a – barcha bogʻlar elektronlar bilan toʻlgan (dielektrik); b – bogʻlanishlarda elektronlar yetishmasligi; c – ortiqcha elektronlar



1.6 – rasm. Valent hududi va o‘tkazuvchanlik hududlari sxemasi

Valent hududdan o‘tkazuvchanlik hududiga o‘tish uchun, elektronga, yopiq chiziqlar kengligiga teng, bir oz minimal ortiqcha faollanish energiyasi kerak bo‘ladi. Elektronning valent hududdan o‘tkazuvchanlik hududiga o‘tishi uchun aniondan kationga o‘tishga javob berishi va uning kationlarning panjara ostida (elektron yoki n – o‘tkazuvchanlik) almashinishi kerak.

Elektronning o‘tkazuvchanlik hududiga o‘tganidan so‘ng, valent hududda elektrondan bo‘shatilgan, anionga to‘g‘ri keluvchi tuynuk qoladi va ushbu tuynuk anion panjara ostida ko‘chib yuradi (tuynukli yoki r – o‘tkazuvchanlik). Yarim o‘tkazgichning ideal kristallida bir xil sondagi tuynuk, erkin elektronlar va n - va r - o‘tkazuvchanlik uchun joy mavjud bo‘ladi.

Agar kristallda donor yoki akseptorli aralashmalar bo‘lsa, unda o‘tkazuvchi hajmi yoki yuzasida o‘tkazuvchanlik hududida yoki valent hudud tuynugida ortiqcha elektronlar hamda yopiq hudud ichida lokal energiya hosil bo‘ladi.

Hududlar nazariyasida elektrolar va n -o‘tkazuvchilardagi tuynuklarning nisbiy soni ***Fermi energiya darajasi*** bilan xarakterlanadi. Ideal kristallda n -o‘tkazuvchilar Fermi darajasi, valent hududi va o‘tkazuvchanlik hududlarining taxminan o‘rtasida joylashadi (1.5 – rasm, ε_0 daraja). Donor aralashmalar mavjud

bo'lganida Fermi darajasi oshadi (ε'_0 daraja). Bu n-tipidagi o'tkazuvchiga to'g'ri keladi (asosan elektron o'tkazuvchanlik). Akseptor aralashmalari mavjudligida Fermi darajasi pasayadi (ε''_0), bu r-tipidagi yarim o'tkazgichga to'g'ri keladi (tuynuk o'tkazuvchanligi).

Elektron nazariya katalizator faolligi va uning elektrofizik yarim o'tkazgichining xossalari o'rtasidagi bog'liqligini topishga yordam berdi.

Nazariyaning kamchiliklari quyidagilardan iborat: yutiluvchi va yarim o'tkazgichning ionlari siqilmaydigan tuzilishsiz nuqtali ionlar sifatida qaraladi. Katalizator va reagent orasida aniq atomli orbitalari ishtirokida (s, p, d) bog'larni hosil bo'lishiga ahamiyat qaratilmaganligidir.

Asosiy e'tibor, faqatgina qattiq jismning umumiy xossalariga qaratilgan (Fermi darajasi holati).

Yarim o'tkazuvchi yuzasining xossasi qattiq jism xossasi bilan taqqoslangan. Shu va boshqalarning barchasi moddaning tuzilishi va kimyoviy tarkibiga bog'liq, ammo bu bog'liqlik har xil bo'lishi mumkin. Ushbu nazariya bilan katalitik faollikni bashorat qilib bo'lmaydi.

G.K. Boreskovning kataliz haqidagi nazariy tasavvuri. Solishtirma katalitik faollik

Solishtirma katalitik faollik – reagent uchun mavjud bo'lgan katalizatorning birlik yuzasidagi katalitik reaksiya tezligiga teng.

Katalizatorning kimyoviy tarkibi o'zgarmaganda, uning solishtirma kattaligi bo'lib, taxminan yuzaning doimiy kattaligi, kristallit o'lchamlari, katalizatorga shartli ishlov berishga bog'liqdir.

Ta'sirlashish sistemalari ta'siri ostida katalizatorlar (tayyorlash sharoitlarida aniqlanadigan), kiruvchi yuza holatiga qaramasdan, bir xil turg'un holatga o'tadi.

Solishtirma katalitik faollik katalizatorning kimyoviy tarkibiga qarab aniqlanadi (ko'plab bir komponentli katalizatorlar uchun). SHu bilan birga ushbu qonuniyatda quyidagi og'ishlar mavjud: 1) har xil kristall qirralarining turli xil katalitik xossalari namoyon etishi; 2) birlamchi katalizator yuzasi tuzilishiga

reaksion aralashmaning sekin ta'sir etishi (past haroratlar, faollik katalizator tayyorlash va ishlov berish usuliga bog'liq bo'ladi).

Shu bilan birga, **katalizatorning dispersion** holatidagiga qarab, metallning faolligini farqi ham mavjud.

Ushbu hodisaga binoan, barcha kimyoviy reaksiyalarni «nosezuvchan-tuzilishli» va «sezuvchan-tuzilishli»larga bo'lish mumkin.

«Nosezuvchan-tuzilishli» – «yengil» reaksiyalar bo'lib, tezlik kristall o'lchamlariga bog'liq bo'lmaydi (solishtirma katalitik faollik doimiysi).

«Sezuvchan-tuzilishli» – «talabchan» reaksiyalar, reaksiya tezligi kristall o'lchamlariga bog'liq bo'ladi (Pt/Al_2O_3 dan tashqari).

Sanoatdagi ko'plab reaksiyalar birinchi tipga kiradi. Shuning uchun katalitik faollik doimiysi haqidagi ushbu qonuniyatni, katalizatorlarni tayyorlashda qo'llash mumkin (bir komponentli va ikki fazali katalizatorlar holatida).

Metallar uchun solishtirma katalitik faollik 3 nm dan yuqori o'lchamli kristallargacha saqlanadi.

Pt/Al_2O_3 katalizatori kristallarini 3 nm dan kichiklashganida solishtirma katalitik faollik ham pasayadi. Bunday katalizatorlar uchun ularning xossalari va tashuvchining metall bilan o'zaro ta'sirlashuvi o'rganiladi.

Masalan, 2 nm dan katta Pt kristallarida, Al_2O_3 ga o'tuvchi elektronlar tanqisligi ko'zga tashlanadi. Kristall o'lchami kichiklashishi bilan elektron tanqisligi oshadi. Shuning uchun, ammiakni oksidlash reaksiyasida, solishtirma katalitik faollik va elektron tanqisligi orasida bog'liqlik mavjuddir.

Xulosa qilib aytganda, ushbu bobda katalizning paydo bo'lish tarixi, uning neft-gazkimyo sanoatidagi ahamiyati va klassifikatsiyasi, katalizning turlari hamda nazariyalarini bayoni keng yoritilgan.

Tayanch so'z va iboralar

Katalizator, biokatalitik jarayon, achitqi, katalitik jarayon, degidratatsiya , geterogen-katalitik reaksiya, ta'sirlashish reaksiyalari, kataliz, katalitik kuch,

gidrogenlash reaksiyalari, izomer, okso sintez, gomogen kataliz, geterogen kataliz, kolloid katalitik sistema, shimdirilgan katalizator, gomolitik kataliz, geterolitik kataliz, nanokatalizatorlar, elektrokataliz, fotokataliz, biokataliz.

Nazorat savollari

1. Katalizning rivojlanish tarixini tushuntiring.
2. Qadimda insonlar qanday katalizdan foydalanganlar?
3. Kataliz atamasi fanga qachon va kim tomondan kiritilgan?
4. Katalizni neft-gazkimyo sanoatidagi ahamiyati.
5. G.K. Boreskovning katalizga bergan ta'rifi.
6. Ostvaldning katalizatorga bergan klassik ta'rifini tushuntiring.
7. Katalizning klassifikatsiyasi deganda nimani tushunasiz?
8. Katalizning umumiy xususiyatlari nimada?
9. Katalizning turlarini sanang va izohlang.
10. Gomogen kataliz deganda nimani tushunasiz?
11. Geterogen katalizga ta'rif bering.
12. Elektrokataliz nima?
13. Fotokataliz ma'nosini izohlang.
14. Biokatalizning mohiyati nimada?
15. Atrof-muhit katalizi deganda nimani tushunasiz?
16. «Yashil katalitik jarayon» tushunasini izohlang.
17. I. Lengmyurning adsorbsion nazariyasi nima deydi?
18. Oraliq kimyoviy birikmalar nazariyasini tushuntiring.
19. X.S.Teylorning faol markazlar nazariyasini tushuntiring.
20. A.A. Balandinning kataliz haqidagi multiplet nazariyasi.
21. N.I. Kobozevning faol ansambllar nazariyasi.
22. Katalizning elektron nazariyasi.
23. G.K. Boreskovning kataliz haqidagi nazariy tasavvuri qanday?

I-bobni mustahkamlash bo'yicha test savollari

1. Ilk geterogen-katalitik reaksiyani kim qachon kuzatdi?

- a) Ya. Bertselius 1835-yilda;
- b) M. Kleman 1793 yilda;
- c) K.S. Kirxgof 1811 yilda;
- d) Dj. Pristli 1778 yilda.

2. Kataliz multiplet nazariyasiga kim asos solgan?

- a) D.I. Mendeleyev;
- b) A.A. Balandin;
- c) N.I. Kobozev;
- d) G. Teylor.

3. Katalizning ansambllar nazariyasi asoschisi kim?

- a) D.I. Mendeleyev;
- b) A.A. Balandin;
- c) N.I. Kobozev;
- d) G. Teylor.

4. Kataliz so'zi qanday ma'noni anglatadi?

- a) Jarayonni tezlashtirish;
- b) Reaksiyani tezlashtirish;
- c) Biriktirish-o'zgartirish;
- d) Parchalash-buzish.

5. Katalitik reaksiyalarni borish hodisasiga nima deyiladi?

- a) Kataliz deyiladi;
- b) Katalizator deyiladi;
- c) Korroziya deyiladi;
- d) Koagulyatsiya deyiladi.

6. O'zbekistonda neft va gazni qayta ishlashda qanday katalitik jarayonlar mavjud?

- a) Hidrotozalash, riforming, katalitik kreking;
- b) Oksidlash va gidridlash, katalitik kreking;

- c) Rifforming gidridlash, katalitik kreking;
- d) Dimerkaptanlash, gidrotozalash, rifforming, gidridlash.

7.Gomogen katalizga to'g'ri berilgan ta'rifni toping?

- a) Sarflanmaydigan begona moddalar yordamida kimyoviy reaksiyalarni tezlashish hodisa;
- b) Reagentlar aralashmasiga qo'shilganida reagentlar o'rtasida termodinamik yechimli kimyoviy reaksiyaning qo'zg'alishi yoki sezilarli tezlashishiga olib keladigan va mazkur reaksiya yakunida o'zi sarflanmaydigan moddalardir;
- c) Reaksiyada ishtirok etuvchi reagent va katalizatorlar turli xil agregat holatda bo'lgan kataliz;
- d) Reaksiyada ishtirok etuvchi reagentlar va katalizatorlar bir xil agregat holatda bo'lgan kataliz.

8.Geterogen katalizga to'g'ri berilgan ta'rifni toping?

- a) Sarflanmaydigan begona moddalar yordamida kimyoviy reaksiyalarni tezlashish hodisa;
- b) Reagentlar aralashmasiga qo'shilganida reagentlar o'rtasida termodinamik yechimli kimyoviy reaksiyaning qo'zg'alishi yoki sezilarli tezlashishiga olib keladigan va mazkur reaksiya yakunida o'zi sarflanmaydigan moddalardir;
- c) Reaksiyada ishtirok etuvchi reagent va katalizatorlar turli xil agregat holatda bo'lgan kataliz;
- d) Reaksiyada ishtirok etuvchi reagentlar va katalizatorlar bir xil agregat holatda bo'lgan kataliz.

9.Katalizga to'g'ri berilgan ta'rifni toping?

- a) Sarflanmaydigan begona moddalar yordamida kimyoviy reaksiyalarni tezlashish hodisa;
- b) Reagentlar aralashmasiga qo'shilganida reagentlar o'rtasida termodinamik yechimli kimyoviy reaksiyaning qo'zg'alishi yoki sezilarli tezlashishiga olib keladigan va mazkur reaksiya yakunida o'zi sarflanmaydigan moddalardir;
- c) Reaksiyada ishtirok etuvchi reagent va katalizatorlar turli xil agregat holatda bo'lgan kataliz;

d) Reaksiyada ishtirok etuvchi reagentlar va katalizatorlar bir xil agregat holatda bo'lgan kataliz.

10. Katalizatorga to'g'ri berilgan ta'rifni toping?

a) Sarflanmaydigan begona moddalar yordamida kimyoviy reaksiyalarni tezlashish hodisa;

b) Reagentlar aralashmasiga qo'shilganida reagentlar o'rtasida termodinamik yechimli kimyoviy reaksiyaning qo'zg'alishi yoki sezilarli tezlashishiga olib keladigan va mazkur reaksiya yakunida o'zi sarflanmaydigan moddalardir;

c) Reaksiyada ishtirok etuvchi reagent va katalizatorlar turli xil agregat holatda bo'lgan kataliz;

d) Reaksiyada ishtirok etuvchi reagentlar va katalizatorlar bir xil agregat holatda bo'lgan kataliz.

11. Loydan yasalgan tamaki chekish trubkasi ishtironidagi

$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ ushbu reaksiyani kim qachon o'tkazgan?

a) K. Sheele 1782 yil;

b) Dj. Priestli 1778 yil;

c) M. Kleman 1793 yil;

d) X. Dezorm 1793 yil.

12. Dunyoda ilk aralash oksidli metall katalizatorlarni qo'llagan olim kim?

a) K. Sheele 1782 yil;

b) M. Kleman 1793 yil;

c) X. Dezorm 1793 yil;

d) S.V. Lebedev 1930 yil.

13. Hidrogenlash reaksiyalarida nikelning ajoyib katalitik xossalarini ixtiro qilgan olim kim?

a) P. Sabate 1912 yil;

b) K. Sheele 1782 yil;

c) M. Kleman 1793 yil;

d) X. Dezorm 1793 yil.

14. Neft va gaz sanoatda qaysi katalizdan ko'proq foydalaniladi?

- a) Gomogen kataliz;
- b) Biokataliz;
- c) Geterogen kataliz;
- d) Fotokataliz.

15. Qaysi olim qachon mineral kislotalar katalizatorligida karbon kislotalarning spirtlar bilan eterifikasiyash riaksiyasini yaratdi?

- a) P. Sabate 1912 yil;
- b) K. Sheele 1782 yil;
- c) M. Kleman 1793 yil;
- d) X. Dezorm 1793 yil.

16. Quydagilarni qaysinisi katalitik jarayonlarga misol bo'la oladi.

- a) Katalitik kreking, Rifforming, Izomerizatsiya
- b) Visbreking, Kokslash, Piroliz
- c) Visbreking, Kokslash, Katalitik kreking
- d) Absorbsiya, Desorbsiya, Adsorbsiya

17. Vodorodning «Debereyner chaqmoqtoshi»da tayyorlangan platina gubkada oksidlanishini kim qachon ixtiro qilgan?

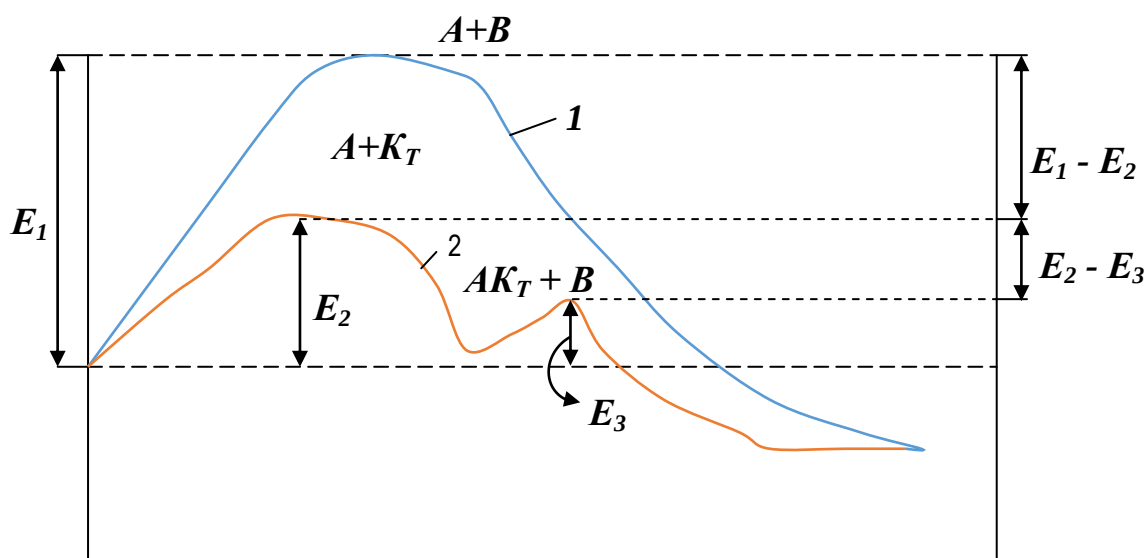
- a) P. Sabate 1912 yil;
- b) K. Sheele 1782 yil;
- c) M. Kleman 1793 yil;
- d) I.V. Debereyner 1822 yil.

II BOB. KATALIZATORLAR VA ULARNING KIMYOVIY REAKSIYALARGA TA'SIRI

2.1. Katalizatorlar to'g'risida umumiy tushunchalar

Katalizatorlar agregat holatiga qarab qattiq, suyuq va gaz holatida bo'ladi. Ular kimyoviy reaksiyaning aktivlanish energiyasini kamaytiradi. Katalizatorni kimyoviy reaksiya mexanizmiga ta'sirini quyidagi misolda ko'rish mumkin.

Energiya aktivligi E_1 bo'lgan bir bosqichli reaksiya ketayotgan bo'lsin, $A + B = C$. Reaksiyaning borishi diagramma ko'rinishda 2.1-rasm 1-chiziqda keltirilgan.

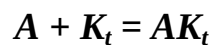


2.1 – rasm. Katalizatorli va katalizatorsiz reaksiyalar energiyasini o'zgarishi:

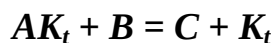
1 – egri chiziq – reaksiya katalizator ishtirokisiz borganda, 2 – egri chiziq 3 – reaksiya katalizator ishtirokida borganda.

Reaksiya mexanizmi	Reaksiyaning aktivlanish energiyasi
$A + B \rightarrow C$	E_1
$A + K_T \rightarrow AK_T$	$E_2 < E_1$
$AK_T + B \rightarrow C + K_T$	$E_3 < E_2$
	$E_2 + E_3 < E_1$

2 – egri chiziq shuni ko‘rsatadiki, katalizator ishtirokida boradigan reaksiya bir nechta ketma-ket bosqichda boradi. Masalan, birinchi bosqichda aktivlangan oraliq kompleks (AK_t) hosil bo‘ladi:



Keyingi bosqichda aktivlangan kompleks (AK_t), ikkinchi reagent (B) bilan mahsulot (C) hosil qiladi va katalizator yangi siklda ishtirok etishga tayyor bo‘ladi.



Har bir bosqich reaksiyasi o‘zining aktivlanish energiyasiga ega bo‘ladi. (E_2 , E_3 , 2-chiziq). Bu potensial to‘siqlarning balandligi, katalizatorsiz borayotgan reaksiyani aktivlanish energiyasidan E_1 dan kichikdir.

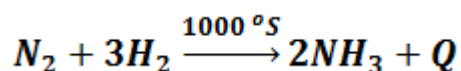
Shunday qilib, katalizator ishtirokida reaksiya energetik qulay yo‘nalishda boradi va reaksiyani katta tezlikda olib borishga yordam beradi.

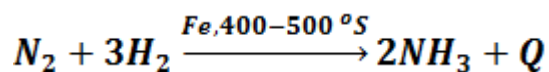
Boshlang‘ich (1) va (2) energetik holat (reaksion sistemani) katalizator ishtirokida va katalizatorsiz bir xil bo‘lib qoladi. Demak, katalizator kimyoviy muvozanatni o‘zgartira olmaydi, chunki u reaksiya yo‘nalishiga bog‘liq emas.

Katalizatorning vazifasi reaksiya muvozanati tezligini o‘zgartirishdadir. Katalizator termodinamik mumkin bo‘lgan reaksiyalarni tezligini oshiradi, termodinamik mumkin bo‘lmagan reaksiyalarni tezligini o‘zgartira olmaydi.

Ba’zi bir kimyoviy reaksiyalar aktivlanish energiyasi katta bo‘lganligi uchun katalizatorsiz umuman bormaydi.

Yuqori energiya to‘sig‘ini haroratni ko‘tarish bilan reaksiyani olib borish mumkindek bo‘lib ko‘rinadi. Lekin ko‘pgina qaytar reaksiyalar uchun haroratni yuqori ko‘tarish, muvozanatni teskari tomonga burib yuboradi. Bunday hollarda katalizatorlarni qo‘llash muhim ahamiyatga egadir. Masalan, ammiakni sintez qilish reaksiyasini ko‘rsak, bu reaksiyani aktivlanish energiyasi 280 kJ/mol. Bunday energiya to‘sig‘ini yengib o‘tish uchun reagentlarni 1000 °S dan yuqori darajaga ko‘tarish kerak. Shunda ham reaksiya muvozanatida hosil bo‘ladigan mahsulot juda oz miqdorda bo‘ladi.





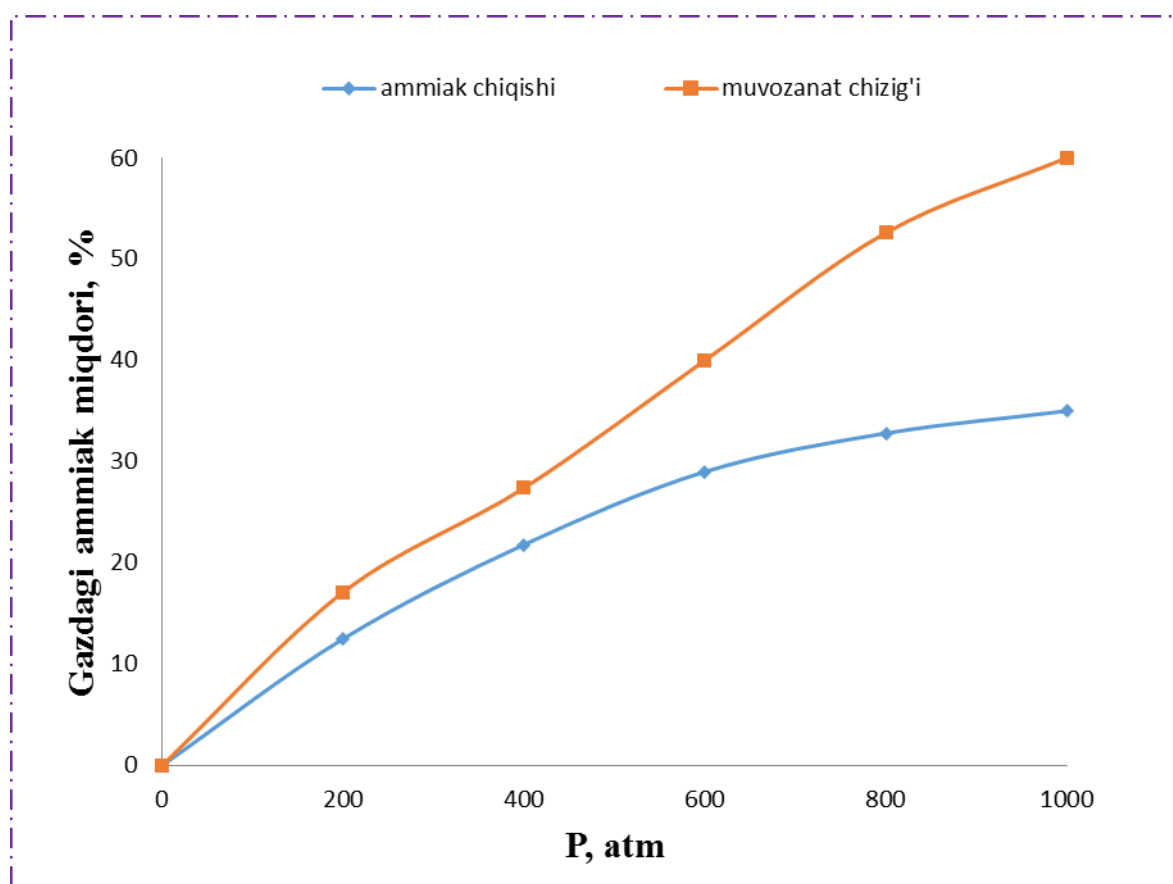
$$E_0 = 280 \text{ kJ/mol}$$

$$E_1 = 160 \text{ kJ/mol}$$

$E_0 = E_1$ – aktivlanish energiyasi.

$N_2 : H_2 = 1:3$	P, atm	NH_3 , %	E, kJ/mol
T = 200 °S	300	89,94	55,8
T = 200 °S	1000	98,29	66,8

Ammiakni sintezi temir katalizatori ishtirokida, gazlarning hajmiy tezligi 30000 soat⁻¹ bilan boradi. Haroratni oshishi bilan ammiakni hosil bo‘lishi kamayadi.



2.2 – rasm. Ammiak chiqishining bosimga bog‘liqligi

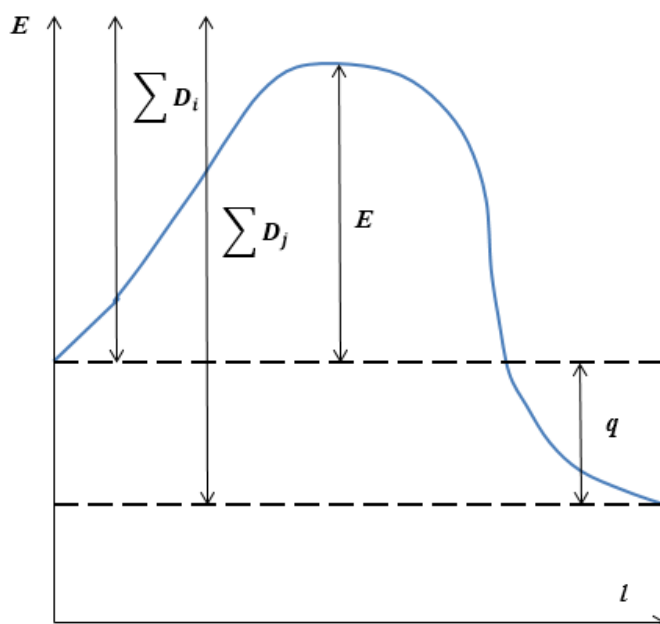
Temir asosida olingan katalizator yordamida ammiakni sintez qilish reaksiyasini energiya to‘sig‘i, aktivlanish energiyasi – 160 kJ/molgacha pasayadi va

jarayoni yuqori tezlikda, yuqori bosimda, 400-500°S da olib boriladi. Boshlang'ich moddalar bu sharoitda 20-35% gacha reaksiyaga kirishadi (2.2-rasm).

Katalizatorlarning kimyoviy reaksiyaga ta'sir etishi

Kimyoviy reaksiyalarda yangi birikmalarning, yangi kimyoviy bog'larning hosil bo'lishi, boshlang'ich birikmalarda ma'lum eski bog'larning uzilishini talab qiladi. Mazkur holat kimyoviy reaksiya faollanish energiyasi bilan bog'liq ma'lum energetik to'siqni reaksiya davomida yengib o'tishini talab qiladi. Ko'plab termodinamik yechimli reaksiyalar uchun faollanish energiyasi shunchalik katta bo'ladiki, reaksiya sezilarli tezlikda kechmaydi. Shu bilan bir vaqtda, faollanish energiyasi kattaligini baholash mumkin bo'lgan holatlarda uning qiymati uziladigan bog'larning energiyalari yig'indisi qiymatidan ancha kichik bo'ladi, ya'ni reaksiya yo'li bo'ylab harakatlanishda eski bog'larning uzilishi uchun talab qilinadigan energiya bir qismi yangi bog'larning hosil bo'lishida ajralib chiqadigan energiya bilan ta'minlanadi. Bu 2.3-rasmda sxema ko'rinishida keltirilgan.

Kompensatsiya darajasi $H = \sum D_i - E / \sum D_i$ ko'rib chiqiladigan reaksiyaga nisbatan moddalarning reaksiya qobiliyatini aniqlaydi.



2.3 – rasm. Reaksiya yo‘li l bo‘ylab harakatida eski bog‘lar uzilishi energiyasi kompensatsiya darajasi: q – reaksiya issiqligi; D_i – uziladigan bog‘lar energiyasi; D_j – hosil bo‘ladigan bog‘lar energiyasi; E – faollashtirish energiyasi.

Ba'zi reaksiyalar uchun kompensatsiya darajasi ancha katta bo'ladi. Molekulalarning vodorod atomi yoki radikallar bilan oddiy reaksiyalari uchun kompensatsiya darajasi 95% va undan yuqori qiymatga etadi (2.1-jadval).

2.1-jadval

Radikallar ishtirokidagi reaksiyalar uchun kompensatsiya darajasi

Reaksiya	E, kDj/mol	$\sum D_i$, kDj/mol	N, %
$H\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot$	8,4	239	96
$H\cdot + Br_2 \rightarrow HBr + Br\cdot$	5,0	189	97
$H\cdot + CH_3CHO \rightarrow H_2 + CH_3CO\cdot$	25,1	356	93
$H\cdot + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5\cdot$	39,8	411	90
$OH\cdot + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3\cdot$	35,6	423	92
$OH\cdot + CH_3CHO \rightarrow H_2O + CH_3CO\cdot$	16,8	356	95

To'yingan molekulalar orasida reaksiyalar holatida kompensatsiya odatda kichikroq bo'ladi, biroq reaksiyaning past tezligi sababli uning kattaligini baholash murakkab kechadi.

2.2-jadvalda molekulalar orasidagi ba'zi reaksiyalarning sondagi kinetik xossalari keltirilgan.

2.2-jadval

Molekulalar orasida reaksiyalar uchun kompensatsiya darajasi

Reaksiya	E, kDj/mol	$\sum D_i$, kDj/mol	N, %
$H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$	168	578	71
$CH_3J + HJ \rightarrow CH_4 + J_2$	138	524	74
$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	180	599	70
$C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$	210	687	70
$C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$	247	767	68

Shunday qilib, noradikal tabiatli zarrachalar orasida o'zaro ta'sir eski bog'larning uzilish energiyasi sezilarli kompensatsiyasini ta'minlamaydi hamda

yuqori energetik to'siqni yengib o'tishni talab qiladi, shu sababli yuqori tezlikda amalga oshmaydi.

Molekulalar orasidagi reaksiyalarda yuqori faollashtirish to'sig'i ikkita elektronga aynan bir hil holatda bo'lishini inkor qiladigan Pauli tamoyili natijasi hisoblanadi. Buning natijasida pastki orbitallari to'lganligi sababli, erkin orbitallari esa ancha yuqori joylashgan yopiq elektron qobiqli zarrachalar yaqinlashganida o'zaro itarilishning sezilarli kuchlarini yengib o'tishi lozim.

Turli balandlikdagi to'siqlardan o'tadigan reaksiyalar turli yo'llarining juda ham katta sonini tasavvur qilish mumkin, biroq bizlarni energetik to'siqning eng kichik balandligiga muvofiq keladigan turigina qiziqtiradi. Haqiqatdan ham, energiya **muvozanatli** taqsimotiga ega sistemada E ga teng yoki katta bo'lgan energiya holati ehtimolligi Maksvell–Boltsman qonuniga muvofiq eksponenta $\exp(-E/RT)$ ga proporsional bo'ladi, ya'ni E o'sishi bilan juda tez pasayadi.

Energiya qanchalik yuqori bo'lsa, muvofiq holatni amalga oshirish ehtimolligi shuncha past bo'ladi. O'zgarishlarning deyarli barchasi energetik to'siq ehtimolli balandligining eng kichik ehtimolli qiymatiga ega reaksiya yo'li bo'ylab boradi. Bu eng past reaksiya yo'lining cho'qqisiga javob beradigan holat **oraliq** holat yoki **faollashtirilgan kompleks** deb aytiladi. Faollashtirilgan kompleks xossalari ta'sirlashadigan molekulalar xossalari bilan belgilanadi.

Demak, reaksiya tezligi E ga bog'liq bo'ladi va aynan u E ortishi bilan juda tez kamayishi lozim. Reaksiya tezligi energiya bilan bog'liq bo'libgina qolmay, shu bir qatorda faollashtirilgan kompleks konfiguratsiyasini amalga oshirish ehtimolligiga ham bog'liq bo'ladi. Bu ehtimollikning miqdoriy bahosi reaksiyaning absolyut tezliklari nazariyasi asosida bajarilishi mumkin bo'lib, elementar reaksiyalar tezligi uchun quyidagi tenglamaga olib keladi:

$$W = \chi \prod_i c_i^{v_i} \frac{k^*T}{h} \frac{f_{\#}}{\prod_i f_i^{v_i}} \exp(-E/RT) \quad (2.1)$$

A va B molekulalar orasida bimolekulyar reaksiya uchun:

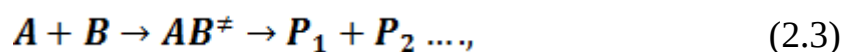
$$W = \chi \frac{k^*T}{h} \frac{f_{\#}}{f_A f_B} \exp(-E/RT) C_A C_B \quad (2.2)$$

bunda: c_i – ta'sirlashadigan moddalar konsentratsiyasi, molekul/sm³; E – reaksiyaning faollashish energiyasi, Dj/mol; R – gaz doimiysi, Dj/(mol·K); T – absolyut harorat, K; k^* – Boltsman doimiysi; h – Plank doimiysi; χ – o'tish koefitsienti yoki transmission koefitsient; f_i – ta'sirlashadigan molekulalar holatlari yig'indisi; $f_{\neq}$ – faollashtirilgan kompleks holatlari yig'indisi (barqaror molekulalar uchun hisoblanadi, biroq faollashtirilgan kompleksning reaksiya yo'li bo'ylab siljishiga javob beradigan tebranma harakat erkinligining bitta darajasi hisobga olinmaydi).

Transmission koefitsient χ energetik to'siq cho'qqisi orqali o'tadigan sistema haqiqatdan ham reaksiyaga kirish ehtimolligini ifoda etadi. Adiabatlik sharti, reaksiya yo'li bo'ylab elektronlarning harakatlanishi har bir vaqt momentida atom yadrolari sistemasida elektronlarning muvozanatli taqsimlanishiga etish sharti bajarilishida transmission koefitsient 1 ga juda yaqin bo'ladi.

Tenglama (2.1) faollashtirilgan komplekslar va ta'sirlashadigan moddalar orasida muvozanat ehtimoliga asoslanadi.

Masalan:



faollashtirilgan kompleks $AB^{\neq}$ orqali o'tadigan bimolekulyar reaksiya uchun faollashtirilgan komplekslar konsentratsiyasi quyidagiga teng:

$$c_{\neq} = K_{ravn} C_A C_B \exp(-E/RT), \quad (2.4)$$

bunda faollashtirilgan kompleks hosil bo'lish muvozanat konstantasi

$$K_{ravn} = \frac{f'_{\neq}}{f_A f_B}. \quad (2.5)$$

Absolyut nolda hosil bo'lish energiyasi:

$$E = e_{0\neq} - e_{0A} - e_{0B}, \quad (2.6)$$

bunda e_0 – absolyut nolda zarracha energiyasi.

Faollashtirilgan kompleks holatlari yig'indisidan reaksiya yo'li bo'ylab siljishga javob beradigan bitta tebranish holatlari yig'indisini ajratib olamiz. U holda

$$f'_{\neq} = f_{\neq} \frac{1}{1 - \exp(-h\nu_0)/k^*T} \quad (2.7)$$

bunda ν_0 – mazkur tebranishning o‘z chastotasi.

Reaksiya yo‘li bo‘ylab harakatni sekinlashtirilgan tebranishlar orqali ko‘rib chiqish mumkin va shunga muvofiq ν_0 kichik qiymat bo‘lishi lozim. (2.7) nisbatda eksponentani bir qatorga ajratib, ν_0 kichikligiga asosan ajralishning birinchi ikkita hadi bilan cheklanib, quyidagini hisoblaymiz:

$$\frac{1}{1 - \exp(-h\nu_0)/k^*T} \approx \frac{k^*T}{h\nu_0} \quad (2.8)$$

va

$$f'_{\neq} = f_{\neq} \frac{k^*T}{h\nu_0} \quad (2.9)$$

(2.9) ifodani (2.5) va (2.4) tenglamaga qo‘yib, faollashtirilgan komplekslarning boshlang‘ich konsentratsiyasini olamiz:

$$c_{\neq} = \frac{k^*T}{h\nu_0} \frac{f_{\neq}}{f_A f_B} \exp(-E/RT)$$

Reaksiya tezligi faollashtirilgan komplekslar konsentratsiyasini energetik to‘siq cho‘qqisi ν_0 orqali o‘tishlar chastotasiga va o‘tish koeffisienti χ ko‘paytmasiga teng va bundan (2.2) tenglamani olamiz.

(2.1) va (2.2) tenglamalarda s^{-1} o‘lchamga ega ko‘paytiruvchi $\frac{k^*T}{h\nu_0}$, 1s davomida energetik to‘siq cho‘qqisi orqali faollashtirilgan kompleksning o‘tishi ehtimolligiga teng bo‘ladi. $\frac{f_{\neq}}{f_A f_B} \exp(-E/RT) C_A C_B$ ko‘paytiruvchilar hamda muvofiq ravishda $\frac{f_{\neq}}{\prod_i f_i^{v_i}} \exp(-E/RT) \prod_i c_i^{v_i}$ sistema hajmi birligida faollashtirilgan komplekslar soniga teng bo‘ladi.

Ta’sirlashadigan A va V molekulalardan faollashtirilgan kompleksning hosil bo‘lishi muvozanat konstantasi reaksiyaning erkin energiyasi orqali ifodalanishi mumkin:

$$K_{ravn} = \exp\left(-\frac{F}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\langle E \rangle}{RT}\right) \exp\left(\frac{S}{R}\right) = \left(\frac{f_{\neq}}{f_A f_B}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2.10)$$

bunda: $F = \exp\left(-\frac{\langle E \rangle}{ST}\right)$ – ta'sirlashadigan molekulalardan faollashtirilgan kompleksning hosil bo'lishi erkin energiyasi; S – ta'sirlashadigan molekulalardan faollashtirilgan kompleksning hosil bo'lishi entropiyasi. Odatda $\langle E \rangle$ ni E deb hisoblash mumkin.

Bundan kelib chiqadiki,

$$(f_{\neq}/f_A f_B) \exp(S/RT) \quad (2.11)$$

va u reaksiya tezligi uchun ifodada entropiya ko'paytiruvchisi sifatida ko'rilishi mumkin.

Faollashtirilgan kompleks hosil bo'lishida bizlar ko'proq tartiblashtirilgan sistemaga o'tamiz, demak, entropiya kamayadi va S doimo noldan kichik bo'ladi.

Shunday qilib, berilgan sharoitlarda (ta'sirlashadigan moddalar harorati, konsentratsiyasi) **reaksiya tezligi** faollashtirilgan kompleks erkin energiyasi yoki **energetik va entropiya ko'paytiruvchilari** bilan belgilanadi. Energetik ko'paytiruvchi qiymati, yuqorida ko'rsatilgani kabi, faollashtirilgan kompleks energiyasi oshishida pasayadi. Entropiya ko'paytiruvchisi ham reaksiya tezligi kattaligiga ta'sir ko'rsatadi. Faollashtirilgan kompleks boshlang'ich molekulalarga nisbatan qanchalik tartiblashtirilgan bo'lishi kerak bo'lsa, entropiya shunchalik kamayadi va entropiya ko'paytiruvchisi $k = \chi \frac{k^* T}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} e^{(-E/RT)}$ qiymati ham kichikroq bo'ladi.

Ikkita o'zgaruvchan – entropiya va energetik ko'paytiruvchilardan ikkinchisi kengroq chegaralarda o'zgarib turishi mumkin. Masalan, atomlar orasidagi bimolekulyar reaksiyadan ko'p molekulali molekulalar orasidagi reaksiyalarga o'tishda entropiya ko'paytiruvchisi 5 va undan ortiq marotaba kamayishi mumkin. Biroq turli molekulalar orasidagi bimolekulyar reaksiyalarning entropiya ko'paytiruvchilarini taqqoslasak, o'zgarishlar ancha kichikroq bo'ladi.

Energetik ko'paytiruvchi o'zgarishlari ancha katta bo'lishi mumkin. O'rtacha tezlikda boradigan reaksiyalarni faollashtirish energiyalari odatda bir molga bir necha o'n kilokaloriyani tashkil qiladi. Xona haroratida faollashtirish

energiyasini atigi 1 *kkal*ga pasaytirish reaksiya tezligini 6 marotabaga, 15 *kkal*ga esa 10^{11} marotabaga oshiradi.

Molekula mavjudligini barqarorlashtiruvchi energetik to'siqlar (faollashtirish energiyalari) mavjudligi juda ham qulay omil bo'lib hisoblanadi. Agarda kompensatsiya to'liq bo'lganida va ko'rsatilgan energetik to'siqlar yo'qolganida bu juda katta halokatga olib kelardi: barcha ehtimolli reaksiyalar darhol borardi, barcha organik moddalar suv va karbonat kislotasiga aylanardi, er sayyorasi kuchsiz azot kislotasi bilan yuviladigan cho'lga aylanib qolardi.

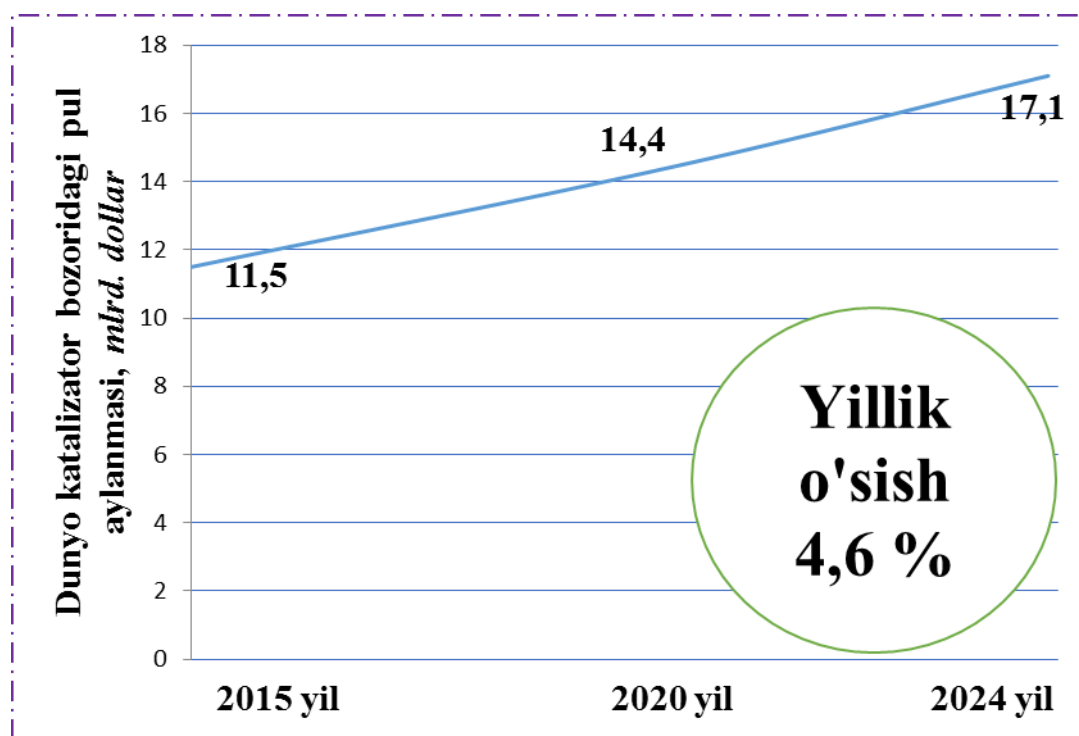
Aks vaziyatda ham – ko'rsatilgan energetik to'siqlarni umuman yengib o'tmasligi sayyoramizni jonsiz qilib qo'yardi, chunki yuqori bo'lmagan haroratlarda hech bir kimyoviy reaksiya amalga oshmay qolardi. Demak, hayot mavjudligi, odamlarning texnik faoliyati amalga oshirilishi uchun bu to'siqlar boshqariladigan tarzda yengib o'tilishi lozim. Energetik to'siqlarni yengib o'tish, boshqariladigan yo'llar bilan kimyoviy reaksiyalarni amalga oshirish masalasi kataliz yordamida yechiladi. Reaksiyaga kirishadigan moddalar bilan o'zaro ta'sirlashib, reaksiyaning faol kompleksi tarkibiga kirib katalizator kompensatsiya darajasini oshiradi, faollashtirish energiyasini pasaytiradi va bu orqali kimyoviy reaksiya tezligini oshiradi.

2.2. Katalizator ishlab chiqaruvchi zavodlar

Bugungi kunda dunyoning ko'plab rivojlangan davlatlari va shu bilan bir qatorda Respublikamizda ham katalizatorlar ishlab chiqarilmoqda. Hech kimga sir emaski, neft kimyosi, neft va gazni qayta ishlash sanoatlaridagi katalitik jarayonlar uchun zamonaviy va yuqori sifatli katalizatorlar ishlab chiqarish moliyaviy jihatdan yuqori daromadli yo'nalishlardan biri bo'lib hisoblanadi.

Transparency Market Research (TMR) ko'rsatkichlariga ko'ra, neftni qayta ishlash uchun ishlab chiqarilayotgan katalizatorlarning dunyo bozori 2015 yilda 11,5 mlrd. dollarni tashkil etgan. Ushbu bozor sezilarli darajada o'sib bormoqda. TMR taxminiga ko'ra, yaqin yillarda ushbu bozorning o'sishi o'rtacha yillik 4,6%

tashkil etadi va 2024 yilga borib, bozordagi pul aylanmasi 17,1 mlrd. dollargacha etishi mumkin (2.4-rasm).



2.4 – rasm. Neftni qayta ishlash jarayonlari uchun katalizatorlar bozorining o‘sinh darajasi, mlrd. dollarda

Dunyoda neftni qayta ishlash sanoati uchun ishlab chiqarilayotgan katalizatorlarga bo‘lgan talabni o‘shining asosiy omillari quyidagilardan iborat:

- yonilg‘i va neft kimyosi mahsulotlariga bo‘lgan talabning o‘shishi va bu orqali neftni qayta ishlash quvvatlarini oshirilishi;
- neftni qayta ishlashdagi resurs-tejamkor jarayonlarining ko‘payishi (neftni chuqur qayta ishlash, bozordagi mahsulotlarni tanlanish darajasini ko‘tarilishi, NQIZning energiya xarajatlarini kamaytirishi);
- ekologik talablarning jiddiylashishi (ishlab chiqarilayotgan mahsulotga va bevosita NQIZlarining atrof-muhitga ta’siriga nisbatan)

Neftni qayta ishlash uchun ishlab chiqarilayotgan katalizatorlarning dunyodagi katta iste’molchi – region, bu Osiyo – Tinch okeani region bo‘lib, 2015 yilda ushbu mahsulotning butun dunyodagi 31% iste’moli ushbu regionga to‘g‘ri kelgan. Yevropa va Shimoliy Amerika davlatlari hissasiga 25%, Yaqin

Sharq va Afrika davlatlariga bu ko'rsatkich – 11%, Lotin Amerikasi davlatlariga esa – 8%ni tashkil qilgan. Yaqin o'n yillikda katalizatorlarga bo'lgan talab SHimoliy Amerika (asosiy iste'molchi AQSH hisobiga) va Osiyo – Tinch okeani regionlari (Hindiston va Xitoy) hisobiga o'sishi taxmin qilinmoqda. Asosan katalitik kreking, gidrotozalash va gidrokreking jarayonlari katalizatorlariga talabning oshishi kutilmoqda.

2.3 – jadval

Neftni qayta ishlash uchun katalizatorlar ishlab chiqaruvchi dunyoning yetakchi kompaniyalari

Kompaniya	Katalitik jarayon
Grace Catalysts Technologies (W.R. Grace & Co.)	Katalitik kreking, gidrotozalash, gidrokreking, deparafinizatsiya
Albemarle Corporation	Katalitik kreking, gidrotozalash, gidrokreking, izomerizatsiya
Catalysts (BASF SE)	Katalitik kreking
Axens S.A.	Gidrotozalash, gidrokreking, izomerizatsiya, riforming
Haldor Topsøe	Gidrotozalash, gidrokreking
Honeywell UOP	Gidrotozalash, gidrokreking, riforming, izomerizatsiya
Criterion Catalysts & Technologies (Shell)	Gidrotozalash, gidrokreking, katalitik kreking, deparafinizatsiya
SINOPEC Catalyst Company (Sinopec Corp.)	Katalitik kreking, gidrotozalash, gidrokreking, deparafinizatsiya, riforming
Johnson Matthey	Gidrotozalash, gidrokreking, katalitik kreking

Neftni qayta ishlash jarayonlari katalizatorlari dunyo bozori yuqori raqobatlilik bilan ajralib turadi. Bugungi kunda dunyoda katalizator ishlab chiqarish bo'yicha asosiy korporatsiyalar quyidagilar: W.R. Grace & Co., Albemarle Corporation, BASF, Axens S.A., Haldor Topsoe, Honeywell (UOP), Shell (Criterion Catalysts & Technologies), Sinopec, Johnson Matthey. Shuni alohida ta'kidlab o'tish joizki, ushbu korporatsiyalar faqatgina neftni qayta ishlash jarayonlari uchun katalizatorlar ishlab chiqarmaydi (2.3-jadval).

Ushbu kompaniyalar neftni qayta ishlash jarayonlari uchun katalizatorlar ishlab chiqarishdan tashqari, neft kimyosi va turli kimyoviy texnologik jarayonlar uchun ham katalizatorlar ishlab chiqaradi, shu bilan birga ushbu korporatsiyalarda texnologik litsenziyalash xizmatlari ham mavjud.

Respublikamizda ham katalizatorlar ishlab chiqarish va ularning yangi turlarini yaratishga katta e'tibor qaratilmoqda.

Hozirda O'zbekistonda «Maksam-Chirchiq» AJ da bir necha turdagi qattiq katalizatorlar ishlab chiqariladi. Korxonada birinchi katalizator ishlab chiqarish sexi 1949 yilda ishga tushirilgan bo'lib, nikel-xrom katalizatorini ishlab chiqarilgan. Hozirgi kunda korxonada sakkiz turdagi qattiq katalizatorlar ishlab chiqarilmoqda. Bular: ammiak sintezi katalizatori, gazsimon uglevodorodlarni konversiyasi uchun «GIAP-8» nikelli katalizator, gazsimon uglevodorodlarni konversiyalash uchun «GIAP-14» alyuminiy-xrom katalizatori, «TO-2» metanlashtiruvchi katalizator, uglerod oksidi konversiyasining past haroratli katalizatori «NTK-4U», «CHPS-03» oltingugurt yutgich, «OXK-02» uglerod (II) oksidining o'rta haroratli konversiyasi katalizatori va alyuminiy- nikel - molibdenli katalizator «CHKG-09» bo'lib, ular haqida quyida to'liq ma'lumotlar keltirilgan.

Ammiak sintezi katalizatori

Ammiak sintezi katalizatori 15 dan 55 MPa gacha bo'lgan bosimda, 400 °S dan 600 °S gacha bo'lgan haroratlar oralig'ida ishlash uchun mo'ljallangan. Ikki markada: (oksidlangan) «CA-C» va (qayta tiklangan) «CA-CB» markalarida chiqariladi. «CA-CB» katalizatori «CA-C» katalizatorini azotli vodorod

aralashmasi orqali qayta tiklash yo‘li bilan ishlab chiqariladi. Katalizatorlarning ayrim fizik – kimyoviy xossalari quyidagi 2.4-jadvalda keltirilgan.

Joylash: toza, quruq, mahkam berkitiladigan idishga: metall flyagalar, 50, 60 dm³ sig‘imli polietilen bochkalar. Polietilen idishlarga katalizatorni faqat oksidlangan holda joylash ruxsat etiladi.

Tashish: transportning avia va dengiz turidan tashqari, barcha transport vositalarida.

2.4 – jadval

Ammiak sintezi katalizatorilarining fizik – kimyoviy xossalari

Ko‘rsatkichlarning nomlari	Markalar	
	«CA-C»	«CA-CB»
Maydalangan katalizator uchun tashqi ko‘rinish	Notekis shakldagi qora donachalar	
Fraksiyalarning granulometrik o‘lchami; mm	5÷7	5÷7
	7÷10	7÷10
	10÷15	10÷15
	78	78
	3	3
a) fraksiyalar va donalar o‘lchami , mm	2,7÷0,2	2,1÷0,2
b) me'yorlashtiriladigan fraksiyaning massa ulushi %, kam emas	31÷40	me'yorlanmaydi
v) o‘lchami 0,5 mm gacha bo‘lgan fraksiyaning massa ulushi %, kam emas	me'yorlanmaydi	72
Hajmiy zichlik, kg/dm ³	0,8÷1,2	1,0÷1,5
Temir (FeO) (II)oksidining massa ulushi, %	2,4÷3,8	3,1÷4,9
Metalli temirning massa ulushi, %	1,9÷3,1	2,4÷4,0

Kaliyning massa ulushi kaliy oksid (K_2O) ga qayta hisoblanganda, %	0,7	0,9
Alyuminiyning massa ulushi alyuminiy (Al_2O_3)(III) oksidga qayta hisoblanganda, %	0,015	0,019
Kalsiyning massa ulushi kalsiy oksid CaO ga qayta hisoblanganda, %	20	20

Gazsimon uglevodorodlarni konversiyasi uchun «GIAP-8» nikelli katalizator

Texnikaviy vodorod va turli texnologik gazlarni olish maqsadida me'yoriy bosim va 4 MPa bosimda gazsimon uglevodorodlarning bugʻ, bugʻ-karbonat kislota va havo konversiyasi uchun moʻljallangan.

Joylash: toza, quruq, germetik berkitiladigan 50-100 dm³ sigʻimli poʻlat bochkalar yoki 40 dm³ sigʻimli metall flyagalarda.

Tashish: transportning barcha turlarida.

2.5 – jadval

Gazsimon uglevodorodlarni konversiyasi uchun «GIAP-8» nikelli katalizatorning fizik – kimyoviy xossalari

Koʻrsatkichlar nomi	Markalar			
	«S-15»	«S-20»	«K-15»	«K-20»
Tashqi koʻrinishi	Silindrlar		Halqalar	
	Kulrang yoki och kulrang g'ovakli donalar			
Hajmiy zichligi, kg/dm ³	1,0÷1,3	0,9÷1,2	1,0÷1,3	0,8÷1,1
Deformasiyalangan donalarning massa ulushi, %, koʻp emas	6	8	9	10
Maydalarining massa ulushi, %, koʻp	2,0	2,0	3,0	3,0

emas				
Donalar o'lchami, mm, kam emas	15,0÷1,0 - 15,0÷1,0	20,0÷1,0 - 20,0÷1,0	15,0÷1,0 3,0 15,0÷1,0	20,0÷1 4,0 20,0÷1
-tashqi diametri-ichki diametri, kam emas	18	18	16	15
Issiqqa chidamliligi: donalarning 1200 °C dan havoda yemirilmasdan qorayguncha issiqlik almashinish soni, kam emas	20	20	20	15
Nikelning massa ulushi NiO ga qayta hisoblaganda, %	6,0÷10,0	6,7÷10,0	6,0÷10,0	6,0÷10,0
Oltingugurtning massa ulushi SO ₃ ga qayta hisoblaganda, %, ko'p emas	0,005	0,005	0,005	0,005

Gazsimon uglevodorodlarni konversiyalash uchun «GIAP-14» alyuminiy-xrom katalizatori

40 atmosferagacha bosim ostida tabiiy gazni bug'-havo orqali konversiyalashda shaxta reaktorlari ikkinchi pog'onasining yuqori qismiga yuklash uchun mo'ljallangan. Qo'llashdan maqsad – yonish zonasini barqarorlashtirish va nikel katalizatorining pastki qatlamini keskin issiqlik zarbalaridan himoyalashdir.

2.6 – jadval

Gazsimon uglevodorodlarni konversiyasi uchun «GIAP-14» alyuminiy-xrom katalizatorning fizik – kimyoviy xossalari

Ko'rsatkich nomi	S-15	S-20
Tashqi ko'rinishi	Silindr shakldagi yashil-kul rangdagi g'ovakli donalar	

Donalar shakli	silindrlar	
Donalar o'lchami, mm:		
Tashqi diametri ushbu chegarada	14÷16	18÷20
Balandligi ushbu chegarada	12÷16	16÷20
Hajmiy zichligi, kg/dm ³	1,0÷1,2	0,9÷1,1
Mexanikaviy mustahkamligi - tabletkalarning yon tomonini ezganda, yemirilish kuchi, MPa, kam emas:		
-o'rtacha	20	15
-minimal	12	18
Xrom oksidning Cr ₂ O ₃ tarkibi, %, chegarada	5÷8	5÷8
Oltingugurtning massa ulushi SO ₃ ga qayta hisoblaganda, %, ko'p emas	0,005	0,005

Katalizator korundga tushirilgan yirik g'ovakli donadorlangan xrom oksidini ifoda etadi.

Tashish: Katalizator toza, quruq, tashishda deformatsiyalanmaydigan, zich yopiladigan, 200 l sig'imli po'lat bochkalar yoki 50-100 l sig'imli barabanlar va maxsus konteynerlarda tashiladi.

«TO-2» metanlashtiruvchi katalizator

«TO-2» metanlashtiruvchi katalizator azot -vodorod aralashmasini uglerod oksidlaridan tozalash uchun mo'ljallangan.

Joylash: metalldan yasalgan, zich yopiladigan, toza, quruq, 25, 60, 100 dm³ sig'imli barabanlarga joylanadi.

Tashish: havo transportidan tashqari transportning barcha turlarida, usti yopiq transport vositalarida, ushbu transport turiga amal qiladigan yuklarni tashish qoidalariga muvofiq.

Saqlash: uchuvchan kimyoviy mahsulotlardan alohida, zich yopilgan holda tayyorlovchi korxonaning va iste'molchining toza, quruq xonalarida.

2.7 – jadval

«TO-2» metanlashtiruvchi katalizatorning fizik – kimyoviy xossalari

Ko'rsatkich nomi	«TO-2»
Tashqi ko'rinishi	Silindrsimon ko'rinishdagi to'q jigarrang tusli donalar
Donalar o'lchami, mm, kam emas:	
-tashqi diametri	5,5÷0,7
-ichki diametri	5,0÷1,0
Hajmiy zichligi, kg/dm ³	1,1÷1,4
Mexanikaviy mustahkamligi - tabletkalarning yon tomonini ezganda, yemirilish kuchi, MPa, kam emas:	
-yonlamasiga o'rtacha	3,5
-yonlamasiga minimal	1,2
900 °S haroratda qizdirishda katalizatorni yo'qotishning massa ulushi, %, ko'p emas	18
Nikelning massa ulushi NiOga qayta hisoblaganda, %	38÷3
Alyuminiyning massa ulushi Al ₂ O ₃ ga qayta hisoblaganda, % kam emas	44
Xromning massa ulushi Cr ₂ O ₃ ga qayta hisoblaganda, %	12÷3
Changlar va maydalarning massa ulushi, %, ko'p emas	3

«OXK-02» uglerod (II) oksidining oʻrta haroratli konversiyasi katalizatori

«OXK-02» va «OXK-02E» katalizatorlari 5 MPa gacha bosim ostida (320÷350) °S haroratlarda uglerod oksidini suv bugʻi bilan konversiyalash jarayoni uchun moʻljallangan.

"OXK-02" katalizatorining sinov toʻpini ishlab chiqarish 2001 yilda sinov-sanoat tajribalarini oʻtkazish maqsadida sanoat reaktorini yuklash uchun amalga oshirilgan.

Joylash: toza, quruq, zich berkitiladigan idishga joylanadi.

Tashish: havo va dengiz transportidan tashqari transportning barcha turlarida.

2.8 – jadval

«OXK-02» uglerod (II) oksidining oʻrta haroratli konversiyasi katalizatorlarining fizik – kimyoviy xossalari

Koʻrsatkichlarning nomlari	«OHK-2»	«OHK-02E»
Tashqi koʻrinishi	silindr shaklidagi, jigarrang tabletkalar	silindr shaklidagi, jigarrang ekstrudatlar (chuvalchangsimon)
Tabletkalar oʻlchami, mm		
- diametri	6,0÷0,2	5,0÷1,2
- balandligi	6,5÷0,5	5,0÷20,0
Hajmiy zichligi, kg/dm ³	1,4÷0,2	1,3÷0,3
Mexanikaviy mustahkamligi - tabletkalarning yon tomonlarini ezganda yemirilish kuchi, MRa, kam		
- oʻrtacha	2,5	2,5
- minimal	1,2	1,5
(900±10)°C haroratda qizdirishda	15	15

yoʻqotishning massa ulushi, %, koʻp emas		
Temirning massa ulushi temir oksidi Fe_2O_3 (III) ga qayta hisoblanganda, %, kam emas	$6,2 \div 7,0$	$6,2 \div 7,0$
Misning massa ulushi mis oksidi CuO (II) ga qayta hisoblanganda, %, koʻp emas	$3,0 \div 5,0$	$3,0 \div 5,0$
Oltinugurtning massa ulushi elementar S ga qayta hisoblanganda, %, koʻp emas	0,05	0,05
Natriyning massa ulushi natriy oksidi Na_2O ga qayta hisoblaganda, %, koʻp emas	0,15	0,15
$T=350^\circ\text{S}$ da konstanta boʻyicha reaksiya tezligining faolligi, sm^3/gs , kam emas	1,2	1,2

Uglerod oksidi koversiyasining past haroratli katalizatori «NTK-4U»

Ammiak ishlab chiqarishda uglerod oksidini suv bugʻi bilan koversiyalashning katalitik jarayonini olib borish uchun moʻljallangan. Asosan metall oksidlaridan iborat, silindr donalari shaklida ishlab chiqariladi. Ammiak ishlab chiqarishda uglerod oksidini suv bugʻi bilan koversiyalashning katalitik jarayonini olib borish uchun moʻljallangan. Asosan metall oksidlaridan iborat, silindr donalari shaklida ishlab chiqariladi.

**Uglerod oksidi koversiyasining past haroratli «NTK-4U» katalizatorlarining
fizik – kimyoviy xossalari**

Ko'rsatkichlar nomi	«NTK-4U»
Tashqi ko'rinishi	Silindr shaklidagi qora rangli tabletkalar
O'lchamlari, mm	
- diametri	6,0÷1,0
- balandligi	5,0÷1,0
hajmiy zichligi, kg/dm ³ kg/dm ³	1,60÷0,15
Mexanik zichligi: yon tomonlarni ezganda yemiruvchi kuch, MPa, kam emas	
-o'rtacha	3,0
-minimal	1,5
900 °S haroratda qizdirishda yo'qotishlarning massa ulushi, %, ko'p emas	13,0
Misning massa ulushi CuO ga qayta hisoblaganda, %	54,0÷3,0
Xromning massa ulushi Cr ₂ O ₃ ga qayta hisoblaganda, %	14,0÷1,5
Ruxning massa ulushi ZnO ga qayta hisoblaganda, %	11,0÷1,5
Alyuminiyning massa ulushi, Al ₂ O ₃ ga qayta hisoblaganda, %	19,5÷2,0

Joylash: GOST 5044-79 bo'yicha turdagi metall, zich yopiladigan, quruq, 25, 50, 100 l sig'imli barabanlar yoki polietilen bochkalarga joylanadi.

Tashish: yopiq turdagi transportning barcha turlarida, ushbu transport turiga amal qiladigan yuklarni tashish qoidalariga muvofiq.

Alyuminiy- nikel - molibdenli katalizator «CHKG-09»

«CHKG-09» katalizatori - ammiak ishlab chiqarishda uglevodorodlardan oltingugurtli birikmalarni gidrogenlash jarayonlari va ishlab chiqarishning o'z ehtiyojlari uchun mo'ljallangan. Katalizator qayta cho'ktirilgan alyuminiy gidroksidi, ammoniy molibdat, nikel nitratdan iborat bo'lib, yashil rangdagi ekstrudatlar ko'rinishida chiqariladi.

2.10 – jadval

Alyuminiy- nikel - molibdenli «CHKG-09» katalizatorlarining fizik – kimyoviy xossalari

Ko'rsatkichlar nomi	«CHKG-09»
Tashqi ko'rinishi	yashil tusdagi ekstrudatlar
Donalar o'lchami, mm, kam emas	
-tashqi diametri	5,0-6,0
-uzunligi	5,0-20,0
Hajmiy zichligi, kg/dm ³ , chegarada	0,6±0,7
Mexanik zichligi: ezilganda hosil qiluvchi yemiruvchi kuch, MPa, kam emas	
-o'rtacha	3,0
-minimal	1,5
Qizdirishdagi yo'qotishlarning massa ulushi, %	600 °S-da 5,0 ortiq emas
Faol komponentlarning massa ulushi, % nikel (II)-oksidi chegarasida, molibden (VI) oksid chegarasida	2,5-4,0 11,0-14,0
Parchalashga mustahkamlik indeksi: donalar diametrining kg/mm ,kam bo'lmagan o'rtacha	0,8

300 °S va 300 s ⁻¹ hajmiy tezlikda, butilenmerkaptanning gidrogenalizida katalizator faolligi, %, h dan kam emas	92

Joylash: toza, quruq, tashishda deformatsiyalanmaydigan, zich berkitiladigan GOST 6247 bo'yicha payvandlangan, 200 dm³ sig'imli po'lat bochkalar yoki GOST 5044 tipi bo'yicha (50÷100) dm³li barabanlar va 40 dm³ sig'imli maxsus konteynerlar.

Tashish: Yopiq transportning har bir turiga amal qiladigan yuklarni tashish qoidalariga muvofiq tashiladi.

Vagon bilan jo'natishda ortish vagonlarning to'liq hajmigacha yoki qancha yuk ko'tarishiga qarab amalga oshiriladi.

Saqlash: katalizatorli barabanlar quruq, toza xonalarda, uchuvchan kimyoviy mahsulotlardan alohida zich joylangan holda saqlanadi.

«CHPS-03» oltingugurt yutgich katalizatori

«CHPS-03» yutgichni olish usuli - bu faollashgan rux oksidini magniy oksidi va yuzasi faollashgan moddalar bilan aralashtirish hamda keyinchalik quritgan holda pressda yutgich donalariga shakl berishdan iboratdir.

2.11 – jadval

“CHPS-03” oltingugurt yutgich katalizatorlarining fizik – kimyoviy xossalari

Ko'rsatkichlar nomi	CHPS-03
Tashqi ko'rinishi	silindr shaklidagi, oq-kul rangda
Donalar o'lchami, mm, - tashqi diametri	5,0 1,5
Hajmiy zichligi, kg/dm ³	1,1÷1,4
Mexanikaviy mustahkamligi - donalar diametrini kg/mm parchalashga mustahkamlik indeksi:	

-ko‘p emas	0,70
-kam emas	0,35
900°C haroratda qizdirilganda yo‘qotishning massa ulushi, %, ko‘p emas	15,0
Ruxning massa ulushi rux oksidi ZnO ga qayta hisoblaganda, %, kam emas	85,0
Magniyning massa ulushi MgO oksidiga qayta hisoblaganda, %, ko‘p emas	6,5÷1,5
Oltinugurt sig‘imi, %, kam emas	22
Changlarining va maydalarining massa ulushi, %, ko‘p emas	6,0
Oltinugurtning massa ulushi, %, ko‘p emas	3,0

“CHPS-03” yutgichi "GIAP-8" katalizatori ishlab chiqarishning amaldagi uskunalarda ishlatilgan "GIAP-10"ning (ruxli yutgichlar) katalizatorlaridan olingan rux oksididan ishlab chiqariladi. Yutgich ammiak ishlab chiqarishning yirik agregatlarida tabiiy gazdagi oltinugurtning qoldiq konsentratsiyasi $0,5 \text{ mg/m}^3$ dan ko‘p bo‘lmagan miqdorgacha tozalashda vodorod sulfidni yutish uchun qo‘llaniladi.

Joylash: toza, quruq, zich yopiladigan metall flyagalar, polietilen bochkalarda.

Tashish: havo va dengiz transportidan tashqari transportning barcha turlarida.

2.3. Katalizatorlarning reaksiya aktivlanish energiyasiga ta’siri

Katalizatorlar reaksiyaning aktivlanish energiyasini kamaytiradi. Reaksiyani tezligi aktivlanish energiyasiga teskari proporsional ekanligini bilamiz. Qanday bo‘lmasin biror reaksiya katalizatorsiz sezilarli tezlik bilan borsa, bu hol

reaksiyaning aktivlanish energiyasi, hatto katta energiya zahirasiga ega bo'lgan molekulalarning energiyasidan ham yuqori ekanligini ko'rsatadi.

W , W_k – reaksiya tezligi, katalizatorsiz va katalizator ishtirokida E – aktivlanish energiyasi bo'lsin.

Katalizator reaksiyaning aktivlanish energiyasini ma'lum sharoitda molekulalarni o'zaro kuchini yenga oladigan darajaga qadar kamaytiradi, natijada reaksiya tezligi oshadi ($W_k > W$). Demak, katalizatorlarning reaksiyalar tezligini oshirishiga asosiy sabab, katalizator ishtirokida reaksiyani aktivlanish energiyasini kamayishidir yoki uning parchalanishidir ($E \rightarrow E_1 + E_2 + E_3$). Turli katalizatorlar reaksiyani aktivlanish energiyasini turlicha kamaytiradi.

Quyidagi jadvalda ayrim moddalarni gidrogenlash reaksiyasini aktivlanish energiyasining, turli katalizatorlar ishtirokida qanday kamayishi ko'rsatilgan (2.12 - jadval).

2.12 – jadval

Ayrim moddalarni aktivlanish energiyasi

Katalizator / Moddalar	Aktivlanish energiyasi (kkal/mol)			
	Pt/Asbest	Pt/ko'mir	Pd	Ni
Geksagidrobenzol	18040	18040	15300	9170
Dekagidronaftalin	18990	18890	-	-
Piperidin	1930	-	16250	-

2.4. Katalizator selektivligi

Katalizator selektivligi (S_{kat}) uning ta'sir etish yo'nalishi bilan tavsiflanadi, ya'ni selektiv katalizator mumkin bo'lgan bir necha xil yo'nalishdagi reaksiyalardan bittasini tezlashtiradi. Ya'ni ko'pincha asosiy reaksiya bilan bir vaqtda parallel reaksiyalar sodir bo'ladi. Katalizator esa shu reaksiyalarning faqat bittasini tezlashtirib, qolganiga ta'sir etmasligi mumkin, organik sintezlarda bunday kataliz muhim ahamiyatga ega.

Katalizator selektivligi ikki xil usulda hisoblanadi:

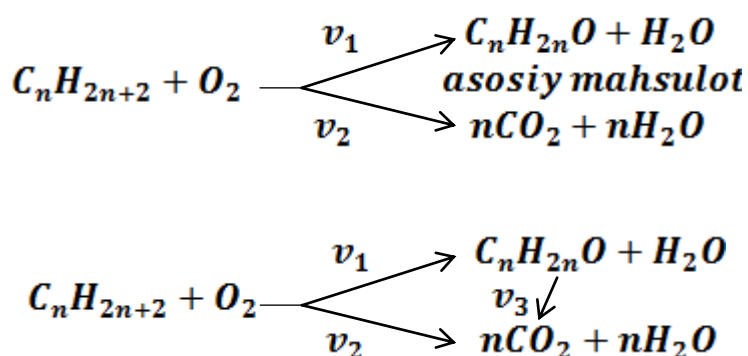
1) katalizatorning tanlab ta'sir etishi asosiy mahsulot massasining reaksiyada hosil bo'ladigan mahsulotlar (asosiy va qo'shimcha) massasiga nisbati bilan ifodalanadi va quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$S_{kat} = \frac{G_{as.max}}{G_{um.bosh}} = \frac{G_{as.max}}{G_{as} + G_{qo'sh}} \quad (2.12)$$

bu yyerda: $G_{as.max}$ -asosiy mahsulotga aylanadigan dastlabki moddalar miqdori, mol yoki kg; $G_{qo'sh}$ – qo'shimcha mahsulotga aylanadigan dastlabki moddalar miqdori, mol yoki kg; $G_{um.bosh}$ – mahsulotga aylangan dastlabki moddaning umumiy miqdori, mol yoki kg.

2) selektivlik asosiy mahsulot hosil bo'lish tezligining katalizator ishtirokida barcha boshlang'ich reagentlar ta'sirlashish reaksiyalarining tezliklari yig'indisiga nisbati tariqasida hisoblanadi. Bunday usulda topilgan selektivlik differensial selektivlik deyiladi.

Alkanlarning geterogen katalizator ishtirokida oksidlanishi ikki xil yo'nalishda quyidagicha ketishi mumkin:



Bu holda ushbu jarayonlar uchun selektivlik quyidagicha ifodalanadi:

Birinchi yo'nalish uchun: $S_{kat} = \frac{\vartheta_1}{\vartheta_1 + \vartheta_2} \quad (2.13)$

va ikkinchi yo'nalish uchun: $S_{kat} = \frac{\vartheta_1 - \vartheta_3}{\vartheta_1 + \vartheta_2 + \vartheta_3} \quad (2.14).$

Katalizatorlar selektivligi bo'yicha quyidagi turlarga bo'linadi:

a) o'ziga xos selektivlik namoyon qiluvchi katalizatorlar (fermentlar) yani biokatalizatorlar;

b) guruh selektivlik namoyon qiluvchi katalizatorlar, ya'ni katalizator turli xil sinf birikmalari uchun reaksiyani bir xil faollashtiradi, masalan arenlar, alkinlar,

ketonlar va boshqa birikmalarni gidrogenlashda qo'llaniladigan katalizatorlar (nikel, vanadiy oksidi va h.k.), lekin bu katalizatorlar boshqa reaksiyalar uchun katalitik xossa namoyon qilmaydi degani emas;

v) universal selektivlik namoyon qiluvchi katalizatorlar, bunga misol qilib turli xil gomogen katalitik reaksiyalar uchun gidroksoniy (H_3O^+) yoki protonini; kimyoviy tabiati turlicha bo'lgan boshlang'ich reagentlar ishtirokidagi ko'plab reaksiyalarda (arenlarni alkillash reaksiyasi, spirtlarning degidratatsiya reaksiyasi, alkanlarning izomerlanishi, riforming, ko'plab oksidlanish reaksiyasi va boshqa jarayonlarda) qo'llaniladigan platina yoki nikel katalizatorlarni keltirish mumkin.

Barcha kimyoviy reaksiyalar uchun umumiy bitta katalizator bo'lmaydi. Ma'lum reaksiyani yoki reaksiyalar guruhini, ayrim katalizatorgina tezlatadi. Biror reaksiyani tezlatadigan katalizator boshqa reaksiya uchun katalizator bo'la olmasligi mumkin. Reaksiya bir nechta yo'nalishda borishi mumkin bo'lsa, ma'lum katalizator, ma'lum yo'nalishnigina tezlatadi. Masalan, etil spirtini turli katalizatorlar yordamida parchalashni, bir qancha yo'nalishda olib borishi mumkin

2.13 – jadval.

Etil spirtini turli katalizatorlar yordamida parchalash

Katalizatorlar	Reaksiyaning yo'nalishi
Maxsus Cu (200-250 °S)	$CH_3COOC_2H_5 + 2H_2$
Al_2O_3 (350 °S)	$C_2H_4 + H_2O$
Al_2O_3 (250 °S)	$(C_2H_5)_2O + H_2O$
Aktivlangan Cu (200 °S)	$CH_3CHO + H_2$
$ZnO \cdot Cr_2O_3$	$CH_2=CH \cdot CH=CH_2$
NaC_2H_5O	$C_4H_9OH + H_2O$

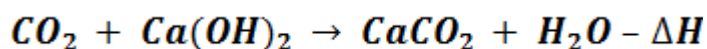
Katalizatorlarning selektivligidan, katalizatorning ma'lum reaksiyani yo'nalishini tezlatishidan sanoatda keng foydalaniladi. Katalizatorning bu xossasi kerakli reaksiya yo'nalishinigina tezlatishi hamda qo'shimcha reaksiyalarni borishiga yo'l qo'ymaydi.

2.5. Katalizatorlarning reaksiya muvozanatiga ta'siri

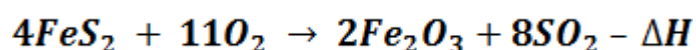
Katalizatorlar nazariy yo'l bilan hisoblab topilganiga qaraganda ko'p mahsulot hosil qilishga yordam bermaydi. Ya'ni muvozanat konstantasining qiymatini o'zgartirmaydi ($f(k) = \text{const}$). Katalizatorlar nazariy jihatdan hosil bo'lishi kerak bo'lgan mahsulot miqdorini qisqa vaqt ichida olishga imkon beradi xolos, masalan, $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$ reaksiyaning muvozanati katalizatorlarsiz va turli katalizatorlar ishtirokida mukammal tekshirilgan. 350 °S da HJ ning dissosiyalanish darajasi katalizatorlarsiz 0,186 ga, Pt katalizator ishtirokida esa 0,19 ga teng bo'lgan.

2.6. Katalizator ta'sirida qaytar reaksiyaning tezlanishi

Kimyoviy jarayonlar qaytar va qaytmasga bo'linadi. Qaytmas jarayonlar faqat bir yo'nalishda boradi. Qaytar kimyoviy reaksiyalar to'g'ri va teskari yo'nalishda boradi. Biroq tipik ishlab chiqarish sharoitida ko'pgina kimyoviy reaksiyalar amalda qaytmasdir. Masalan,



Reaksiya gaz aralashmalarini CO₂ dan tozalash sharoitida ularni ohakli sutda yuviladi va u amalda qaytmasdir. Ko'pgina murakkab reaksiyalar ham qaytmasdir. Masalan, piritni kuydirish reaksiyasi:

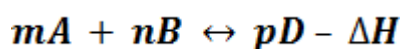


Geterogen sistemalarda *qaytar jarayonlar* deb shunday jarayonlarga aytiladiki, ularda modda yoki issiqlik bir fazadan ikkinchi fazaga o'tishi mumkin va aksincha.

Hamma qaytar kimyoviy texnologik jarayonlar muvozanatga intiladi, ularda to'g'ri va teskari jarayonning tezliklari tenglashadi, natijada o'zaro ta'sir etuvchi tizimda ularning komponentlari tashqi sharoit o'zgarmaguncha o'zgarmasdan qoladi. Komponentlardan birining (yoki molyar hajm, teskari konsentratsiya) harorat, bosim va konsentratsiyalari o'zgarishida muvozanat buziladi va yangi sharoitda muvozanat tiklanishi uchun sistemada o'z-o'zidan diffuzion va kimyoviy

jarayonlar sodir bo'ladi. Kimyoviy muvozanatga termodinamikaning ikkinchi qonunining umumiy ko'rinishini tadbqiq etamiz, ya'ni alohida olingan sistemada kimyoviy muvozanatning shartlaridan birida entropiya S maksimum hisoblanadi. Entropiyaning keyingi o'zgarishida hamma o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlar uchun muvozanat holati sodir bo'lmaydi, ya'ni $dS = 0$.

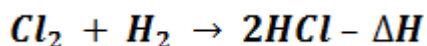
Gomogen va geterogen sistemalarda texnologik sharoit parametrlarining muvozanatga ta'siri termodinamikaning ikkinchi qonunini ifodalovchi Le Shatele prinsipi orqali aniqlanadi. Misol uchun ekzotermik reaksiya sinteziga Le Shatele prinsipining tadbqiq etilishini ko'rib chiqamiz:



bunda: m , n va p – A, B va D moddalarining mol miqdori; ΔH – entalpiya o'zgarishi, ya'ni reaksiyaning issiqliq effekti. Kimyoviy texnologiyaga oid ko'p qo'llanmalarda reaksiyaning issiqliq effekti q_p joullarda belgilanadi;

$q_p = -\Delta H$. Moddalar hajmini V orqali belgilab $V_A + V_B > V_D$ hosil qilamiz, ya'ni reaksiya hajmning kamayishiga qarab boradi.

Chiqayotgan mahsulotning miqdoriga ta'sir qiladigan asosiy sharoitlar – harorat t , bosim p va ta'sirlashayotgan moddalar konsentratsiyasi C_A , C_B va C_D . Muvozanatni o'ng tarafga siljitish uchun, ya'ni mahsulot miqdorini oshirish (muvozanatli chiqishni oshirish) uchun Le Shatele prinsipiga binoan harorat t va mahsulot konsentratsiyasi C_D ni kamaytirish kerak, ya'ni reaksiyon zonadan mahsulotni chiqarish hamda bosim p va reaksiyon zonada dastlabki moddalar konsentratsiyasi C_A va C_B ni oshirish kerak. Shuningdek, C_A ning oshishi V moddaning to'liqroq o'zgarishiga yordam beradi va aksincha. Bu hol sanoatda ko'p ishlatiladi. Masalan, vodorod xloridning sintezida:



Katalizatorning reaksiya muvozanatini siljitmasligidan, ular to'g'ri va teskari reaksiyalar tezligini bir xilda oshiradi degan xulosa kelib chiqadi. Masalan,



Bu reaksiya bosim ostida turli katalizatorlar (ZnO , CrO_3 va boshqalar) ishtirokida olib boriladi. Ular yuqori bosimda reaksiyani chapdan o'ngga, past bosimda esa o'ngdan chap tomonga tezlatadi. Yana bir misol: Bu $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$ reaksiyani Pt, Pd, Ni katalizatorlarida tezlashib 200-240 °S da benzol faqat siklogeksanga, 260-300 °S da esa siklogeksan deyarli to'la parchalanib, benzol va vodorodga aylanadi. Oraliq harorat 240-260 °S da esa bu moddalarni hammasi mavjud bo'ladi.

Katalizatorlar ishtirokida yangi reaksiya yo'nalishlar

Reaksiyaning zanjir mexanizmi bo'ylab amalga oshirishda (energiyaning notekis taqsimlanishi, bizlar uni ko'rib chiqmaymiz, zanjir mexanizmi bilan katalitik ingibitorlash, ya'ni katalizatorlar ta'siri ostida reaksiya tezligining kamayishi bog'liq bo'ladi) yoki reaksiya sistemada energiya tekis taqsimlanishi holatida faollashtirilgan kompleksning kichik erkin energiyasi yo'li bo'ylab reaksiyaning borishida kimyoviy o'zgarishlarning yuqori tezligiga erishiladi. Shunga muvofiq, katalizatorlarning harakati yoki katalizatorsiz amalga oshmaydigan reaksiyaning yangi zanjir yo'li uchun imkoniyat yaratishga yoki faollashtirilgan to'siqlarning pasaytirilgan absolyut balandligiga ega katalizator ishtirokida ochiq reaksiya yo'lga olib keladi.

Ikkala holatda ham bunga katalizatorning reaksiya ishtirokchilari bilan oraliq kimyoviy o'zaro ta'siri natijasida erishiladi.

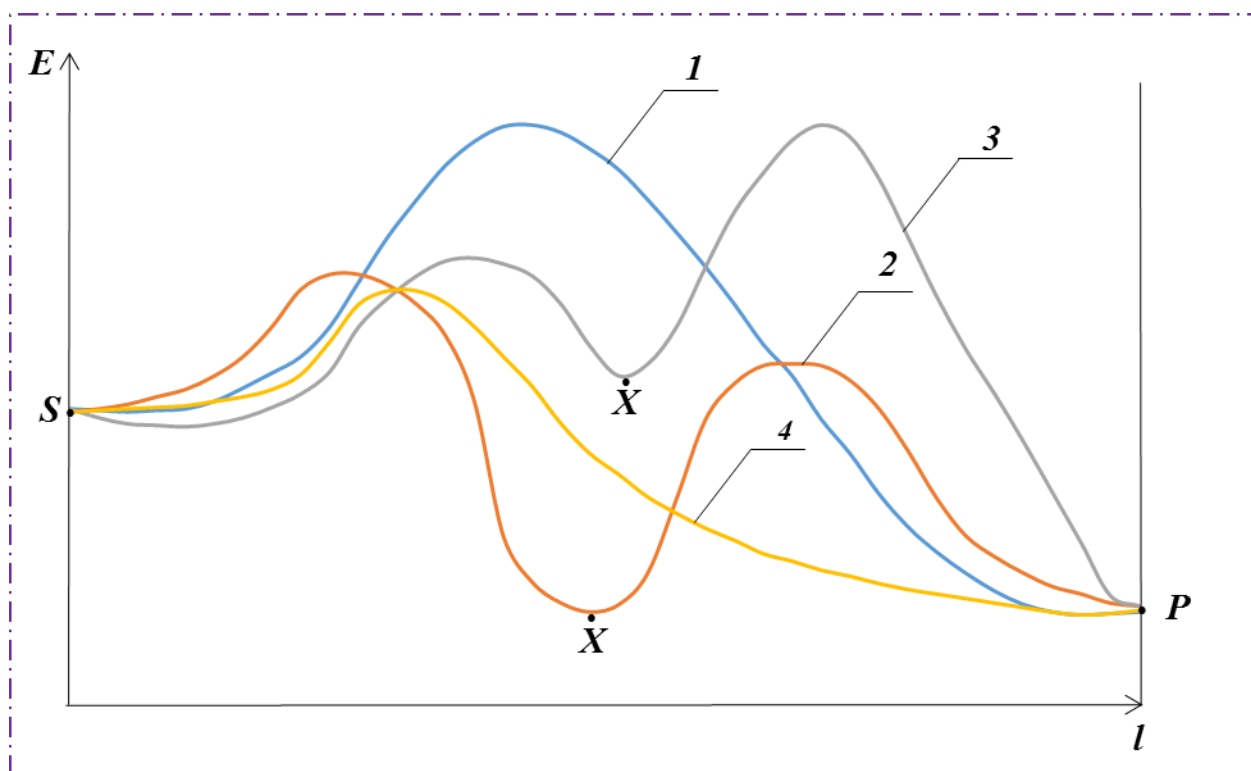
Gazsimon katalizatorlar bilan tezlashtiriladigan gaz fazadagi reaksiyalar uchun (gomogen gaz katalizi) zanjirli reaksiya yo'l paydo bo'lishi, katalitik harakatning ustuvor shakli bo'lib hisoblanadi.

Ko'plab katalitik reaksiyalar uchun tezlanish sistemada energiya tekis taqsimlanishi buzilmasdan energetik to'siqning pastroq balandligiga ega yangi reaksiya yo'lining paydo bo'lishi hisobidan amalga oshadi (2.5-rasmdagi 2-egri chiziq).

Mazkur yo'l katalizator bilan oraliq birikmalarning hosil bo'lishini o'z ichiga oladi. Biroq barqaror oraliq birikmalarsiz ham boradigan reaksiya yo'llar mavjud bo'lishi mumkin. Bu holatlarda reaksiyaga kirishayotgan moddalarning

katalizator bilan oraliq kimyoviy o‘zaro ta’siri faollashtirilgan kompleks hosil bo‘lishi bilan cheklanib, uning erkin energiyasi ayni shu yo‘nalishda katalizatorsiz reaksiya borishidagi erkin energiyadan past bo‘ladi.

Reaksiya ishtirokchilarining katalizator bilan oraliq kimyoviy o‘zaro ta’siri bosqichli yoki yaxlit amalga oshishi mumkin.

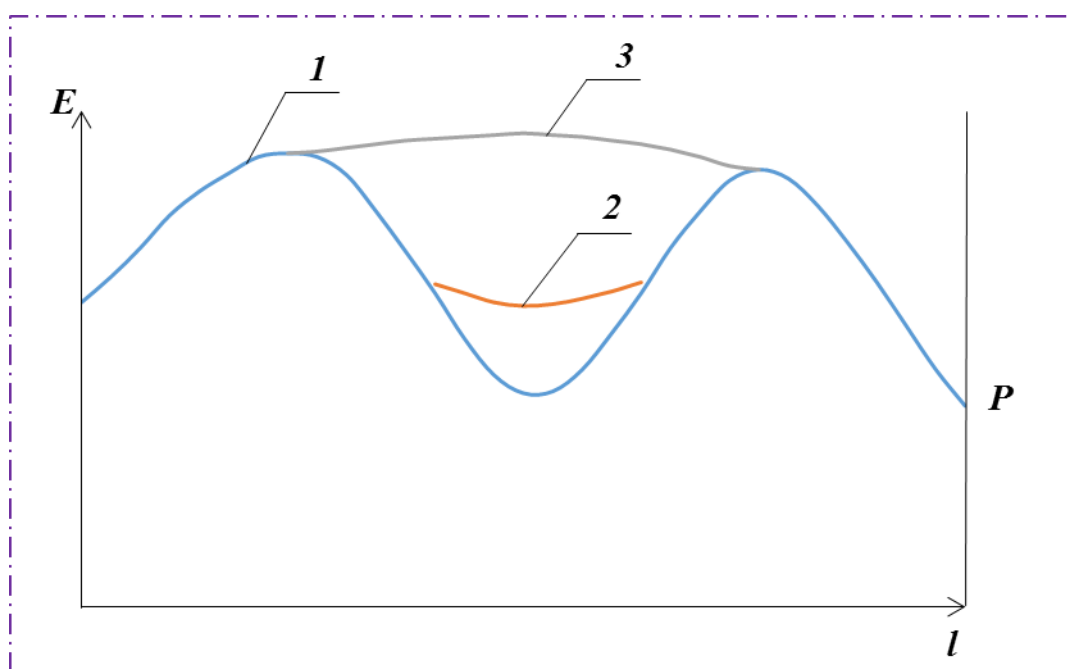


2.5 – rasm. Reaksiya yo‘li l o‘zgarishiga katalizatorning ta’siri: E – sistema energiyasi; S – boshlang‘ich molekulalar; R – reaksiya mahsulotlari; H – oraliq birikmalar; 1 – katalizator yo‘qligida reaksiya; 2, 3 – bosqichli katalitik reaksiya; 4 – yaxlit mexanizmli katalitik reaksiya.

Yaxlit mexanizm bo‘yicha katalizator reagentlar bilan yagona oraliq birikma hosil qilib, bunda kompensatsiya darajasi oshiriladi. Odatda, bu holat kislota-asos katalizda namoyon bo‘ladi (katalitik kreking, alkillash).

Bosqichli mexanizm bo‘yicha katalizator reagentlar bilan ketma-ket oraliq mahsulotlarni hosil qiladi (oksidlash, gidratlash). Bunda kompensatsiya vaqt bosqichlari bilan ajratiladi, ketma-ket bosqichlarning kompensatsiyasi qiyinlashadi, shuning uchun faollashtirish energiyasi yuqoriroq bo‘ladi. Ehtimol,

mazkur reaksiyalarnig tezligi oshishiga harorat oshishi hisobidan erishiladi (Arrenius qonuni bo'yicha $k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$).



2.6 – rasm. Reaksiya sistema energiyasi E ning katalitik reaksiya yo'li I bo'ylab o'zgarishi: 1 – bosqichli mexanizm; 2 – II turdagi bosqichlararo kompensatsiyali bosqichli mexanizm; 3 – yahlit mexanizm.

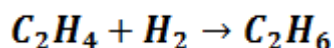
Bosqichli mexanizm holatida katalitik jarayonning alohida bosqichlari, xususan reagentlarning katalizator bilan o'zaro ta'siri, reaksiya mahsulotlarining katalizatoridan ajralishi alohida-alohida amalga oshadi va har bir bosqich tugaganidan so'ng, keyingi bosqichga qadar oraliq mahsulotlarda energiyaning tekis taqsimotiga erishiladi. Reaksiya yo'lining energetik reliefi muvofiq ravishda bir nechta maksimumlar va minimumlar bilan tavsiflanadi (2.6-rasm, 1-egri chiziq). Agar keyingi bosqich boshlangunicha tekis taqsimlanish o'rnatila olmasa, oldingi bosqichlarda bo'shaydigan va sistema bilan qisman akkumulyatsiyalangan energiya keyingi bosqich energiyasini pasaytirishi mumkin va oldingi bosqichlar energiyalarini ishlatish hisobidan kompensatsiya darajasi oshishi ehtimoli mavjud (2.6-rasm, 2-egri chiziq). Mazkur shakl II turdagi bosqichlararo kompensatsiya deb ataladi.

Katalitik jarayonning yaxlit yoki sinxron borishida faollashtirilgan kompleks tarkibiga katalizator bilan birga barcha reaksiyaga kirishayotgan moddalar kiradi. Bunda reaksiya yoʻlida faqat 1 ta energiya maksimumi saqlanadi (2.6-rasm, 3-egri chiziq). Yaxlit mexanizmining bosqichlar orasidagi vaqt oraligʻi qisqarishida II turdagi bosqichlararo kompensatsiyaning eng soʻnggi holati deb qarash mumkin.

Bosqichli mexanizm gomogen katalizning koʻplab reaksiyalari va yuqori haroratlarda geterogen katalizning baʼzi hollarida kuzatiladi.

Kimyoviy reaksiyani bir nechta bosqichga ajratish har bir bosqich uchun uziladigan bogʻlarning soni va umumiy energiyasini pasaytiradi, biroq reagentlarning katalizator bilan oʻzaro taʼsirida eski bogʻlarning uzilish energiyasi katalizator bilan bogʻlarning energiyasi orqali kompensatsiyalanadi va bosqichlarning birida uziladigan bogʻlarning energiyasi katalizator ishtirokisiz yaxlit oʻzgarishdagi kabi bir xil tartibga ega boʻladi.

Masalan, etilenni gidrogenlanishida



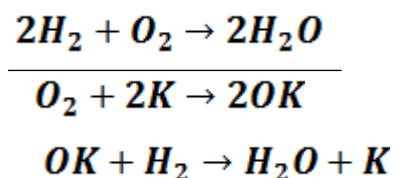
vodoroddagi bogʻ uzilishi va etilendagi qoʻshbogʻ bittalikka oʻtishi lozim. Bosqichli oʻzaro taʼsir quyidagi yoʻl boʻyicha borishi mumkin:

1. $\text{H}_2 + 2\text{K} \rightarrow 2\text{HK}$
2. $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2 + 2\text{K} \rightarrow \text{H}_2\text{CK} - \text{KCH}_2$
3. $\text{H}_2\text{CK} - \text{KCH}_2 + 2\text{HK} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{K}$

bunda: K – katalizator yoki qattik katalizator yuzasidagi faol maydon.

Mazkur holatda birinchi bosqichda faqat vodorod molekulasidagi bogʻ uziladi; ikkinchi bosqichda – faqat etilendagi qoʻshbogʻ uziladi; uchinchi bosqichda – reagentlarning katalizator bilan oldingi bosqichlardagi hosil boʻlgan bogʻlari uzilishi lozim, biroq ular kattaligi boʻyicha reagentlardagi uzilish energiyalaridan kam boʻlmaganligi sababli, mazkur bosqichda sinxron oʻzgarish bilan taqqoslaganda umumiy holat yaxshilanmaydi. Uziladigan bogʻlarning umumiy energiyasidagi sezilarli samaraga faqatgina bosqichlarga ajralish reaksiya molekulyarligiga olib kelganida kuzatiladi.

Masalan, ammiak sintezida vodorodning molekulyar kislorod O_2 bilan oksidlanishida barcha bosqichlardagi uziladigan bog‘lar energiyasi yig‘indisi sinxron borishdagiga nisbatan kichikroq bo‘ladi:



Shunday qilib, bosqichli mexanizm bosqichlarning molekulyarligi pasayganida barcha bosqichlarda uziladigan bog‘larning energiyalari summasini kamaytirish va sinxron borish bilan taqqoslaganda bir xil kompensatsiya darajasida faollashtirish energiyasini pasaytirish imkoniyatini beradi. Agar bosqichli mexanizmda molekulyarlik pasaymasa, reaksiya tezligini oshirish faqatgina uziladigan bog‘larning maksimal umumiy energiyasiga ega bosqichda bog‘larning uzilishi energiyasi kompensatsiyasi darajasini oshirish orqali mumkin bo‘ladi. Kompensatsiya darajasi oshishi aksariyat katalitik faoliyat holatlarida reaksiya tezligini oshirishning muhim omili bo‘lib hisoblanadi.

Yaxlit mexanizmda kompensatsiya darajasini oshirish katalizator bilan kimyoviy o‘zaro ta‘sir sababli erishiladi va u orbital simmetriya saqlanishi qoidasidan kelib chiqadigan to‘siqni olib tashlashi mumkin. Ushbu qoidadan kelib chiqib korrelyasion diagramma yordamida mahsulotning qanday holati – asosiy yoki qo‘zg‘algan holati bilan reagentlarning asosiy holati simmetriya bo‘yicha korrelyasiyalanishini aniqlash mumkin. Birinchi holatda reaksiya ruxsat etilgan turiga mansub bo‘ladi, chunki simmetriya bilan shartlangan to‘siq bo‘lmaydi. Ikkinchi holatda reaksiya man etilgan bo‘ladi, ya’ni reaksiya borishi jiddiy energetik to‘siqni yengib o‘tishni (R.Vudvord va R.Hoffman), katalizator yordamida reagentlar orasida elektron o‘tishlarni yengillashtirishni, reagentlar molekulalari yoki reagentlarning qismlari orasida alohida atomlarning harakatlanishiga ko‘maklashishni, reagentlar o‘zaro optimal masofaga erishishni talab qiladi.

Mazkur omillarning o‘zaro ta’siri reagentlarning metallar, ayniqsa nodir metallar kompleks birikmalariga ligandlar ko‘rinishida kirishida, reagentlarning metallar, oksidlar va boshqa qattiq birikmalar yuzasida xemosorbsiyasida, fermentlarning faol markazlari bilan o‘zaro ta’sirida namoyon bo‘lishi mumkin.

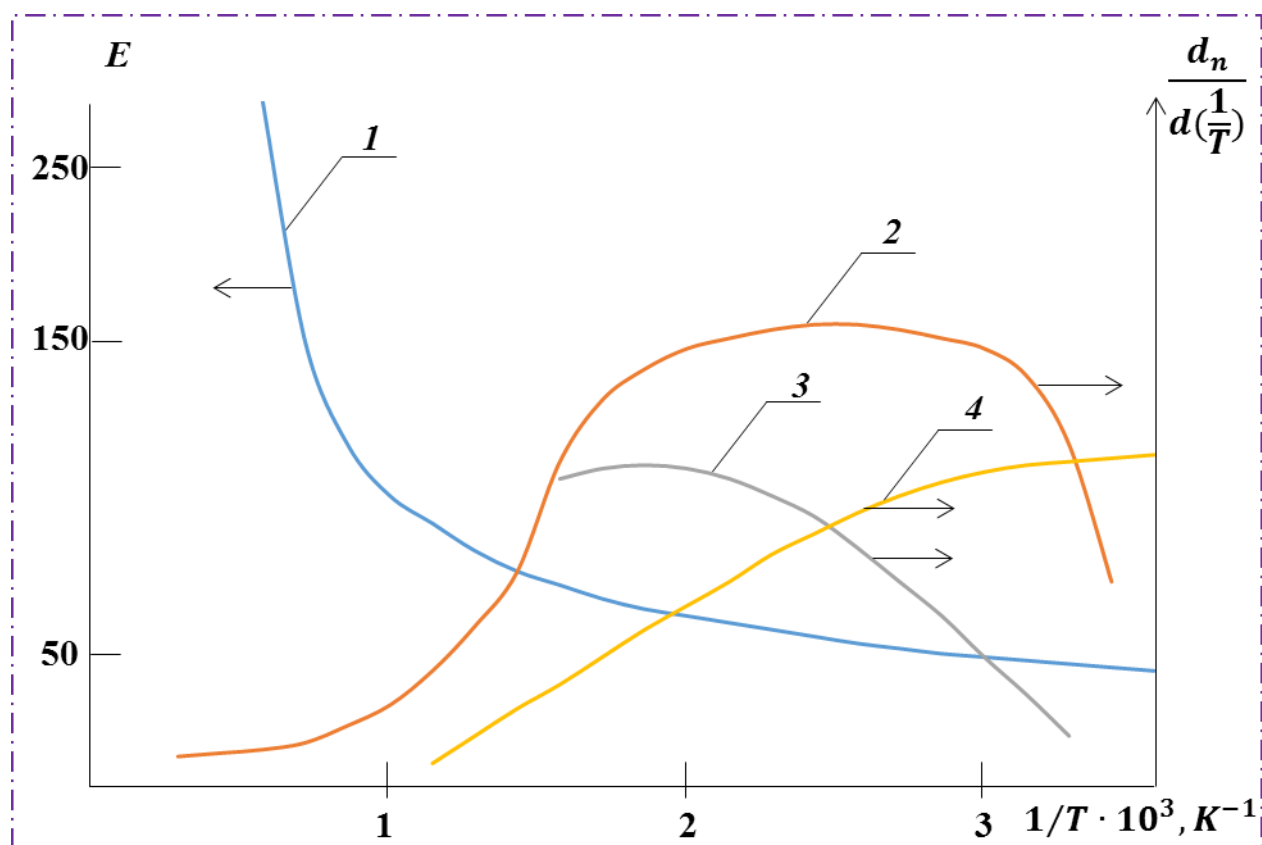
Bosqichli mexanizmda komponentlarning faollashishi ularning adsorbsiyasida (katalizator yuzasidagi xemosorbsiyada) sodir bo‘ladi. Bunda katalizator tabiati qiyin faollashadigan komponent (H_2 , O_2 , CO , N_2) yumshatuvchi orbitalga elektronlarning o‘tishi hisobidan komponentlarning faollashishini ta’minlab berishi lozim.

Komponentlarning faollashishi sodir bo‘ladigan bosqichli mexanizm o‘tuvchi valentlikdagi (Ni , Co , Fe) 8 guruh metallari ishlatiladi. Assosiativ mexanizimli reaksiyalar asosan kislota-asos katalizda katalizlanib, bunda reaksiyaga kirishayotgan moddalardan katalizatorida hosil bo‘ladigan yagona xemosorbsiyalangan assosiat yaratishda H_2 protoni yoki elektronlarning siljishi ta’minlanadi, ayniqsa mazkur mexanizm fermentativ katalizator reaksiyalari uchun xosdir.

Faollashish energiyalari va eksponensial oldidan ko‘paytiruvchilar qiymatlaridagi farqlik reaksiyalarning bosqichli va yaxlit mexanizm bo‘yicha borishi turli harorat hududlarida sodir bo‘lishiga olib keladi (2.7-rasm).

1-egri chiziq faollashish energiyasining maksimal qiymatlarini ifodalab, ularda ko‘rib chiqiladigan reaksiya yo‘li mazkur haroratda hali inobatga olinishi lozim bo‘ladi (harorat oshishi bilan faollashish energiyasi ham oshadi). Yuqoriroq faollashish energiyalariga ega yo‘llar bo‘yicha reaksiyalarning tezliklari juda kichik bo‘ladi.

2-egri chiziq katalitik reaksiyalar aksariyati amalga oshadigan haroratlar intervalini tavsiflaydi. Ordinatalar birlik harorat intervalida boradigan jarayonlar sonini bildiradi va faqat nisbiy ahamiyatga ega. Yuqoriroq haroratlarda barqaror kimyoviy birikmalar va ehtimolli reaksiyalar soni kichik bo‘ladi. Bu erkin energiya ifodasida harorat oshishida entropiya ko‘paytiruvchisi ko‘tarilishi bilan bog‘liq bo‘lib, dissosiatlangan shakllarning mavjudligini yanada qulayroq qiladi.



2.7 – rasm. Katalitik reaksiyalarning borishi harorat oraliqlari.

Katalitik reaksiyalar soni faqatgina 1027°S dan past haroratda namoyon bo‘ladi va harorat pasaytirilganida tezda oshib, o‘zining birinchi maksimumiga $327\text{-}527^{\circ}\text{S}$ da yetadi. Ikkinchi maksimum $30\text{-}127^{\circ}\text{S}$ qismida paydo bo‘ladi. Haroratning keyinchalik pasayishida katalitik reaksiyalar soni keskin tushib ketadi, chunki faollashishning yuqori energiyalariga ega reaksiya yo‘llari olib tashlanadi.

3-egri chiziqli 1-maksimum qismida bo‘lib, o‘z ichiga bosqichli mexanizm bo‘yicha boradigan reaksiyalarni oladi (sanoat jarayonlarining aksariyati).

4-egri chiziqli 1-maksimum qismida bo‘lib, yaxlit mexanizm bo‘yicha boradigan katalitik reaksiyalarni tavsiflaydi (suyuq fazali va fermentativ jarayonlar).

Texnik taraqqiyot 2.7-rasmdagi diagrammada ko‘rsatilgan zamonaviy holat bilan chegaralanmaydi. Kataliz haqidagi fan katalitik jarayonlarning chuqur mexanizmini ketma-ket ochib borib, yanada samaraliroq katalizatorlarni va

qimmatli xossalarga ega moddalarni olishning yangi katalitik jarayonlarni yaratishga olib keladi.

Xulosa qilib aytadigan bo'lsak, mazkur bobda katalizator ishlab chiqaruvchi zavodlar, katalizatorlarning kimyoviy reaksiya faollanish energiyasiga va muvozanatiga ta'siri, katalizatorlarning selektivligi hamda ular ta'sirida qaytar reaksiyalarning tezlanishi haqida batafsil to'xtalib o'tilgan.

Tayanch so'z va iboralar

Katalizator, oraliq reaksiya, kompensatsiya darajasi, radikal, faollashtirilgan kompleks, reaksiya tezligi, energetik ko'paytiruvchi, entropiya ko'paytiruvchisi, reaksiya aktivlanish energiyasi, selektivlik, katalizator selektivligi, guruh selektivlik, universal selektivlik, o'ziga xos selektivlik, ferment, qaytar jarayon, yaxlit mexanizm, bosqichli mexanizm.

Nazorat savollari

1. Katalizatorlar deganda qanday moddalarni tushunasiz?
2. Katalizatorli va katalizatorsiz reaksiyalarning energiyasini o'zgarishini tushuntiring.
3. Katalizatorning vazifasi nimadan iborat ekanligini izohlang.
4. Katalizatorlarning kimyoviy reaksiyaga ta'siri qanday?
5. Radikallar ishtirokidagi reaksiyalar uchun kompensatsiya darajasini izohlang.
6. Molekulalar orasida reaksiyalar uchun kompensatsiya darajasi qanday?
7. Energiya muvozanati deganda nimani tushunasiz?
8. Maksvell–Boltsman qonuniga ta'rif keltiring va ifodalang.
9. Faollashtirilgan kompleks deb nimaga aytiladi?
10. Katalizator ishlab chiqaruvchi zavodlarni sanang.
11. Dunyoda neftni qayta ishlash sanoati uchun ishlab chiqarilayotgan katalizatorlarga bo'lgan talabni o'sishining asosiy sabablari nimada?

12. Neftni qayta ishlash uchun ishlab chiqarilayotgan katalizatorlarning dunyodagi katta iste'molchilari qaysi davlatlar?
13. Bugungi kunda dunyoda katalizator ishlab chiqarish bo'yicha asosiy korporatsiyalar safida qaysi davlatlar kompaniyalarini ko'rishimiz mumkin?
14. Hozirda O'zbekistonda qaysi zavodda katalizatorlar ishlab chiqarilmaqda?
15. «Maksam-Chirchiq» AJ da ishlab chiqariladigan qattiq katalizatorlarni sanang.
16. «Maksam-Chirchiq» AJ da ishlab chiqariladigan «Ammiak sintezi» katalizatorining fizik – kimyoviy xossalarini izohlang.
17. Gazsimon uglevodorodlarni konversiyasi uchun «GIAP-8» nikelli katalizatorning fizik – kimyoviy xossalarini ayting.
18. Gazsimon uglevodorodlarni konversiyalash uchun «GIAP-14» alyuminiy-xrom katalizatorining fizik – kimyoviy xossalarini izohlang.
19. «TO-2» metanlashtiruvchi katalizatorning fizik – kimyoviy xossalarini sanab o'ting.
20. «OXK-02» uglerod (II) oksidining o'rta haroratli konversiyasi katalizatorining fizik – kimyoviy xossalarini izohlang.
21. Uglerod oksidi konversiyasining past haroratli katalizatori «NTK-4U» ning fizik – kimyoviy xossalarini keltiring.
22. Alyuminiy- nikel - molibdenli katalizator «CHKG-09» ning fizik – kimyoviy xossalari.
23. «CHPS-03» oltingugurt yutgich katalizatorining fizik – kimyoviy xossalarini izohlang.
24. Katalizatorlarning reaksiya aktivlanish energiyasiga ta'sirini tushuntiring.
25. Katalizator selektivligi deganda nimani tushunasiz?
26. Katalizator selektivligi qanday hisoblanadi?
27. Katalizatorlar selektivligi bo'yicha turlarini izohlang.
28. Etil spirtini turli katalizatorlar yordamida parchalanish reaksiyalarini yozing.
29. Katalizatorlarning reaksiya muvozanatiga ta'sirini tushuntirib bering.
30. Katalizator ta'sirida qaytar reaksiyaning tezlanishini izohlab bering.

II-bobni mustahkamlash bo'yicha test savollari

1.Katalizatorlar ishtirokida boradigan reaksiyalar qanday reaksiyalar deb ataladi?

- a) Qaytar reaksiyalar;
- b) Qaytmas reaksiyalar;
- c) Termik reaksiyalar;
- d) Katalitik reaksiyalar.

2.Katalizatorlar ishtirokida neft va neft mahsulotlarini kimyoviy o'zgarish jarayoniga deyiladi.

- a) Termik jarayon;
- b) Fizikaviy jarayon;
- c) Katalitik jarayon;
- d) Biokimyoviy jarayon.

3.Katalizatorlar kimyoviy reaksiyaning aktivlanish energiyasini qanday o'zgartiradi?

- a) Oshiradi;
- b) Kamaytiradi;
- c) Avval oshiradi so'ng kamaytiradi;
- d) Avval kamaytiradi so'ng oshiradi.

4.Katalizatorlarning reaksiyalar tezligini oshirishiga asosiy sababi nimada deb bilasiz?

- a) Kimyoviy reaksiya aktivlanish energiyasini kamaytirishida;
- b) Kimyoviy reaksiya aktivlanish energiyasini oshirishida;
- c) Kimyoviy reaksiya muvozanatini barqarorlashtirishda;
- d) Kimyoviy reaksiya aktivlanish energiyasini barqarorlashtirishda.

5.Ushbu $s_{kat} = \frac{G_{as,max}}{G_{um.bosh}} = \frac{G_{as,max}}{G_{as} + G_{qo'sh}}$ ifoda orqali katalizatorlarning qaysi xossasi aniqlanadi?

- a) Selektivligi;

- b) Mexanik mustahkamligi;
- c) Eskirishi;
- d) Zichligi.

6.Katalizatorga adsorbsiyalangan dastlabki moddalar kompleksining aktiv kompleksga o'tishi uchun kerak bo'lgan energiya qanday energiya deyiladi?

- a) Aktivlanish energiyasi;
- b) Chin aktivlanish energiyasi;
- c) Kinetik energiyasi;
- d) Potensial energiya.

7.Yurtimizda katalizator quyidagi qaysi zavodda ishlab chiqariladi

- a) «Maksam-Chirchiq» AJ;
- b) «Navoiyazot» AJ;
- c) «Farg'onaazot» AJ;
- d) «Ammafos» AJ.

8.O'zbekistonda «Maksam-Chirchiq» AJ da birinchi katalizator ishlab chiqarish sexi nechanchi yilda ishga tushirilgan

- a) 1940 yilda;
- b) 1932 yilda;
- c) 1936 yilda;
- d) 1949 yilda.

9.Asosiy mahsulot massasining reaksiyada hosil bo'ladigan mahsulotlar (asosiy va qo'shimcha) massasiga nisbati orqali katalizatorning qaysi ko'rsatkichi hisoblanadi?

- a) Zichligi;
- b) Selektivligi;
- c) Mustahkamligi;
- d) Yuzasi.

10.Sellektiv katalizator deganda nimani tushinasiz?

- a) Reaksiyani tezlashtirishini;
- b) Reaksiya aktivlanish energiyasini kamaytirishini;

- c) Reaksiya yoʻnalishini oʻzgartirishini;
- d) Boʻlishi mumkin boʻlgan bir necha reaksiyadan bittasini tanlab taʼsir etishini.

11. Katalizatorlar agregat holatiga qarab necha xil boʻladi?

- a) 2;
- b) 5;
- c) 4;
- d) 3.

12. Katalizatorlarning selektivligi quyidagi qaysi ifoda orqali hisoblanadi?

- a) $S_{kat} = \frac{G_{um.bosh}}{G_{as.max}};$
- b) $S_{kat} = \frac{G_{as.max}}{G_{um.bosh}};$
- c) $S_{kat} = \frac{G_{as.max}}{G_{qo'sh}};$
- d) $S_{kat} = \frac{G_{as.max}}{G_{as}}.$

III-BOB. KATALIZATORLARNING FIZIK – KIMYOVIY XOSSALARI

Katalizatorlar va adsorbentlarning fizik xossalariga ularning fraksion tarkibi, zichliklari, g'ovakliligi, mexanik mustahkamligi, solishtirma yuzasi, g'ovaklarning radiusi bo'yicha taqsimlanishi, g'ovaklar hajmi, issiqlik sig'imi, bug' issiqligiga chidamliligi kabi ko'rsatkichlari kiradi.

3.1. Qattiq katalizatorlarning fraksion tarkibi

Sanoat sharoitlarida ko'proq tabletkasimon va mikrosferik shakldagi katalizatorlar ishlatiladi.

Katalizator shunday tanlanadiki, reaktorda qo'zg'almas qatlamni yaratishda, bosim o'zgarib turishi oralg'i yuqori bo'lmasligi kerak. Chunki bosimning o'zgarib turishi oralg'i katta bo'lganida, xomashyoni reaktorga uzatish uchun katalizator qatlami balandligi bo'ylab qo'shimcha energiya sarflanadi. Reaktorda bosimning o'zgarib turishi oshishi bo'yicha katalizatorni quyidagi tartibda joylashtirish mumkin:

*Rashig halqasi < mayda munchoq < sharsimon < ekstrudatlar < kukunsimon
katalizatorlar*

Silindrik va sharsimon shaklidagi katalizator o'lchamlari bo'yicha farqlanadi, chunki aralashmada 3-5 mm dan 6-8 mm gacha o'lchamdagi zarrachalar saqlanishi lozim. Bu mazkur katalizatorni reaktorga yuklaganda, uning balandlik bo'yicha yumshoqroq taqsimlanishini ta'minlaydi.

Lift–reaktorlar yoki mikrosferik katalizatorning mavhum qaynash qatlamli reaktorlar uchun 10–150 mkm bo'lgan o'lchamdagi katalizatorlar qo'llanishi mumkin. Sanoatda esa, aksariyat hollarda 40–80 mkm o'lchamli katalizator fraksiyalari qo'llaniladi. Mazkur fraksion tarkib uchun qizdirishni yoki lift–tashishni optimal rejimi ta'minlanadi. Agar katalizatorida kichik o'lchamdagi katalizator donalari ko'p bo'lsa, ular reaksiya mahsuloti bilan siklonlardan ushlab qolinmay chiqib ketishi mumkin. Katalizator tarkibida katta o'lchamdagi

fraksiyalar ko‘p bo‘lganida, mavhum qaynash va lift–rektorlaridagi tashish jarayonlari rejimini yomonlashtiradi.

3.1 – jadval

Elaklar sistemasi jadvali

MDH			AQSH			Germaniya		
Elak, raqami	Teshik tomonlarini o‘lchami, mm	1sm ² dagi teshiklarni soni	Elak, raqami	Teshik tomonlarini o‘lchami, mm	1dyuyumdagi teshiklarni soni	Elak, raqami	Teshik tomonlarini o‘lchami, mm	1sm ² dagi teshiklarni soni
1	2	3	4	5	6	7	8	9
2,5	2,5	11,2	4	4,760	4/4	4	1,500	16
2	2,0	16	6	3,360	6/6	5	1,200	16
1,6	1,6	23,8	7	2,830	7/7	6	1,020	36
1,25	1,250	34,6	8	2,380	8/8	8	0,750	64
1	1,000	54,9	12	1,680	12/10	10	0,600	100
0,7	0,700	98,0	16	1,190	16/14	12	0,490	144
0,5	0,500	193	30	0,590	35/32	16	0,490	144
0,4	0,400	330	35	0,500	35/32	16	0,385	256
0,355	0,355	400	40	0,420	40/35	20	0,300	400
0,2	0,200	918	50	0,297	50/48	24	0,250	576
016	0,016	1480	60	0,250	60/60	30	0,200	900
01	0,100	3460	140	0,105	140/150	40	0,150	1600
0071	0,071	6400	200	0,074	200/200	60	0,102	3600
005	0,050	13900	270	0,053	270/270	80	0,075	6400
004	0,040	20450	325	0,044	300/300	100	0,060	10,000

Katalizator donalarining tarkibi – (uni granulametric tarkibi ham deyiladi) – katalizator zarrachalarining o‘lchamlari bilan tavsiflanadi. Tekshirilayotgan

katalizator donalarining o'lchamlarini aniqlash uchun elash yoki dispersiya usuli qo'llaniladi.

Elash bilan aniqlash usulida, katalizatorni ma'lum bir qismini o'lchamlari kichiklashib boradigan elak ustida qolgan katalizatorni massasi tartib olinadi. Katalizatorni olingan fraksiyalari sonlar bilan belgilanadi. Bu sonlar elakni tartib raqamini bildiradi. Masalan, birinchi elakdan o'tib, 0,5 elakda qolgan katalizatorni fraksiya 1 – 0,5 mm, yoki fraksiya $0,5 < d < 1,0$ deb belgilanadi, yana boshqacha qilib 0,5–sonli elakda qolgan fraksiya deyiladi.

MDH da qabul qilingan sistemaga ko'ra, elakni raqami, elak teshigini yorug'likka qarab, yorug'lik o'tkazilayotgan vaqtidagi uzunligi bilan belgilash qabul qilingan.

AQSH shkalasi (Teylor shkalasi) bo'yicha elakni raqami 1 dyum chizig'iga nechta teshik to'g'ri kelsa, shu bilan belgilanadi.

Germaniya sistemasida elakni raqami 1 sm^2 ga to'g'ri keladigan teshiklarning kvadrat ildizidan chiqarilgan songa teng.

Elakda tahlil qilib, o'lchamlari 40-60 mkm dan yuqori bo'lgan donachalarni aniqlash mumkin. Kukunsimon fraksiyadagi 0,5-1 mkm bo'lgan zarrachalarni aniqlash uchun **sedimentasiya** tahlili qo'llaniladi. Bu tahlilda og'irligi va o'lchamlari har xil bo'lgan zarrachalar suspenziyada (suyuqlikda) har xil tezlik bilan cho'kishiga asoslangan. Bu Stoks formulasi bilan aniqlanadi.

$$d_{ekv} = \frac{18\eta - \vartheta_{ch}}{(\rho_{eht} - \rho_s)g} \quad (3.1), \quad d^2 = \frac{18\eta - \vartheta_{ch}}{(\rho_{eht} - \rho_s)g} \quad (3.2)$$

bunda: d_{ekv} – zarrachalarni ekvivalent diametri, η, ρ – muhitni qovishqoqligi va zichligi, ϑ_{ch} – cho'kish tezligi, ρ_{eht} – qattiq katalizator zarrachasining ehtimolli zichligi, g – erkin tushish tezlanishi, ρ_s – suyuqlikning zichligi.

Katalizator ishlab chiqarishdagi xomashyolarni dispersligini oshirish uchun har xil texnologik usullar qo'llaniladi: cho'ktirish, maydalash va hokazolar.

Cho'ktirish usuli bilan olinadigan katalizator uchun uning zarrachalarini o'lchamlari bo'yicha bo'lishini Gauss formulasi bilan aniqlanadi:

$$Y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\tau_n} \exp \left[-\frac{(d-d')^2}{2\tau_n} \right] \quad (3.3)$$

bunda: Y – bo‘linish darajasi, d – zarrachalarni diametri, τ_n – standart o‘zgaruvchanlik, d' – hamma zarrachalarni o‘rtacha arifmetik diametri. Standart o‘zgaruvchanlik quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$\tau_n = \sqrt{\sum_i^n (d - d')^2 \cdot (\eta_i/N)} \quad (3.4)$$

bunda: η_i/N – diametrlari tanlab olingan intervaldagi zarrachalarni soni.

3.2. Qattiq katalizatorlarning zichligi

Qattiq katalizatorlar uchun uyulgan, ehtimolli va haqiqiy zichliklar tushunchasi qo‘llaniladi. Donador adsorbentlar va katalizatorlarning fizik xossalarini aniqlash uchun namunalarni o‘rganish maqsadida ularni ajratib olishda quyidagicha uslub qo‘llaniladi. Katalizatorlar yoki adsorbentlar har bir yirik partiyasi uchun, uning imkonqadar kattaroq maydonlaridan namunalar ajratib olinadi. Ajratib olingan namunalar yaxshilab aralashtiriladi, so‘ng konussimon figuraga yig‘iladi, keyin esa konus bir jinsli tekis qatlamgacha siqiladi.

Katalizator yoki adsorbent donalari tekis qatлами to‘rtta qismga ajratiladi. Ulardan ikkita qarama-qarshi qismi olib tashlanadi, qolgan ikkitasi esa yig‘ib olinadi, aralashtiriladi va tahlillarni o‘tkazish uchun qo‘llaniladi.

Uyulgan zichlik o‘lchov silindri yordamida aniqlanadi. Silindrga 100 sm^3 belgisigacha katalizator solinadi, namuna o‘lchash aniqligi $0,0002 \text{ g}$ aniqlikdagi tarozida tortiladi. Keyin uyulgan zichlik quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$\rho_{uyul.} = \frac{m}{V} \quad (3.5)$$

bunda: m – katalizator massasi; V – katalizator uyulgan hajmiga teng bo‘lgan namuna hajmi. U quyidagicha ifodalanadi.

$$V = V_m + V_n + V_z \quad (3.6)$$

bunda: V_m – katalizator materiali hajmi; V_n – katalizator g‘ovaklari hajmi; V_z – katalizator zarrachalari (donalari) orasidagi bo‘shliq hajm.

Demak, uyulgan zichlik katalizator massasining uning uyulgan hajmiga boʻlgan nisbati V orqali aniqlanadi.

Ehtimolli zichlik katalizator massasining katalizator V_m va V_n hajmlari yigʻindisiga nisbati sifatida aniqlanadi. Bunda V_z – katalizator zarrachalari (donalari) orasidagi boʻshliq hajmi inobatga olinmaydi.

$$\rho_{eht.} = \frac{m}{V_m + V_n} \quad (3.7)$$

Katalizatorning ehtimolli zichligi laboratoriyada simobli porometr qurilmasi yordamida aniqlanadi.

$$\rho_{eht.} = \frac{13,54 \cdot a_{kat}}{A - (B - a_{kat})} \quad (3.8)$$

bunda: A – qurilmani simob bilan birgalikdagi massasi, g, B – qurilmani simob va katalizator bilan birgalikdagi massasi, g, 13,54 – simobni 20 °S dagi zichligi, g/sm³, a_{kat} – katalizator massasi, g.

Katalizatorning haqiqiy zichligi katalizator massasining zich qatlam hajmiga, gʻovaklar hajmini va zarrachalar orasidagi boʻshliqlarni hisobga olmasdan aniqlanadi. Bunda katalizatorning massasini uni tayyorlashda ishlatilgan materialning hajmiga nisbati orqali hisoblanadi.

$$\rho_{haq} = \frac{m}{V_m} \quad (3.9)$$

Katalizatorning haqiqiy zichligi laboratoriyada piknometrik usulda aniqlanadi. Bunda suyuqlik sifatida suv, suyuq uglevodorodlar yoki spirtlar ishlatiladi. Koʻpincha benzol, etil spirti va suvdan foydalaniladi.

Benzol solingan piknometr termostatda maʼlum vaqt ushlab turiladi, soʻngra u tarozida tortiladi (benzol bilan va benzolsiz). Soʻngra maʼlum ogʻirlikdagi katalizatorni piknometrغا solib, ustidan benzolni belgilangan miqdorgacha solinadi va 80-90 °S da (benzol $T_{qay} = 80,1$ °S) qaynatiladi. Bu vaqtda katalizator gʻovagidagi havo chiqib ketadi, oʻz vaqtida uning oʻrnini benzol egallaydi. Soʻngra yana benzolni belgilangangacha solib, uni yana termostatga qoʻyiladi va tortiladi (ogʻirligi oʻlchanadi). Katalizatorni haqiqiy zichligi quyidagicha hisoblanadi.

$$\rho_{haq} = \frac{0,879 \cdot a_{kat}}{A - (B - a_{kat})} \quad (3.10)$$

bunda: A – piknometrni benzol bilan birgalikdagi massasi, g, B – piknometrni katalizator va benzol bilan birgalikdagi massasi, g, 0,879 – benzolni 20 °S dagi zichligi g/sm³, α_{kat} – katalizator massasi, g.

Katalizatorlar va adsorbentlarni zichligi ularni tayyorlash va ishlov berish jarayonidagi ko‘plab omillarga, ya’ni katalizator tayyorlanadigan xomashyolarning kimyoviy tarkibiga, katalizatorlarni zollari va gellarini tayyorlashda pH ko‘rsatkichlariga, faollashtirish haroratiga, aralashtirish vaqti va cho‘ktirish tezligiga, katalizator sintezi uchun qo‘llaniladigan tuzlar konsentratsiyasiga, quritish va qizdirish haroratlariga, katalizatorga to‘ldiruvchilarni qo‘shish sharoitlari va tartibiga bog‘liq bo‘ladi.

3.3. Katalizator va adsorbentlarning g‘ovakliligi

Qattiq adsorbentlar va katalizatorlar odatda silindrik, Rashig halqali, sharsimon, mikrosferalar shaklida, yulduz, yoy, tugma va boshqalar shakldagi donachalar ko‘rinishida tayyorlanadi. Metall katalizatorlar to‘rsimon yoki skletli shaklda tayyorlanadi.

Katalizatorlarning qattiq oksid, sulfid va boshqa bo‘laklari, aksariyat hollarda g‘ovaklardan tashkil topgan. G‘ovaklar turli xil shaklga ega bo‘lishi mumkin. Ular katalizator zarrachasi orqali to‘laligicha o‘tishi yoki boshi berk shaklga ega bo‘lishi, to‘g‘ri, egik yoki zmeyevik shakllarda bo‘lishi mumkin. Katalizatorlar ingichka g‘ovakli, yo‘g‘on g‘ovakli va g‘ovaklarning aralash turlariga bo‘linadi.

M.M. Dubinin g‘ovaklarning chegaraviy o‘lchamlari bo‘yicha adsorbentlar va katalizatorlarning sinflanishini taklif qildi va mikrog‘ovakli, supermikrog‘ovakli, mezog‘ovakli va makrog‘ovakli qattiq jismlarni ajratib ko‘rsatdi.

Makrog‘ovakli katalizatorlar g‘ovaklarining radiusi 100 dan 200 nm atrofida bo‘ladi. (masalan, sillimanit turidagi tabiiy alyumosilikatlar, faollashtirilgan ko‘mir). Ularning solishtirma yuzasi 0,5 dan 50 m²/g gacha bo‘ladi. Mazkur katalizatorlar va adsorbentlarda g‘ovaklar devorlari silliq bo‘lib, ushbu

katalizatorlarda adsorbsiya Lengmyur adsorbsiyasi izotermasiga muvofiq bo‘ladi. Bu g‘ovaklar tashish kanallari rolini o‘ynaydi va reagent molekulalari ichki diffuziyasi tufayli kimyoviy jarayonlarning tezlanishiga erishiladi.

Mezog‘ovakli katalizatorlar g‘ovaklari radiusi 1,5–200 nm atrofida bo‘ladi. Mazkur qattiq jismlar solishtirma yuzasi 20 dan 500 m²/g gacha bo‘ladi. Ushbu turdagi katalizator va adsorbentlar sanoatda juda keng tarqalgan (alyumosilikatlar, kremniy va alyuminiy oksidlari). Mazkur katalizatorlar ishtirokida katalitik jarayonlar tashqi kinetik hududda borishi yoki g‘ovaklar ichida boradigan ichki diffuziya yoki ichki kinetik jarayonlar tufayli boradi.

Supermikrog‘ovakli katalizatorlar g‘ovaklar radiusi 0,5–1,5 nm atrofida bo‘ladi. Mazkur katalizatorlar va adsorbentlar solishtirma yuzasi 500 dan 1000 m²/g gacha bo‘ladi. Ushbu katalizatorlar yoki adsorbentlarga seolitsirkonosilikat, seolitalyumosilikat va yuqori g‘ovakli silikagellar mansub.

Mikrog‘ovakli katalizatorlar g‘ovaklar radiusi 0,6 nm dan kichik bo‘ladi. Ushbu qattiq jismlarning solishtirma yuzasi 700-1200 m²/g atrofida bo‘ladi. Mazkur qattiq katalizatorlar va adsorbentlar vakillari bo‘lib, NaX, NaY, MY va boshqa turdagi seolitlar hisoblanadi.

Mikrog‘ovaklarda devorlar 0,2-0,6 nm masofada joylashadi va ulardagi faol markazlar bilan rivojlantiriladigan maydonlar bir-birini qoplaydi hamda reagentlar molekulalariga o‘ziga xos ta’sir ko‘rsatadi. Real adsorbentlarda g‘ovaklar o‘lchami bo‘yicha keng polidisperslik mavjud bo‘ladi. Qattiq katalizatorlar va adsorbentlar polidispersligi g‘ovaklarning radius bo‘yicha muvofiq taqsimlanishi, g‘ovaklarning o‘rtacha samarali radiusi va ularning hajmi bilan aniqlanadi.

Katalizatorlarning g‘ovakligi uning zichliklariga bog‘liq holda quyidagicha ifoda etiladi:

$$\alpha = 1 - \frac{\rho_{eht}}{\rho_{haq}} \quad (3.11), \quad \alpha = \frac{V_n}{V_n + V_m} \quad (3.12)$$

bunda: α – katalizator g‘ovakligi; V_m – katalizator materiali hajmi; V_n –katalizator g‘ovaklari hajmi.

Katalizatorning umumiy g'ovakliligini ($W, \%$), unga suvni yutdirish bilan ham topsa bo'ladi.

$$W = \frac{a'_{kat} - a_{kat}}{a_{kat}} \quad (3.13)$$

bunda: a'_{kat} va a_{kat} – tekshirilayotgan namunaning, avvalgi va suv bilan to'yingandagi massasi, g.

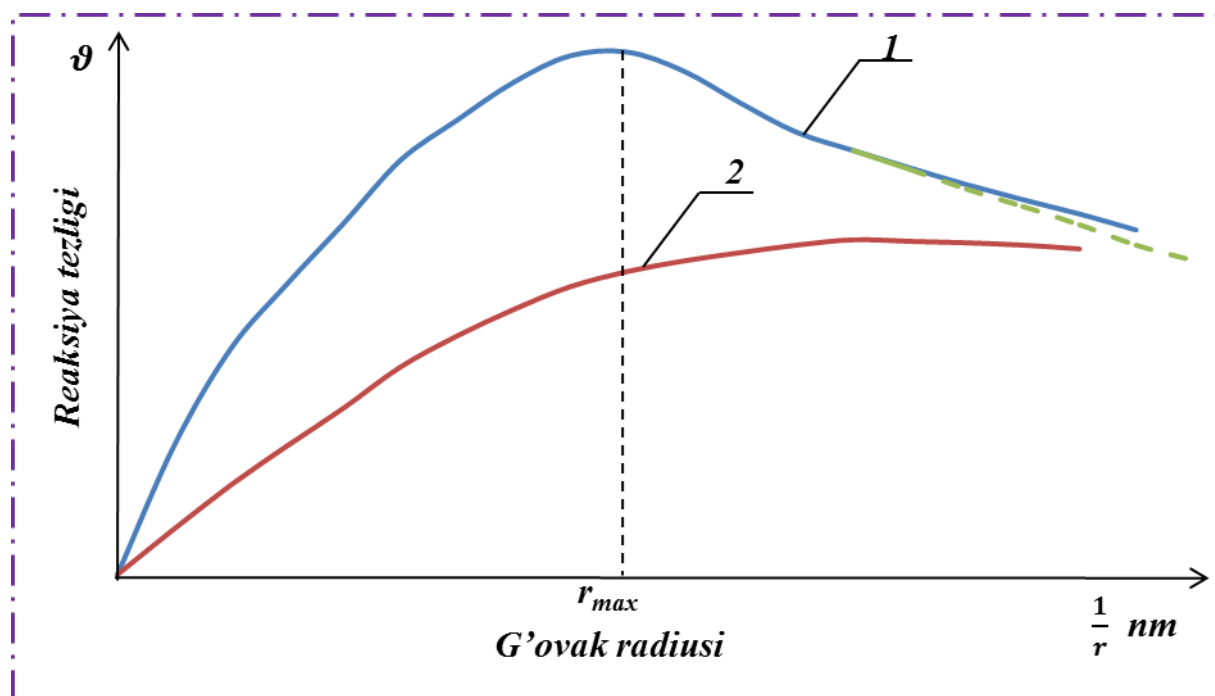
3.2–jadval

Ayrim katalizatorlarning g'ovakliligi

№	Katalizator	Solishtirma g'ovak hajmi, sm^3/g	Solishtirma g'ovak yuzasi, m^2/g	G'ovak radiusi, $\text{nm} (10^{-9}\text{m})$
1	Kreking jarayoni uchun, alyumosilikat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	0,4-0,5	300-500	1,5-10
2	Alyuminiy oksidi, $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	0,4	150-200	2,0-10
3	Gidrirlash uchun (Ni)	0,3	300-250	1,5-20
4	NH_3 sintezi uchun Fe li $\text{V}_2\text{O}_3/\text{Ba}-$ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	0,3	7-10	20-100
5	SO_2 ni oksidlash uchun $\text{V}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$	0,4-0,5	8-10	70-100
6	SO_2 oksidlash uchun «mavhum qaynash qavatida» $\text{V}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{O}/$ alyumosilikat	0,35-0,45	8-15	50-80
7	SO_2 ni oksidlash uchun Fe_2O_3	0,3-0,4	3-5	200-400

Katalizator g'ovaklarining hajmini, ya'ni katalizator ichki g'ovaklarining solishtirma hajmini (V_{sol}), topish uchun zarrachalarning umumiy g'ovaklar hajmini ($V_{\text{g'ov}}$), shu katalizator zarrachalari massasiga (m_{kat}) nisbati olinadi va quyidagi ifoda bilar topiladi:

$$V_{\text{sol}} = \frac{V_{\text{g'ov}}}{m_{\text{kat}}} \quad (3.14)$$



3.1 – rasm. Reaksiya tezligini katalizator g'ovaklari radiusiga bog'liqligi:

1– multidispers katalizatorlarda, 2–monodispers katalizatorlarda

Katalizatorni g'ovakli tuzilishi: G'ovakning tuzilishini tavsiflash uchun umumiy g'ovak hajmini, ularni kattaligi bo'yicha tarqalishi, g'ovaklar orasidagi bog'liqligini bilish kerak.

G'ovaklarning hajmini aniqlashni Kataliz instituti (Rossiya Fanlar Akademiyasi) quyidagicha usul bilan hisoblashni taklif etadi:

$$V_n = \frac{1}{\rho_{eht}} - \frac{1}{\rho_{haq}} \quad (3.15)$$

Amaliyotda katalizatorlarning g'ovaklar hajmi simobli porometrlarda radiusi – 2,6 nm dan 35000 nm gacha bo'lgan g'ovaklari aniqlanadi.

Katalizatorlarning solishtirma sirt yuzasi

Geterogen katalizda aniqlangan holatlarga ko'ra, katalitik jarayonda faqatgina katalizatorning «faol markaz» deb ataluvchi mikroqismlari ishtirok etadi. Ular katalizator umumiy sirtiga nisbatan juda kam hajmni egallaydi. Bunday markaz rolini anomal valentli ionlar, kristall qirrasida yoki uchlarida joylashgan atomlar, kristall ideal holatidan chetlashuvchi defektlar va boshqalar bajarishi mumkin.

Qattiq katalizatorning katalitik faolligi uning hajmiy sirtiga bog‘liq va bu bog‘liqlik ko‘pchilik holatlarda quyidagi qonuniyatga mos keladi: katalizatorning hajmiy sirti qanchalik katta bo‘lsa, uning «faol markaz»lari va mos ravishda katalitik faolligi ham shunchalik yuqori bo‘ladi.

Katalizator solishtirma sirti uning birlik massaga to‘g‘ri keladigan sirt yuzasi bo‘lib, m^2/g da ifodalanadi.

Amaliyotda solishtirma yuzani hisoblash Brunouer – Emmet – Teller (BET) tenglamasi orqali amalga oshiriladi:

$$\frac{P}{a(P_t - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_t} \quad (3.16)$$

bunda: α – normal sharoitda o‘lchangandagi adsorbatning massasi yoki hajmi, g yoki ml, V_m – normal sharoitda monomolekulyar qavat hosil bo‘lishidagi adsorbatning massasi yoki hajmini izlanayotgan qiymati, g yoki ml, P – adsorbirlangan moddaning miqdorini o‘lchanayotgan vaqtidagi bosim, mm, sim.ust., P_t – to‘yingan bug‘ bosimi. mm.sim.ust., C – BET konstantasi.

Shunday qilib, katalizator yuzasi – S

$$S = \frac{V_m}{22400} \cdot N \cdot S_m \cdot 10^{-20} \quad (3.17)$$

hajmi uchun

$$V = \frac{V_m}{M} \cdot N \cdot S_m \cdot 10^{-20} \quad (3.18)$$

bunda: M – yutiluvchining molekulyar og‘irligi g, N – Avagadro soni, $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, S_m – yutiluvchi molekulasining ko‘ndalang kesim yuzasi, V_m – yutiluvchining 1g qattiq jismdagi monoqavatining miqdori, g.

Quyidagi 3.3 – jadvalda keng qo‘llaniladigan ayrim katalizatorlarning solishtirma sirti qiymatlari keltirilgan.

Jadvaldan ko‘rinadiki, katalizator solishtirma sirti ko‘plab omillarga, masalan kristall modifikatsiya turiga (α - yoki γ -alyuminiy oksidi modifikatsiyasi), turli xil qo‘shimcha va boshqalarga bog‘liq bo‘ladi.

Ayrim katalizatorlarni solishtirma sirt yuzasi

№	Katalizator	Solishtirma sirti, m²/g
1	$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$	5
2	$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$	11
3	$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	215
4	$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Cr}_2\text{O}_3$	160
5	$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$	400
6	Faollashtirilgan ko‘mir	800
7	Seolitlar (kristall alyumosilikatlar)	400 – 800

3.4. Katalizator aktiv komponentlarining yuzasi

Katalizatorlarda aktiv komponentning yuzasini aniqlash, katalizatorning solishtirma yuzasini aniqlashdan ko‘ra muhimroqdir. Katalizatorlarda aktiv komponentning yuzasini aniqlashda xemosorbsiya, elektron – mikroskopik va rentgen usullaridan keng foydalaniladi.

Aktiv komponentlarning yuzasini alohida-alohida xemosorbsiya bilan aniqlash, metallarni moddalarga selektiv sorbsiyalanish xususiyatiga asoslangan.

Tekshirilayotgan aktiv komponentning solishtirma yuzasi – S_{sol} quyidagi formula bilan hisoblanadi.

$$S_{\text{sol}} = \frac{V}{m \cdot \sigma} \quad (3.19)$$

bunda: V – tekshirilayotgan katalizator namunasidagi xemosorblangan gazning hajmi, ml; m^3 , m – namunani massasi, g; σ – tekshirilayotgan komponentdagi gazning solishtirma xemosorbsiyalanishi, ml/m².

Katalizatorlarning namlik miqdori

Katalizatorlar va adsorbentlar namunalarining namlik miqdori chegaraviy adsorbsion sig‘im, shuningdek kapillyarlarning kondensatsiyalangan suv bilan to‘lish darajasi orqali aniqlanadi. Katalizatorlar va adsorbentlar g‘ovaklarida suvning mavjudligi zarrachalarning (ayniqsa isitishda) darz ketishiga, buning

natijasida, katalizator donachalarining maydalanishiga va gidrodinamik sifatlari yomonlashuviga olib keladi.

Katalizatorlarda suv kimyoviy bog‘langan holda va adsorbsiyalashgan holatda bo‘ladi. Bu suvning miqdori katalizator tabiatiga qarab o‘zgarib turadi. Bu katalizatorning olinishi sharoiti hamda havoning nisbiy namligiga muvofiq holda (chunki katalizator havo bilan o‘zaro kontakda bo‘ladi) o‘zgarib turadi.

Texnik sharoitlarda suvning miqdori normallashtirilgan ko‘rsatkichda bo‘lmog‘i zarur. Agar suvning miqdori oshadigan bo‘lsa, katalizatorlarning mustahkamligi hamda aktivligi va selektivligi pasayadi.

Katalizatorlar namunalarining namlik miqdori 550-800 °S harorat oraliklarida isitishda massa yo‘qotilishi bo‘yicha aniqlanadi va quyidagi formula bo‘yicha hisoblanadi:

$$QY = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \quad (3.20)$$

bunda: QY – qizdirishdagi yo‘qotishlar; m_0 , m_1 – qizdirishdan oldingi va keyingi massa.

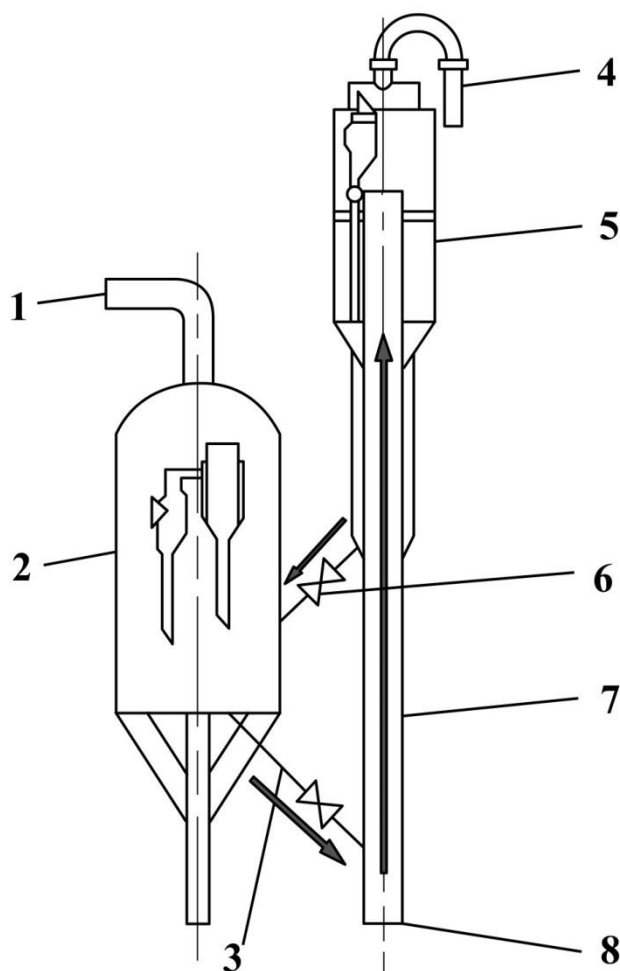
3.5. Katalizatorlarning mexanik mustahkamligi

Katalizator va adsorbent namunalarining mexanik mustahkamligi ularning reaktorlarda o‘zgarmas shaklda saqlanish davomiyligini belgilaydi. Katalizatorlar va adsorbentlar reaktorlarda qo‘zg‘almas qatlamda yoki katalitik kreking qurilmalari, parafinlarni degidrogenlash, olefinlarni oksidlash qurilmalari “mavhum qaynash” qatlamli reaktorlari va regeneratorlarida harakatlanishi mumkin (3.2–rasm).

Katalizatorlar ekspluatatsiyasi vaqtida, ularning donalari reaksiya aralashma bilan ta’sirlashganda, tashish quvurlarida harakatlanishda bir-biri bilan va tashish quvurlari devorlari bilan urilishi natijasida yemirilishga uchraydi.

Tabletkasimon va shariksimon katalizatorlar uchun mexanik mustahkamlik ularni ezish yoki kesish yo‘li bilan aniqlanadi. Krekingning shariksimon katalizatorlari 50 kg/sm² gacha yuklamani ko‘tara oladi. Alyuminiy oksidi turidagi

tabletkali adsorbentlar, alyumokobaltmolibden oksidli katalizatorlar va boshqalar $1,8-2,8 \text{ kg/sm}^2$ gacha yuklamani ko'tara olishi mumkin.



3.2 – rasm. Katalitik kreking lift–reaktorida katalizator harakati sxemasi (strelkalar bilan katalizator harakati yo‘nalishi ko‘rsatilgan): 1 – regeneratsiya gazlari (koksni kuydirishda hosil bo‘ladi), 2 – regenerator, 3, 6 – pnevmotransport liniyalari, 4 – kreking mahsulotlari rektifikatsiyaga chiqarilishi, 5 – separator, 7 – lift–reaktor, 8 – xomashyo kiritish uzeli

3.6. Katalizatorning fazoviy tarkibi

Katalizatorni umumiy fazoviy tahlili uchun asosan 2 usul qo‘llaniladi; 1 – rentgenografiya, 2 – elektron difraksiyasi (elektronografiya). Ba’zi bir muhim masalalarni yechish uchun boshqa fizik usullar: termografiya, magnitni qabul qilish yoki magnitlanish, EPR va spektroskopik usullar qo‘llanilishi mumkin.

3.7. Katalizatorlarning kislotali-ishqorli xususiyatlari

Katalizatorni kislotali xususiyati, asosan uning aktivligini baholash uchun zarurdir. Chunki katalizatorni aktivligi va selektivligi; kreking, riforming, izomerizatsiya, polimerizatsiya, degidratatsiya jarayonlarida uning kislotali xususiyatiga bevosita bogʻliqdir. Hozirgi vaqtda gomogen va geterogen katalizni kislotali mexanizmlari bir-biriga oʻxshashdir. Shuning uchun geterogen katalizda, gomogen katalizdagidek quyidagi tushunchalar mavjud: «Brensted kislotali», «Lyuis kislotali» va Brensted-Lyuis kislota markazlari ishlatiladi.

Lekin kislotali markazlarni katalizator yuzasidagi tuzilishi, bir turdagi kislotali markazni ikkinchi turdagiga oʻtishi va ularni jarayonda katalizatorga taʼsiri hamon munozarali boʻlib qolmoqda.

3.8. Kislota xususiyatiga ega boʻlgan qattiq katalizatorlar

Nazariy tomondan kislotali xususiyatga ega boʻlgan qattiq katalizatorlar asosan toʻrt guruhga ajratiladi:

1. Tabiiy loylar: kaolin, bentonit, seolitlar, montmorillonit.
2. Silikogel, kvars, alyuminiy oksidi va diatomitga yutdirilgan H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_3BO_3 va boshqa mineral kislotalar.
3. Aralash oksidlar; SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , Cr_2O_3 , $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$.
4. Kation almashinuvchi smolalar (kationitlar).

Katalizatorlarning umumiy yoki proton kislotalilik darajasi (K) laboratoriya sharoitida uni titrlash orqali aniqlanadi.

$$K = \frac{T \cdot 1000 \cdot V_1 \cdot V_2}{40 \cdot m_k \cdot V_3} \quad (3.21)$$

bunda: T – ishqor titri, g/ml, V_1 – ishlatilgan ishqor hajmi, ml, V_2 – titrlash uchun olingan eritma hajmi, ml, V_3 – katalizatli eritmani hajmi, ml, m_k – katalizator miqdori, g.

3.9. Katalizatorlarning barqaror faolligi

Katalizatorlarning muhim xususiyatlari quyidagilardan iborat:

- a) faolligi;
- b) selektivligi (tanlab ta'sir etishi);
- v) unumdorligi;
- g) solishtirma sirti;
- e) regeneratsiyalanishi.

Gomogen va geterogen katalizatorlar uchun yuqoridagi xususiyatlarni qisqacha ko'rib chiqamiz.

Katalizator faolligi (B_{kat}) katalizator ishtirokida reaksiyaning nisbiy tezlanishi bo'lib, quyidagi (3.22 va 3.23) tenglamalar bilan ifodalanadi:

$$B_{kat} = \theta' / \theta \quad (3.22) \quad \text{va} \quad B_{kat} = k' / k \quad (3.23)$$

bunda: θ' va θ reaksiyaning katalizator ishtirokida va katalizatorsiz holatdagi tezligi; k' , k - mos ravishdagi reaksiyalarning tezlik doimiylari.

Katalizatorlarni taqqoslashda ularning solishtirma faolligidan foydalaniladi. Gomogen katalizda sirt faolligi o'rniga katalizatorning birlik konsentratsiyasiga keltirilgan reaksiya tezligi, geterogen katalizda esa berilgan haroratda katalizator sirt birligiga mos keluvchi reaksiya tezligi qo'llaniladi.

Arrenius tenglamasiga asosan tezlik doimiysi quyidagicha ifodalanadi:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.24)$$

Bundan kelib chiqib B_{kat} ni quyidagicha ifodalash mumkin:

$$B_{kat} = e^{\frac{\Delta E_a}{RT}} \quad (3.25)$$

Bu tenglama yordamida E_a ning katalizator ishtirokida va katalizatorsiz reaksiya uchun qiymatini bilgan holda B_{kat} ni hisoblash mumkin.

Turli xil katalizatorlar uchun ularning katalitik faolligini miqdoriy jihatdan solishtirishda quyidagi kattaliklardan foydalaniladi:

- a) doimiy haroratda moddalarning reaksiyaga kirishish darajasi;

b) boshqa sharoitlar bir xil bo'lganda, bir xil reaksiyaga kirishish darajasiga mos keluvchi reaksiya harorati;

v) reaksiyaning tezlik doimiysi (agar katalizator ishtirokida reaksiya tartibi o'zgarmasa);

g) faollanish energiyasi qiymati (Arrenius tenglamasidagi oldeksponensial ko'paytuvchi (A) o'zgarmaydigan holat uchun).

Kreking, polimerizatsiya, gidro- va degidrogenizatsiya, degidrosiklizatsiya, riforming, gidrokreking jarayonlari qattiq katalizatorlari amorf va kristall panjaraga ega bo'lishlari kerak. Sanoat katalizatorlari o'rtacha tashqi va ichki ko'rsatkichlar – T , R , reaksiyon aralashma tarkibi, tuzilish o'zgarishi va boshqalar ta'siri ostida faollikning boshlang'ich kattaligini tez o'zgartirmasligi kerak. Katalizatorlar sanoat ekspluatatsiyasi davomida, ularning regeneratsiyalanishi yoki yangi katalizator bilan almashtirilishi kerak bo'lgunga qadar, boshlang'ich faolligini pasaytiradi.

Qattiq katalizatorlar faolligi pasayishining va selektivligi o'zgarishining quyidagi sabablarini ajratib ko'rsatish mumkin:

- organik xomashyoni qayta ishlashda katalizatorlarda koks qatlami yig'ilib, u katalizatorlarning faolligini uzluksiz pasaytirishi mumkinligi;

- xomashyoda metalloorganik birikmalar mavjud bo'lishi mumkinligi, ular katalizator tashqi yuzasida va g'ovaklar ichida yig'iladi. Katalizatorning oksidlovchi regeneratsiyasida esa organik birikmalardan chiqqan koksdan metall oksidlari (V, Ni va boshqalar) hosil bo'lib, ular katalizatorlarda yig'iladi va uning faolligini hamda selektivligini pasaytiradi;

- katalizatorlardan faollashtiruvchi moddalarning yo'qotilishi mumkinligi, masalan riforming katalizatorlaridan xlorning yo'qotilishi;

- isitish va reaksiyon aralashmaning uzoq muddatli ta'siri natijasida katalizator panjarasi tuzilishining o'zgarishi sodir bo'lishi mumkinligi, masalan $[\text{MeO}_4]$ –tetraedrning nafaol $[\text{MeO}_6]$ –oktaedrga aylanishi;

- metall faza mavjudligida tashuvchida qayta kristallanishning sodir bo'lishi mumkinligi;

➤ xomashyoda zaharli birikmalar (As, Hg va boshqalar) qoldiqlari mavjud bo'lishi mumkin bo'lib, ular xomashyodan ajraladi va katalizatorlarda yig'iladi hamda uning faolligini pasaytiradi yoki selektivligini o'zgartiradi.

Qattiq katalizatorlarning sanoat ekspluatatsiyasida ularning tarkibi, tuzilishi, katalizatorlarda aralashmalar miqdorini aniqlash bo'yicha tahlillarni o'tkazish va uning faolligini tiklash (regeneratsiya) usullarini ishlab chiqish lozim, biroq katalizatorni har doim ham 100% ga tiklab bo'lmaydi.

Qattiq katalizatorlar faolligi

Qattiq katalizatorlar faolligi va selektivligi sanoat jarayonlarida maqsadli, ikkilamchi va reaksiyaga kirishmagan moddalarni ajratishda qurilmalarning unumdorligini va energiya xarajatlarini belgilab beradi.

Sanoat sharoitlarida faollikni miqdoriy baholash uchun quyidagilar aniqlanadi:

- boshlang'ich xomashyoning umumiy o'zgarishi;
- maqsadli mahsulot chiqishi;
- xomashyo ma'lum qismining vaqt birligi ichida o'zgarishi tezligi;
- katalizator massasi birligi;
- katalizator hajmiy birligi;
- katalizator yuza maydoni birligi;

Xomashyoning umumiy o'zgarishi ikki usulda aniqlanadi. Birinchi usul bo'yicha yuklangan boshlang'ich xomashyo miqdori m_0 va reaksiyaga kirishmagan xomashyo miqdori t aniqlanadi va bu kattaliklar nisbati bo'yicha o'zgarish x hisoblanadi:

$$x = \frac{m_0 - m}{m_0} \quad (3.26)$$

bunda: m_0 – reaktorga yuklangan boshlang'ich xomashyo massasi; m – reaksiyaga kirishmagan xomashyo massasi.

Ikkinchi usul bo'yicha boshlang'ich modda miqdori n_A^0 va reaksiyaga kirishmagan modda o'zgarishi ulushi quyidagi formula bo'yicha aniqlanadi:

$$x = \frac{n_A^0 - n_A}{n_A^0} \quad (3.27)$$

Xomashyoning umumiy o'zgarishi maqsadli va ikkilamchi mahsulotlar chiqishi summasi bo'yicha aniqlanadi:

$$x = x_1 + x_2 + \dots x_n \quad (3.28)$$

bunda: x_i – maqsadli va ikkilamchi mahsulotlarning chiqishi.

Qattiq katalizatorlar ishtirokida xomashyoning o'zgarishi tezligi katalizatorning qo'zg'almas qatlamida reaktoring doimiy bosimida va oqimda quyidagi formulalar bo'yicha aniqlanadi.

Katalizatorning qo'zg'almas qatlamiga va doimiy hajmga ega reaktori uchun:

$$W = \frac{n_A^0 dx}{m dr} \quad (3.29)$$

$$W = \frac{n_A^0 dx}{V dr} \quad (3.30)$$

$$W = \frac{n_A^0 dx}{S_V dr} \quad (3.31)$$

$$W = \frac{n_A^0 dx}{S_0 V dr} \quad (3.32)$$

bunda: τ – vaqt, sek; V – katalizator qatlami hajmi, m^3 ; S_0 –katalizatorning solishtirma yuzasi, m^2/m^3 .

Ideal siqib chiqarish rejimida ishlovchi oqim reaktori uchun reaksiya tezligi quyidagicha ifodalanadi:

$$W_s = \frac{n_A^0 dx}{m \rho dl} \quad (3.33)$$

$$W_s = \frac{n_A^0 dx}{V_s dl} \quad (3.34)$$

$$W_s = \frac{n_A^0 dx}{S_0 dl} \quad (3.35)$$

$$W_s = \frac{n_A^0 dx}{N S_0 dl} \quad (3.36)$$

bunda: ρ – zichlik; V_s , S_0 va N – birlik hajm, katalizator qatlam maydoni birlik uzunligi va katalizator qatlami uzunligi birligidagi faol moddalar soni.

Ideal aralashtirish rejimida ishlovchi reaktorlar uchun reaksiyalar tezligi algebraik shaklga ega va quyidagi ko‘rinishda ifodalash mumkin:

$$W_s = \frac{n_A^0 x}{m \rho l} \quad (3.37)$$

Katalizator selektivligi maqsadli mahsulot chiqishining xomashyo umumiy o‘zgarishiga nisbati sifatida aniqlanadi:

$$\varphi = \frac{x_i}{x} \quad (3.38)$$

Qattiq katalizatorlar va adsorbentlarning termik barqarorligi

Qattiq katalizator, adsorbent va ular tashuvchilarining termik barqarorligi yoki termik mustahkamligi ularning yuqori harorat ta’sirida, g‘ovak o‘lchamlari, solishtirma yuzasi, faolligi va selektivligi kabi xossalarini o‘zgarishiga qarshiligini anglatadi. Qattiq jismlar odatda avval 200 °S haroratgacha quritiladi, keyin quruq havo oqimida, bug‘-havo aralashmasida yoki toza suv bug‘i muhitida 720-800 °S haroratlarda 3-6 soat davomida toblanadi. Bu qattiq jism tuzilishini barqarorlashtirish, koks qoldiqlaridan regeneratsiyalash sharoitlarida ularning termik qarshiligini 800 °S gacha oshirish imkonini beradi.

Kreking yoki gidrotozalash katalizatorlarini termik ishlov berish g‘ovaklar tuzilishi sezilarsiz o‘zgarishida hajmning kamayishiga olib keladi. Katalizatorlarni issiq suv bug‘i bilan ishlov berish g‘ovaklar buzilishiga va ularning radiusi oshishiga olib keladi. Ikkala holatda ham katalizatorlar solishtirma yuzasi va ularning faolligi pasayishi sodir bo‘ladi. Shuning uchun sanoat sharoitlarida katalizatorlarga termik va issiq suv bug‘i ishlov berilishi 720 °S haroratdan yuqori haroratlarda amalga oshirilmaydi. Biroq katalizatorlarga issiq suv bug‘i bilan ishlov berish katalitik jarayonlarda katalizatorlarni ishlatishdan oldin o‘tkazish lozim, buni seolitalyumosilikat katalizatorlar ishtirokida neft fraksiyalari krekingini suv bug‘i ishtirokida amalga oshirilishi misolida tushuntirish mumkin. Kokslangan katalizator regeneratsiyasini 610 °S gacha haroratda suv bug‘i va issiq havo muhitlarida amalga oshiriladi. Shuning uchun neft fraksiyalari katalitik krekingi qurilmalarida katalizatorlar harorat va suv bug‘i ta’siri ostida bo‘ladi.

Katalitik kreking katalizatorlari termik barqarorligi ularga zol–gel sintezi bosqichida NaX, NaY shaklida seolitlarni yoki ishqoriy–yer IEEU yoki IEEX shaklida seolitlarni qo‘shib oshiriladi. Seolitlarni ularning tarkibida 2,5 % gacha miqdorda ishqoriy–yer elementlarni saqlagan, kreking yoki gidrokreking katalizatorlariga 11 % gacha qo‘shiladi.

Seolitalyumosilikatdagi alyuminiy oksidining miqdori 11 dan 54 % gacha oshirilganida, kreking katalizatorlari termik barqarorligi ham oshadi.

Qattiq katalizatorlar va adsorbentlar termik barqarorligi, ularning g‘ovakliligiga bog‘liq bo‘ladi. Mayin g‘ovakli donalar past g‘ovakli zarrachalarga nisbatan kichikroq termik barqarorlikka ega bo‘ladi. Mayin g‘ovaklarda adsorbsion-desorbsion jarayonlar osonroq borib, ular g‘ovaklar devorlari buzilishiga, g‘ovaklar yopilishiga, g‘ovaklarning qiyshayishiga olib kelishi mumkin. Mayin g‘ovaklarda suv chiqishi bilan OH–guruhlarning bir-biri bilan o‘zaro ta’sirlashishi ehtimoli mavjud bo‘lib, bu g‘ovak devorlari kuchlanganligini oshiradi. Undan tashqari, diametri 0,2-0,6 nm bo‘lgan g‘ovaklarda sezilarli darajada elektrostatik maydonlar hosil bo‘lishi mumkin. Bu maydonlar bir-birini qoplab katalizatorlarning qizishiga, yutiluvchi va reagent molekulalarining g‘ovak devorlariga ta’siri natijasida, g‘ovaklarning buzilishiga olib keladi.

Yirik g‘ovaklarda mazkur ta’sirlar ko‘zga tashlanmaydi va ular mayda g‘ovaklarga nisbatan buzilishga chidamliroq bo‘ladi.

Bu qattiq katalizatorlarni ishlab chiqarishda maqbul sharoitlarni tanlashni talab qilib, ushbu sharoitlar zarrachalarda 6-15 nm chegarasidagi yirikroq o‘lchamdagi g‘ovaklarni olishni ta’minlaydi.

3.10. Qattiq katalizatorlarning issiqlik o‘tkazuvchanligi va issiqlik sig‘imi

Qattiq katalizatorlarning issiqlik o‘tkazuvchanligi deb, vaqt birligi ichida yuza birligi orqali o‘tkaziladigan issiqlikning graduslardagi miqdoriga aytiladi. Katalitik massaning issiqlik o‘tkazuvchanligi yuqori qiymati, katalizator qatlami bo‘ylab haroratning kichik darajalanishini belgilaydi, bu esa o‘z navbatida

katalizator qatlamida doimiy haroratni ushlab turish uchun muhim ko'rsatkich bo'lib hisoblanadi.

Issiqlik sig'imi – katalizator massasi birligini bir gradusga isitish uchun sarflanadigan issiqlik miqdoriga aytiladi:

$$C_V = \frac{dQ_V}{mdT} \quad (3.39)$$

Yoki (3.41) ifodadan integral shaklda katalizatorga muhitdan yoxud muhitdan katalizatorga berilishi mumkin bo'lgan issiqlik miqdori quyidagi formula bo'yicha aniqlanadi:

$$Q_V = mC_V(T_2 - T_1) = \rho_k V_k C_V(T_2 - T_1) \quad (3.40)$$

bunda: m – katalizator massasi; T_1, T_2 – haroratlar; V_k – hajm; ρ_k —katalizator zichligi.

Bu ifodadan kelib chiqadiki, regeneratordan reaktorga chiquvchi katalizator orqali berilishi mumkin bo'lgan issiqlik miqdori, katalizatorning uyulgan zichligiga, katalizator hajmiga va uning issiqlik sig'imiga to'g'ri proporsional bo'ladi. Lift-reaktorlarda yoki kreking qurilmalarining mavhum qaynash qatlami reaktor katalizatorlarning asosiy maqsadi, ularning regeneratordan reaktorga reaksiyon aralashmani uzatishda issiqlik o'tkazilishiga bog'liq bo'ladi. Issiqlik sig'imi va uyulgan yoki haqiqiy zichlik qanchalik yuqori bo'lganida va regeneratorda koks kuydirilishi jarayoni hisobi katalizatorda yig'ilgan energiya, reaktorda reaksiyon aralashmaga ko'proq issiqlik o'tkazilishini ta'minlaydi.

Katalizatorlarni tadqiq qilish usullari va sifat nazorati

Katalizatorlarni tadqiq qilish quyidagi: adsorbsion, spektral, radiochastotali, izotop, magnit, elektrostatik, optik, termogravimetrik, neytronografik, mikroskopik, kalorimetrik, indikatorli, ion almashinuvli va boshqa shu kabi usullarda amalga oshiriladi.

Turli xildagi qattiq katalizatorlar ishlab chiqarish jarayonlari vaqtida boshlang'ich xomashyo sifati, erituvchilar sifati, eritmalar tarkibi va sarfi, har bir bosqichda yarim mahsulotlar sintezi vaqti, reaksiyon sig'implardagi harorat, quritish va qizdirish haroratlari, katalizatorlarning oksidlanish, qaytarilish, galogenlanish,

sulfidlanish darajasi, qattiq katalizatorlarning granulometrik tarkibi, panjaraning kristallik va amorf tuzilishi va boshqa shu kabi ko'rsatkichlarni nazorat qilish va boshqarish bilan olib borilishi lozim. Mazkur ko'rsatkichlar ham laboratoriya sharoitlarida, ham katalizator ishlab chiqarish korxonalarida nazoratga olinishi kerak.

Xomashyo bo'yicha yuqori unumdorlikdagi neft fraksiyalarini qayta ishlash qurilmalari (kreking, riforming, degidrogenlash va h.k.) uchun, katalizatorlarni – tabletkamison, shariksimon, mikrosferik va boshqa shakldagi fraksiyalarining granulometrik tarkibi nazorat qilinadi (3.4 –jadval).

3.4–jadval

Granulometrik tarkibni nazorat qilish usullari

Nazorat uchun katalizator turi va xossalari	Granulometrik tarkibni aniqlash usuli	Zarrachalar diametri, mkm
Zarrachalar geometriyasi	Elakli ajratish	30-5000
	Mikroelaklar	5-500
	Ultrafiltrlar	10^{-2} -100
Mexanik ajratish	Sedimentasiya*	1-100
	Sentrifugalash	10^{-2} -10
	Ultrasentrifugalash	10^{-3} -1
Optik	Mikroskop	10^{-1} -100
	Ultramikroskop	10^{-2} -1
	Elektron mikroskop	10^{-4} -1
	Nefelometr**	10^{-1} -50
	Turbidimetr***	10^{-2} -50
	X–nurlar difraksiyasi	$5 \cdot 10^{-3}$ - 10^{-1}
Elektr	Qarshilik o'zgarishi (Kutler hisoblagichi)	1-100

Sedimentasiya* (lot. sedimentum – cho'kish), dispers faza zarrachalarining (qattiq zarrachalar, suyuqlik tomchilari, gaz pufakchalari) gravitasion maydonda yoki markazdan qochma kuchlar maydonida suyuq yoxud gazsimon dispers muhitda cho'kishi yoki qalqib chiqishi.

Nefelometr** – loyqali muhitlarni miqdoriy kimyoviy tahlil qilish qurilmasi bo‘lib, muhitning muallaq zarrachalari bilan tarqatilgan yorug‘lik intensivligini o‘lchashga asoslanadi.

Turbidimetr*** – suyuqlik analizatori, uning ishlash prinsipi muallaq zarrachalarni saqlagan, tahlil qilinayotgan suyuqlik orqali o‘tuvchi optik nurlanish kuchsizlanishlarini o‘lchashga asoslanadi.

Yarim tayyor katalizator va katalizatorlarning o‘zini sintezi ko‘rsatkichlarini nazorat qilish uchun quyidagi usullardan foydalaniladi (3.5–jadval).

3.5-jadval

Katalizatorlar xossalarini nazorat qilish va o‘rganish usullari

Xossalar	O‘rganish usuli
Kimyoviy tarkib	Sintez va analiz an’anaviy usullari X–flyuoressensiya Aktivasion neytronografiya Emission spektral tahlil Atomar adsorbsiya Alangali fotospektroskopiya
Katalizatorlar kimyoviy birikmalari tabiati va tuzilishi (fazavy tarkib, poliedrik tarkib, poliedrlar tuzilishi va boshqalar)	Rentgenostrukturaviy tahlil Rentgenoflyuoressent tahlil Elektronofotometrik tahlil YAMR, EPR IQ, UF–spektroskopiya Magnit usullar Oje–spektroskopiya Termogravimetrik usullar Xemosorbsiya Kalorimetriya
Katalizatorlar va tashuvchilar tuzilishi (g‘ovaklilik, solishtirma yuza, g‘ovaklarning radiuslari bo‘yicha taqsimlanishi, poliedrik tarkib)	BET usuli va boshqa adsorbsion usullar Porozimetriya, uyulgan va haqiqiy zichlik Yemirilishga chidamlilik, qattqlik, sochiluvchanlik va boshqalar sinovi Xemosorbsiya Rentgenostrukturaviy tahlil

Sanoat sharoitida qattiq katalizatorlarning sintezi jarayonini o'tkazish sharoitlarini o'lchash va nazorat qilish uchun quyidagi usullar qo'llaniladi:

- harorat va bosim o'lchagichlari;
- xomashyo, eritmalar, gazlar sarfi (tarozi, rotametr, diafragmalar va h.k.), yarim va tayyor mahsulotlar hisoblagichlari;
- sath rostlagichlari;
- pH-metr, konsentratometr va boshqa qurilmalar.

Mazkur qurilmalar o'lchagichlarga ega bo'lib, ular signallarni kompyuterga uzatadi, bu esa avtomatik rejimda jarayon ko'rsatkichlarini berilgan darajada saqlab turish imkonini beradi.

Katalizatorlarni tadqiq qilishning amaliy usullari

Rentgenotuzilishli tahlil. Rentgen nurlari to'liqinining kichik uzunligiga ega va tartibi bo'yicha kristalldagi atomlararo masofaga teng yaqin bo'ladi. Bu rentgen nurlarining kristall qirralaridan aks etishi imkonini yaratadi. Tajriba natijalari ko'rsatishicha, rentgen nurlari, ularga nisbatan ma'lum burchak ostida yotgan qirralardan aks etadi. Turli moddalar va aynan bir moddaning aks etadigan nurlari, turli qirralari uchun burchaklar turlicha bo'ladi. Buni kristall panjarasini bir-biriga nisbatan d masofada joylashgan atomar tekisliklarning seriyasi shaklida tasavvur qilish mumkinligi bilan tushuntirish mumkin. Qo'shni tekisliklarda aks etishidan so'ng, nurlar qadami farqi Δ ga teng. Agar aks etish burchagi θ ga, to'lqin uzunligi λ ga teng bo'lsa, Bregg-Vulf formulasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\Delta = n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.41)$$

Agar Δ kesimda to'lqinlarning butun soni joylashsa, aks etgan nurlar bir-biri bilan qoplanadi va intensiv cho'qqi (dog') hosil qiladi, aks holda nurlar bir-birini so'ndiradi. Berilgan elementar yacheyka uchun to'lqinlar amplitudasini, atomlar uchun nisbiy fazalarni va atom koordinatalarini bilib, har bir nuqtadagi elektron zichlikni aniqlash mumkin.

Infraqizil spektrlar. Tadqiqot usuli nurlarning modda orqali o'tishida o'ziga xos yutilish chiziqlari paydo bo'lishiga asoslangan, bu atom (ion) guruhlarning o'z tebranishlari qo'zg'alishi bilan bog'liq. Nurlanish yutilishi tanlab olish qoidalariga asoslanadi. Kvant-kimyoviy hisob-kitoblardan molekulalarning ruxsat berilgan energetik tebranish holatlari quyidagi formula bo'yicha aniqlash mumkin:

$$E_v = nh(v + \frac{1}{2}) \quad (3.42)$$

bunda: n – tebranish kvant soni 0,1,2...; h – Plank doimiysi; E_v – n chi holat energiyasi.

Tanlab olish qoidalariga muvofiq, IQ-nurlanishlar dipol momentlar o'zgarishi mumkin bo'lgan molekulalarda amalga oshishi, nurlanish yutilishida faqat $\Delta_n=+1$ bo'lgan o'tishlar sodir bo'lishi mumkin. Tebranishlar valent va deformatsion turlarga ajratiladi. Ularning kattaligi qattiq katalizator kimyoviy tarkibi va uning tuzilishiga bog'liq bo'ladi.

Yadro–magnit rezonans. Atom yadrosi spin kvant soni $\frac{1}{2}$ ga teng bo'lgan neytronlar va protonlardan tashkil topgan. Agar barcha zarrachalar spinlari juftlashgan bo'lsa, yadro J umumiy kvant spin soni 0 ga teng va u uchun magnit moment M ham 0 ga teng bo'ladi. Agar spin soni 0 ga teng bo'lmasa ($\frac{1}{2}, 1, \dots$), $J=\frac{1}{2}$ va 1 yadrolar uchun magnit tashqi maydonida YAMR spektrlarni kuzatish mumkin. Tashqi magnit maydonni yadroga qo'yganda magnit momentning tashqi maydon bilan o'zaro ta'siri sodir bo'ladi va yadroviy magnit momentning burchak chastotasi (Larmorov chastotasi) bilan aylanishiga olib keladi. Keyinchalik magnit maydonni radiochastotali manba yordamida ustma-ust qo'yib, detektor yordamida manbadan keluvchi energiya yutilishi sodir bo'ladigan chastotani kuzatish va rezonans chastotani o'lchash mumkin. Larmorov chastotasiga erishish uchun kerak bo'ladigan YAMR energiyasi (tashqi magnit maydon H_0) yadroning elektron doirasiga bog'liq bo'lib, mazkur elektron doira yadroni to'sadi va H_0 ni $(1-\sigma)$ kattalikka kamaytiradi, bunda σ -to'silish doimiysi, molekula (poliedr) fragmentlari tarkibi, tuzilishiga bog'liq bo'ladi va YAMR usuli bilan aniqlanadi. H_0 ni aniq

o'lchash murakkab bo'lganligi sababli, amaliy maqsadlarda kimyoviy siljish δ quyidagi formula bo'yicha aniqlanadi:

$$\delta = \sigma_{na} - \sigma_{st} = (H_{na} - H_{st})/H_{st} \quad (3.43)$$

bunda: $\sigma_{na}, \sigma_{st}, H_{na}, H_{st}$ – muvofiq ravishda namuna va standartning magnit maydonlarini to'silish va kuchlanganlik koeffisientlari.

Elektron paramagnit rezonansi. Elektron paramagnit rezonansi usuli mikroto'liqlik chastotalar nurlanishini juftlashmagan spinli elektronlarga ega molekulalar yoki poliedrlar tomonidan yutilishiga asoslanadi. Juftlashmagan spinli elektronlarga ega molekulalar noldan farqlanadigan magnit momentga ega. Mazkur molekulalar paramagnetizmga ega bo'ladi. Molekuladagi elektron magnit momentning $m_s = \pm 1/2$ ga teng qiymatlarini qabul qilishi mumkin. Tashqi magnit maydon yo'qligida magnit dipollar (momentlar) tartibli joylashishga harakat qiladi, biroq issiqlik harakati molekulalarning tartibli joylashuvini buzadi, bu esa ikki marotaba eskirgan spin energetik holatlarning mavjudligiga olib keladi. Tashqi magnit maydon qo'yilishidagi buzilish olib tashlanadi, past energiyali elektronlar ($m_s = -1/2$) maydon bo'yicha yo'naltiriladi, yuqori energiyali elektronlar esa ($m_s = +1/2$) maydonga qarama-qarshi yo'naltiriladi. Mazkur ikkita energetik holat orasida o'tish mikro to'liqlik hudud kvanti yutilishida sodir bo'lib, uning energiyasi quyidagini tashkil qiladi:

$$E = h\nu = g\beta H_0 \quad (3.44)$$

bunda: h – Plank doimiysi; ν – nurlanish chastotasi; β – Bor magnetoni; H_0 – tashqi magnit maydon kuchlanganligi; g – parchalanish spektroskopik faktori, erkin elektron uchun 2,0023 ga teng.

EPR spektri maydon H_0 kuchlanganligini yoki magnit maydon chastotasini o'zgartirib olinadi. EPR usuli poliedrlarda ionlar holatini o'rnatish, shuningdek poliedr simmetriyasini aniqlash, erkin va adsorbsiyalangan holatda molekulalar tavsiflarini aniqlash uchun keng qo'llaniladi.

Magnit usullar. Atomlar va molekulalar elektron tuzilishi ularning yuqori yoki past darajada magnit xossalarni namoyon qilish imkoniyatini belgilaydi.

Elektronlar $S_{1/2}=+1/2$ yoki $S_{-1/2}=-1/2$ momentlarga ega spinlar bilan aniqlanadigan xossalarga ega bo‘ladi. Ba’zi moddalarda elektronlar o‘zaro magnit momentlari bilan kuchli ta’sirlashadi va bu tavsif II tur fazaviy o‘tish past haroratlarda bir-biriga nisbatan tartibli orientatsiyasiga olib keladi, u Kyuri nuqtasi deb ataladi. Mazkur moddalarga ferromagnetik moddalar deb aytiladi.

Aksariyat moddalarda (organik molekularlar) elektronlar juftlashgan bo‘ladi va doimiy magnit momentlarga ega bo‘lmaydi. Elektronlar o‘z orbitallarida aylanib, tashqi magnit maydon bilan o‘zaro ta’sirlashadi, bunda mazkur molekularlarda keltirilgan magnit moment paydo bo‘lishi mumkin. Bunday holat keltirilgan magnetizm, diamagnetizm, moddalar esa diamagnetiklar deb ataladi.

Barcha moddalar – diamagnit, ferromagnit, paramagnit – uchun Kyuri nuqtasidan yuqorida magnitlanganlik kuchi magnit maydon kuchlanganligi H , magnit massasi m va solishtirma magnitlanganlik qiymatlaridan chiziqli bog‘liq bo‘ladi:

$$F = \sigma m \frac{dH}{dx} \quad (3.45)$$

Amaliy tadqiqotlar uchun “magnit moyillik” tushunchasi keng qo‘llaniladi:

$$\chi = \frac{\sigma}{H} \quad (3.46)$$

Solishtirma magnitlanganlik yoki magnit moyillikni, shuningdek Kyuri nuqtasini hisoblash uchun Gui usuli va Faradey usuli qo‘llaniladi.

Gui usulida namunaga magnit maydon kuchlanishining noldan maksimal qiymatigacha ta’siri ko‘rsatiladi, bunda moddalarning moyilligi maydon kuchlanganligiga bog‘liq bo‘lmaydi.

Faradey usulida namuna doimiy kuchlanganlikka ega magnit maydonga joylashtiriladi.

3.11. Katalizatorlar faolligini aniqlash usullari

Katalizatorlarni tadqiq qilish kompleks xarakterga ega bo‘lishi lozim, shuning uchun kontakt massalar, jarayonlar va kataliz elementar aktlari imkon qadar to‘liq tavsiflarini olish imkonini beradigan ko‘plab usullar qo‘llaniladi. Biroq

katalizatorlarni tayyorlashda avvalo ularning faolligini, makrotuzilishini (sirti, g'ovaklilik) va mexanik mustahkamligini aniqlash lozim.

Istalgan katalizatorning eng sezilarli xususiyati bo'lib, uning ma'lum katalitik jarayondagi faolligi hisoblanadi. Faollikni o'rganish metodikasini tanlash reaksiyalar o'ziga xosliklari, tajriba sharoitlari va boshqa ko'rsatkichlarga bog'liq.

Katalitik faollik o'lchovi bo'lib, katalizator ishtirokida reaksiyaning o'rganilayotgan yo'nalishdagi borish tezligi bo'lishi mumkin. Ishlab chiqarish sharoitlarida kontakt massalar faolligini baholashda odatda reaksiya tezligini kontakt hajmi birligiga nisbati bo'yicha hisoblab chiqiladi.

$$\frac{dG_n}{v d\tau} = k\Delta C \text{ yoki } -\frac{dC_d}{v d\tau} = k\Delta C \quad (3.47)$$

Reaksiya tezligini mahsulot konsentratsiyasi C_p vaqt ichida oshishida yoki asosiy dastlabki moddaning maqsadli mahsulotga x ga o'zgarishida (mahsulot chiqishi) ifodalanadi, ya'ni dC_p/dx yoki $dx/d\tau$. Agar reaksiya tezligini asosiy dastlabki moddaning (reagentning) konsentratsiyasi C_d yoki uning boshlang'ich konsentratsiyasi C_b va o'zgarishning umumiy darajasi orqali ifodalasak, u holda izlangan kattalik $dC_b/d\tau$ yoki $C_b dx/d\tau$ ni tashkil qiladi. Bu holatlarda belgilab beruvchi hosila bo'lib $k\Delta C$ chiqadi (adabiyotlarda ba'zan ΔS o'rniga $f(C_d)$ deb yoziladi).

Solishtirma katalitik faollikni, yoki *sirt birligi faolligini* aniqlash uchun ichki sirtini to'laligicha o'lchash va yondan reaksiyada to'liq foydalanish, ya'ni jarayonni kintetik olib borish talab qilinadi. Bu holda reaksiya tezligi quyidagi formulalar bilan ifodalanadi:

$$\frac{dG_n}{S_{solish} \cdot v d\tau} = k\Delta C \quad (3.48)$$

$$-\frac{dG_{dast}}{S_{solish} \cdot d\tau} = \frac{G_{dast}}{S_{solish} \cdot d\tau} = k\Delta C \quad (3.49)$$

Kinetik tavsiflarni aniqlashning turli xil usullari mavjud bo'lib, ular quyidagi asosiy ikkita guruhga ajratiladi: 1) yopiq sistemalarda amalga oshiriladigan statik guruhlar; 2) ochiq sistemalarda amalga oshiriladigan oquvchi guruhlar.

Statik usul

Reaksiyani yopiq sig'imga termodinamik muvozanat o'rnatilguniga qadar yoki boshlang'ich reagentlardan birining to'liq o'zgarishigacha olib boriladi. Reagentlar konsentratsiyasi boshlang'ichdan muvozanatgacha o'zgaradi va muvofiq ravishda qatnashayotgan massalar qonuni (kinetikaning asosiy qonuni) bo'yicha reaksiya tezligi ham o'zgaradi. Diffuzion to'xtalishlar bo'lmaganida va harorat doimiyligida o'rganiladigan ob'ekt uchun quyidagi nisbat mos bo'ladi:

$$-\frac{dC_i}{dl_j} = 0; -\frac{dT}{dl_j} = 0; -\frac{dT}{d\tau} = 0 \quad (3.50)$$

bunda: C_i – reaksiya aralashma komponenti konsentratsiyasi; T – harorat; l_j – reaksiya sistemaning fazoviy koordinatalari; τ – vaqt.

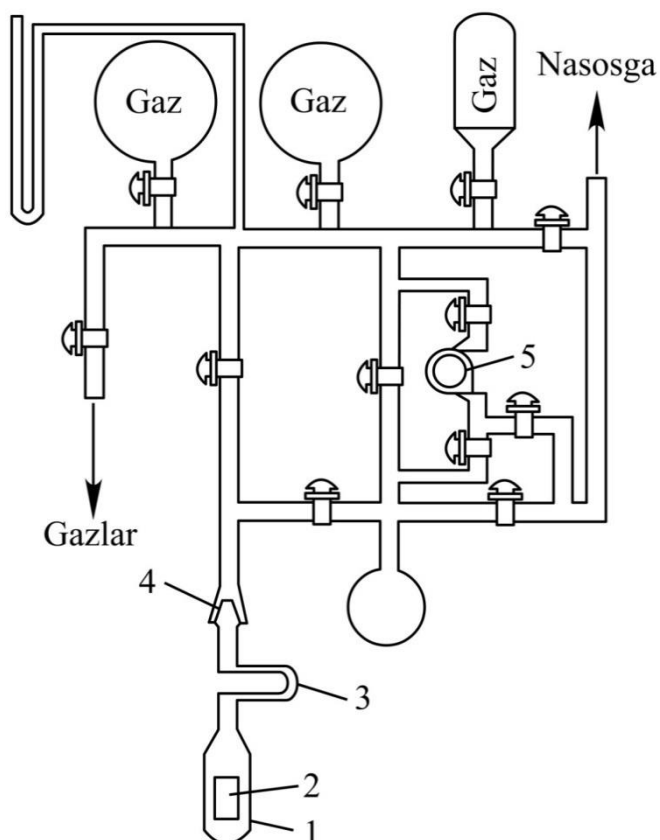
Ko'p hollarda statik usul molekulalar soni o'zgarishiga olib keladigan reaksiya tezliklarini o'lchash uchun qo'llaniladi va bu bosim o'zgarishi bo'yicha reaksiya borishini kuzatish imkonini beradi. 3.5–rasmda vodorodning kislorod bilan reaksiyasi tezligini o'rganish uchun qurilma keltirilgan. Tajribadan oldin unga qoldiq bosim 1,33 MPa o'rnatiladi. Reaksiya davomida vaqtning ma'lum oraliqlarida bosim o'lchanib, u bo'yicha reaksiya tezliklari hisoblab chiqiladi.

Statik usulning asosiy afzalliklari bo'lib, boshlang'ich moddalarning juda kichik miqdori va istalgan shakldagi katalizator bilan ishlay olish, shuningdek bitta tajribada butun kinetik egri chiziqni olish, yuqori sezuvchanlik va o'lchashlar aniqligi hisoblanadi. Biroq mazkur usulda olingan natijalar xulosasi to'g'riligi reaksiyaning kvazistasionar borishi ehtimolligi aniqligiga bog'liq bo'ladi. Statik usulda reaksiya aralashma tarkibi o'zgarishi sezilarli bo'ladi va katalizator yuzasi tarkibi o'zgarishi reaksiyaga nisbatan ancha tezroq boradi.

Statik usul varianti bo'lib reaksiyalarning suyuq fazada borishi (masala, organik moddalarni gidrogenlash) hisoblanadi. Usulning yuqori bo'lmagan sezuvchanligi sababli (gaz fazada statik usuldan farqli ravishda) odatda katalizator donalar, kukun shaklida ishlatiladi.

Statik usul kamchiliklariga uning integral xarakteri (ya'ni tajriba ma'lumotlari differensiyasini o'tkazish), harorat va konsentratsiya ehtimolli

farqlanishi va boshqalar hisoblanadi. Shuning uchun hozirgi vaqtda mazkur usul sanoat katalizatorlari faolligini o'rganishda juda kam qo'llaniladi.



3.5 – rasm. Vodorodning kislorod bilan o‘zaro ta’siri tezligini o‘rganish uchun qurilma: 1 – kontakt kvars jihoz; 2 – palladiyli plastinka; 3 – simob va moylovchilar bug‘larini muzlatish uchun U–simon trubka; 4 – shlift; 5 – kapillyar.

Oquvchan (dinamik) usullar

Sanoatda keng tarqalgan usullar bo‘lib, katalitik faollikni aniqlashning oquvchan usullari hisoblanadi. Oquvchan qurilmalarida reagentlar oqimi ma’lum tezlikda katalizator saqlagan reaksiya sig‘im orqali o‘tkaziladi va jarayon ko‘rsatkichlarini o‘lchash, tarkibning reaktorga kirishdagi, reaktordan chiqishdagi va imkon qadar, mazkur sig‘imning turli nuqtalaridagi tahlillari o‘tkaziladi. Oqim usullari o‘rnatilgan sharoitlarda, ya’ni boshlang‘ich konsentratsiyalar, harorat, bosim, aralashtirish darajasi va boshqa ko‘rsatkichlarning har bir alohida sinovdagi doimiyligida kinetik tadqiqotlarni o‘tkazish imkonini beradi. Bitta tajribadan ikkinchisiga o‘tishda jarayonning alohida ko‘rsatkichlarini berilgan qiymatga

o'lanadi. Quyida oquvchan usulining ikkita eng ko'p tarqalgan usuli: oquvchan va darajalanmagan sirkulyatsion-oquvchan usullar ko'rib chiqiladi.

Oquvchan usuli integral va uzluksiz bo'lib, reaktorga kirishdagi gaz oqimining berilgan konsentratsiyalarida, bosimida, chiziqli va hajmiy tezliklarida jarayonni istalgancha uzoq davom ettirish imkonini beradi. Albatta, reaksiyaga kirishadigan moddalar konsentratsiyalari va boshqa ko'rsatkichlar kimyoviy o'zgarish natijasida reaktor uzunligi (balandligi) bo'yicha o'zgaradi. Mazkur jihoz qurilmalarning konstruktiv tuzilishi soddaroq, sezuvchanligi esa statik usullarga nisbatan pastroq bo'ladi.

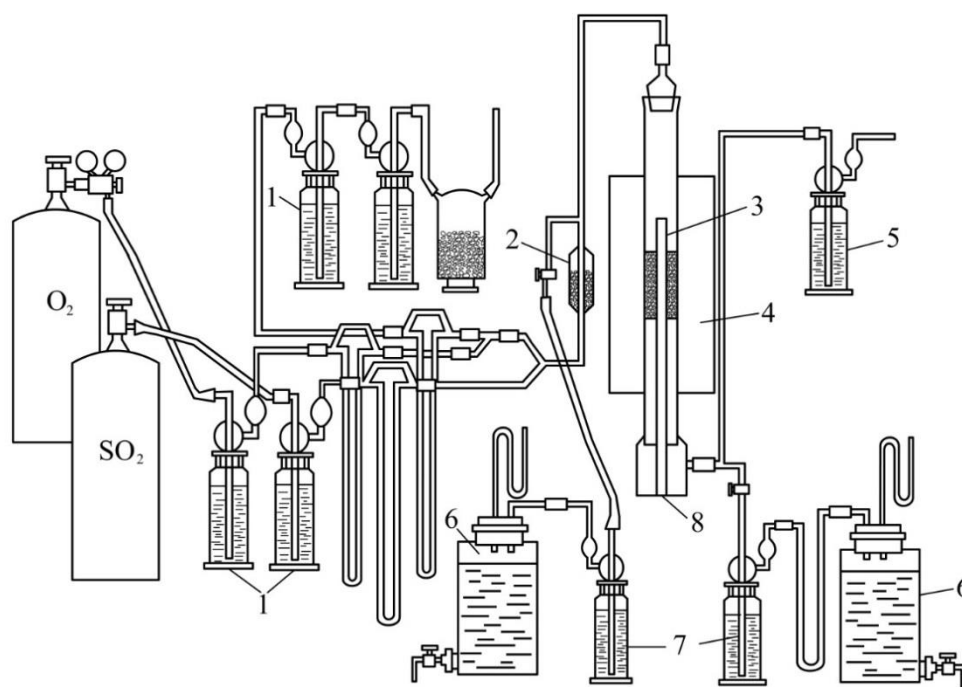
Reaktorda katalizatorning qo'zg'almas qatlamiga ega oqim usulidan foydalanishda odatda shunday ruxsat beriladiki, katalizator qatlamida gaz harakati ideal siqib chiqarish rejimiga to'g'ri keladi, ya'ni bosim, harorat, konsentratsiya radial darajalanishlari hisobga olinmaydi. Muvofiq ravishda, qatlam balandligi N yoki kontakt vaqti τ (chunki τ proporsional N ga) bo'yicha jarayon o'rtacha tezligi kinetik tenglamarni integrallash yo'li bilan aniqlanadi (3.49)-(3.50). Kinetik tenglamalarni analitik hisoblash, odatda, faqat hisoblash mashinalaridan foydalanib amalga oshiriladi. Ularning yo'qligida bog'liqlikni grafik differentsiallashtirish $x = f(\tau)$ dan foydalanib, bu o'z xatoliklarni kiritadi.

Oquvchan usulining asosiy afzalligi – katalizatorning stasionar holatida katalitik faollikni aniqlash imkoniyati hisoblanadi. Jiddiy kamchiligi bo'lib – reaksiya tezligini bevosita o'lchay olmaslik va ideal siqib chiqarish rejimi real sharoitlarida amalga oshirish qiyinligi hisoblanadi.

Biroq oquvchan usulining bir qator afzalliklari (konstruktiv rasmiylashtirish soddaligi, ishning uzluksizligi, katalizatorni sanoat sharoitlarida sinovdan o'tkazish imkoniyati) uning uglerod oksidi, sulfid angidrid, ammiak, spirtlar va boshqa oksidlanishini o'rganishda keng qo'llanishlashini ta'minlaydi. 3.6-rasmda SO_2 ni oksidlash katalizatori faolligini aniqlash uchun oqim qurilmasi keltirilgan.

Gaz aralashmasi aralashtirgich 2 orqali kontakt massali reaktorga uzatiladi. Kontakt trubka 3 uchta mustaqil boshqariladigan nixrom spirallar orqali elektr pechga joylashtirilgan. Bu kontakt massa qatlami turli qismlarida izotermikka yaqinlashishida

haroratni aniqlash imkonini beradi. Qatlam bo'yicha harorat tebranishlari 5 °S dan oshmasligi lozim. Sulfid angidrid konsentratsiyasi uning kontakt trubkagacha va keyin aniqlanadi.

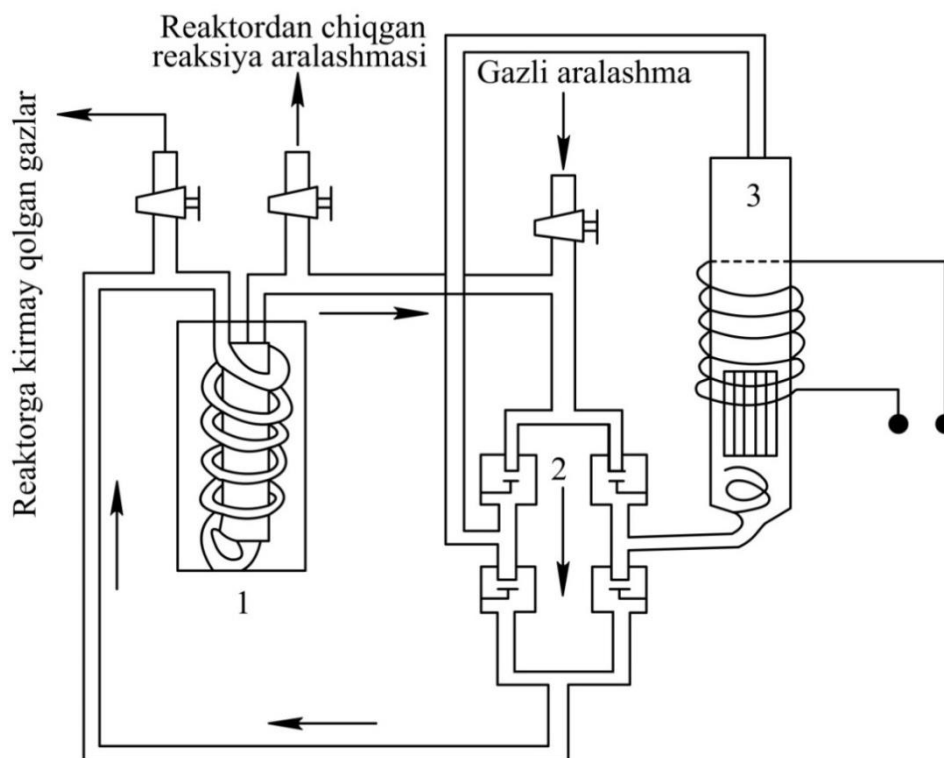


3.6 – rasm. SO₂ oksidlanishi katalizatori faolligini oqim usulida sinovdan o'tkazish uchun standart qurilma: 1 – dreksel; 2 – gazlar aralashtirgichi; 3 – kontakt trubka; 4 – elektr pech; 5 – sulfat kislotali yutib olish sklyankasi; 6 – aspirator; 7 – analizator; 8 – termopara.

Oquvchan usulining qo'llanilishi ideal siqib chiqarish va sistemaning kvazistasionar holati to'g'risidagi ideal siqib chiqarish rejimi haqida soddalashtiruvchi taxminlarni qabul qilishga asoslangan. Mazkur rejimlardan cheklanishlar qo'llanilgan sistemalarda ma'lum darajalanishlarning mavjudligi bilan belgilanadi.

Darajalanmagan sirkulyatsion-oquvchan usul reaksion hududda konsentratsiyalar va haroratlar farqlanishi deyarli yo'qligi sharoitlarida amalga oshiriladi. Ushbu usul geterogen katalitik reaksiyalar kinetikasini prinsipini o'rganish uchun ilk marotaba M.I.Temkin, S.L.Kiperman va L.I. Lukyanova tomonidan qo'llanilgan. Oquvchi-sirkulyatsion sistemada aralashtirish gaz

oqimining uzluksiz kiritilishi va chiqarilishida yopiq sig‘imda katalizator orqali reaksiya aralashmaning intensiv sirkulyatsiyasida ketadi, bunda sirkulyatsiyalanadigan gaz miqdori qayta kiritiladigan boshlang‘ich gaz miqdoridan ancha yuqori bo‘lishi lozim.



3.7 – rasm. Elektromagnit porshen nasosli oqim–sirkulyatsion sistema: 1 – reaktor; 2 – klapan korobka; 3 – sirkulyatsion nasos.

Katta tezlikdagi sirkulyatsiya mexanik, porshenli yoki elektromagnit, membranali va boshqa turdagi nasoslari yordamida amalga oshiriladi. Sirkulyatsion kontur elektromagnit nasos 3 (unumdorligi 600-1000 l/s), qo‘sh harakatli klapan korobka 2 va reaktor 1 dan iborat (3.7 – rasm).

Sikldagi reaksiya aralashmaning yuqori chiziqli tezligi va o‘zgarishning mayda darajasi konsentratsiya va haroratlarning minimal darajalanishlarini belgilab beradi, bunda qatlamni cheksiz kichik deb, reaktorni esa ideal aralashtirish jihozi sifatida ko‘rish mumkin.

Demak, jarayon tezligini mazkur holatda quyidagi nisbatlar bilan ifodalash mumkin:

$$\frac{dG_n}{v\tau}; -\frac{dG_d}{v\tau}; \frac{x}{\tau}; \frac{C_n}{\tau}; \frac{C_d}{\tau}; \quad V_g \frac{C_n}{v}; \frac{C_n}{H} w; \frac{G_n}{S_{solish} v\tau}. \quad (3.51)$$

Sirkulyatsion-oquvchan usulning asosiy afzalliklari sifatida quyidagilarni ko'rsatish mumkin:

- har bir tajribada reaksiya tezligini to'g'ridan-to'g'ri o'lchash;
- reaktorda harorat doimiyligiga erishish osonligi (hatto katta issiqlik effektiga ega reaksiyalar uchun ham), bunga intensiv sirkulyatsiya va katalizator qatlamida o'zgarishlarning kichik darajasi tufayli erishiladi;
- jarayonning to'liq aralashishga o'xshash rejimda, ya'ni tashqi diffuzion to'xtalishlarsiz, konsentratsiya va haroratlar farqlanishi deyarli yo'qligida amalga oshishi;
- katalizatorning istalgan, hatto bir granulagacha miqdori bilan, granulalarning istalgan o'lchamlarida, granula va reaktorning o'lchamlari istalgan nisbatida ishlash imkoniyati.

Donalar ichidagi o'tkazishlar bilan bog'liq buzilish (ya'ni diffuziya ichi to'xtalish) saqlab qolinadi. Uni tushirish sinov davrida katalizator donalari o'lchamini kichraytirishni talab qiladi. O'zgarmas kimyoviy tarkibni saqlab, katalizator donalarining o'lchamini o'zgartirish g'ovakli tuzilishning kontakt massa faolligiga ta'sirini aniqlash, ya'ni donalarning turli o'lchamlarida diffuziya ichi to'xtalishini, shuningdek diffuziya ichi hududidan kinetik hududga o'tishga muvofiq keladigan maksimal o'lchamini aniqlash mumkin.

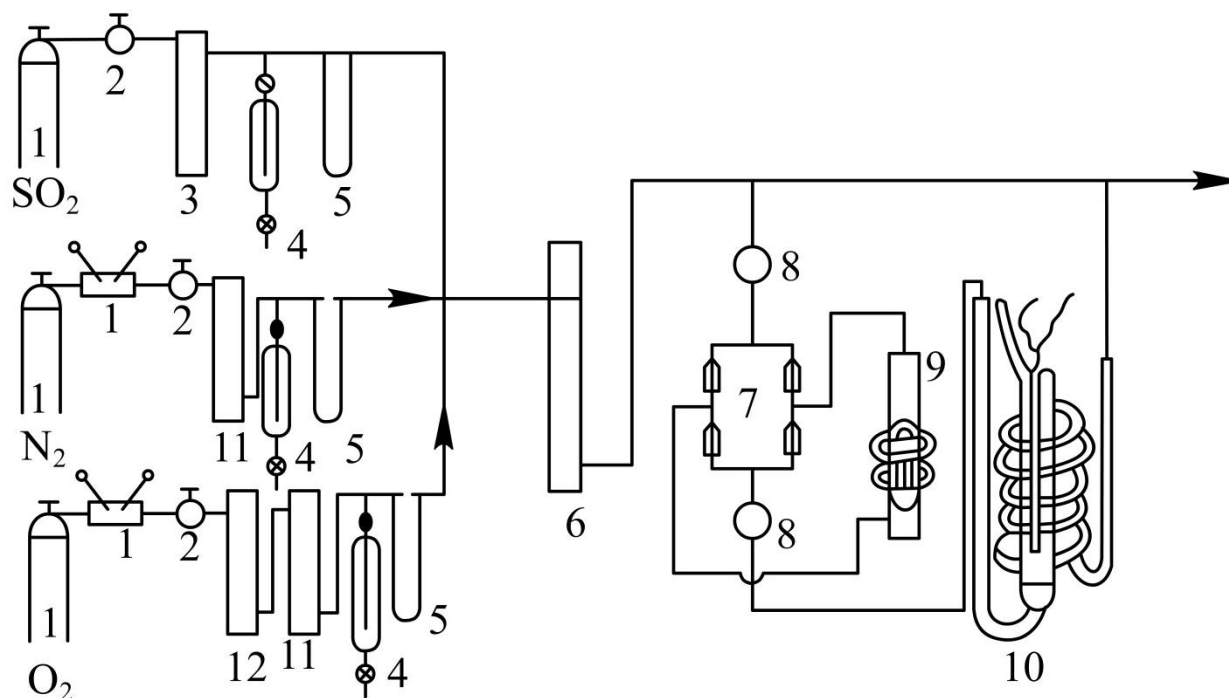
Sirkulyatsion-oquvchan usul kamchiliklariga quyidagilarni kiritish mumkin:

- jihoz tuzilishining murakkabligi;
- stasionar holatga yetkazish uchun boshlang'ich moddalar miqdori va vaqt yetarli bo'lishi talab qilinishi, ba'zi hollarda ikkilamchi jarayonlarning kuchayishi kuzatilishi mumkin.

Sirkulyatsion-oquvchan usulning jiddiy afzalliklari uning reaksiyalar kinetikasini o'rganishda qo'llanilishi maqsadga muvofiqligini tasdiqlaydi.

Oltingugurt oksidini oksidlash uchun sirkulyatsion-oquvchan usulning qurilma sxemasi 3.8 – rasmda ko'rsatilgan.

Oltinugurt oksidi, azot va kislorod ballondan ingichka boshqaruv ventili 2 orqali quritish sistemasiga dozalab uzatiladi. Gazlarning aniq sarfi monostat 4 orqali boshqariladi va reometr 5 bilan o'lchanadi. Keyin gazlar aralashmasi sirkulyatsion konturga tushadi; siklga kirish va chiqishda gaz aralashmasi Reyx usuli bo'yicha tahlil qilinadi.



3.8 – rasm. SO₂ ni oksidlash uchun oqim–sirkulyatsion qurilma sxemasi: 1 – reduktor; 2 – ingichka boshqarish ventili; 3 –H₂SO₄ li barboter; 4 – dibutilftalatli monostat; 5 – reometr; 6 – R₂O₅ li kolonka; 7 – klapan uzatma; 8 –tutqich; 9 – sirkulyatsion nasos; 10 – reaktor; 11 – angidronli kolonka; 12 – CuO li kolonka

SO₃ kondensatsiyasi natijasida klapanlarning “yopishishini” oldini olish uchun klapan uzatma 7 ni doimiy elektr bilan isitish amalga oshiriladi. Reaktor 10 setkali quvur va termopara uchun payvandlangan o'yiqdan iborat. Tajriba vaqtida reaktor haroratni avtomatik boshqarishga ega silindr pechga joylashtiriladi. Qurilma 0 dan 620 °S gacha haroratlarda ishlay oladi. O'zgarish darajasi x quyidagi formula bo'yicha aniqlanadi:

$$x = \frac{(C_b - C_o) \cdot 1000}{(100 - 1.5C_o)} \quad (3.52)$$

bunda: S_b, S_o – muvofiq ravishda SO_2 boshlang‘ich va oxirgi konsentratsiyalari, % (hajm).

Katalizator faolligi Boreskov tenglamasi bo‘yicha hisoblangan tezlik doimiysi bilan xarakterlanadi:

$$\frac{C_d x V_0 \cdot 10^3}{a_{kat} \cdot 3600} \cdot \frac{1}{P_{O_2}} \cdot \frac{1-0,2x}{1-x} \left[\frac{1}{1 - \frac{x^2}{(1-x)^2 P_{O_2} K_m^2}} \right] \quad (3.53)$$

bunda: C_d – SO_2 dastlabki konsentratsiyasi, % (hajm.); x – o‘zgarish darajasi, ulush birligida; a_{kat} – katalizator namunasi massasi, g; ρ – katalizatorning uyulgan zichligi, g/ml; V_0 – normal sharoitda gaz uzatish tezligi, l/s; p_{O_2} – boshlang‘ich gazdagi kislorod parsial bosimi, Pa; K_m – muvozanat doimiysi.

Katalitik faollikni tadqiq qilish differensial usuli mavjud bo‘lib, u katalizatorning kichik miqdorlarida va reaksiyon aralashmaning katta hajmlarida, ya’ni katta hajmiy tezliklarda boradigan odatiy oqim usulidan iborat. Shu tufayli katalizator qatlamida o‘zgarish darajasi farqlanishi katta bo‘lmaydi va o‘zgargan modda miqdori reaksiya tezligi o‘lchovi bo‘lib xizmat qilishi mumkin. Biroq bu usul reaksiya tezligini o‘lchashning yetarlicha aniqligini ta’minlamaydi.

Reaksiya tezligini o‘lchashning sirkulyatsion-oquvchan usullarida katalizator qatlamiga kirish va chiqishda konsentratsion aralashmaning kichik farqini emas, balki sirkulyatsion konturga kirish va chiqishda aralashma konsentratsiyalari katta farqlanishi ishlatiladi. Shuning uchun sirkulyatsion-oquvchan usulda katalitik faollik ancha katta aniqlikda hisoblanishi mumkin.

Ko‘rib chiqilgan usullardan tashqari kontakt massalarning faolligini aniqlashning boshqa bir qator usullari mavjud.

Katalizator muallaq qatlamida reaksiyalar kinetikasini o‘rganish usuli
ba’zi jarayonlarning ishlab chiqarish sharoitlarini modellashtirishda katta ahamiyatga ega bo‘lib bormoqda. O‘lchanma qatlamda reaksiyalarni olib borish modellashtiriladigan jarayonga yaqinlashib boradigan gidrodinamik sharoitlarning puxta tanlanishini talab qiladi. Avvalo, modellashtiriladigan jarayonga analogik

bo'lgan haqiqiy tezlik w va katalizatorni o'lchash boshlanishi tezligi w_v muhim hisoblanadi

Katalizator faolligini tadqiq qilishning impuls usullari

Mazkur usullar so'nggi vaqtlarda keng qo'llanilmoqda. Ular katalizator sifatida xromatografik adsorbent qo'llanilishini va unga vaqt-vaqti bilan reaksiyaga kirishayotgan moddalarni uzatishni nazarda tutadi. Xromatografik kolonkada mahsulotlarning va reaksiyon aralashmaning reaksiyaga kirishmagan komponentlarini ajralishi sodir bo'ladi.

Impuls katalitik mikroreaktorda sistema orqali doimiy tezlikda tashuvchi gaz (inert gaz yoki reagentlarning biri) o'tkaziladi. Reaktorga tashuvchi gazdan oldin reagent kiritiladi. Reaktordan tashuvchi gaz gazoxromatografning termostatlangan kolonkasiga va keyin detektorga tushadi. Usul qisqa vaqt ichida turli haroratlarda ko'p sonli katalizatorlarning nisbiy faolligini va selektivligini baholash imkonini beradi.

Impuls usullari oquvchan sharoitlarda katalitik faollikni aniqlash uchun mos kelmaydi. Biroq ularning yordamida katalitik sirt muvozanatda bo'lmagan nooquvchan jarayonlar uchun kinetik ma'lumotlarni olish mumkin, bu esa reaksiyaning kinetikasi va mexanizmiga chuqurroq kirib borish imkonini beradi. Doimiy haroratda birin-ketin boradigan impulslarni o'rganib, oquvchanlik holat boshlangunicha katalizator faolligi o'zgarishini kuzatish mumkin.

3.12. Katalizatorlar turg'unligini aniqlash

Turg'unlik deb – katalizatorni sanoat sharoitida ishlatilganda uzoq vaqt o'z aktivligini va selektivligini saqlab qolish xususiyatiga aytiladi.

Amaliyotda aniqlangan sanoat me'yoriga ko'ra turg'unlikni pastki darajasi ko'pgina jarayonlar uchun 700 – 750 soat hisoblanadi. Hozirgi vaqtda turg'unlikni umumiy va ilmiy asoslangan aniqlash usullari yo'q. Laboratoriya qurilmasida katalizator sanoat sharoitiga yaqin sharoitda faolligini tamoman yo'qotguncha yoki 40 – 60% aktivligini yo'qotguncha tekshiriladi. Sinov yuqori haroratda, katta konsentratsiyada (xomashyoni hajmiy tezligi), sanoatda ishlatiladigan katalizator

bilan parallel olib boriladi. Standart katalizatorni parametrlari o'zgarmas ko'rsatkich sifatida foydalaniladi. Shu asosda gidrotozalash va riforming katalizatorlarni turg'unligini aniqlashda foydalaniladi.

Turg'unlikdan tashqari katalizatorni ishlash davri, ekspluatatsiya qilishni tavsiflaydigan ko'rsatkichlardan biri bo'lib, uni regeneratsiyalanish oralig'idagi ishlash vaqti hisoblanadi.

3.13. Katalizatorlarni indeks aktivligini aniqlash

Katalizatorlarning faollik indeksi ularning kimyoviy jarayondagi moddalarning o'zgarish darajasiga qarab aniqlanadi. Katalizatorlarning faollik indeksi ularni ma'lum bir jarayon uchun tanlashda va shu bilan bir qatorda katalizatorlarning sifat ko'rsatkichlarini baholash uchun qo'llaniladi. Katalizatorlarning faollik indeksini aniqlash bo'yicha XVII-bobda batafsil berilgan.

Xulosa o'rnida shuni ta'kidlash joizki, ushbu bobda keltirilgan katalizatorlarni tarkibini, g'ovakliligini, tuzilishini, zichligini, ishlash davrini, mustahkamligi va shu kabi xossalarni aniqlashga yordam beruvchi fizik – kimyoviy tahlil usullari, katalizatorlarni yangiligidagi va ekspluatatsiya davridagi xossalarni aniqlashda yordam beradi, bu esa o'z navbatida katalizatorni to'g'ri qo'llashda juda muhimdir.

Tayanch so'z va iboralar

Adsorbent, fraksion tarkib, zichlik, g'ovaklik, mexanik mustahkamlik, solishtirma yuza, issiqlik sig'imi, lift–reaktor, sedimentatsiya, uyulgan zichlik, ehtimolli zichlik, haqiqiy zichlik, makrog'ovakli katalizator, mezog'ovakli katalizator, supermikrog'ovakli katalizator, mikrog'ovakli katalizator, faol markaz, xemosorbsiya, dinamik usul, unumdorlik, termik barqarorlik, seolitalyumosilikat, issiqlik sig'imi, nefelometr, turbidimetr, statik usul, oquvchan usul, katalizator faolligi, turg'unlik, katalizatorlarni indeks aktivligi.

Nazorat savollari

1. Sanoatda ko‘proq qanday shakldagi katalizatorlar ishlatiladi?
2. Qattiq katalizatorlar donalarining o‘lchamlari qanday aniqlanadi?
3. Qattiq katalizatorlarning o‘lchamlarini aniqlashning elash usulini tushuntiring.
4. Qattiq katalizatorlarning o‘lchamlarini aniqlashning sedimentatsiya usulini tushuntiring.
5. Qattiq katalizatorlarning zichliklarini aniqlash ifodalarini tushuntiring.
6. Qattiq katalizatorlarning haqiqiy zichligi qanday aniqlanadi?
7. Qattiq katalizatorlarning ehtimolli zichligi qanday aniqlanadi?
8. Qattiq katalizatorlarning uyulgan zichligi qanday aniqlanadi?
9. Katalizator va adsorbentlarning g‘ovakliligi deganda nimani tushunasiz?
10. M.M. Dubinin g‘ovaklarning chegaraviy o‘lchamlari bo‘yicha adsorbentlar va katalizatorlarning qanday sinflashni taklif qilgan?
11. Katalizatorlarning g‘ovakligi qanday aniqlanadi?
12. Katalizatorlarning solishtirma sirt yuzasi qanday aniqlanadi?
13. Brunouer – Emmet – Teller (BET) tenglamasini yozing va tushuntiring.
14. Katalizator aktiv komponentlarining yuzasi qanday aniqlanadi?
15. Katalizatorlarning namlik miqdori qanday aniqlanadi?
16. Katalizatorlarning mexanik mustahkamligi qanday aniqlanadi?
17. Qattiq katalizatorlarning mexanik mustahkamlikni aniqlashning dinamik usulini tushuntiring.
18. Qattiq katalizatorlarning mexanik mustahkamligini aniqlashning statik usulini tushuntiring.
19. Katalizatorning fazoviy tarkibi qanday usullarda aniqlanadi?
20. Katalizatorlarning kislotali–ishqorli xususiyatlari nimani belgilaydi?
21. Kislota xususiyatiga ega bo‘lgan qattiq katalizatorlarni yozing.
22. Katalizatorlarning muhim xususiyatlari nimalardan iborat?
23. Katalizatorlarning barqaror faolligi deganda nimani tushunasiz?

24. Qattiq katalizatorlar va adsorbentlarning termik barqarorligi qanday aniqlanadi?
25. Qattiq katalizatorlarning issiqlik o'tkazuvchanligi deb nimaga aytiladi?
26. Katalizatorlarning issiqlik sig'imi deganda nimani tushunasiz?
27. Katalizatorlarni tadqiq qilish usullari nimalardan iborat?
28. Granulometrik tarkibni nazorat qilish usullarini tushuntiring.
29. Katalizatorlar xossalarini nazorat qilish va o'rganish usullarini tushuntiring.
30. Katalizatorlarni tadqiq qilishning amaliy usullarini tushuntiring.
31. Katalizatorlar faolligini aniqlash usullarini tushuntiring.
32. Katalizator faolligini tadqiq qilishning impuls usulini tushuntiring.
33. Katalizatorlar turg'unligini aniqlash nima uchun kerak?
34. Katalizatorni turg'unligi deb nimaga aytiladi?
35. Katalizatorlarni indeks aktivligini aniqlash usulini tushuntiring.

III-bobni mustahkamlash bo'yicha test savollari

1. **Shariksimon katalizatorlarning mexanik eskirishi qaysi asbobda aniqlanadi?**
 - a) Erlift;
 - b) Aryometr;
 - c) Viskozometr;
 - d) Reometr.
2. **Quyidagilardan qaysi biri qattiq katalizatorning uyulgan zichlikni aniqlash ifodasi?**
 - a) $\rho_{uyu.} = \frac{m}{V_{kat}};$
 - b) $\rho_{eht.} = \frac{m}{V_k - V_b};$
 - c) $\rho_{haq.} = \frac{m}{V_m};$
 - d) $d = \frac{m_b}{m_s}.$

3. Quyidagilardan qaysi biri qattiq katalizatorning ehtimolli zichlikni aniqlash ifodasi?

a) $\rho_{haq.} = \frac{m}{V_m}$;

b) $\rho_{eht.} = \frac{m}{V_k - V_b}$;

c) $d = \frac{m_b}{m_s}$;

d) $\rho_{uyu.} = \frac{m}{V_{kat}}$.

4. Quyidagilardan qaysi biri qattiq katalizatorning haqiqiy zichlikni aniqlash ifodasi?

a) $d = \frac{m_b}{m_s}$;

b) $\rho_{uyu.} = \frac{m}{V_{kat}}$;

c) $\rho_{ex.} = \frac{m}{V_k - V_b}$;

d) $\rho_{haq.} = \frac{m}{V_m}$.

5. $F_e = \frac{(l_1 - l_2) \cdot F_0}{l_2}$ ushbu ifoda orqali tabletkali katalizatorlarning.....

hisoblanadi?

a) Mexanik mustahkamligi;

b) Uyulgan zichligi;

c) Tarkibidagi namligi;

d) Fraksion tarkibi.

6. Mikrog'ovakli qattiq katalizatorlarning ekvivalent radiusini belgilang.

a) 1,5÷100 nm gacha;

b) 1,5 nm dan kam;

c) 100÷5800 nm gacha;

d) 5800 nm dan yuqori.

7. Mezog'ovakli qattiq katalizatorlarning ekvivalent radiusini belgilang.

a) 1,5 nm dan kam;

b) 100÷5800 nm gacha;

- c) 5800 nm dan yuqori;
- d) $1,5 \div 100$ nm gacha.

8. Makrogʻovakli qattiq katalizatorlarning ekvivalent radiusini belgilang.

- a) 1,5 nm dan kam;
- b) $1,5 \div 100$ nm gacha;
- c) $100 \div 5800$ nm gacha;
- d) 5800 nm dan yuqori.

9. Supergʻovakli qattiq katalizatorlarning ekvivalent radiusini belgilang.

- a) 1,5 nm dan kam;
- b) $1,5 \div 100$ nm gacha;
- c) $100 \div 5800$ nm gacha;
- d) 5800 nm dan yuqori.

10. Idishga solingan granulasi katalizator umumiy holda qanday hajmlardan tashkil topgan?

- a) V_n – katalizator gʻovaklari hajmi; V_z – katalizator zarrachalari (donalari) orasidagi boʻshliq hajmidan;
- b) V_m – katalizator materiali hajmi; V_n – katalizator gʻovaklari hajmi; V_z – katalizator zarrachalari (donalari) orasidagi boʻshliq hajmidan;
- c) V_m – katalizator materiali hajmi; V_z – katalizator zarrachalari (donalari) orasidagi boʻshliq hajmidan;
- d) V_m – katalizator materiali hajmi; V_n – katalizator gʻovaklari hajmidan.

11. $V_n = \frac{1}{\rho_{eht}} - \frac{1}{\rho_{haq}}$ ushbu ifoda orqali qattiq katalizatorlarni qaysi xossasi aniqlanadi?

- a) Katalizatorning mexanik mustaxkamligi;
- b) Katalizatorning gʻovaklarini hajmi;
- c) Katalizatorning zichligi;
- d) Katalizatorning selektivligi.

12. $d_{ekv} = \frac{18\eta - \theta_{ch}}{(\rho_{eht} - \rho_s)g}$ ushbu ifoda orqali qattiq katalizatorlarni qaysi xossasi aniqlanadi?

- a) Katalizatorning mexanik mustahkamligi;
- b) Katalizatorning zichligi;
- c) Katalizatorning selektivligi;
- d) Zarrachaning diametri.

13. Qattiq katalizator zarrachalarini o'lchami 0,5-1 mkm bo'ganda fraksion tarkibini aniqlash uchun qanday usul qo'llaniladi?

- a) Elakda elash usuli;
- b) Sedimentatsiya usuli;
- c) Tarozida tortish usuli;
- d) Erlift usuli.

14. Katalizator turg'unligiga berilgan to'g'ri tarifni toping?

- e) Sarflanmaydigan begona moddalar yordamida kimyoviy reaksiyalarni tezlashish hodisa;
- f) Katalizatorni sanoat sharoitida ishlatilganda uzoq vaqt o'z aktivligini va selektivligini saqlab qolish xususiyati;
- g) Reaksiyada ishtirok etuvchi reagent va katalizatorlar turli xil agregat holatda bo'lgan kataliz;
- h) Reaksiyada ishtirok etuvchi reagentlar va katalizatorlar bir xil agregat holatda bo'lgan kataliz.

15. Qattiq katalizator zarrachalarini o'lchami 40-60 mkm dan katta bo'ganda fraksion tarkibini aniqlash uchun qanday usul qo'llaniladi?

- a) Sedimentatsiya usuli;
- b) Elakda elash usuli;
- c) Tarozida tortish usuli;
- d) Erlift usuli.

IV-BOB. KATALIZATOR AKTIVLIGIGA TURLI OMILLARNING TA'SIRI

Katalizator faolligi sanoat jarayonlari qurilmalarning maqsadli, yonaki va o'zgarmagan moddalarni parchalashga ketgan quvvati va energiya xarajatlari bilan hisoblanadi.

Sanoat sharoitida faollikni miqdoriy baholashda quyidagilar aniqlanadi:

- xomashyoning umumiy o'zgarishi;
- maqsadli mahsulot chiqishi;
- ma'lum vaqt birligida ma'lum bir xomashyo miqdorining o'zgarish tezligi;
- katalizatorning birlik massasi;
- katalizatorning hajm birligi;
- katalizator yuza maydonining birligi;
- faol markaz birligiga.

Shu bilan bir qatorda, katalizatorning katalitik jarayondagi faolligi ushbu jarayon sharoitlari: harorat, bosim, reagentlar konsentratsiyasi, katalizatorning maydalanganlik darajasi, jarayonda qo'llaniladigan qo'shimcha reagentlar kabi omillarga bog'liq bo'ladi.

4.1. Haroratning ta'siri

Katalitik jarayonda boshqa ko'rsatkichlarga nisbatan, haroratni boshqarishning qisman imkoniyati mavjud. Ekzotermik jarayonlar uchun harorat ikki tomonlama ta'sir ko'rsatishi mumkin: birinchidan, haroratning oshishi jarayon tezligi konstantasining ko'tarilishiga olib keladi. Ikkinchidan, ekzotermik jarayonlarda haroratning ko'tarilishi jarayon muvozanatini buzadi. Katalizatorlarga ham ushbu harorat o'zgarishi turlicha ta'sir ko'rsatadi. Birinchidan, katalizatorlar jarayon haroratining ko'tarilishi, uning faollanish energiyasi talab qilgan haroratgacha ko'tarilgan sari faolligi oshib boradi. Faollanish energiyasi harorati har bir katalizatorning tarkibi va fizik-kimyoviy xossalariga bog'liq bo'ladi.

Faollanish energiyasi haroratidan o'tgandan so'ng katalizator faolligi pasayadi yoki qo'shimcha reaksiyalar ketishini tezlashtiradi. Ikkinchidan, katalitik jarayon katalizator faollanish energiyasi haroratidan past haroratlarda o'tkazilsa, unda ushbu katalizator juda past faollik namoyon etishi yoki umuman ishlamasligi ham mumkin.

Endotermik jarayonlarda (issiqlik yutilishi bilan boradigan jarayonlar) harorat pasayishi ehtimoli yuqori bo'ladi. Bu esa o'z navbatida haroratning butun reaktor bo'ylab teng taqsimlanmasligiga olib kelishi mumkin. Bu vaziyatda katalizatorlarining katalitik faolligi haroratning o'zgarishiga qarab o'zgarib turadi. Bu esa jarayon mahsulotlari kimyoviy tarkibini turli xilda bo'lishiga, katalizatorning ishlash vaqtini kamayishiga va shunga o'xshash bir qator kamchiliklarga olib kelishi mumkin.

4.2. Bosimning ta'siri

Bosim ham katalizator faolligiga jiddiy ta'sir ko'rsatadigan omillardan biri bo'lib, har bir katalizatorning faollanishi uchun ma'lum bir bosim talab etiladi. Masalan, platinali katalizator 1-4 MPa, nikelli katalizatorlar 3-5 MPa, molibden, kobalt, volframli katalizator esa 5-8 MPa bosimlar oralig'ida katalitik faollikni namoyon etadi.

4.3. Reagentlar konsentratsiyasining ta'siri

Katalitik jarayonlarga uzatiladigan xomashyo va reagentlarning tarkibi va miqdori o'z navbatida katalitik jarayonning selektivligiga ta'sir ko'rsatadi. Katalitik jarayonga uzatiladigan xomashyoga katalitik jarayonning maqsadi va ishlatiladigan katalizatorining turiga qarab ma'lum talablar qo'yiladi. Bu talablar quyidagilardir:

- xomashyoda katalizator uchun zahar hisoblangan moddalarning bo'lmasligi (bo'lsa katalizator tezda zaharlanadi);
- xomashyoda smola asfaltenli moddalarning bo'lmasligi (bo'lsa katalizator tezda kokslanadi);

➤ xomashyo tarkibining keskin o'zgarishi (o'zgarsa katalitik faollik pasayadi);

➤ xomashyo uzatilish tezligining keskin o'zgarishi (oshsa reaksiya unumi pasayadi, tushsa katalizatorida koks hosil bo'lishi oshadi)

Quyida katalitik riforming jarayoniga uzatiladigan xomashyo va reagentlarning konsentratsiyalari ta'siri izohlangan.

Xomashyoning sifati

Xom ashyo kimyoviy tarkibi, haydalishi va zichligi bo'yicha xarakterlanadi.

Xom ashyo qancha kam parafinlangan bo'lsa, ya'ni naftenlar bilan to'yingan, uni riformatlash shuncha oson kechadi va aksincha, parafinlangan xom ashyo murakkabroq riformatlanadi, buning uchun degidrosiklizatsiyaning qulay sharoitlarini ta'minlash kerak, buni amalga oshirish qiyinroq kechadi.

Haydash xom ashyo komponentlarining harorat bo'yicha tarqalishini xarakterlaydi. Xomashyo qaynash oxirining yuqori harorati 180 °S da. Riforming blokida gidrotozalangan xom ashyodan foydalaniladi. Sabab riforming jarayoni katalizatori bo'lmish pilatina uchun oltingugurt zahar hisoblanadi.

Tarkibida vodorod saqlagan gazning aylanish karraligi

Tarkibida vodorod saqlagan gazning (TVSG) aylanishi karraligining tavsiya etilganidan yuqori ko'tarilishi jarayonning unumdorligini pasaytiradi.

TVSG aylanishi karraligining pasayishi katalizatorida yuqori koks hosil bo'lishiga olib keladi.

Aylanma gazda vodorodning konsentratsiyasi (miqdori)

Aylanma harakatlanayotgan gazda vodorod konsentratsiyasining pasayishi katalizatoridagi yuqori koks hosil bo'lishiga olib keladi, riforming asasiy reaksiyalari tezligini oshiradi.

Katalizatorning faolligi

Katalizator metallari oksidlar ko'rinishida hozir bo'ladi va ularni katalizator faol bo'lishi uchun vodorod yordamida tiklash zarur.

Tiklanishida metall fazasining yaxshi dispersiyasini ta'minlash uchun, tiklanishidan oldin katalizator dastlab yuqori haroratda qurishi kerak.

Katalizator metall funksiyasining faolligi uchun metallning yaxshi dispersiyasi birlamchi ahamiyatga egadir (gidrirlash – degidrirlash faolligi), uning faolligi ko‘rsatkichlarini dispersiyaga bog‘liq holda siklogeksanning benzolga degidrirlash reaksiyasi bilan tavsiflash mumkin.

Ma’lumki katalitik jarayonlar juda murakkab hisoblanadi. Xomashyo va reagentlar konsentratsiyasining o‘zgarishi turli jarayonlar uchun turlicha bo‘ladi. Shuning uchun yana bir misol sifatida Buxoro neftni qayta ishlash zavodida gazoylni gidrotozalash jarayonida xomashyo va reagentlarning konsentratsiyalarini o‘zgarishini jarayonga ta’sirini ko‘rib chiqamiz.

Xom ashyoni yetkazish hajmiy tezligi

Bu qiymat o‘zidan, 1 soatda yetkaziladigan suyuq xom ashyoning to‘kilish zichligi bo‘yicha hisoblangan katalizator hajmiga nisbatini bildiradi.

Xomashyo hajmiy tezligining oshishi natijasida katalizator bilan muloqot davomiyligi kamayadi, oltingugurtdan tozalash chuqurligi pasayadi, vodorod sarfi pasayadi va katalizatorning kokslanish darajasi oshadi.

Tarkibida vodorod saqlagan gaz aylanma harakatining karraligi

Gidrotozalash jarayoni vodorodning keragidan ortiq miqdorida amalga oshiriladi. Tarkibida vodorod saqlagan gaz aylanma harakatining optimal karraligi mavjud, u quyidagini tashkil etadi: 1 m³ suyuq xomashyoga 45-60 m³ aylanma harakatdagi TVSG.

Optimal qiymatdan past karralikda – molekulyar vodorodning etarli bo‘lmagan miqdori hisobiga oltingugurtdan tozalash darajasi pasayadi.

Aylanma harakat karraligining optimal qiymatdan oshganida, uning katalizator bilan muloqoti davomiyligining kamayishi hisobiga, desulfidlash darajasi pasayadi.

Aylanma harakatdagi gazning tozaligi

Aylanma harakatdagi gazda vodorod konsentratsiyasining kamayganida, vodorodning partsial bosimi pasayadi, binobarin xomashyoni oltingugurtdan tozalash darajasi pasayadi va katalizatorning kokslanish tezligi oshadi.

Aylanma harakatdagi gazda vodorod sulfid miqdorining oshishi bilan gidrotozalash samaradorligi pasayadi.

Gidrotozalashning issiqlik samarasi

Oltinugurtli va boshqa geteroatomli birikmalarni gidrirlash reaksiyalari issiqlik ajralishi bilan kechadi (ekzotermik), shuning uchun jarayonni mumkin qadar past haroratda o'tkazish kerak. Xomashyo (gazoylda) oltinugurt qanchalik ko'p bo'lsa, gidrodesulfidlash ekzotermik reaksiyalarining ajraladigan issiqlik miqdori shuncha ko'p bo'ladi.

4.4. Katalizatorlarni maydalanganlik darajasining ta'siri

Ma'lum miqdorda olingan katalizator donachalari maydalashgan sari, katalizatorning yuzasi oshib boradi. Natijada katalizatorni reagentlar bilan kontakti yaxshilashadi va katalitik faolligi oshadi. Boshqa tomondan donachalar maydalashtirilgan sari reagentlarini katalizatorida diffuziyalanishi kamaya boradi, bu esa katalizator aktivligini kamayishiga olib keladi. Qattiq katalizatorlar ishtirokida boradigan jarayonlarda katalizator donachalarini o'lchami (silindr simon va shunga o'xshash bo'lganda 7x5 mm, 4x5 mm, 5x5 mm, sharsimon bo'lganda diametrlar asosan 0,8÷2,2 mm oralig'ida) kattalikda bo'ladi. Maydalangan katalizatorlarning reaktorga yuklanganda gidravlik qarshiligi oshib ketadi. Mayda kukun holidagi katalizatorlar (o'lchami asosan 40÷200 mkm oralig'ida) mavhum qaynash qatlamli katalitik jarayonlarda qo'llaniladi. Kukunsimon katalizatorlarning yo'qotilishi ham osondir, chunki ular reaksiya mahsulotlari bilan jarayondan chiqib ketishi mumkin. Katalizator yo'qotilishini oldini olish uchun reaktorlarga qo'shimcha qurilmalarni kiritish talab qilinadi. Masalan mavhum qaynash qatlamli katalitik kreking reaktorlarida siklonlarning o'rnatilishi jarayonni murakkablashtiradi. Bu o'z navbatida ortiqcha iqtisodiy xarajatni keltirib chiqaradi.

4.5. Katalitik jarayonda qo'llanadigan qo'shimcha reagentlar ta'siri

Hozirgi kunda katalitik jarayonlarni samarasini oshirish va jarayonda qo'llaniladigan katalizatorlarning xizmat muddatini uzaytirish maqsadida, katalitik jarayonlarga turli xildagi qo'shimchalar yani kimyoviy moddalar qo'shilmoqda. Umuman olib aytganda katalitik jarayonga kimyoviy moddalar quyidagi maqsadlarda qo'shiladi.

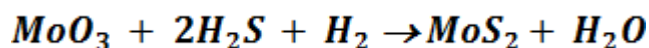
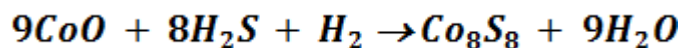
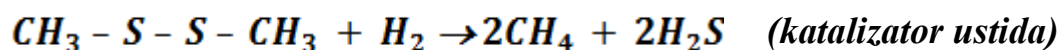
- katalizatorlarni xizmat muddatini uzaytirish (sulfidlash);
- qattiq katalizatorlarni mustahkamligini oshirish uchun (suv qo'shish);
- qattiq katalizatorlarni kokslanishini oldini olish (TVSG qo'shish);
- katalizatorlarni kislotalik xossasini oshirish (galogenlar kiritish);
- katalizatorlarni selektivligini oshirish (sokatalizator kiritish) va hokazolar.

Uglevodorodli xomashyolarni katalitik qayta ishlashda reaktorli bo'linga xomashyoni uzatishdan oldin katalizatorni dastlabki sulfidlash jarayoni amalga oshiriladi. Ayrim hollarda yetkaziladigan katalizatorlar yetarli darajada sulfidlangan holatda keltiriladi. Agar katalizator sulfidlanmagan holatda yetkazilgan bo'lsa, bunda uni sulfidlash prosedurasi quyidagicha bo'ladi:

Katalizatorni uning faol shakliga aylantirish uchun, reaktorli apparatga xomashyoni uzatishdan oldin, uni sulfidlashga duchor etish lozim. Agar katalizator sulfidlashga duchor etilmasa, unda qurilmaning tarkibida metall bo'lgan katalizator bilan ishlashi yetkaziladigan xomashyoning krekingiga, katalizator yuzasida koksning to'planishiga va katalizator faolligining tezda yo'qolishiga olib keladi. Quyida distilliyatlarni gidrotozalash jarayonida ishlatiladigan katalizatorning sulfidlash keltirilgan.

Sulfidlantiruvchi reagent sifatida, dimetildisulfid (DMDS)ning parchalanishi oqibatida hosil bo'ladigan H_2S xizmat qiladi. DMDSning fizik-kimyoviy xossalari 4.1- jadvalda keltirilgan.

Oksidlar shaklidagi katalitik metallar tegishli sulfidlarni hosil qilish bilan reaksiyaga kiradi. Bu reaksiyalar quyidagi tenglamalar bo'yicha o'qib o'tadi:



DMDSning parchalanishi, H_2S ning absorbsiyasi ekzotermik jarayonlar hisoblanadi, shuning uchun sulfidlash jarayonida katalizator qatlamlarida haroratning katta bo'lmagan oshishi kuzatiladi.

4.1-jadval

Dimetildisulfid (DMDS) fizik-kimyoviy xossalari

№	Ko'rsatkichlar	Miqdor
1.	Rangi, och sariq	-
2	Tozaligi, % dan kam emas	98
	tipli, % dan kam emas	99,5
3	Metilmerkaptanlar tarkibi, %, dan ortiq emas	1,0
4	Suv, % dan ortiq emas	0,06
5	Molekulyar massasi, g/mol	94,2
6	Oltingugurt, % hajm	68,1
7	Solishtirma vazni	1,0625
8	Qotish nuqtasi, °S	-84,7
9	Qaynash nuqtasi, °S	109,6
10	25 °S da bug'larning tarangligi, mm.rt.st.	28,6
11	Bug'larning zichligi kg/m ³	3,24
12	Xiralanish nuqtasi, °S dan ortiq emas	5,0
	tipli, dan ortiq emas	-10
13	20 °S da qovushoqligi, santipuaz	0,62
14	Chaqnash harorati, °S	16,0
15	Suvda eruvchanligi	erimaydi

Sulfidlash jarayonidan oldin katalizatorning tiklanishiga yo'l qo'ymaslik kerak, chunki bu katalizatorning o'zi uchun zararlidir.

Metall oksidining tiklanishi, aglemeratlarning hosil bo'lishiga olib keladigan, bu metallning qizishi natijasida yaxlitlanishini oshiradi va shu tariqa, metallning faol (katalitik) yuzasi kamayadi.

Mahsulot oksidlar shaklida bo'lganida, metallni sulfidlash uchun bu jarayonning tezligi, vodorod va H_2S aralashmasini ishlatganda, ancha yuqori bo'ladi.

Katalizatorni dastlabki tiklash jarayonida, solishtirma hajmlarning muqarrar o'zgarishlari sabab, katalizator donalarida bosimning mahalliy kuchlanishining to'planishi va o'sishi, so'ngra darrov to'g'ri qarama-qarshi, katalizator sulfidlashga duchor etilishi va bunda material hajmining ko'payishi effekti kuzatiladi. Bunday qisilish va kengayish katalizatorning mexanik turg'unligiga zararli ta'sir o'tkazadi.

Katalizator sulfidlanishi to'liq bo'lmaganida, yetkaziladigan xomashyo isigan paytda, qolgan tiklangan metallar mahalliy qizib ketishga va katalizator yuzasida koksning nihoyatda ko'p to'planishiga olib kelishi mumkin.

Gazning va suyuqlikning aylanma harakatida sulfidlash jarayonini o'tkazish, faqat gazni ishlatib sulfidlashga qaraganda afzalroq, chunki bu katalizator qatlamlarida qizigan nuqtalarning hosil bo'lishi oldi olinadi.

Sulfidlash jarayoni

Reaksion bo'lim inertli gaz bilan to'ldirilgan bo'lishi, ya'ni kislorodning tarkibi 0,2 hajmiy % dan kam bo'lishi kerak.

Reaktorli apparat devorlarining noziklashuvi sharoitlarining oldini olish va bo'ylama va radial o'lchamlarining haroratlar farqi hisobiga o'zgarishining loyihaviy chegaralaridan chiqmaslik uchun, haroratni va bosimni ko'tarish va pasaytirish tezliklari quyidagicha bo'lishi shart:

Ishga tushirish va bosimni ko'tarish jarayonlarida katalizator qatlamlarining harorati soatiga 25 °S tezlikda ko'tarilishi lozim.

Reaktorli bo'limdagi bosim, zich yopilganligini tekshirish uchun, har soatiga 0,55 MPa. dan ko'tariladi. Qurilmani to'xtatish prosedurasi vaqtida reaktorli bo'limning harorati soatiga 25 °S, bosim esa – soatiga 0,1 MPa. tezlikda pasaytirish kerak.

Xlor organik birikmalari (XOB)ning ta'siri

XOB – bifunksional katalizatorlar ishtirokida boradigan jarayonlarda katalizatorlarning kislotalik xossasini yaxshilashda qo'llaniladi.

XOB katalizatorni reaksiya va regeneratsiya sikllarida xlorlash uchun ishlatiladi.

Eng ko'p iste'mol qilinadigan XOBlar quyidagilardir:

- trixloretilen (C_2HCl_3) va tetraxloretilen (C_2Cl_4). Odatda BNQIZ da riforming jarayonida trixloretilen (C_2HCl_3) qo'llanadi. Quyda 4.2- jadvalda tetraxloretilenning xossalari keltirilgan

4.2- jadval

Tetraxloretilenning xossalari

№	Ko'rsatkichlar	Miqdor
1	Kimyoviy formulasi	$Cl_2C:CCl_2$
2	Molekulyar massasi, g/mol	165,85
3	Agregat holati	Suyuq
4	15 °S da solishtirma vazni	1,624
5	Erish nuqtasi, °S	minus 19
6	Qaynash nuqtasi, °S	120,8
7	20 °S da suvda eruvchanligi ,g/l	0,02
8	20 °S da spirta eruvchanligi, g/l	Eruvchan
9	20 °S da efirda eruvchanligi, g/l	Eruvchan

Trixloretilen – tiniq, yengil harakatlanuvchi suyuqlik. Katalitik riforming regeneratoriga toza ko'rinishda va xomashyo qabuli quvuriga og'ir naftadagi 1 foizli eritma ko'rinishida uzatiladi.

Xlor katalizatorga kerakli kislotalilikni beradi. Katalizatorning kislotaliligi katalizator massasidan 0,9 – 1,1 % chegaradagi xlor miqdorida rostlanadi.

Xlorning ortiqchasiga muvofiq juda katta kislotalilik vodorodning iste'molchilari bo'lgan va riformat bo'yicha unumdorlik uchun nomaqbul bo'lgan

gidrokreking reaksiyalarini kuchaytiradi. Bundan tashqari, haroratning oshishiga olib keladi, koks hosil bo'lishiga zamin yaratadi.

Juda past kislotalilik katalizatorning kislotalilik funksiyasini pasaytiradi, bu aromatikaning hosil bo'lishi uchun nomaqbul. Shu bilan birga jiddiy kamchilik bilan ajraladiki, bu platinaning guruhlarni alamashtirishini ta'minlaydi.

Suvning ta'siri

Katalitik jarayonlarga suv katalizatorlarni mustahkamligini oshirish va harakatchan qatlamda uning tezda eskirishini oldini olish maqsadida qo'shiladi.

Harakatchan qatlamli katalitik jarayonlarda katalizatorlarni yuqori haroratlarda regeneratsiyalaganda, uning tarkibidagi suv butkul yo'qilib ketadi, natijada katalizator mo'rtlashadi. Buning oqibatida katalizatorning yemirilishiga va yo'qotilishiga olib keladi. Natijada reaksiya mahsulotlari bilan katalizator zarrachalarining chiqishi oqibatida navbatdagi jarayonlarda turli muammolarni keltirib chiqaradi. Yuqorida keltirilgan muammolarni bartaraf etish maqsadida katalitik jarayonga yuboriladigan xomashyoga ppm da suv qo'shiladi. O'z-o'zidan savol tug'iladi. Xo'sh katalitik jarayonlarni amalga oshirishda xomashyoga doim ham suv qo'shiladimi? Yo'q albatta! Bizga ma'lumki har qanday xomashyo tarkibida ma'lum miqdorda suv bo'ladi. Qachonki xomashyo tarkibidagi suv katalizatorni namlashga yetarli bo'lmasagina unga demineralizlantirilgan suv qo'shiladi.

Katalizatorlarda kimyoviy bog'langan holda hamda adsorbsiyalashgan holatda suv bo'ladi. Bu suvning miqdori katalizator tabiatiga qarab o'zgarib turadi. Bu narsa katalizatorning olinishi sharoiti hamda havoning nisbiy namligiga muvofiq holda (chunki katalizator havo bilan o'zaro kontakda bo'ladi) o'zgarib turadi.

Texnik sharoitlarda suvning miqdori normallashtirilgan ko'rsatkichda bo'lmog'i zarur. Kukunsimon va sharsimon alyumoslikatli katalizatorlar uchun bu ko'rsatkich 2,5% dan alyumo-kobalt-molibidenli va alyumomolibidenli katalizatorlar uchun 3,5% dan ortiq bo'lmasligi kerak. Agar suvning miqdori

oshadigan bo'lsa, katalizatorlarning mustahkamligi hamda aktivligi va selektivligi pasayadi.

Vodorod saqlagan gaz (VSG)ning ta'siri

Vodorod saqlagan gaz - qattiq katalizatorlar ishtirokida boradigan geterogen katalitik jarayonlarda katalizatorlarni g'ovaklarini koks qatlamlari bilan tezda to'lib qolishini oldini olish maqsadida, ayrim jarayonlarda xomashyoga nisbatan 200-400 barobargacha qo'shiladi. Katalitik reaksiyalarda erkin vodorodni bo'lishi jarayonda hosil bo'ladigan uglevodorod radikallarini hamda erkin uglerod bilan birikib birikma hosil qiladi. Natijada katalizator yuzasida hosil bo'lmoqchi bo'lgan koks (uglerod) miqdori kamayadi. Katalizatorning tezda kokslanishi bartaraf etiladi. Natijada katalizatorlarning xizmat muddati uzayadi.

Xulosa qilib aytganda, mazkur bobda keltirilgan katalizator faolligiga ta'sir etuvchi asosiy omillar, katalizatorlarni sanoat miqyosida qo'llaniladigan vaqtda, ularning ishlash davrini uzaytirishga xizmat qiladi.

Tayanch so'z va iboralar

Energiya, faollik, maqsadli mahsulot chiqishi, faol markaz, harorat, ekzotermik, faollanish energiyasi, endotermik, bosim, reagent, konsentratsiya, xomashyoning sifati, tarkibida vodorod saqlagan gaz, aylanish karraligi, kukunsimon katalizator, sulfidlantiruvchi reagent, dimetildisulfid.

Nazorat savollari

1. Sanoat sharoitida faollikni miqdoriy baholashga qanday talablar qoyiladi?
2. Katalizator aktivligiga haroratning ta'siri.
3. Katalizator aktivligiga bosimning ta'siri.
4. Katalizator aktivligiga reagentlar konsentratsiyasining ta'siri qanday?
5. Katalitik jarayonga uzatiladigan xomashyoga qo'yiladigan talablarni izohlang?
6. Xomashyoning sifatini katalizator aktivligiga ta'sirini izohlang.

7. Tarkibida vodorod saqlagan gazning aylanish karraligini katalizator aktivligiga ta'siri.
8. Aylanma gazda vodorodning konsentratsiyasi (miqdori)ni katalizator aktivligiga ta'sirini izohlang.
9. Katalizatorlarni maydalanganlik darajasining ta'siri.
10. Katalitik jarayonda qo'llanadigan qo'shimcha reagentlar ta'sirini izohlang.
11. Katalitik jarayonga kimyoviy moddalar qanday maqsadlarda qo'shiladi?
12. Katalizatorlarni sulfidlashdan maqsad nima?
13. Katalizatorga XOB ta'siri nimada?
14. Katalizatorga suvning ta'siri qanday?

IV-bobni mustahkamlash bo'yicha test savollari

16. Qattiq katalizatorlarga suv qanday birikkan holatda bo'ladi?

- a) Kimyoviy bog'langan va adsorbsiyalashgan;
- b) Fizikaviy bog'langan va absorbsiyalashgan;
- c) Kimyoviy bog'langan;
- d) Fizikaviy bog'langan.

18. Haroratning katalizator normal ishlaydigan ish haroratidan oshishi uni faolligini qanday o'zgartiradi?

- a) Oshiradi;
- b) Kamaytiradi;
- c) Ta'sir etmaydi;
- d) Avval oshiradi so'ng kamaytiradi.

19. Buxoro neftni qayta ishlash zavodi katalitik riforming jarayonida riforming katalizatorini kislotaligini oshirishda qanday xlor organik birikma qo'shiladi?

- a) Trixlor metan;
- b) Trixlor etilen;
- c) Vinil xlorid;
- d) Dixlor metan.

20.Odatda katalizator qancha aktiv bo'lsa, uni past haroratdagi faolligi shuncha ... bo'ladi

- a) Kichik;
- b) Katta;
- c) Katta so'ng kichik;
- d) Kichik so'ng katta.

21.Riforming katalizatorlari regeneratsiya qilinganidan so'ng, uning kislotali xususiyatini oshirish uchun qanday moddalardan foydalaniladi?

- a) Suv va ammiakdan;
- b) Kislota va ishqorlardan;
- c) Xlorganik birikmalardan;
- d) Etil spirtidan.

22.Katalitik jarayonlarda vodorod saqlagan gaz (VSG) nima uchun sirkulatsiya qilinadi?

- a) Regeneratsiyalangan katalizatorni mustahkamligini ushlab turish uchun;
- b) Katalizatori kislotaligini oshirish uchun;
- c) Katalizatorlarni xizmat muddatini oshirish uchun;
- d) Katalizatorni yuzasiga koksni o'tirishni kamaytirish uchun.

23.Qattiq katalizatorlarda suvning ko'rsatilgan miqdordan oshishi uning qanday xususiyatlariga ta'sir qiladi?

- a) Mustahkamligi oshadi, aktivligi va selektivligi pasayadi;
- b) Mustahkamligi, aktivligi oshadi va selektivligi pasayadi;
- c) Mustahkamligi, aktivligi va selektivligi pasayadi;
- d) Mustahkamligi, aktivligi va selektivligi oshadi.

24.Biror maqsad uchun ishlatiladigan platinali katalizator qanday bosim oralig'ida katalitik faollikni namoyon etadi?

- a) 1-4 MPa;
- b) 3-5 MPa;
- c) 5-8 MPa;
- d) 0,2-0,3 MPa.

25.Katalitik jarayonlarda qattiq katalizatorlarni sulfidlash nima uchun amalga oshiriladidi?

- a) Regeneratsiyalangan katalizatorni mustahkamligini ushlab turish uchun;
- b) Katalizatori kislotiligini oshirish uchun;
- c) Katalizatorlarni xizmat muddatini oshirish uchun;
- d) Katalizatorni yuzasiga koksni o'tirishni kamaytirish uchun.

26.Buxoro neftni qayta ishlash zavodi katalitik riforming jarayonida riforming katalizatorini kislotiligini xlorning massaviy ulushiga bog'liq holda qanday oraliqda saqlanadi?

- a) 0,9 – 1,1%;
- b) 1,9 – 2,1%;
- c) 2,9 – 3,1%;
- d) 3,9 – 4,1%.

27.Biror maqsad uchun ishlatiladigan nikelli katalizatorlar qanday bosimlar oralig'ida katalitik faollikni namoyon etadi?

- a) 1-4 MPa;
- b) 3-5 MPa;
- c) 5-8 MPa;
- d) 0,2-0,3 MPa.

28.Katalitik jarayonda katalizatorni qanday xossasini yaxshilash uchun suv qo'shiladi?

- a) Regeneratsiyalangan katalizatorni mustahkamligini ushlab turish uchun;
- b) Katalizatori kislotiligini oshirish uchun;
- c) Katalizatorlarni xizmat muddatini oshirish uchun;
- d) Katalizatorni yuzasiga koksni o'tirishni kamaytirish uchun.

29.Biror maqsad uchun ishlatiladigan molibden, kobalt, volframli katalizatorlar qanday bosim oralig'ida katalitik faollikni namoyon etadi?

- a) 1-4 MPa;
- b) 3-5 MPa;
- c) 0,2-0,3 MPa;

d) 5-8 MPa.

30. Katalizatorlarni sulfidlantiruvchi reagent sifatida qaysi modda ishlatiladi?

- a) Suv;
- b) Azot;
- c) Xlor organik birikmalar;
- d) Dimetildisulfid (DMDS).

31. Bifunksional katalizatorlar ishtirokida boradigan jarayonlarda katalizatorlarning kislotalik xossasini yaxshilashda qaysi modda qo'llaniladi?

- a) Suv;
- b) Azot;
- c) Dimetildisulfid (DMDS);
- d) Xlor organik birikmalar.

V-BOB. KATALIZATORTNING ZAHARLANISHI VA KOKSLANISHI

Sanoat va laboratoriyalarda kuzatilganidek, geterogen katalizatorlar oqim vaqtida faolsizlanadi. Masalan, suyuq qatlamlarda katalitik kreking va propen amoksidlanish jarayonida, katalizatorning ishlash muddati bir necha soniyalar yoki daqiqalar bilan chegaralanadi, NH_3 va CO oksidlanish kabi boshqa reaksiyalarda katalizator bir necha yil davomida faol bo'lib qoladi. Faolligini yo'qotishdan tashqari, selektivlikni kamaytirish ham odatda katalizatorlar so'nishidan kelib chiqadi.

Faollikni yo'qotish reaksiya haroratini oshirish orqali ma'lum chegaralar doirasida qoplanishi mumkin. Biroq, bunday kompensatsiya yetarli darajada samarali bo'lmasa, katalizatorni qayta tiklash yoki almashtirish kerak.

5.1. Katalizatorlarning zaharlanishi

Katalizatorlarning zaharlanishi deb – ta'sirlashish zaharlari deb ataladigan moddalarning kichik miqdori ta'siri ostida, katalitik faollikning qisman yoki to'liq yo'qotilishiga aytiladi.

Geterogen katalizatorlar zaharlanishi katalizator yuzasida zaharning yoki uning kimyoviy o'zgarishi mahsulotining adsorbsiyasi natijasida sodir bo'ladi. Zaharlar odatda boshlang'ich reaksiya aralashma bilan birga kelib tushadi, shuning uchun uni yaxshilab tozalash lozim. Tozalash qurilmalari ko'plab ishlab chiqarish korxonalarida ancha katta bo'ladi va reaktorlarning o'ziga nisbatan ekspluatatsiyasi qimmatroq tushadi. Bundan kelib chiqqan holda, katalizatorning kontakt zaharlar faoliyatiga chidamliligi, uning ishlab chiqarishda qo'llanilishining eng muhim mezon bo'lib xizmat qiladi. Ko'p hollarda, taklif qilingan katalizatorlardan ekspluatatsiya uchun faolligi pastroq, biroq zaharlanishga ko'proq chidamli turlari ishlatiladi.

Xemosorbsiya yoki sirt komplekslari shakllanishi bilan birga boradigan ma'lum elementlar yoki birikmalar tomonidan faol maydonlarning to'silishi

katalizatorlar deaktivatsiyasining asosiy sabablari hisoblanadi. Agar xemosorbsiya zaif bo'lsa, uni qayta tiklash mumkin; agar kuchli bo'lsa, deaktivatsiya sodir bo'ladi. Ko'pincha zahar deb hisoblangan kimyoviy zarrachalar beshta sinfga bo'linadi:

1. As, P, S, Se, va Te kabi V va VI guruh elementlari;
2. Metall va ionlar, masalan, Pb, Hg, Sb, Cd;
3. Kuchli xemosorbsiya qilingan erkin elektron juftlariga ega bo'lgan molekulalar, masalan, CO, HCN, NO;
4. NH₃, H₂O va organik asoslar, masalan alifatik yoki aromatik aminlar, piridin va xinolin;
5. Turli faol maydonlar bilan reaksiyaga kirisha oladigan turli xil birikmalar, masalan, NO, SO₂, SO₃, CO₂.

1-turdagi elementlar va ularning aralashmalari, masalan, H₂S, merkaptanlar, PH₃, va AsH₃ kabi moddalar metall katalizatorlar, ayniqsa Ni, Co, Cu, Fe, va nodir metallarni saqlagan katalizatorlar uchun juda kuchli zaharlar.

2-tur elementlari faol metallar bilan qotishmalar hosil qilishi va shu bilan turli tizimlarni o'chirib qo'yishi mumkin.

Uglerod II oksidi Ni yoki Co ga kuchli kimyoviy ta'sir ko'rsatadi va faol markazlarni yopadi. 130°S dan past haroratda va yuqori bosimlarda uchuvchi metall karbonillar hosil bo'lishi mumkin va katalizatorlarning faoliyati keskin pasayadi.

Ammiak, aminlar, spirtlar va suv kislotali katalizatorlar, ayniqsa seolitlarga asosli katalizatorlar uchun kuchli zaharlardir.

Ba'zi moddalar katalizator ishlashi jarayonida, uning aktivligini kamaytiradi yoki butunlay yo'qotadi. Bunday modda katalizator zahari yoki kontakt zahari, ba'zan esa antikatalizator deb aytiladi. Ushbu zaharlarga Br birikmalari, HCN, As, PH₃, AsH₃, As₂O₃, P₂O₅, Hg(CH)₂CO, H₂S misol bo'ladi.

Katalizatorlar deaktivatsiyasining asosiy sabablari quyidagilardir:

1. Zaharlanish;
2. Ifloslanish;

3. Termal degradasiyasi;
4. Faol komponentlarning chiqib ketishi.

Zaharlanish *qaytar* yoki *qaytmas* bo'lishi mumkin. Qaytar zaharlarga katalizatorni regeneratsiyalash va uning katalitik faolligini qayta tiklash imkonini beradigan turlari kiradi. Masalan, temir katalizatorida ammiak sintezi reaksiyasida kislorod va uning birikmalari Fe ni qaytar zaharlaydi; bu holatda sof $N_2 + H_2$ aralashmasi ta'sirida katalizator yuzasi kisloroddan bo'shaydi va zaharlanish pasayadi. Oltinugurt birikmalari Fe ni qaytmas zaharlaydi, sof aralashma ta'sirida katalizatorni faolligini qayta tiklash imkoniyati bo'lmaydi. Zaharlanishni oldini olish uchun katalizatorga keluvchi reaksiyaga kirishadigan aralashmani yaxshilab tozalash talab etiladi.

Metall katalizatorlar uchun eng ko'p tarqalgan katalitik zaharlar qatoriga kislorod saqlagan (H_2O , CO , CO_2), oltinugurt saqlagan (H_2S , CS_2 , C_2H_2SH va boshqa) birikmalar, Se, Te, N, P, As, Sb, shuningdek to'yinmagan uglevodorodlar (C_2H_4 , C_2H_2) va metallar ionlari (Cu^{2+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) kiradi. Kislotali katalizatorlar odatda asos aralashmalari bilan zaharlanadi, asosli katalizatorlar esa kislota aralashmalari bilan zaharlanadi.

Oksidlanishning past darajalariga ega qaytarilgan metallar yoki metall ionlari saqlagan katalizatorlar ayniqsa zaharlanishga juda moyil bo'ladi. Masalan, gidrogenlash va degidrogenlash geterogen Ni-, Pt-, Pd-katalizatorlari oltinugurtli birikmalar (H_2S , RSH , SRS), shuningdek erkin elektronlar juftiga ega fosfor va mishyak organik birikmalari yoki gidridlari ta'sirida o'z faolligini yo'qotadi.

Odatda metalloorganik birikmalar bo'lgan, o'z tarkibida oksidlanishning past darajalariga ega qaytarilgan metallar yoki metall ionlari saqlagan gomogen metallokompleks katalizatorlar O_2 va H_2O kabi katalitik zaharlar bilan eng oson zaharlanadi.

Katalizatorlarni tashuvchilarda shimdirilishi yoki to'yintirilishi ko'p holatlarda ularni zaharlanishdan saqlaydi. Masalan, polistirolga shimdirilgan $AlCl_3$ erkin $AlCl_3$ ga nisbatan namlikka chidamli hisoblanadi.

Katalitik zaharlar faoliyati juda ko'p hollarda bitta katalizatorida boradigan turli reaksiyalar uchun (faoliyatining o'ziga xosligi) bir xil kechmaydi. Shuning uchun, katalizatorning tanlovchanlik xossasini oshirish maqsadida selektiv zaharlash imkoniyati paydo bo'ladi. Masalan, kumushli katalizatorlarni selektiv zaharlash, etilenning H_2O va CO_2 gacha to'liq oksidlanishi, etilen oksidi hosil bo'lishiga nisbatan ancha kuchliroq borishiga olib keladi. Bu holatda katalizatorni modifikatsiyalash to'g'risida gapiriladi. Gohida bir modda bir xil harorat va konsentratsiyalarda o'zini promotor sifatida namoyon qilsa, boshqa harorat va konsentratsiyalarda esa zahar xossalarini namoyon qiladi.

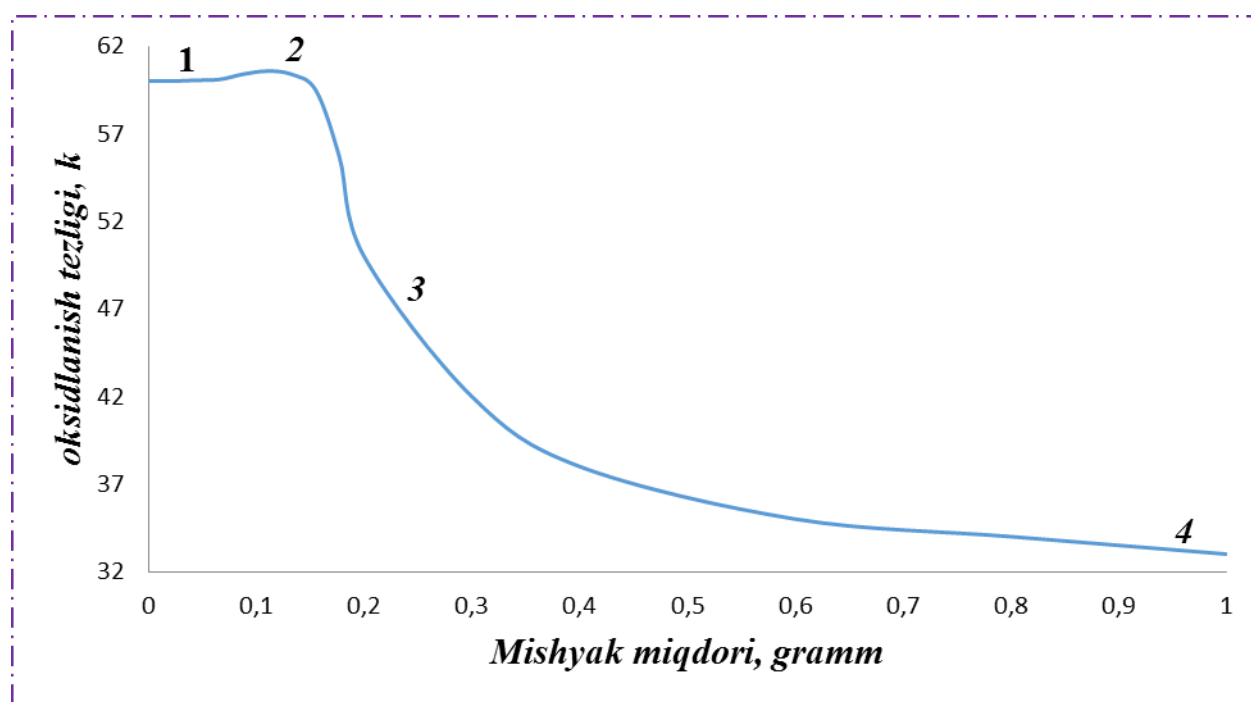
Shuningdek **kumulyativ** (yig'ilib boradigan) zaharlanish ham farqlanib, u reagentlar tarkibida kam miqdordagi zaharlarning ta'sirida, katalizatorning rivojlanadigan faolsizlanishini olib keladi. Agar zahar katalizator tomonidan yaxshi yutilsa, reaksiya aralashmani kumulyativ ta'sir ko'rsatadigan zaharlardan tozalash uchun kontakt jihoz oldidan, oldkontakt (yutuvchilar yordamida zaharlarni reagent tarkibidan ajratib olish) qurilmalar o'rnatiladi. Masalan alkillash jarayonida uglevodorodlarni ftoridlardan tozalash uchun Al_2O_3 sorbentli adsorberlar qo'llaniladi.

Haqiqiy zaharlanish zaharlarning katalizator bilan kimyoviy o'zaro ta'sirlashishi natijasida katalitik faolsiz birikmaning hosil bo'lishi yoki katalizatorning nafaol markazlarida zaharning faollashgan adsorbsiyasi natijasida sodir bo'ladi.

Kimyoviy zaharlanishda faollanish energiyasi oshadi. Turli jinsli sirtning **adsorbsion zaharlanishida** avval ko'proq, keyin kamroq faol markazlarning qoplanishi natijasida faollanish energiyasi asta-sekin yoki bosqichma-bosqich oshib borishi mumkin. Bunda reaksiya tartibi o'zgarishi sodir bo'ladi. Bir jinsli katalizatorning adsorbsion zaharlanishi (so'nggi holat) faollanish haqiqiy energiyasi o'zgarishi bilan bormaydi, kuzatiladigan faollik esa katalizator yuzasida zahar konsentratsiyasiga chiziqli bog'liq bo'ladi.

Kontaktida zahar saqlanadigan adsorbsion bog‘ juda o‘ziga xos bo‘ladi, mazkur bog‘larning hosil bo‘lishi kimyoviy tabiati esa ham katalizatorlarda, ham zaharlardagi elektron konfiguratsiya turlariga bog‘liq bo‘ladi.

Masalan, SO_2 vannadiyli katalizatorida oksidlanishida mishyak birikmalari va boshqa zaharlar katalizator tomonidan kuchli adsorbsiyalanadi yoki kimyoviy bog‘lanadi (5.1-rasm).



5.1– rasm. SO_2 ning vanadiyli katalizatorida oksidlanishi tezligi konstantasining mishyak miqdori G_{mishyak} ga bog‘liqligi

Zaharlanish darajasi ifodasi γ_0 bo‘lib, zaharlangan k_0 va zaharlanmagan k katalizatorlarda tezliklar konstantalari nisbati hisoblanadi:

$$\gamma_0 = k_0 / k \quad (5.1)$$

1-2 uchastkada (5.1 – rasm), absissa $k_0/k=1$ o‘qiga deyarli parallel, ya’ni $k_0=k$ va $A_0/A=1$ ($A_0=A$), bunda muvofiq ravishda zaharlangan va zaharlanmagan katalizatorlar faolliklari.

Boshlang‘ich uchastkada katalizatorning doimiy faolligi yoki sirtning katalitik nafaol markazlari tomonidan zaharning sorbsiyasi (tashuvchining himoya harakati) yoki katalizator ortiqcha miqdori bilan tushuntiriladi.

Giperbola uchastkasi 2-3 hisob-kitoblarni qulay qilish uchun to'g'ri chiziqligiga approssimasiyalanishi va quyidagi nisbatda ko'rsatilishi mumkin:

$$A_0/A = 1 - \alpha G_{\text{mishyak}}, \quad (5.2)$$

bunda: α – zaharlanish koeffisienti, zahar massasi birligiga katalizator faol yuzasining zahar zarrachalari bilan olingan ulushini ko'rsatadi.

Mazkur chiziqli bog'liqlikni, zahar molekulasini faol markazda adsorbsiyalanib, qo'shni turganlarga ta'sir ko'rsatmasligi bilan tushuntirish mumkin. Istalgan reaksiya tezligi u , shu jumladan n tartibga ega zaharlanish tezligi ham quyidagiga teng:

$$u = kC_{\text{mishyak}}^n, \quad (5.3)$$

bunda: C_{mishyak} – zahar konsentratsiyasi.

Demak, zaharlanish egri chizig'ida chiziqli hudud, faqatgina birinchi tartib katalitik aktiv vaqtida paydo bo'lishi mumkin (agar zahar qo'shni hududlarga ta'sir ko'rsatmasa).

Egri chiziq 3-4 kesimida tezlik konstantasi pasayishi giperbolik qonun bo'yicha boradi:

$$\frac{A_0}{A} = \frac{\beta}{G_{\text{mishyak}}^\gamma} \quad (5.4)$$

β va γ doimiylari tajriba yo'li bilan topiladi.

Zaharning birinchi porsiyalari yuqori zaharliligini (2-3 va 3-4 kesimlar) faol yuzaning ulushi, reagentlarni adsorbsiya qila oladigan butun yuzaning kichik qismini egallashi yoki katalizatoridan elektron chiqishi o'zgarishi bilan tushuntirilishi mumkin. Katalizning elektron nazariyasiga ko'ra, mazkur o'zgarish katalitik reaksiya faollanish energiyasini oshirishi va bu orqali uning tezligini pasaytirishi mumkin.

Harorat oshishi odatda zaharlar faoliyatini pasaytiradi.

Ba'zan zahar juda kichik miqdorlarda katalizatorni faollashtiradi.

Zaharlanishni hisoblash uchun boshqa ifodalar ham ishlatiladi, masalan Boreskov formulasi:

$$\alpha = \frac{2,3}{G_{mishyak}^Y} \lg \frac{k}{k_0} \quad (5.5)$$

Katalizatorni zaharlash uchun etarli bo'lgan zahar miqdori, qoidaga muvofiq juda kam miqdorni tashkil etadi. Masalan, gidrogenlash reaksiyalarida nikel katalizatori faolligi yo'qotilishi vodorod sianid ishtirokida 1:20000000 nisbatda, vodorod sulfid ishtirokida – 1:3000000, sulema (simob xlorid) – 1:2000000 nisbatda yuzaga keladi. Katalizator zaharlanishi uning solishtirma yuzasi kamayishi bilan ortadi.

Katalizator ifloslanishi. Ko'pgina katalizatorlar va tashuvchilar g'ovakli bo'lgani uchun, g'ovaklarning, ayniqsa mikrog'ovaklarning to'silishi katalizatorlarning polimerik moddalar bilan o'chirib qo'yishiga tez-tez sabab bo'ladi. Yuqori haroratlarda ($> 500\text{ }^{\circ}\text{S}$) bunday polimerlar odatda koks deb nomlangan qora uglerodli materiallarga aylanadi. Kislotali yoki gidrogenlash – degidrogenlash funksiyalarga ega katalizatorlar koksga juda sezgir.

C_a , C_b , karbidik yoki grafitik koks va boshqa turli xil koks turlari mavjud. C_a – $500\text{ }^{\circ}\text{S}$ dan yuqori haroratda nikel sirtlarida uglevodorod krekingidan hosil bo'lgan atomik uglerod. C_a yuqori haroratda kuchli deaktivatsion ta'sirga ega polimerik uglerodga (C_b) aylanishi mumkin. C_a -uglerod metallarda ham eriydi va metall karbidlarni hosil qiladi hamda u donalarning chegaralarida hosil bo'ladi. Metallda erigan uglerod, uglerod o'simtalarining o'sishini ham boshlashi mumkin, ular o'zlarining metall qismlarida metall zarralar olib kelishi mumkin.

Koks hosil bo'lishi, masalan, metan bug'i riformingida yetarli darajada yuqori bug'-metan nisbati yoki tashuvchining alkalizatsiyasi bilan minimallashtirilishi mumkin.

Termal degradasiya. Termal degradasiyaning bir turi bo'lib, erish nuqtasi ostida kichik metall kristallitlarning aglomeratsiyasi hisoblanadi, u sinterlash deb ataladi. Sinterlash darajasi harorat oshib borgan sayin oshadi. Oziqlantiruvchi ichida bug'ning borligi metall kristallitlarning sinterlanishini tezlashtirishi mumkin.

Issiqlik degradasiyaning yana bir turi, ayniqsa yuqori haroratlarda (700°S dan yuqori) qattiq jismlarning o'zaro reaksiyalardir. Masalan, Cu, Ni, Co va alyuminiy kabi tashuvchilar, metallarning reaksiyalari faol bo'lmagan metall alyuminatlari hosil bo'lishiga olib keladi.

Bundan tashqari, faza o'zgarishlar ham termal degradasiya toifasiga kiradi. Tizimning o'zgaruvchan oksidlanishi va qaytarilishi, shuningdek, haroratning o'zgarishi, odatda faoliyat yo'qotishlar bilan birga bo'ladi va katalizator donalarida mexanik kuchlanishga olib kelishi mumkin. Shuning uchun katalizator zarralarining mexanik kuchi sanoat ahamiyatiga ega.

Faol komponentlarning chiqib ketishi. P_2O_5 , MoO_3 , Bi_2O_3 va boshqalarni saqlagan ba'zi katalitik tizimlar sublimatsiya nuqtasiga yaqinlashib borgan sayin faolligini yo'qotadi. Agar xlor izlari mavjud bo'lsa, Cu, Ni, Fe va nodir metallar katalizatorlardan uchib ketishi mumkin.

5.2. Qaytar zaharlanish, qaytmas zaharlanish, kummulyativ zaharlanish, qulay zaharlanish

Katalizatorning zaharlanishi 4 xil bo'lishi mumkin:

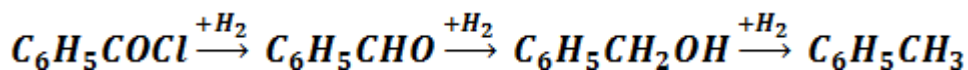
- qaytar zaharlanish (sorbsion zaharlanish);
- qaytmas zaharlanish (kimyoviy zaharlanish);
- kummulyativ zaharlanish (asta-sekin yig'iladigan zaharlanish);
- qulay zaharlanish.

Qaytar zaharlanish. Zaharlanib aktivligini yo'qotgan katalizatorni turli usul bilan yana aktiv holga keltirish mumkin. Bu usullardan biri katalizator yuzasidagi zaharni gaz yoki suyuqlik bilan desorbsiyalab yo'qotishdir. Ikkinchi usul, zahar boshqa modda bilan kimyoviy reaksiyaga kiritilib zaharmas yoki yomon adsorbsiyalanuvchi moddaga aylantiriladi.

Qaytmas zaharlanishda, zahar katalizatorning aktivligini yo'qotadi. Zaharlangan katalizatorning aktivligini tiklab bo'lmaydi. Masalan: H_2S , PH_3 gazlari ko'p katalizatorlarni qaytmas zaharlaydi.

Ba'zan reagentdagi oz miqdordagi zahar ta'sirida katalizator progressiv ravishda passivlanadi. Bu zaharlanish **kumulyativ** yoki yig'ilib boradigan zaharlanish deyiladi.

Ba'zan katalizatorning aktivligini kamaytiruvchi qo'shimcha katalizator aktivligini kamaytirish bilan birga, o'z xususiyatini va ba'zan funksiyasini o'zgartiradi. Natijada ko'p bosqich bilan boradigan jarayon, biror oraliq bosqichda to'xtab qoladi. Katalizatorning bunday zaharlanishini **qulay zaharlanish** deyiladi. Masalan, benzol eritmasida benzol xlorid platina katalizatori ishtirokida gidrogenlanganda toluol hosil bo'ladi. Lekin bu reaksiya bir necha bosqichda boradi.



Benzol xlorid benzoy aldegi benzoil spirt toluol

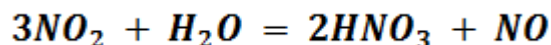
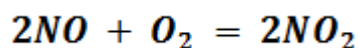
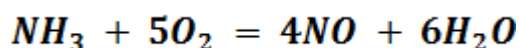
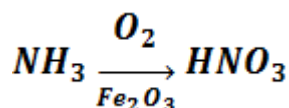
Agar toza benzol o'rniga iflosroq benzol yoki xinolin aralashgan benzol ishlatilsa, katalizatorning aktivligi kamayadi va jarayon aldegid hosil bo'lish bosqichida to'xtab qoladi. Bu esa katalizator yuzasini bir jinsli bo'lmasdan, turlicha aktivlikka ega bo'lgan aktiv markazlar mavjudligini, yuzani ko'p jinsligini ko'rsatadi.

Ta'sir zaharlarning o'ziga xos xususiyatlaridan biri, juda oz miqdorda bo'lganda ham katalizator aktivligini sezilarli kamaytirib yubora olishi va hatto butunlay yo'q qilishi mumkin. Masalan, nikelli katalizatorlarning aktivligi 0,000005 g HCN ta'sirida 2 barobar kamayadi, 0,00003 g HCN ta'sirida esa katalizator tamomila passivlashadi. Mis katalizatori ishtirokida metil spirtini gidrogenlashda CS₂, CHCl₂, Br₂, HgI₂ lar zahardir. Bu reaksiyada 1 g – atom katalizatorning aktivligini tamomila yo'qotish uchun quyidagi miqdorda (2-atom hisobida) zahar kifoya kiladi, CS₂ dan 0,0069 g, Br₂ dan 0,016 g, HgI₂ dan 0,00022 g. zaharning birinchi porsiyasi katalizatorni aktivligini 70-80 % ga kamaytiradi. Bu chegarada aktivlik to'g'ri chiziq qonuni bo'yicha kamayadi.:

$$\frac{A_z}{A_0} = 1 - \alpha G \quad (5.6)$$

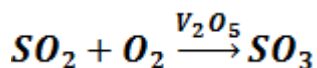
A_0 , A_z – katalizatorni oldingi va zaharlanganidan keyingi aktivligi, α - zaharlanish koeffitsienti, G – zahar miqdori (konsentratsiyasi).

Zaharning so‘nggi porsiyalarida aktivlik sekinlik bilan o‘zgaradi. Zaharlarda ham katalizatorlar singari saylash xususiyati bor. Biror zahar ma’lum katalizator uchun birgina reaksiya uchun zahar bo‘la olishi mumkin. Bir reaksiyada katalizatorning aktivligini kamaytiruvchi zahar, boshqa bir reaksiyada shu katalizator uchun zahar bo‘lmasligi ham mumkin. Masalan, temir gruppasi (Co, Ni) katalizatorlari uchun gidrogenlash reaksiyasida vismut birikmalari (Bi_2O_3 , BiS, $BiSO_4$) zahar hisoblansa, boshqa reaksiyalarda esa, masalan, temir (III) oksidi katalizatori ishtirokida ammiakni nitrat kislotalagacha oksidlanganda zahar emas, balki promotor (aktivlovchi)dir.



Harorat ko‘tarilishi bilan zaharning ta’siri kamayadi. Masalan, V_2O_5 katalizatori odatdagi haroratda mishyak birikmalari ta’siridan juda tez zaharlanadi, lekin 500 °S da As_2O_3 ta’siriga bardosh beradi. Undan ham yuqori haroratda, masalan, 700-1000 °S dan yuqori haroratda zaharlanish hodisasi juda kam kuzatiladi.

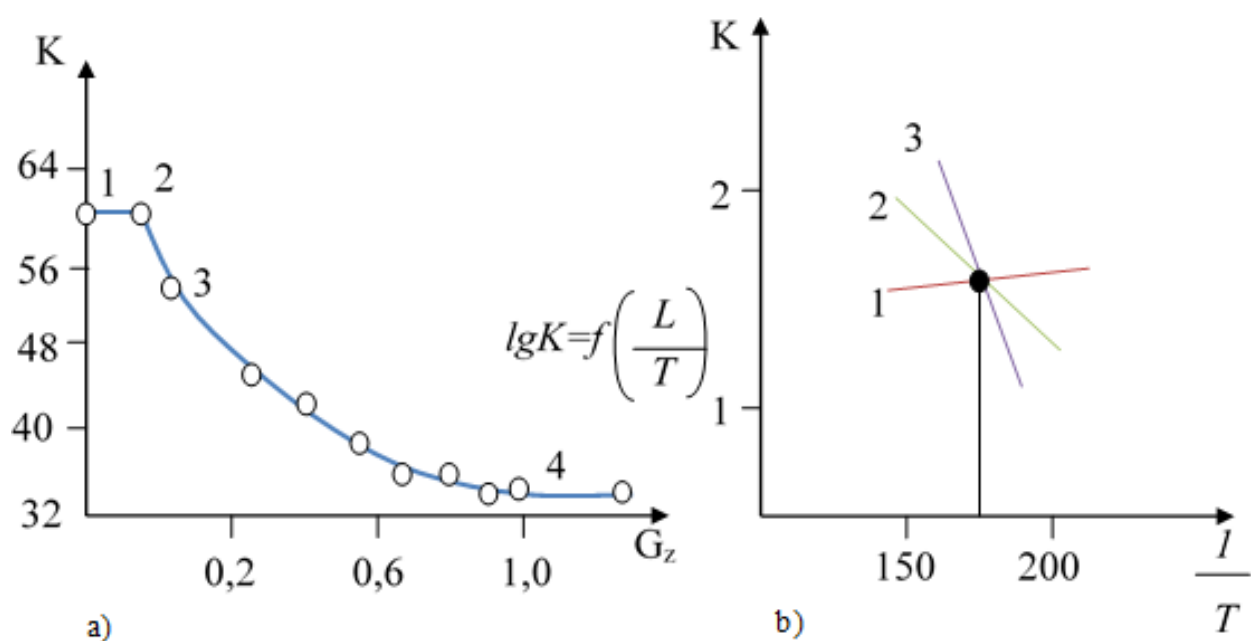
Vannadiy katalizatori (V_2O_5) ishtirokida oksidlanish:



$T > 500$ °S da V_2O_5 – aktivligi oshadi, katalizator zaharni sezmaydi (5.2-rasm).

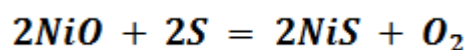
Qilingan natijalar shuni ko‘rsatadiki, katalizatorni aktivligini tamomila yo‘q qiluvchi zaharlarning miqdori, ba’zan yuzada monomolekulyar qavat hosil qilishga ham etmaydi, ya’ni zahar juda kam bo‘ladi.

Aktiv markazlar nazariyasiga muvofiq, zaharlanishning asosiy sababi, zaharning katalizatoridagi aktiv markazlarga mustahkam adsorblanib, ularni qoplab qo'yishi va katalizator bilan kimyoviy birikmalar hosil qilishidir. Shunday ekan, zahar bilan katalizator orasida kimyoviy moyillik bor va shuning uchun zahar katalizatorning aktiv markazlariga mahkam adsorblanadi. Natijada reagentlar molekulasi zaharni siqib chiqarib, aktiv markazlarga o'tirishi juda qiyinlashadi. Masalan, zahar CO ning ko'pchilik metall katalizatorlarga juda mustahkam adsorblanishi aniqlangan. Platina g'ovagiga adsorblangan 5 sm³ SO dan 250 °S da nasos yordamida atigi 0,3 sm³ CO ni bug'latib chiqarish mumkin bo'lgan.

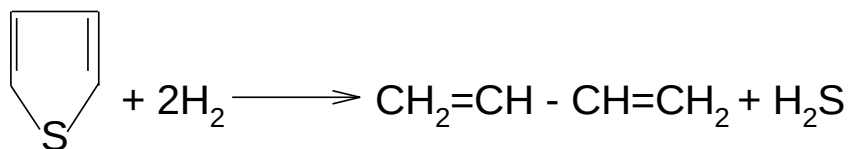


5.2-rasm. Katalizator zaharlarini haroratga bog'likligi: a) zaharlanish darajasi - $\gamma_0 = k_0/k_z$, b) 1-zaharsiz 2, 3 - tezlik konstantasi, avvalgi - k_0 , zaharlangandan keyingi - k_3 , $k_3/k_0 = I$ $k_0 = k_3$, $A_3/A_0 = I$ $A_0 = A_3$, 1-2 qism uchun katalizatorning avvalgi aktivligi - A_0 , zaharlangandan keyingi aktivligi - A_3 , 2-3 qism uchun $A_3/A_0 = 1 - \alpha G_3$, G_3 - katalizator yuzasiga adsorbsiyalangan zahar miqdori, α - zaharlanish koeffisienti.

Oltigugurt birikmalari bilan nikel katalizatorining zaharlanishi NiS birikmasini hosil bo'lishidir, Ni ning S ga moyilligi shu qadar kuchliki, nikel katalizatori oltigugurti, uning istalgan birikmasidan ajratib o'ziga biriktirib oladi.



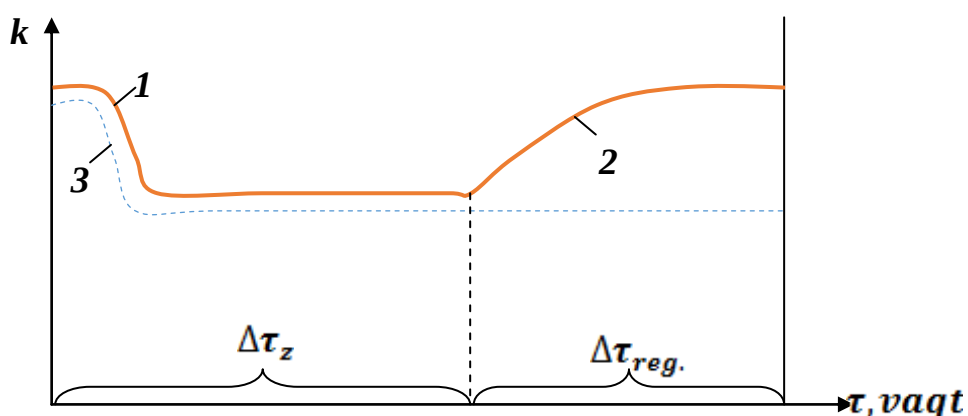
Neft mahsulotlarida oltingugurt va uning har xil birikmalari (sulfidlar va merkaptanlar) bo‘ladi.



Tiofen

butadiyen (divinil)

Katalizatorni zaharlanishi oshib borgani sari, uni aktiv yuzasi kamayadi.



5.3 – rasm. Katalizatorni zaharlanishi va regeneratsiyalash: k – regeneratsiya tezlik konstantasi, 1 – qaytar zaharlanish, 2 – regeneratsiyadan keyingi aktivlik, 3 – qaytmas zaharlanish, $\Delta\tau_z$ – zaharlanish davri, $\Delta\tau_{reg}$ – regeneratsiya (aktivlash) qilish davri

5.1-jadval

Katalizator yuzasini ayrim oltingugurtli birikmalari ta’sirida zaharlanishi

Zaharlar	Molekulyar og‘irligi	Zanjir uzunligi, Å	Nisbiy zaharlanish
H ₂ S	34	-	1,0
(CH ₃) ₂ S	64	2,58	7,1
(C ₂ H ₅) ₂ S	90	3,00	10,1
(C ₄ H ₉) ₂ S	146	6,08	15,1
(C ₈ H ₁₇) ₂ S	258	11,12	25,8
(C ₁₆ H ₃₃) ₂ S	482	21,20	34,1
C ₂ H ₅ SH	62	3,50	3,9
C ₄ H ₉ SH	90	6,08	6,0
C ₈ H ₁₇ SH	146	11,12	10,10
C ₁₆ H ₃₃ SH	258	21,20	13,1

5.3. Zaharlanishni oldini olish usullari

Katalizatorlarda zaharlanishni oldini olish uchun, katalizator ishlab chiqarish jarayonlari va ta'sirlashadigan xomashyolarning kimyoviy tarkibi hamda fizik – kimyoviy xossalari inobatga olish lozim.

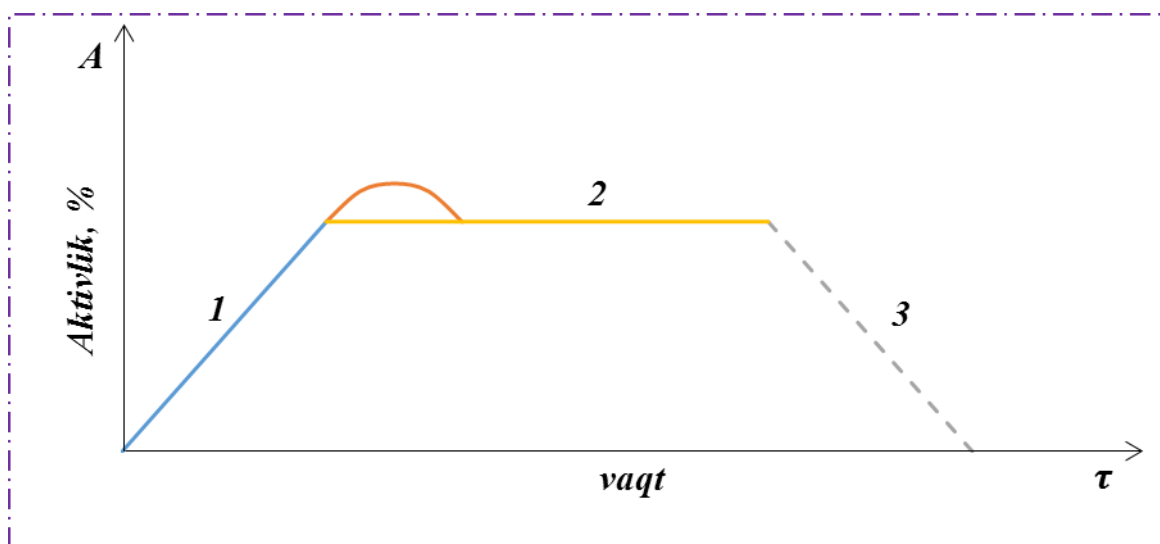
Katalitik kreking, polimerizatsiya, gidro- va degidrogenizatsiya, degidrosiklizatsiya, katalitik riforming, gidrokreking, gidroizomerizatsiya kabi neft kimyosi va neftni qayta ishlash texnologiyasi sanoatidagi muhim jarayonlarda asosan, amorf va kristall panjarali katalizatorlar keng qo'llaniladi. Sanoat katalizatorlari sanoatning turli jarayonlaridagi: harorat, bosim, reaksiya aralashma tarkibi, panjaralar tuzilishining o'zgarishi va boshqa shu kabi murakkab sharoitlarda, o'zining boshlang'ich faollik ko'rsatkichini yo'qotmasligi lozim.

Katalizatorlarni zaharlanishi oldini olish uchun quyidagilarga katta ahamiyat berish lozim: reaksiya xomashyo tarkibidagi zaharli moddalar miqdoriga, agarda ularning miqdori xomashyo tarkibida ko'p bo'lsa, unda katalitik jarayondan oldin tozalash jarayonini qo'yish maqsadga muvofiq. Katalizatorlar ishlab chiqarish jarayonida ularning tarkibiga kam miqdorda zaharlanishga chidamli metallardan qo'shish lozim. Bu holatda ushbu qo'shilgan metall katalizatorning katalitik faolligiga sezilarli ta'sir ko'rsatmasligi lozim. Zaharlash darajasi yuqori jarayonlar uchun (gidrotozalash, yuqori oltingugurtli uglevodorodlarni qayta ishlash jarayonlari), maxsus sulfid formali katalizatorlarni qo'llash maqsadga muvofiq.

5.4. Katalizatorni xizmat vaqti

Katalitik kimyoviy reaksiyalarni olib borishda qo'llaniladigan katalizatorning vaqt o'tishi bilan faollik xossalari pasayadi, shunga ko'ra katalizatorni ishlash davri uchga bo'linadi (5.4-rasm). Ular quyidagilar:

1. Boshlang'ich davr;
2. Asosiy ishlash davri;
3. Aktivligini pasayish davri, rasmdagi mos egri chiziqlar.

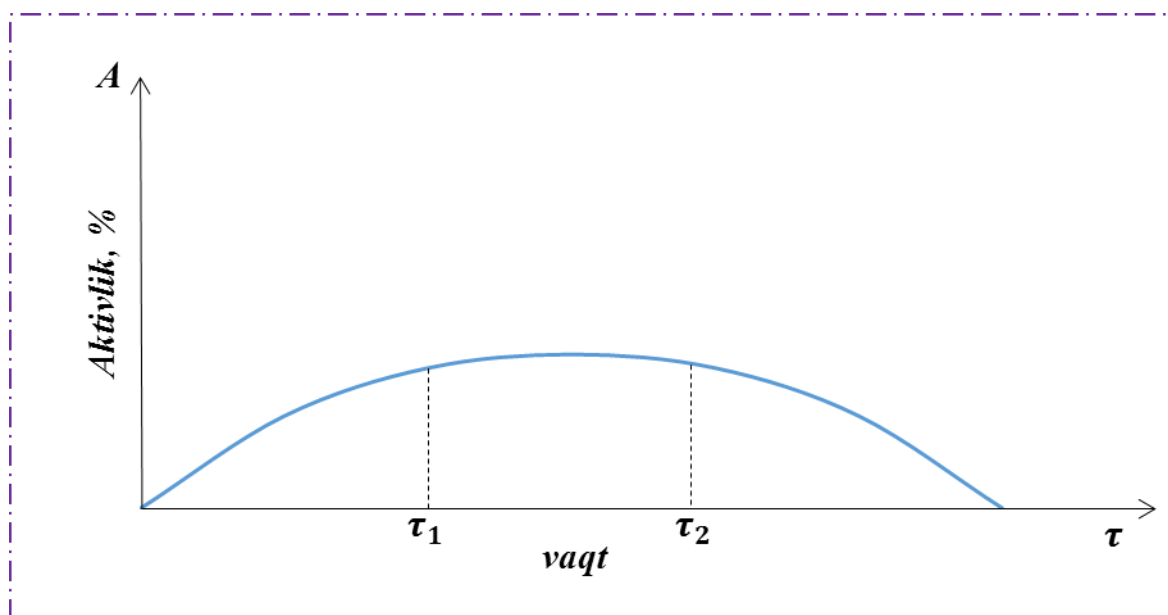


5.4 – rasm. Katalizatorni xizmat vaqti

Ko‘pchilik katalizatorlar uchun asosiy katalitik faollik davri induksion (yetilish) vaqtidan so‘ng boshlanadi. Bu davrda katalizatorni aktivligi ortib boradi va maksimumga erishadi. Shundan so‘ng, faollik biroz pasayib barqarorlashadi va katalizator optimal ish sharoitiga rioya qilganda barqaror ishlaydi. Bu davr katalizator aktivligining eng sarmahsul, samarali davri hisoblanadi. Bu davr bir necha soatdan bir necha yilgacha bo‘lishi mumkin. Misol uchun gidrirlash jarayonlarida ishlatiladigan nikel katalizatorlari bir necha hafta faolligini yo‘qotmaydi, kreking jarayonida ishlatiladigan alyumosilikatli katalizatorlar esa 10 minut ishlaydi xolos.

5.5. Katalizatorni eskirishi

Reaksiya davomida har qanday katalizatorni faolligi o‘zgaradi, ba’zan oshadi, lekin ko‘pincha kamayadi va bora-bora butkul faolsizlanadi, bundan shuni aytish mumkinki abadiy ishlaydigan katalizator bo‘lmaydi. Vaqt o‘tishi bilan katalizator faolligining kamayishiga katalizatorni eskirishi deyiladi. Katalizatorni ishlash davri qancha uzun bo‘lsa, eskirishi shuncha sekinlik bilan kechadi. Shu bilan birga jarayon katalizatorning zaharlanishi bilan ham uzviy bog‘liq.



5.5 – rasm. Katalizator faolligini vaqtga bog‘liqligi

Yuqoridagi chizmadan ko‘rinib turibdiki, ma’lum vaqtdan (τ_2) so‘ng, katalizator faolligi pasaya boradi va aktivligi butkul yo‘qoladi, ya’ni katalizator eskiradi.

5.6. Kokslanish

Katalizator faolligi nafaqat haqiqiy zaharlanish, balki yana katalizatorlarni tuzilmaviy xossalarini o‘zgarishi, shuningdek katalizator yuzasining chang yoki kataliz natijasida hosil bo‘ladigan qattiq jismlar bilan mexanik to‘silishi natijasida pasayishi mumkin.

Organik moddalarni katalitik qayta ishlash natijasida katalizatorlarni g‘ovaklari va yuzasini koks bilan qoplanishiga katalizatorlarning **kokslanishi** deyiladi. Katalizator koksi 5÷7 % oralig‘ida vodorod va 93÷95 % oralig‘ida ugleroddan iborat bo‘ladi.

Katalizatorlarning **kokslanishi** ko‘plab jarayonlarda: kreking, riforming, degidrogenlash va boshqa jarayonlarda kuzatiladi. Katalizator yuzasida paydo bo‘ladigan koks doimo ma’lum miqdorda vodorod saqlaydi va kimyoviy tarkibi bo‘yicha yuqori kondensatsiyalangan aromatik uglevodorodlarni ifoda etadi. Qoldiq tushadigan koks g‘ovaklar og‘zini yopadi va asosiy reaksiya tezligi sekinlashishini kuchaytiradi. Katalizator yuzasida paydo bo‘ladigan koks ma’lum

chegaragacha yigʻiladi – S_{cheg} . Koksning haqiqiy miqdori haroratga, xomashyo tarkibiga, katalizator gʻovakliligiga va katalizator kimyoviy tarkibiga bogʻliq boʻladi. Odatda kinetik hududda S_{cheg} katalizator gʻovaklari hajmiga teng boʻlmaydi va koksning maksimal ehtimolli miqdorini belgilamaydi. Masalan, alyumosilikatli katalizator uchun S_{cheg} hech qachon 48 % dan oshmaydi va bu gʻovaklar hajmining 56 % ini tashkil qiladi. Diffuzion hududda reaksiya borishida koksning zarrachalari radiusi boʻyicha choʻkindiga tushishi quyidagi tenglama bilan ifodalanishi mumkin:

$$C_{\text{maks.}} = l^{n/2} \sqrt{\frac{rD}{2kC_0^{n-1}}} \quad (5.8)$$

bunda: l – katalizator gʻovagi uzunligi; C_0 – gʻovak ogʻzida reaksiyaga kirishayotgan modda konsentratsiyasi; n – reaksiya tartibi; r – gʻovak radiusi; D – diffuziya koeffisienti.

$$S_{\text{cheg.}} = C_{\text{maks}} \pi r_{o'r}^{-2} \rho \quad (5.9)$$

bunda: $r_{o'r}$ – gʻovaklarning oʻrtacha radiusi; ρ – koks zichligi.

Gʻovaklarning yopilishi odatda, katalizator faollanish energiyasi va uning tanlovchanlik xossalari (diffuzion hududdagi jarayonlardan mustasno) oʻzgarmaydi, chunki toʻsuvchi modda harakati faol yuzaning alohida hududlarini yopish bilan cheklanadi.

Yuqori haroratlar taʼsiri ostida gʻovakli tuzilish oʻzgarishida kontakt massalar faolligi ham pasayishi mumkin (qizdirib biriktirish).

Katalizatoridagi koksni miqdorini maxsus tajriba qurilmalaridan foydalanib aniqlanadi. Unga koʻra koks miqdori aniqlanadigan katalizatoridan maʼlum miqdorda tarozida tortib olinadi va soʻng mahsus qurilmada havo kislorodi yordamida yoqiladi. Yonish natijasida hosil boʻlgan uglerod oksidi absorbent orqali ushlab qolinadi va uning ham miqdori oʻlchash orqali aniqlanadi. Olingan natijalar quyidagi ifodaga qoyiladi va katalizatoridagi koks miqdori topiladi.

Koks miqdori (x), %:

$$X = \frac{(m_2 - m_1)12}{44m_k} 100\% \quad (5.10)$$

bunda: m_1 – adsorbentli (askaritli) trubkaning massasi, g ; m_2 – CO_2 ni yutgandagi adsorbentli (askaritli) trubkani massasi, g ; m_k – katalizatorning massasi, g .

Maxsus pechda yoqish orqali katalizator tarkibidagi koks miqdorini aniqlash usuli ham mavjud bo‘lib, bunda namuna koksli katalizator dastavval massasi o‘lchab olinadi, so‘ng uning yuzasidagi koks to‘la yonib ketguncha yoqiladi (o‘zgarmas massaga erishguncha). Massasi tarozida tortib aniqlanadi olingan natijalar quyidagi ifodaga qo‘yilib katalizatorga o‘tirgan koks miqdori aniqlanadi:

$$X = \frac{m_1 - m}{m} 100\% \quad (5.11)$$

m_1 – koksli katalizatorni massasi, g , m – toza katalizatorni massasi, g .

5.7. Kokslanishni oldini olish

Uglevodorodli xomashyolarini qayta ishlash natijasida qattiq katalizatorlar kokslanadi va katalitik faollik tushib ketadi. Katalizatorlardan uzoq muddat foydalanish hamda katalitik jarayon unumini doimiy saqlab turish uchun katalizatorlarni tezda kokslanishini oldini olish zarur. Katalizatorlarni tez kokslanishini oldini olish umumiy holatda quyidagilarga bog‘liq:

Katalitik jarayonga uzatiladigan xomashyo va reagentlarga bog‘liqligi

Buning uchun xomashyo tarkibida smola-asfaltenli moddalarning bo‘lmasligi, chunki ular katalizatorni tezda kokslashga moyildir. Shuning uchun xomashyolar dastavval, smola-asfaltenli moddalardan tozalanadi. Ko‘pchilik katalitik jarayonlar vodorod muhitida boradi shunday ekan jarayonda vodorodning aylanma karraligi va VSG dagi vodorodning konsentratsiyasini tushib ketmasligini ta‘minlash zarur.

Katalitik jarayon omillarning o‘zgarishining ta‘siriga bog‘liqligi

Katalizatorlarning tezda kokslanishini oldini olish uchun quyidagilarga e‘tibor berish kerak:

- xomashyo uzatish tezligini keskin o‘zgartirmaslik;
- bosimni belgilangan qiymatdan oshirmaslik;
- haroratni belgilangan qiymatdan oshirmaslik;

- VSGni aylanma karraliligini belgilangan qiymatdan kamaytirmaslik;
- VSGda vodorod konsentratsiyasini keskin kamayishiga yo‘l qo‘ymaslik;
- reaksiya mahsulotlarini jarayondan tezda chiqarib olish va boshqalar

5.8. Regeneratsiya jarayoni

Regeneratsiya – (aktivlash, aktivligini qayta tiklash) bu katalizatorni maxsus qayta ishlangandan keyingi o‘z faolligini qayta tiklash jarayoniga aytiladi.

Katalizatorni regeneratsiyalashni quyidagi 5.6 – rasm orqali tushuntirib berish mumkin.

Ayrim katalitik jarayon katalizatorlarini, regeneratsiyalash jarayonini bir necha marotaba takrorlash mumkin, bu albatta katalizator turiga va jarayonni borishiga bog‘liq holda amalga oshiriladi. Shu bilan birga jarayonga muvofiq regeneratsiya agentini va regeneratsiya sharoitini tanlash lozim.

Katalizatorni regeneratsiyalash agenti sifatida kislorod (yoki havo) va havoni suv bug‘i bilan aralashmasi ishlatilganda harorat oralig‘i 400-500 °S da olib boriladi. Katalizatorlarning issiqlikka bardoshliligiga qarab regeneratsiya harorati tanlanadi va odatda 700-750 °S dan yuqori bo‘lmaydi. Katalizatoridagi koks miqdori va katalizatorni tuzilishiga bog‘liq holda regeneratsiyani tezligi tanlanadi. Regeneratsiya tezligi kinetik chegarada (katalizatorni tashqi yuzasida regeneratsiya) va kislorodni katalizator ichki g‘ovaklariga yetkazish tezligi bilan (ichki diffuziya chegarasida regeneratsiya) aniqlanadi.

Regeneratsiyalashni (koksni yonishi) kinetik chegarasi quyidagi formula bilan hisoblanadi:

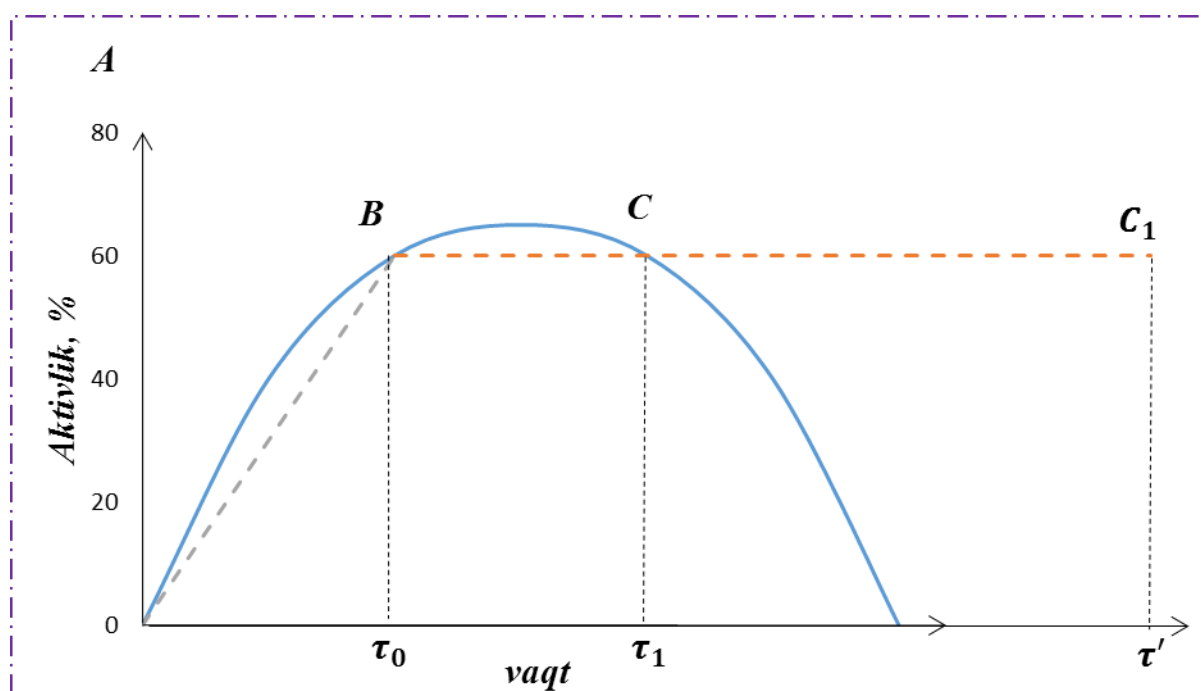
$$\frac{dG_k}{d\tau} = kG_k P_{O_2} \quad (5.12)$$

Diffuziya hududida koks qavatma-qavat yonadi. Oldin yuqori qismi, keyin pastki qismlari oksidlanadi.

$$\sqrt{G_k} = \sqrt[3]{G_k^0} - \alpha \sqrt{D\tau P_{O_2}} \quad (5.13)$$

bunda: τ - vaqt, k – reaksiya tezlik konstantasi, P_{O_2} – kislorodning partsial bosimi, G_k , G_k^0 – koksni reaksiya boshlanishidan oldingi va keyingi og‘irligi, α –

proporsionallik koeffisienti, D – g‘ovak donachadagi (katalizatoridagi) kislorodni diffuziya koeffisienti.



5.6 – rasm. Katalizatorni regeneratsiyalash: τ' – regeneratsiya oraligidagi vaqti, soat, yil, A - aktivlik, %, BC – barqarorlik yoki turg‘unlik oralig‘idagi vaqti, soat, oy, yil

Kontakt massalar regeneratsiyasi ularning zaharlanishi kabi o‘ziga xos bo‘ladi. Katalitik faollikni tiklashning quyidagi usullari eng samarali bo‘lib hisoblanadi:

1. Uchuvchan zahar katalizator yuzasidan toza gaz, suyuqlik oqimi bilan yoki haroratni oshirib yo‘qotish.
2. Reagentlar bilan kimyoviy ta’sirda zahar kuchsiz adsorbsiyalangan shaklga o‘tishi hisobiga.
3. Metall kontaktlar (nikel) ularni ishqorlar, spirt, kislotalar yoki boshqa erituvchilar bilan yuvib tashlash orqali regeneratsiyalash.

4. Ishlatilgan katalizatorning to'liq regeneratsiyasini qayta eritish yo'li bilan amalga oshirish. Bunda organik qo'shimchalar kuyadi, eritma ustida esa NiO va Al₂O₃ saqlagan qotishma yig'iladi.

5. Qaytmas zaharlangan silikat tashuvchidagi Pt-katalizatorlar, pemzadagi kumush katalizatorlar, vannadiyli massalar, ulardan Pt, kumush va vannadiyni ajratib olish orqali kislota yoki ishqorlar bilan ta'sirlashtirish orqali regeneratsiyalash.

6. Katalizatorlarga magnitli ishlov berish usullari orqali.

7. Kokslangan katalizatorlarni regeneratsiyalash koksni havo kislorodi bilan 550-700 °S da kuydirish orqali.

Shunday qilib, katalizatorlarning zaharlanishi va regeneratsiyasi savollarini ko'rib chiqish shunday xulosaga olib keladiki, kontaktlarning faolligi va barqarorligi ham ularning kimyoviy tarkibi, ham ma'lum g'ovakli tuzilish bilan aniqlanadi.

5.9. Qayta tiklangan katalizatorga ishlov berish

Qimmatli metallarni katalizatorlardan ajratib olish juda keng qo'llaniladi. Engelhard Corp., BASF, Johnson Matthey va Umicore kabi nodir metall katalizatorlarini ishlab chiqaradigan kompaniyalar bu maqsadda zavodlar qurishgan. Qayta tiklangan qimmatbaho metallarning chiqishi 90-98 % tashkil etadi.

Qimmatbaho metallar bilan bir qatorda, yog' va moylarni gidrogenlashda qo'llaniladigan Ni-kizelgur katalizatorlaridan Ni ham qayta tiklanadi. Ni ni ajratib olishdan oldin yog'larni olib tashlash kerak.

Mo, Ni yoki Co saqlagan gidroksidlanish katalizatorlari ham qayta ishlanadi. Metallni ajratib olishdan oldin koks va oltingugurt qizdirish yo'li bilan ajratib olinadi.

Biroq, turli holatlarda qayta tiklanadigan komponentlarning narxi katalizatorni qayta ishlash xarajatlarini qoplamasa, muammo yuzaga keladi. Eng so'nggi chora – sarflangan katalizatorning utilizatsiyasidir. Umuman olganda, Al,

Si, Fe saqlagan katalizatorlar hech qanday maxsus choralarsiz utilizatsiya qilinadi yoki qurilish materiallari sifatida ishlatilishi mumkin. Shu bilan birga, agar katalizatorlarni ishlatish davomida ularda Ni yoki V to'plangan bo'lsa, u holda bu elementlarni qonunda ko'rsatilgan tartibda ajratib olish kerak.

Cu- va Cr saqlagan katalizatorlar ba'zan metallurgiya zavodlari tomonidan qabul qilinadi.

Utilizatsiyadan oldin, har xil ifloslantiruvchi moddalarni saqlagan katalizatorlarni suvga chiqib ketmasligi uchun maxsus qoplanishi kerak. Maxsus qoplash uchun ishlatiladigan materiallarga, masalan, bitum, sement, parafin va polietilen kiradi. Shunga qaramay, maxsus qoplangan katalizatorlarning utilizatsiyasi nafaqat qimmat, balki tobora qiyinlashib bormoqda.

Bob yuzasidan xulosa qiladigan bo'lsak, katalizatorlarning zaharlanishi va kokslanishi haqida keltirilgan ma'lumotlar, ularni qo'llash vaqtida ushbu zararli ta'sirlardan saqlashga yordam beradi.

Tayanch so'z va iboralar

Zaharlanish, xemosorbsiya, deaktivatsiya, kuchli xemosorbsiya, erkin elektron juft, piridin, xinolin, merkaptan, nodir metall, seolit, termal degradatsiyasi, haqiqiy zaharlanish, kimyoviy zaharlanish, adsorbsion zaharlanishi, katalizator ifloslanishi, qaytar zaharlanish, qaytmas zaharlanish, qulay zaharlanish, kumulyativ zaharlanish, yetilish, aktivlining pasayishi, kokslanish, regeneratsiya, koks.

Nazorat savollari

1. Katalizatorlarning zaharlanishi deganda nimani tushunasiz?
2. Katalitik zahar deb hisoblangan kimyoviy element va moddalar qanday sinflarga ajratilgan?
3. Katalizatorlar deaktivatsiyasining asosiy sabablari nimalardan iborat?
4. Katalizator zaharlanish sabablari va turlarini tushuntiring.

5. Metall katalizatorlar uchun eng ko‘p tarqalgan katalitik zaharlar qatoriga qaysi modda, element va ionlar kiradi?
6. Selektiv zaharlash deganda nimani tushunasiz?
7. Katalizatorni haqiqiy zaharlanishini tushuntiring.
8. Katalizatorni kimyoviy zaharlanishini tushuntiring.
9. Katalizatorni adsorbsion zaharlanishini tushuntiring.
10. Harorat oshishi odatda zaharlar faoliyatiga qanday ta’sir ko‘rsatadi?
11. Katalizator ifloslanishi deganda nimani tushunasiz?
12. Termal degradasiya deganda nimani tushunasiz?
13. Katalizatorni qaytar zaharlanishini tushuntiring.
14. Katalizatorni qaytmas zaharlanishini tushuntiring.
15. Katalizatorni kummulyativ zaharlanishini tushuntiring.
16. Katalizatorni qulay zaharlanishini tushuntiring.
17. Katalizatorni zaharlanishini oldini olish usullarini tushuntiring.
18. Katalizatorni xizmat vaqti deganda nimani tushunasiz?
19. Katalizatorni eskirishi deganda nimani tushunasiz?
20. Katalizatorni kokslanishi nima?
21. Qattiq katalizatorlarning kokslanishni oldini olish usullarini tushuntiring.
22. Regeneratsiya jarayoni mohiyati va mazmunini izohlang.
23. Katalitik faollikni tiklashning qanday usullarini bilasiz.
24. Qayta tiklangan katalizatorga ishlov berish deganda nimani tushunasiz?

V-bobni mustahkamlash bo‘yicha test savollari

1. Kokslangan katalizatorlar quyida keltirilgan qaysi moddalar orqali regeneratsiyalanadi?

- a) Kislorod va vodorod;
- b) Kislorod va havo;
- c) Azot va vodorod;
- d) Havo va vodorod.

2. Kokslangan katalizatorni qayta tiklash jarayoni qanday jihozda amalga oshiriladi?

- a) Regeneratorda;
- b) Desorberda;
- c) Reaktorda;
- d) Adsorberda.

3. Kokslangan katalizatorni qayta tiklash uchun qanday jarayon amalga oshiriladi?

- a) Desorbsiya;
- b) Absorbsiya;
- c) Adsorbsiya;
- d) Regeneratsiya.

4. Kokslangan katalizatordagi koks tarkibida necha foiz vodorod bo‘ladi?

- a) 5-7%;
- b) 15-17%;
- c) 25-27%;
- d) 35-37%.

5. Kokslangan katalizatordagi koks tarkibida necha foiz uglerod bo‘ladi?

- a) 83-85%;
- b) 73-75%;
- c) 93-95%;
- d) 63-65%.

6. Aynan bir xil xomashyo uchun texnologik jarayonda xomashyo bilan katalizatorning kontakt vaqti oshishi katalizatorning kokslanishini qanday o‘zgartiradi?

- a) Kamaytiradi;
- b) Avval oshiradi so‘ng kamaytiradi;
- c) Ta’sir etmaydi;
- d) Oshiradi.

7. Aynan bir xil xomashyo uchun texnologik jarayonda haroratni oshishi katalizatorning kokslanishini qanday o'zgartiradi?

- a) Kamaytiradi;
- b) Oshiradi;
- c) Avval oshiradi so'ng kamaytiradi;
- d) Ta'sir etmaydi.

8. Neft mahsulotlarini katalitik qayta ishlashda qo'llaniladigan palladiyli katalizatorlar asosan xomashyo tarkibidagi qaysi moddalar ta'sirida zaharlanadi?

- a) Oltingugurtli;
- b) Kislorodli;
- c) Azotli;
- d) Uglevodorodli.

9. Neft mahsulotlarini katalitik qayta ishlashda qo'llaniladigan platinali katalizatorlar asosan xomashyo tarkibidagi qaysi moddalar ta'sirida zaharlanadi?

- a) Kislorodli;
- b) Oltingugurtli;
- c) Azotli;
- d) Uglevodorodli.

10. Neft mahsulotlarini katalitik qayta ishlashda qo'llaniladigan nikelli katalizatorlar asosan xomashyo tarkibidagi qaysi moddalar ta'sirida zaharlanadi?

- a) Kislorodli;
- b) Azotli;
- c) Uglevodorodli;
- d) Oltingugurtli.

11. Asosli katalizatorlar asosan qanday moddalar ta'sirida zaharlanadi?

- a) Asoslar;
- b) Kislotalar;

- c) Metallar;
- d) Metallmaslar.

12. Kislotali katalizatorlar asosan qanday moddalar ta'sirida zaharlanadi?

- a) Asoslar;
- b) Kislotalar;
- c) Metallar;
- d) Metallmaslar.

13. Katalizatorlarni zaharlaydigan moddalarga nima deyiladi?

- a) Katalizator zaharlari, kontakt zaharlar;
- b) Katalizator zaharlari, kontakt zaharlar, antikatalizatorlar;
- c) Katalizator zaharlari, antikatalizatorlar;
- d) Kontakt zaharlar, antikatalizatorlar.

14. Katalizator aktivligini kamayishi yoki butunlay yo'qolishiga nima deyiladi?

- a) Katalizatorning yemirilishi;
- b) Katalizatorning zaharlanishi;
- c) Katalizatorning eskirishi;
- d) Katalizatorning charchashi.

15. Neftni qayta ishlashda ishlatiladigan katalizatorlarni qanday moddalar zaharlaydi?

- a) Suv;
- b) Ammiak;
- c) Azotli va oltingugurtli birikmalar;
- d) Uglevodorodlar.

16. $X = \frac{m \cdot 12}{44 \cdot m_k} \cdot 100\%$ ushbu ifoda orqali katalizator tarkibidagi nima aniqlanadi

- a) Koks miqdori;
- b) Yoyuvchi miqdori;
- c) Zahar miqdori;

d) Tashuvchi miqdori.

17. Katalizatorlarni zaharlanishi necha xil bo‘ladi?

- a) 4 xil;
- b) 5 xil;
- c) 6 xil;
- d) 7 xil.

18. Dezaktivatsiyalash nima?

- a) Katalizatorlarni qaytarish;
- b) Katalizatorlarni aktivlash;
- c) Karalizarotlarni promotorlash;
- d) Katalizatorlarni faolsizlantirish.

19. Ma’lum vaqt o‘tishi bilan katalizator aktivligining kamayishiga nima deyiladi?

- a) Katalizatorni kokslanishi;
- b) Katalizatorni eskirishi;
- c) Katalizatorni zaharlanishi;
- d) Katalizatorni aktivlanishi.

20. Qattiq katalizatorlarni ishlash davrini uchinchi bosqichini belgilang?

- a) Boshlang‘ich (yetilish) davri;
- b) Asosiy ishlash (o‘zgarmas aktivlik) davri;
- c) Kokslanishi;
- d) Aktivlikni pasayish (ortib borayotgan charchoqlik) davri.

21. Qattiq katalizatorlarni ishlash davrini ikkinchi bosqichini belgilang?

- a) Boshlang‘ich (yetilish) davri;
- b) Asosiy ishlash (o‘zgarmas aktivlik) davri;
- c) Kokslanishi;
- d) Aktivlikni pasayish (ortib borayotgan charchoqlik) davri.

22. Qattiq katalizatorlarni ishlash davrini birinchi bosqichini belgilang?

- a) Boshlang‘ich (yetilish) davri;
- b) Asosiy ishlash (o‘zgarmas aktivlik) davri;

- c) Kokslanishi;
- d) Aktivlikni pasayish (ortib borayotgan charchoqlik) davri.

23. Qattiq katalizatorlarni ishlash davri nechaga bo‘linadi?

- a) Uchga;
- b) To‘rtga;
- c) Beshga;
- d) Oltiga.

24. Katalizatorlarni faolsizlantirishga nima deyiladi?

- a) Promotorlash;
- b) Regeneratsiyalash;
- c) Xlorlash;
- d) Dezaktivatsiyalash.

VI-BOB. KATALITIK KREKING JARAYONI VA KATALIZATORLARI

Jarayonning vazifasi – vakuum gazoyli yoki ularning atmosfara sharoitida haydash qoldig‘i (mazut) aralashmasidan yuqori oktanli benzin komponentlari va suyuq to‘yinmagan uglevodorod gazlari olish. Katalitik kreking benzinlari yaxshi antidetonatsion ko‘rsatkichlarga ega bo‘ladi. So‘nggi qaynash harorati 195 °S bo‘lgan benzinning oktan soni (motor usulida) 80-85 ga teng.

C₃ va C₄ fraksiyalari (gazlar) alkillash jarayoni, MTBE ishlab chiqarish va boshqa neft kimyosi mahsulotlari ishlab chiqarishda xomashyo sifatida qo‘llaniladi. Bundan tashqari, katalitik kreking jarayoni sanoat miqiyosida propilen ishlab chiqarish bo‘yicha piroliz jarayonidan keyin ikkinchi o‘rinni egallaydi. Bu esa o‘z navbatida katalitik kreking jarayonini yordamida bir vaqtning o‘zida ikki yuqori oktanli benzin komponentlari va propilen olishda qo‘llash mumkin.

6.1. Jarayonning rivojlanish tarixi

Katalizatori qo‘zg‘almas qatlamli birinchi katalitik kreking sanoat qurilmasi amerikalik sanoatchi va kimyogar E.Gudri tomonidan ishlab chiqilgan (6.1-jadval). 1936 yilda AQShda uning ishtirokida birinchi qurilma quriladi. Ushbu qurilma reaktor va regenerador vazifasini bir jihoz bajarganligi sababli davriy ishlagan. Xomashyo sifatida dizel fraksiyasi (200-350 °S), katalizator sifatida esa kislota bilan faollangan tabiiy glina qo‘llanilgan. Olingan benzinning oktan soni motor usulida 78-80 teng bo‘lgan.

6.1 – jadval

Katalitik kreking jarayoni evolutsiyasining asosiy bosqichlari

Jarayon	Yil	Katalizator
Qo‘zg‘almas katalizator qatlamli	1936	Kislota bilan faollashtirilgan tabiiy glina

Qo'zg'aluvchan katalizator qatlamli	1941	Sintetik amorf shariksimon alyumosilikatli katalizator
Mikrosferik katalizatorli	1942	Sintetik amorf mikroferik alyumosilikatli katalizator
Seolit saqlagan katalizatorli	1961-1964	Seolit saqlagan alyumosilikatli katalizator (SASK)
Lift-reaktorli	1971	SASK
Jarayonga protomotorlar va passivatorlar kiritish	1974	SASK (turli qo'shimchalar bilan)
Neft qoldiqlarini ikki regeneratorda yoki ikki bosqichli regenratorda katalitik krekinglash	1982	Keng g'ovakli, ultraturg'un SASK turli qo'shimchalar bilan
Kontaktlashishning ultrakichik vaqti bilan (millisekund)	1990	Ultraturg'un SASK turli qo'shimchalar bilan
Yuqori miqdorda propilen olinuvchi va ikki lift-reaktorli	2002	Ultraturg'un SASK ZSM-5 qo'shimcha bilan
Ikki maqsadli: yuqori miqdorda benzin yoki propilen olinuvchi	2008	Ultraturg'un SASK ZSM-5 qo'shimcha bilan

Katalitik kreking jarayonining keyingi rivojlanish bosqichi bo'lib, reaktor-regenerator blokli va harakatlanuvchi katalizator qatlamli uzluksiz jarayonni ishlab chiqilganligi hisoblanadi. Deyarli bir vaqtda shariksimon va mikrosferik katalizatorli harakatchan qatlamli katalitik kreking qurilmalari ishlab chiqildi. So'nggi katalizator uchun reaktor qo'llanilgan bo'lib, unda katalizator xomashyo bilan mavhum qaynovchi qatlamda kontaktlashadi. Xomashyo sifatida boshida yengil, keyin esa vakuum gazoyli qo'llanilgan. Ushbu qurilmalar seolitli

katalizator ochilmaganga qadar, XX asrning 60 yillarigacha faol qo'llanilgan. seolit saqlagan alyumosilikatli katalizatorlar kreking jarayonidan yuqori oktanli benzin chiqishini sezilarli oshirdi, biroq reaktor-regenerator blokida sezilarli konstruktiv o'zgarishlarni talab qiladi. Vakuum gazoylining asosiy reaksiyalari boruvchi mavhum qaynovchi katalizator qatlamli reaktor lift-reaktorga almashtirildi. Regeneratsiya gazlarida CO ni chiqishini kamaytirish uchun katalizatorga CO promtori kiritildi. XX-asrning 80-yillarida kreking jarayoni xomashyosiga mazut qo'shila boshlandi, hattoki ayrim qurilmalar yengil neftlar mazutlari xomashyo sifatida qo'llanildi. Buning uchun, xomashyoni katalizator bilan kontaktlashishi uchun uning kiritilishiga konstruktiv o'zgartirildi, shu bilan birga reaktor siklonlari takomillashtirildi, regeneratorda esa katalizatorni sovutish seksiyasi kiritildi.

Xomashyo yoki katalizatorga og'ir metall tuzlari passivatorlari, ularning zaharlashini kamaytirishi uchun qo'shiladi. Regeneratsiya gazlari tarkibida oltingugurt oksidini miqdorini kamaytirish uchun katalizatorlarga qo'shimchalar kiritildi.

Vakuum distillyatlarini katalitik kreking jarayoni texnologiyalarini rivojlanishi va katalizatorlarni takomillashtirish, ushbu jarayon ko'rsatkichlarini yaxshilanishiga sabab bo'ldi, birinchi navbatda bu maqsadli mahsulot chiqishining ko'payishiga olib keldi (6.1-rasm). Katalitik krekingni boshlang'ich rivojlanish bosqichida mahsulot chiqishi xomashyoga nisbatan olinganda 40% tashkil etgan bo'lsa, 80-yillarga kelib bu ko'rsatkich 77 % gacha ko'tarildi.

Jarayon texnologiyasini keyingi rivojlanishi xomashyoni katalizator bilan qisqa muddatli kontaktlashishiga asoslangan reaktor-regenerator blokini ishlab chiqilishi bilan bog'liq bo'lib, bunda qoldiq moddalarni xomashyo sifatida qo'llash va sanoat miqiyosida qurilmalarni ekspluatatsiyasida atrof-muhitga kam ta'sir ko'rsatishga qaratilgan.

Bundan tashqari, katalitik kreking jarayoniga qoldiq xomashyoni qo'llash katta g'ovakli yangi katalizatorlarni ishlab chiqishni, katalizatorni ikki bosqichda regeneratsiyalash yoki ikki regeneratorni, shu bilan birga katalizatorni sovutish

tizimini talab etadi. Jarayonning keyingi rivojlanishi propilen va dizel yoqilg'isi ishlab chiqarishga qaratildi.

Bugungi kunda neftni qayta ishlash zavodlarida seolit saqlagan mikrosferik katalizatorlarda boruvchi lift-reaktorli texnologiyalar nisbatan keng tarqalgan.

Katalizatorlar va katalitik jarayonlarning evolyutsiyasi ularning katalitik sistema faolligi va selektivligini oshirish bo'yicha doimiy takomillashtirilishidan iborat.

Masalan, so'nggi 30-40 yil ichida uglevodorod xomashyosi krekingi katalizatorlari unumdorligi 300 martaga oshdi, benzin chiqishi 25 % dan 50 % gacha oshirildi. Bu qurilmalarning ishlab chiqarish hajmlarini 2,5 mln. t/yilgacha (200 martaga) oshirish imkonini berdi (6.2-jadval).

6.2-jadvalda ko'rsatilgan ma'lumotlar katalitik jarayon sanoatda va xalq xo'jaligida doimiy talabga ega bo'lganida, uning qay darajada intensiv rivojlanishga qo'shgan hissasini ko'rsatadi. Bu ayniqsa motor yoqilg'ilarni ishlab chiqarishga tegishlidir, chunki ichki yonuv dvigatellari modernizatsiyasi yuqori sifatli yoqilg'ilardan foydalanishni talab qiladi. Ilmiy-texnikaviy taraqqiyot tufayli ko'plab jarayonlarning intensivligi o'zining cho'qqisiga yetdi.

6.2-jadval

Katalitik kreking jarayoni takomillashivi

Ko'rsatkich / jarayon turi	Qo'zg'al-mas qatlami	Harakat- chan qatlamli	Mavhum qaynash qatlamli	Yuqoriga chiquvchi oqim	
Katalizator	amorfli	amorfli	amorfli	Seolit saqlagan	
				1	2
Reaksiya vaqti, min	15-20	15-30	18	0,5-1	0,05
Regeneratorda saqlanish vaqti (koks kuydirilishi), min.	40-80	80-90	60-70	40-60	30-40

Qurilma quvvati, ming t/yil	50-100	250-400	1200	1200	2500
Benzin chiqishi, %	20-25	30-37	28-30	31-42	45-55

Neftni qidirish va qazib olish bo'yicha yuqori xarajatlar, shuningdek motor yoqilg'ilari va neft kimyosi mahsulotlariga bo'lgan talabning oshib borishi neftni qayta ishlashni sezilarli chuqurlashtirishni taqozo qiladi.

Uglevodorod xomashyosini qayta ishlash mahsulotlariga qo'yiladigan zamonaviy ekologik talablarning qat'iylashishi ham aniq bir jarayonning texnologik olib borilishini, ham qo'llaniladigan katalizatorlarning ekspluatasion xossalarini takomillashtirilishi zaruriyatiga olib keladi. Mazkur muammolarning hal etilishi neftni qayta ishlash va neft kimyosi murakkab jarayonlarini matematik modellashtirishni zamonaviy usullarini qo'llash orqali amalga oshirilishi mumkin. Biroq ko'p komponentli katalitik jarayonning matematik modeli kataliz haqidagi nazariy tasavvurlar, kimyoviy kinetika va termodinamika fundamental qonuniyatlari asosida, uglevodorod xomashyosining kontakt yuzasida o'zgarishlari fizik-kimyoviy qonuniyatlarini tushingan holda yechish mumkin.

6.2. Katalitik kreking jarayoni kimyosi va mexanizmi

Katalitik kreking jarayonida ko'plab kimyoviy reaksiyalar boradi. Ulardan asosiysi quyidagilar:

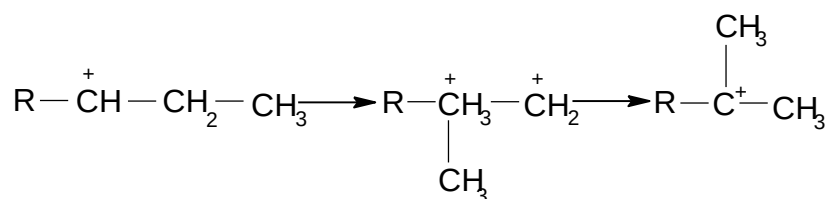
- birikmalarni izomerizatsiyasi;
- aromatik uglevodorodlardagi alkilli almashinuvchilarni qayta taqsimlanishi;
- vodorodni to'yinmagan tuzilishli uglevodorodlarda taqsimlanishi;
- to'yinmagan birikmalarning polimerizatsiyasi;
- molekulalar kondensatsiyasi;
- parafin uglevodorodlar krekingi va yangli molekular massali uglevodorodlarning hosil bo'lishi;

- naften tuzilishli uglevodorodlarni krekingi va olefinlarning hosil bo'lishi;
- alkilaromatik komponentlarni dealkillanishi;
- olefin birikmalarning krekingi va yengil molekular massali olefinlarning hosil bo'lishi.

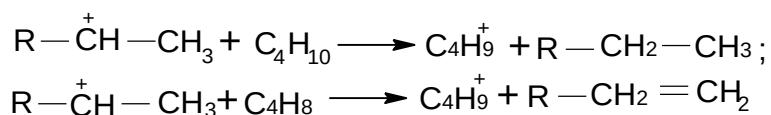
Yuqorida ta'kidlab o'tilganidek, neftni qayta ishlashda kislota-asosli va oksidlanish-qaytarilish katalitik reaksiyalari ham keng qo'llaniladi. Kislota-asosli reaksiyalarida oraliq faol zarrachalar sifatida ionlar xizmat qiladi. Katalitik kreking katalizatorlari sifatida kislotalar xizmat qilib, ular uglevodorodlar bilan ta'sirlashib karboniy-ionlarni hosil qiladi. Bular o'ta faol zarrachalar hisoblanib, ularning reaksiyon faolligi ayrim hollarda radikallar faolligi bilan tenglashadi.

Karboniy-ionlar molekulaning xemosorbsiyalangan qatlamida hosil bo'ladi va katalitik krekingda boruvchi ko'plab reaksiyalar uchun faol oraliq mahsulotlar hisoblanadi. Ular yuqori reaksiyon faollikka ega va turli-tuman reaksiyalarga kirishishi mumkin.

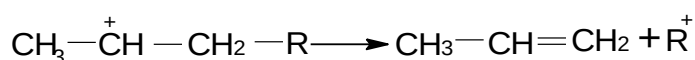
1. Izomer kationini hosil bo'lishiga olib keluvchi vodorod yoki metill gruppasini aralashgan holda molekulada atomlarning qayta guruhlanishi:



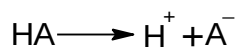
2. Neytral molekulalar bilan ta'sirlashib, yangi karboniy ionlar va yangi ham to'yingan ham to'yinmagan molekulalarning hosil bo'lishi:



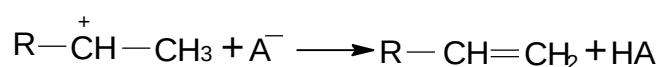
3. Ko'p uglerod sonli atomlarni karboniy-ionlarni parchalanishi:



Umumiy olganda katalitik krekingda karboniy-ionli mexanizmni zanjirli reaksiyalar ko‘rinishida tasavvur qilishimiz mumkin. Yangi zanjirlarning hosil bo‘lishi katalizatorning vodorod ioni hisobiga sodir bo‘ladi:



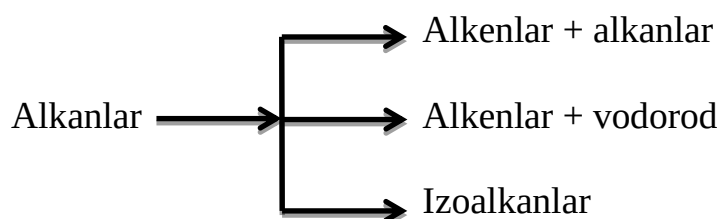
Zanjirlarning rivojlanishi karboniy ionlarini turlicha o‘zgarishi va neytral molekulalar bilan vodorodning almashini yo‘nilishida boradi. So‘ngra zanjirlarning uzilishi karboniy ionlari va alyumosilikat anionlarini o‘zaro reaksiyasi natijasida sodir bo‘ladi:

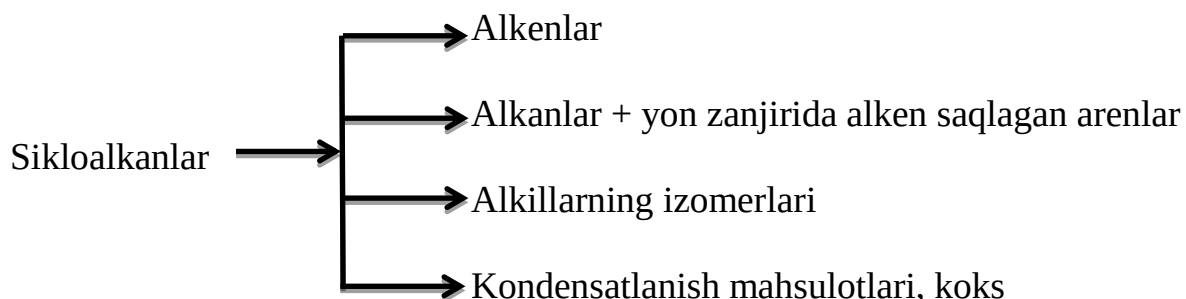
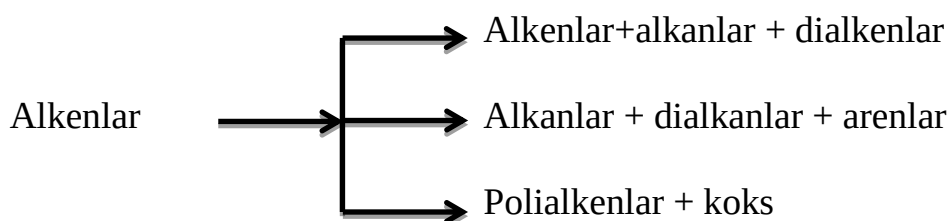
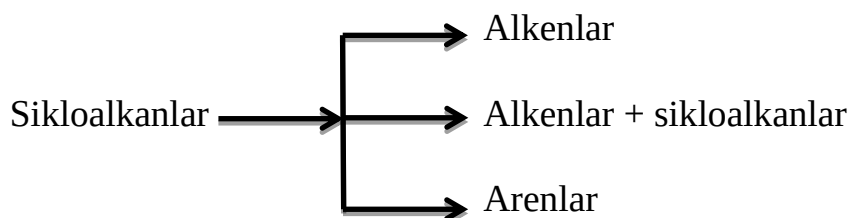


So‘ngra katalizator regeneratsiyalanadi va agarda katalizator yuzasi faolligini saqlab qolgan bo‘lsa, jarayonni yangidan boshlash mumkin.

Katalitik krekingga xos asosiy xususiyat bu – vodorodning qayta taqsimlanishi yoki disproporsiollanish jarayonlarining borishidir. Jarayon umumiy holatda quyidagicha tushuntirish mumkin: katalizatorga adsorbsiyalangan molekula vodorodni chiqishiga ya‘ni degidriklanishga moyil bo‘lib, bu esa o‘z navbatida to‘yinmagan tuzilishli komponentlarning ko‘payishiga va xomashyo molekulasini katalizatorga mustahkam adsorbsiyalanishiga sabab bo‘ladi. Natijada to‘yinmagan birikmalar polimerzatsiyalanishni boshlaydi va katalizator yuzasiga qaytmas bo‘lib o‘tiruvchi so‘nggi mahsulot koksga aylanadi. Koks sekinlik bilan katalizatorning barcha faol markazlarini qamrab oladi va katalizator o‘zining faolligini yo‘qota boshlaydi.

Alkanlar. Kreking natijasida alkanlar alken va yengil molekular massali alkanlarga parchalanadi. Parchalanish quyidagi boradi:



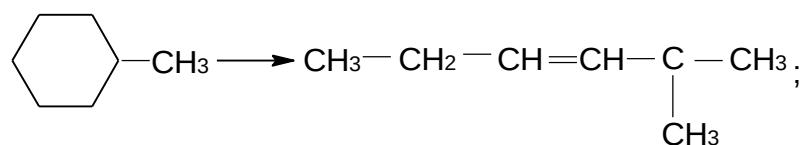


Alkanlar xemosorbsiyalangan qatlama tushmaydi, biroq ushbu qatlam chegalari sababli katalizatorning yuza energiyasini namoyon etadi. Katalizator yuzasiga yaqinlik natijasida C-C kuchsiz bog‘li xomashyoning organik molekulalari zonasi hosil bo‘ladi va uning natijasida ularning faollanish energiya pasayadi.

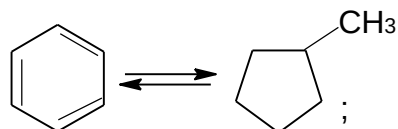
Alkenlar. Alkenlarning parchalanish tezligi katalitik krekingda termik krekingga nisbatan ming baravar tezroq. Alkenlar parchalanishidan tashqari polimerizatsiya-depolimerizatsiya, vodorodni qayta taqsimlanishi, izomerizatsiya, siklizatsiya reaksiyalariga kirishadi.

Sikloalkanlar. Sikloalkanlarni krekinglashdagi reaksiyalar – dealkillash, degidrlash, halqalarni uzilishi kabilar bo‘lib, ular katalizator ishtirokida 500-4000 marotabaga tezlashadi. Termik krekingdan farqli ravishda quyidagi reaksiyalar ko‘proq boradi:

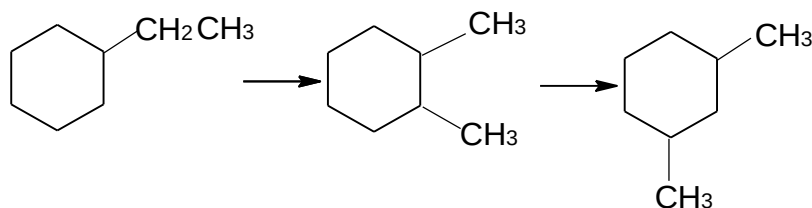
- halqalarning uzilishi va izoalkenlarning hosil bo‘lishi



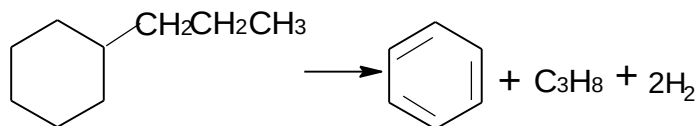
- sikllarning izomerizatsiyasi



- yonaki zanjirlarning qayta tuzilishi (almashinuvchilar migratsiyasi)



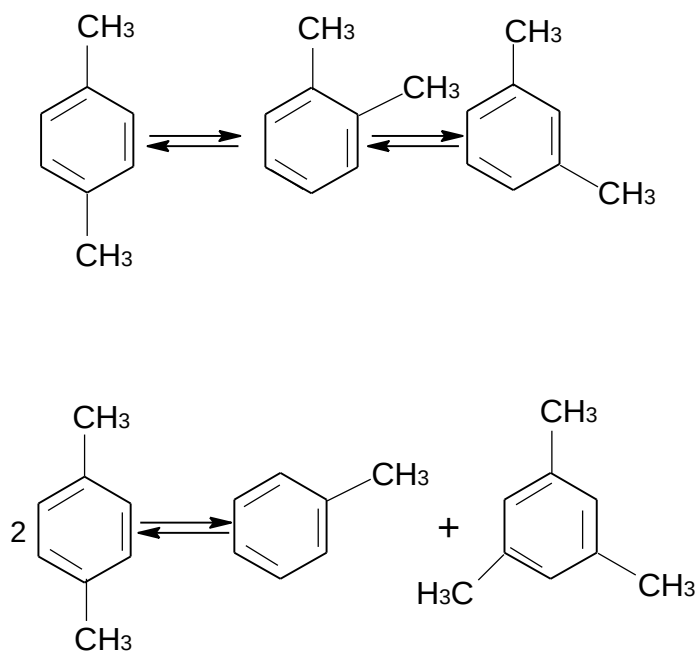
Sikloalkanlarning dealkillanishi va degidrogenlanishi vodorodning qayta taqsimlanishi bilan boradi. Natijada kreking mahsuloti tarkibida aromatik va to‘yingan uglevodorodlar to‘planadi. Masalan:



Bisiklik sikloalkanlarni desiklizatsiya, degidrogenizatsiya, dealkillanishi va izomerizatsiya natijasida monosiklik aromatik uglevodorodlar, siklogeksanlar, siklopentanlar va alkanlar hosil bo‘ladi.

Aromatik uglevodorodlar. Katalitik kreking jarayonida aromatik uglevodorodlarni o‘zgarish yo‘nalishi va tezligi kreking jarayonida hosil bo‘luvchi birikmalarning molekular massasi va tuzilishiga bog‘liq.

Benzol gomologlari yonaki halqalarini to‘liq yo‘qotadi va buning natijasida kreking mahsuloti tarkibida benzol to‘planadi. Benzolning polimetillangan gomologlari metil gruppalarini qayta taqsimlanishi bilan oson izomerizatsiyalanadi. Masalan, n-ksilol kreking reaksiyasi mahsuloti tarkibida toluol, trimetilbenzol, m- va o-kislollar aniqlandi:



Yuqoridagi barcha reaksiyalar qaytar hisoblanadi.

6.3. Katalitik kreking xomashyosi

Katalitik krekingni birinchi qurilmalarida xomashyo sifatida kerosin-gazoyl fraksiyalari qoʻllanilgan. Keyinchalik nisbatan ogʻirroq fraksiyalar qoʻllanilgan boʻlsa, bugungi kunda qaynash harorati 350-500 °S oraligʻidagi fraksion tarkibli vakuum distillyati qoʻllanilmoqda. Bir qator hollarda kreking xomashyosiga termodestruktiv jarayonlarning gazoylli fraksiyasi, deasfaltizatlar, moy ishlab chiqarishning yarim tayyor mahsulotlari aralashtiriladi. Ayrim zamonaviy qurilmalarda soʻnggi qaynash harorati 540-580 °S boʻlgan chuqur vakuumli gazoyl fraksiyalarini krekinglashga oʻtgan.

Bugungi kunda Yevropa va Yaqin Sharqdagi 45 % yaqin katalitik kreking qurilmalari xomashyo komponenti sifatida qoldiq xomashyolarni qoʻllanmoqda.

Vakuum gazoylini qoldiq komponentlar bilan taqqoslaganda quyidagi koʻrsatkichlar farq qiladi:

- qaynash haroratining yuqoriligi;
- poliyadroli naften va aromatik birikmalar, smola va asfaltenlar, metall tuzlari (V, Ni, Fe, Na), oltingugurli va azotli birikmalarning miqdorining koʻpligi;

- kokslanuvchanlikning yuqoriligi.

Biroq, shuni alohida ta'kidlab o'tish joizki, kelajakda katalitik kreking jarayoni xomashyo resursini kengaytirish quyidagi qator muammolarni keltirib chiqaradi:

- regeneratorda haroratning oshishi;
- azot, oltingugurt oksidlari va boshqa zaharli moddalarning chiqishi;
- katalizatorlarning og'ir metall tuzlari bilan zaharlanishi.

Yuqorida keltirilgan muammolarni yangi katalizatorlar ishlab chiqish va ularning zaharlanishga qarshi xossalarini yaxshilovchi qo'shimchalarni qo'llash, regeneratordagi yuqori haroratlarda ishlash imkonini beruvchi yangi konstruksiyalarini yaratish orqali yechilishi mumkin.

6.4. Kreking katalizatorlari

Katalitik kreking 200-500 °S haroratlarda oralig'ida qaynovchi neft fraksiyalarini qayta ishlashda keng qo'llaniladi. Yangi yoki yangi regeneratsiyalangan katalizatorlar katalitik kreking jarayonida yuqori faollikni namoyon etadi. Ammo, kreking jarayoni mobaynida katalizator yuzasida, tezda uglerod (koks) qatlami hosil bo'ladi, bu esa o'z navbatida katalizatorni faolligini tushushiga olib keladi. Bu vaqtda katalizator ustidagina to'plangan uglerod qatlamini yoqish orqali regeneratsiya qilishni talab etadi. Shuni alohida ta'kidlab o'tish joizki, katalitik kreking jarayoni mahsulotlari sifati asosan, ushbu jarayonda qo'llaniladigan katalizatorga bog'liq bo'ladi.

Bugungi kunda katalitik kreking qurilmalarida tarkibida turli metall oksidlarini saqlagan seolitli alyumosilikat katalizatorlari qo'llanilmoqda.

Ushbu katalizatorlarning faolligi kreking mahsuloti tarkibida maqsadli komponent hisoblangan benzin fraksiyasi miqdorining ko'pligi bilan baholanadi. Katalizatorning selektivligi esa xomashyo tarkibidagi uglevodorodlarning o'zgarish darajasi bilan aniqlanadi.

Bizga ma'lumki, katalitik krekingning sanoat katalizatorlari, kremniy oksidi va alyuminiy oksidining turli nisbatlarda tayyorlanadigan alyumosilikatlar asosida tayyorlanadi.

Kreking katalizatorlari asosan 3 guruhga bo'linadi:

- 1) kislota bilan ishlov berilgan tabiiy alyumosilikatlar;
- 2) amorf sintetik alyumosilikatlar;
- 3) kristall sintetik alyumosilikatlar.

Barcha kreking katalizatorlari yuqori haroratlarda katalizatorning katalitik faolligini belgilab beruvchi, faol kislota markazlarining miqdori bilan tavsiflanadi.

Bugungi kunda katalitik kreking jarayonlarini 90 % da kristall sintetik alyumosilikatlar qo'llanilmoqda. Kreking jarayonlari uchun katalizator sifatida birinchi marta kislota bilan ishlov berilgan montmorillonitli glinalar ishlatilgan. Alyumosilikatni kislota bilan ishlov berishda, uning tarkibidagi gidratlangan kationlar va taxminan alyuminiy atomining yarmi yo'qotiladi. Ushbu turdagi katalizatorlar keng tarqalgan, ammo ularda quyidagi kamchiliklar mavjud:

- birinchidan, alyumosilikat kristall panjarasidagi bir qism temir, tarkibida ko'p miqdorda oltingugurt saqlagan neft fraksiyasi krekingida katalitik faollashadi. Bu temir regeneratsiya vaqtida oksidlanadi va kreking vaqtida koks hamda vodorod hosil bo'lishiga olib keladi.

- ikkinchidan, montmorillonitli glinalar yuqori haroratda regeneratsiyaga sezuvchan hisoblanadi.

Ushbu kamchiliklar tufayli ushbu katalizatorlarni boshqa katalizatorlarga almashtirish ehtiyoji tug'ildi. Shuning uchun, boshqa turdagi alyumosilikatlar galluazit va kaolinit asosli katalizatorlar ishlab chiqildi. Ushbu glinalarni kislotali ishlov berganda, ular tarkibidagi alyuminiy bilan birgalikda temir atomlarining bir qismi yo'qotiladi, kamaygan alyuminiy keyinchalik rekationlash orqali katalizator tarkibiga kiritiladi. Shunday qilib, yarim sintetik katalizatorlar olish yo'lga qo'yildi. Ushbu turdagi katalizatorlarni turli usullarda olish mumkin.

Silikagel va alyumogel asosida olinadigan amorfli alyumosilikatlar alyuminiy oksidi miqdori yuqoriligi (20-30 %) yoki kamligi (10-15 %) bilan farqlanadi.

Ushbu katalizatorlarni yuqori haroratli ishlov berishlarga va suv bug'iga ta'siriga mustahkamligini oshirish uchun, ular tarkibidagi barcha ishqor metall ionlarini kamaytirish lozim. Bunday katalizatorlar tarkibida temir oksidi saqlamaydi, shuning uchun ularni yuqori oltingugurtli neft fraksiyalarini krekinglashda qo'llash mumkin.

Sintetik amorf magniysilikatli katalizatorlar xossalari faollashtirilgan montmorillonit xossalariga yaqin. Ammo $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ yoki $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ sistemani kreking katalizatori sifatida qo'llash o'zini oqlamadi.

X va Y tip sintetik seolitlar kristall tuzilishi bo'yicha tabiiy mineral fojazitning analogi hisoblanadi. Ushbu seolitlar kationini ammoniy anionlari yoki noyob metallar ionlariga almashtirib, so'ngra deaminlash va degidratasiyalash orqali faol kreking katalizatori olish mumkinligi aniqlandi. Molekulyar sitni katalizator sifatida qo'llashda, seolit kristallitlarining 8-10 % miqdori bog'lovchi material bilan suspenziyalanadi. Bunday turdagi katalizatorlarni tayyorlash jarayonlarida turli xil usullardan va bog'lovchilardan foydalaniladi.

Ko'plab hollarda, tarkibida turli miqdorlarda alyuminiy oksidi saqlagan amorfli alyumosilikatlar bog'lovchi materiallar sifatida qo'llaniladi.

Seolitlar kuchli ishqorli muhitda SiO_2 va Al_2O_3 aralashmasini gidrotermal sharoitda ishlov berishda hosil bo'ladi. Tabiiy alyumosiliklarni gidrotermal sharoitda ishlov berish glinali moddaning bir qismini qayta kristallizatsiyalanishiga olib keladi. Buning natijasida ular tarkibida seolit tuzilishli hududlar hosil bo'ladi.

Seolit asosli katalizatorlarining amorfli alyumosilikat katalizatorlaridan quyidagi farqlari mavjud:

- seolitlar birmuncha yuqori faollikka ega;

- seolitli katalizatorlar ishtirokida olingan benzinlar tarkibida, alyumosilikat asosli katalizatorlari ishtirokida olingan benzinlar tarkibga nisbatan parafin va aromatik uglevodorodlar miqdori ko‘proqni tashkil etadi;

- o‘zgarish darajasi nisbatan yuqori;
- tarkib bo‘yicha kreking tarqalishi yaxshiroq.

Shuning uchun, so‘nggi yillarda seolitli katalizatorlar kreking jarayonlarida keng qo‘llanilib kelinmoqda.

6.5. Seolit va amorf alyumosilikatlarning o‘rni

Seolitlar – bu tabiiy va sun‘iy kristall alyumosilikatlar bo‘lib, ular mayda g‘ovakli tuzilishga egadir. Ular natriy, kalsiy va boshqa metallarning suvli alyumosilikatlarini namoyon etadi. Barcha seolitlar kristall panjarali hisoblanadi. Ularning yuzasi juda katta bo‘lganligi sababli yuqori adsorbsion xossalarni o‘zida namoyon etadi. Biroq, boshqa adsorbentlarga (faollashtirilgan ko‘mir, silikagel, aluminiy oksidi) nisbatan seolitlarni g‘ovaklarini juda kichik va bir xil o‘lchamga ega.

Sintetik seolitlarni uch turi ishlab chiqariladi: A, X, Y. A tipdagi seolitlarning g‘ovak o‘lchamlari 0,3-0,5 nm va ular uglevodorod gazlarini uglerod dioksidi va vodorod sulfiddan tozalash va quritishda, shu bilan birga to‘yingan uglevodorodlarni boshqa guruh uglevodorod aralashmalarida adsorbsion ajratib olishda qo‘llaniladi.

X tipdagi seolit g‘ovaklarining o‘lchami 0,8-1,3 nm, Y tipdagi seolitlarning g‘ovak o‘lchamlari esa 0,8-0,9 nm. Y tipdagi seolitlar katalitik kreking jarayoni uchun katalizator ishlab chiqarishda keng qo‘llaniladi.

6.6. Kreking katalizatorlarini ishlab chiqarish

Kreking katalizatorlari sharikli va mikrosferik turlarga ajratiladi. Sharikli katalizatorlar deb, sferik ko‘rinishdagi, diametri 2 dan 5 mm gacha kattalikdagi

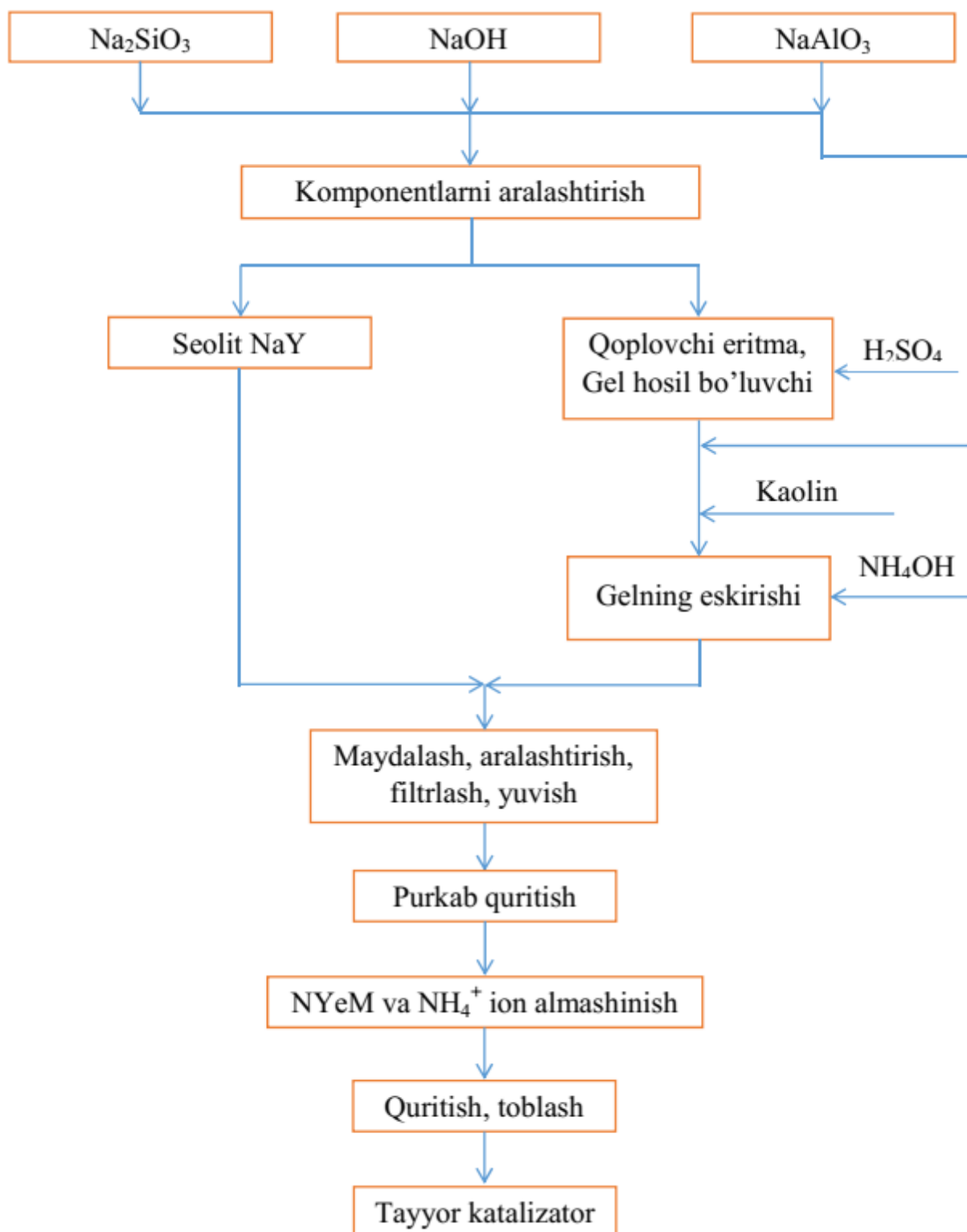
katalizatorlarga aytiladi. Agarda shariklarning diametri sezilarli darajada kichik bo'lsa (50 dan 100 mkm gacha), unda ushbu katalizatorlar mikrosferik deb ataladi.

Katalitik kreking jarayonini butun rivojlanish tarixi mobaynida ushbu katalizatorlar o'rtasida doimiy raqib bo'lib kelgan. Har bir katalizator qo'llaniluvchi qurilmalar yaratilgan va qo'llanilgan. Ushbu texnologiyalarning asosiy farqi – katalizator yuzasi bilan xomashyoning o'zaro ta'sirlashishida hisoblanadi. So'nggi yillarda mikrosferik katalizatorlar bilan ishlab chiqilgan texnologiyalar sharikli katalizatorlarga nisbatan yuqori samaradorlikni namoyon etdi va neftni qayta ishlash zavodlarida sharikli katalizatorlar deyarli qo'llanilmay qoldi (faqatgina eski qurilmalarda sharikli katalizatorlar qo'llanilmoqda).

Kreking katalizatorlarni tayyorlashning ikki texnologiyasi mavjud: gelli va zolli. Birinchi texnologiya bo'yicha katalizator tayyorlashda seolit saqlagan alyumosilikatning suvli eritmasi moyga tomchilab beriladi va gelli eritma hosil bo'ladi – 2-5 mm diametrli shariklar, ularga keyin shakl beriladi, filtrlanadi, maxsus maydalagichlarda maydalanadi (bu jarayon faqat mikrosferik katalizatorlar olishda qo'llaniladi), so'ngra quritiladi va toblanadi. Zolli texnologiyada esa moyda gelli eritmani hosil qilish bosqichi mavjud emas va seolit saqlagan alyumosilikatning suvli eritmasi to'g'ridan-to'g'ri changsimon holatga keltiruvchi quritgichga beriladi va mikrosferik katalizatorlar olinadi. Zolli texnologiya yordamida faqatgina mikrosferik katalizatorlar olish mumkin.

Gelli texnologiyada seolit saqlagan katalizatorlarni ishlab chiqarishning prinsipial blok-sxemasi quyidagi chizmada keltirilgan. Ushbu sxemaga muvofiq, silikat va natriy alyuminat, NaOH ishqorli aralashmasidan kristallizatorida NaY seoliti ishlab chiqariladi. Asosiy eritmadan seolit kristallaridan ajratishdan so'ng, sulfat kislota qo'shish orqali gel matritsa hosil qilinadi. So'ngra matritsada aluminiyning miqdorini 30-40 % oraliqda saqlab turish uchun kaolin va natriy alyuminat eritmasi beriladi. Bunda pH muhiti 4,1 gacha pasayadi. So'ngra gel bir oz muddat NH_4OH eritmasi yordamida dam beriladi va uning pH muhiti 4,1 dan 7,5 gacha ko'tariladi. Olingan suspenziyaga hisoblangan miqdorda NaY seoliti

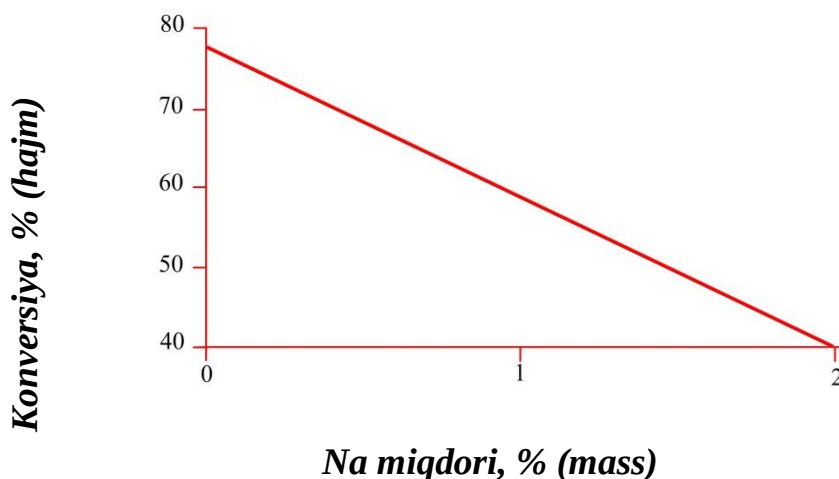
aralashtiriladi va aralashma maxsus maydalagichda maydalanadi, aralashtiriladi va barabanli vakuum filtrda filtrlanadi.



Choʻkma suv bilan yuvilib, changsimon holatga keltiruvchi quritgichga yuboriladi. Bu bosqichda katalizatorni mexanik mustahkamligini taʼminlovchi boʻlaklarga shakl berish oʻtkaziladi. Changsimon shakl beruvchi quritgichlar turli

quvvat, shakl, o'lcham va konstruksiyalarga ega. Katalizatorlarni changsimon holatga olib kelish 450 °S va undan yuqori haroratlarda amalga oshiriladi. Katalizatorning kameradan chiqishidagi haroratni yuqoriligi, uning granularini zichligi va mustahkamligini oshiradi. Ushbu bosqichdan so'ng, katalizator tarkibidagi natriy ionlaridan tozalash maqsadida ionli tozalashdan o'tkaziladi.

Natriy ionlari aluminiy ionlariga va katalizatorni faolligi va barqarorligini oshirish uchun noyob elementlar ionlariga almashtiriladi.



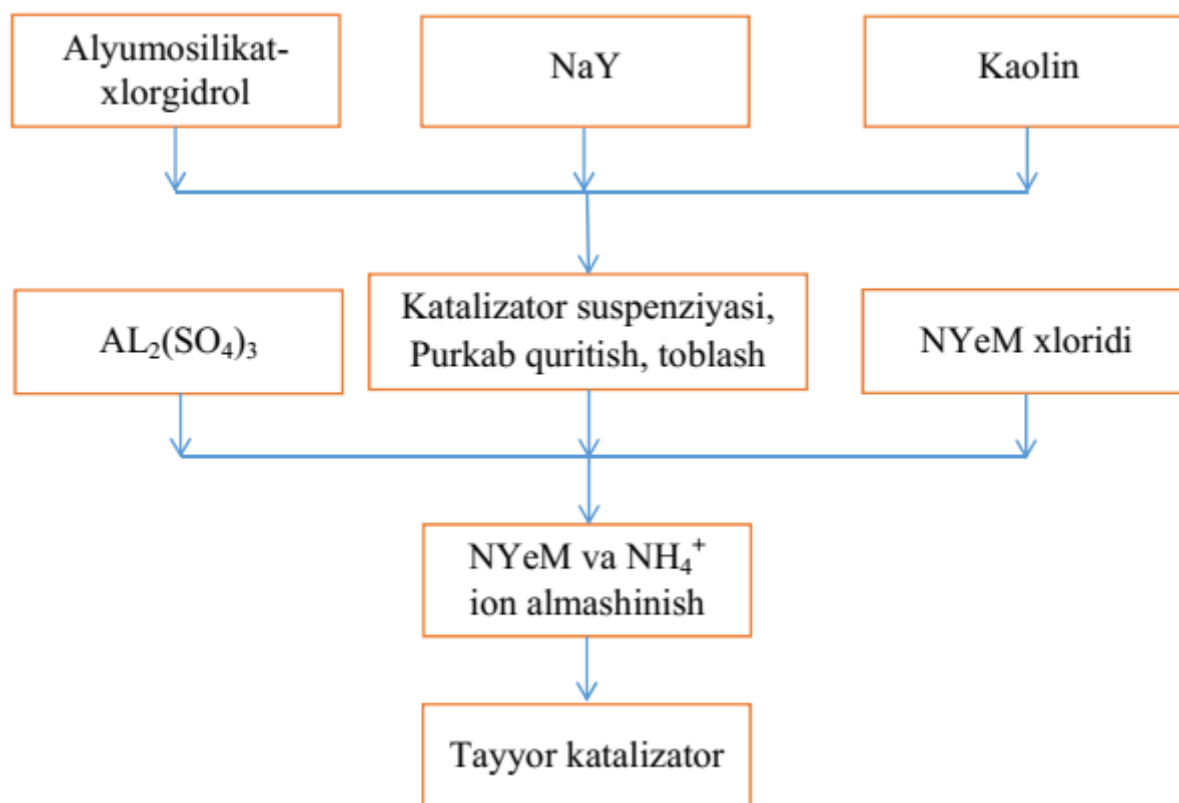
6.1. rasm. Seolit saqlagan katalizator faolligini natriy miqdoriga bog'liqligi

Noyob metallarning narxini ko'tarilishi sababli, ularning katalizatoridagi miqdori 0,8-1,2 % gacha kamaytirildi yoki umuman qo'llanilmadi. Ion almashinuvdan so'ng katalizator 2 soat mobaynida 400-550 °S da havo oqimi yordamida quritiladi.

Zolli texnologiyada seolit saqlagan katalizatorlarni ishlab chiqarishning blok-sxemasi quyidagi chizmada keltirilgan.

Changsimon quritish bosqichida katalizatorni tayyorlash komponentlari: NaY seoliti, kaolinli glina va bog'lovchi komponent alyumosilikat-xlorgidrol eritmasi aralashtiriladi. Quritishdan so'ng katalizator granularining namligi 10-30% gacha kamayadi. Olingan mikrosferik katalizator granulari 400-550°S haroratda 0,5-2,0 soat mobaynida toblanadi. Toblashda alyumosilikat-xlorgidrol aluminiy atomi yordamida katalizator tuzilishini mustahkamlaydi. Ion

almashinishdan asosiy maqsad, katalizator tarkibida natriy miqdorini 0,2-0,5 % gacha kamaytirishdan iborat.



Katalitik kreking katalizatorlari sotish bo'yicha uchta kompaniya lider hisoblanadi: Grace Co. Davtson (AQSh), BASF (Germaniya), Albemarle Corporation (AQSh).

6.3-jadvalda jahonning va MDHning ilg'or ishlab chiqaruvchilari tomonidan ishlab chiqarilayotgan katalizatorlari xossalari keltirilgan.

6.3-jadval

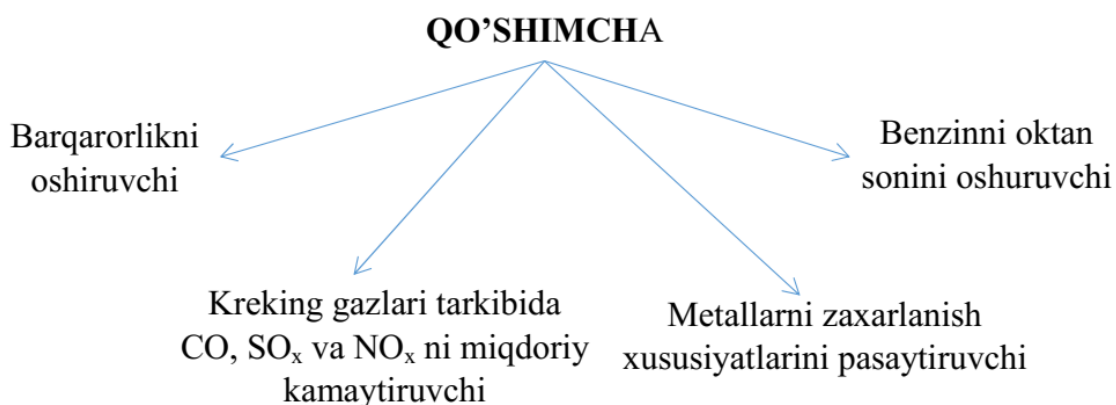
Jahonning va MDHning ilg'or ishlab chiqaruvchilari tomonidan ishlab chiqarilayotgan katalizatorlari xossalari

Ko'rsatkich	Brilliant (Grace Davtson)	LS-60P (Engelhard, BASF)	KSM-99 (Газпром-нефть)	Cobra-44 (Albermarle)
Benzin chiqishi, % (mass)	52-53	52-53	52-52,5	52-53
Benzinning oktan soni				

Tadqiqor usulida	90,5	92,0	92,0	1,5
Motor usulida	79,5	81,0	80,5	80,5
Koks chiqishi, % (mass)	4,6-4,8	4,2-4,5	4,4-4,5	4,4-4,5
Katalizator sarfi kg/t xomashyo	0,35	0,25-0,4	0,4	0,4
Kimyoviy tarkibi, % (mass)				
Natriy oksidi	0,2-0,25	0,2-0,25	0,35-0,45	0,3-0,35
Alyuminiy oksidi	48	46	32	45
NYeM* oksidi	2,2	1,8	2,5	1,8
Siolit miqdori, % (mass)	22	22	17	22
Uyulgan zichlik, kg/m ³	780	920	720	760
Bo'laklarni o'rtacha o'lchami	71	72	72	72
*NYeM – Nordon yer metallari				

6.7. Kreking katalizatorlariga qo'shimchalar

Katalizatorni faolligini, barqarorligini va ekologik xossalarini yaxshilash maqsadida uning tarkibiga turlicha qo'shimchalar qo'shiladi. Ularni quyidagicha klassifikatsiyalash mumkin:



Katalizator barqarorligini oshiruvchi qo'shimchalar – bular shunday qo'shimchalarki, katalizatorni 6 soat mobaynida 750 °S haroratda suv bug'i bilan ishlov bergandan so'ng, standart qurilmada yuqori oktanli benzin fraksiyasini chiqishini saqlab qoladi. Katalizatorlar vaqt o'tishi bilan g'ovakli tuzilishi yo'qotishi bilan uning faolligi ham pasayib boradi. Bunda katalizatorlarda mexanik ishqalanish, xomashyo va mahsulot tarkibidagi korroziyalovchi moddalar ta'sirida zaharlanadi.

Shuning uchun, katalizatorlar tarkibiga zaharlanishga nisbatan chidamsiz metallarni kam miqdorda kiritish maqsadga muvofiq hisoblanadi.

Xulosa qilib aytganda, katalitik kreking jarayoni bugungi kunda neftni qayta ishlash zavodlaridagi asosiy jarayonlardan hisoblanib, ushbu jarayonda qo'llanilayotgan katalizatorlar yildan yilga takomillashib, yangilanib bormoqda. Ushbuni inobatga olgan holda, katalitik kreking jarayonning rivojlanish tarixi, jarayon kimyosi va mexanizmi, jarayon xomashyosi, kreking katalizatorlari, kreking katalizatorlarini ishlab chiqarish, seolit va amorf alyumosilikatlarning o'rni, kreking katalizatorlariga qo'shimchalar kabi mavzularni o'rganish lozim.

Tayanch so'z va iboralar

Vakuum gazoyl, mazut, antidetonatsion ko'rsatkich, katalitik kreking, reaktor, regenerator, tabiiy glina, mavhum qaynash, lift-reaktori, siklon, dealkillash.

Nazorat savollari

1. Katalitik kreking jarayonning vazifasi.
2. Katalitik kreking jarayonning rivojlanish tarixi.
3. Katalitik kreking jarayoni evolutsiyasining asosiy bosqichlari.
4. Katalitik kreking jarayonida boradigan kimyoviy reaksiyalar.
5. Katalitik kreking jarayonnida uglevodorodlarni o'zgarishi.
6. Katalitik kreking jarayonnida alkanlar o'zgarishi.
7. Katalitik kreking jarayonnida alkenlar o'zgarishi.

8. Katalitik kreking jarayonnida sikloalkanlar o'zgarishi.
9. Katalitik kreking jarayonida aromatik uglevodorodlarni o'zgarish.
10. Katalitik kreking jarayoni xomashyosi va unga qo'yilgan talablar.
11. Katalitik kreking jarayonni katalizatorlari va ularning turlari.
12. Seolit va amorf alyumosilikatlarning katalitik kreking jarayonida tutgan o'rni.
13. Katalitik kreking katalizatorlarini ishlab chiqarish texnologiyalari.
14. Katalitik kreking jarayonni katalizatorlariga qo'shiladigan qo'shimchalar.

VI-bobni mustahkamlash bo'yicha test savollari

- 1. Katalitik kreking katalizatorlari asosan necha guruhga bo'linadi?**
 - a) 2 guruhga;
 - b) 3 guruhga;
 - c) 4 guruhga;
 - d) 5 guruhga.
- 2. Katalitik kreking jarayoni katalizatorini belgilang?**
 - a) Alyuminiy xlorid;
 - b) Platina va Palladiy;
 - c) Al–Ni–Mo, Al–Co–Mo;
 - d) Alyumosilikatlar.
- 3. Katalitik kreking katalizatorlari qanday guruhga bo'linadi? 1-kislota bilan ishlov berilgan tabiiy alyumosilikatlar, 2-reniy metallida promotorlangan alimopilatina, 3-amorf sintetik alyumosilikatlar, 4-kristall sintetik alyumosilikatlar.**
 - a) 1,2,3;
 - b) 1,2,4;
 - c) 2,3,4;
 - d) 1,3,4.
- 4. Bugungi kunda katalitik kreking jarayonida 90% gacha qanday turdagi katalizatorlar qo'llanilmoqda?**

- a) Kristall sintetik alyumosilikatlar;
- b) Amorf sintetik alyumosilikatlar;
- c) Kislota bilan ishlov berilgan tabiiy alyumosilikatlar;
- d) Tabiiy alyumosilikatlar.

5. Kreking jarayonlari uchun katalizator sifatida birinchi marta qanday turdagi katalizatorlar ishlatilgan?

- a) Kristall sintetik alyumosilikatlar;
- b) Amorf sintetik alyumosilikatlar;
- c) Kislota bilan ishlov berilgan tabiiy alyumosilikatlar;
- d) Kislota bilan ishlov berilgan montmorillonitli glina.

6. A tipdagi sintetik seolitlarning g'ovak o'lchamlarini belgilang.

- a) 0,3-0,5 nm;
- b) 0,8-1,3 nm;
- c) 0,8-0,9 nm;
- d) 1,3-1,7 nm.

7. X tipdagi sintetik seolitlarning g'ovak o'lchamlarini belgilang.

- a) 0,3-0,5 nm;
- b) 0,8-1,3 nm;
- c) 0,8-0,9 nm;
- d) 1,3-1,7 nm.

8. Y tipdagi sintetik seolitlarning g'ovak o'lchamlarini belgilang.

- a) 0,3-0,5 nm;
- b) 0,8-1,3 nm;
- c) 0,8-0,9 nm;
- d) 1,3-1,7 nm.

9. Katalitik kreking jarayoni uchun katalizator ishlab chiqarishda qaysi tipdagi sintetik seolitlar keng qo'llaniladi?

- a) A tipdagi;
- b) X tipdagi;
- c) Y tipdagi;

d) A va X tipdagi.

10. Katalitik kreking katalizatorlari sotish bo'yicha uchta lider kompaniyani tanlang: 1-Grace Co. Davtson (AQSh), 2-Газпром-нефть (Rossiya), 3-BASF (Germaniya), 4-Albemarle Corporation (AQSh).

a) 1,2,3;

b) 1,3,4;

c) 2,3,4;

d) 1,2,4.

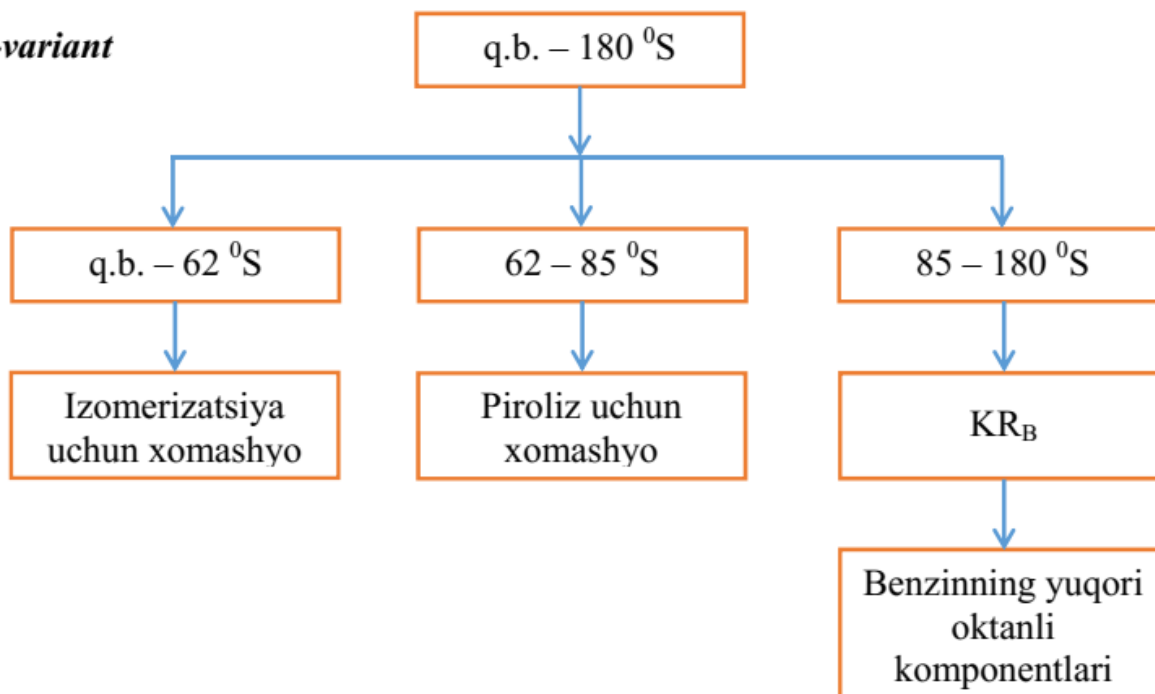
VII-BOB. KATALITIK RIFORMING JARAYONI VA KATALIZATORLARI

Katalitik reforming – neftni qayta ishlash sanoatida eng keng tarqalgan va ko‘p tonnali jarayon hisoblanib, past oktanli benzin fraksiyasidan tarkibida yuqori darajada aromatik uglevodorlar saqlagan distillyat yoki tovar benzini ishlab chiqarish uchun yoki individual aromatik uglevodorodlar: benzol, toluol, ksilol va yuqori oktanli komponentlar ishlab chiqarish jarayonidir.

7.1. Katalitik reforming tarixi

Benzinni katalitik reforming qilish jarayonini nazariy va amaliy asoslari 1911 yilda rus kimyogari N.D. Zelinskiy tomonidan ishlab chiqilgan platinali va palladiyli katalizatorlari ishtirokida naften uglevodorodlarini degidriklanishiga borib taqaladi. XX asrning 30-yillarida rus olimlari B.K. Kazanskiy, B.L. Moldavskiy, V.I. Karjev va boshqalar tomonidan platinali katalizatorlarda alkanlarni degidrotsikllash reaksiyasini ochadi.

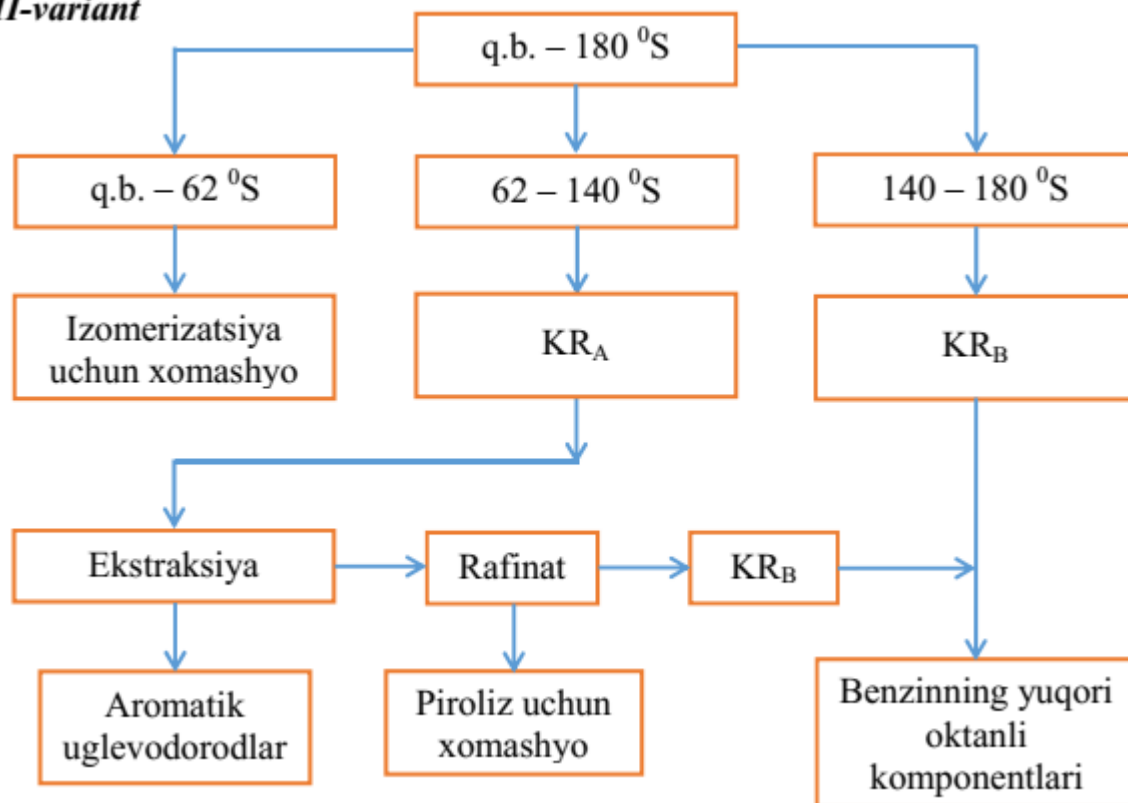
I-variant



Katalitik reforming texnologiyasini afzalligi, uning mahsuloti riformat o‘z tarkibida oltingugurtli, to‘yinmagan va azotli birikmalarni saqlamaydi. Faqatgina

riformat tarkibida ekologik tomondan zaharli hisoblangan 3-5 % miqdorda benzol boʻladi. Biroq, bugungi kunda riformat va avtomobil benzini tarkibida kamaytirishning koʻplab usullari ishlab chiqilgan. Masalan, riformat yoki avtomobil benzini tarkibidan benzolli fraksiyani ajratib olib, uni tarkibidagi benzolni azeotrop haydash, ekstraksiya yoki adsorbsiya usulida olish mumkin.

II-variant



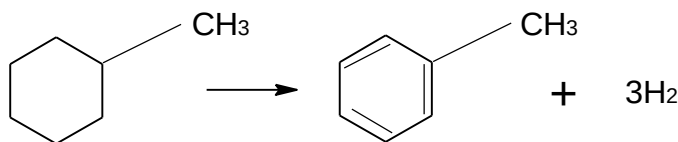
Jarayonning boshqa yana bir afzalligi – arzon vodorod saqlagan gazning hosil boʻlishi boʻlib, vodorod saqlagan gaz neft va gazni qayta ishlashda termogidrokatalitik jarayonlarini oʻtkazish uchun muhim xomashyo hisoblanadi.

7.2. Jarayon kimyosi va termodinamikasi

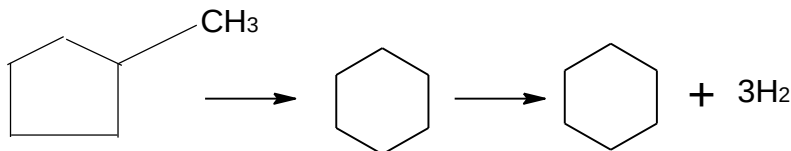
Katalitik riformingni asosiy reaksiyasi – olti halqali sikloalkanlarni degidriralanib, aromatik uglevodorodlarning hosil boʻlishidir. Ushbu reaksiya sezilarli darajada issiqlik yutilishi bilan borali.

Katalitik kreking jarayoni sharoitida quyidagi asosiy reaksiyalar boradi:

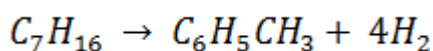
- olti halqali sikloalkanlarni degidriralanishi



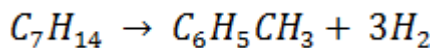
- besh halqali sikloalkanlarni degidroizomerizatsiyasi



- alkanlarni degidrotsikllanishi



- alkenlarni siklodegidririlanishi



Yuqorida keltirilgan reaksiyalardan tashqari boshqa reaksiyalar ham boradi: alkanlar krekingi; alkanlarni izomerizatsiyasi; aromatik uglevodorodlarni yon zanjirlarini izomerizatsiyasi; oltingugurtli, azotli, kislorodli va metalli birikmalarning buzilishi; aromatik va alken uglevodorodlarni kondensatsiyasi.

Kondensatsiya reaksiyasi koks hosil bo'lishiga olib keladi va ushbu koks katalizator yuzasiga tushib, uni faolligini pasaytiradi. Shuning uchun, jarayon vodorod saqlagan gaz muhitida o'tkaziladi.

Katalitik riforming jarayonida siklogeksan gomologlarini degidririlanish reaksiyasi oson va tez boradi. Aromatik uglevodorodlar hosil bo'lishida qiyin kechuvchi reaksiya bu – parafinlarning degidrotsikllanishidir.

Alkanlar va sikloalkanlarni aromatik uglevodorodlarga o'tishi qaytar reaksiyalar bo'lib, ushbu reaksiyalar issiqlik yutilishi va hajmning ortishi bilan sodir bo'ladi. *Le Shatele-Braun* qonuniga asosan aromatlashish chuqurligi muvozanati haroratning ko'tarilishi va vodorod parsial bosimining pasayishi bilan oshadi. Ammo, katalitik riforming sanoat qurilmalarida koks hosil bo'lishini oldini olish maqsadida jarayon yuqori bosimda yoki katalizatorni uzluksiz regeneratsiyalash orqali past bosimda o'tkaziladi.

7.3. Riforing katalizatorlari

Platina saqlagan katalizatorlar benzinlar, aromatik uglevodorodlar va vodorod ishlab chiqarishda (katalitik riforing va izomerizatsiya), shuningdek neft kimyosi sintezlarida keng qo'llaniladigan olefinlarni ishlab chiqarishda gidrogenlash va degidrogenlash jarayonlarida ishlatiladi.

Bugungi kunda benzinlarning katalitik riforingi neft kimyosi va neftni qayta ishlash asosiy jarayonlaridan biri bo'lib hisoblanadi, chunki u bir vaqtning o'zida ham avtomobil benzinlarining yuqori oktanli bazaviy komponentini, ham aromatik uglevodorodlar va vodorod saqlagan gaz olish uchun xizmat qiladi.

Agar to'g'ridan-to'g'ri haydalgan benzinlarning oktan soni 40-50 punktini tashkil qilsa, Pt da kimyoviy o'zgarishlar natijasida olingan tovar benzinlar detonatsion barqarorligi 98 gacha va undan ortiq ham bo'lishi mumkin. Bunda sanoat jarayonlarida qo'llaniladigan katalizatorlar 2 ta funksiyaga ega bo'lishi lozim: ***degidrogenlovchi (gidrogenlovchi)*** va ***kislotalik***.

Katalizatorida degidirlash funksiyasini odatda VIII grupp metallari (platina, nikel, palladiy) bajaradi. Eng yuqori degidirlash xossasi – platinaga tegishli. Uning asosiy funksiyasi – aromatik uglevodorodlarni hosil bo'lishiga olib keluvchi degidirlash reaksiyalarini tezlatishdan va shu bilan birga uzluksiz gidrilash va koks hosil qiluvchi oraliq birikmalarni yo'qotishdan iborat.

Riforing katalizatoridagi platina nafaqat katalizatorning gidrirlash-degidrirlash reaksiyalarini tezlashtiradi, balki uning yuzasida koks hosil bo'lish tezligini ham sekinlashtiradi. Buni quyidagicha tushuntirish mumkin: platinaga adsorbsiyalangan vodorod boshida dissotsiyanadi, so'ngra faol (atomar) vodorod katalizator yuzasida koks hosil bo'lishiga olib keluvchi kislotali markazlar bilan diffundirlanadi. Koksogenlar gidrirlanadi va katalizator yuzasidan desorbsiyanadi.

Katalitik riforing katalizatori tarkibida platina miqdori odatda 0,3-0,6 % ni tashkil etadi. Platina miqdori ushbu ko'rsatkichlardan kam bo'lsa, katalizatorning zaharlarga qarshi bardoshlilik pasayadi, agarda bundan ko'p miqdorda bo'lsa,

demetillanish reaksiyalari va sikloalkanlarni halqalarini buzuvchi reaksiyalar kuchayadi.

Katalitik faolligi platinaga bog‘liq bo‘lgan katalizatorlarni faolligini uning konsentratsiyasini o‘zgartirish va xomashyo tarkibidagi zaharlarni kamaytirish (masalan, xomashyoni riforming jarayonidan oldin gidrotozalasha jarayonidan o‘tkazish) hamda tashuvchidagi platinani disperslanish darajasiga qarab boshqarish mumkin.

Katalizatorni kislotalik funksiyasini – uning tashuvchisi ya’ni alyuminiy oksidi namoyon etadi.

Bugungi kunda tashuvchi sifatida termobarqaror $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tipdagi alyuminiy oksidi qo‘llaniladi. Tashuvchi yuqori darajada tozalikka ega bo‘lishi kerak. Chunki turli qo‘shimchalarning (Na, Fe, Pb, Cu, As va h.k.) bo‘lishi, platinani katalitik faolligini pasaytiradi.

Katalizatorning kislotalik xossasi uning krekinglash va izomerizatsiyalash xususiyatini bildiradi. Bu xossalar ayniqsa tarkibida ko‘p miqdorda alkanlarni qayta ishlashda muhim sanaladi (parafinlarni gidrokrekinglash va izomerizatsiyalash reaksiyalarini initsirlanishi, shu bilan birga besh halqali sikloalkanlarni gidroizomerizatsiyalanib olti halqali sikloalkanlarni hosil qilishi va ularni degidriralanib aromatik uglevodorodlarni hosil bo‘lishi).

Tashuvchini kislotalik funksiyasini oshirish maqsadida uning tarkibiga galogen kiritiladi. Ushbu maqsadda avval ko‘proq ftor qo‘llanilgan bo‘lsa, so‘nggi yillarda ushbu maqsadda ko‘proq xlor qo‘llanilmoqda. Ular platina va alyuminiy oksidi bilan faol majmualarni hosil qiladi. Xlorning afzalligi uni kreking reaksiyalarini nisbatan kamroq faollashtirishida hisoblanadi. Uning miqdori 0,4-2,0 % ni tashkil etadi. Katalizatordagi xlorni oksidli regeneratsiya natijasidagi yo‘qotilishi uning tarkibiga davriy yoki uzluksiz tarzda xomashyoga 1-5 mg/kg dozada xlor berilishi bilan qoplanib turiladi. Ftorning miqdori esa 0,3 % dan oshmasligi kerak. Chunki katalizator ftorning ushbu miqdorida optimal selektivlikni namoyon etadi.

Katalizator kislotali xomashyoni o'zgarish darajasini chuqurligi va kerakli oktan sonli mahsulot olishda katta ahamiyatga ega.

Ikki funksiyani bajaruvchi katalizatorlar (ham degidrogenlanish ham kislotali) bifunksional katalizatorlar deb nomlanadi. Bunday katalizatorlarda tarkibida ko'p miqdorda parafin uglevodorodlari saqlagan xomashyoni qayta ishlashda zarur bo'lgan degidrotsikllanish reaksiyalari ham o'tkaziladi. Shuni ham alohida ta'kidlash joizki, katalizatorning ushbu ikki funksiyasi polimerizatsiya va kokslanish kabi keraksiz reaksiyalarni borishiga ham olib keladi: kokslanish sistemada haroratning ortishi va osimning pasayishi hisobiga tezlashadi. Shuning uchun, turli tarkibli xomashyoni qayta ishlashda katalizator faolligini yuqorida darajada saqlab turish va kerakli tarkibli mahsulotlar olish uchun katalitik riformingni optimal sharoitini aniqlash lozim.

Katalizatorlarni baholash uchun asosiy kriteriyalar quyidagilar: xomashyoni hajmiy tezligi, barqaror riformatni chiqishi (katalizat), mahsulotning oktan soni yoki aromatik uglevodorodlar miqdori, riformatdagi yengil fraksiyalar miqdori, gazning chiqishi va uning tarkibi, katalizatorni ishlash davri.

Riforming katalizatorlarini mono-, bi- va polimetalli turlarga bo'lish mumkin. Monometalli katalizatorlarda metall sifatida tashuvchi yuzasida teng taqsimlangan faqat platina xizmat qiladi. Bunday katalizatorlarda platina miqdori yuqori bo'ladi (0,65% gacha). Bu katalizatorlar zaharlarga bardoshli, biroq platina miqdori ko'p bo'lganligi sababli bi- va monometalli katalizatorga nisbatan qimmat hisoblanadi. Bugungi kunda ularni sanoatda deyarli qo'llanilmaydi.

Platina bir qism almashtirish orqali bi- va polimetalli katalizatorlar olinadi. Promotorlash uchun ishlatiluvchi metallarni ikki sinfga ajratish mumkin:

1. VIII gruppali metallari: gidrogenizatsiya va gidrogenoz katalizatori sifatida mu'lum bo'lgan metallar reniy va iridiy;

2. Riforming reaksiyalariga deyarli faol bo'lmagan metallar (IV gruppali metallari) germaniy, qo'rg'oshin va qalay, (III gruppali metallari) galliy, indiy va noyob metallar, (II gruppali metallari) kadmiy. Biroq ushbu metallar platinani dispersligini oshiradi.

Bimetalli katalizatorlarga platina-reniyli va platina-iridiyli katalizatorlar mansub bo'lib, ular tarkibida 0,3-0,4 % platina va taxminan shu miqdorda reniy va iridiy bo'ladi. Reniy yoki iridiy platina bilan bimetall qotishma hosil qiladi. Sanoatda aksariyat holatlarda reniy qo'llaniladi.

Bimetalli katalizatorlarni katalitik riforming jarayoniga qo'llash jarayon bosimi pasaytirish (3,5 dan 2,0-1,5 MPa gacha) va benzin chiqishini 6% gacha ko'paytirish imkonini yaratdi.

Bimetalli katalizatorlarni muvaffaqiyatli ekspluatatsiyasi uchun ma'lum sharoitlarni yaratish kerak:

- riforming xomashyosi tarkibida oltingugurt miqdori 10^{-4} % dan oshmasligi lozim. Buning uchun gidrotozalash jarayonida xomashyo chuqur shaffoflashdan o'tkazilishi kerak;

- sirkulyatsiya gazida namlik miqdori 10^{-3} % dan oshmasligi kerak;

- toza va regeneratsiyalangan katalizatorli qurilmani ishga tushirishda inert gaz sifatida toza azotni qo'llash lozim (suyuq havoni rektifikatsiyalab olingan);

- katalizatorni qayta tiklash uchun toza vodorodni qo'llash lozim.

XX asrning oxirlarida ko'plab kompaniyalar polimetalli katalitik riforming katalizatorlari ishlab chiqarishga o'tishdi. Ushbu katalizator tarkibida Pt bilan birga yana ikki element saqlagan bo'lib, biri birinchi guruh metalliga ikkinchisi esa ikkinchi guruhga tegishli. Masalan, alyumoplatinali katalizator reniy bilan promotorlangan bo'lsa, unda uning tarkibiga Cu, Ag, Zn, In, Pb, Ge, La, Ce, Nd kabi metallardan biri kiritiladi. Tashuvchi sifatida esa γ - yoki η - Al_2O_3 qo'llaniladi.

Kerakli panjaraga ega bo'lgan alyuminiy oksidi $\text{Al}(\text{OH})_3$ alyuminiy gidrooksididan olinadi. Tuzlarning suvli eritmasi konsentratsiyasi, eritmalarni aralashtirish davri, eritma pH, zol va gel saqlash muddati alyuminiy oksidini tektraturasi, mexanik xossalari, faolligi va selektivligi kabi xossalari ta'sir ko'rsatadi.

Katalizatorning faol metalli fazalari alyuminiy oksidiga ularning suvli eritmasidan o'tkaziladi. Metallik fazani alyuminiy oksidiga biriktirish usulida asosan uning yuqori dispersion darajada tarqatishga asoslanadi. Tashuvchi

yuzasiga faol metallni biriktirishni asosan uchta usuli mavjud: eritmadan adsorbsiyalash, shimdirish va cho'ktirish. Nisbatan ushbu usullardan keng tarqalgani adsorbsiya va shimdirish usullaridir.

Faol metallarni suvli eritmasidan adsorbsiyalash usuli Pt-fazalarini disperslik darajasini boshqarish va tushuvchi granulasida faol metallarni teng taqsimlash imkonini beradi va yuqori faollikka, barqarorlikka ega selektik katalizator ishlab chiqarish imkonini beradi. Katalizator tashuvchisiga faol metallarni shimdirish usuli katalizator tarkibiga platinadan tashqari boshqa faol metallarni adsorbsiyalanishi qiyin bo'lgan metallar ishlatilganda qo'llaniladi. Bunda katalizatorni namlik yutish darajasi aniqlanadi va unga shu miqdorda faol metallarning tuzlari eritilgan eritma tayyorlanadi va shimdiriladi. So'ngra katalizator quritiladi va toblanadi. Biroq ushbu usul doim ham yuqori disperslikka ega bo'lgan katalizatorlarni olish imkonini bermaydi.

Quritish va toblash katalitik faol metallni katalizator granulasida teng taqsimlanishi ta'sir ko'rsatmaydi, biroq uning tashuvchi tarkibidagi xlor alyuminiy oksidi bilan mustahkam bog'lanmaganligi sababli, bir qism xlor chiqib ketadi. Platina va xlorni katalizator yuzasida teng taqsimlanmaganligi, uning metallilik va kislotalilik funksiyalari turlicha bo'lishiga olib keladi. Alyumoplatina katalizatorni toblash sharoiti (harorat, gazli muhit) tashuvchi yuzasida metalli fazalarni dispesrligiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Riforningni platinali katalizatorlari kislorod saqlagan muhitda yuqori termobarqarorlikka ega bo'lishi kerak. Chunki katalizator kislorodli regeneratsiya vaqtida yuqori haroratda kislorod saqlagan gaz bilan regeneratsiyalanadi. Bunday sharoitda katalizatorning termobarqarorligiga amaliy ta'sir ko'rsatuvchilar, bu uning tarkibidagi xlor va metalli promotorlar hisoblanadi. Platina bo'laklari termik barqarorligini sanoatda katalizator sifatida qo'llaniluvchi reniy, qalay yoki kadmiy kabi promotorlar oshiradi.

Polimetalli katalizatorlarda kislotalilik darajasini oshiruvchi promotor sifatida faqat xlor qo'llaniladi va uning miqdori 0,8-1,1 % ga teng. Xlor alyuminiy oksidi panjarasiga kiritiladi.

7.1-jadvalda MDH davlatlarida ishlab chiqarilayotgan katalitik riforming katalizatorlarini so‘nggi 50 yilliy evolutsiyasini ko‘rish mumkin. Birinchi avlod katalizatorlari faqatgina sikloalkanlarni degidriralanib aromatik uglevodorodlar hosil qilishiga qaratilgan bo‘lib, xomashyo tarkibidagi alkanlar deyarli reaksiyaga kirishmagan. Katalitik riformingni rivojlanish tarixida ushbu alkanlarni kimyoviy reaksiyaga kirishib, aromatik uglevodorodlar hosil qilishiga qaratilgan.

7.1 – jadval

85-180 °S oralig‘ida qaynovchi fraktsiyani riforming qilish uchun sanoat katalizatorlari va xomashyoning xususiyatlari

Katalizator markasi	Kimyoviy tarkibi, % (mass.)			Xomashyodagi alkan miqdori, % (mass.)
	Pt	Re	Galogen	
АП-56	0,55	–	0,35F	<5
АП-64	0,62	–	0,8–0,9 Cl	15–20
КР-104	0,36	0,20	0,9 Cl	18–22
КР-108	0,36	0,36	0,9 Cl	20–25
REF	0,30	0,30	0,9–1,0 Cl	30–35
ПП-51	0,25	0,30	0,9–1,0 Cl	35–40
ПП-81А	0,25	0,30	0,9–1,0 Cl	35–40

Dunyoda kataliti kriforming katalizatorlari ishlab chiqaruvchi quyidagi ilg‘or kompaniyalar mavjud: UOP (AQSh), Axens (Fransiya), Criterion (AQSh). Sanoatda qo‘llaniluvchi katalitik riforming katalizatorlarini ayrimlarini xossalari 7.2-jadvalda keltirilgan.

7.2 – jadval

Riforming katalizatorlarning qiyosiy xususiyatlari va jarayon natijalari

Ko'rsatkich	PP-51 (Rossiya)	REF-23 (Rossiya)	R-86 (AQSh, UOP)	RG-682 (Fransiya, Axens)
Oxirgi bosqich reaktoridagi bosim, Mpa	1,3–1,5	2,0–2,5	1,3–1,5	1,3–1,5
Chiqish, % (mass.):				
barqaror katalizat	85–87	84–85	84–85	84–85
aren	58–60	54–55	56–57	57–58
vodorod	2,5–2,9	2,0	2,0–2,4	2,2–2,6
Barqaror katalizatning tadqiqot usuli bo'yicha oktan soni, punkti	98–100	95–98	98–100	98–100
Tarkibi, % (mass.):				
Pt	0,23	0,25	0,25	0,30
Re	0,30	0,40	0,40	0,40
Solishtirma sirt yuzasi, m ² /gr	250	250	180	210
G'ovak hajmi, sm ³ /gr	0,65	0,8	0,38	0,61
Silindrsimon katalizatorning diametri, mm	1,6	1,8	1,6	1,6
Uyulgan zichligi, kg/m ³	680	700	730	690

Buxoro neftni qayta ishlash zavodida katalitik riforming jarayonida yuqori oktanli etillanmagan benzin olish maqsadida gidrotozalangan og'ir naftani riformlash, glinozyomni 0,32 foizli platina va promotorlar bilan to'yintirilgan «Axens» firmasida ishlab chiqarilgan CR-401 tipidagi katalizatori ishlatiladi.

Katalitik faollikning tashuvchisi bo‘lib platina xizmat qiladi. Ushbu katalizatorning xarakteristikasi quyida keltirilgan.

Markasi – CR-401;

Nomlanishi – Alimoplatinali katalizator;

Qo‘llanishi – riforming jarayonida;

Tashuvchi (yoyuvchi)si – Al_2O_3 (Alyuminiy oksid);

Katalitik faol metall – Pt (Platina);

Promotori – Re (Reni) yoki boshqalar;

Yoyuvchidagi platina miqdori, % (mass) – 0,32;

Shakli – sharikli;

Rangi – sarg‘ish;

Sharik o‘lchami, mm ($\varnothing$) – 1,8;

Hajmiy vazni, g/sm^2 – $0,64 \pm 0,05$.

Hozirgi kunda kontaktlarni tadqiq qilish natijalarini matematik modellashtirishdan foydalanib, hisoblashga asoslangan katalizatorlarni sinovdan o‘tkazish yangi usullari ko‘proq ishlatiladi. Jumladan sinov aniqligi va ishonchli natijalar olinishi Pt-katalizatorlarda katalitik riforming ko‘p komponentli jarayoni mexanizmini shakllantirish to‘g‘riligi bilan belgilanadi.

O‘zbekiston va xorijda faol metallarni tanlash hamda tashuvchi – γ -alyuminiy oksidni modifikatsiyalash orqali katalizatorlarning yangi markalarini ishlab chiqarish hisobidan yuqori oktanli benzinlar ishlab chiqarilishi jarayonlarini takomillashtirish ishlari davom etmoqda. Katalizatorlar avlodlari orasidagi farqlilik sezilarli darajada qisqardi va so‘nggi yillarda ularning samaradorligi o‘sishi tezligi pasayishi keskin namoyon bo‘ldi. Shu tufayli, hozirgi kunda katalizatorlar ishlab chiqaradigan har bir firma 2-3 turdagi, ba‘zan esa undan ham ko‘p turda deyarli bir xil katalizatorlarni taklif qilib, ular bir-biridan faqatgina integral fizik-kimyoviy xossalari (aktiv metallar miqdori, g‘ovaklar hajmi, sirt yuzasi va hokazolar) bilan farqlanadi. Shu vaqtning o‘zida, Pt-kontaktlarning katalitik xossalarini sinovdan o‘tkazish va sistemaviy tahlil qilish usullariga ancha kamroq e‘tibor qaratilmoqda.

Tajriba usullari mazkur vazifani to'liq hajmda yecha olmaydi, chunki barcha omillar: xomashyo tarkibi, katalizatorida faol metall miqdori, Pt-kontaktlarning eskirishi va faolsizlanishi sharoitlari, reaktor texnologik sxemasi va konstruksiyasi o'ziga xosliklari va boshqa omillarning ta'sirini to'liq hisobga olish va qo'llashni prinsipial bajara olmaydi. Benzinlarni ishlab chiqarish jarayonlarini yanada takomillashtirish fizik-kimyoviy asosdagi kompyuter modellashtiruvchi sistemalarni sanoatga joriy qilish bilan, ular katalizatorni sistemaviy tahlil qilish va tanlashni, jarayonning optimal rejimini, Pt-kontakt joriy va optimal faolligini baholash va uning regeneratsiyalararo yo'lining davomiyligini va shular kabilar hisobiga sezilarli darajada oshishi mumkin.

7.4. Riforning jarayoni xomashyosi

Katalitik riforningga turli kelib chiqishli va qaynash chegaralari qat'iy belgilangan benzin fraksiyalari uchratiladi. Yuqori oktanli benzin olish uchun 85-180 °S fraksiyasi ishlatiladi; individual uglevodorodlar olishda: benzol uchun – 60-85 °S fraksiyasi, toluol – 85-105 °S fraksiyasi, ksilol –105-140 °S fraksiyasi, ularning aralashmasi olish uchun – 60-140 °S fraksiyasi; arenlar va yuqori oktanli benzin – 62-180 °S fraksiyasi qo'llaniladi.

Riforning jarayonini asosiy reaksiyasi – naftenlarni degidrogenlanishi bo'lganligi sababli, tarkibida ko'p miqdorda sikloalkanlar saqlagan benzin fraksiyalarini xomashyo sifatida qo'llash maqsadga muvofiq hisoblanadi. Bunday xomashyo benzin chiqishi tarkibida ko'p alkan saqlagan xomashyoga nisbatan ancha yuqori.

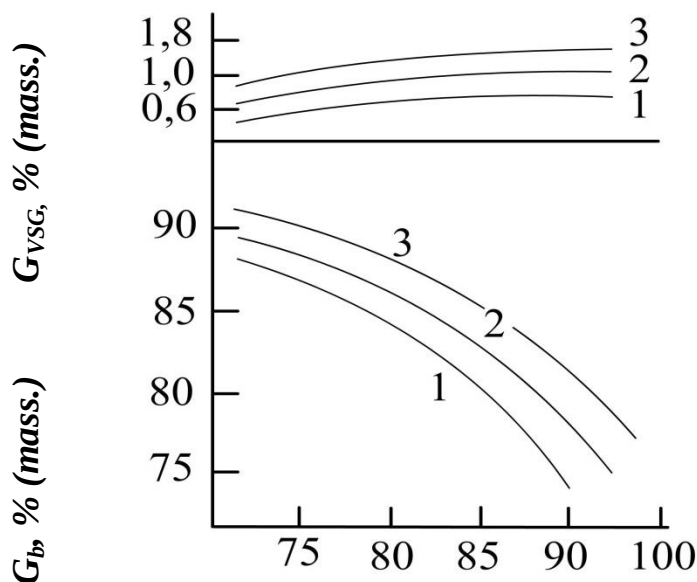
Parafinli neftdan olingan benzin fraksiyasini riforning qilish, alkanlarni gidrogenlash va degidrotsikllash reaksiyalari o'tkazish orqali, past oktanli parafinli xomashyodan ham yuqori oktanli avtomobil benzin uchun yuqori oktanli katalizat olish imkonini beradi.

Riforning xomashyosida alifatik alkenlarni bo'lishi keraksiz bo'lib, bunda vodorod saqlagan gaz tarkibidagi vodorod alkenlarni to'yintirishga sarf bo'ladi va sistemada vodorod tanqisligi sodir bo'ladi. Shuning uchun, katalitik riforning

xomashyosi sifatida to'g'ri haydalgan benzin fraksiyasi qo'llaniladi: 60-70 % alkanlar, 30-40 % sikloalkanlardan iborat. Riformatda sikloalkanlar miqdori 10 % gacha kamayadi, aromatik uglevodorodlar miqdori esa 0 dan 55 % gacha ko'payadi.

Katalitik riforming xomashyosi fraksion tarkibi jarayondan olinuvchi maqsadli mahsulot yuqori oktanli komponent yoki aromatik uglevodorodlarga bog'liq. Boshlang'ich qaynash harorati 85 °S dan past bo'lgan xomashyo qo'llash maqsadga muvofiq emas. Chunki bunda gidrokreking reaksiyalari hisobiga gazlar ko'p hosil bo'ladi va aromatik uglevodorodlarning hosil bo'lish darajasi ham past hisoblanadi. Shuning uchun, yengil benzin fraksiyasini oktan soni yuqori bo'lganligi sababli u tovar benzini tarkibiga to'g'ridan to'g'ri kiritiladi yoki izomerizatsiya jarayoniga yuboriladi.

Riforming xomashyosi tarkibida 180 °S dan yuqori bo'lgan fraksiyaning ham bo'lishi maqsadga muvofiq emas. Chunki ushbu xomashyoni qo'llanilishi natijasida katalizator yuzasida koks hosil bo'ladi va uning faolligini pasayishiga olib keladi.



Tadqiqor usulida aniqlangan oktan soni

7.1-rasm. Ko'kdumaloq nefti turli qaynash haroratlaridagi benzin fraksiyasini riforming qilish paytida benzin fraksiyasi G_b va VSG (vodorod saqlagan gaz) G_{VSG} chiqishining riformatining tadqiqot usulida aniqlangan oktan soniga bog'liqligi: 1) 60 – 180 °S oralig'ida qaynovchi fraksiya; 2) 85 – 180 °S oralig'ida qaynovchi fraksiya; 3) 105-180 °S oralig'ida qaynovchi fraksiya.

Oktan soni 95-100 punktga teng bo'lgan yuqori oktanli benzin komponenti ishlab chiqarish uchun, katalitik riforming xomashyosi sifatida boshlang'ich qaynash harorati 105 °S dan yuqori bo'lgan og'ir benzin fraksiyasini qo'llash maqsadga muvofiq hisoblanadi. Bunday xomashyoni katalitik riforming qilish riforming benzini va vodorodni ko'p chiqishiga zamin yaratadi. (7.1-rasm). Bundan tashqari, texnologik yechim benzol hosil qiluvchi komponentlarni xomashyo tarkibidan olib tashlash va kam benzol saqlagan riformat olish imkonini beradi.

Agarda riforming benzol va toluol olish uchun qo'llanilsa, unda benzinning 85-105 °S oralig'idagi fraksiyalari olinadi. Benzol siklogeksan, metilsiklopentan va *n*-geksandan olinsa, toluol metilsiklogeksan, dimetilsiklopentan va *n*-geptandan olinadi. Ksilollarni olish uchun esa 105-127 °S harorat oralig'ida qaynovchi fraksiya qo'llaniladi.

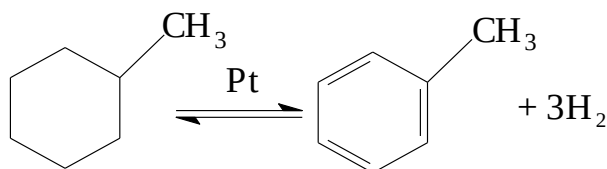
7.5. Riforming reaksiyalari

7.2. paragrafda katalitik riforming jarayoning asosiy reaksiyalari haqida umumiy ma'lumotlar keltirib o'tgandik. Bu paragrafda esa Buxoro neftni qayta ishlash zavodi (2-blok, 21-qurilma) katalitik riforming qurilmasida kuzatiladigan asosiy reaksiyalarni keltirib o'tamiz.

Buxoro neftni qayta ishlash zavodi katalitik riforming jarayonida katalizator tasirida bir vaktning o'zida kuydagi: olti a'zoli naftenlarning degidrogenlanishi, alkanlarning degidrogenlanib xalkali birikmalarga aylanishi, besh a'zoli naftenlarning olti a'zoli birikmalarga degidrogenlanib izomerlanishi, alkan uglevorodlarning gidrokrekingi va izomerlanish reaksiyalari kechadi.

a) Naftenlarning degidrogenlanishi

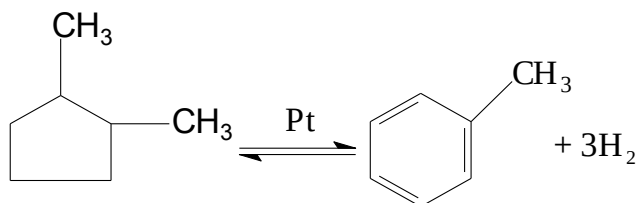
Bunda, xom ashyoning naftenli birikmalari aromatik birikmalarga degidrogenlanadi. Masalan: Oktan soni 71 bo'lgan metilsiklogeksan oktan soni 104 bo'lgan toluolga aylanadi. Reaksiya tenglashgan, juda endotermik (-50 kkal/mol), vodorodning ajralishi bilan boradi.



Reaksiyaga yordam beradi: Haroratning oshishi, bosimning pasayishi, tarkibida vodorod bo'lgan gaz tarkibida vodorodning kamayishi.

b) Naftenlarning izomerizatsiyasi

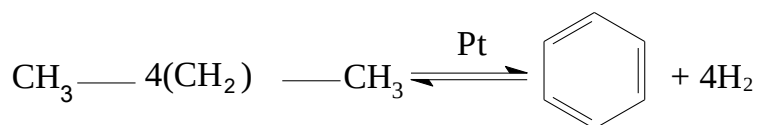
Bunda, besh a'zoli naftenlarning oraliq mahsulot olti a'zoli birikmalarga izomerlanishi va natijada olti a'zoli naftenlarning degidrogenlanish reaksiyasi yuz beradi. Masalan: Oktan soni 80 bo'lgan dimetilsiklopentan oktan soni 104 bo'lgan toluolga aylanadi. Bu balanslangan reaksiya, yengil ekzotermik, vodorodning ajralishi bilan boradi.



Reaksiyaga yordam beradi: Haroratning oshishi, bosimning pasayishi, tarkibida vodorod bo'lgan gaz tarkibida vodorodning kamayishi.

d) Parafinlarning degidrotsiklizatsiyasi

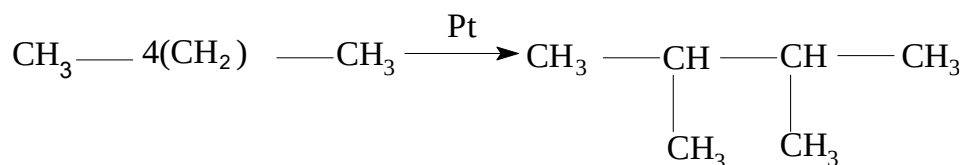
Bunda, xom ashyoning parafin uglevodorodlari aromatik birikmalarga degidrotsiklizatsiyalanadi. Masalan: Oktan soni 25 bo'lgan normal geksan oktan soni 108 bo'lgan benzolga aylanadi. Reaksiya tenglashgan, juda endotermik (-60 kkal/mol), vodorodning ajralishi bilan boradi.



Reaksiyaga yordam beradi: Haroratning oshishi, bosimning pasayishi, tarkibida vodorod bo'lgan gaz tarkibida vodorodning kamayishi.

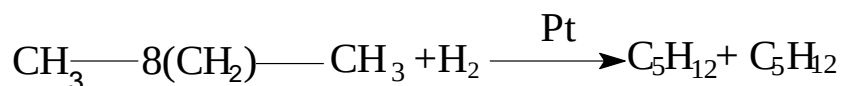
e) Parafinlarning izomerizatsiyasi

Bunda, xom ashyodagi normal parafinli uglevodorodlar izo parafinlarga aylanadi. Masalan: Oktan soni 25 bo'lgan normal geksan oktan soni 108 bo'lgan dimetilbutanga aylanadi. Bu reaksiyalar balanslangan, yengil ekzotermik va riformingning yuqori haroratlarida boradi. Katalizatorning kislotaligiga izomerizatsiyaga yordam beradi.



f) Hidrokreking reaksiylari

Bunda, xom ashyodagi yuqori molekulali normal parafin uglevodorodlari kreklinglandi, natijasida hosil bo'lgan to'yinmagan uglevodorodlarga vodorodni brikishi sodir bo'ladi. Masalan: Oktan soni noldan past bo'lgan normal dekan oktan soni 52 bo'lgan normal pentanga aylanadi. Bu reaksiyalar tugatilgan, energiyani iste'mol qiladigan va ekzotermik. Katalizatorning kislotaligiga gidrokrekinga yordam beradi.



Riforming jarayonida asosan yoqorida keltirilgan besh turdagi reaksiyalar kechadi. Ushbu reaksiyalarning yengil kichishi, riformat unimini va oktan sonini oshishiga omillarning ta'siri 7.3-jadvalda keltirilgan.

7.3-jadval

Xom ashyoning uglevodorod tarkibiga qarab riforming jarayonini reaksiylarining yengil kechish rejimlari

Reaksiya turlari	Xarorat °S	Bosim MPa	Katalizator		TVGda vodorodning konsentratsiyasi hajmiy ulush
			Turi	Kislotaliligi mas. ulush	
a	520	4,6	CR – 401	0,9 – 1,1 %	70 – 80
b	520	4,6	CR – 401	0,9 – 1,1 %	70 – 80
d	520	4,6	CR – 401	0,9 – 1,1 %	70 – 80

e	500	5,1	CR – 401	1,1 %	80 – 86
f	500	5,1	CR – 401	1,1 %	80 – 86

Xulosa o‘rnida shuni alohida ta’kidlab o‘tish joizki, ushbu bobda keltirilgan katalitik riforming tarixi, jarayon kimyosi va termodinamikasi, riforming katalizatorlari, riforming jarayoni xomashyosi, riforming reaksiyalari mavzulari bo‘yicha ma’lumotlar talabalarni ushbu jarayonni chuqur o‘rganishiga asos bo‘ladi.

Tayanch so‘z va iboralar

Katalitik riforming, past oktanli benzin, tovar benzin, benzol, toluol, ksilol, yuqori oktanli komponent, kondensatsiya reaksiyasi, koks, vodorod saqlagan gaz, regeneratsiya, tashuvchi, monometalli katalizator, bimetalli katalizator, katalizatorning termobarqarorligi, promotor, katalitik faol metal, yoyuvchi.

Nazorat savollari

1. Katalitik riforming jarayoni maqsadi va vazifalari.
2. Katalitik riforming jarayonining rivojlanish tarixi.
3. Katalitik riforming jarayonining neftni qayta ishlash sanoatida qo‘llashning afzalligi.
4. Katalitik riforming jarayoni kimyosi va termodinamikasi.
5. Katalitik riforming jarayonida ro‘y beradigan asosiy reaksiyalar.
6. Katalitik riforming jarayonida qo‘llaniladigan katalizatorlar.
7. Katalitik riforming jarayoni katalizatorlarini kislotalilik funksiyasi.
8. Katalitik riforming jarayonida qo‘llaniladigan bimetalli katalizatorlar va ularning afzalligi.
9. Dunyoda kataliti kriforming katalizatorlari ishlab chiqaruvchi ilg‘or kompaniyalar.
10. Buxoro neftni qayta ishlash zavodi katalitik riforming jarayonida qo‘llaniladigan katalizatorning xarakteristikasi.
11. Katalitik riforming jarayoni xomashyosi va ularga qo‘yiladigan ta’lablar.
12. Katalitik riforming reaksiyalarida naftenlarning o‘zgarishi.
13. Katalitik riforming reaksiyalarida parafinlarning o‘zgarishi.

VII-bobni mustahkamlash bo'yicha test savollari

1. Katalitik reforming katalizatorlarini ko'rsating?

- a) Al-Si;
- b) Al-Mo, Al-Cr;
- c) Al-Pt, Al-Pt-Re;
- d) Al-Ni-Mo, Al-Co-Mo.

2. Siklogeksanni benzolga aylantirishda qanday katalizatorlardan foydalaniladi?

- a) Pt, Pd;
- b) Al_2O_3 ;
- c) Cu;
- d) Ni.

3. Sikloalkanlarni arenlarga yonaki reaksiyalarsiz platina va palladiy katalizatori ishtirokida degidrirlashni qachon va kim tomonidan amalga oshirilgan?

- a) 1911 yilda V.N. Ipatev;
- b) 1911 yilda N.D. Zelinskiy;
- c) 1936 yilda Moldavskiy va Kamusher;
- d) 1936 yilda Kazanskiy va Plate.

4. Sikloalkanlarni arenlarga yonaki reaksiyalarsiz oksidli metall katalizatorlari ishtirokida degidrirlashni qachon va kim tomonidan amalga oshirilgan?

- a) 1911 yilda V.N. Ipatev;
- b) 1911 yilda N.D. Zelinskiy;
- c) 1936 yilda Moldavskiy va Kamusher;
- d) 1936 yilda Kazanskiy va Plate.

5. Alkanlarni arenlarga xrom oksidi katalizatori ishtirokida degidrosiklizatsiya reaksiyasini qachon va kimlar tomonidan amalga oshirilgan?

- a) 1911 yilda N.D. Zelinskiy;
- b) 1911 yilda V.N. Ipatev;
- c) 1936 yilda Kazanskiy va Plate;
- d) 1936 yilda Moldavskiy va Kamusher.

6. Alkanlarni arenlarga aktivlangan ko'mirdagi platina katalizatori ishtirokida degidrosiklizatsiya reaksiyasini qachon va kimlar tomonidan amalga oshirilgan?

- a) 1911 yilda N.D. Zelinskiy;
- b) 1911 yilda V.N. Ipatev;
- c) 1936 yilda Kazanskiy va Plate;
- d) 1936 yilda Moldavskiy va Kamusher.

7. Buxoro neftni qayta ishlash zavodida katalitik riforming jarayonida qanday tipdagi katalizator ishlatiladi?

- a) HR 306C 1.2 tipdagi Alyumo-kobalt-molibdenli;
- b) ARI-100L katalizatorini neytrallash uchun;
- c) HR-406C 1.2 tipdagi kobalt-molibdenli;
- d) CR-401 tipdagi Alimoplatinali katalizator.

8. Alkanlarni arenlarga degidrosiklizatsiya reaksiyasini 1936 yilda Kazanskiy va Platelar qanday katalizator ishtirokida amalga oshirganlar?

- a) platina va palladiy;
- b) oksidli metall katalizatorlar;
- c) xrom oksidi;
- d) aktivlangan ko'mirdagi platina katalizatori.

9. Alkanlarni arenlarga degidrosiklizatsiya reaksiyasini 1936 yilda Moldavskiy va Kamusherlar qanday katalizator ishtirokida amalga oshirganlar?

- a) Xrom oksidi;
- b) Platina va palladiy;
- c) Oksidli metall katalizatorlar;
- d) Aktivlangan ko'mirdagi platina katalizatori.

- 10. Sikloalkanlarni arenlarga yonaki reaksiyalarsiz degidrirlashni 1911 yilda V.N. Ipatev qanday katalizator yordamida amalga oshirgan?**
- a) Aktivlangan ko'mirdagi platina katalizatori;
 - b) Oksidli metall katalizatorlar;
 - c) Platina va palladiy;
 - d) Xrom oksidi.
- 11. Sikloalkanlarni arenlarga yonaki reaksiyalarsiz degidrirlashni 1911 yilda N.D. Zelinskiy qanday katalizatorlar ishtirokida amalga oshirgan?**
- a) Oksidli metall katalizatorlar;
 - b) Platina va palladiy;
 - c) Xrom oksidi;
 - d) Aktivlangan ko'mirdagi platina katalizatori.
- 12. Buxora neftni qayta ishlash zavodi riforming jarayonida ishlatiladigan CR-401 tipdagi katalizatorning tarkibida necha foiz platina bor?**
- a) 0,32%;
 - b) 0,52%;
 - c) 0,72%;
 - d) 0,92%;
- 13. Buxoro neftni qayta ishlash zavodi riforming jarayonida ishlatiladigan CR-401 tipdagi katalizatorning promotori nima?**
- a) Alyuminiy oksidi;
 - b) Platina;
 - c) Palladiy;
 - d) Reniy.
- 14. Buxora neftni qayta ishlash zavodi riforming jarayonida ishlatiladigan CR-401 tipdagi katalizatorning katalitik faol metalli qaysi?**
- a) Alyuminiy oksidi;
 - b) Reniy;
 - c) Palladiy;
 - d) Platina.

- 15. Buxora neftni qayta ishlash zavodi riforming jarayonida ishlatiladigan CR-401 tipdagi katalizatorning yoyuvchisi nima?**
- a) Alyuminiy oksidi;
 - b) Platina;
 - c) Reniy;
 - d) Palladiy.
- 16. Buxoro neftni qayta ishlash zavodi riforming jarayonida ishlatiladigan CR-401 tipdagi katalizatorning shakli qanaqa?**
- a) Sharikli;
 - b) Silindrik;
 - c) Tabletkali;
 - d) Kukunsimon.
- 17. Buxoro neftni qayta ishlash zavodi riforming jarayonida ishlatiladigan CR-401 tipdagi katalizatorning diametri qancha?**
- a) 1,8 mm;
 - b) 2,2 mm;
 - c) 2,4 mm;
 - d) 2,6 mm;
- 18. Bifunksional katalizatorlar deb qanday katalizatorlarga aytiladi?**
- a) Ikki funktsiyani bajarmaydigan katalizatorlarga;
 - b) Ikki funktsiyani bajaruvchi katalizatorlarga;
 - c) Bir funktsiyani bajaruvchi katalizatorlarga;
 - d) Bir funktsiyani bajarmaydigan katalizatorlarga.

VIII-BOB. IZOMERIZATSIYA JARAYONI VA KATALIZATORLARI

8.1. Yengil alkanlarning izomerizatsiyasi

Avtomobil benziniga ekologik talablarning kuchaytirilishi, ular tarkibidagi aromatik uglevodorodlar, xususan benzol miqdoriga qo'yilgan cheklovlar, shu bilan bir qatorda tetraetilqo'rg'oshindan voz kechish natijasida, yuqori oktanli va ekologik toza (birinchi navbatda, izoparafin uglevodorodlardan tashkil topgan) benzin komponentlari olish imkonini beruvchi jarayonlarga bo'lgan talab keskin oshib bomoqda. Bunday jarayonlarga 70 °S gacha qaynovchi yengil benzin fraksiyasini katalitik izomerizatsiyalash jarayonini misol qilish mumkin.

Izomerizatsiya jarayoni yuqori oktanli benzin komponentlarining olish usullari bo'lmish katalitik riforming, alkillash va polimerizatsiyalash kabi usullaridan texnik – iqtisodiy ko'rsatkichlari bo'yicha samaraliroq jarayon hisoblanadi.

Izomerizatsiya jarayoni maqsadi – *n*-alkanlardan izoalkanlar olish. Neftni qayta ishlash zavodlarida asosan ikki turdagi izomerizatsiya texnologiyasi keng tarqalgan:

Birinchi turi, pentan – geksan fraksiyasi (C₅-C₆) yoki benzin fraksiyasidan (boshlang'ich qaynash harorati – 62 °S) tovar avtomobil benzini yuqori oktanli komponenti olish. Yengil benzin fraksiyasini izomerizatsiya qilish natijasida, uning tarkibidagi parafin uglevodorodlarini izoparafinlarga o'tishi hisobiga, 15-20 punktga yuqori oktanli benzin komponentlari olish mumkin. Buni geksanlarning oktan soni (motor usulida) misolida tasdiqlasa bo'ladi.

Ikkinchi turi *n*-butandan alkillash jarayoni uchun xomashyo izobutan olish. Yuqori oktanli komponentlar olishdan tashqari, izomerizatsiya jarayoni yordamida izobutan va izopentan olishda ham keng qo'llanilib, o'z navbatida ushbu xomashyolardan ularni degidrogenlab, sintetik kauchuk olish uchun muhim hisoblangan monomerlar – izobutilenlar, izoamilenlar va izopren olinadi.

Geksanlarining oktan soni

Uglevodorod	Oktan soni (motor usulida)
n-geksan	26
2-metilpentan	73,5
3-metilpentan	74,3
2,2-dimetilbutan	93,4
2,3-dimetilbutan	94,3

Avtomobil benzinlariga oksigenat qo'ndirmalar ishlab chiqarish va izoparafintlarni olefinlar bilan alkillash quvvatlarining oshishi, n-butan va n-pentanni izomerizatsiyalash jarayoni yuqori oktanli benzin olish jarayonlari bilan birgalikda kombinatsion qurilmalarning boshlang'ich va asosiy qismi bo'lib xizmat qiladi.

Izomerizatsiya jarayonining asosiy amaliy ahamiyati – motor va tadqiqot usullari orasidagi oktan sonini kichik farqi bo'lib (2-3 punkt oralig'ida), ushbu texnologiya orqali oktan soni yaqin bo'lgan izoalkanlar olinadi. Aromatik va to'yinmagan uglevodorodlarni tadqiqot va motor usulidagi oktan soni 10 punktgacha farq qiladi.

So'nggi yillarda izomerizatsiya jarayoni yuqori oktanli va ekologik toza avtomobil benzin komponentlari olinuvchi eng rentabil usuldan biriga aylandi.

Yengil benzin fraksiyasini izomerizati tarkibida aromatik va to'yinmagan uglevodorodlar miqdori juda kam va uning oktan soni o'rtacha 80-85 punktni tashkil etadi.

Shu bilan bir qatorda, qotish harorati past bo'lgan reaktiv dvigatellar uchun yonilg'i, dizel yoqilg'isining qishki turi va past haroratlarda qotuvchi moylar olish

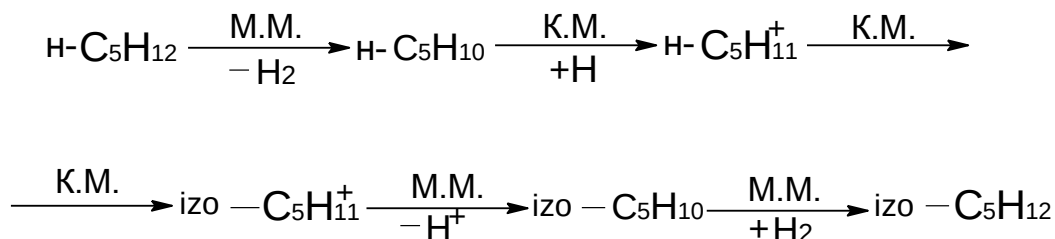
uchun C₁₀-C₂₀ uglevodorodlarni izomerizatsiyalash jarayoni ham so‘nggi yillarda rivojlanib bormoqda.

Izomerizatsiya jarayoni qator texnologik va ekologik ijobiy xususiyatlarga ega: u kam xarajatli, maqsadli mahsulotning chiqish unumi yuqori, kam vodorod sarflanuvchi jarayondir.

8.2. Jarayon kimyosi va termodinamikasi

n-parafinlar izomerizatsiya reaksiyasi qaytar bo‘lib, hajmni o‘zgarishsiz va uncha sezilarli bo‘lmagan ekzotermik effekt bilan boradi (6-8 kJ/mol). Jarayon termodinamik muvozanati faqatgina haroratga bog‘liq: haroratning past bo‘lishi ko‘p tarmoqlangan izomerlarni hosil qiladi va yuqori oktan sonli izomerizat olish imkonini beradi. Ushbu haroratda izomerlarning muvozanati *n*-parafin molekulasida uglerod sonining ortishi hisobiga ko‘payadi.

Degidrogenlash-gidrogenlash va kislota funksiyasini namoyon etuvchi bifunksional katalizatorlarda izomerizatsiya quyidagi sxemada kechadi (m.m. – metalli markazlar, k.m. – kislotali markazlar):



Reaksiya boshida *n*-parafinlarni katalizatorlarning metalli markazida degidririlanishi boradi. Hosil bo‘lgan olefin kislotali markazda karboniy-ionga o‘tadi, proton katalizatorning kislota markaziga qaytib, kerakli olefinlarga aylanadi va izomerizatsiya katalizatorlari metalli markazlarida gidririlanadi.

Metalli va kislotali faol markazlar vodorod tanqisligi vaqtida katalizatorning kokslanishi hisobiga tezda zaharlanishi mumkin. Kreking reaksiyalarini oldini olish maqsadida jarayon yuqori bosimda vodorod saqlagan gaz sirkulyatsiyasi yordamida olib boriladi.

n-alkanlarni izomerizatsiyalashda zamonaviy bifunksional katalizatorlarda metall komponenti sifatida platina va palladiy, tashuvchi sifatida esa xlorlangan

yoki ftorlangan aluminiy oksidi, sulfatlangan sirkoniy oksidi, alyumosilikatlar yoki seolitlar qoʻllaniladi.

Izomerizatsiya jarayoni texnologiyasi rivojlanishi yuqori haroratli jarayondan past haroratli jarayonga oʻtish asnosida rivojlangan. Yuqori haroratli jarayon 360-420 °S haroratda alyumoplatinali katalizatorlarda oʻtkazilib, ushbu jarayon natijasida oktan soni tadqiqot usulida 78-80 punktga ega 95-97 % izomerizat olingan. Bugungi kunda yuqori haroratli jarayon past haroratli izomerizatsiya jarayoniga barcha koʻrsatkichlar boʻyicha past natijalari sababli deyarli sanoatda qoʻllanilmaydi.

Oʻrta haroratli izomerizatsiya 230-280 °S haroratlarda olib boriladi. Bunda tarkibida 0,8 % platina saqlagan metallotseolitli katalizatorlar qoʻllaniladi.

Past haroratli izomerizatsiya 100-200 °S haroratlar oraligʻida xlorli birikmalar yoki sulfatlar bilan ishlov berilgan aluminiy yoki sirkoniy oksidida, 2-4 MPa bosim ostida va xomashyo berilish tezligi 0,8-3,0 soat⁻¹ sharoitda oʻtkaziladi.

Ushbu texnologiyalarning farqi asosan katalizator, harorat, izomerizatning oktan soni va chiqishidadir. Quyidagi jadvalda ushbu farqlar keltirilgan (8.2-jadval).

8.2-jadval

Parafin uglevodorodlarini izomerlash jarayonining asosiy koʻrsatkichlari

Nomlanishi	Yuqori haroratda	Oʻrta haroratda	Past haroratda
Xomashyo	C ₅ va C ₆	C ₅ va C ₆	C ₅ va C ₆
Harorat, °S	380–450	240–280	120–190
Bosim, MPa	3–4	1,5–3,2	2–4
Izomerizat chiqishi, (hajm) %	91	98	98–99
Tadqiqot usuli boʻyicha oktan soni	74–76	78–78	81–86
Katalizator	Xlorlangan Al ₂ O ₃ dagi Pt	Seolitdagi Pt	Xlorlangan Al ₂ O ₃ dagi yoki sulfatlangan

	0,6 % (mas.)	0,8 % (mas.)	Sirkoniy oksididagi Pt 0,3 % (mas.)

8.3. Xomashyo va jarayonni boshqarish

Agar XX asrning 90 yillarida izomerizatsiya jarayoni riforming jarayoniga o'xshab vodorod saqlagan gaz sirkulyatsiyasi yordamida o'tkazilgan bo'lsa, bugungi kunda bir bosqichli vodorod berish sxemasi qo'llanilmoqda. Ushbu sxema avvalgiga nisbatan kapital va ekspluatatsion xarajatlarni 20% kamaytirish imkonini beradi.

Neftni qayta ishlash zavodlarida izomerizatsiya jarayonlari uchun xomashyo tanlash imkoniyati keng. Bu avvalo, to'g'ri haydalgan benzin fraksiyasining boshlang'ich qaynash haroratidan – 62 °S gacha bo'lgan fraksiya, aromatik uglevodorodlarni ekstraksiyalab olingan rafinat va gazokondensatning C₅-C₆ yoki C₅-C₇ fraksiyalari. Jahon bozorida izomerizatsiya jarayonini asosiy litsenziyalari *UOP* firmasiga tegishli hisoblanadi. Shu bilan birga *IFP*, *BP*, *Shell*, *Kellong*, *Axens*, *Lummus Global*, *Sud Chemie* firmalarining ham o'z texnologik tizimlari mavjud.

Jarayon harorati ko'tarilishi bilan izomerizatsiya reaksiyalari ham muvozanat chegarasigacha ortib boradi, so'ngra gidrokreking reaksiyalari borishi boshlanadi va natijada vodorod sarfi ko'payib, suyuq izomerizat chiqishi kamayadi.

Reaksiya tenglamilarida keltirilganidek bosim *n*-parafin uglevodorodlarni izomerizatsiya reaksiyasi muvozanatiga ta'sir etmasada, u jarayonning maqsadli va yonaki reaksiyalari kinetikasiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi.

n-geksanni H₂:C₆H₁₅ = 4:1 molli nisbatida va doimiy kontaktlashishi vaqtida izomerizatsiyasiga bosimning ta'siri quyida keltirilgan:

Bosim, Mpa.....	0,63	2,2
Harorat, °S.....	316	316

Konversiya darajasi, %(mol).....	60,7	32,0
Izogeksan chiqishi.....	49,8	31,3
Tanlovchanligi (maqsadli mahsulot chiqishi).....	0,82	0,98

Odatiy sharoitga nisbatan bosimning ortishi o'zgarish darajasini pasaytirsada, izomerizatsiya jarayoni selektivligini oshishiga olib keladi. Vodorodning parsial bosimining ortishi esa koks hosil bo'lishini to'xtashi sababli katalizatorning zaharlanish tezligini pasayadi. Ammo, bosimni 4 MPa dan ko'tarishni foydasi yo'q, chunki bu bosimdan yuqori bosim koks hosil bo'lishiga deyarli ta'sir ko'rsatmaydi.

Izomerizatsiya jarayonining tovar mahsulotlari izopentan va izogeksan fraksiyalari. Bundan tashqari izomerizatsiya qurilmasida butan va *n*-geksan fraksiyalari hamda uglevodorod gazlari chiqadi.

8.4. Jarayon katalizatorlari

Izomerizatsiya jarayoni katalitik jarayondir. Izomerizatsiyaning birinchi qurilmalarida katalizator sifatida vodorod xlorid bilan promotorlangan, alyuminiy xlorid qo'llanilgan. Bu jarayonni gaz yoki suyuq fazada o'tkazish mumkin. Gaz fazadagi izomerizatsiyada $AlCl_3$ boksit yoki kaolin tashuvchisiga biriktirilgan qattiq holatda bo'ladi. Suyuq fazadagi jarayon gomogen kataliz jarayoni bo'lib, bunda katalizator 8-12 % $AlCl_3$ eritmasi tayyorlanadi va xomashyo reagentlar bilan birga aralashtirilib reaktorga kiritiladi. Katalizatorni parchalanishi oldini olish uchun xomashyo yaxshilab quritilishi hamda uning tarkibidagi oltingugurt miqdori 0,01% dan oshmasligi lozim.

n-butanni suyuq fazada izomerizatsiyalash 80-90 °S, gaz fazada esa 130-140 °S haroratlarda amalga oshiriladi.

n-butanning reaktorda bir aylanishdagi konversiya darajasi 50% ni tashkil etadi. Sarflangan 1kg $AlCl_3$ hisobiga 1650 l izobutan olinadi.

Bugungi kunda ushbu qurilmalar o'zining amaliy ahamiyatini yo'qotgan.

O'tgan asrning 50-60 yillarida to'yingan uglevodorodlarni vodorod bosimi ostida, gaz fazada bifunksional katalizatorlar ishtirokida izomerizatsiyalash jarayoni keng ko'lamda ko'llanildi. Ushbu katalizatorlar metallar, metallarning sulfidlari yoki oksidlarini kislotali tashuvchida saqlagan ko'rinishda namoyon etadi. Ularga sulfidli, oksidli va metall oksidli katalizatorlar mansubdir.

Sulfidli va oksidli katalizatorlar faolligi, selektivligi va barqarorligi past bo'lgani sababli keng qo'llanilmadi.

Davriy sistemaning VIII guruh metallari asosidagi metall oksidli katalizatorlar izomerizatsiya jarayonini yaxshiladi. Chunki, ular C_5-C_6 uglevodorodlarni izomerizatsiyalashda yuqori selektivlik namoyon etadi, shu bilan bir qatorda korrozion ta'sir ko'rsatmaydi, qo'zg'aluvchan qatlam past vodorod bosimida ham yuqori faollik namoyon etadi.

Bunday katalizatorlarning kamchiligi, jarayonni yuqori haroratlarda (360-450 °S) o'tkazishda bo'lib, bu kimyoviy muvozanat tomonidan yuqori miqdorda izomerlar chiqishiga xalaqit beradi, bu esa o'z navbatida to'yinmagan xomashyoni resirkulyatsiyasini talab etadi.

So'nggi yillarda parafin uglevodorodlarini izomerizatsiyalash jarayonlarining istiqbolli katalizatorlari sifatida, davriy sistemaning V va VI guruh metallning ftoridli birikmalari, ya'ni vodorod ftorid bilan promotorlangan katalitik sistemalar qaralmoqda. Bunday katalizator ishtirokida izomerizatsiya reaksiyalari 20-50 °S haroratlar oralig'ida boradi.

Izomerizatsiya molekularning molekulyar massasi o'zgarmasdan, ion mexanizmi bo'yicha molekular tuzilishini o'zgartirishga qaratilgan jarayondir.

Parafin uglevodorodlarini VI guruh metallar asosli, bifunksional katalizatorlar ishtirokida izomerizatsiyalash reaksiyalari mexanizmini tahlil qilib, tashuvchi kislotaliligidan kelib chiqqan holda, quyidagi holatlarni ko'rish mumkin:

➤ kislotalik darajasi yuqori tashuvchili katalizatorlarda izomerizatsiya kislotali markazlarda boradi, metall esa faqatgina koks hosil bo'lishini va kislota markazlari dezaktivatsiyasini oldini olishga xizmat qiladi; bunga 100-200 °S

haroratda xlor bilan promotorlangan alyumoplatinali katalizator ishtirokida boruvchi past haroratli izomerizatsiya jarayonini misol qilishimiz mumkin;

➤ ftorlangan alyuminiy oksididagi platina yoki amorfli alyumosilikatdagi platina kabi o'rta kislotali tashuvchili katalizatorlarda, izomerizatsiya jarayoni odatiy bifunksional mexanizm asosida – metalli hududlarda oraliq birikmalar hosil bo'lishi va olefinlar izomerizatsiyasi kislotali hududlarda kechishi kuzatiladi; bunday jarayonlar 360-420 °S haroratlarda olib boriladi va yuqori haroratli jarayonlar deb nomlanadi;

kislotalik darajasi past tashuvchili katalizatorlarda izomerizatsiya jarayoni faqagina metall markazlarda amalga oshadi va reaksiya mexanizmi metall kristallitlari o'lchamlariga bog'liq bo'ladi.

Bugungi kunda sanoat turli xildagi izomerizatsiya jarayonlari uchun katalizatorlar ishlab chiqarilmoqda:

1. ИП-62 BK alyumoplatinali katalizator

ИП-62 BK katalizatori benzinni yengil fraksiyalarini yuqori haroratda izomerizatsiyalashga mo'ljallangan katalizator bo'lib, unda xomashyo gidrotozalanmagan va azeotrop quritishdan o'tmagan bo'lishi kerak. Katalizator ftorlangan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ga tashuvchisiga biriktirilgan platinadan iborat.

2. ИП-82 alyumoplatinali katalizator

ИП-82 katalizatori pentan-geksan fraksiyasini yuqori haroratda izomerizatsiyalash jarayon uchun mo'ljallangan bo'lib, ushbu katalizator yordamida avtobenzin uchun yuqori oktanli komponent va izoprenli kauchuk olish uchun xomashyo ishlab chiqarishga yo'naltirilgan.

Katalizator tarkibida ftor saqlagan sulfidlangan aluminiy oksidi ekstruadlarning ichki va tashqi yuzalariga teng taqsimlangan platinani namoyon etadi.

3. ИИП-3А past haroratli izomerizatsiyalash katalizatori

ИИП-3А katalizatori alkanlarni past haroratda izomerizatsiyalashga mo'ljallangan katalizator hisoblanadi: *n*-butandan kauchuk sintez qilish uchun

xomashyo bo'lgan izobutan, metil-tret-butil efiri va alkilbenzin olish uchun, *n*-pentandan yuqori oktanli tovar benzini komponentlari olish.

ННП-3А katalizatori yuqori yuzali faol η-aluminiy oksidi tashuvchisiga platinani promotorlar bilan kompozitsiyasidan tarkib topgan. Katalizator izomerizatsiya reaktorining o'zida xlorlanadi va regeneratsiyalanadi.

4. СИП-2А o'rta haroratli izomerizatsiya katalizatori

СИП-2А katalizatori *n*-pentan va pentan-geksan fraksiyalarini 240-280 °S haroratlarda izomerizatsiyalab, undan izopren sintezi uchun xomashyo izopentan yoki tovar benzinlari uchun yuqori oktan sonli izomerlar olishga mo'ljallangan. СИП-2А katalizatori platina va turli promotorlar hamda seolit, aluminiy oksidi va modifikatsiyalovchi qo'shimchadan tarkib topgan.

5. СИ-2 yengil benzin fraksiyalarini izomerizatsiyalash katalizatori

Yengil benzin fraksiyalarini o'rta haroratda izomerizatsiyalashga mo'ljallangan katalizator. Katalizator platina, tarkibida sirkoniy, modifikatsiyalovchi qo'shimcha bilan ishlov berilgan aluminiy oksididan iborat.

6. «Хаўзонap» o'rta haroratda izomerizatsiya katalizatori

Ushbu katalizator turli aralashmali izomerizatsiya xomashyosini (to'g'ri haydalgan benzinni 30-70 °S oraliqda qaynovchi fraksiyasi, yengil riformat fraksiyasi va gazni fraksiyalash qurilmasining pentanli fraksiyasi) 240-280 °S haroratlarda oralig'ida izomerizatsiyalab, tovar benzini uchun yuqori oktanli komponent ishlab chiqarishga mo'ljallangan. Ushbu katalizator platina bilan promotorlangan seolit-mordenit asosli bifunksional katalizator hisoblanadi.

Quyidagi 8.3-jadvalda yuqorida keltirilgan izomerizatsiya katalizatorlarining fizik-kimyoviy xossalari, 8.4-jadvalda esa pentan-geksan fraksiyasini turli katalizatorlarda izomerizatsiyalash qurilmalarining taqqoslangan ko'rsatkichlari keltirilgan.

8.3-jadval

Katalizatorlarning asosiy fizik-kimyoviy xossalari

Ko'rsatkich	IP-62VK	IP-82	NIP-3A	SIP-2A	SI-2 (Marka B)	SI-2 (Marka V)	XAY- ZOPAR

Pilatina miqdori, % mass.	0,55	0,45±0,03	0,25-0,3	0,3-0,4	0,30±0,02	0,30±0,02	0,35
Uyulgan zichligi, gr/sm³	0,6-0,7	0,80 dan yuqori emas	0,75	0,65-0,75	1,3 dan yuqori emas	1,3-1,5	0,65±0,05
Granula o'lchami, mm	2,6-3,0	2,8±0,2	1,5-2,0	1,5-2,0	2,8±0,3	2,8±0,3	1,5
O'rtacha qattiqlik indeksi, kg/mm, kam emas	1,0	1,0±0,2	1,0	1,0	1,30	1,2	>2,0

8.4-jadval

Pentan-geksan fraksiyalarini turli katalizatorlarda izomerizatsiyalash qurilmalari ko'rsatkichlarni taqqoslanishi

Nomlanishi	IP-62VK	IP-82	SIP-2A	NIP-3A	SI-2(o'tish uchun)
Katalizator tarkibi	Pt/γ-Al₂O₃-F	Pt/γ-Al₂O₃-F	Pt/n-mordenit	Pt/η-Al₂O₃-F	Rt/ZrO₂-SO₄
Harorat, °S	360-400	360-390	250-290	120-200	120-140
Bosim, MPA	3,5	2,5-3,5	2,5-3,0	2,5-3,5	2-3,5
Xomashyoni uzatish hajmiy tezligi soat⁻¹	2,0	2,0	2,0	1,5-2,0	2-3,5
Mol nisbatda vodorod:xomashyo	-	2-3:1	2-3:1	0,2-3:1	1,5-2:1
Izomerizatni oktan soni (tadqiqot usulida)	-	68-76	70-80	78-84	82-84
Xomashyo C₅₋₆ dan izomerizatni	98	95-96	93-97	98	98

chiqishi % mass.					

Xulosa qilib aytganda, izomerizatsiya jarayoni bugungi kunda qo'llanilishi jadal tezliklarda ortib borayotgan jarayonlar qatoriga kiradi. Shuning uchun, yengil alkanlarning izomerizatsiyasi, jarayon kimyosi va termodinamikasi, xomashyo va jarayonni boshqarish, jarayon katalizatorlari kabi mavzulariga doir ma'lumotlar bilan tanishish juda ham muhimdir.

Tayanch so'z va iboralar

Avtomobil benzini, ekologik talablar, izomerizatsiya, izomer, izoparafinlar, monomer, izobutilen, izoamilen, izopren, oksigenat, metalli markazlar, kislotali markazlar, izomerizat.

Nazorat savollari

1. Izomerizatsiya jarayoni maqsadi va vazifasi.
2. Pentan – heksan fraksiyasini izomerizatsiyalashdan maqsad.
3. Izomerizatsiya jarayonining asosiy amaliy ahamiyati.
4. Izomerizatsiya jarayonni kimyosi va termodinamikasi
5. Izomerizatsiya jarayoni xomashyolari.
6. Izomerizatsiya jarayon katalizatorlari turlari.
7. Izomerizatsiya jarayoni katalizatorlarning asosiy fizik-kimyoviy xossalari.
8. Pentan-heksan fraksiyalarini turli katalizatorlar ishtirokida izomerizatsiyalash qurilmalarini taqqoslash.

VIII-bobni mustahkamlash bo'yicha test savollari

1. Izomerizatsiya jarayoni katalizatorini belgilang.

- a) Al–Ni–Mo, Al–Co–Mo;
- b) Alyumosilikat katalizator;
- c) Platina va Palladiy;

d) Alyuminiy xlorid.

2. Parafin uglevodorodlarini yuqori haroratda izomerlash jarayonining katalizatorini ko'rsating.

- a) Xlorlangan Al_2O_3 dagi Pt 0,6 % (mas.);
- b) Seolitdagi Pt 0,8 % (mas.);
- c) Xlorlangan Al_2O_3 dagi Pt 0,3 % (mas.);
- d) Sulfatlangan sirkoniy oksididagi Pt 0,3 % (mas.).

3. Parafin uglevodorodlarini o'rta haroratda izomerlash jarayonining katalizatorini ko'rsating.

- a) Xlorlangan Al_2O_3 dagi Pt 0,6 % (mas.);
- b) Seolitdagi Pt 0,8 % (mas.);
- c) Xlorlangan Al_2O_3 dagi Pt 0,3 % (mas.);
- d) Sulfatlangan sirkoniy oksididagi Pt 0,3 % (mas.).

4. Parafin uglevodorodlarini past haroratda izomerlash jarayonining katalizatorini ko'rsating.

- a) Xlorlangan Al_2O_3 dagi Pt 0,6 % (mas.);
- b) Seolitdagi Pt 0,8 % (mas.);
- c) Xlorlangan Al_2O_3 dagi Pt 0,3 % (mas.);
- d) HR 306C 1.2 tipidagi Alyumo-kobalt-molibdenli.

5. Parafin uglevodorodlarini past haroratda izomerlash jarayonining katalizatorini ko'rsating.

- a) Xlorlangan Al_2O_3 dagi Pt 0,6 % (mas.);
- b) Seolitdagi Pt 0,8 % (mas.);
- c) Sulfatlangan sirkoniy oksididagi Pt 0,3 % (mas.);
- d) HR 306C 1.2 tipidagi Alyumo-kobalt-molibdenli.

6. Gomogen katalizdagi izomerizatsiya jarayoni katalizatorini belgilang.

- a) 8-12% AlCl_3 eritmasi tayyorlanadi;
- b) Alyumosilikat katalizator;
- c) Platina va Palladiy;
- d) Boksit yoki kaolin tashuvchisiga biriktirilgan AlCl_3 .

- 7. Gomogen katalizdagi izomerizatsiya jarayoni katalizatorini belgilang.**
- a) 8-12% AlCl_3 eritmasi tayyorlanadi;
 - b) Alyumosilikat katalizator;
 - c) Platina va Palladiy;
 - d) Boksit yoki kaolin tashuvchisiga biriktirilgan AlCl_3 .
- 8. Benzinni yengil fraksiyalarini yuqori haroratda izomerizatsiyalashga mo'ljallangan katalizatorni belgilang.**
- a) ИП-62 БК katalizatori;
 - b) ИП-82 katalizatori;
 - c) НИП-3А katalizatori;
 - d) СИП-2А katalizatori.
- 9. Pentan-geksan fraksiyasini yuqori haroratda izomerizatsiyalash jarayon uchun mo'ljallangan katalizatorni belgilang.**
- a) ИП-62 БК katalizatori;
 - b) ИП-82 katalizatori;
 - c) НИП-3А katalizatori;
 - d) СИП-2А katalizatori.
- 10. Alkanlarni past haroratda izomerizatsiyalashga mo'ljallangan katalizatorni belgilang.**
- a) ИП-62 БК katalizatori;
 - b) ИП-82 katalizatori;
 - c) НИП-3А katalizatori;
 - d) СИП-2А katalizatori.
- 11. n-pentan va pentan-geksan fraksiyalarini 240-280 °S haroratlarda izomerizatsiyalab, undan izopren sintezi uchun xomashyo izopentan yoki tovar benzinlari uchun yuqori oktan sonli izomerlar olishga mo'ljallangan katalizatorni belgilang.**
- a) ИП-62 БК katalizatori;
 - b) ИП-82 katalizatori;
 - c) НИП-3А katalizatori;

d) СИП-2А katalizatori.

12. Yengil benzin fraksiyalarini o'rta haroratda izomerizatsiyalashga mo'ljallangan katalizatorni belgilang.

a) ИП-62 ВК katalizatori;

b) ИП-82 katalizatori;

c) НИП-3А katalizatori;

d) СИ-2 katalizatori.

IX-BOB. TERMOGIDROKATALITIK JARAYONLAR VA KATALIZATORLARI

Termogidrokatalitik jarayonlar deganda neft xomashyosini fraksiyalarini yuqori haroratda va yuqori vodorod saqlagan gaz bosimi ostida, katalizator ishtirokida olib boriluvchi jarayonlar tushuniladi. Ilmiy-texnikaviy va o'quv qo'llanmalarida ular gidrogenizatsion jarayonlar deb ham yuritiladi.

Gidrogenizatsion jarayonlarga gidrotozalash, gidroshaffoflash, gidrooltingugurtsizlantirish, gidrodeparafinizatsiya, gidroizomerizatsiya, gidroderoamatizatsiya, gidrirlash, gidrokreking, gidrokonversiya, gidrodemallizatsiya va boshqalar kiradi. Bugungi kunda gidrogenizatsion jarayonlar ikki sinfga: gidrotozalash va gidrokreking jarayonlariga bo'linadi.

Gidrotozalash – neft qoldiqlari yoki fraksiyalarini oltingugurtli, azotli va kislorodli komponentlar, to'yinmagan va polisiklik aromatik uglevodorodlar va og'ir metall tuzlaridan tozalash jarayonlaridir.

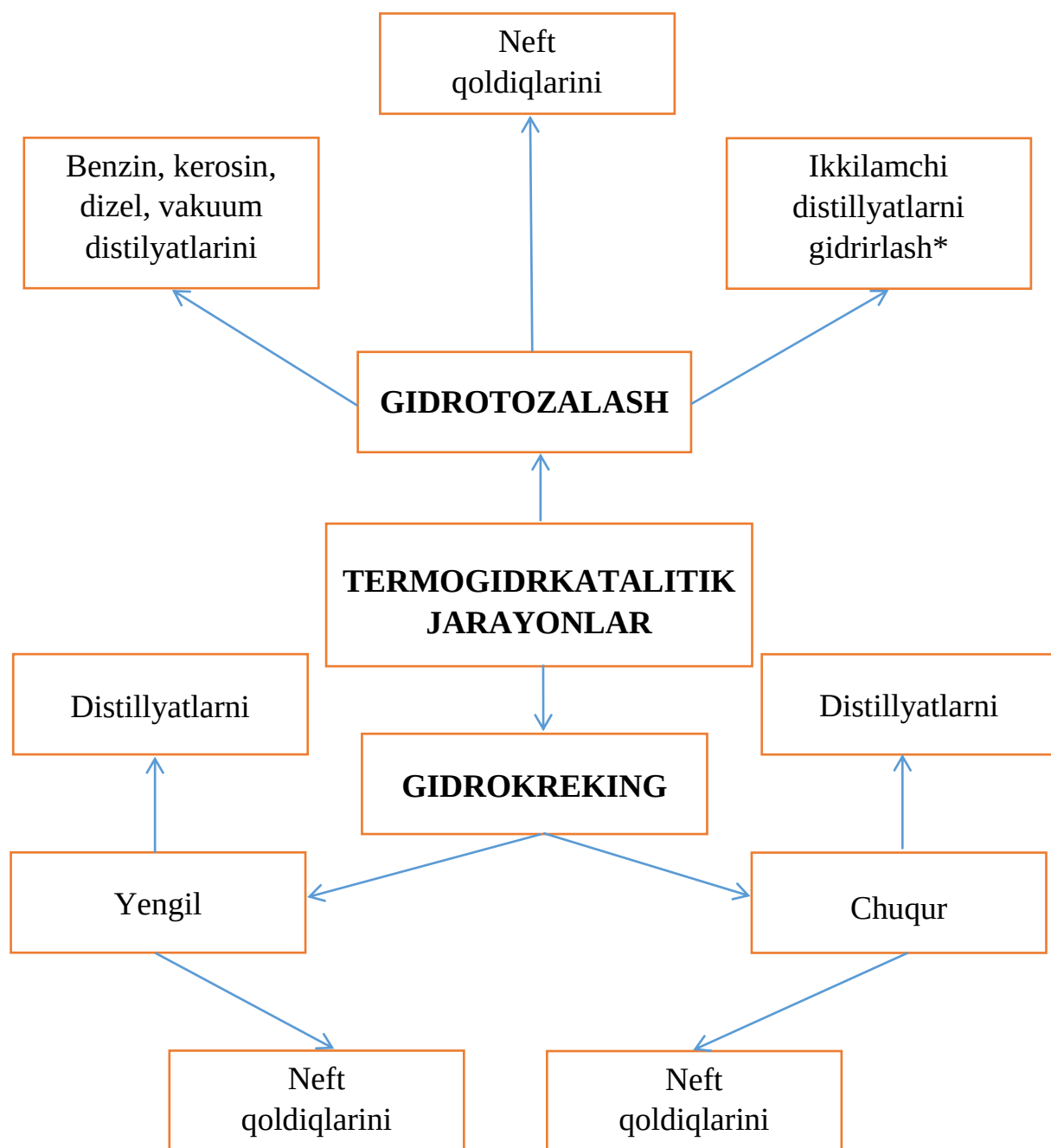
Gidrokreking – bu nafaqat neft fraksiyalarini tozalash, balki xomashyo molekulalarini izomerizatsiyalash va destruksiyalash imkonini beruvchi jarayondir. Shuning uchun xomashyo komponentlarini destruksiyasi (konversiyasi) 10% kamroqni tashkil etsa, ushbu gidrogenizatsion jarayon gidrotozalash deyiladi. Agar xomashyo konversiyasi 10-50% tashkil etsa yengil gidrokreking, 50% ko'p bo'lsa chuqur gidrokreking deyiladi.

Gidrotozalash jarayoniga distillyatlar va neft qoldiqlarini gidrotozalash hamda ikkilamchi distillyatlarni gidrirlash jarayonlari kiradi.

Distillyatlarni gidrotozalash jarayonini neft qoldiqlarini gidrotozalashdan asosiy farqi, neft qoldiqlari gidrotozalash jarayonidan oldin, nikel, vannadiy, temir va boshqa shu kabi og'ir metallar birikmalaridan tozalanishi shart.

Ikkilamchi distillyatlarni **gidrirlash** asosan, xomashyo tarkibidagi olefin uglevodorodlarni gidrirlashga yo'naltirilgan jarayondir. Bunda birdaniga reaksiya issiqlik effekti oshadi. To'yinmagan uglevodorodlarni gidrirlash reaksiyasi ekzotermik va shuni hisobiga katalizator qatlamida ham harorat o'zgarishi shiddatli amalga oshadi.

Quyidagi chizmada gidrogenizatsion jarayonlarni klassifikatsiyasi keltirilgan (9.1 – rasm).

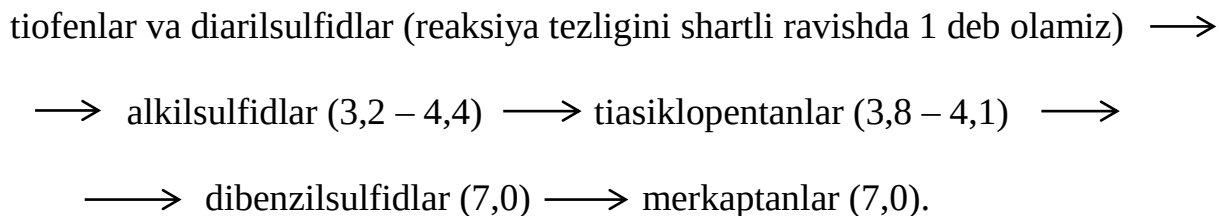


9.1 – rasm. Termogidrokatalitik jarayonlar klassifikatsiyasi

**Ikkilamchi distillyatlarga termik kreking, visbreking, kokslash, piroliz, katalitik kreking, ya'ni to'yinmagan va aromatik uglevodorodlar ko'p miqdorda chiquvchi jarayonlarning distillyatlar: benzin, kerosin, dizel va vakuum fraksiyalari kiradi.*

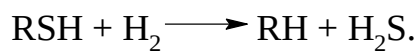
9.1. Gidrotozalash jarayoni kimyosi va katalizatorlari

Gidrotozalash jarayonini asosiy reaksiyalariga C-S, C-N va C-O bog‘larini destruksiya kiradi. Bunda oltingugurtli birikmalarni gidrogenoliz tezligi quyidagi qator bo‘yicha ortadi:

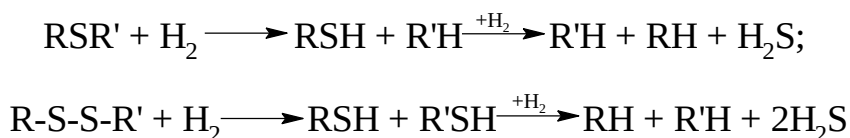


Geteroatomli birikmalar uglevodorodlarga nisbatan oson gidrogenolizlanadi, shuning uchun ular xomashyo tarkibidan vodorod sulfid, ammiak va suv sifatida chiqib ketadi. Barchasidan oldin oltingugurt, keyin esa kislorod va eng so‘ngida azotli birikmalar tozalanadi. Metall tuzlari katalizator yuzasiga o‘tiradi va uni zaharlaydi.

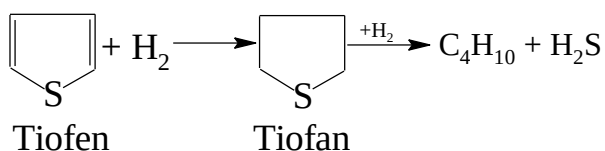
Merkaptanlar vodorod sulfid va uglevodorodga parchalanadi:



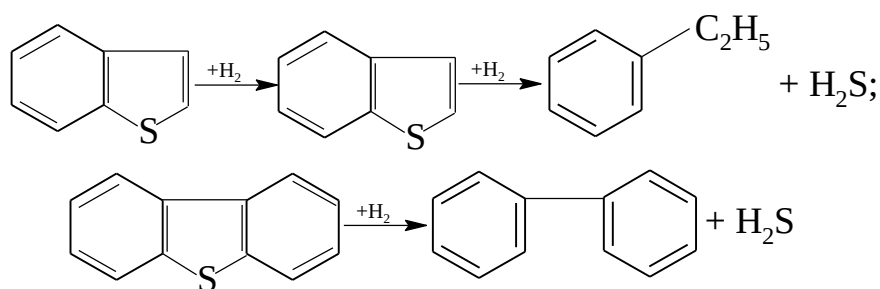
Sulfidlar va disulfidlar merkaptanlar hosil bo‘lishi orqali vodorod sulfidgacha gidrirlanadi:



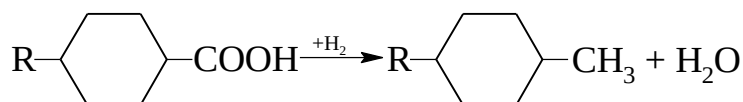
Siklik sulfidlar alifatik uglevodorodlar va vodorod sulfidga parchalanadi:



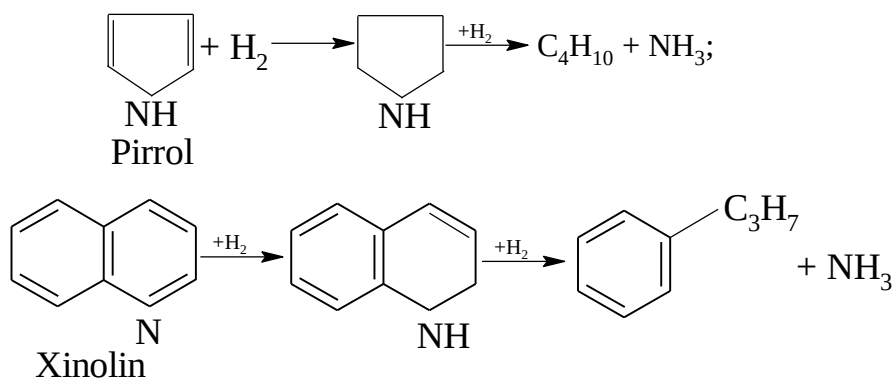
Benzo- va dibenzotiofenlar quyidagi sxema bo‘yicha o‘zgaradi:



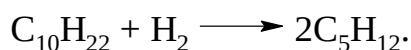
Kislorodli birikmalar uglevodorod va suvga parchalanadi:



Azotsaqlagan birikmalarni gidrirlanishi natijasida ammiak va uglevodorodlar hosil bo'ladi:



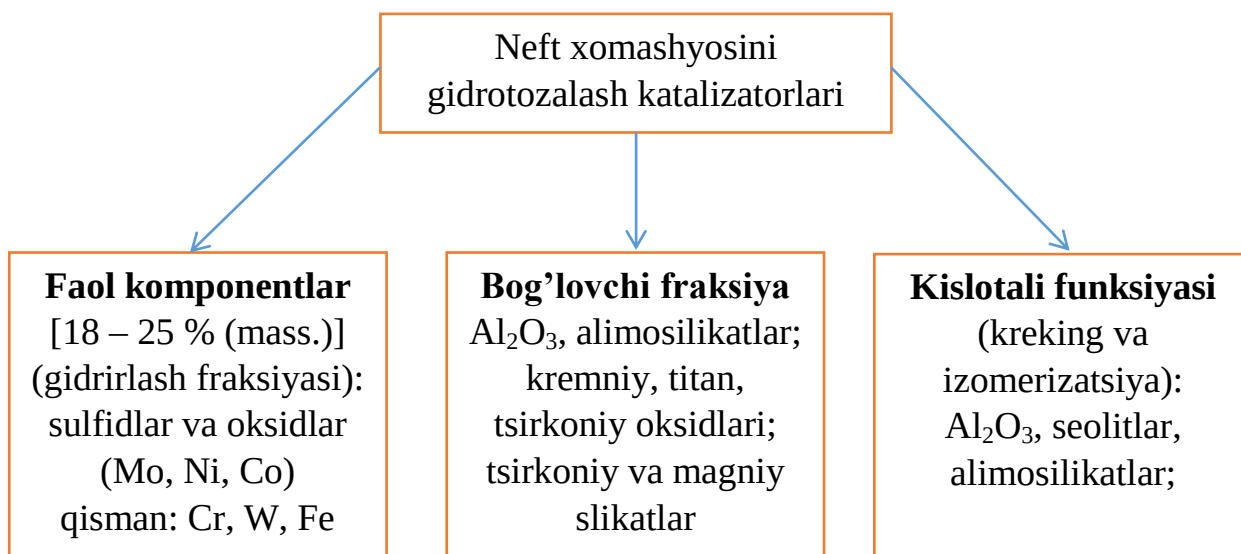
Shu bilan birga, qisman gidrokreking reaksiyalari ham borishi mumkin:



Ushbu jarayonlar uchun sanoatda alyumokobaltmolibdenli (AKM) va alyumonikelmolibdenli (ANM) katalizatorlar qo'llaniladi, ushbu katalizatorlarning tarkibi va asosy komponentlari quyida keltirilgan.

Gidrotozalash katalizatorlari uch asosiy komponentdan iborat.

1. Gidrirlash-degidrirlash funksiyasini bajaruvchi (Mo, Ni, Co, gohida Cr, W, Fe kabi metallarning sulfidlari va oksidlari) faol komponentlar;
2. Kislotalilik funksiyasiga javob beruvchi birikmalar (aluminium oksidi, seolitlar va amorf alyumosilikatlar). Ularda kreking, izomerizatsiya reaksiyalari boradi;



3. Bog'lovchilik funksiyasiga javob beruvchi birikmalar. Bu kislotalilik funksiyasiga ega moddalar (aluminiy oksidi, alyumosilikatlar), shu bilan birga kremniy, titan, sirkoniy oksidlari.

Ayrim hollarda benzin fraksiyalarini gidrotozalash qurilmalarida asosiy katalizatorlar sifatida ularni shakl vaqtida qo'shilgan seolit qo'shimchali alyumokobaltmolibdenli va alyumonikelmolibdenli katalizatorlar qo'llaniladi. Tarkibida Al, Co, Ni, Mo oksidlari saqlagan katalizatorlar ikki usulda sintez qilinadi: birinchi usulda – aluminiy gidrooksidini shimdirish va ma'lum metall tuzlari bilan aluminiy oksidi γ -Al₂O₃ cho'ktirish bo'lsa, ikkinchi usul aluminiy oksidiga Co, Ni va Mo tuzlarini seolit bilan birgalikdagi eritmalari shimdirish. Katalizatorlarni sintezi quyidagi bosqichlardan iborat: shimdirish (cho'ktirish), yuvish, quritish, toblash, qayta tiklash, xlorlash va oltingugurtlantirish. So'nggi yillarda benzin yoki dizel fraksiyalarini gidrotozalash jarayonlari uchun tarkibida seolit saqlagan Al-Co-Mo-O- yoki Al-Ni-Mo-O katalizatorlar qo'llanilmoqda.

Gidrotozalash qurilmalarini samaradorligini oshirish maqsadida, reaktorga joylashtirilgan katalizatorlarni alshinuvchi qatlami qo'llaniladi.

Katalizatorni tanlashda, ma'lum bir xomashyoni gidrotozalash natijalari yaxshi bo'lsa, uning barcha xomashyolarga qo'llashga maqsadga muvofiq deganini anglatmaydi. O'rta distillyatlar gidrotozalashi uchun qo'llanilgan katalizator,

benzin fraksiyalarini gidrotozalash uchun ishlamasligi mumkin. Shuning uchun, har bir xomashyo uchun sinovdan o'tgan katalizatorlarni qo'llash lozim. Sinov natijalariga qarab ma'lum bir katalizator va uning ishchi rejimlarini tanlanishi kerak.

Alyumokobaltmolibden sanoat katalizatori yuqori tanlovchanlik xossasiga ega. Ushbu katalizator to'yinmagan va geteroatomli birikmalarni to'yinish reaksiyalarida juda faol bo'lsada, C-C bog'larini ajralishi yoki aromatik uglevodorodlarni to'yinishi ushbu katalizator ishtirokida deyarli bormaydi. Katalizator C-S bog'larini uzish reaksiyalarida faol va yuqori termik barqarorlik namoyon etadi, shuning uchun uning ishlash davri ancha uzun hisoblanadi. Ushbu katalizatorning asosiy ustunligi, uning katalitik zaharlarga chidamliligidir. Bundan tashqari, ushbu tipdagi katalizatorlar uchun ikkilik bog'larni to'yintirish, uglerod-azot, uglerod-kislorod va bog'larni uzish reaksiyalarida juda faolligi sababli, uni deyarli barcha neft fraksiyalarini gidrotozalash jarayonlarida qo'llaniladi.

Alyumonikelmolibdenli katalizator ikkilik bog'larni to'yintirish va geteroatomli bog'larni buzish reaksiyalarida nisbatan past faollik namoyon etsada, aromatik uglevodorodlarni gidrirlanish reaksiyalarida (AKM katalizatoriga nisbatan 10-50% yuqori ko'rsatkichga ega) va azotli birikmalarni gidrirlanish (AKM katalizatoriga nisbatan 10-18% yuqori ko'rsatkichga ega) reaksiyalarida juda faol hisoblanadi.

Gidrotozalash katalizatorlari boshlang'ich faolligini quyidagi omillar sababli yo'qotishi mumkin:

Yuqori harorat. Reaksiya tezligini haroratni oshirish orqali tezlashtirish turli boshqarib bo'lmas jarayonlarini borishiga olib keladi. Koks va gazning hosil bo'lishi hisobiga katalizator o'z faolligini yo'qotadi va kerakli fraksiya chiqish unumi ham pasayadi. Yangi katalizatorni samarali ekspluatatsiya (ayniqsa AKM katalizatori uchun) reaktordagi haroratni to'g'ri tanlash orqali amalga oshirish mumkin. Odatda 320-370 °S ni tashkil etadi.

Katalizator faol komponentining yo'qotilishi. Katalizatorni 600 °S haroratda regeneratsiya vaqtida molibden uch oksidi bug'lanadi.

Hosil bo'lgan mahsulotlar desorbsiyasining past tezligi. Vodorodning past parsial bosimida katalizator yuzasida katalitik jarayon mahsulotlarini desorbsiyasi sekinligi, katalizator faolligini sezilarli darajada pasaytiradi.

Motor yoqilg'ilarini gidrotozalash sharoitida harorat va vodorod sulfid va vodorodning parsial bosimi – katalizatorni oksid yoki sulfid formasida saqlab turishi uchun asosiy ko'rsatkichlar hisoblanadi. Jarayon sharoitidan kelib chiqqan holda, nikel va molibden turli darajada oltingugurt bilan to'yinib turadi va bu ularning katalitik faolligiga ta'sir ko'rsatadi.

Tadqiqot natijalari molibden disulfidi va nikelning aralash sulfidlari $NiS+Ni_2S$ yuqori faollikni namoyon etishini ko'rsatdi. Shuning uchun, AKM va ANM katalizatorlari jarayonga kiritilishidan oldin sulfidlanishi kerak. Gidrotozalash jarayonini sanoat qurilmalari vodorod tarkibida kam miqdorda vodorod sulfidning bo'lishi, katalizator faol metallarini sulfidlashda yetarli hisoblanadi.

Katalizatorlarni faollashtirish maqsadida turli promotorlardan foydalaniladi. Gidrotozalashning ayrim katalizatorlarini fizik-kimyoviy xossalari quyidagi jadvalda keltirilgan (9.1 – jadval).

9.1 – jadval

Gidrotozalash katalizatorlari fizik-kimyoviy xossalari

Ko'rsatkich	AKM	AHMC	ГО-70, ТНК-2000	ГКД-205
Faol komponentlar miqdori, % (mass.)				
MoO_3	13	13	12	12
NiO	–	4,5	–	4
CoO	4,5	–	4	0,5
Uyulgan zichlik, kg/m^3	670	670	760	650
Mustahkamlik indeksi, $10^{-4} N/m$	1,1	1,1	2,2	2,1
G'ovakli tuzilish ko'rsatkichi				
Solishtirma yuza, m^2/gr	120	120	220	250

Govak hajmi, sm^3/gr	0,5	0,5	0,5	–
Granula o'lchami, mm:				
diametri	4,5	4,5	2	1,8
uzinligi	6	6	5	–
Promotorlovchi qo'shimcha	–	5–7 % SiO_3	–	Seolit B_2O_5
Katalizatorni ishlash davri, yillar	3	3	6	4-6

Bugungi kunda gidrotozalash jarayonlari uchun eng yuqori ko'rsatkichli katalizatorlar *Holder Topce*, *Criterion*, *Chevron* kabi kompaniyalarda ishlab chiqariladi.

Barcha gidrotozalash katalizatorlari zaharlarga chidamli hisoblanadi. Biroq, uning faolligini vodorod saqlagan gaz bilan kiruvchi uglerod oksidi pasaytirishi mumkin. Gidrotozalash jarayoni sharoitida vodorod ta'sirida uglerod oksidi metangacha gidrilanadi va reaksiyada vodorod sarfi ko'payadi. Shuning uchun, katalizatorlarni faolligini yuqori darajada saqlab turish uchun vodorod saqlagan gaz tarkibida uglerod oksidi 0,1% oshmasligini ta'minlash darkor.

Buxoro neftni qayta ishlash zavodida naftani selektiv gidrotozalash uchun HR-406C 1.2 tipidagi kobalt-molibdenli katalizatordan foydalaniladi. Ushbu katalizatorning xususiyatlari quyida keltirilgan.

Markasi – HR-406C 1.2;

Nomlanishi – Kobalt-molibdenli katalizator;

Qo'llanishi – Naftani gidrotozalashda;

Tashqi ko'rinishi – Sebargalar shaklida moviy ekstrudatlar;

Zarrachalarning diametri, mm – $1,1 \div 1,3$;

Solishtirma yuzasi, m^2/g – 180;

Yuklash miqdori, m^3 – 26;

Xizmat muddati, yil – 5.

Buxoro neftni qayta ishlash zavodida gazoylni desulfizatsiyalash uchun HR 306C 1.2 tipidagi Alyumo-kobalt-molibdenli katalizatoridan foydalaniladi. Ushbu katalizatorning xususiyatlari quyida keltirilgan.

Markasi – HR 306C 1.2;

Nomlanishi – Alyumo-kobalt-molibdenli katalizator;

Qo‘llanishi– Gazoylni desulfizatsiyalashda;

Yoyuvchisi – Al_2O_3 (Alyuminiy oksid);

1. Donalar o‘lchami;

diametr, mm – 1,2;

uzunligi, mm – 4,0;

2. Faol komponentlar tarkibi, hajm.%:

kobalt (CoO) – 3,01;

molibden (MoO_3) – 14,0;

3. Yuza maydoni, m^2/g – 200;

4. Bo‘shliqlarning umumiy hajmi, sm^3/g – 0,5;

5. Voronka bilan yuklash zichligi, kg/l – 0,65;

6. Kompaktli yuklash zichligi, kg/l – 0,78;

7. Majaqlanishga to‘kiluvchan qarshiligi, MPa – 1,1;

8. Miqdori, m^3 – 64,5;

1-chi qatlam – 19,35;

2-chi qatlam – 45,15;

9. Yo‘qotishlar – 3,22.

9.2. Gidrotozalash katalizatorlari regeneratsiyasi

Katalizatorlarni ekspluatatsiyasi vaqtida vaqt o‘tishi bilan ular o‘z faolligini yo‘qotib boradi. Nisbatan kuchli zaharlar bo‘lib, oltingugurtli, smolasimon-asfaltenli moddalar va metall birikmalari hisoblanadi. Ayniqsa, metalli birikmalar katalizatorni qaytmas zaharlaydi.

Quyidagi jadvalda gidrotozalash katalizatorlarini turli xomashyolardagi ishlash davri keltirilgan (9.2 – jadval).

Jadvalda o'rtacha va yuqori ekspluatatsiya davri keltirilgan. Shuni alohida ta'kidlab o'tish joizki, katalizatorning ekspluatatsion davri xomashyoning fraksion va gruppaviy tarkibiga bog'liq bo'ladi.

Gidrotozalash katalizatorlarini regeneratsiyasi gaz-havoli yoki bug'-havoli usulda o'tkaziladi. Gaz-havo usulida koksni yoqish uchun tarkibida 0,5% dan ko'p bo'lmagan miqdorda kislorod saqlagan inert gaz qo'llaniladi, agar kislorodmiqdori ko'p bo'lsa, katalizator tarkibida 7-8% gacha koks bo'lishini hisobiga harorat ko'tarilib ketishi mumkin. Regeneratsiya so'ngida esa kislorod miqdori 2% dan oshmasligi lozim. Gaz-havoli regeneratsiya yuqori bosimda (3-4 MPa), harorat esa 550 °S dan oshmaligi kerak. Regeneratsiya 100-120 soat davomida o'tkaziladi.

9.2 – jadval

Gidrotozalash katalizatorlari ekspluatatsiya davri

Gidrotozalash xomashyosi	Ekspluatatsiyaning o'rtacha muddati, 1 kg katalizatorga m ³ xomashyo	Regeneratsiya soni	Ekspluatatsiyaning eng yuqori muddati, 1 kg katalizatorga m ³ xomashyo
To'g'ri haydalgan			
benzin	67,0	5	334
kerosin	50,0	4	201
dizel fraksiyasi	29,0	3,5	101,5
Vakuum gazoyili	24,2	2	52,5
Og'ir gazoyil	17,9	2,5	44,5
Benzin:			
kokslash	11,2	2,5	28
kreking	10,5	2,5	26,2
piroliz	11,6	2	23,1
Xomashyo qoldig'ining metallar bilan birgalikdagi miqdori, % (mass.)			
< 0,01	4,2	–	4,6
0 01 – 0,015	1,6	–	1,6

Par-havoli regeneratsiya jarayoni quyidagi sharoitlarda o'tkaziladi:

- jarayon atmosfera bosimga yaqin bosimda o'tkaziladi;
- 1 m³ katalizator uchun bug' sarfi 350-900 m³ ni tashkil etadi;
- regeneratsiya vaqti gaz-havoli regeneratsiyaga nisbatan kamroq.

9.3. Hidrokreking jarayoni kimyosi va katalizatorlari

Gidrokreking – neftni qayta ishlash sanoatida eng tez rivojlanayotgan jarayonlardan biri hisoblanadi. So'nggi 20 yilda dunyoda gidrokreking qurilmalari to'rt baravarga ko'paydi va bugungi kunda ularning quvvati 250 mln m³/yil xomashyoni qayta ishlayapti. Jarayon ma'lum funksiyaga mo'ljallangan katalizatorni va ishchi rejimini tanlash orqali, neftni qayta ishlash sanoati uchun muhim bo'lgan, suyuq gaz, reaktiv va dizel yoqilg'ilari va shu bilan birga tovar moy uchun yuqori sifatli komponentlar olinadi.

Gidrokreking – reaktiv yoqilg'ilar resursini ko'paytiruvchi yagona fizik-kimyoviy jarayon hisoblanadi.

Gidrokreking jarayoni texnologiyalarini katta qismi distillyat xomashyosini (vakuum va atmosferali haydashning og'ir gazoyllari, kokslash va kreking gazoyllari, deasfaltizatlar). Gidrokreking uchun yuqori selektivlik va o'zgaruvchanli xos hisoblanadi: jarayon sharoiti o'zgarishi mahsulot chiqishiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Bir xil katalizatorlarda fraksiyalash, reaksiya harorati va quvvati kabi sharoitlarni o'zgartirish orqali turli maqsadli mahsulotlar olish mumkin.

Reaktiv yoki dizel yoqilg'isi ko'p olish uchun odatda bir bosqichli gidrokreking qurilmasi qo'llaniladi. Ikki bosqichli gidrotozalash qurilmasini qo'llanilganda reaktiv yoki dizel yoqilg'isini chiqish miqdori sezilarli darajada kamayadi. Biroq, ikki bosqichli gidrokreking qurilmasiga turli xossaligi xomashyolarni qo'llash va bu orqali mahsulot chiqish assortimentini o'zgartirish imkoniyati mavjud.

Jarayon kimyosi. Hidrokreking jarayonida boruvchi reaksiyalarning aksariyati katalitik kreking jarayoni reaksiyalari bilan bir xil. Ammo, vodorod ishtirokida barcha oraliq olefin birikmalar hosil bo'lishini to'xtatadi. Neft xomashyosini hidrokreking qilishdagi asosiy reaksiyalar va hosil bo'luvchi birikmalar 9.3 – jadvalda keltirilgan.

9.3 – jadval

Neft xomashyosini hidrokrekinglashning asosiy reaksiyalari va mahsulotlari

Chiquvchi xomashyo birikmalar	Reaksiyalar	Gidrokreking mahsulotlari
<i>n</i> -Alkanlar	Izomerizatsiya, zanjir uzilishi (kreking)	Past haroratda qaynovchi izoalkanlar
Sikloalkanlar	Halqaning ochilishi, izomerizatsiya, gidrodealkillash	Siklopentanlar, C ₆ –C ₉ <i>n</i> -alkanlari va past haroratda qaynovchi izoalkanlar
Alkilarenlar	Izomerizatsiya, disproporsiyalash, gidrodealkillash	C ₆ –C ₉ alkilarenlar, past haroratda qaynovchi izoalakanlar va sikloalkanlar
Sikloalkanoarenlar	Halqa ochilishi	C ₆ –C ₉ alkilarenlar, past haroratda qaynovchi izoalakanlar va sikloalkanlar
Polisiklik arenlar	Gidrirlash	C ₆ –C ₉ alkilarenlar, past haroratda qaynovchi izoalakanlar va sikloalkanlar
Alkenlar	Izomerizatsiya, zanjir uzilishi (kreking), gidrirlash	Past haroratda qaynovchi izoalkanlar

Gidrokreking katalizatorlari. Jarayon moddiy balansi va mahsuloti sifati, ushbu jarayonda qo'llaniluvchi katalizator xossalariga bevosita bog'liq. Jarayondan olinuvchi maqsadli mahsulotga qarab gidrirllovchi yoki krekinglovchi funktsiyaga ega katalizatorlar qo'llaniladi.

Vakuum gazoylini gidrokrekinglash jarayoni katalizatorlari quyidagi asosiy komponentlardan iborat:

- katalizator izomerizatsiyalash va parchalash funksiyasini ta'minlovchi kislotali (amorfli yoki kristalli alyumosilikat - seolit) yoki aluminiy oksidi; katalizator kislotaligini oshirish uchun galogenlar qo'shilishi mumkin;
- katalizatorida gidrirlash va parchalash funksiyasini bajaruvchi metall birikmalar yoki ularning aralashmalarining oksidli yoki sulfidli formasi;
- katalizator g'ovaklilik tuzilishi va mexanik mustahkamligiga ta'sir etuvchi bog'lovchilar.

Vakuum gazoylini gidrokrekinglash jarayoni uchun sanoatda turli kimyoviy tarkibli katalizatorlar qo'llaniladi. Biroq, ulardagi gidrirlash metalli sifatida Ni(Co) va Mo(W) mavjud bo'ladi.

Gidrokreking katalizatorlarini faolligini oshirish maqsadida, ular tarkibiga turli promotorlar ham qo'shilishi mumkin: reniy, rodiy, iridiy va h.k. Bog'lovchi sifatida esa kislotali komponent (aluminiy oksidi, alyumosilikat), shu bilan birga kremniy, titan oksidlari, magniy- va sikroniysilikatlar qo'llaniladi.

Shunday qilib, mukammal gidrirlash va yuqori kislotali faollikka ega bo'lgan bifunksional gidrokreking katalizatori yordamida quyidagi xossalik mahsulotlar olish mumkin:

- kam miqdorda C_1 - C_3 yengil alkanlarning chiqishi;
- ko'p miqdorda butan fraksiyasining chiqishi (70-80 % gacha);
- C_5 - C_6 fraksiyasida izoalkanlar miqdorining ko'pligi (95 % gacha), bu gidrokreking benzinini oktan sonini tadqiqot usulida 86-88 punktda saqlab turish imkonini beradi;
- C_{7+} fraksiyasida ko'p miqdorda sikloalkanlarning (katalitik riforming uchun maqsadli xomashyo hisoblanadi) mavjudligi;
- kerosin fraksiyalarida izoalkanlar miqdorining ko'pligi va bisiklik aromatik uglevodorodlarning kamligi;

- dizel fraksiyasi tarkibida aromatik uglevodorodlar miqdorining kamligi. Bu esa qotish harorati ancha past bo'lgan, yuqori sifatli dizel yoqilg'ilari ishlab chiqarish imkonini beradi.

Xulosa qilib aytganda, ushbu bobda gidrotozalash jarayoni kimyosi va katalizatorlari, gidrotozalash katalizatorlari regeneratsiyasi, gidrokreking jarayoni kimyosi va katalizatorlari bo'yicha keng ma'lumotlar keltirilgan.

Tayanch so'z va iboralar

Termogidrokatolitik jarayon, vodorod saqlagan gaz, gidrotozalash, gidroshaffoflash, gidrooltingugurtsizlantirish, gidrodeparafinizatsiya, gidroizomerizatsiya, gidroderoamatizatsiya, gidrirlash, gidrokreking, gidrokonversiya, gidrodemallizatsiya, destruksiya, konversiya, gidrirlash.

Nazorat savollari

1. Termogidrokatolitik jarayonlarga qanday darayonlar misol bo'ladi?
2. Gidrogenization jarayonlar deb nimaga aytiladi?
3. Gidrogenzatsion jarayonlar qanday sinflarga ajratiladi?
4. Gidrotozalash jarayoni mohiyatini tushuntiring.
5. Buxoro neftni qayta ishlash zavodida naftani selektiv gidrotozalashda ishlatiladigan katalizatorning xarakteristikasini izohlang.
6. Buxoro neftni qayta ishlash zavodida gazoylni desulfizatsiyalashda ishlatiladigan katalizatorning xarakteristikasini izohlang.
7. Gidrotozalash jarayonini asosiy reaksiyalarini yozing.
8. Gidrotozalash katalizatorlari asosiy komponentlari nimadan iborat?
9. Gidrotozalash qurilmalarini samaradorligini oshirish maqsadida qanday jarayonlar amalga oshiriladi?
10. Gidrotozalash katalizatorlarining boshlang'ich faolligini qanday omillar sababli yo'qoladi?
11. Gidrotozalash jarayonlari uchun eng yuqori ko'rsatkichli katalizatorlarni ishlab chiqaruvchi kompaniyalar haqida gapiring.

12. Gidrotozalash katalizatorlarini turli xomashyolardagi ishlash davrini tushintiring.
13. Gidrotozalash katalizatorlarini par-havoli regeneratsiya jarayoni qanday sharoitlarda o'tkaziladi?
14. Gidrokreking jarayoni mohiyatini tushintiring.
15. Gidrokreking jarayonida boruvchi asosiy reaksiyalarni keltiring.
16. Vakuum gazoylini gidrokrekinglash jarayoni katalizatorlari qanday komponentlardan iborat.
17. Gidrokreking katalizatorlarini faolligini oshirish uchun qanday yo'l tutiladi?

IX-bobni mustahkamlash bo'yicha test savollari

1. Gidrotozalash jarayoni katalizatorini belgilang?

- a) Alyuminiy xlorid;
- b) Alyumosilikatlar;
- c) Platina va Palladiy;
- d) Al–Ni–Mo, Al–Co–Mo.

2. Gidrogenlash bu....

- a) Kimyoviy reaksiya jarayonida vodorod ajralishi;
- b) Kimyoviy reaksiya jarayonida vodorod birikishi;
- c) Kimyoviy reaksiya jarayonida suv birikishi;
- d) Kimyoviy reaksiya jarayonida suv ajralishi.

3. Degidrogenlash bu....

- a) Kimyoviy reaksiya jarayonida vodorod birikishi;
- b) Kimyoviy reaksiya jarayonida suv birikishi;
- c) Kimyoviy reaksiya jarayonida vodorod ajralishi;
- d) Kimyoviy reaksiya jarayonida suv ajralishi.

4. Buxoro neftni qayta ishlash zavodida naftani selektiv gidrotozalash uchun qanday tipdagi katalizatordan foydalaniladi?

- a) ARI-100L katalizatorini neytrallash uchun;
- b) HR-406C 1.2 tipdagi kobalt-molibdenli;

- c) CR-401 tipidagi Alimoplatinali katalizator;
 - d) HR 306C 1.2 tipidagi Alyumo-kobalt-molibdenli.
- 5. Buxoro neftni qayta ishlash zavodida gazoylni desulfizatsiyalash uchun qanday tipdagi katalizatorlardan foydalaniladi.**
- a) ARI-100L katalizatorini neytrallash uchun;
 - b) CR-401 tipidagi Alimoplatinali katalizator;
 - c) HR-406C 1.2 tipidagi kobalt-molibdenli;
 - d) HR 306C 1.2 tipidagi Alyumo-kobalt-molibdenli.
- 6. BNQIZdi kerosinni dimerkaptanlash qurilmasi (12-qurilma)da qanday tipdagi katalizator ishlatiladi?**
- a) ARI-100L katalizatori;
 - b) CR-401 tipidagi Alimoplatinali katalizator;
 - c) HR-406C 1.2 tipidagi kobalt-molibdenli;
 - d) HR 306C 1.2 tipidagi Alyumo-kobalt-molibdenli.
- 7. Buxora neftni qayta ishlash zavodi gazoylni gidrotozalash jarayonida ishlatiladigan HR-306C 1,2 tipdagi katalizatorning solishtirma yuzasini belgilang?**
- a) $200 \text{ m}^2/\text{g}$;
 - b) $220 \text{ m}^2/\text{g}$;
 - c) $240 \text{ m}^2/\text{g}$;
 - d) $260 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 8. Buxoro neftni qayta ishlash zavodi gazoylni gidrotozalash jarayonida ishlatiladigan HR-306C 1,2 tipdagi katalizatorning uzunligi necha millimetr?**
- a) 4 mm;
 - b) 6 mm;
 - c) 8 mm;
 - d) 10 mm.
- 9. Buxoro neftni qayta ishlash zavodi gazoylni gidrotozalash jarayonida ishlatiladigan HR-306C 1,2 tipdagi katalizatorning diametri necha millimetr?**

- a) 1,2 mm;
- b) 1,4 mm;
- c) 1,6 mm;
- d) 1,8 mm.

10. Buxoro neftni qayta ishlash zavodi gazoylni gidrotozalash jarayonida ishlatiladigan HR-306C 1,2 tipdagi katalizatorning shakli qanaqa?

- a) Sharikli shakilda;
- b) Halqali shaklda;
- c) Tabletka shaklida;
- d) Silindrik shaklda.

11. Buxoro neftni qayta ishlash zavodi naftani gidrotozalash jarayonida ishlatiladigan HR-406C 1,2 tipdagi katalizatorning shakli qanaqa?

- a) Sharikli shaklda;
- b) Halqali shaklda;
- c) Tabletka shaklda;
- d) Sebgalar shaklda.

12. Buxoro neftni qayta ishlash zavodi naftani gidrotozalash jarayonida ishlatiladigan HR-406C 1,2 tipdagi katalizatorning solishtirma yuzasini belgilang?

- a) $180 \text{ m}^2 / \text{g}$;
- b) $200 \text{ m}^2 / \text{g}$;
- c) $220 \text{ m}^2 / \text{g}$;
- d) $240 \text{ m}^2 / \text{g}$.

13. Buxoro neftni qayta ishlash zavodi naftani gidrotozalash jarayonida ishlatiladigan HR-406C 1,2 tipdagi katalizatorning xizmat muddati necha yil?

- a) 5 yil;
- b) 6 yil;
- c) 7 yil;
- d) 8 yil.

- 14. Buxoro neftni qayta ishlash zavodi naftani gidrotozalash jarayonida ishlatiladigan HR-406C 1,2 tipdagi katalizatorning diametri necha millimetr?**
- a) 1,1-1,3 mm;
 - b) 2,1-2,3 mm;
 - c) 3,1-3,3 mm;
 - d) 4,1-4,3 mm.
- 15. Gidrotozalash reaksiyalari qanday faol markazlar hisobiga boradi?**
- a) Metall gidridlari;
 - b) Kristallar;
 - c) Metall oksidlari;
 - d) Metall sulfidlari.
- 16. Benzin va dizel yoqilg'ilarni gidrotozalashda qaysi katalizatorlar qo'llaniladi?**
- a) Platinali;
 - b) Alyumo-temir-rux;
 - c) Rux-temir-platina;
 - d) Alyumo kobalt molibden, alyumo nikel molibden.

X-BOB. ALKILLASH JARAYONLARI VA KATALIZATORLARI

Alkillash jarayoni so‘nggi yillarda ishlab chiqilgan zamonaviy jarayonlardan biri bo‘lib, asosan yuqori oktanli benzin ishlab chiqarish uchun yuqori detonatsion barqarorlikka ega bo‘lgan komponent ishlab chiqarish uchun xizmat qiladi.

10.1. Alkillash jarayoni

Alkillash jarayoni maqsadi – yuqori oktanli alkilat olishdir. Alkilat (alkillash jarayonidan o‘tgan benzin fraksiyasi) AQShda yangi tarkibli reformlangan avtomobil benzini ishlab chiqarish uchun «suyuq oltin» deb atalgan. Chunki uning detonatsion barqarorligi tadqiqot usulida ham motor usulida deyarli bir xil va tarkibida alkenlar, aromatik uglevodorodlar, xususan benzol, oltingugurtli birikmalar saqlamaydi va Reyd bo‘yicha past to‘yingan bug‘ bosimiga ega. Bundan tashqari, u neftni qayta ishlashdagi past tannarxli xomashyoni qayta ishlab olinadi.

Neftni chuqur qayta ishlash ko‘p miqdorda olefinlarga boy neftni qayta ishlash zavodlari gazlarini hosil bo‘lishiga olib keladi. Neftni qayta ishlash zavodalari olefinlarini kimyoviy qayta ishlash orqali, qo‘shimcha motor yoqilg‘ilari olish mahalliy va xorijiy neftni qayta ishlash sanoatining muhim vazifalaridan biri bo‘lib hisoblanadi. Bunda izobutanni etilendan amilengacha bo‘lgan olefinlar bilan alkillash ko‘proq ahamiyat kasb etadi. Alkilat benzinning ideal komponenti bo‘lib hisoblanadi. U past uchuvchanlikni namoyon etibgina qolmay, tarkibida deyarli to‘yinmagan va aromatik uglevodorodlar saqlamaydi hamda yuqori oktan sonini ham namoyon etadi.

Bugungi kunda tovar benzinga alkilat qo‘shish miqdori Rossiyada 1% dan kamroqni, AQSHda esa 10 % ni tashkil etmoqda.

10.2. Olefinlarni izobutan bilan alkillash

1932 yilda rus kimyogari V.N. Ipatev birinchi marta o‘sha darvda «inert» uglevodorod deb atalgan izobutan bilan olefinlarni alkillashni ko‘rsatib berdi.

Katalizator sifatida AlCl_3 qo'llanilgan. So'ngra boshqa katalizator ishtirokida ishlab chiqilgan alkillash reaksiyalari (sulfat kislota va vodorod ftorid) sanoatga joriy etilgan.

Sulfat kislota yordamida alkillash jarayoni birinchi sanoat qurilmasi 1930 yil oxirlarida, vodorod ftorid yordamida alkillash esa 1942 yilda sanoat qurilmasi qurilgan. Ushbu jarayon qurilmalarining maqsadi tovar aviakerosini uchun yuqori oktanli komponent ishlab chiqarish bo'lgan bo'lsa, urush yillaridan so'ng ushbu qurilmalar tovar avtomobil benzinini detonatsion xossalarini yaxshilashga qaratilgan.

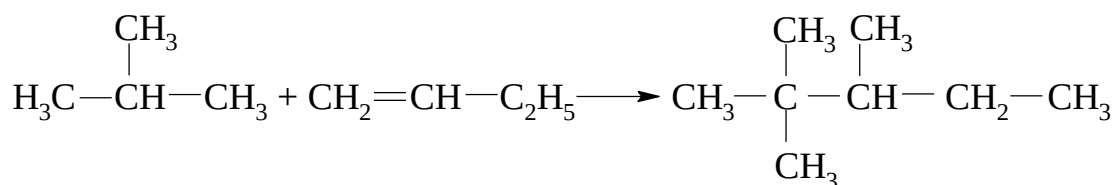
Alkilatning benzin komponenti sifatidagi bahosi bugungi kunda metil-tret-butil efiridan voz kechish natijasida ortib bormoqda.

10.3. Alkillash jarayoni kimyosi

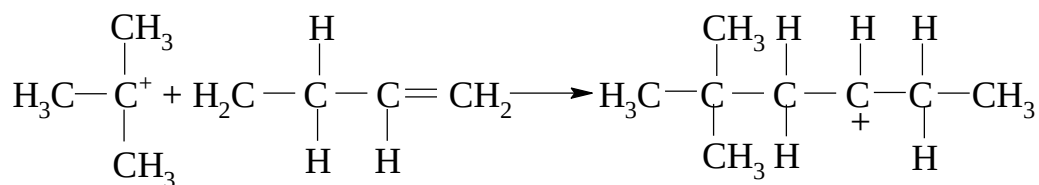
Bugungi kunda alkillash jarayonlari uchun katalizatorlar sifatida nisbatan ko'proq sulfat kislota va vodorod ftorid qo'llaniladi. Vodorod ftoridning zaharlilik xossasi yuqoriligi sababli, keyingi yillarda sulfat kislota alkillash qurilmalari nisbatan ko'proq qo'llanilmoqda.

Alkillash jarayonini qattiq katalizatorlar ishtirokida olib borish faqatgina laboratoriya sharoitida amalga oshirilgan xolos.

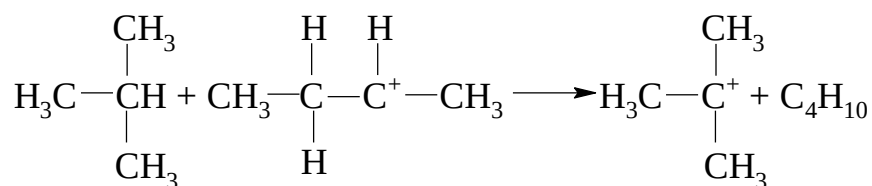
Yuqori oktanli benzin komponenti olish uchun izobutanni olefinlar yordamida alkillash jarayonining asosiy reaksiyasi – butilenni izobutan birikib izooktanni hosil qilishi hisoblanadi:



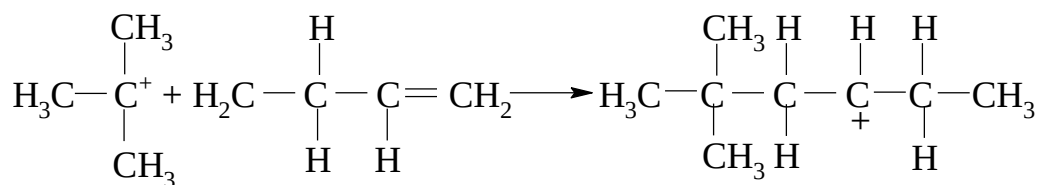
Alkillash reaksiyalari kislotali katalizatorlarda karboniy-ionli mexanizmida boradi. Buni izobutanni α -butilen bilan sulfat kislotali alkillash misolida ko'rib chiqamiz. Reaksiyaning birinchi bosqichida alken katalizator bilan ta'sirlashib, katalizator o'z protonini alkenga beradi:



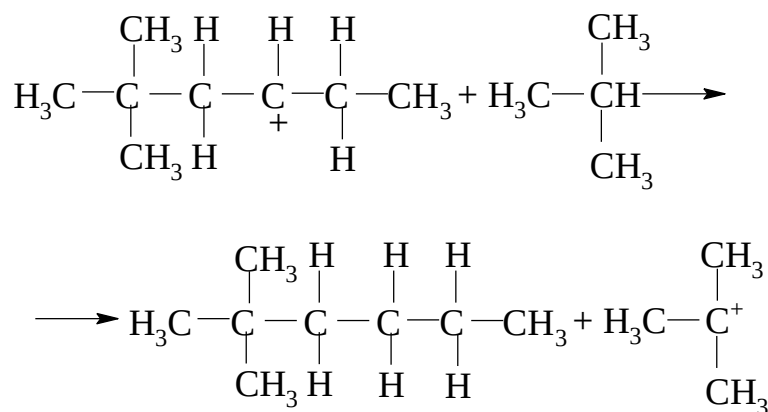
Shundan so‘ng, polimerizatsiya reaksiyasi borish ehtimoli bo‘lsada, jarayonning sanoat qurilmasi sharoitida (past harorat, izobutanning ko‘pligi) polimerizatsiya jarayoni borish ehtimoli pasayadi. So‘ng izobutan birikadi:



Keyingi bosqichda yangi karboniy ionining hosil bo‘lishi hisobiga zanjir kattalashishi sodir bo‘ladi:



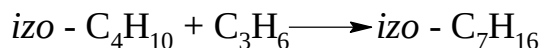
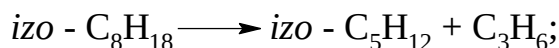
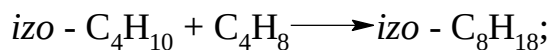
Ushbu bosqichda hosil bo‘lgan barcha izooktil-ionlari oxirida, uchlamchi uglerod atomidan vodorodni uzib, izobutan bilan ta’sirlashadi, masalan:



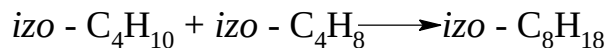
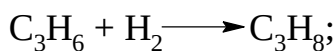
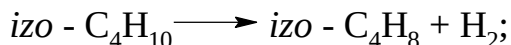
Bunda reaksiyaning so‘nggi mahsuloti olinadi va so‘ngra yana karboniyning faol uchlamchi ioni hosil bo‘lib, qurilmaga kiritilayotgan yangi olefin molekulari bilan ta’sirlashadi.

Jarayonda izooktan bilan birgalikda izobutanni propilen bilan ta'sirlashishi hisobiga izogeptan, amilen bilan ta'sirlashishi hisobiga esa oktan soni tadqiqot usuli bo'yicha 88, motor usulida 87 punktni tashkil etuvchi izononan olinadi. Jarayonda yonaki reaksiyalar (destruktiv alkillash, vodorodning qayta taqsimlanishi, polimerizatsiya va depolimerizatsiya, kreking, disproporsionlanish) borishi natijasida izooktandan oktan soni past bo'lgan birikmalar ham hosil bo'ladi.

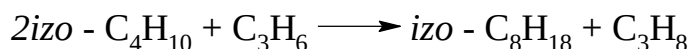
Destruktiv alkillash – bu hosil bo'lgan izoparafın uglevodorodlarini parchalanishi va sintez-parchalanishi natijasida yangi uglevodorodlarni hosil bo'lish reaksiyasi bo'lib, ular ham izobutan bilan reaksiyaga kirishadi, masalan:



Vodorodni qayta taqsimlanishi izobutanni qisman degidriralanib izobutilen hosil bo'lishi hisobiga sodir bo'ladi. Hosil bo'lgan izobutilen izobutan bilan ta'sirlashib izooktanni hosil qiladi. Izobutanni propilen bilan ta'sirlashishi hisobiga izogeptanlar bilan birga izooktanlar ham hosil bo'ladi.

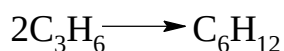


Summa holatida quyidagicha yozish mumkin.

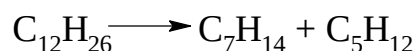


Bunday turdagi oʻzgarish avtoalkillanish deb ataladi. Chunki bu yoʻnalishda izobutanni sarfini ortishi va nisbatan arzon propanning hosil boʻlishi kuzatiladi.

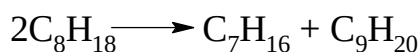
Polimerizatsiya reaksiyasi borishi ham maqsadga muvofiq emas, ushbu reaksiya natijasida nisbatan ogʻir molekulyar massali olefinlar hosil boʻladi:



Kreking reaksiyasi parafinlarni parchalanib parafin va olefinlarni hosil boʻlishiga olib keladi:



Parafinlarni *disproporsionlanishi* kam va koʻp miqdordagi uglerodli parafinlarni hosil boʻlishiga olib keladi:



10.4. Alkillash katalizatorlari

Alkillash jarayoni katalizatorlari sifatida 90-100% konsentratsiyali sulfat kislota, vodorod ftorid va qattiq seolitli katalizatorlar qoʻllanilishi mumkin. Sanoatda suyuq katalizatorlar qoʻllaniladi.

Alkillash reaksiyalarini suyuq kislotalar yordamida olib borish, ushbu jarayonning dunyodagi keng tarqalgan anʼanaviy texnologiyasi hisoblanadi. Hozirda dunyoda vodorod ftorid bilan ishlaydigan 100 ta va sulfat kislotali alkillashning esa 200 ta qurilmasi mavjud boʻlib, ularning umumiy quvvati 60 mln. tonna/yilni tashkil etadi.

Alkillash jarayonlarini suyuq kislotali texnologiyalari (vodorod ftoridli va sulfat kislotali alkillash) joriy etish birmuncha qimmat hisoblanadi. Buning asosiy sababi anʼanaviy alkillash jarayonlarida qoʻllaniladigan katalizatorlar uchun sarflanadigan xarajatlar hisoblanadi.

Alkillashning yangi katalizatorlarini yaratishning sanoat xarajatlari, reforming (alyumoplatinali katalizatorlar) va gidrotozalash

(alyumokobaltmolibden, alyumokobaltnikelli katalizatorlar) kabi ko'p tonnali jarayonlarning birgalikdagi xarajatlaridan ham ko'p bo'lib, faqatgina katalitik kreking jarayoni katalizatorlari xarajatlaridan bir oz kam hisoblanadi. Shu bilan birgalikda katalitik alkillash jarayoni boshqa asosiy neftni qayta ishlash jarayonlari quvvatidan o'nlab barobar kamdir.

Buning sababi sulfat kislotaning solishtirma sarfi, riforming katalizatorlari sarfidan ≈ 1000 barobar, kreking katalizatorlari xarajatlaridan ≈ 100 barobar ko'pligidadir. Bir tonna maqsadli mahsulot uchun sulfat kislotaning alkillash jarayonidagi sarfi 80-100 kg ni tashkil etadi.

Yuqori solishtirma sarf alkillash katalizatorning asosiy kamchiligi bo'lsada, bundan ham boshqa bir qancha kamchiliklari ham mavjud:

- vodorod ftorid va sulfat kislotaning korrozion ta'siri va yuqori zaharliligi;
- ishlatilgan kislotalarni utilizatsiyalash zarurati;
- alkilatni reaksiya aralashmadan ajratish va neytralizatsiyalash zaruriyati;
- jarayonning inson va tabiat uchun yuqori ekologik xavfliligi.

Mavjud kamchiliklarga qaramay, sulfat kislota va vodorod ftorid alkillash katalizatorlari sifatida quyidagilarni o'zida namoyon etadi:

- yuqori tanlovchanlik;
- nisbiy arzonligi;
- katalitik faollikni uzluksiz ta'minlab turish imkoniyati.

Ushbu afzalliklari sababli ular bugungi kunda ham alkillash katalizatorlari sifatida keng qo'llanilib kelinmoqda.

Sulfat kislotaning ahamiyati. Izobutanni butilenlar bilan alkillashda 90-98 %-li sulfat kislota, propilen bilan alkillashda esa 98-100 %-li sulfat kislota ishlatiladi. Sulfat kislotaning past konsentratsiyalarida uning protonli kuchi pasayadi va buning natijasida vodorod ko'chishi sekinlashadi hamda jarayon selektivligi pasayadi, polimerizatsiya reaksiyalari borib yuqori molekular massali birikmalar hosil bo'ladi.

Alkilatni oktan sonini 94 %-li konsentratsiyali sulfat kislotada pasayishini, kislotani katalitik faolligini ortishi va buning natijasida trimetilpentanlarni past oktanli uglevodorodlarga konversiyasi va C_5 - C_7 uglevodorodlarning ko'payishi bilan tushuntirish mumkin.

Jarayonda qo'llaniluvchi katalizatorlar olefinlar polimerizatsiyasiga olib kelishi sababli, reaksiyon aralashmada olefinlar konsentratsiyasi sezilarli darajada kam bo'lishini ta'minlash lozim. Shu maqsadda izobutan oqimi bilan aralashtirilgan xomashyo sistemada uzluksiz sirkulsiyasi ta'minlanib turiladi.

Alkillanish jarayonida sekinlik bilan katalizator faolligini yo'qotib boradi: olefinlarni kislota bilan yonaki reaksiyalari hisobiga hosil bo'luvchi mahsulotlar va xomashyo tarkibidagi to'ynimagan uglevodorodlar va namlik bilan reaksiyaga kirishishi hisobiga kislota konsentratsiyasining tushishi va uning qorayishi. Kislota konsentratsiyasi pasayishi natijasida alkillash reaksiyalari sekinlashadi va olefinlarni polimerizatsiyalanishi oshadi. Reaksiyon hududdagi talab etiluvchi kislota konsentratsiyasi uni qisman yoki to'liq almashtirish hisobiga ta'minlanadi.

Vodorod ftorid kislotasini ahamiyati. Bu turdagi kislotani katalizator sifatida alkillash jarayonida qo'llanilishi haroratni 25-32 °S va bosimni – 0,7-0,8 MPa oraliqlarda ta'minlash imkonini beradi. Katalizator sifatida vodorod ftoridning sulfat kislotadan ko'ra quyidagi afzalliklari mavjud:

- katalizator regeneratsiyasi oson kechadi va uning sarfini kamaytiradi;
- reaktorni suv bilan sovutish imkoniyati mavjud (maxsus sovutish tizimiz alkillash jarayonini o'tkazish mumkin);
- alkillash agentini resurslarini ko'pligi, ushbu agent sifatida propilen-butilen fraksiyasini qo'llash mumkinligi.

Ushbu kislotaning asosiy kamchiliklari, uning yuqori zaharlanish darajasi va korrozion faolligi bo'lib, ushbu kislota katalizator sifatida qo'llanilayotgan vaqtda maxsus himoya usullari va qurilma jihozlarini tayyorlashda legirlangan metallarni qo'llash maqsadga muvofiq hisoblanadi.

Xulosa qilib aytganda, ushbu bobda alkillash jarayoni, olefinlarni izobutan bilan alkillash, alkillash jarayoni kimyosi, alkillash katalizatorlari bo'yicha keng ma'lumotlar keltirilgan.

Tayanch so'z va iboralar

Alkillash, alkilat, aviakerosin, yuqori oktanli komponent, karboniy ionini, destruktiv alkillash, vodorodning qayta taqsimlanishi, polimerizatsiya, depolimerizatsiya, kreking, disproporsionlanish, utilizatsiya, neytralizatsiya.

Nazorat savollari

1. Alkillash jarayoni mohiyati va katalizatorlari.
2. Alkillash katalizatorning asosiy kamchiligi nimada?
3. Alkillash jarayoni maqsadi va vazifalari.
4. Neftni chuqur qayta ishlashda alkillash jarayonining o'rni.
5. Olefinlarni izobutan bilan alkillash dastlabki bosqichlari.
6. Alkillash jarayonida kuzatiladigan kimyoviy reaksiyalar.
7. Destruktiv alkillash jarayoni mohiyatini tushuntiring.
8. Alkillash jarayonida sulfat kislotaning ahamiyati.
9. Alkillash jarayonida vodorod ftorid kislotasini ahamiyati.

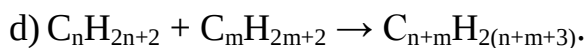
X-bobni mustahkamlash bo'yicha test savollari

1. Organik moddalarga bir valentli alkil guruhlarini kiritish jarayoniga nima deyiladi?

- a) Alkillash;
- b) Krekinglash;
- c) Gidrirlash;
- d) Polimerlash.

2. Quyidagilardan qaysi biri alkillash reaksiyasiga misol bo'la oladi?

- a) $C_nH_{2n+2} + H_2 \rightarrow C_nH_{2(n+1)}$;
- b) $C_nH_{2n+2} + C_mH_{2m} \rightarrow C_{n+m}H_{2(n+m+1)}$;
- c) $C_nH_{2n+2} + C_mH_{2m+1} \rightarrow C_{n+m}H_{2(n+m+2)}$;



3. n-butenni izobutan bilan o'zaro alkillash natijasida qanday modda olinadi?

- a) Izogeksan;
- b) Izooktan;
- c) Izobutilen;
- d) Izobutan;

4. n-butenni izobutan bilan alkillash qaysi element atomi bo'yicha boradi?

- a) Oltingugurt;
- b) Kislorod;
- c) Uglerod;
- d) Azot.

5. n-butenni izobutan bilan alkillash qaysi katalizator ishtirokida olib boriladi?

- a) Karbonat kislota;
- b) Nitrat kislota;
- c) Xlorid kislota;
- d) Sulfat kislota.

6. Alkillash reasiyasi boradigan jihozga nima deyiladi?

- a) Kristallizator;
- b) Alkilator;
- c) Reaktor;
- d) Ekstraktor.

7. Alkillash jarayonida hosil bo'lgan mahsulotga umumiy holatda nima deyiladi?

- a) Izomerizat;
- b) Hidrogenizat;
- c) Rifformat;
- d) Alkilat.

8. Alkillash jarayoni katalizatorini belgilang?

- a) Alyumosilikatlar;

- b) Platina va Palladiy;
- c) Alyuminiy xlorid;
- d) Sulfat kislota va vodorod ftorid.

9. 1932 yilda rus kimyogari V.N. Ipatev birinchi marta izobutan bilan olefinlarni alkillashda qaysi katalizatorni qo'llagan?

- a) Alyumosilikatlar;
- b) Platina va Palladiy;
- c) Alyuminiy xlorid;
- d) Sulfat kislota va vodorod ftorid.

10. Sulfat kislota yordamida alkillash jarayoni birinchi sanoat qurilmasi nechanchi yil oxirlarida ishga tushirilgan?

- a) 1930 yil;
- b) 1942 yil;
- c) 1932 yil;
- d) 1911 yil.

11. Vodorod ftorid yordamida alkillash sanoat qurilmasi nechanchi yilda ilk bor qurilgan?

- a) 1930 yil;
- b) 1942 yil;
- c) 1932 yil;
- d) 1911 yil.

XI-BOB. POLIMERIZATSIYA JARAYONI VA KATALIZATORLARI

11.1. Olefinlarni polimerlash

Polimerizatsiya deb past molekulyar massali birikmalarni biriktirib, yonaki qo‘shimcha mahsulotlarsiz yuqori molekulyar massali moddalar olish reaksiyasiga aytiladi. Neftni qayta ishlashda bir nechta texnologiyalar qo‘llaniladi: propilen va butilenlarni polimerizatsiyalab yuqori oktanli benzin komponentlari olish (yoki oligomerizatsiya – xomashyoning 2-4 dan ko‘p bo‘lmagan molekulasini kondensatsiyasi hisobiga uncha yuqori molekulyar massaga ega bo‘lgan mahsulotlar olish); etilenni polietilengacha, propilenni polipropilengacha polimerizatsiyalash. Polietilen va polipropilen olish faqatgina neftni va gazni kimyoviy qayta ishlash zavodida piroliz va katalitik kreking jarayonlari mavjud bo‘lganda qo‘llash maqsadga muvofiq.

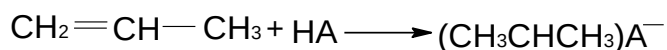
11.2. Oligomerizatsiya jarayoni katalizatorlari

Jarayon maqsadi – olefinlardan tovar avtobenzinlari uchun yuqori oktanli komponent – polimerbenzin olish.

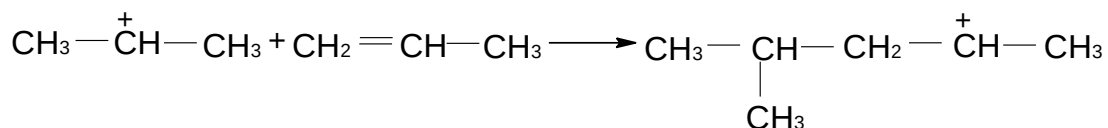
Jarayon asosi propilen va butilenlarni polimerizatsiya reaksiyasi hisoblanadi. Chegaralangan polimerizatsiya reaksiyasi natijasida uncha yuqori bo‘lmagan molekulyar massaga ega suyuq mahsulotlarni olish oligomerizatsiya, jarayon mahsuloti esa oligomer deb ataladi. Oligomerlar (dimerlar, trimerlar va tetramerlar) avtomobil benzini komponenti yoki moylar uchun qo‘ndirmalar va sintetik yuvuvchi vositalar olishda xomashyo sifatida qo‘llaniladi.

Jarayon karboniy-ionli mexanizm bo‘yicha boradi:

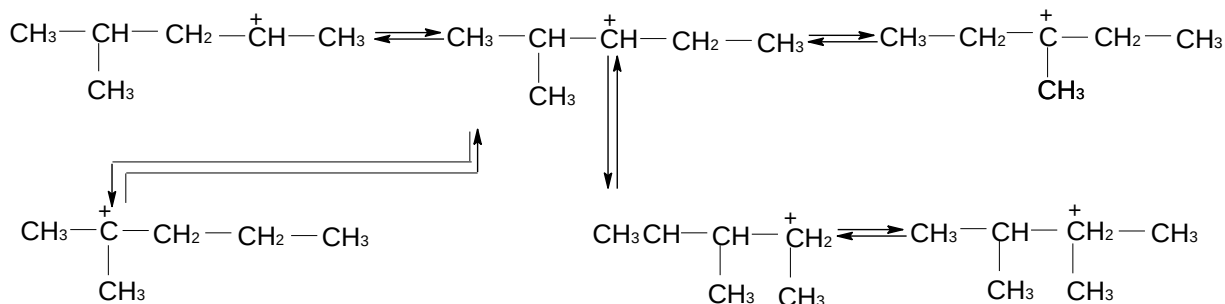
1. alkenni katalizatorida protonlanishi:



2. ionning bir yoki bir nechta alken molekulasiga birikishi va geksil ioni yoki C₉ va C₁₂ ionlarini hosil qiladi:



3. ionlarni izomerizatsiyalanib, ikkilachi karbokationlarni ancha mustahkam bo‘lgan uchlamchi karbokationlarga o‘tishi:



C₉ va C₁₂ ionlari ham izomerizatsiyalanadi, ammo ular tezda mahsulotlarga parchalanadi.

4. karbokation protonini katalizator yoki kiruvchi alkenga berishi.

Qurilma xomashyosi propan-propilen va butan-butilen fraksiyasi. Odatda xomashyo tarkibida propilendan yengil bo‘lgan uglevodorodni bo‘lishi maqsadga muvofiq emas, chunki etilen propilenni polimerizatsiyasida deyarli ishtirok etmaydi. Propilendan og‘ir bo‘lgan komponentlarning xomashyoda bo‘lishi qurilmada ortiqcha muammoga sabab bo‘lmasada, mahsulotlar tarkibini murakkablashtiradi.

Polimerbenzin ishlab chiqarish qurilmasida (propilen va butilen oligomerizatsiyasi) katalizatorlar sifatida quyidagilar qo‘llaniladi:

- qattiq fosfor kislotasi (u kizelgur kukuniga ortofosfor kislotasini shimdirib olinadi, ushbu modda 59-62 % erkin P₂O₅ saqlaydi);

- kvarsdagi suyuq fosfor kislotasi (u kislotali plyonkadan iborat kvarsli pesokdan tashkil topgan).

Jarayon harorati juda past bo‘lmasligi lozim. Chunki 130 °S haroratda polimerizatsiya o‘rniga nordon fosfor efirlari hosil bo‘lishi boshlanadi. Haroratni haddan tashqari yuqori bo‘lishi esa, polimer karbokationlarini parchalanishiga, bu esa alkenlarni alkadienlarga o‘tishiga olib keladi. Alkadienlarni polimerizatsiyasi

katalizator faolligini pasaytiradi. Ushbu jarayon uchun muqobil harorat 160 dan 230°S gacha hisoblanadi.

Yuqori bosim oligomerizatsiya mahsulotlarini suyuq fazada saqlab turish imkonini beradi. Jarayonda bosim 3,5-8,5 MPa ni tashkil etadi.

Qurilmadan olingan polimerbenzinning 93-95 % olefinlar tashkil qilib, ushbu benzin yuqori oktan soniga (motor usulida 96-97 punktga teng) va past kimyoviy barqarorlikka ega bo'ladi.

So'nggi yillarda oligomerizatsiya jarayoni uchun vodorod formalini, metall bilan promotorlangan yuqori kremnezem seolit katalizatori sintez qilindi. Ushbu katalizatorida oligomerizatsiya jarayoni sharoiti quyidagicha: harorat – 320-450 °S, bosim – 1,5-2,0 MPa.

11.3. Etilenni polimerlash jarayoni katalizatorlari

Zamonaviy poliolefinlar ishlab chiqarish sanoati, ularning qo'llanilishi sohalarini kengayib borayotganligi sababli tez rivojlanib bormoqda. Bugungi kunda sanoatda yuqori bosimli polietilen (YuBP) yoki past zichlikli polietilen (PZP); past bosimli polietilen (PBP) yoki yuqori zichlikli polietilen (YuZP); yuqori bosimli chiziqli polietilen (YuBChP) yoki past zichlikli chiziqli polietilen (PZChP) ishlab chiqarilmoqda. Ushbu polietilenlar orasida YuZP – termobarqarorlik, kimyoviy barqarorlik, gaz o'tkazmaslik kabi qator yuqori fizik-kimyoviy ko'rsatkichlarga ega bo'lsa, PZP – ancha yumshoq va elastik material hisoblanadi.

Dunyoda barcha polimerlar orasida polietilen ishlab chiqarish birinchi o'rinni egallaydi.

1954 yilgacha faqat 180 °S haroratda va 150 MPa bosim ostida PZP ishlab chiqarilgan. O'tgan asrning o'rtalarida Sigler-Natta katalizatorlarini ishlab chiqilishi YuZP ishlab chiqarish imkonini berdi. Ushbu texnologiya **Phillips** kompaniyasi tomonidan ishlab chiqilgan bo'lib, jarayon maxsus 2-3 MPa bosim ostida va 65-110 °S haroratda o'tkaziladi. Bir komponentli silikatli katalizatorida gaz fazada polimerlash jarayoni **Union Carbide** kompaniyasi tomonidan ishlab chiqilgan. XX asrning 70 yillarida «ikki moddali» smola nomli, PZChP ni

namoyon etuvchi sintez qilish texnologiyasi ishlab chiqildi. U hozirda bozoning taxminan 24 % ni (YuZP – 44%, PZP – 32 %) tashkil qiladi. Uni texnologiyasi ikki reaktorning birida ikki guruh makromolekulalarini (uzun zanjirli va qisqa zanjirli) olib, soʻngra ikkinchi reaktorda somonomer polimerning yuqori molekulyar qismi bilan biriktiriladi. Bu polimerni mustahkamligini sezilarli darajada oshiradi. Shuning uchun, PZChP xossalari (zichligi 0,915-0,935 g/sm³) YuZP va PZP xossalarini oraligʻida joylashgan.

Polimerlashning asosiy xomashyosi bu – etilen. U neftni qayta ishlashda termokatalitik va termik jarayonlardan chiquvchi texnologik gazlardan va etanga boy tabiiy gazdan etanni ajratib piroliz qilib olinadi. Gazsimon va suyuq uglevodorodlarni piroliz qilish jarayonining maqsadli mahsuloti etilen hisoblanadi. Etilen ajratib olish kondensatsion yoki absorbsion gazni fraksiyalash qurilmasida amalga oshiriladi. Filtrlashdan oʻtgandan soʻng, etilen siqiladi va reaksiyaga kiritiladi. Xomashyo tarkibiga geksen-1 va buten-1 sopolimerlari kiritiladi. Reaksiya oldidan xomashyo kam miqdordagi vodorod bilan aralashtiriladi.

Jarayon katalizatori titan tuzlari shimdirilgan tashuvchidan iborat (ulardan birtasi – alkilalyuminiyli birikmalar, ikkinchisi – vazelinli eritma). Kam miqdorda sistemaga propanning kiritilishi, sistemaning katalitik faolligini oshiradi.

Respublikamizda, Shoʻrtan gazkimyo majmuasida etilenni polimerlash sklertek texnologiyasi boʻyicha olib boriladi. Ushbu texnologiyada Sigler-Natta katalizatorlari polimerizatsiya jarayonining asosiy katalizatorlari hisoblanadi. Sklertek texnologiyasida ikki katalizator sistemasi qoʻllaniladi:

1. Standart katalizator sistemasi (SKS);
2. Termik ishlov berilgan katalizator sistemasi (TIBKS) yoki (TIB).

Polimerizatsiya jarayonida bugungi kunda asosan quyidagi katalizatorlardan foydalaniladi:

CA – tetraxlortitan ($TiCl_4$) va CB – oksitriklorid vannadiy ($VOCl_3$). CA, CB yuqori faolikka ega boʻlgan birikmalar boʻlib, bu moddalar har xil nisbatda aralashtirilishi bilan yuqorida keltirilgan ikki xil katalitik sistemani hosil qilinadi.

Katalitik sistema quyidagi tarkibga ega: CAB – 80 % (massaviy) CB va 20 % (massaviy) CA dan iborat. CAB-2 – 50 %, CB va 50 % CA dan iborat. CAB aralashmasi standart katalizator rejimda, CAB-2 aralashmasi esa termik ishlov berilmagan katalizator rejimida ishlatiladi.

Ushbu katalizatorlar sistemasini faollashtiruvchilari sifatida sokatalizatorlar ishlatiladi. Sokatalizatorlar katalizatorlarni faollashtirishda muhim rol o'ynaydi. Sokatalizator sifatida alyuminiyning alkilari ishlatiladi. Ular asosan ikki vazifani, ya'ni metallni qaytarish va alkillashni bajaradilar.

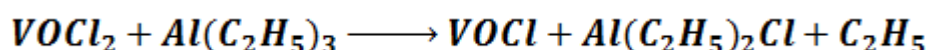
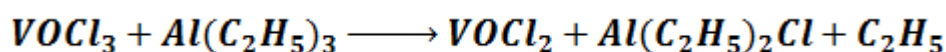
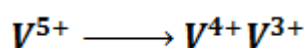
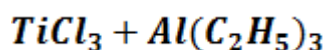
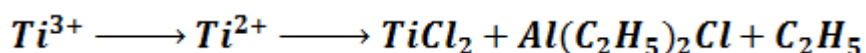
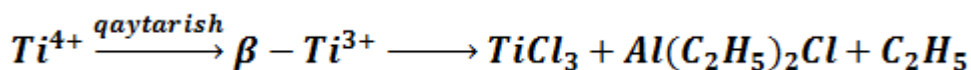
Sokatalizatorlarni xillari va ularni shartli belgilari quyida keltirilgan:

CT – uch etil alyuminiy (TEAL) – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

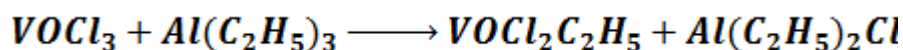
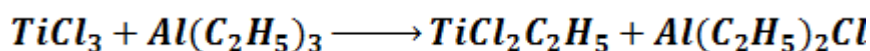
CD – alyuminiy dietilxloridi (DEAS) – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

CJ – alyuminiy dietiletoksidi (DEAL-E) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5$.

Katalizator tarkibidagi metallarni uch etil alyuminiy ishtirokida qaytarilishi va faolligini reaksiyalarini quyidagicha tushuntirish mumkin:



Ti va V ni alkillash reaksiyasi



Metallarni qaytarilish reaksiyasi boshlanishi bilan alyuminiy alkil xloridlari ham hosil bo'ladi. Bu moddalarni o'zi ham juda yaxshi faol sokatalizatorlar hisoblanadi. Ular titan va vannadiyni qaytaradi va alkillaydi. Sokatalizator qo'shilgandan so'ng umumiy qaytarilish va alkillash reaksiyalari uchun 10 sekund vaqt kerak bo'lsa, VOCl_3 ni VOCl_2 ga o'tishi uchun 2 sekund yetarli bo'ladi. Shuning uchun ham sokatalizator miqdorini keragidan ozgina ortib ketishi, titan va

vannadiyni katalitik inert xolgacha qaytarilishiga olib kelishi mumkin. Demak, katalizatorlar aralashmasini tayyorlashda sokatalizatorning optimal miqdorini aniqlab olish muhim ahamiyatga ega. Bu komponentlarni aralashtirishdan oldin ular siklogeksanda eritib olingan bo'lishi kerak.

Standart katalizator CAB

Mahsulot nomlanishi – CA/CB aralashmasi 20:80;

Kimyoviy nomlanishi – tetraxlorid titan/oksitriklorid vannadiy;

Mahsulot qo'llanishi – polimerezasiya katalizator;

25 °S dagi zichligi – 1,8 kg/sm³;

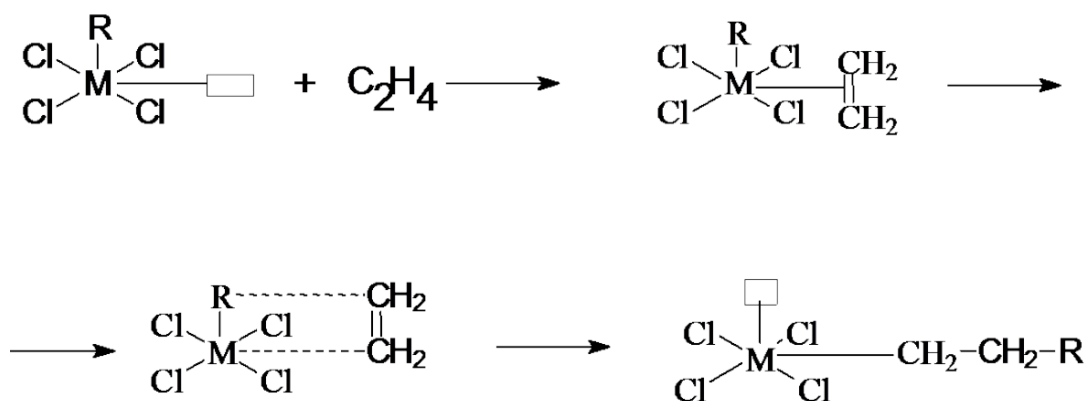
Qaynash harorati (760 mm.sim.ust) – 126 °S;

Suyuqlanish harorati – 50 °S;

25 °S dagi qovushqoqlik – tezda gidrolizga uchraydi va uglevodorodlarga parchalanadi;

Tashqi ko'rinishi va hidi – o'tkir yantar hidli suyuqlik;

CAB katalizaori sistemaning polimerlanish kimyoviy reaksiyasini initsirlash uchun kerak.



Trietilalyuminiy (TEA) sokatalizator

Savdo belgisi – CT;

Kimyoviy formulasi – Al(C₂H₅)₃;

25 °S dagi zichligi – 0,835 kg/sm³;

Kimyoviy nomlanishi – trietilalyuminiy;

Mahsulot qo'llanilishi – polimerizatsiya katalizatori;

Qaynash harorati(760mm.sim.ust) – 186 °S;

Muzlash harorati – minus 58 °S;
Suvda eruvchanligi – OH shiddat bilan reaksiyalanadi;
Molekular massasi – 114,2 g/mol;
Parchalanish(ajralish) harorati – 120 °S;
Trietilaluminium sistemaga katalizatorning metalli faolligini tiklash (faolligini yangilash) uchun qo‘shiladi.

Dietilxloridalyuminiy sokatalizatori

Savdo belgisi – CD;
Kimyoviy formulasi – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$;
35 °S dagi zichligi – 0,95 kg/sm³;
Kimyoviy nomlanishi – dietilxlorid alyuminiy;
Mahsulot qo‘llanishi – polimerizatsiya sokatalizator;
Qaynash harorati (760 mm.sim.ust.) – 127 °S;
Suyuqlanish harorati – minus 85 °S;
Suvdagi eruvchanligi – OH shiddat bilan reaksiyaga kirishadi, uglevodorodlarga parchalanadi;
Molekulyar og‘irligi – 120,5 g/mol;
Yonish harorati – portlovchi;
PDK – 2,0 mg/m³;
Qovushqoqlik (30 °S) – 1.4;
Parchalanish haroratsi – 165 °S.

CD ham xuddi CT ning reaksiya xususiyatini berib, u ham sistemaga katalizator metallini faolligini tiklash (faolligini yaxshilash) maqsadida qo‘shiladi.

Dietiletoksid alyuminiy sokatalizatori

Savdo belgisi – CJ;
Kimyoviy formulasi – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5$;
Zichligi (30 °S) – 0,85 kg/sm³;
Kimyoviy nomlanishi – dietiletoksid alyuminiy;
Mahsulot qo‘llanishi – polimerizatsiya sokatalizator;
Qaynash harorati (760 mm.sim.ust.) – 108 °S;

Suyuqlanish harorati – minus 50 °S;

Suvdagi eruvchanligi – OH shiddat bilan reaksiyaga kirishadi, uglevodorodlarga parchalanadi;

Molekulyar ogʻirligi – 130 g/mol;

PDK – 2,0 mg/m³;

Qovushqoqlik (30 °S) – 2,3;

Parchalanish harorati – 180 °S;

Tashqi koʻrinishi – och suyuqlik;

CJ ning vazifasi ham CD va CT ning vazifasiga oʻxshaydi.

CAB-2 katalizatori

Mahsulot nomlanishi – CA/CB aralashmasi 50:50;

Kimyoviy nomlanishi – Vannadiy oksitriklorid, titan tetraxlorid;

Kimyoviy formulasi – VOCl₃/TiCl₄;

Zichlik (20 °S) – 1780 kg/m³;

Qovushqoqlik (25 °S) – 0,82 Pa·s;

Qaynash harorati – 127 °S;

Suyuqlanish harorati – -60 °S;

Tashqi koʻrinishi – yantar rangli suyuqlik.

CAB-2 katalizatori sistemaga polimerlanish kimyoviy reaksiyani initsirlash uchun kerak hisoblanadi.

11.4. Propilenni polimerlash jarayoni katalizatorlari

Polietilen anionli polimerizatsiya usulida aluminiy alkilatlar va titan xloridlardan iborat boʻlgan katalitik kompleks bilan uglevodorodli muhitda ishlab chiqariladi. Uning texnologiyasi yuqori zichlikli polietilen ishlab chiqarish texnologiyasi bilan deyarli bir xil.

Xomashyo sifatida tozaligi 99,6 % past boʻlmagan propilen qoʻllaniladi. U chuqur suvsizlantirishni (birinchi koagulyatorda va soʻngra seolit qatlamidan oʻtkaziladi), qoʻzgʻalmas qatlamli katalizatorlarda COS tozalashni talab etadi.

Statistik va geterofazali sopolimerlar olish uchun xomashyoga etilen yoki buten-1 kiritiladi.

Propilenni polimerlashning o'ziga xosligi bu – katalizator sifatida magniy tashuvchiga $MgCl_2$ titan tetraxloridi o'rniga titan trixloridini qo'llanishidir. Bu esa jarayon maqsadli mahsuloti hisoblangan izotaktik polipropilen chiqishini ko'paytiradi va yonaki mahsulot bo'lgan ataktik polipropilen chiqishini kamaytiradi.

Xulosa qilib aytganda, ushbu bobda olefinlarni polimerlash, oligomerizatsiya jarayoni katalizatorlari, etilenni polimerlash jarayoni katalizatorlari, propilenni polimerlash jarayoni katalizatorlari kabi mavzular ochib berilgan.

Tayanch so'z va iboralar

Polimerizatsiya, oligomerizatsiya, yuqori bosimli polietilen, past zichlikli polietilen, past bosili polietilen, yuqori zichlikli polietilen, yuqori bosimli chiziqli polietilen, past zichlikli chiziqli polietilen, skler tek texnologiyasi, Sigler-Natta katalizatorlari, sokatalizator.

Nazorat savollari

10. Polimerizatsiya jarayoni mohiyati va katalizatorlari.
11. Sigler-Natta katalizatorlari qaysi jarayonda qo'llaniladi?
12. Polimerizatsiya jarayonida bugungi kunda asosan qaysi katalizatorlardan foydalanilmoqda?
13. Sokatalizator deganda nimani tushunasiz?
14. Standart katalizator CAB xarakteristikasini izohlang.
15. Trietilalyuminiy (TEA) sokatalizatori xarakteristikasini izohlang.
16. Dietilxloridalyuminiy sokatalizatori xarakteristikasini izohlang.
17. Dietiletoksid alyuminiy sokatalizatori xarakteristikasini izohlang.
18. CAB-2 katalizatori xarakteristikasini izohlang.

XI-bobni mustahkamlash bo'yicha test savollari

1. Polimerizatsiya jarayoni katalizatorini belgilang?

- a) Sulfat kislota va vodorod ftorid;
- b) Fosfat kislota;
- c) Alyumosilikatlar;
- d) Platina va Palladiy.

2. Sigler-Natta katalizatorlari qaysi jarayon katalizatorlari hisoblanadi?

- a) Rifforming jarayoni;
- b) Izomerlash jarayoni;
- c) Alkillash jarayoni;
- d) Polimerizatsiya jarayoni.

3. Sho'rtan gazkimyo majmuasi polimerizatsiya jarayonida katalizatorni faolsizlantirish uchun qanday moddalar qo'llaniladi.

- a) Azot va amiak;
- b) Havo va suv bug'i;
- c) Vodorod va kislorod;
- d) Pelargon kislotasi va atsetilatseton.

4. Etilenni polimerlash jarayoni katalizatorini belgilang?

- a) Uch etil alyuminiy;
- b) Alyumomolibden;
- c) Alyumoplatina;
- d) Alyumosilikat.

5. Etilenni polimerlashda ishlatiladigan «CAB – katalitik sistema» qanday nisbatdagi «CB – oksitrixlorid vannadiy (VOCl_3)» va «CA – tetraxlortitan (TiCl_4)» aralashmasidan tarkib topgan?

- a) 80% (massaviy) CB va 20% (massaviy) CA dan iborat;
- b) 50% (massaviy) CB va 50% (massaviy) CA dan iborat;
- c) 60% (massaviy) CB va 40% (massaviy) CA dan iborat;
- d) 70% (massaviy) CB va 30% (massaviy) CA dan iborat.

6. Etilenni polimerlashda ishlatiladigan «CAB – katalitik sistema» qanday nisbatdagi «CB – oksitrixlorid vannadiy (VOCl_3)» va «CA – tetraxlortitan (TiCl_4)» aralashmasidan tarkib topgan?

- a) 80% (massaviy) CB va 20% (massaviy) CA dan iborat;
- b) 50% (massaviy) CB va 50% (massaviy) CA dan iborat;
- c) 60% (massaviy) CB va 40% (massaviy) CA dan iborat;
- d) 70% (massaviy) CB va 30% (massaviy) CA dan iborat.

7. Etilenni polimerlashda ishlatiladigan «Standart katalizator CAB» ga tegishli xossalarni belgilang: 1 – 25 °S dagi zichligi – 1,8 kg/sm³; 2 – 25°S dagi zichligi – 0,835kg/sm³; 3 – Qaynash harorati (760 mm.sim.ust.) – 127 °S; 4 – Qaynash harorati (760 mm.sim.ust) – 126 °S; 5 – Qaynash harorati(760mm.sim.ust) – 186 °S; 6 – Qaynash harorati (760 mm.sim.ust.) – 108 °S; 7 – 35 °S dagi zichligi – 0,95 kg/sm³; 8 – Muzlash harorati – minus 58 °S; 9 – Suyuqlanish harorati – minus 85 °S; 10 – Zichligi (30 °S) – 0,85 kg/sm³; 11 – Suyuqlanish harorati – 50 °S; 12 – Suyuqlanish harorati – minus 50 °S;

- a) 1,4,11;
- b) 2,5,8;
- c) 3,7,9;
- d) 6,10,12.

8. Etilenni polimerlashda ishlatiladigan «Trietilalyuminiy (TEA) sokatalizator» ga tegishli xossalarni belgilang: 1 – 25 °S dagi zichligi – 1,8 kg/sm³; 2 – 25°S dagi zichligi – 0,835kg/sm³; 3 – Qaynash harorati (760 mm.sim.ust.) – 127 °S; 4 – Qaynash harorati (760 mm.sim.ust) – 126 °S; 5 – Qaynash harorati(760mm.sim.ust) – 186 °S; 6 – Qaynash harorati (760 mm.sim.ust.) – 108 °S; 7 – 35 °S dagi zichligi – 0,95 kg/sm³; 8 – Muzlash harorati – minus 58 °S; 9 – Suyuqlanish harorati – minus 85 °S; 10 – Zichligi (30 °S) – 0,85 kg/sm³; 11 – Suyuqlanish harorati – 50 °S; 12 – Suyuqlanish harorati – minus 50 °S;

- a) 1,4,11;
- b) 2,5,8;

- c) 3,7,9;
- d) 6,10,12.

9. Etilenni polimerlashda ishlatiladigan «Dietilxloridalyuminiy sokatalizatori»

ga tegishli xossalarni belgilang: 1 – 25 °S dagi zichligi – 1,8 kg/sm³; 2 – 25°S dagi zichligi – 0,835kg/sm³; 3 – Qaynash harorati (760 mm.sim.ust.) – 127 °S; 4 – Qaynash harorati (760 mm.sim.ust) – 126 °S; 5 – Qaynash harorati(760mm.sim.ust) – 186 °S; 6 – Qaynash harorati (760 mm.sim.ust.) – 108 °S; 7 – 35 °S dagi zichligi – 0,95 kg/sm³; 8 – Muzlash harorati – minus 58 °S; 9 – Suyuqlanish harorati – minus 85 °S; 10 – Zichligi (30 °S) – 0,85 kg/sm³; 11 – Suyuqlanish harorati – 50 °S; 12 – Suyuqlanish harorati – minus 50 °S;

- a) 1,4,11;
- b) 2,5,8;
- c) 3,7,9;
- d) 6,10,12.

10. Etilenni polimerlashda ishlatiladigan «Dietiletoksid alyuminiy sokatalizatori» ga tegishli xossalarni belgilang:

1 – 25 °S dagi zichligi – 1,8 kg/sm³; 2 – 25°S dagi zichligi – 0,835kg/sm³; 3 – Qaynash harorati (760 mm.sim.ust.) – 127 °S; 4 – Qaynash harorati (760 mm.sim.ust) – 126 °S; 5 – Qaynash harorati(760mm.sim.ust) – 186 °S; 6 – Qaynash harorati (760 mm.sim.ust.) – 108 °S; 7 – 35 °S dagi zichligi – 0,95 kg/sm³; 8 – Muzlash harorati – minus 58 °S; 9 – Suyuqlanish harorati – minus 85 °S; 10 – Zichligi (30 °S) – 0,85 kg/sm³; 11 – Suyuqlanish harorati – 50 °S; 12 – Suyuqlanish harorati – minus 50 °S;

- a) 1,4,11;
- b) 2,5,8;
- c) 3,7,9;
- d) 6,10,12.

XII-BOB. GAZDAN SUYUQLIK OLISH JARAYONLARI VA KATALIZATORLARI

12.1. Gazdan suyuqlik olish jarayoni

So‘nggi yillarda odatdagi neftdan ishlab chiqarilgan resurslarni tugashi, motor yoqilg‘isi narxlarining ko‘tarilishi va uning ekologik xususiyatlariga talablarning kuchayishi sababli dunyoning innovatsion yo‘naltirilgan kompaniyalari sintetik suyuq uglevodorodlar ishlab chiqarish texnologiyalarini ishlab chiqishga tobora ko‘proq e‘tibor qaratmoqdalar.

XTL texnologiyalari suyuq uglevodorodlar ishlab chiqarishning istiqbolli yo‘nalishi hisoblanadi. Ular turli xil uglerodli xom ashyolarni (gaz, ko‘mir, biomassa) suyuq uglevodorodlarga aylantirish uchun ishlatiladigan texnologiyalar sinfini birlashtiradi. XTL texnologiyasiga GTL (gazdan suyuqlikka), CTL (ko‘mirdan suyuqlikka), BTL (biomassadan suyuqlikka) texnologiyalari kiradi.

Hozirgi vaqtda keng miqyoda rivojlanadigani bu GTL texnologiyasidir. Turli xil xususiyatlarga ko‘ra, GTL sanoatining istiqbollari ikkita asosiy jihatda yani yirik va kichik ishlab chiqarish sohalarida ko‘rib chiqilishi kerak.

GTL texnologiyasi haqida umumiy ma’lumot keltiradigan bo‘lsak, umuman olganda, GTL jarayoni quyidagi bosqichlarni o‘z ichiga oladi. Bular:

- 1) havo va uglevodorod gazini tayyorlash (quritish, oltingugurtni tozalash);
- 2) tayyorlangan gazdan uning kislorod bilan o‘zaro ta’siri orqali sintez gazni ishlab chiqarish;
- 3) sintez gazni sintetik neftga aylantirish (ushbu bosqichda aksariyat jarayonlar Fisher-Tropsh sintezidan foydalaniladi); ishlab chiqarish jarayoniga muqobil ravishda metanol yoki dimetil efir sintezi ham muhim o‘rin tutadi;
- 4) sintetik neftni qayta ishlab dizel yoqilg‘isi, nafta, parafin, kerosin, aviatsiya kerosini, moylash moylarini olish.

Uglerod oksidi va vodorodni suyuq uglevodorodlarga katalitik sintez qilish jarayoni Frants Fisher va Xans Tropsh tomonidan 1920 yillarda Germaniyada ko‘mirdan suyuq yoqilg‘i olish uchun ixtiro qilingan. Ushbu jarayon Germaniya

tomonidan ikkinchi jahon urushi paytida ko'mirdan motor yoqilg'isi ishlab chiqarish uchun ishlatilgan. Germaniyada 1944 yilda yillik motor yoqilg'isi ishlab chiqarish 6,5 million tonnaga etgan.

1943 yil yozida Rossiyada sintetik motorli yoqilg'i, moy va moylash materiallarini olish sohasida ishlarni tashkil etish uchun maxsus bosh boshqarma tashkil etildi. Urushdan so'ng, to'lov hisobi evazuiga Germaniyaning to'rtta zavodidan suyuq yoqilg'i ishlab chiqaradigan qurilmalar Rossiyaga eksport qilindi va Salavat, Shchekino, Angarsk va Novochoerchinsk shaharlarigacha etkazib berildi. Mamlakatda sintetik suyuq yoqilg'ini ishlab chiqarish texnologiyasi slanetsni qayta ishlash bo'yicha beshta zavodda ham joriy etildi.

1955 yilda Janubiy Afrikaning Sasol korporatsiyasi dunyodagi birinchi quvvati yiliga 0,4 mln. tonna bo'lgan Sasol I, ko'miridan sintetik suyuq uglevodorodlarni ishlab chiqarish zavodini qurdi. Zavodda Janubiy Afrika Respublikasi 1940 yillarning oxirida neft yetishmovchiligidan qo'rqib sotib olgan Fisher-Tropsch texnologiyasining birinchi variantidan foydalanildi.

1980-yillarning boshlarida GTL texnologiyalariga bo'lgan qiziqishni 1973 yilgi neft inqirozi, neftning yuqori narxi va muqobil yoqilg'i ishlab chiqarish imkoniyatlarini izlash zarurati keltirib chiqardi. Keyin biznesga yangi o'yinchilar - yirik energetik korporatsiyalar va texnologik kompaniyalar qo'shildi. Biroq, suyuq yoqilg'ini ishlab chiqarish katta sarmoyalarni va neftning doimiy yuqori narxlarini talab qiladigan xavfli biznes bo'lgani uchun, Janubiy Afrikaning Mossel ko'rfazidagi birinchi GTL zavodi 1992 yilgacha ishga tushirilmadi.

Bugungi kunda eng yirik neft-gaz korporatsiyalari va innovatsion kompaniyalar (Shell, ConocoPhillips, Sasol, ExxonMobil, BP, Davy Process, Haldor Topsoe, Lurgi, Syntroleum, Compact GTL, Oxford Catalysts Group, JOGMEC, Rentech, Eni, Axens, GTL.F1) GTL bo'yicha turli ko'rinishdagi o'z loyihalariga ega. GTL texnologiyasining turli jarayonlari uchun patentlar soni hozirda 8000 dan oshgan.

GTLning yirik quvvatdagi ishlab chiqarish obektlari bo'yicha mulohaza yuritadigan bo'lsak! Hozirgi kunda dunyoda faqat to'rtta yirik quvvatli (Mossel

ko'rfazi (Janubiy Afrika); Bintulu (Malayziya); Oryx (Qatar); Pearl (Qatar)) GTL zavodi mavjud. Kiyinchalik o'ndan ortiq GTL zavodlarini qurish to'g'risida e'lon qilindi. Shu bilan birga, rejalashtirilgan GTL zavodlarining aksariyati tashkilotchilari zavod qurishga shoshilishmadi. Chunki ular birinchi navbatda qurilishi Qatarda loyihalangan 2011 yilda ishga tushirilgan Pearl zavodini amalga oshirish jarayoni va samaradorligini kuzatdilar.

Buning sabablari GTL biznesining yuqori xarjligi, shuning uchun mavjud loyihalar rejada qolaverdi. Qatardagi GTL loyihalari va Nigeriyada qurilayotgan Escravos zavodini ishga tushirish vaqti kechiktirildi. Chunki hisob-kitoblar sezilarli darajada oshib ketdi. Natijada, Qatar, Jazoir, Rossiya, Nigeriya, Argentina, Trinidad va Tobago, Avstraliya, Indoneziya va boshqalarda qurilishi rejalangan 30 ga yaqin loyihalarning ayrimlari bekor qilindi, boshlanganlari muddatsiz to'xtatildi.

Bundan tashqari, yirik GTL biznesi katta miqdordagi tabiiy gazni talab qiladi. GTL biznesining asosiy xatarlari quyidagi omillar bilan belgilanadi.

1. Loyihalarning kapital intensivligi juda yuqori, chunki reaktorlarni tadqiq etish va rivojlantirish va infratuzilmani yaratish uchun katta sarmoyalar talab etiladi. Shunday qilib, quvvati yiliga 0,7 million tonna bo'lgan Bintulu zavodi uchun 1,4 ming dollar/tonnasiga va yiliga 1,6 million tonna GTL mahsuloti ishlab chiqarish quvvatiga ega Oryx zavodi uchun 0,9 ming dollar/tonnasiga pul mablag'lari ajratilgan.

2. Ishlab chiqarishga tayyor GTL texnologiyalarining aksariyatini samaradorligi past, bu esa kichik quvvatga ega bo'lgan shunga o'xshash qurilmalarni yaratishni foydasiz ekanligini bildiradi.

3. GTL zavodlarini qurish faqat tabiiy metanning yirik zaxiralari mavjud bo'lganda iqtisodiy jihatdan maqsadga muvofiqdir, bu esa yuqori samaradorlikka erishish imkonini yaratadi.

4. Belgilangan holda, yirik quvvatli GTL biznesi dunyodagi hozirda o'zlashtirilmagan gaz konlarining atigi 5 foizidan kamrog'ini qamrab olishi mumkin. Shu bilan birga, neft va neft mahsulotlari narxlarining ko'tarilishi tabiiy

gaz va kapital qurilish narxini oshiradi, bu esa GTL loyihalari samaradorligini pasaytiradi.

5. Neft va gazni magistral quvur orqali tashish GTL texnologiyasining ish faoliyatini pasaytiradi. Muammoni hal qilish uchun muqobil transport infratuzilmasini yaratish, rivojlantirish (masalan, temir yo‘l yoki dengiz) qo‘shimcha sarmoyalar talab qiladi.

GTL bo‘yicha yirik loyihalarning yuqori xatarlarini hisobga olgan holda, GTL sanoatini yanada rivojlantirishning istiqbolli yo‘nalishi bu kichik hajmdagi ishlab chiqarishni tijoratlashtirishdir. Ushbu tendentsiyani o‘zlashtirishga katta miqdordagi pul mablag‘lari talab qilinmagan gazni qabul qilish imkoniyatlaridan kelib chiqadi, jumladan:

- dunyodagi barcha o‘zlashtirilmagan gaz konlarining 95 foizidan ko‘prog‘i (aniqlangan zaxiralari 50 milliard m³ dan kam bo‘lgan 3,5 ming atrofidagi konlar, keng ko‘lamli GTL va STG (suyultirilgan tabiiy gaz) loyihalari uchun yaroqsiz ishlab chiqarish korxonalari;

- har yili dunyoda yoqib yuboriladigan 150 milliarddan 170 milliard m³ gacha bo‘lgan neft gazi; uni qayta ishlash, shuningdek, ishlab chiqarish korxonalari uchun ekologik qo‘mita tomonidan qo‘yiladigan talablarni kamaytiradi;

- transport infratuzilmasidan uzoqda joylashgan gaz konlari (o‘rganilgan gaz zaxiralarining 60 foizigacha, talabning kamligi sababli bunday gazning narxi past, bu gazni GTL ga yo‘naltirish koni foyda);

- neftni qayta ishlash zavodining “ortiqcha” gazlari (ulardan foydalanish ekologik vaziyatni yaxshilashga hamda zavodlarga qo‘shimcha daromad keltirishga imkon beradi)

GTL tajriba zavodlari AQSh, Braziliya, Buyuk Britaniya, Janubiy Afrika, Yaponiyaning turli kompaniyalari tomonidan yaratilgan. Biroq, ob’ektlarning aksariyati sinovdan o‘tkazilgandan so‘ng to‘xtatilgan. Mavjud ijobiy o‘zgarishlarga qaramay, GTLning kichik hajmdagi ishlab chiqarilishi hali tijoratlashtirilmagan. Buning sabablari sanoatni amalga oshirish bosqichiga tayyorgarlik ko‘rishning muhim xarajatlari va muddatlari, shuningdek, ilmiy-

tadqiqot ishlarining natijalarini oldindan aytib bo'lmaydiganligi va loyihaning sanoat miqyosida amalga oshirilishidan voz kechish xavfi yuqori. Bundan tashqari, kichik hajimdagi GTL texnologiyasi, qazib olish uchun pul mablag'lari jalb qilinmaydigan gaz - xom ashyolarni ishlab chiqarish huquqlariga ega, asosan ustuvor yo'nalishlari - xavfli GTL biznesi bilan bog'liq bo'lmagan an'anaviy uglevodorod resurslarini o'zlashtirish bo'yicha yirik loyihalarni amalga oshiradigan kompaniyalarga tegishli. Biroq, ba'zi kompaniyalar so'nggi yillarda GTL ishlanmalarini tijoratlashtirishda muvaffaqiyatga erishdilar. Mikro va mini linyali texnologiyalar bu yerda eng katta qiziqish uyg'otmoqda. Bunga dastlabkilardan bo'lib Britaniyaning Oxford Catalysts Group kompaniyalari (mikro linyali jarayonlar) va Compact GTL (mini linyali jarayonlari) qo'l urdilar.

Mikro va mini linyali texnologiyalarining ishlash tamoyili kichik reaktorlardan foydalanishga asoslangan (masalan, Oxford Catalysts Group jarayonida Fischer-Tropsch sintez reaktorining o'lchami atigi 0,6 - 0,6 - 0,6 m). Ushbu tamoyil Fisher-Tropsch sintezi uchun ham, bug'li riforming qilish reaktorlari uchun ham qo'llaniladi. O'rnatish hajmini optimallashtirish orqali mikro linyali texnologiyalar mini linyaliga nisbatan jarayonlarning yanada kuchayishini ta'minlaydi.

Texnologik uskunalarning hajmi, vazni va narxining sezilarli darajada pasayishi natijasida talab qilinmagan gazni monetizatsiya qilish uchun mikro va mini linyali texnologiyalaridan foydalanish hozirgi paytda qabul qilinadigan iqtisodiy ko'rsatkichlarni olishimizga imkon beradi, bu esa bir qator energetika kompaniyalarining ushbu ishlanmalarga qiziqishini ta'minlaydi.

2012 yil yanvar oyida Petrobras tijorat maqsadiga muvofiqligini aniqlash uchun Braziliyada joylashgan Compact GTL zavodi namoyishni muvaffaqiyatli sinovdan o'tkazdi. Ushbu zavod mini-linyali bug'li riforming va kompaniya tomonidan yaratilgan Fisher-Tropsch reaktorlariga asoslangan. Bundan tashqari, neft gazidan foydalanish texnologiyalariga faol qiziqish bildirgan ushbu kompaniya Yaponiyaning Toyo kompaniyasi va Amerikaning MODEC kompaniyasi bilan birgalikda 2011 yil oxirida Fortaleza neftni qayta ishlash

zavodida Oxford Catalysts Groupning tajriba qismini ishga tushirdi. Qurilma tarkibiga mikro linyali bug‘li reforming va Oxford Catalysts Group texnologiyasidan foydalangan holda ishlab chiqarilgan Fisher-Tropsh reaktorlari kiradi. Ushbu loyiha suvda suzuvchi GTL zavodlarini yaratishga qiziqish bildirgan Toyo va MODEC kompaniyalarining qo‘shimcha mablag‘ari evaziga ishlab chiqilgan. Ular uchun xomashyo dengiz konlaridan qazib olinadigan gaz bo‘ladi. Tailandning PTT kompaniyasi neft gazini qayta ishlash uchun mikro linyali texnologiyalaridan foydalanish imkoniyatidan manfaatdor hisoblanadi.

2012 yilda Tailanddagi kompaniyaning tadqiqot instituti Oxford Catalysts Group tomonidan tashkil etilgan mikro linyali eksperimental bug‘li reformingni ishga tushirdi. Kompaniyaning hozirgi buyurtmalar majmui to‘rtta Fisher-Tropsh mikro linyali reaktorini o‘z ichiga oladi, ulardan ikkitasi AQShdagi neftni qayta ishlash zavodlari uchun va ikkitasi Braziliyadagi BTL loyihalari uchun joriy etilgan. Bundan tashqari, 2011 yildan beri Oxford Catalysts Group Qo‘shma Shtatlarda slanesli gazni suyuq yoqilg‘iga qayta ishlash uchun yiliga 747 ming tonna quvvatga ega zavod qurishni o‘z ichiga olgan loyihada ishtirok etmoqda. Shuni ta‘kidlash kerakki, Shimoliy Amerikada gaz narxining sezilarli darajada pasayishiga va dizel yoqilg‘isi foydasiga narxlarning yuqori farqlanishiga olib kelgan “*slanets inqilobi*” mintaqada GTL mahsulotlari ishlab chiqarishni rivojlantirish uchun qulay sharoit yaratdi.

Rossiya dunyodagi tasdiqlangan gaz zaxiralarining 24 foiziga egalik qiladi, ularning muhim qismi uni tashish uchun zarur infratuzilmaning mavjud emasligi sababli talab qilinmaydi.

Bundan tashqari, Rossiya yoqib yuborilgan neft gazining hajmi bo‘yicha dunyoda etakchi o‘rinni egallab turibdi: 2011 yilda 16,8 milliard kubometr gaz yonib ketgan.

Yuqorida aytib o‘tilganlar Rossiya gazini (tabiiy va neft), shu jumladan GTL texnologiyasini monetizatsiyalashga yangi yondashuvlarni talab qiladi.

So‘nggi o‘n yil ichida Rossiyaning bir qator energetika kompaniyalari (masalan, OAJ “Gazprom”, “Irkutsk Oil Company” va boshqalar) G‘arb

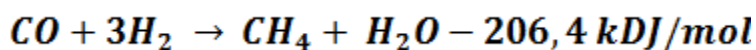
kompaniyalari (Shell, Japan GTL, Syntroleum) ning tasdiqlangan texnologiyalaridan foydalangan holda Rossiyada katta quvvatli GTL zavodlarini yaratish imkoniyatlarini baholamoqda.

Biroq, GTL biznesining ko'rsatilgan xatarlari tufayli Rossiya zavodlarini qurish rejalari qisqartirildi.

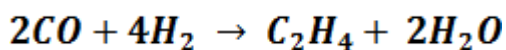
Ayni paytda Rossiyada bir qator innovatsion faol tashkilotlar (OOO Gazokhim-Techno, OOO Energosintop-Engineering, OOO Infra Technologies, Rossiya Fanlar Akademiyasining Petrokimyoviy Sintez Instituti, OOO SITIS va boshqalar) GTL texnologiyalarini ishlab chiqmoqdalar, ammo loyihalarning aksariyati. nazariy o'rganish yoki tajribani amalga oshirish bosqichida bo'lib, qo'shimcha uzoq va qimmat izlanishlarni talab qiladi.

12.2. Fisher-Tropsh sintezi

1902 yilda P. Sabate va J. Sanderan nikel katalizatorlarda 200-300 °S haroratda CO ga vodorod biriktish orqali metan olishning (metanlash) geterogen gidrogenlash jarayonini ixtiro qilishdi:

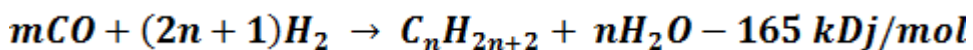


1908 yilda E.I. Orlov Pd–Ni-katalizatorlarda 95-100 °S haroratda va atmosfera bosimida CO ni gidrogenlash yo'li bilan etilen sintezini amalga oshirdi.

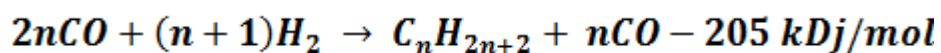


1922 yilda F. Fisher va G. Tropsh eritilgan Fe katalizatorlarda yuqori bosim ostida (15 MPa) va haroratlarda CO ni gidrogenlashni amalga oshirishdi va natijada kislorod saqlagan mahsulotlar olindi («Sintol» jarayoni).

1925 yilda ular CO ni atmosfera bosimida katalitik gidrogenlash va qattiq va suyuq uglevodorodlarni olish bo'yicha ilmiy ishni nashr qilishdi.



Olinadigan suv CO bug'li konversiyasi reaksiyasiga kirishi mumkin. Bunda Fisher-Tropsh sintezining stexiometrik tenglamasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:



Toshko‘mirdan suyuq yoqilg‘ini olish bo‘yicha ilk sanoat qurilmalari «Rurxemi» (Germaniya) firmasi tomonidan 1936 yilda ishlab chiqarildi. Mazkur ishlar asosida past haroratli (200 °S) kobalt katalizatorlarning atmosfera bosimida ishlatilishi yotadi.

Ikkinchi jahon urushi vaqtida neft manbalaridan kesilgan Germaniya ko‘mirdan sintetik yoqilg‘i olishni jadal rivojlantirdi (ko‘mir sintez-gaz manbasi bo‘ldi). 1943 yilda Germaniyada mazkur usulda 600 ming t benzin va dizel yoqilg‘isi ishlab chiqarildi. Urushdan so‘ng Fisher-Tropsh usulida yoqilg‘i olish zavodlari ma‘lum vaqt ishlashdi. Uchta zavod sobiq SSSR ga ko‘chirildi va Angarsk, Salavat va Novocherkassk shaharlarida o‘rnatildi. Hozirgi kunda neftdan suyuq yoqilg‘i olish ancha arzon bo‘lganligi sababli, bu qurilmalar ish faoliyati to‘xtatildi.

Fisher-Tropsh usulida uglevodorodlarning yirik ishlab chiqarilishi saqlangan yagona davlat bo‘lib hozirda Janubiy Afrika Respublikasi qolmoqda. Buning sababi uchta: 1) JAR da irqiy ayrimachilikka qarshi norozilik sababli, neft importiga juda ko‘p muddat qo‘yilgan cheklovlar; 2) neft manbalaridan uzoq bo‘lganligi; 3) arzon ko‘mir konlari ko‘pligi. 1955 yilda Sasolburg (JAR) shahrida SASOL («Suid Arrikaanse Steenkool Olie en Gaskorporasie») firmasi Fisher-Tropsh usulida suyuq yoqilg‘i olish birinchi zavodini ishga tushirdi. Sintez-gaz olish uchun ko‘mir bevosita ko‘mir konlaridan tashish orqali kelib tushadi. Keyin SASOL-2 va SASOL-3 zavodlari ishga tushirildi. Hozirgi kunda JAR da bu usulda 5-6 mln. t/yil uglevodorodlar ishlab chiqarilmoqda. JAR da motor yoqilg‘isi ishlab chiqarishga nisbatan qimmatliroq fraksiyalarni, masalan quyi olefinlarni alohida olishga ko‘proq e‘tibor beriladi.

So‘nggi vaqtlarda neft narxi oshib borayotgani va uning manbalari kamayishi sababli tabiiy gazdan yoki ko‘mirdan sinez-gaz asosidagi Fisher-Tropsh sinteziga bo‘lgan qiziqish yana yuzaga keldi.

1993 yilda Bintulu (Malayziya) shahrida yiliga 470 ming tonna quvvatdagi «Shell» jarayoni ishga tushirilib, unda avval mumsimon uglevodorodlar, keyin esa

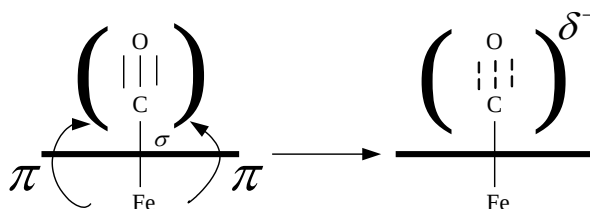
ulardan dizel yoqilg'isi olinadi. SASOL va «Filips Petroleum» firmalari tomonidan 2002 yilda Qatarda uglevodorod mahsulotlari ishlab chiqarish bo'yicha yirik zavod qurilishi haqida ma'lum qilishdi. Tabiiy gazni qazib olish joyidayoq suyuq uglevodorodlarga aylantirish va uni keyinchalik tashishga qiziqish qayta paydo bo'ldi.

12.3. Jarayon katalizatorlar

Fisher-Tropsh sintezining eng faol katalizatorlari bo'lib Fe, Co, Ni, Ru hisoblanadi. Ulardan Fe va Co sanoatda qo'llanilmoqda. Temir katalizatorlar unumdorligi va selektiv bo'yicha kobaltdan ustunroq turadi. Nikel eng yuqori gidrogenlash qobiliyatiga ega va unda faqat metan hosil bo'ladi. VIII guruhning qolgan metallari (Ir, Pd, Pt, Rh, Os) past faollikni namoyon qiladi. Kobalt katalizatorlar temir katalizatorlarga nisbatan yuqoriroq gidrogenlash qobiliyatiga ega va to'yingan uglevodorodlar, shu jumladan metan hosil qilish darajasi yuqoriroqdir. Temir katalizatorlarda asosan olefinlar hosil bo'lishi boradi. Biroq eng qimmat olefinlar C₂-C₄ chiqishi atigi 27 % ni tashkil qiladi. Harorat oshishida mahsulot zanjiri uzunligi kamayib, metan chiqishi oshadi.

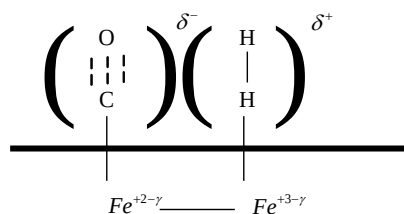
Sirtqi mexanizm. Sintez mahsulotlari majmui va katalizator unumdorligi hisobiga jarayonning sirtqi mexanizmini tavsiflash mumkin.

Fe da d-qobiqda bog'lanmagan elektronlar mavjudligi sababli, uning katalizator yuzasida adsorbsiyasida mustahkam σ -bog'dan tashqari gibril π -bog' ham hosil bo'ladi. Bunda C $\equiv$ O bog'ning yumshayishi va qisman manfiy zaryadli δ^- sirtqi karbonil hosil bo'lishi sodir bo'ladi (12.1-rasm).



12.1 – rasm. Fisher–Tropsh sintezining sirtqi mexanizmi sxemasi

Adsorbsiyalanadigan H_2 kimyoviy reaksiya borishi uchun musbat zaryadlangan bo‘lishi lozim (12.2-rasm).



12.2 – rasm. Fisher–Tropsh sintezida vodorod faollanishi sxemasi

Protonlashgan shakldagi vodorodni faollashtirish uchun katalizator faol markazlarini **sirtqi klaster** ko‘rinishida shakllantirish lozim bo‘lib, mazkur klaster kislorod yetishmovchiligiga ega nostexiometrik ($Fe_3O_{4-\gamma}$) chala oksid (temir II oksidi), ya’ni temir qotishmali katalizatorga α -Fe ni kiritishdan tashkil topgan qattiq eritmadan iborat.

Ushbu klaster o‘zaro bog‘langan valentligi n_1 va n_2 bo‘lgan ikkita metall katalizatorlardan iborat bo‘lib, atomlarning biriga akseptor, ikkinchisiga esa donor xossalarni beradi: $Me^{+n1}-Me^{+n2}$.

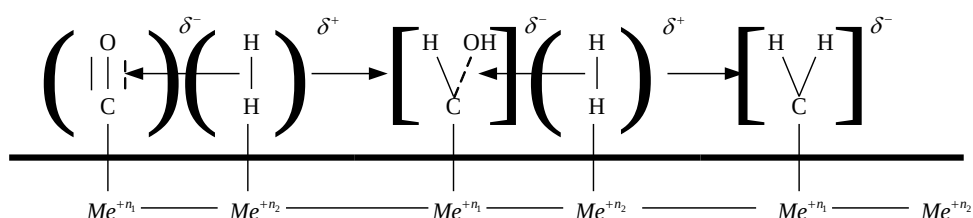
Mazkur klaster hosil bo‘lishi, masalan $Fe^{+2-\gamma}-Fe^{+3-\gamma}$ katalitik sistema holatida kuzatiladi.

Zaryad darajasi va elektronlar harakatchanligi metall qaytarilish darajasi, promotorlar, stabilizatorlar va boshqa ligandlarning mavjudligi bilan belgilanadi.

Temirdagi faol klaster sistema metall α -Fe ning 10-15 % miqdori mavjudligida, Co da – 60-70 % ga qaytarilishida, Ni da – deyarli to‘liq qaytarilishida hosil bo‘ladi, Pt – katalizatorlari esa o‘zining faolligini metall holatda namoyon qiladi.

Keyin H_2 dan CO ga elektronlarning oqib ketishi va $(H_2)^{\delta+}$ va $(CO)^{\delta-}$ olinishi sodir bo‘ladi. Adsorbsiyalangan CO elektronlarni Me^{+n1} dan tortib olib, u o‘z navbatida klaster bog‘ orqali elektronlarni Me^{+n2} dan tortib oladi va elektronlar yetishmovchiligini yaratib, vodorodning protonlashgan shakli paydo bo‘lishiga olib keladi.

Keyin faollashtirilgan vodorod ligandlarning «sis-birikishi» sxemasi bo'yicha yumshaygan $C\equiv O$ -bog'ga birikadi va 12.3-rasmda ko'rsatilgan sxema bo'yicha oraliq tuzilishni hosil qiladi.



12.3 – rasm. Fisher–Tropsh sintezining sirtqi mexanizmi sxemasi

Hosil bo'ladigan oraliq birikmalar, metilen va oksimetilen radikallar kondensatsiyalanib, kislorod saqlagan birikmalarni: spirtlar, ketonlar, aldegidlar, efirlarni hosil qilishi mumkin.

Temir katalizatorlarida, ular taxminan 15-20 % hosil bo'ladi.

Birlamchi spirtlar (yuvish vositalari asosi) chiqishini oshirish uchun reagentlar kontakti vaqtini kamaytirish va kondensatsiyani tezlashtirish uchun sistemadagi bosimni oshirish lozim bo'ladi.

Agar kontakt vaqtini oshirib, bosim pasaytirilsa, bu parafin qatori uglevodorodlarini C_nH_{2n+2} (C_1 - C_{32}) – sintetik yoqilg'i ishlab chiqarish asosini olish imkonini beradi.

Sintez sharoitlarida **energetik to'siqdan** (CO va H_2 faollashishi) tashqari, **tuzilishli to'siq** ham mavjud bo'lib, u klaster uchlari orasidagi masofa va elektron qobiqlar $(CO)^{\delta^-}$ va $(H_2)^{\delta^+}$ qoplanishi ($(CO)^{\delta^-}$ hamda $(H_2)^{\delta^+}$ radiuslari yig'indisidan kichik bo'lishi lozim) ta'minlanishi bilan aniqlanadi. Fisher-Tropsh sintezida ikkita to'siq mavjudligi reaksiyaning kichik tezligini hamda muvofiq ravishda, katalizatorning kichik unumdorligini ta'minlaydi: soatiga 1 kg katalizatorga 25 kg mahsulot to'g'ri keladi.

Olefinlar chiqishini oshirish uchun bimetall, yuqori dispers metall va formoselektiv katalizatorlar ishlatiladi.

Quyi uglevodorodlar bo'yicha selektivlikni oshirish katalizatorga zanjir o'sishini bosadigan va quyi molekulyar mahsulotlarning desorbsiyasini

ta'minlaydigan ikkinchi komponentni kiritish orqali amalga oshirish mumkin. Bimetall katalizatorlarda umumiy gidrogenlovchi faollik faolroq komponent bilan aniqlanadi: Co-Fe da – kobalt; Ni-Fe da – nikel; Fe-Mn da – temir. Shu vaqtning o'zida, selektivlik ikkinchi komponent bilan ham aniqlanishi mumkin. Faolligi yuqoriroq komponent vodorod faollanishida, faolligi kamroq komponent esa CO faollanishida ishtirok etishi taxmini ham mavjud. Ti, V, Mo, Mn qo'shimchalar kiritilishi C_8 dan yuqori uglevodorodlarning hosil bo'lishini to'xtatadi. Temir-marganes katalizatorida (Mn:Fe=9:1) CO gidrogenlanishi, bunda faollik pasaysa ham, 90% gacha olefinlarni saqlagan (asosan C_2 - C_4) mahsulot hosil bo'lishiga olib keladi. Temir-marganes katalizatorning yuqori selektivligi Mn faol oksidi bilan ajratilgan temir-karbid klasterlarning yuqori dispersligi bilan tushuntiriladi.

12.4. Fisher-Tropsh sintezi texnologiyasi

Fisher-Tropsh sintezi – yuqori ekzotermik jarayon. Uning borishida 165 kDj/mol atrofida issiqlik ajralib chiqadi.

Sintezning texnik amalga oshirilishi uchun uch turdagi: qo'zg'almas qatlamli, mavhum qaynash qatlamli va suspenszion qatlamli (slurry-reactor) reaktorlar ishlab chiqilgan.

Qo'zg'almas qatlamli reaktorlar ham kobalt, ham temir katalizatorlar uchun qo'llaniladi. Ular yuqori alkanlarni olish uchun ko'proq qo'l keladi. Katalizator 2050 ta trubkalarga joylashtiriladi. Issiqlik chiqarilishi uchun trubkalar bug' generatsiyali qaynoq suvga botiriladi. Qo'zg'almas qatlamli reaktorlarning afzalligi – katalizatorlardan mahsulot ajratilishi osonligi, biroq reaktor murakkab tuzilishga ega bo'ladi. Vaqt o'tishi bilan katalizator zarrachalari kokslanadi va almashtirishni talab qiladi. Ko'p trubkali reaktor Malayziyadagi «Shell» firmasi zavodida mumsimon uglevodorodlarni olish uchun ishlatildi.

SASOL firmasida 340-360°S haroratda va 20-40 MPa bosimda 500 va hatto 850 ming t/yil unumdorligiga ega mavhum qaynash qatlamli yoki harakatchank katalizator qatlamli reaktorlar ishlatiladi. Bunda katalizatorni uzluksiz

regeneratsiyalash mumkin. Mazkur reaktorda asosan olefinlarning yuqori miqdoriga ega yengil uglevodorodlari (C_1 - C_{11}) olinadi.

Suspension reaktorlarda sintez-gaz maydalangan katalizator suspenziyasi (50 mkm dan kichik) orqali barbotaj qilinadi. Muhit sifatida uchuvchan bo'lmagan yuqori qaynar mahsulotlar ishlatiladi. Mazkur reaktorda katalizatorni, uning kokslanishi darajasiga qarab ish davomida almashtirish oson va jarayonni katalizatorning qo'zg'almas qatlamli jarayonlarga nisbatan yuqoriroq haroratlarda amalga oshirish mumkin. Kamchiligi – reagentlarning gaz fazasidan katalizatorga o'tkazilishining pastligi. Suspension reaktor sof dizel yoqilg'isini olish uchun eng samarali bo'lib hisoblanadi. Hozirgi vaqtda suyuq uglevodorodlarning 425 ming t/yil quvvatiga ega suspension reaktorlar ishlab chiqilgan.

Xulosa qilib aytganda, ushbu bobda gazdan suyuqlik olish jarayoni, Fisher-Tropsh sintezi jarayon katalizatorlar, Fisher-Tropsh sintezi texnologiyasi kabi mavzular ochib berilgan.

Tayanch so'z va iboralar

Gazdan suyuqlikka, ko'mirdan suyuqlikka, biomassadan suyuqlikka, suspension reaktor, qo'zg'almas qatlamli reaktor, Fisher-Tropsh sintezi, ekzotermik jarayon, endotermik jarayon, selektivlik, energetik to'siq, tuzilishli to'siq, reagentlar kontakti, faol klaster, sirtqi klaster.

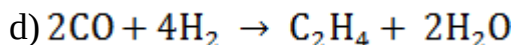
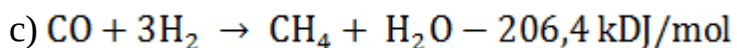
Nazorat savollari

19. GTL biznesining asosiy xatarlari nimada deb bilasiz?
20. GTL texnologiyasi haqida umumiy ma'lumotlar keltiring.
21. GTLning yirik quvvatdagi ishlab chiqarish obektlarini afzalligi va kamchiliklarini taqqoslang.
22. GTLning kichik quvvatdagi ishlab chiqarish obektlari afzalliklari va kamchiliklari sanang.
23. Fisher-Tropsh sintezi jarayoni rivojlanish tarixi haqida nima deya olasiz?
24. Fisher-Tropsh sintezi katalizatorlari turlari va xarakteristikasini keltiring?

25. Fisher-Tropsh sintezining eng faol katalizatorlari qaysi va uning xarakteristikasini keltiring?
26. Fisher-Tropsh sintezi texnologiyasini rivojlanish bosqichlarini izohlang.

XII-bobni mustahkamlash bo'yicha test savollari

1. 1902 yilda P. Sabate va J. Sanderan nikel katalizatorlarda 200-300 °S haroratda CO ga vodorod biriktish orqali metan olishning (metanlash) geterogen gidrogenlash jarayoni reaksiyasini belgilang.
- a) $2n\text{CO} + (n + 1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{CO} - 205 \text{ kDj/mol}$
 - b) $n\text{CO} + (2n + 1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O} - 165 \text{ kDj/mol}$
 - c) $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} - 206,4 \text{ kDj/mol}$
 - d) $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
2. 1908 yilda E.I. Orlov Pd–Ni-katalizatorida 95-100 °S haroratda va atmosfera bosimida CO ni gidrogenlash yo'li bilan etilen sintezi reaksiyasini belgilang.
- a) $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - b) $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} - 206,4 \text{ kDj/mol}$
 - c) $2n\text{CO} + (n + 1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{CO} - 205 \text{ kDj/mol}$
 - d) $n\text{CO} + (2n + 1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O} - 165 \text{ kDj/mol}$
3. 1925 yilda F.Fisher va G.Tropsh CO ni atmosfera bosimida katalitik gidrogenlab qattiq va suyuq uglevodorodlarni olish bo'yicha amalga oshirgan reaksiyasini belgilang.
- a) $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - b) $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} - 206,4 \text{ kDj/mol}$
 - c) $2n\text{CO} + (n + 1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{CO} - 205 \text{ kDj/mol}$
 - d) $n\text{CO} + (2n + 1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O} - 165 \text{ kDj/mol}$
4. Fisher-Tropsh sintezining stexiometrik tenglamasi belgilang.
- a) $n\text{CO} + (2n + 1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O} - 165 \text{ kDj/mol}$
 - b) $2n\text{CO} + (n + 1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{CO} - 205 \text{ kDj/mol}$



5. Fisher-Tropsh sintezining eng faol katalizatorlarini belgilang.

- a) Ir, Pt, Rh, Os
- b) Ir, Pd, Rh, Os
- c) Ir, Pd, Pt, Rh
- d) Fe, Co, Ni, Ru

6. Fisher-Tropsh sintezida past faollikni namoyon qiladigan katalizatorlarni belgilang.

- a) Ir, Pd, Pt, Rh, Os
- b) Fe, Co, Ni, Ru, Pt
- c) Fe, Co, Ni, Pd, Ru
- d) Fe, Co, Ni, Rh, Ru

7. Nechanchi yilda F.Fisher va G.Tropsh CO ni atmosfera bosimida katalitik gidrogenlab qattiq va suyuq uglevodorodlarni olish bo'yicha ilmiy ishlarini nashr qilganlar?

- a) 1925 yil
- b) 1927 yil
- c) 1929 yil
- d) 1931 yil

8. Nechanchi yilda F.Fisher va G.Tropsh eritilgan Fe-katalizatorlarda yuqori bosimda (15 MPa) va haroratda CO ni gidrogenlab kislorod saqlagan moddalarni sintez qilgan?

- a) 1922 yil
- b) 1924 yil
- c) 1926 yil
- d) 1928 yil

- 9. Nechanchi yilda Ye.I.Orlov Pd va Ni katalizatorida 95–100 °S harorat va atmosfera bosimida CO ni gidrogenlash yo‘li bilan etilen sintezini amalga oshirdi?**
- a) 1910 yil
 - b) 1912 yil
 - c) 1914 yil
 - d) 1908 yil
- 10. Nechanchi yilda, P. Sabat’e va J. Sanderan nikel katalizatorlarida 200–300 °S haroratda CO ni metanga gidrogenlash jarayonini ixtiro qilishdi?**
- a) 1904 yil
 - b) 1902 yil
 - c) 1906 yil
 - d) 1908 yil

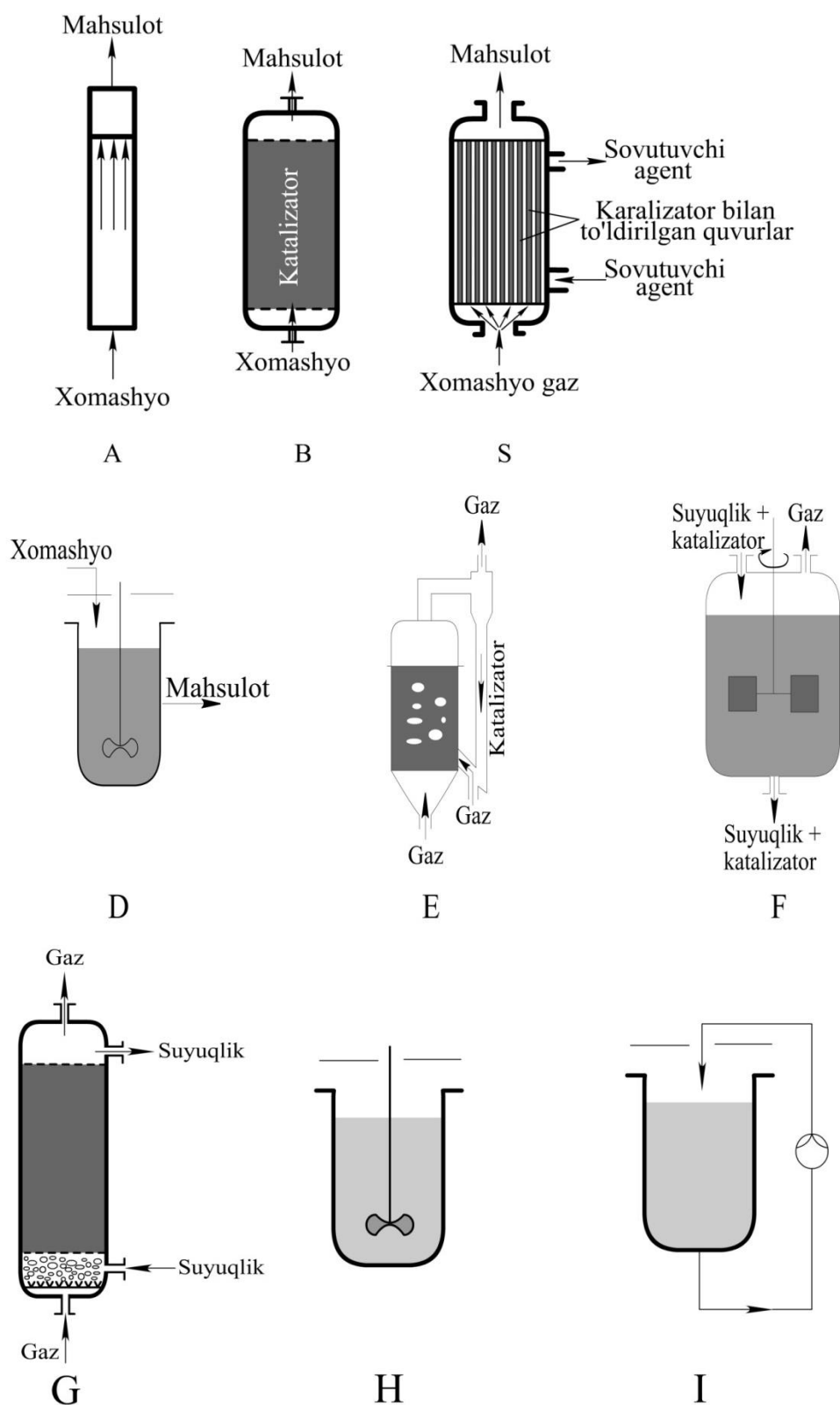
XIII-BOB. GOMOGEN VA GETEROGEN KATALITIK JARAYON REAKTORLARI

13.1. Katalitik jarayon reaktorlari

Katalitik reaktorlar ularning barqaror holatdagi yoki vaqtinchalik sharoitlarda ishlash rejimlari bo'yicha yoki reaktivlar va qattiq katalizatorlar bilan ta'sirlashish yoxud aralashtirish rejimlari bo'yicha tasniflanadi.

Odatiy barqaror holatli reaktorlar doimiy oqim, qattiq oqim yoki aralash oqim sharoitida to'ldirilgan tashuvchi qatlamli reaktorlardan iborat. Ideal turg'un oqimli reaktorda ideal aralashtirish radial yo'nalishda amalga oshiriladi, ammo o'qli yo'nalishda aralashish yo'q. Bunday holda turg'un oqimiga erishiladi. Turg'un oqim reaktorlari yaxlit yoki differensial rejimda ishlashi mumkin. Differensial rejimda kichik reaktorlarda bir martalik tajribalar reaksiya kinetikasini tahlil qilish uchun zarur bo'lgan differensial sharoitlar uchun ma'lumotlarni taqdim etadi. Shu bilan bir qatorda, differensial ishlovchi reaktordan chiqadigan chiqindilar tashqi yoki ichki sifatida qayta davrlanishi mumkin, shuning uchun yaxshi aralashgan reaktor tizimiga doimiy oqim bilan aralashtirilgan reaktoriga yaqinlashishi mumkin. Kirish va chiqish yo'llari bo'lmaganda oziqlantiruvchi mahsulotlarining vaqt bilan o'zgarib turadigan (doimiy holat sharoitlariga qaramay o'tuvchi sharoitlar) umumiy reaktorning tavsifi doimiy qayta ishlash oqimi natijalariga ega. Katalizator albatta nasadkada saqlanishi shart emas, lekin suyuq yoki gaz-suyuqlik reaktiv aralashmasida to'xtatib turilishi mumkin. Mavhum qaynash rejimida mayin kukundan (zarracha diametri 10-20 mm) tashkil topgan qattiq katalizator yuqoriroq gaz oqimi bilan harakatlanadi. Agar oqish muhiti suyuq bo'lsa, katalizatorni samarali aralashtirish orqali osonlik bilan to'xtatilishi mumkin. *Lift-reaktorlar* deb, ataladigan reaktorlarda katalizator materiali reaktordan doimiy ravishda tashqariga chiqadi.

Partiya va yarim partiyali reaktorlar oraliq sharoitda ishlaydi. To'xtatilmagan bosqich yoki puls ishi oraliq sharoitga olib keladi.



13.1 – rasm. Bir necha turdagi katalitik reaktorlarning sxematik ifodasi: A) Tubulyar qo'zg'almas qatlamli reaktor; B) adiabatik mavhum qatlamli reaktor; S) Ko'p quvurli qo'zg'almas qatlamli reaktor; D) CSTR; E) katalizator sirkulyatsiyali

mavhum qatlamli reaktor; F) Suspenzion CSTR reaktori; G) Nasadkali havoli kolonna yoki suspenzion reaktor; H), I) uzlukli partiyali reaktor

13.1-rasmda bir nechta katalitik reaktor turlari ko'rsatilgan. *Tubulyar qo'zg'almas qatlamli reaktor* (A) reaktiv-mahsulot aralashmasidan kirish oqimi n_0 va chiqish oqimi n ga ega. *Adiabatik qo'zg'almas qatlamli reaktor* (V) rasmda ko'rsatilgan. *Ko'p quvurli qo'zg'almas qatlamli reaktorlar* (S) o-ksilolning ftal anhidridga oksidlanish darajasi kabi yuqori ekzotermik reaksiyalar uchun ishlatiladi. (D) rasmda *CSTR ning prinsipi* namoyon qilingan. Katalizatorning qayta ishlanishi bilan ishlovchi *mavhum qaynash qatlamli reaktor* tasviri E da berilgan. *Suspenzion CSTR reaktori* F-da ko'rsatilgan. Uch fazali reaksiyalarga (gaz-suyuqlik-qattiq) ishlovchi sifatida *nasadkali kolonna yoki suspenzion reaktor* (G). Davriy sharoitlarda ishlovchi ichki va tashqi sirkulyatsiyali *uzlukli partiya reaktorlari* mos ravishda H va I sifatida ko'rsatilgan.

Laboratoriya reaktori

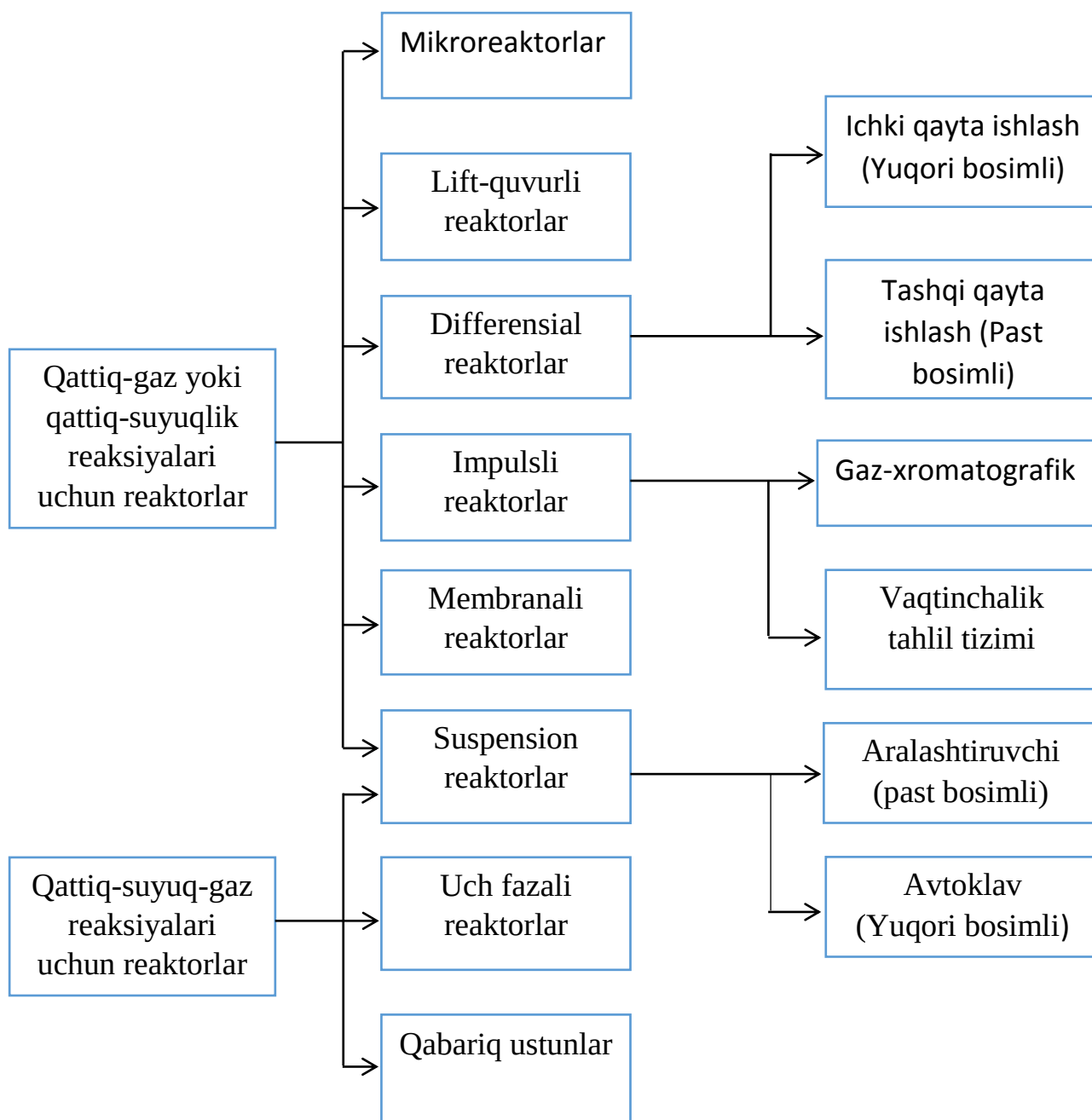
Laboratoriya reaktorlari va ularning ishlash rejimi majmui 13.2-rasmda berilgan.

Laboratoriya reaktorlari kichik reaktorlardir. Katalizator sinovlari va laboratoriya miqyosidagi reaksiya kinetikasini aniqlash uchun qo'zg'almas qatlamli turbulent oqim stasionar reaktorlari ishlatiladi. Ushbu reaktorlar kerakli miqdorda katalizator ishlatilishi, ishning qulayligi va arzonligi sababli ko'proq qo'llaniladi. Aralash sig'imlar reaktori (masalan, qattiq yoki aylanadigan savat bilan) va partiya suspenziyalik reaktorlar kamroq ishlatiladi.

Agar quvurli oqim reaktorida ish sharoitida issiqlik va massa o'tkazish cheklovlarini e'tiborsiz qoldiradigan bo'lsak, katalizator qatlami izotermik bo'ladi va katalizator qatlami bo'ylab bosim tushishi sezilarli bo'lmaydi, reaksiya darajasi komponent uchun massa balansidan aniqlanishi mumkin. Bu odatda differensial sharoitlarda ishlaydigan mayda reaktorlarda tasdiqlanadi. Birlik massasi r_w ($\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$) bo'yicha reaksiya tezligi quyidagi tenglama orqali aniqlanadi:

$$\frac{dX_i}{d\left(\frac{W}{F_i^0}\right)} = -V_i r W \quad (13.1)$$

bunda: X_i – i komponent konversiyasi, V_i – stexiometrik koeffisient, W – katalizator massasi (kg) va F_i^0 reaktor kirishida i komponent molekulyar tezligi (mol s^{-1}). W/F_i^0 nisbati vaqt – fazo nisbati.



13.2 – rasm. Laboratoriya reaktorlari klassifikatsiyasi

Katalizator sinovlari uchun emissiya oqimlari va mahsulot namunalarini ishlab chiqarish kabi laboratoriya qurilmalarida yordamchi usullar muhokama

qilinadi. TAP reaktor, laborotoriya impuls yadroviy reaktori mahsulotlarning vaqtinchalik analizi (TAR reaktor) bo'limida tavsiflangan.

13.2. Katalizator qatлами qo'zg'aluvchan va qo'zg'almas reaktorlar

Katalitik qo'zg'almas qatlamli reaktorlar

Sanoat reaktorlarining turlari va ularning ish tartibi 13.3-rasmda keltirilgan. Kimyoviy sanoatda qo'zg'almas qatlamli reaktorlar geterogen katalizli gaz fazalari reaksiyalari uchun reaktorlarning standart turi (ikki fazali reaktor) hisoblanadi. Ruxsat etilgan katalizatorlar qatlamlari turli yo'llar bilan amalga oshirilishi mumkin. Tasodifiy to'ldirilgan qatlam (chuqur qatlam) sferik, silindr, halqalar, tekis diskli granulalar yoki muayyan elektrokreatik fraksiyaning ezilgan materiallari kabi turli shakllarga ega bo'lgan katalizatorlar zarralarini talab qiladi. Katalizator zarralarining geometriyasi va o'lchamlari bosimning pasayishi va issiqlik va massa-uzatish masalalari bilan belgilanadi. Monolitik katalizatorlardan foydalanish katalizator qatlamidagi bosimning pasayishini sezilarli darajada pasaytiradi. Bu turdagi katalizator, masalan, avtomobil chiqish gazini tozalash uchun va azot oksidlarini elektr stansiyalarining gazlaridan chiqarib olish uchun ishlatiladi.

Qo'zg'almas qatlamli reaktorlarni adiabatik yoki noadiabatik sharoitlarda ishlatish mumkin. Adiabatik reaktorlar gazni tozalash kabi past reaksiya uchun qo'llanilishi mumkin. Ular silindrsimon kolbadan iborat bo'lib, katalizator ekranda to'planadi va o'q bo'ylab yo'nalishda o'tadi (13.1-rasm). Ushbu loyiha ayniqsa qisqa muddat va yuqori haroratlar talab qilinganida mos keladi. Bunday holda katta diametrli va kichik balandlikdagi (5-20 mm) qattiq qatlam (sayoz qatlam) ishlatiladi.

Misol sifatida, nitrat kislota ishlab chiqarish zavodlarida ammiak oksidlanish uchun qo'zg'almas qatlam bir necha metrgacha bo'lgan diametrli bir nechta platina simto'rlari qatlamidan iborat. Ushbu turdagi reaktor kichik katalizatorlar hajmiga bog'liq. Katta miqdorda katalizator zarur bo'lganda radial oqim konsepsiyasiga ustunlik beriladi. Ushbu reaktor turi katalizator o'q bo'ylab joylashgan naychaning atrofidagi halqa bo'shlig'ida zaryadlanadi. Reaktivlar lenta bilan, ya'ni ichki yoki

tashqi teshikli halqa teshiklaridan o'tadi. Past bosim tushishi sababli ushbu reaktorda kattaroq katalizatorli granulalar (4x4 yoki 3x3 mm) foydalanish mumkin.

Adiabatik reaktorlar tomonidan faqat adiabatik harorat o'zgarishining zarur nazoratidan kelib chiqqan holda, cheklangan konversiya qilish mumkin. Shu sababli, davriy issiqlik almashinuvchilari tomonidan ajratilgan bir qator ketma-ket adiabatik bosqichlardan tashkil topgan ko'pqavatli reaktorlar kiritilgan.

Noadiabatik jarayonlarni reaktor devorlari orqali sovutilgan yoki qizdirilgan qo'zg'almas qatlamli reaktorlar bilan ta'minlash mumkin. Samarali issiqlik almashinuvi izotermik reaktorlarda amalga oshiriladi. Oddiy misol, issiqlik o'tkazuvchanligi vositasi sifatida eritib, masalan, yuqori darajada ekzotermik va issiqlikka sezgir reaksiyalar (masalan, o-ksilol oksidlanish) uchun ishlatiladigan 13.1-rasm(S)da ko'rsatilgan tartibli, ko'p qavatli reaktordir. *Ko'p qatlamli* reaktorda bosimning tushishi har bir kolba ichida bir xil bo'lishi kerak, shunda gaz oqimi quvurlar ustida bir tekis taqsimlanadi. Quvurlarda zichlikdagi kichik o'zgarishlar notekis issiqlik o'tkazishga va yuqori ekzotermik reaksiyalar, issiq nuqtalar va selektivlik yo'qotishlariga olib kelishi mumkin. Shu sabablarga ko'ra, qo'p quvurli reaktorlar har bir naychani aniq miqdorda bir xil miqdordagi katalizator bilan zaryadlovchi maxsus texnika bilan ta'minlanadi. To'ldirilgandan so'ng, quvurlar bosimning pasayishi uchun tekshiriladi va kerak bo'lganda zaryad o'rnatiladi.

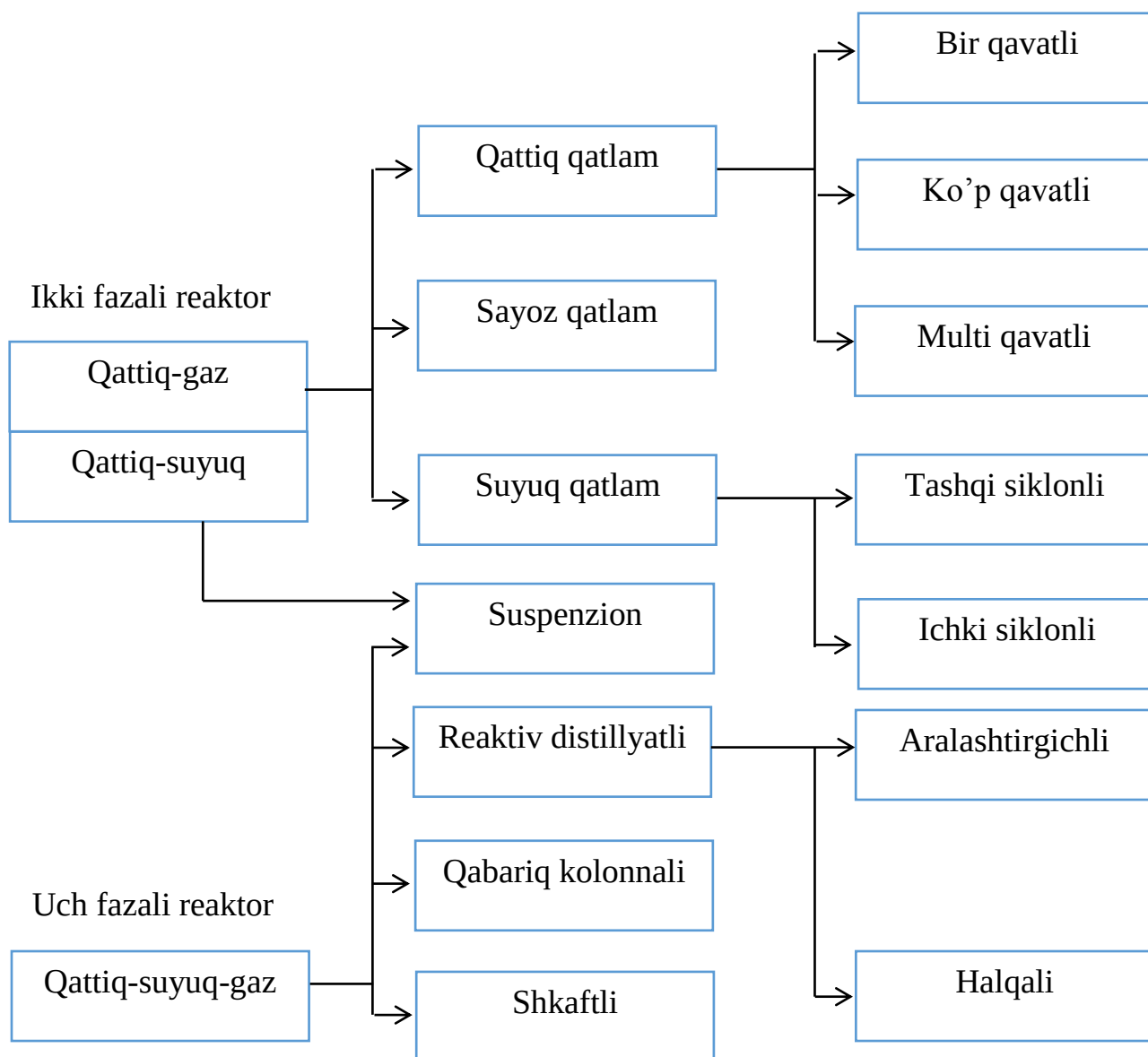
Avtotermik reaktorlar ekzotermik va haroratga sezgir reaksiya tizimlari uchun qulay tarzda qo'llanilishi mumkin. An'anaviy reaktor loyihasi sovuq reaksiyali kirish mahsulotini reaksiya haroratiga keltiriluvchi qarshi oqim issiqlik moslamasi bilan birlashtirilgan adiabatik qatlamli reaktordan iborat.

Hozirgi kunda ko'p funksiyali reaktorlar ishlab chiqilib, ular standart qo'zg'almas qatlamli reaktor konstruksiyalarida optimal tarzda aniqlanmagan ish sharoitlarini yaxshilash maqsadida ishlab chiqiladi.

Har xil turdagi qo'zg'almas qatlamli reaktorlarda quyidagi sanoat jarayonlari amalga oshiriladi:

I. «Chuqur qatlam» adiabatik tizimi:

* Pt-alyuminat (HCl faollashtirilgan) yoki Pt-H-mordenit ustida C_4-C_6 alkanlarni yoki yengil benzin fraksiyalarni 350-500 $^{\circ}$ S, 2-4 MPa bosim ostida izomerizatsiyasi.



13.3 – rasm. Sanoat reaktorlari klassifikatsiyasi

* K-promotorlangan $Cr_2O_3-Al_2O_3$ katalizatori ustida 450-520 $^{\circ}$ S, 2-4 MPa bosim ostida yagona qatlamli reaktorlarning kaskadi yordamida og'ir benzinni katalitik riforming qilish.

* Ni-MoO₃-Y seolit-alyuminat va Pt-mordenit-alyuminat bo'yicha bitta yoki ikkita bosqichli jarayonlar yordamida, 400-500 $^{\circ}$ S, 2-4 MP bisimda vakuum gazoyl yog'ini gidrokrekingi.

II. «Ko‘p qatlamli» adiabatik tizim:

* K-, Mg-, Al- da promotorlangan temir katalizatorlar bo‘yicha 400-500 °S, 20-30 MPa bosida ammiak sintezi.

* Sulfat kislota ishlab chiqarishda, K_2SO_4 - V_2O_5 katalizatorlarida 480-500 °S va atmosfera bosimida SO_2 oksidlanishi. Tashqi tomondan joylashgan issiqlik almashtirish qurilmalariga reaktorlar ishlatiladi.

III. «Radial oqim» tizimi:

* 350-400 °S va 2,5-5 MPa bosimda suv-gaz jarayoni (HTS), Cr_2O_3 - Fe_2O_3 katalizatorlarida.

IV. «Sayoz qatlam» tizimi:

* Metanolning formaldegidga degidrogenlash, metall Ag (granulyat) ustidan 600 °S va atmosfera bosimida.

* Pt / R-ionlari bo‘yicha 900 °S atmosfera bosimida NO_x ga ammiak oksidlanishi.

V. «Sovutish» tizimi:

* Cu-ZnO- Al_2O_3 katalizatorlarida 220-250 °S, 5-10 MPa bosimdagi metanol sintezi.

VI. «Ko‘p quvvurli» tizimi:

* Cu-ZnO- Al_2O_3 katalizatorlarida 220-250 °S, 5-10 MPa bosimdagi metanol sintezi.

* Ag- alyuminat ustida 200-250 °S haroratda etilenning etilen oksidga oksidlanishi.

* 270-310 °S haroratda va atmosfera bosimida o-ksilolning ftal anhidridga oksidlanishi, V_2O_5 - TiO_2 katalizatorlari ishtirokida.

* 200-250 °S va 3,5 MPa bosimda benzolning davrogeksanga gidrogenlanishi, Ni- SiO_2 katalizatorlarida.

* Etilbenzolning 500-600 °S, atmosfera bosimida yoki past bosimda stiroлга degidrogenlanishi, (K, Ce, Mo) Fe-oksidida.

Mavhum qaynash qatlam reaktorlari (qo‘zg‘aluvchan qatlamli reaktorlarga mansub) katalizatorlar tez o‘chirilganida yoki portlovchi rejimda

ishlash zarur bo'lganda qo'zg'almas qatlamli reaktorlar qo'llanilishiga nisbatan afzallik mavhum qaynash qatlamli reaktorlariga beriladi. Ushbu turdagi reaktorda katalizatorning dastlab turg'un qatlamlari suyuqlikning miqdoriy oqim tezligi muayyan chegara qiymatidan, eng kam suyuqlik oqimining oqim tezligidan oshib ketganda, yuqoriroq gaz yoki suyuqlik oqimi bilan suyuq holga keltiriladi. Katalizatorlar zarralari bu yoki undan yuqori oqim tezliklarida suyuqlik oqimida to'xtatib turiladi. Mavhum qaynash qatlamdan o'tgan suyuqlik bosimining pasayishi qattiq katalizatorlar zarralarining vazni va qatlamning kesma qismiga bo'linib ketganligi o'rtasidagi farqqa tengdir. Mavhum qatlamli reaktorlarning asosiy afzalliklari – gaz bilan qattiq jism yaxshi ta'sirlashishi, gaz – qattiq jism yaxshi issiqlik va massa o'tkazishi va devorlar orqali yuqori issiqlik uzatish koeffitsientlaridir.

Mavhum qaynash qatlamdagi gaz taqsimoti sanoatda masalan, reaktorning pastki qismiga o'rnatilgan teshikli tarelkalar, naychalar yoki nasadkalar tomonidan amalga oshiriladi.

Suyuqlikning oqim tezligiga qarab, mavhum qaynash qatlamning har xil turlari shakllanadi. Suyuqlik bilan suyultirish qatlamning kengayishiga olib keladi. Bunga qarama-qarshi, gaz oqimida suyultirish amalga oshirilganda qattiq zarrachalarsiz pufakchalar shakllanadi. Ushbu pufakchalar yuqoriga qarab harakat qiladilar va qatlamda yuqoriga qarab borgan sayin kattaroq pufaklarga birlashadilar. Yuqori gaz oqim tezligida qattiq zarrachalar qatlamdan ajralishi amalga oshiriladi. Bunday turbulent qatlamda ishlashning barqaror holatini saqlab turish uchun gaz pufakchalari ichiga tushgan katalizatorlar qattiq zarrachalari to'planishi va reaktor qatlamiga qaytarilishi kerak.

Bunga 13.4 A-rasmda ko'rsatilganidek, joylashtirilgan sentrafuga orqali osonlik bilan erishish mumkin. 13.4-rasmda ko'rsatilganidek, aylanma mavhum qaynash qatlam yuqori gaz hajmida hosil bo'ladi. Yuqori qatlamlarni jalb qilish natijasida, bunday jarayon sharoitlar uchun 13.4-rasmda ko'rsatilgandek samarali tashqi qayta ishlash tizimi talab qilinadi.

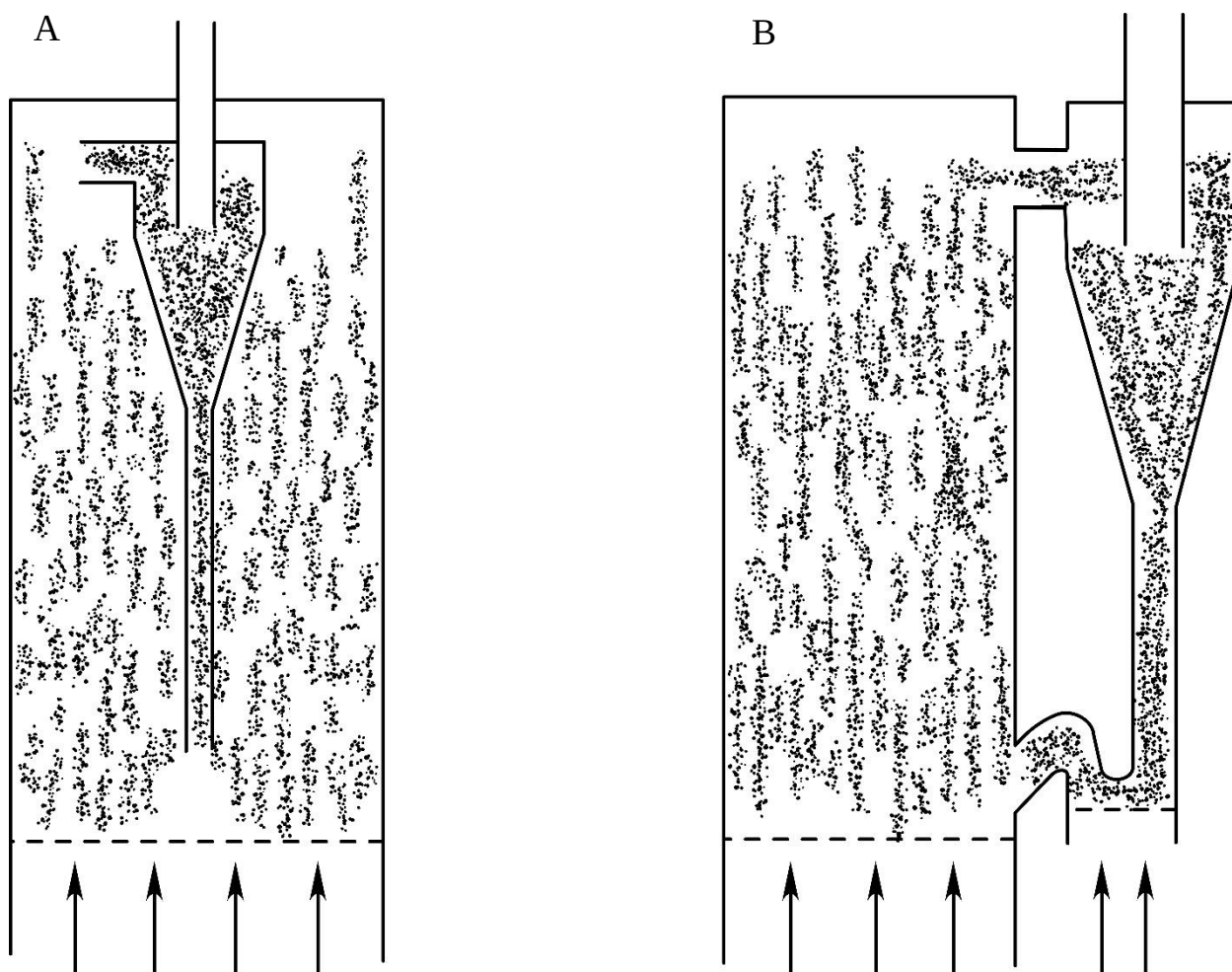
Katalitik kreking suyuq qatlamli reaktorlarda amalga oshiriladi, chunki qattiq kislota katalizatorlari koksning cho'ktirilishida tezlik bilan o'chiriladi. Shuning uchun katalizator doimo reaktordan chiqarib olinadi va koks yonib ketganidan so'ng havo bilan to'ldirilgan regenerat qatlamida yangilanadi. Regeneratsiyalangan katalizator keyinchalik mavhum qaynash qatlamli reaktorga qaytariladi. Koksning yonishida chiqqan issiqlik reaktiv kiritilishida oldindan qizdirish uchun ishlatilishi mumkin.

Suyultirilgan qatlamli reaktorlarning asosiy afzalliklari quyidagilardir:

- bir xil harorat taqsimoti (qattiq jismni intensiv aralashtirish natijasida);
- qattiq jism-gaz katta almashish maydoni;
- qatlam va kiritilgan isitish yoki sovutish sirlari o'rtasida yuqori issiqlik o'tkazish koeffisienti.

Biroq, bu reaktorlarning ba'zi kamchiliklari ham bor, masalan:

- reaktiv mahsulotlarini katalizatorlardan ajratish va tozalash qimmatligi (sentrafuga va filtrlarni o'rnatish);
- pufakchalar hosil bo'lishi sababli reaktivlarning nomaqbul o'tib ketishi;
- katalizator faolligining pasayishi;
- qattiq jismlarning katta tezligidan kelib chiqadigan ichki elementlarning eroziyasi;



13.4-rasm. Turbulent oqim sharoitlarida gaz-qattiq jism mavhum qaynash qatlamlari ikkita shaklining sxematik ko‘rinishi

Mavhum qaynash qatlamli reaktorlar neftni qayta ishlash va kimyoviy moddalar ishlab chiqarishda juda keng qo‘llaniladi, masalan:

- 450-520 °S haroratda ultrabazqaror Y-seolitlarni saqlagan alyumosilikatlar ustida vakuum gazni benzina katalitik krekingi;
- promotorlangan Fe-oksidi katalizatorlari ustida 350-400 °S va 1,5-3 MPa bosimda CO va H₂ bo‘yicha Fisher – Tropsh sintezi (Synthol usuli);
- promotorlangan Bi-MoO_x katalizatorlari ustida 400-500 °S, 0,1-0,2 MPa bosimda propilenning akrilonitrilga ammoksidatsiyasi (SOHIO-jarayoniga).
- naftalin yoki o-ksilolning 350-380 °S haroratda va atmosfera bosimida ftal anhidridga oksidlanishi, V₂O₅–SiO₂ katalizatorlarida yordamida.

Mavhum qaynash qatlamli reaktorning maxsus turi – bu lift- reaktordir. Ushbu reaktor vertikal quvurdan iborat bo‘lib, unda reaksiyalar olib ketiladigan katalizator ishtirokida sodir bo‘ladi. Lift-quvurli reaktor quvuridan kelgan katalizator stripperdan regeneratorga (mavhum qaynash qatlam turi) o‘tishidan oldin sig‘imda yig‘iladi. Lift- reaktor asosan juda faol seolitik katalizatorlar bo‘yicha og‘ir gazoylni katalitik krekingida ishlatiladi.

Harakatlanuvchi qatlamli reaktor suyuq qatlam tizimida ishlatiladigan katalizatorlardan kattaroq (2-6 mm) sharsimon katalizatorlar zarralari bilan ishlaydi. Standart sharoitda katalizatorlar zarralari jadallashgan qatlam orqali sekin harakatlanadi. Reaktor tepasiga etib boruvchi katalizator regeneratorga o‘tkaziladi. Mexanik yoki pnevmatik konveyerdan foydalangan holda, regeneratsiyalangan katalizator reaktorning pastki qismiga qaytadi.

Harakatlanuvchi qatlamli reaktorning asosiy kolonnaligi – mavhum qaynash qatlamli tizimdan ko‘ra katalizatorning sekinroq so‘nishi. Kamchiligi past issiqlik o‘tkazmasidir, shuning uchun bu reaktor ekzotermik reaksiyalar uchun mos emas.

Harakatlanuvchi qatlamli reaktor asosan neft krekingida qo‘llaniladi.

13.3. Reaktorlarga katalizatorni yuklash va bo‘shatish texnologiyasi

Katalitik jarayonlarni samarali borishini taminlashda eng muhim bosqichlardan biri bu katalizatorlarni reaktorlarga yuklash bo‘lib hisoblanadi. Agar biz reaktorga katalizatorni belgilangan tartibda yuklasak va uni katalitik jarayon uchun to‘g‘ri tayyorlasak ko‘zlangan natijaga erishiladi. Aks holda katalitik jarayon parametrlarini boshqarish murakkablashib turli xil muammolarni keltirib chiqaradi.

Katalizatorni yuklashdan oldin quyidagilarni amalga oshirish lozim:

- reaktor va quvur o‘tkazgichlarni chang va quyqalardan puflab tozalash;
- reaktorlarning ichki qismini ko‘zdan kechirish;
- apparatlarning ichki yuzalarini tozalash;

- ichki moslamalarning to'g'ri joylashtirilgani holatini va yuklash moslamalarining ish qobiliyati hamda ishonchliligini tekshirish;
- katalizatorli metall bochkalarning mavjudligi va ularning og'irligini tekshirish;
- keramik sharlar va katalizatorning zarur bo'lgan miqdorini tayyorlab qo'yish;
- materiallarni ko'tarish va yuklash uchun maxsus idish (tara) va yuk ko'tarish (tashish) texnikasini tayyorlash;
- katalizator bilan ishlashda, uning bevosita ko'zlar va teriga tegishiga, changida nafas olishga yo'l qo'ymaslik; shaxsiy himoya vositalaridan foydalanish lozim.

Reaktorga katalizator yuklash quyidagi tartibda olib boriladi:

- tayanch halqa, tayanch panjara, siqib turuvchi halqani joylashtirish va mahkamlash;
- keramik sharlarning 10-15 sm qalinlikdagi qatlamini yuklash va yuzasini tekislash;
- yuklashda panjara bilan apparatning ichki yuzasining orasiga sharlar va katalizator tushib qolmaganiga ishonch hosil qilish kerak;
- agar ikkinchi qatlam mavjud bo'lsa, panjarani joylashtirish va mahkamlash;
- katalizator va keramik sharlarni yuklashda materiallarning maydalanishini oldini olish uchun yuklash novasidan foydalanish lozim;
- keramik sharlar qatlamining buzilishiga yo'l qo'ymasdan, katalizatorning birinchi qismini yuklash;
- yuklash novasining joyini o'zgartirib, katalizatorning bir tekis gorizontal qatlamlarda joylashishini ta'minlash;
- yuklash novasining quyi qismidan katalizator qatlamining yuzasigacha bo'lgan masofa 60 sm dan ortiq bo'lmasligi kerak;

➤ katalizatorning zarur bo'lgan miqdorini yuklash, qatlamning yuzasini tekislash;

➤ agar uchunchi qatlam mavjud bo'lsa, panjarani joylashtirish va mahkamlash;

➤ keramik sharlarning 10-15 sm qalinlikdagi qatlamini yuklash va yuzasini tekislash;

➤ mavjud bo'lsa keyingi panjarani joylashtirish va mahkamlash.

Yuklashda:

- keramik sharlarning pastki qatlamini yon tomonda joylashgan lyuk, keramik sharlar va katalizatorning yuqori qatlamlarini yuqoridagi lyuk orqali yuklash;

- katalizator va keramik sharli bochkalarni yuqoridagi lyukga, ko'tarish mexanizmlari bilan berish;

- tashish jarayonida bochkalarning shikastlanishiga yo'l qo'ymaslik;

- har bir apparat uchun yuklanadigan materialni – bochkalarning tartib raqami, sonini yozib borish;

- bo'shatilgan har bir idishning og'irligini aniqlash va dastlabki og'irligidan ayirib tashlash;

- ishlar tugagandan so'ng yuklangan barcha materiallarni hisoblab chiqish;

- materiallarning 5 % dan ortiq bo'lmagan ruxsat etilgan yo'qotishlarini hisobga olish;

- bochkalarni bevosita yuklashdan oldin ochish;

- yuklovchilarning bevosita katalizator ustida yurishlariga yo'l qo'ymaslik lozim, bunig uchun ularning og'irligini bir tekis taqsimlash maqsadida, katalizator yuzasiga taxta qo'yish;

- uzluksiz tekislab turish bilan, katalizatorning konus shaklida to'planib qolishiga yo'l qo'ymaslik lozim, bo'lmasa chang va mayda zarralar konusning markaziy qismida yig'iladi, bu oqimning va katalizatorning aktivligini bir tekis bo'lmisligi olib keladi;

- chang hosil bo‘lishini minimal darajagacha kamaytirish;
- nam havoda ishlarni olib bormaslik, yomg‘ir vaqtida ishlarni to‘xtatish, katalizatorning nam havo bilan o‘zaro ta‘sirini oldini olish uchun, apparatning yuqori qismi polietilen plenka bilan yopilishi lozim.

Katalizator yuklab bo‘lingandan keyin, mayda fraksiyalar va havo kislorodini chiqarib tashlash uchun, reaktor azot bilan puflab tozalanishi lozim. Apparatlarni azotning ortiqcha bosimi ostida (100 kPa gacha) qoldiriladi.

Reaktorlarda katalizatorni puflab tozalash va quritish

Yonish va turli xil nokerak reaksiyalar kechishiga olib keluvchi havo kislorodini chiqarib tashlash uchun, reaktorni ishga tushirishdan oldin puflab tozalash zarur bo‘ladi.

Havo kislorodini chiqarib tashlash uchun:

➤ apparatga azot berish va uni chiqarishni yo‘lga qo‘yish, puflab tozalashni kislorodning miqdori $0,2 \div 0,5$ hajm % ga kamayguncha olib borish lozim.

Kislorod chiqarib tashlangandan keyin katalizatorni quritishni amalga oshirish kerak, buning uchun:

- azot berish va uni chiqarishni davom ettirib, asta-sekin azotning haroratini 150 °S gacha ko‘tarish;
- issiq azot berishni namlik (suv) qolmaguncha davom ettirish;
- chiqayotgan azotning tomchi hosil qilish nuqtasining harorat ko‘rsatkichi (ko‘pi bilan minus 60°S) katalizatorni quritish jarayonining yakuni hisoblanadi;
- puflab tozalashni davom ettirib, asta-sekin azotning haroratini pasaytirish;
- puflab tozalashni katalizator sovuguncha olib borish;
- ishga tushirguncha reaktorni, azotning ortiqcha bosimi ostida qoldirish kerak.

Katalizatorni quritish uchun havodan foydalanish, so‘ngra azot bilan puflab tozalash mumkin. Katalizatorni havo bilan puflab tozalashda harorat 150 °S dan ortiq bo‘lmasligi lozim, aks holda bu katalizatorlarning oksidlanishiga olib keladi.

Reaktordan katalizatorlarni bo'shatish

Katalitik jarayonda ishtirok etib o'z xizmat muddatini o'tab bo'lgan katalizatorlar reaktorlardan bo'shatiladi va o'rniga yangi katalizator yuklanadi. Reaktorlardan katalizatorlarni bo'shatishning ham o'ziga xos talablari mavjud. Masalan: katalizator qo'zg'almas qatlamda joylashgan reaktorda katalizatorlarni bo'shatishdan oldin uni yuzasidagi koksni yoqib yuborish kerak. Aks holda ya'ni katalizator yuzasidagi koks yo'qotilmasdan bo'shatilsa, bo'shatish lyukida ishqalanish natijasida yong'in hosil bo'lishi natijasida avariya holatlari yuz berishi mumkin.

Reaktordan katalizatorlarni bo'shatish ketma-ketligi:

- katalizator yuzasidagi koksni yondirib yuborish;
- katalizatorni oddiy sharoitgacha sovutish;
- reaktorni yuqori lyukini ochish, maxsus moslamalarni ajratish;
- katalizator qatlami ustidagi farforli shariklarni ehtiyotkorlik bilan yig'ishtirib olish, maxsus idishlarga solish;
- katalizatorlarni solish uchun maxsus bochkalar yoki selofan qoplarni tayyorlash;
- katalizatorni to'kish lyukdan katalizatorni qoplarga yuklash uchun novani o'rnatish;
- lyuk qopqog'ini ochish;
- katalizatorlarni qoplarga ketma-ketlikda joylash.

Katalizatorni asosiy qatlami bo'shatib bo'lingandan so'ng

- reaktorni katalizator qoldiqlaridan tozalash;
- ostki qatlam farforli shariklarini bo'shatib olish;
- reaktorni yangi katalizator yuklashga tayyorlash;

13.4. Hozirgi zamon katalitik jarayon reaktorlari

Suspension reaktorlar. Suspension reaktorlarning maqsadi – gaz fazali komponentining (suyuq fazali komponentlar ichida eritilgan bo'lishi kerak) yaxshi eritilgan qattiq katalizatorlar (uch fazali reaktor) orasida kuchli ta'sirlashishni hosil

qilishdir. Qattiq katalizatorning zarracha o'lchami yetarli darajada kichik (<200 mm) bo'lib, u suspenszion reaktor ichidagi suyuqlikning turbulentligi bilan to'xtatiladi. Bu uch fazali suyultirilgan qatlamli reaktorlardan farqli o'laroq, unda katta katalizatorlar zarralarini to'xtatib turish uchun yuqoriroq suyuqlik oqimi talab etiladi.

Ta'sirlashuv va massa almashinuvini ta'minlaydigan mexanik qurilmalar bilan fazalarning o'zaro ta'sirlashish yo'li asosida to'qqiz turdagi suspenszion reaktorlarni ajratish mumkin:

1. Suspenszion pufakchalar kolonnasi;
2. Qarama-qarshi oqim kolonnasi;
3. Parallel yuqoriga oqim;
4. Parallel pastga oqim;
5. Aralashtiruvchi sig'imli;
6. So'ruvchi quvurli reaktor;
7. Poddonli kolonna;
8. Aylantiruvchi diskli yoki ko'p aralashtirgichli kolonna;
9. Uch fazali sprey kolonna;

Suspenszion reaktorlar sanoatda ko'plab jarayonlar uchun qo'llaniladi, ularning ko'pchiligi ozuqaviy yog'larni gidrogenizatsiyalash uchun geterogen katalizli jarayonlarda ishlatiladi. Yangi rivojlanish bosqichi Janubiy Afrikadagi SASOL zavodida uzluksiz Fisher-Tropsh suspenszion sintez jarayonida qo'llaniladi.

Uch fazali reaktorlar katalizatorning tuzilishi va shakliga qarab, mavhum qaynash qatlamli yoki suspenszion reaktor sifatida tasniflanadi:

Mavhum qaynash qatlamli reaktor mayin qatlam yoki pufaklar oqimi rejimida ishlaydi. Birinchi holatda, erituvchida eritilgan reagent yoki reagentlar katalizator qatlamidan pastga oqadi va gazli reagentlar qarshi oqim yoki bir parallel oqimda yig'ilishi amalga oshiriladi.

Pufaklar oqimi reaktorlarida suyuq va gazsimon reaktivlar kolonning pastki qismiga joylashtiriladi va katalizatorning qattiq qatlami orqali yuqoriga qarab oqadi.

Mayin qatlam rejimida bir qator afzalliklar mavjud:

- suyuq plyonka orqali katalizatorlar yuzasiga gazlarni tez tarqatish;
- past qaytar aralashtirish;
- katalizatorlarni ajratish muammosi yoʻqligi;
- qatlamdagi kirish zonasida katalitik zaharning selektiv olib tashlanishi;
- oddiy katalizatorni qayta tiklash.

Mayin qatlamli reaktorlarning kamchiliklari quyidagilardir:

- yomon issiqlik uzatish;
- toʻliq namlashda katalizatorni qisman ishlatish;
- «ariqchalar» hosil boʻlish ehtimolligi.

Mayin faza reaktorlarining muvaffaqiyatli ishlashi mos diametr – uzunlik nisbati, katalizator shakli va oʻlchamiga va katalizator qatlami orqali suyuqlik oqimiga bogʻliq boʻladi. Katalizator zarrachalarining kattaligi ruxsat etilgan bosim pasayishi bilan cheklanadi. Shu sababli kattaroq oʻlchamlar (6-10 mm) afzalliklarga ega, bu esa diffuziya muammolarini keltirib chiqarishi mumkin.

«Pufaklar oqimi» turi ayniqsa, past fazoviy tezligiga ega boʻlgan reaksiyalar uchun afzaldir. Yaxshi issiqlik oʻtkazuvchanligi va katalizatorni notoʻliq namlash bilan hech qanday muammo boʻlmaganligi «pufaklar oqimi» reaktorlarining asosiy afzalliklari hisoblanadi.

Uch fazali reaktorlarning har ikkalasi ham sanoat turli sohalarida ishlatiladi, masalan:

- 300-350 °S, 3-6 MPa bosim ostida $\text{Ni-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatorlari boʻyicha neft fraksiyalarining gidrokrekingi.
- Ni-MoO_3 – Y-seolit-alyuminat katalizatorlarida 300-400 °S haroratda, 20-22 MPa bosim ostida yuqori qaynaydigan distillyatlar gidrokrekingi.
- $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$ katalizatorlarida 30-60 °S haroratda, 0,5-2 MPa bosim ostida C_4 -fraksiyalarni (dien va alkinlarni olib tashlash) selektiv gidrogenasiyasi.
- Alifatik karbonil birikmalarini 100-150 °S haroratda, 3 MPa bosimda $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ katalizatorlarida spirtlarga gidrogenlash.

Suspension reaktorlari yaxshi issiqlik uzatish, haroratni nazorat qilish, katalizatorni ishlatish va oddiy loyihasi tufayli kimyo sanoatida muvaffaqiyatli ishlatiladi. Katalizator zarrachasi kichkina hajmi tufayli ichki diffuziya bilan bog'liq muammolar yo'q. Ishlab chiqarish reaktorlari uzluksiz yoki davriy rejimda ishlaydi. Jiddiy kamchiliklar, ayniqsa, mayin zarralar yopishqoq suyuqlikdan chiqarib yuborilishi zarur bo'lgan katalizatorlarni ajratishning qiyinligidadir.

Ayni paytda ishlab chiqarishda ikki turdagi suspension reaktorlar mavjud: aralashtirgichli sig'imlar va uch fazali pufak kolonnalari.

Aralashtirgichli sig'imlar uchun katalizator zarralari (asosan 200 mikrondan kichik) suyuqlik reaktivda yoki reaktiv eritmalarida to'xtatiladi, gazli reaktivlar sig'imning tubida perforatsiyalangan naychalar, tarelkalar yoki naychalar orqali kiritiladi. Sig'imlar katalizatorni to'xtatib turadigan turli xil aralashtirgich yoki turbinalar bilan jihozlangan. Sovutish va isitish klemenslari, shuningdek, gazni qayta ishlash tizimi standart uskunalarga tegishlidir. Aralashtirgichli sig'imlar ko'pincha uzluksiz ishlaydi. Biroq, uzlukli ishlov berish afzalroq bo'lsa, unda aralashtirgichli sig'imlar talab qilinadigan o'zgarishlarni to'ldirish uchun kaskadga o'rnatiladi.

Pufakli kolonnalar asosan uch fazali reaktorlarni doimiy ravishda boshqaradi. Gaz kolonnaning pastki qismiga nasadkalar, teshikli tarelkalar yoki quvurlar orqali kiritiladi. Standart tartibda suyuqlik reaktivi gaz bilan birgalikda yo'nalishda oqadi. Ba'zi hollarda suspensiya tarkibidagi kukunli katalizatorlarni saqlash uchun aralashtirgich o'rnatilgan.

Gaz reaktivlar tashqi aylanma quvurlar yoki Venturi trubkasi kabi ichki tizim orqali qayta ishlanishi mumkin. Ushbu jihoz oddiy quvur yordamida utilizatsiya qilinadi. Venturi trubkasi reaktorning ustidagi bo'sh po'latdan gaz oqimiga qaytarib yuboriladi. Issiqlik almashinuvi qurilmalari ikkala holatda ham aylanma quvur ichiga o'rnatilishi mumkin.

Pufak kolonnalarining asosiy afzalliklari oddiy va kam xarajatli qurilishi, yaxshi issiqlik uzatish va yaxshi harorat nazorat qilish.

Suspension reaktorlarda asosan yogʻ va moyli gidrogenizatsiyalash uchun 130-180 °S, 0,5-1,5 MPa bosimda turli xil Ni-kizelgur katalizatorlaridan foydalaniladi.

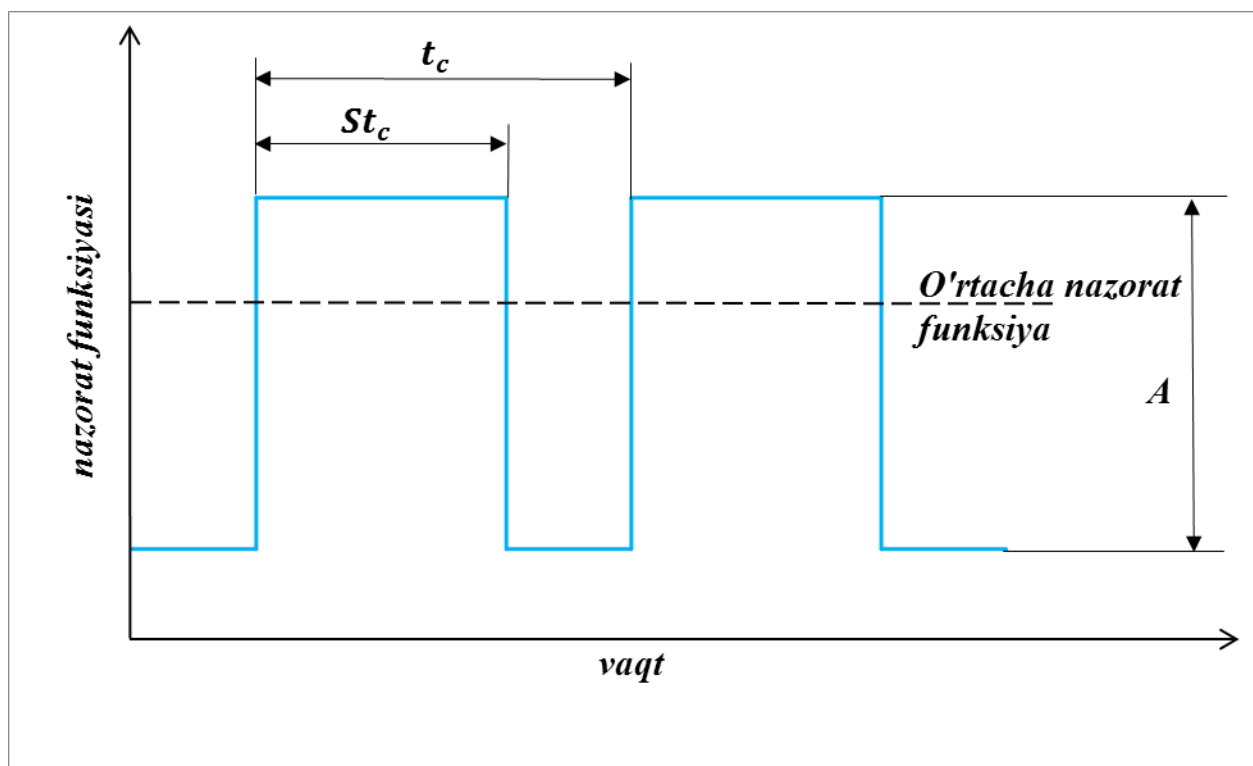
Bundan tashqari, yogʻ kislotasi metil efirlarining yogʻ spirtlariga gidrogenolizi 170-220 °S, 20-30 MPa bosimda suspenziya reaktorlarida promotorlangan CuO-Cr₂O₃ boʻyicha amalga oshiriladi.

Mikrotuzilishli reaktorlar. Mikrotuzilishli reaktorlar kichik hajmdagi reagentlar ishlab chiqarish uchun tekis yuzada 10-1000 µm diametridagi bir-biriga birlashtirilgan kanallar qatori deb taʼriflanishi mumkin. Mikrotuzilishli reaktorlarning anʼanaviy katalitik reaktorlarga nisbatan afzalliklari orasida yuqori issiqlik oʻtkazuvchanlik koʻffisientlari, anʼanaviy katalitik laboratoriya reaktorlari uchun 1000 kv.m⁻³ dan farqli oʻlaroq, 50 000 kv.m.gacha boʻlgan sirtidan to hajmgacha qiymat, kichik aralashtirish vaqti va konsentratsiyali gradientlarning lokal nazorati hisoblanadi. Kichik miqdordagi zaharli yoki xavfli materiallarning taʼsirini kamaytiradi va mikrotuzilishli reaktorlarning yopiq tabiati tez oʻzgaradigan reaksiya boʻlsa, yanada qulay saqlash imkonini beradi. Bundan tashqari, radikallarning adsorbsiyasi uchun mavjud boʻlgan yuqori samarali issiqlik oʻtkazuvchanligi va yuqori sirt joylari portlash chegarasidan chiquvchi reaksiyalarni amalga oshirish imkonini beradi.

Kichik oʻlchamlariga qaramay, mikrotuzilishli reaktorlar sintetik kimyo uchun ishlatilishi mumkin, chunki doimiy ravishda 1000 mikrokanal ishlaydigan kuniga bir kilogramm mahsulotni ishlab chiqarish mumkin. Laboratoriya miqyosidagi mikrotuzilishli reaktorlarning har xil turlari mavjud boʻlsada, mikrotuzilishli reaktorlar sanoat miqyosida yetarlicha tarqalishi uchun hali ham rivojlanish kerak. Ekzotermik gazsimon reaksiyalar uchun keng miqyosli dasturlarga moʻljallangan eng ilgʻor loyihalardan biri Degussa va Uhde ning DEMIS loyihasi hisoblanadi. Geterogen katalizli gaz fazasi va suyuqlik fazasi reaksiyalari uchun mikrotuzilishli reaktorlar rivojlanish holati tahlil qilingan. Katalizatorlar bilan devor materiallarini qoplash, sarflangan katalizatorlarni almashtirish strategiyasi va umumiy apparat oʻlchamining kamayishi eng qiyin

to'siq bo'lib qoladi. Ko'pgina hollarda mikrotuzilishli reaktorlardan to'liq foydalanish uchun yanada faol katalizatorlar talab qilinadi.

Nostasionar holat reaktorilari. Majburiy nostasionar reaktorlar qotirilgan va mavhum qaynash qatlamli reaktorlarda uzluksiz katalitik jarayonlarga ishlatildi. Ushbu jarayon saroit reaktor ishlab chiqarish unumdorligi oshishiga olib kelishi mumkin. Kimyoviy reaksiya tezligi va reaksiya tizimlarining murakkabligi xos bo'lmagan regeneratsiya sharoitlarida konversiyalash yoki selektivlikni yaxshilash uchun qulaydir.



13.5 – rasm. Nostasionar holatni yaratish uchun ichki parametrlarning qadamba-qadam variatsiyasi

Qotirilgan qatlamli reaktorda nostasionar holatni yaratish ichki kompozitsiyada yoki haroratda tebranishni chaqirish orqali amalga oshirilishi mumkin. Qotirilgan qatlamli reaktorda turg'un holat eng ko'p qo'llaniladigan texnikasi vaqti-vaqti bilan oqimlarni qaytarishdir. Sanoat miqyosida ushbu jarayon sharoitlari namunalari SO_2 oksidlanishi, NH_3 bilan NO_x ning qaytarilishi va uchuvchan organik birikmalarning oksidlanishidir. Ekzotermik reaksiyalar uchun

suyultirilgan qatlamlarda katalizatorning maqbul nostasionar sharoitlari reaktor ichidagi katalizator aylanishi bilan erishiladi. Suyultirilgan qatlamdagi nostasionar holatli jarayonlar, masalan, Dupont tomonidan ishlab chiqilgan vanadiy pirofosfat katalizatorlari bo'ylab n-butanning malein angidridi qisman oksidlanishiga qo'llaniladi. Dastlabki bosqichda inert gaz bilan suyultirilgan n-butan yuqoridagi katalizator zarralari (100 mm) bilan ko'taruvchi reaktorda (yashash muddati 10-30 s) ta'sir qilinadi. n-butanning qisman oksidlanishi vannadiy pirofosfatning sirt qatlamida parchalanib ketgan kislorod hisobidan amalga oshadi. Ikkinchi bosqichda qisman qaytarilgan katalizatorlar katalizator reoksidlanishidan hosil bo'ladigan suyultirilgan qatlamli reaktorga o'tkaziladi. Olingan selektivlik barqaror holat sharoitida ishlaydigan ko'p quvurli qo'zg'almas qatlamli reaktorga nisbatan qariyb 10% ko'proq edi. Majburiy nostasionar jarayonlarning yana bir guruhi mahsulotlarni ajratish bilan kimyoviy reaksiya birikmasini ishlatadi (xromatografik kolonna). Xromatografik kolonnalar asosida ishlaydigan tizimlar bugungi kunda Pt - Al₂O₃ kabi moslashuvchanlik xususiyatlariga ega bo'lgan katalizator bilan to'ldiriladi. Reaktiv induksiya vaqti-vaqti bilan ushbu reaktorga yuboriladi, bu esa impuls orasidagi davrlarda tashuvchi gaz bilan tozalanadi. Reaksiya mahsulotlaridan biri boshqa biriga nisbatan katalizator bilan kuchli reaksiya o'tkazadigan bo'lsa, bu jarayon qaytar reaksiyalar uchun yuqori konversiyani ta'minlashi mumkin. Ushbu prinsipning maqsadga muvofiqligi tajriba miqyosida benzolga davrogeksanning degidrogenlanishida sinovdan o'tgan.

Membranali reaktorlar. Membranali reaktorlarda katalitik konversiya kiritilgan membrananing ajratuvchi ta'siri bilan birlashtiriladi. Reaksiya mahsulotlaridan biri reaksiya aralashmasidan izolyatsiya qilingan membranadan diffuziya bilan chiqarilganda muvozanat cheklangan reaksiyalar uchun yuqori o'zgarish berishi mumkin. Uglevodorodli degidrogenlash reaksiyalari ushbu jarayon uchun eng yaxshi namunadir. Bundan tashqari, katalitik membranali reaktor ba'zi katalitik reaksiyalarning selektivligini takomillashtirish uchun taklif qilingan. Misol uchun, selektiv yoki imtiyozli o'tish yo'li bilan reaktorga

reaktivning nazorat ostida kiritilishi maqsadli mahsulotning mumkin bo'lgan ikkilamchi reaksiyalarini cheklab qo'yishi mumkin.

Ikki xil membranani ajratish mumkin: zich membranalar va g'ovakli membranalar. Yengil metall membranalar ingichka metall folgalardan iborat. Palladiy va palladiy qotishmalari (PdAg, PdRu) vodorodning o'tkazuvchanligi uchun xosdir. Zich oksidli membranalar O_2 uchun qo'llaniladigan ZrO_2 va SeO_2 kabi qattiq elektrolitlardir. G'ovakli membranalar qisman uglerodli membranalar ham ishlatilgan, odatda oksiddan tayyorlanadi. Keramik membranalar bir necha qatlamli materiallardan iborat bo'lib, ular izchillik bilan ingichkalashib kamayib boradi. Eng kichkina g'ovak hajmiga ega bo'lgan yuqori qatlam ajratishni nazorat qiladi. Ushbu membranalarining ko'pchiligi, zol – gel texnikasi bo'yicha ishlab chiqarilmoqda. Ushbu membranalariga ichki katalitik xususiyatlar kiritilishi mumkin, ular silindrli quvurlar shaklida ishlab chiqarilishi mumkin, bu quvurli reaktorlar uchun asos bo'lib xizmat qiladi. Seolit membranalar ham tayyorlanishi mumkin va seolitning tuzilishi ajratish jarayonlarida yuqori selektivlikka yo'l beradi.

Membranali reaktorlarning istiqboliga qaramay, ularning rivojlanishi holati hali ham sanoat darajasiga chiqarilmagan.

Ushbu bob bo'yicha xulosada shuni ta'kidlash joizki, katalitik jarayonlarda qo'llaniladigan reaktorlarni tuzulishlari, ishlash prinsipi haqidagi ma'lumotlar, sanoatda ulardan to'g'ri foydalanish uchun zamin yaratadi.

Tayanch so'z va iboralar

Lift-reaktor, qo'zg'almas qatlamli reaktor, adiabatik qo'zg'almas qatlamli reaktor, mavhum qaynash qatlamli reaktor, laboratoriya reaktori, mikroreaktorlar, differensial reaktorlar, impulsli reaktorlar, membranali reaktorlar, suspenszion reaktorlar, uch fazali reaktorlar, katalizatorni yuklash, keramik shar, katalizatorni bo'shatish.

Nazorat savollari

1. Reaktor deb qanaqa jihozlarga aytiladi?
2. Lift- reaktorlar deb qanaqangi jihozlarga aytiladi?
3. Adiabatik qo'zg'almas qatlamli reaktorlar tuzilishi va ishlash prinsipini tushuntiring.
4. Ko'p quvurli qo'zg'almas qatlamli reaktorlar tuzilishi va ishlash prinsipi.
5. Laboratoriya reaktorlari tuzilishi va ishlash prinsipini tushuntiring.
6. Katalitik qo'zg'almas qatlamli reaktorlar tuzilishi va ishlash prinsipi.
7. Qo'zg'almas qatlamli reaktorlarni qanday sharoitlarda ishlatish mumkin?
8. Har xil turdagi qo'zg'almas qatlamli reaktorlarida qanaqangi sanoat jarayonlari amalga oshiriladi?
9. Mavhum qaynash qatlam reaktorlari tuzilishi va ishlash prinsipini tushuntiring.
10. Suyultirilgan qatlamli reaktorlarning asosiy afzalliklari nimalardan iborat?
11. Suyultirilgan qatlamli reaktorlarning asosiy kamchiliklari nimalardan iborat?
12. Mavhum qaynash qatlamli reaktorlar qaysi sohalarda keng qo'llaniladi?
13. Katalizatorni yuklashdan oldin nimalarga e'tibor berish lozim?
14. Reaktorga katalizator yuklash tartibi qanday?
15. Reaktorlarda katalizatorni puflab tozalash va quritishdan maqsad nimada?
16. Reaktordan katalizatorlarni bo'shatish tartibini tushuntiring?
17. Hozirgi zamon katalitik jarayon reaktorlari turlarini sanang va izohlang.
18. Suspensiyon reaktorlar tuzilishi va ishlash prinsipini tushuntiring.
19. Mavhum qaynash qatlamli reaktor qanaqangi rejimda ishlaydi?
20. Mavhum qaynash qatlamli mayin qatlam rejimida ishlovchi reaktorlarning afzalliklari nimada?
21. Mavhum qaynash qatlamli mayin qatlamli rejimida ishlovchi reaktorlarning kamchiliklari nimada?
22. Mikrotuzilishli reaktorlar tuzilishi va ishlash prinsipini tushuntiring.
23. Nostasionar holat reaktorlari tuzilishi va ishlash prinsipini tushuntiring.
24. Membranali reaktorlarni tuzilishi va ishlash prinsipini tushuntiring.

25. Zich membranali va g'ovakli membranali reaktorlarning bir-biridan afzalligi va kamchiliklarini taqqoslang.

XIII-bobni mustahkamlash bo'yicha test savollari

1.Katalitik jarayonlarni amalga oshiruvchi jihozga nima deyiladi?

- a) Regenerator;
- b) Reaktor;
- c) Absorber;
- d) Adsorber.

2.Reaktorga nima yuklangan bo'ladi?

- a) Adsorbent;
- b) Sorbent;
- c) Katalizator;
- d) Absorbent.

3.Buxoro neftni qayta ishlash zavodida reforming jarayoni nechta reaktor ishlatiladi?

- a) To'rtta;
- b) Beshta;
- c) Oltita;
- d) Yettita.

4.Dizel yoqilg'isini gidrotozalash reaktoriga katalizator yuklashda yuklash novasining quyi qismidan katalizator qatlamining yuzasigacha bo'lgan masofa necha sm dan ortiq bo'lmasligi kerak?

- a) 60 sm;
- b) 140 sm;
- c) 100 sm;
- d) 120 sm.

5.Buxoro neftni qayta ishlash zavodida dizel yoqilg'isini gidrotozalash jarayoni reaktorga necha qatlam katalizator joylashtirilgan?

- a) 5 qatlam;
- b) 4 qatlam;
- c) 3 qatlam;
- d) 2 qatlam.

6.Qo'zg'almas qatlamli reaktorlarda katalizator ko'pincha qanday shaklda bo'ladi?

- a) Kukunsimon;
- b) Silindrsimon;
- c) Shariksimon;
- d) Sharsimon.

7.Qo'zg'aluvchan harakatchan qatlamli reaktorlarda katalizator ko'pincha qanday shaklda bo'ladi?

- a) Kukunsimon;
- b) Shariksimon;
- c) Tabletkasimon;
- d) Silindrsimon.

8.Qo'zg'aluvchan mavhum qaynash qatlamli reaktorlarda katalizator qanday tuzilishda bo'ladi?

- a) Tabletkasimon;
- b) Silindrsimon;
- c) Kukunsimon;
- d) Shariksimon.

9.Reaktorga katalizator yuklangandan so'ng puflab tozalashni kislorodning miqdori qanchaga kamayguncha olib borish lozim?

- a) $2 \div 5$ hajm %;
- b) $1 \div 4$ hajm %;
- c) $0,2 \div 0,5$ hajm %;
- d) $2 \div 3$ hajm %.

10.Katalizatorni puflan tozalashda qaysi modda ishlatiladi?

- a) Kislorod;

b) Vodorod;

c) Geliy;

d) Azot.

XIV-BOB. KATALIZATOR YOYUVCHILARI VA PROMOTORLAR

14.1. Yoyuvchilar

Yoyuvchilar deb – katalitik faol metallarni o‘ziga biriktirgan va bir qism kimyoviy reaksiyaga katalitik ta’sir etuvchi g‘ovakli moddalarga aytiladi.

Yoyuvchilar qo‘llanila boshlanganda, asosan katalitik faol moddalarni, samarali qo‘llash maqsadida, ularni taqsimlash va disperslash uchun qo‘llanilgan. O‘sha davarda yoyuvchi inert modda hisoblanib, faqatgina oddiy faol moddani tashuvchi modda sifatida qaralgan. Garchi yoyuvchi ko‘rilayotgan reaksiya nisbatan inert bo‘lsada, yoyuvchilarning katta qismi katalitik faol moddaning kristallizatsiyalanishini qiyinlashtiradi yoki oldini oladi hamda shu orqali katalizator ishlash vaqtini uzaytiradi.

Fransuz olimi Pol Sabate metalli katalizatorlar mayda dispers holatida yuqori faollikni namoyon etishini ko‘rsatib berdi. Metallarning mayda disperslik xossasini oshirish maqsadida, u birinchi marta *katalizator yoyuvchilarini* qo‘llab ko‘rdi. 1912 yilda Pol Sabate «organik birikmalarni mayda dispersli metallar ishtirokida gidrogenizatsiyalash usulini taklif qilgani uchun» kimyo yo‘nalishi bo‘yicha Nobel mukofotiga sazovor bo‘ldi.

Katalizator yoyuvchilari quyidagi xossalarni o‘zida namoyon qilishi lozim:

- 1) shimdiriluvchi tuzli eritmalarga nisbatan adsorbsiyalash qobiliyatini yuqoriligi;
- 2) yemirilishga qarshiligining yuqoriligi, bu katalizator kichik bo‘laklarini ko‘p hosil bo‘lishini oldini oladi;
- 3) donalar o‘lchamlarining bir-biriga yaqinligi.

14.2. Katalizator tayyorlashda ishlatiladigan asosiy yoyuvchilar

Bugungi kunda katalizator yoyuvchilari sifatida quyidagilar qo‘llaniladi: kremniy (II) oksidi, titan (II) oksidi, sirkoniy oksidi, magniy oksidi, toriy (II) oksidi, alyuminiy oksidi, xrom oksidi, silikagel, alyumogel, kizelgur, alyumosilikatlar, ko‘mir, seolitlar, metallarning sulfatli, fosfatli, xloridlari, karbonatlari birikmalari, tabiiy glinalar, uglerodli yoyuvchilar, kremniy karbidi,

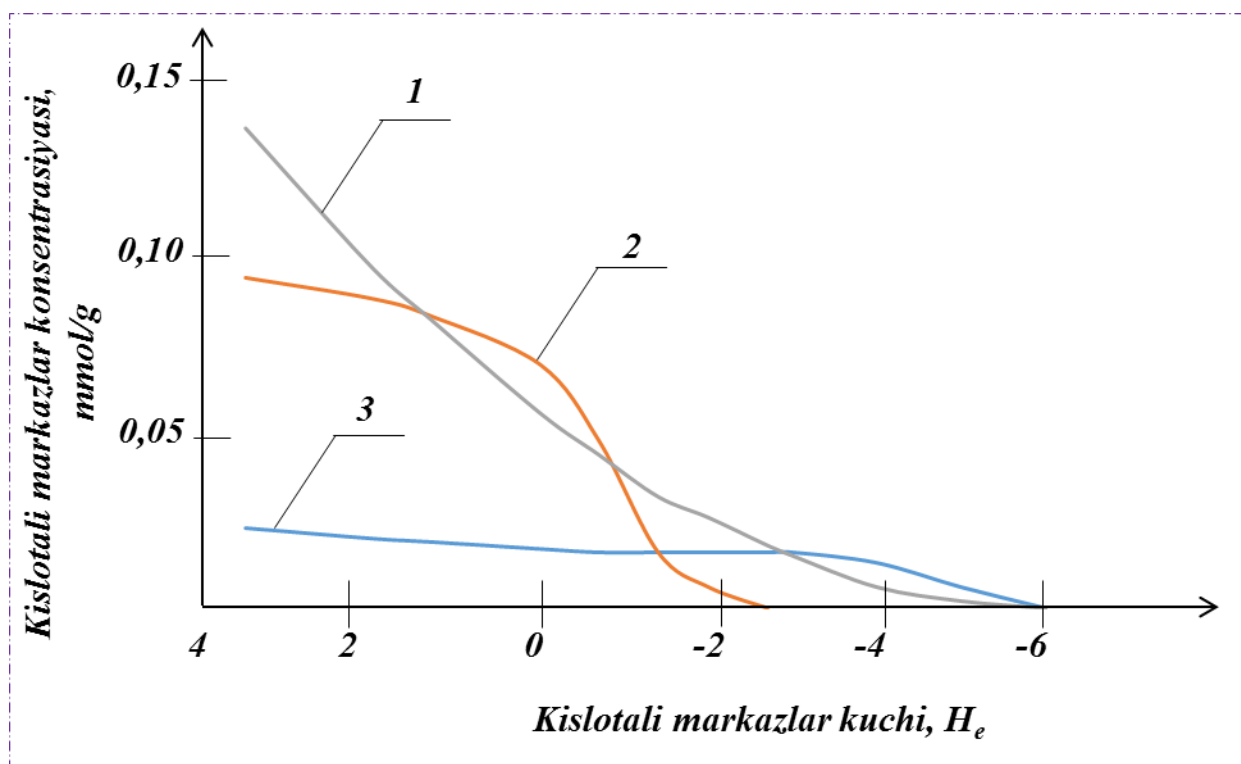
mullit, kalsiy alyuminat, asbestlar, monolitlar, bentonitlar, polimerlar va shu kabi boshqa moddalar.

14.3. Tabiiy yoyuvchilar

Tabiiy yoyuvchilarga tabiiy glinalar, turli xil loylar, bentonit, kizelgur, so‘nggi yillarda qo‘llanila boshlangan turli meva danaklari va boshqalar kiradi.

Ushbu yoyuvchilar tabiiy holatda g‘ovakli moddalar bo‘lganligi sababli, katalizatorlar tayyorlashda sarflanadigan xarajatlar kamayadi. Ushbu turdagi yoyuvchilarni barcha katalitik jarayonlar katalizatorlari sintezi uchun qo‘llash maqsadga muvofiq emas. Ular g‘ovaklarining o‘lchamlari, mustahkamligi va yuzasining hajmidan kelib chiqqan holda katalizatorlar olishda qo‘llash maqsadga muvofiqdir.

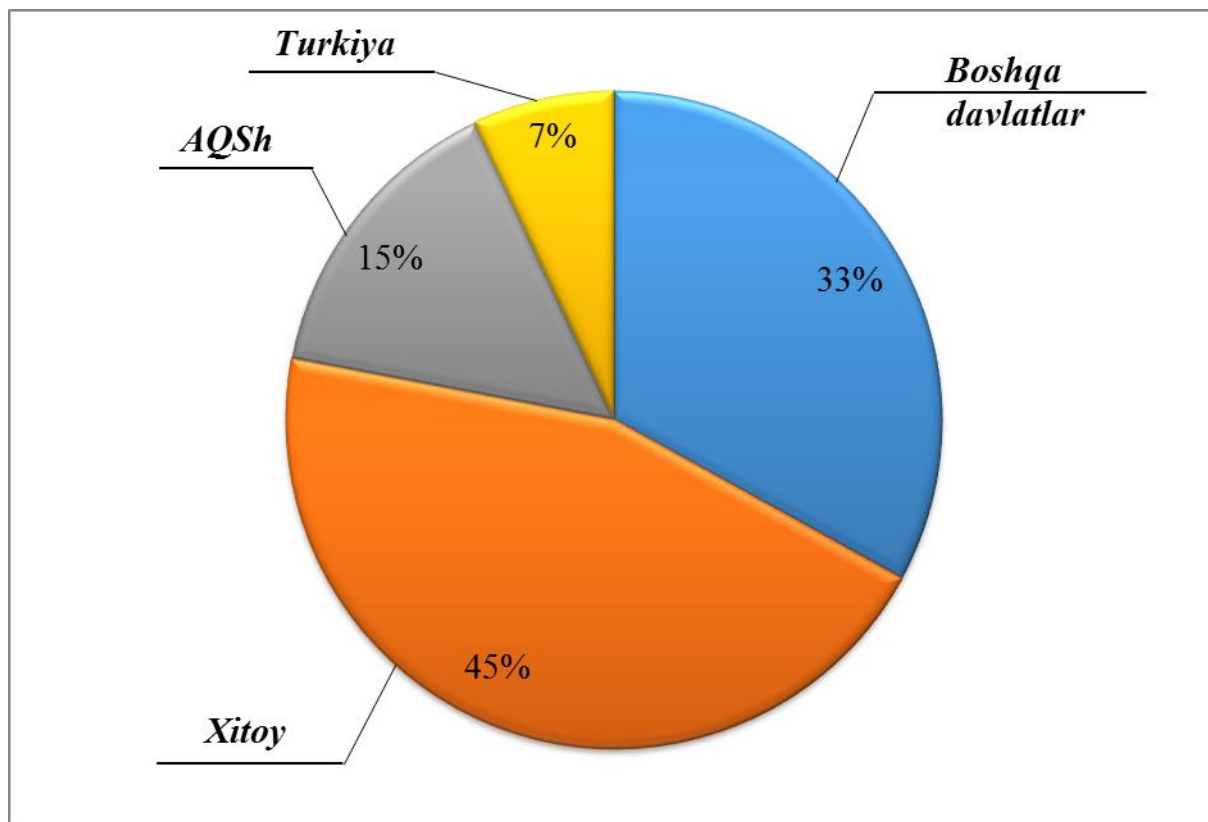
Garchi bugungi kunda sintetik yoyuvchilar neftni qayta ishlash va neft kimyosi sanoatida keng qo‘llanilayotgan bo‘lsada, tabiiy yoyuvchilarga bo‘lgan ehtiyoj hali ham pasaymagan.



14.1 – rasm. Tabiiy glinalar yuzasining kislotaliligi: 1-attanulgit; 2-montmorillonit; 3-kaolinit.

Tabiiy katalizator yoyuvchilar sifatida bir qator tabiiy **glinalar** qoʻllaniladi: kaolinit, montmorillonit va attanulgit. Ularning kislotalik darajasi uncha yuqori emas, ammo uni vodorod almashinish orqali sezilarli darajada oshirish mumkin (14.1-rasm).

Bentonit soʻzi, uni birinchi marta XIX asr oxirlarida sanoat miqiyosida qazib olinib boshlangan, Vayoming (AQSH) shtatida joylashgan Benton Forti nomiga qoʻyilgan. Keyingi yillarda bentonitga boʻlgan talab keskin ortib bormoqda va uning konlari dunyoning deyarli barcha kontinentlaridan topilgan. Bentonitlarni ingichka dispersli glinalar deb ham atashadi.



14.2 – rasm. Bentonitning dunyodagi zahirasi, %.

Ularning 60-70 % yuqori bogʻlovchilik, adsorbsion va katalitik faollik namoyon etuvchi, montmorillonit guruh minellaridan tashkil topgan. Bentonit tarkibida aralash qatlamli minerallar, seolitlar, galluzit va shunga oʻxshash moddalar qoʻshimcha aralashmalar sifatida uchraydi. Bentonit kationlari ion

almashinish tarkib bo'yicha almashinish majmuasining asosiy komponenti natriy kationlari bo'lgan ishqorli va yarmidan ko'p kationi kalsiy va magniyga to'g'ri keluvchi ishqoriy-yer turlarga bo'lish mumkin.

Ishqorli bentonitlar yuqori bog'lovchanlik, bo'kish, plastiklik xossalari bilan tavsiflanadi. Ular yuqori sifatli xomashyolar turkumiga mansub bo'lib, sanoatning ko'plab tarmoqlarida qo'llaniladi. Ishqoriy-yer metalli bentonitlar esa past gidrofillik va bog'lovchanlik xossalari bilan tavsiflanadi. Shuning uchun sanoatda ular (bentonit vaznining 2-5% nisbatida) Na bilan ishlov berilib, ulardan ishqorli bentonitlar olinadi.

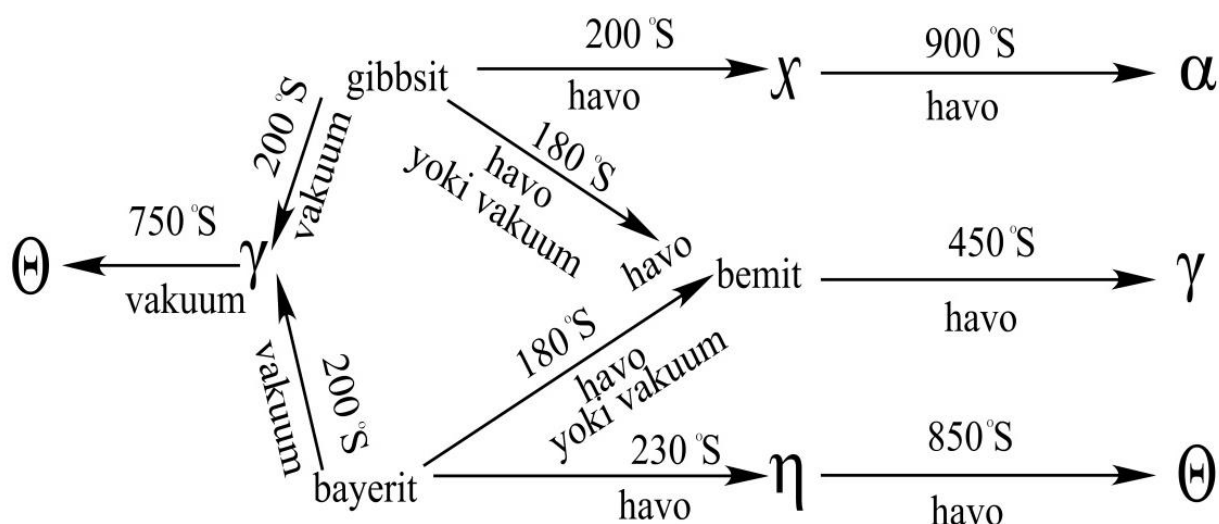
Bentonitning dunyodagi zahirasi 20 mlrd. tonnadan oshadi. Shuning 45 % – Xitoyga, 15 % – AQSHga va 7 % - Turkiyaga to'g'ri keladi (14.2-rasm.).

Kizelgur – bu tabiiy kremniy (II) oksidi ($80-90\% \text{ SiO}_2$) bo'lib, asosan metall katalizatorlari yoyuvchisi sifatida keng qo'llaniladi. Asosan kukunsimon turlari ko'p tarqalgan bo'lsada, granula shaklidagi turlari ham mavjud. Solishtirma yuzasi birligi va g'ovaklarning o'rtacha diametri ko'rsatkichlari bo'yicha ikki kategoriya taaluqli: ishlov berilmagan kizelgur – $15-40 \text{ m}^2/\text{g}$, $0,2-0,7 \text{ mkm}$ va toblangan kizelgur – $2-6 \text{ m}^2/\text{g}$, $2-5 \text{ mkm}$ (g'ovak o'lchamlarining kichikligi yuqori solishtirma yuzani beradi). Tabiiy kizelgur o'rtacha diametrdagi g'ovaklardan tashkil topgan bo'ladi va toblangan vaqtda ular yo'qotiladi. Yoyuvchi sifatida kizelgur termik va kimyoviy barqarorligi sifatleri uchun qadrlanadi.

14.4. Metall oksidli yoyuvchilar

Alyuminiy oksidi. Alyuminiy oksidini kimyoviy tuzilishi, uning olish usullaridan kelib chiqqan holda turli xilda bo'ladi. Alyuminiy tuzlarini eritmalarini cho'ktirish yo'li bilan olingan alyuminiy oksidi cho'kish tabiati, ushbu cho'kma amorf yoki kristall va kristall tuzilishlari kabilarga bog'liq bo'lmay, balki asosan eritmani ta'sir etish tezligi, harorat va pH kabi sharoitlariga uzviy bog'liq bo'ladi. Garchi birinchi bo'lib gidrogel cho'kmali o'tirsa ham, degidratsiyadan so'ng uning amorfli tuzilishi yo'qoladi. Cho'kma suvli sharoitda saqlaganda ham kristallanadi.

Bugungi kunda alyuminiy oksidi eng keng tarqalgan katalizator yoyuvchisidir. Buning asosiy sababi g'ovaklarning o'lchamlari va yuzasining kattaligi, zahiralarning mavjudligi va nisbatan arzonligidir. Bugungi kunda alyuminiy oksidini bir nechta turlari mavjud bo'lib, ularni olishi sharoitlari quyidagi rasmda keltirilgan (14.4-rasm).



14.4 – rasm. Alyuminiy oksidi turlari va ularning olinish sharoitlari

Xrom oksidi. Xrom oksidi odatda, xrom tuzlarining suvli eritmasiga ammiak qo'shib, gidrozol va gidrogel bosqichlari orqali olinadi. Xrom oksidining katalitik faolligi sezilarli darajada yuqori, ammo uni gelining katalitik faolligi va fizik xossalari, ularni tayyorlash, saqlash va issiqlik bilan ishlov berish sharoitlariga bog'liqdir.

Amorf gidrogeli kremniy (II) oksidini hosil bo'lishini eslatuvchi, polikondensatsiya reaksiyasi natijasida hosil qilinadi va ularning umumiy morfologik tuzilishi ham bir – biriga yaqin. Xrom oksidining toblanmagan geli doimo amorfdir.

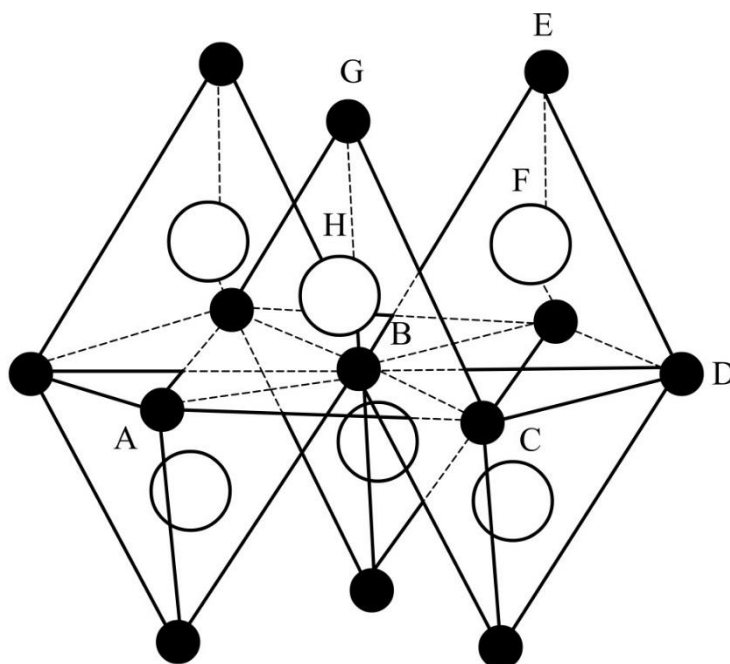
Xrom oksidi olefinlarni gidrirlash, alkanlarni degidirlash, degidrosiklizatsiyalash va aromatizatsiyalash kabi sanoatda muhim jarayonlarni katalizatori sifatida qo'llaniladi. Bundan tashqari xrom oksidi spirtlar degidratatsiya reaksiyalarida ham katalitik faol ta'sir ko'rsata oladi.

Titan (II) oksidi. Sintetik titan (II) oksidi suvli muhitda gidrolizlash yoki «alangada» oksidli gidroliz yoxud TiCl_4 to'g'ridan – to'g'ri oksidlash kabi gidrolitik usullar bilan olinadi. Garchi gidrolizning birinchi mahsulot sifatida suvli muhitda titanli kislotalar gidrogeli oson hosil bo'lsada, degidratatsiyadan so'ng amorfli tuzilish hech qachon to'liq saqlanib qolinmaydi. Degidratatsiya harorati oshishi bilan kristallik toblanishi darajasi ham oshadi. Kuchsiz kristalli namunalarni toblashda ularning solishtirma yuzasi sezilarli darajada kamayadi.

Titan (II) oksidining katalitik faolligi odatda ancha past bo'ladi. Ushbu oksid spirtlarni degidratatsiyalash va degidriqlash reaksiyalarini katalizlaydi. Shu bilan birga uglevodorod va vodorod kabi moddalarni oksidlashda ham qo'llanilishi mumkin bo'lib, ammo ushbu jarayonlarda katalitik faolligi birmuncha past hisoblanadi. Ammo UB-nurlanish ta'siri hisobiga titan (II) oksidining faolligi oshadi, uning fotokatalitik faolligi kislorodli-tanqis markazlar bilan bog'liqdir.

Sirkoniy oksidi. Sirkoniy (II) oksidi odatda sirkoniy tuzlarining suvli eritmasini gidrolitik cho'ktirish orqali olinadi. Sirkoniyning suvli eritmalari kimyosi hamda gidrolitik polimerizatsiyasi Klirfild va Reyiten tomonidan o'rganilgan. Tuzilishli nuqtai nazardan, Klirfild sirkoniy galogenidlaridan gidrogel hosil bo'lishini ikki bosqichga bo'ladi: birinchi bosqichda, yuqori qismlarida sirkoniy atomlari joylashgan, qisman buzilgan kvadrat namoyon etuvchi tetramer hosil qiladi. Ikkinchi bosqichda esa, ushbu tetramerlarni bir – biri bilan kislorodli ko'priklar orqali birikishi sodir bo'ladi (14.5-rasm).

Kristallik darajasi ushbu tetramerlarning doimiy guruhlanishiga bog'liq bo'ladi. Birlamchi gel bo'laklarining diametri 3-6 nm ni tashkil etadi. Cho'kmani 120 °S da quritish natijasida, toblashdagi yo'qotilishi 10-11 % ni tashkil etuvchi, amorfli moddalar hosil bo'ladi. Ammo ayrim kristallash uzoq yuvishni yoki cho'kmani suvli muhitda saqlashni talab etishi mumkin. Ushbu namunalarning solishtirma yuzasi odatda 150-350 m²/g ni tashkil etadi.



14.5 – rasm. Tetragonal sirkoniy (II) oksidining tuzilishi

Toza sirkoniy (II) oksidi spirtlarni degidratatsiyalash va degidriqlash reaksiyalarida bir muncha faollikni namoyon etadi. Bundan tashqari, sirkoniy (II) oksidi katalitik oksidlash reaksiyalarida past faollikka ega.

Magniy oksidi. Magniy oksidini gidrooksidlar degidratatsiyasi natijasida hosil bo'lishini Anderson va uning shogirdlari tomonidan to'liq o'rganilib chiqilgan. Ular, vakuumda 300 °S haroratda parchalanishdan so'ng, oksidning solishtirma yuzasi taxminan 220 m²/g ni, kristallitlar o'racha o'lchami – 7,5 nm ni, ko'rsatilgan haroratda yuzadagi gidrooksil guruhi 8 OH/nm² tashkil etishini ko'rsatib berishdi. Kristallitlar kiruvchi gidrooksid kristallitlariga nisbatan psevdomorfozni namoyon etuvchi agragetlar hosil qiladi. Vakuumda 700 °S gacha qizdirilganda gidrooksil guruhlarining yuzali konsentrasiyasi 0,5 ON/nm² gacha kamayadi, qizdirish 900 °S gacha oshirilganda ularning miqdori aniqlash darajasidan past bo'ladi. Degidratatsiya haroratining oshishi solishtirma yuzaning kamayishiga hamda g'ovak o'lchamlarini kattalashishiga olib keladi, ammo bu ko'rsatkichlarning o'zgarish oralig'i degidratatsiya sharoitiga, ayniqsa namunalardagi suv bug'lari bosimiga bog'liq bo'ladi.

Magniy oksidi katalitik inert hisoblanadi. Uning yuzasida uglevodorodlar deyarli reaksiyaga kirishmaydi, biroq spirtlarni degidratatsiyalash va

degidrogenlashda birmuncha katalitik faollik namoyon etadi. Bu faollik toblash harorati 550 °S dan oshmagani vaqtida sodir bo‘ladi. Ammo, spirlarni degidrlashdagi solishtirma faolligi, ushbu haroratda mis faolligiga nisbatan pastroq.

Toriy (II) oksidi. Toriy (II) oksidi gidrogeli degidratatsiyasini Mikeyl va Faxim tadqiq qilishgan va quyidagilarni aniqlashgan: 300 °S dan past haroratda modda amorf, undan yuqori haroratlarda esa kristallanish darajasi oshib boradi, solishtirma yuzasi esa kamayadi. 150 °S haroratda degidratatsiyalashdan so‘ng solishtirma yuza – 80 m²/g ni, 500 va 1000 °S haroratlarda esa solishtirma yuza mos ravishda 21 va 1,5 m²/g ni tashkil etadi.

Shu bilan birga, toriy (II) oksidi oksalatni parchalash yordamida ham olinadi. Bunday namunalarni Xolms va uning xodimlari o‘rganishgan. Toriy (II) oksidi, o‘lchamlari bir necha o‘n nanometr bo‘lgan kichik bo‘lakli tetragonal prizma shakldagi kristallarni hosil qiladi. Solishtirma yuzasi degidratatsiya harorati (110-350 °S) va olish sharoitlaridan kelib chiqqan holda, 5-15 m²/g oralig‘i bo‘ladi, 1000 °S dagi degidratatsiyadan so‘ng esa odatda 1-2 m²/g ni tashkil etadi.

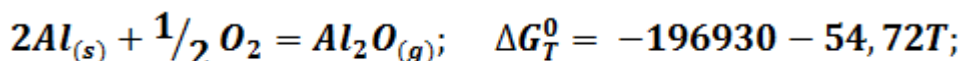
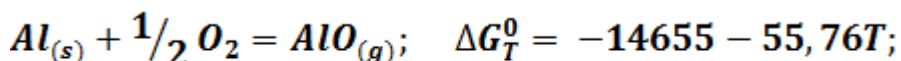
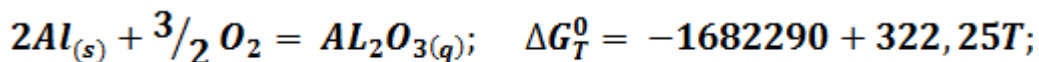
Toriy (II) oksidi yuzasi kislota – asos xossalari haqida ma’lumotlar juda ham kam . Toriy (II) oksidi anchadan beri degidratatsiya katalizatorlari sifatida ma’lum. Bundan tashqari toriy (II) oksidi uglerod oksidi va shunga o‘xshax oksidlash reaksiyalarini katalizlaydi.

14.5. Aralash oksidlar

Aralash oksidlar, asosan so‘nggi yillarda katalizator yoyuvchilari sifatida qo‘llanila boshlandi. Bunda bir metall oksidi xossalari ikkinchi bir metall oksidlari xossalari bilan kuchaytirish va natija yuqori samaradorlikka ega katalizator yoyuvchilari olishdan iborat. Masalan, kremniy oksidini alyuminiy oksidlari bilan aralashtirilgan holda, bugungi kunda ham katalizator, ham adsorbent va ham katalizator yoyuvchisi sifatida keng qo‘llanilayotgan seolitlar olinishini keltirishimiz mumkin.

14.6. Alyuminiy suboksidlari

Alyuminiy kislorod bilan birikib, bir necha turdagi oksidlarni hosil qilishi mumkin. Odatiy sharoitda alyuminiy mustahkam Al_2O_3 holatida bo'ladi. Yuqori haroratlarda esa AlO va Al_2O oksidlar katta ahamiyat kasb etadi. Alyuminiy oksidlari hosil bo'lishi quyidagi reaksiyalar orqali kechadi:



Alyuminiy suboksidlari gaz holatida bo'lib, ularni yuqori haroratli jarayonlar uchun, gaz fazasida katalizator sifatida qo'llash mumkin. Bu bo'yicha bugungi kunda ilmiy tadqiqotlar olib borilmoqda.

14.7. Glinozem va uning gidratlarining xossalari

Glinozemning fizik – kimyoviy xossalari quyidagi jadvalda keltirilgan.

14.1-jadval

Glinozemning fizik – kimyoviy xossalari

Nomlanishi		KA401	KA402	KA403	KA404	KA405
Tashqi ko'rinishi		Oq, sharsimon, suvda erimaydi, zaharsiz				
Kristall formasi		x-p	x-p	y	y	x-p
Kimyoviy tarkibi	Al_2O_3 %	≥ 93	≥ 93	≥ 93	≥ 93	≥ 90
	Na_2O %	$\leq 0,3$	$\leq 0,3$	$\leq 0,5$	0,15-0,3	$\leq 0,3$
Toblashdagi massasining yo'qotilish darajasi	%	6-8	6-8	≤ 8	≤ 5	6-8
Yoyilgan solishtirma og'irligi	g/ml	0,68- 0,72	0,70- 0,75	0,65- 0,75	0,70- 0,80	0,68- 0,72
Solishtirma yuza maydoni	M_2/g	≥ 280	≥ 280	200-260	≥ 200	≥ 300
g'ovakliligi	ml/g	0,30- 0,45	0,30- 0,42	0,40- 0,46	0,40	0,30- 0,50

Statistik adsorbsiyalash darajasi (RH=60%)	%	suv 15-17	ftor 0.12	suv 50	suv 50-70	suv 17-19
Faollik darajasi	%			56-62		
Yemirilishga mustahkamligi	%	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤0,4	≤0,8

Glinozem – alyuminiy oksidi hosilasi bo‘lib, bugungi kunda keng tarqalgan yoyuvchilardan hisoblanadi. U yuqori absorbsion sig‘imga, katta yuza hajmiga va yemirilishga qarshi yaxshi mustahkamlikka ega moddadir. Ushbu modda neft kimyo sanoati, gaz kimyo sanoati, neft va gazni qayta ishlash sanoatlarida adsorbent, qurituvchi, katalizator yoyuvchisi sifatida qo‘llanilishi mumkin. Glinozemning molekulyar formulasi quyidagicha: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n \leq 0,8$).

14.8. Alyuminiy oksidini olish usullari

Alyuminiy oksidi sanoatda turli xil usullar bilan olinadi. Olish usulini xomashyo turi va mahsulot sifatiga qo‘yilgan talabdan kelib chiqqan holda tanlanadi.

Alyuminiy (III) oksidini quyidagi usullarda olish mumkin: alyuminat natriy suvli eritmasidan SO_2 o‘tkazib, alyuminat natriy eritmasiga nitrat kislotasini suvli eritmasini ta’sir etib va h.k.

γ – alyuminiy oksidini olish jarayonining texnologik sxemasi quyida keltirilgan (14.6-rasm).

Bu sxema bir nechta asosiy bloklardan iborat: suvni aralashmalardan tozalash, NaAlO_2 va HNO_3 eritmalarini tayyorlash, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ni sovuq va issiq cho‘ktirish, sovuq va issiq gidrooksid cho‘kmalarini aralashtirish, shakl berish, quritish va toblash va boshqalar.

14.9. Alyumosilikatlar

Odatda, alyumosilikatli gidrogel ikki komponentni birgalikda cho‘ktirish yoki alyuminiy oksidi gidrogelini yangi tayyorlangan kremniy (II) oksidi yordamida cho‘ktirish bilan olinadi.

Bundan tashqari laboratoriya namunalari murakkab efirlarni gidrolizlash yoʻli bilan ham tayyorlash mumkin. Alyumosilikat gellari tuzilishi silikagel tuzilishlariga yaqin hisoblanadi. Solishtirma yuzasi 200-700 m²/g oraligʻida boʻladi. Sanoatda qoʻllaniladigan alyumosilikatlar tarkibida 10-30% gacha alyuminiy oksidi saqlaydi. Gel tuzilishiga alyuminiy tarqalishi, olish sharoitiga bogʻliq boʻladi.

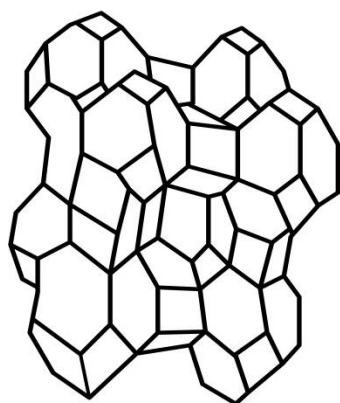
Panchenkov va Kolesnikov alyumosilikatlarning katalitik xossalari toʻlaligicha lyuis kislota markazlari bilan bogʻliqligini tushuntirishgan. Albatta, uglevodorodlarning oʻzgarishi uglevodorodlar orasida izotop almashinishidan keyin ham uzoq davom etishi dalili, lyuis faol markazlarini faolligidan dalolat beradi. Shunday boʻlsada, brenstend markazlarini ham inkor eta olmaymiz va katalitik faollikdan kelib chiqqan holda ikkala markazlar ham faollik namoyon etishi mumkin.

Alyumosilikatlarning kislotalilik darajasi ancha yuqori. Kislota markazlari konsentratsiyasi 20-40 % alyuminiy oksidi boʻlganida 0,2-0,4 mol/g tashkil etadi.

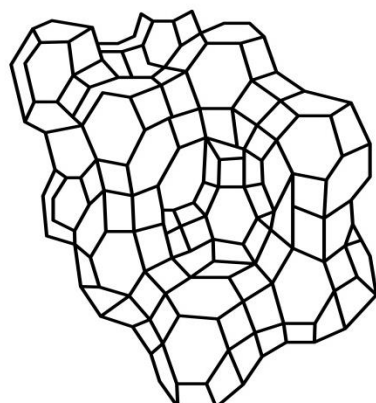
14.10. Seolitlar

Seolitlar – bu kristall alyumosilikatlar boʻlib, SiO₄ va AlO₄ tetraedrlarining doimiy joylashishidan iborat. Venuto, Landis va Barrer katalitik faol seolitlarni tuzilishini oʻrganib chiqishgan. 14.7 va 14.8- rasmlarda A, U va X tipidagi seolitlarni karkaslarining asosiy yacheykalari tuzilishi keltirilgan.

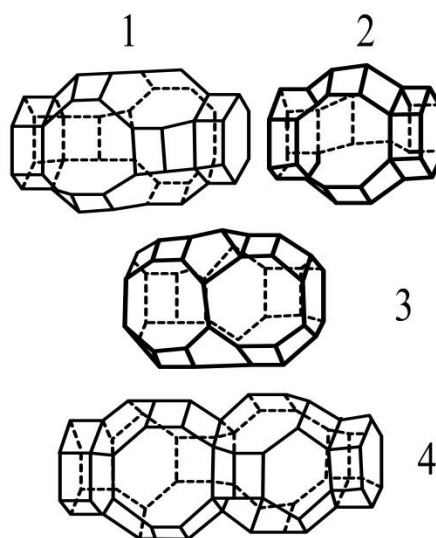
Seolitlar sanoatning turli tarmoqlari keng qoʻllaniladi. Ular uglevodorod gazlarini qurituvchisi sifatida, parafinli neftlar tarkibidan parafinlarni ajratib olishda, meditsinada, xromatografiyada, katalitik kreking, n-parafinlar izomerizatsiyasi va gidrokreking kabi jarayonlar katalizatorlarini tayyorlashda qoʻshimcha sifatida qoʻllaniladi.



14.7-rasm. A tipidagi seolitning elementar yacheykasi



14.8- rasm. X va Y tipidagi seolitning elementar yacheykasi



14.9-rasm. Shabazit guruhidagi seolitlarning dag'al g'ovaklari: 1-shabazit, 2-gmelinit, 3-erionit, 4-levinit.

Har bir yo'nalishda qo'llashdan oldin, seolitlarning tanlashda ularning kimyoviy tarkibiga, tuzilishiga, seolit panjaralari kationlari tabiatiga alohida e'tibor qaratish lozim. Seolitlarning kimyoviy tarkibi ular tarkibidagi $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ nisbati bilan aniqlanadi. Tuzilishi seolitning tipiga, ya'ni – NaA, NaX, CaX, CaY, mordenit, yuqori kremnezemli seolitlar va h.k. Seolitlar tarkibida bir-, ikki- va uch valentli metall ionlari saqlaydi, shu bilan bir qatorda bugungi kunda N-formadagi seolitlar ham ishlab chiqilmoqda. Quyidagi 14.2-jadvalda bir nechta seolitlarnig xossalari keltirilgan.

14.2-jadval

Seolitlarni ayrim xossalari

Seolit	G'ovak o'lchamlari, nm	G'ovak bo'shligi hajmi, %
Analsim	0,26	18
Lomontit	$0,40 \times 0,56$	—
Fillipsit	$0,42 \times 0,44$; $0,28 \times 0,48$	31
Jismondin	$0,28 \times 0,49$; $0,31 \times 0,44$	—
Yugavaralit	$0,28 \times 0,36$; $0,32 \times 0,43$	27
PI Barrera	0,35	41

Linde A	0,41	47
Polingit	0,39	49
Fojazit	0,74	47
ZK-5	0,39	44
Shabazit	$0,37 \times 0,42$	47
Gmelinit	0,69	44
Linde I.	0,75	32
Kankrinit	0,62	–
Sodalit	0,26	–
Levinit	$0,33 \times 0,51$	–
Erionit	$0,36 \times 0,48$	35
Offretit	$0,36 \times 0,48; 0,63$	40
Omega	0,75	38
Bryusterit	$0,23 \times 0,50; 0,27 \times 0,41$	–
Geylandit	$0,24 \times 0,61; 0,32 \times 0,78$	39
Stilbit	$0,41 \times 0,62; 0,27 \times 0,57$	39
Mordenit	$0,67 \times 0,70; 0,29 \times 0,57$	28
Dakiardit	$0,37 \times 0,67; 0,36 \times 0,48$	32
Enistilbit	$0,32 \times 0,53; 0,37 \times 0,44$	25
Ferrerit	$0,43 \times 0,55; 0,34 \times 0,48$	–
Bikitant	$0,32 \times 0,49;$	–
Natrolit	$0,26 \times 0,39$	23
Tomsonit	$0,26 \times 0,39$	32
Edishtonit	$0,35 \times 0,39$	36

14.11. Boshqa turli yoyuvchilar

Ushbu mavzuda maxsus katalizator yoyuvchilari haqida to‘xtalamiz. Umumiy ro‘yxatdan faqatgina sanoat miqiyosida qo‘llaniladigan yoyuvchilar tanlab olingan.

Kremniy karbidi, mullit, sirkon, va kalsiy alyuminati. Bu moddalar past solishtirma yuzali yoyuvchilar sifatida tavsiya etiladi. Ular maxsus zich bo‘laklar (sferik, silindrsimon, halqasimon) shakllarda olinadi. Solishtirma yuzasi – $0,1-0,3 \text{ m}^2/\text{g}$ va g‘ovaklarning o‘lchamlari $10-90 \text{ mkm}$. Kremniy karbidi yuqori issiqlik o‘tkazuvchanlikka ega bo‘lganligi sababli, yuqori ekzotermik jarayonlar katalizatorlari yoyuvchilari sifatida qo‘llaniladi.

Asbest. Asbestning bir nechta modifikatsiyalangan turlari mavjud bo‘lib, ular orasida asosiy xrizotil-magniy silikatdir. Xrizotil tolasi shunchalik egiluvchanki, hatto uni tikish mumkin. 15 nm diametrdagi tola 10-20 m²/g solishtirma yuzaga ega bo‘ladi.

Polimerlar. Gohida oson qayta tiklanuvchi metallar, masalan platina va palladiy uchun, polimerli neylon, politereftalat, poliakrilonitril, polivinil spirti kabi yoyuvchilar ishlatiladi. Bu moddalar odatda, granula yoki kukunsimon holatda qo‘llaniladi. Ular past g‘ovakliligi bilan boshqa yoyuvchilardan farq qiladi.

14.12. Modifikatorlar va promotorlar

Sanoatda ishlatiladigan real katalizatorlarining ishlashi ko‘pincha *modifikatorlar* (qo‘shimchalar) tomonidan o‘zgartiriladi. Agar modifikator katalizatorning faolligini har bir maydon uchun reaksiya tezligi jihatidan oshirsa, u *promotor* deb ataladi. Modifikatorlar katalizatorning ish faoliyatiga istalmagan tarzda ta’sir qilishi mumkin. Bunday holatda modifikator katalizator zahari vazifasini bajaradi. Biroq, promotorlar va zaharlarning bir – biridan oddiy farqi, parallel yoki ketma-ket qadamlarda bir nechta mahsulotni keltirib chiqaradigan reaksiyalar uchun oddiyoqdir, ulardan faqat bittasi kerakli mahsulot beradi. Bunday holatda nafaqat yuqori faollik, balki yuqori selektivlik ham talab etiladi. Selektivlik nomaqbul boradigan reaksiyalarga ularni zaharlaydigan moddalarni qo‘shish yo‘li bilan yaxshilanishi mumkin. Ekzotermik reaksiyalarda haddan ziyod yuqori reaksiya tezliklari istalmagan mahsulotlarni (masalan, selektiv katalitik oksidlanish jarayonida CO va CO₂) paydo bo‘lishiga olib keladigan haroratning sezilarli oshishiga (ba’zida lokal darajada: issiq maydonlarda) olib kelishi mumkin. Katalizatorning cheklanganligi tufayli katalizatorning buzilishi ham yuzaga kelishi mumkin. Natijada reaksiya tezligi pasayadi, bu esa harorat va reaksiya tezligini barqaror holatda saqlab qolishi mumkin. Ushbu holatlarda modifikator zaharli moddalar bo‘lib chiqsada, aslida selektivlik va katalizatorlar barqarorligiga bog‘liq bo‘lgan promotor hisoblanadi.

Modifikatorlar faol maydon bog'lanish energiyasini yoki uning tuzilishini o'zgartirishi yoki faol bo'lmagan metall bilan faol moddalarni ta'sirlashtirish orqali atomlar ansamblini buzishi mumkin. Geterogen katalizda tezlashishni tushunishga qaratilgan molekulyar yondashuv Hutchings tomonidan taqdim etilgan.

Masalan, ammiak sintezida temir asosidagi katalizator Al_2O_3 va K_2O tomonidan promotorlanadi. Alyuminiy oksidi tuzulishi promotori sifatida ishlaydi, chunki u sof temir metallining tez aglomeratsiyasiga to'sqinlik qiladi. Bundan tashqari, temir sirtida (promotor tuzilishi) ko'proq faol joylarni barqarorlashtirish mumkin. Kaliy oksidi adsorbsiya kinetikasiga va dinitrogen ajralishiga va azotning ulashgan temir zonalarida bog'lanish energiyasiga (elektron promotori) ta'sir qiladi.

Alyuminiy oksidiga qo'yilgan Co dan MoS_2 gacha o'tish davri katalizatorlari qo'shilishi $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ oltingugurt saqlagan birikmalari miqdori 0,3 dan past bo'lgan holatlarda gidroksosulfidlash tezligiga ijobiy ta'sir ko'rsatadi. Faol faza MoS_2 parafinlaridan tashkil topgan CoMoS fazasi bo'lib, uning qirralari So atomlari bilan o'ralgan. U bir vaqtning o'zida tuzilish va elektron promotorlar sifatida faoliyat yuritishi mumkin.

Boshqa bir misol katalitik riforming uchun ikki tomonlama katalizator, kuchli kislotali alyuminiy oksid asosli Pt dan tashkil topgan bo'lib, kislota kuchi xlor kislotasi bilan modifikatsiyalash orqali ta'minlanadi. Ushbu materiallar katalitik jarayon davomida xlorini yo'qotib qo'yganligi uchun, ozuqa sirt xlorid promotori sifatida CCl_4 bilan to'yintiriladi.

14.13. Katalizatorlarni promotorlash

Katalizatorlarni promotorlash (yoki modifikatsiyalash) – katalizator tarkibiga uning barcha asosiy xossalarini (faolligi, selektivligi, barqarorligi) yoki ulardan birtasini xossasini yaxshilashga yordam beruvchi miqkoqo'shimcha qo'shishdir.

Qattiq jismlarni promotorlash mexanizmi har xil bo'lishi mumkin.

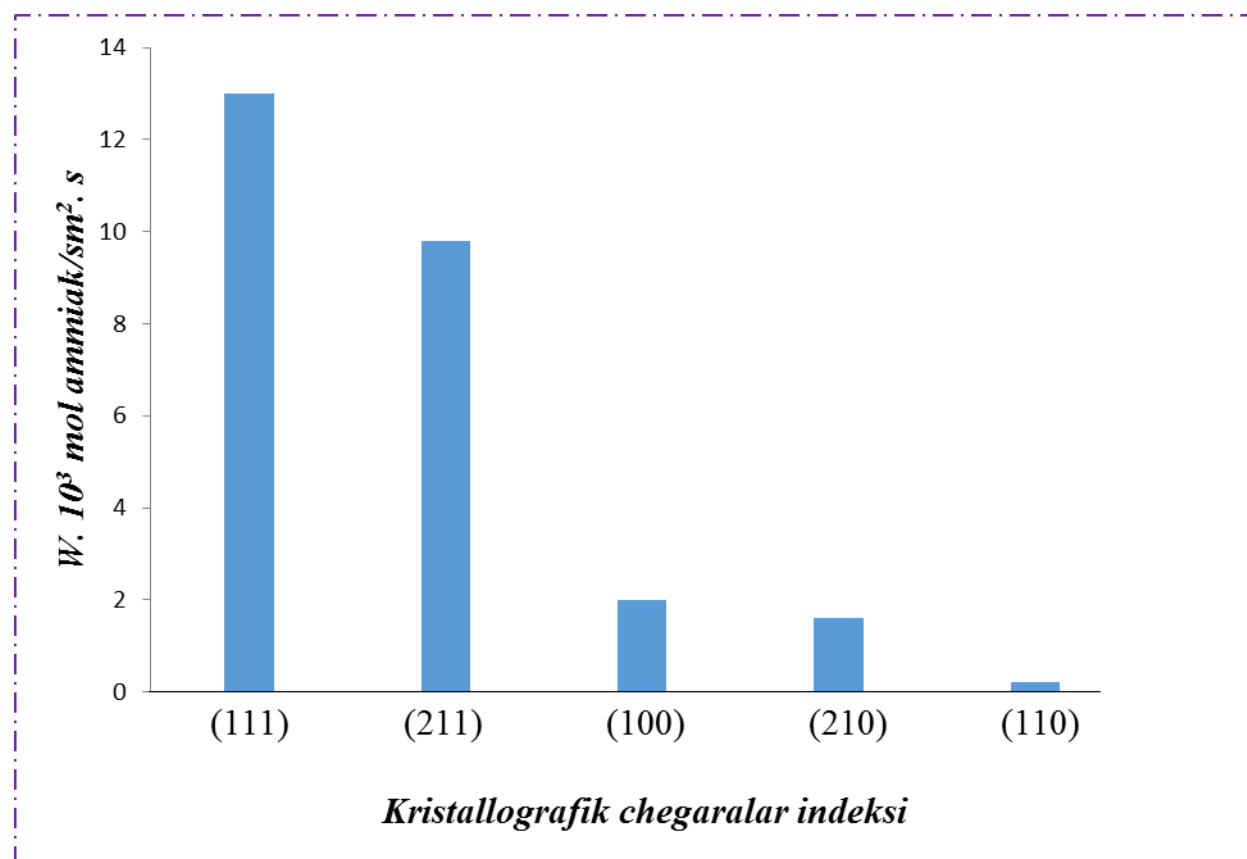
Qo'shimcha asosiy komponent va promotorning ta'sir yuzasida reagentlar bilan o'zaro ta'sirlashishi sharoitini o'zgartirishi mumkin. Ular asosiy katalizator bilan kimyoviy ta'sirlashib, natijada yuqori katalitik faollikni namoyon etuvchi moddalarga aylanishi mumkin.

Promotornlarni katalitik faollikka ta'sirini o'rganishdan oldin, sezuvchan tuzilishli reaksiyalar haqida ma'lumotga ega bo'lish lozim. Bu reaksiyalarda katalitik faollik asosan disperslilikka bog'liq bo'ladi. Ular ikki bo'linadi:

➤ Sezuvchan – tuzilishli reaksiyalar – ular uchun solishtirma faollik faol markazlar tuzilishiga bog'liq bo'ladi, faol markazlar esa bir nechta atomlardan tashkil topadi;

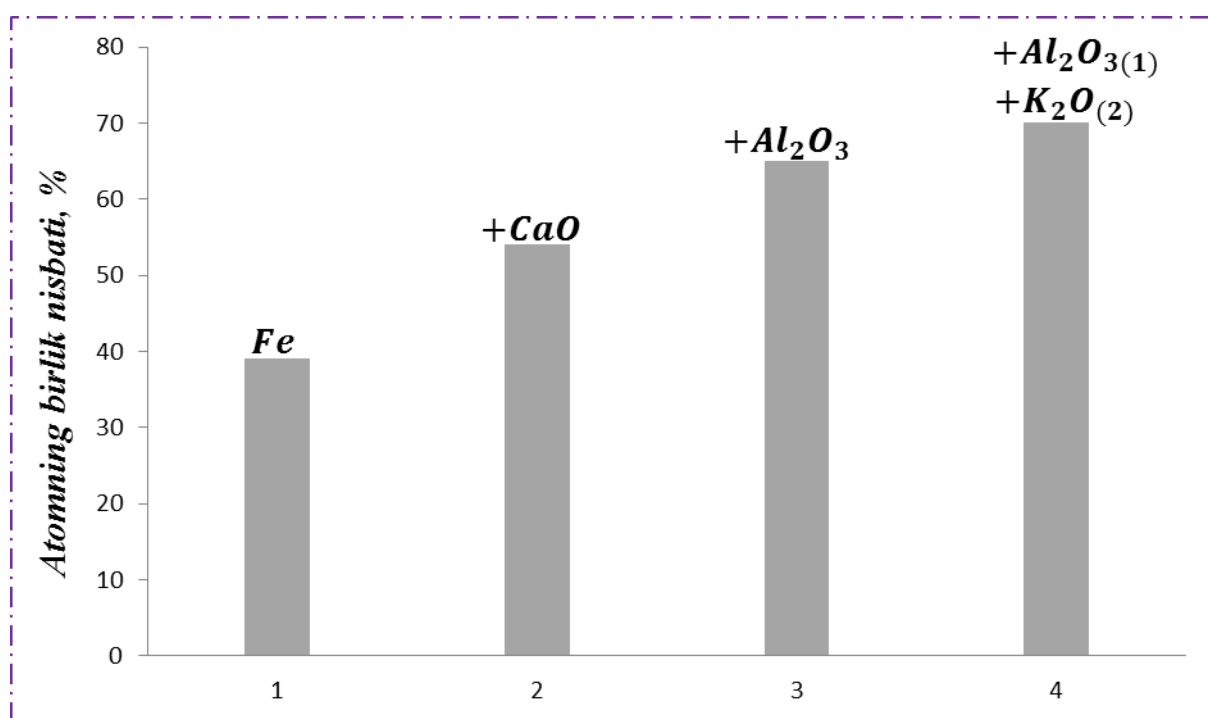
➤ Nosezuvchan – tuzilishli reaksiyalar – ular uchun solishtirma faollik katalizator disperslik darajasiga bog'liq bo'lmaydi.

Sezuvchan – tuzilishli reaksiyalarga ammiak sintezi misol bo'ladi (14.7-rasm). Reaksiya tezligi yuqori darajada disperslik vaqtida kuchli pasayish kuzatiladi, bu pasayish faol chegaralarning miqdori kamayishiga bog'liq bo'lishi mumkin.



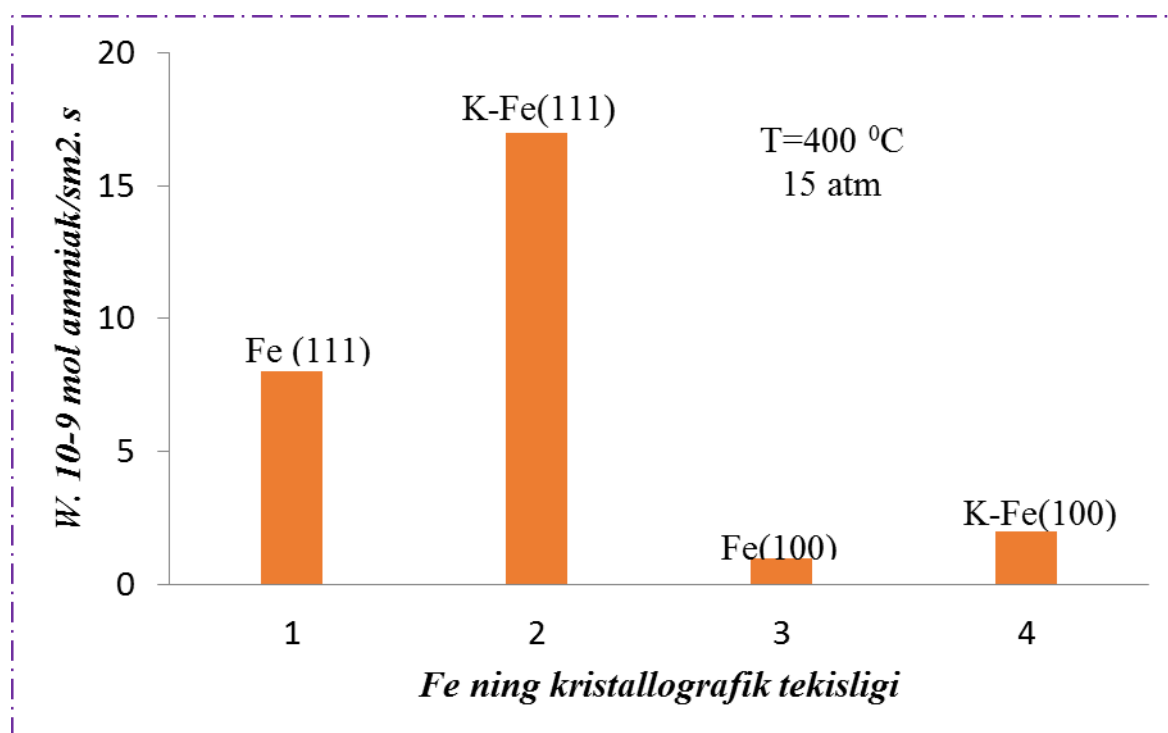
14.10 – rasm. Ammiak sintezi jarayoni tezligi: $T = 673\text{ K}$, $R = 20\text{ atm}$,
 $H_2:N_2=3:1$

Promotorlash metall bo‘laklari yuzasini tuzilishi barqarorlashtirishga va yaxlitlanishiga yordam beradi. Masalan, ammiak sintezida temirli katalizatorni turli oksidlar bilan promotorlanganda, uning katalitik faolligi sezilarli darajada oshishi kuzatildi (14.11-rasm). Al_2O_3 , CaO oksidlari tuzilishli promotorlar bo‘lib, temirning yaxlitlanishi hisobiga uning solishtirma yuzasi $20\text{ m}^2/\text{g}$ gacha oshirdi. Bundan tashqari K_2O qo‘shimcha Al_2O_3 bilan promotorlangan katalizatorga qo‘shilganda, uning faolligini yanada oshishi isbotlandi.



14.11 – rasm. Ammiak sintezida temir katalizatori katalitik faolligiga promotorlarning ta’siri

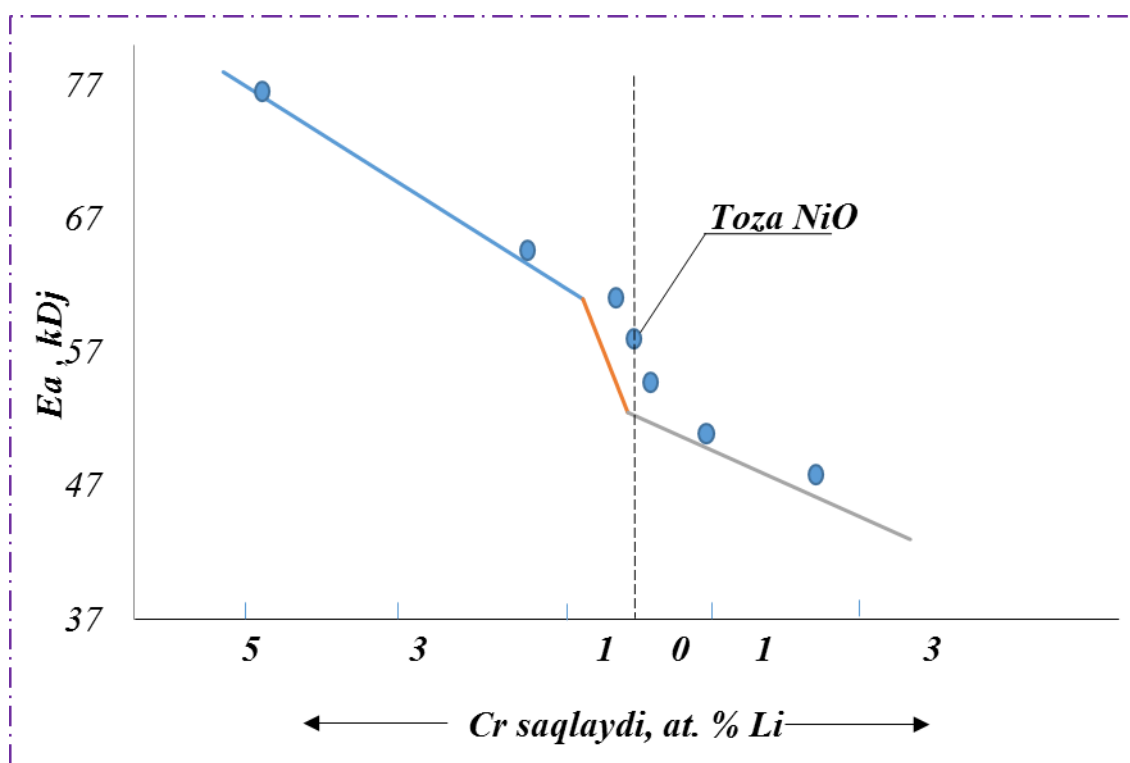
Ammiak sintezida temir katalizatorini kaliy bilan promotorlash, temirning elektron holatini o‘zgarishiga olib keldi, bu esa o‘z navbatida jarayonning limitli bosqichini tezlashishiga sabab bo‘ldi (14.12-rasm).



**14.12 – rasm. Ammiak sintezida temir katalizatorini kaliy yordamida
«Elektro promotorlash»**

Yana bir misol: NiO (p-tipdagi yarim o'tkazgichli) katalizatorga Cr va Li turli elektrodonor xossaga ega qo'shimchalarni qo'shib, katalizatorning issiqlik o'tkazuvchanligini (σ), issiqlik o'tkazuvchanli faollanish energiyasini E_{σ} va CO oksidlanish faollanish energiyasini E_a o'zgartirishini kuzatish mumkin (14.13-rasm).

Xulosa qilib aytganda, ushbu bobda zamonaviy katalizator yoyuvchilari, ularning tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalari, modifikatorlar va promotorlar, katalizatorlarni promotorlash haqida ma'lumotlar keltirilgan.



(kamayish) $\leftarrow \sigma \rightarrow$ (o'sish)

(o'sish) $\leftarrow E_{\sigma} \rightarrow$ (kamayish)

(o'sish) $\leftarrow E_a \rightarrow$ (kamayish)

14.13-rasm. CO ni oksidlashda NiO katalizatoriga Li va Cr qo'shimchalarning, uning elektrofizik va katalitik xossalarini o'zgarishi

Tayanch so'z va iboralar

Yoyuvchi, katalitik faol, g'ovakli modda, dispers, adsorbsiya, tabiiy yoyuvchi, bentonit, kizelgur, alyuminiy oksid, xrom oksid, titan (II) oksid, sirkoniy oksid, toriy (II) oksid, aralash oksid, alyuminiy suboksid, glinozem, alyumosilikat, seolit, asbest, polimer, modifikator, promotor, katalizatorlarni promotorlash, faollanish energiyasi.

Nazorat savollari

1. Yoyuvchilar deb qanday xossaga ega moddalarga aytiladi?
2. Katalizator yoyuvchilariga qanday talablar qo'yilgan?
3. Katalizator tayyorlashda ishlatiladigan asosiy yoyuvchilar.
4. Tabiiy yoyuvchilarning turlari va xossalarini izohlang.

5. Metall oksidli yoyuvchilarning turlari va xossalarini izohlang.
6. Aralash oksidlarning turlari va xossalarini izohlang.
7. Alyuminiy suboksidlarining olinishi va xossalarini izohlang.
8. Glinozem va uning gidratlarining xossalarini izohlang.
9. Alyuminiy oksidini olish usullari va texnologiyasini tushuntiring.
10. Alyumosilikatlarning turlari va xossalarini izohlang.
11. Seolitlarning turlari va xossalarini izohlang.
12. Promotorlarni qanday moddalar deb bilasiz?
13. Katalizatorlarni promotorlash deganda nimani tushunasiz?

XIV-bobni mustahkamlash bo'yicha test savollari

1. Promotorlar necha gruppaga bo'linadi?

- a) 3 gruppaga;
- b) 4 gruppaga;
- c) 5 gruppaga;
- d) 2 gruppaga.

2. Katalizatorlarga promotor qo'shish jarayoniga nima deyiladi?

- a) Ingibitorlash;
- b) Promotorlash;
- c) Regeneratsiyalash;
- d) Dezaktivatsiyalash.

3. Ma'lum reaksiya uchun katalizator bo'lmasdan, shu reaksiyada katalizatorni aktivligini oshiruvchi qo'shimchalarga nima deb ataladi?

- a) Yoyuvchilar;
- b) Promotorlar;
- c) Tashuvchilar;
- d) Zaharlar.

4. Hidrotozalash jarayonlari katalizatorlarida qanday tashuvchilardan foydalanish mumkun?

- a) Gamma – alyuminy oksid;

- b) Seolit;
- c) Silikagel;
- d) Sunniy silikagel.

5. Katalitik faol metallarni o'ziga biriktirgan va bir qism kimyoviy reaksiyaga katalitik ta'sir etuvchi g'ovakli moddalarga nima deb aytiladi?

- a) Tashuvchilar;
- b) Zaharlar;
- c) Yoyuvchilar;
- d) Promotorlar.

6. Katalizatorlar tayyorlashda birinchi marta yoyuvchilarini kim qo'llab ko'rgan?

- a) Ya. Bertselius;
- b) P. Sabate;
- c) M. Kleman;
- d) K.S. Kirxgof.

7. Pol Sabate «organik birikmalarni mayda dispersli metallar ishtirokida gidrogenizatsiyalash usulini taklif qilgani uchun» kimyo yo'nalishi bo'yicha Nobel mukofotiga qachon sazovor bo'ldi?

- a) 1912 yilda;
- b) 1922 yilda;
- c) 1932 yilda;
- d) 1942 yilda.

8. Quyidagilardan tabiiy yoyuvchilarni belgilang.

- a) Toriy (II) oksidi, magniy oksidi, sirkoniy oksidi;
- b) Titan (II) oksidi, xrom oksidi, alyuminiy oksidi;
- c) Titan (II) oksidi, sirkoniy oksidi, toriy (ii) oksidi;
- d) Tabiiy glinalar, turli xil loylar, bentonit, kizelgur, turli meva danaklari.

9. Bentonitning dunyodagi taxminiy zahirasi qancha?

- a) 5 mlrd. tonna;
- b) 10 mlrd. tonna atrofida;

- c) 15 mlrd. tonnadan kam;
- d) 20 mlrd. tonnadan oshadi.

10. Ammiak sintezida temir asosidagi katalizator uchun quyidagilardan qaysinisi promotor hisoblanadi?

- a) Volfram;
- b) Al_2O_3 va K_2O ;
- c) Nikel;
- d) Reniy.

XV-BOB. QATTIQ KATALIZATORLAR ISHLAB CHIQARISH TEXNOLOGIYASI

Qattiq katalizatorlardan sanoat katalitik jarayonlarda organik va anorganik moddalarni maqsadli mahsulotlarga qayta ishlash uchun foydalanish qulay hisoblanadi.

Qattiq katalizatorlar organik (qatronlar, polimerlar) va anorganik (alyumosilikatlar, metall oksidlari, metallar va boshqalar) tabiatga ega bo'lishi mumkin.

Katalizatorlar katalitik jarayonning «yuragi» bo'lib hisoblanadi, shuning uchun ular ekspluatatsion xossalariga, faolligiga, selektivligiga bog'liq ko'plab talablarga javob berishi lozim.

Katalizatorni ishlab chiqishda quyidagilarni e'tiborga olish kerak:

- katalizator ishlab chiqiladigan kimyoviy jarayonning turi (gomolitik, geterolitik);
- sanoat qurilmasi turi;
- reaktor qurilma konstruksiyasi;
- qurilma unumdorligi.

Ko'p holatlarda katalizator xomashyoni qayta ishlash xarajatlarining kichik ulushini egallaydi. Biroq neftni qayta ishlash va neft kimyosi jarayonlari holatida katalizatorlar tarkibiga qimmatbaho, nodir metallar kiradi. Shuning uchun yangi kontaktlarni ishlab chiqishda ularning narxi ham hisobga olinishi lozim va u qimmat bo'lmasligi kerak.

15.1. Qattiq katalizatorlar tasnifi

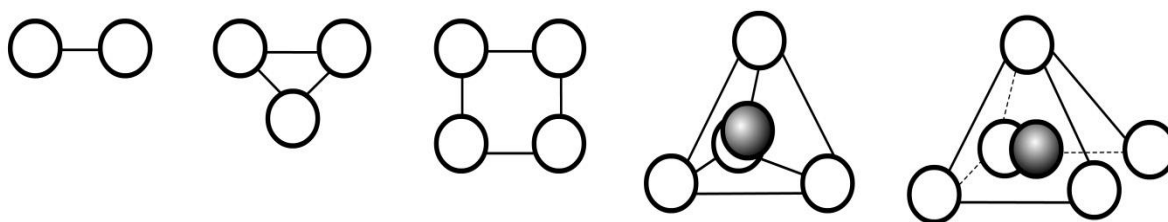
Qattiq jismlar sinflanishi

Qattiq katalizatorlar amorf va kristall turlarga ajratiladi. Ularning panjarasi atomlardan, ionlardan va molekulalardan iborat bo'lishi mumkin. Atomlardan odatda metall qattiq jismlarning panjarasi, ionlardan kimyoviy tarkibi bo'yicha

turli jinsli qattiq jismlar – metall oksidlari, sulfidlar, nitridlar panjarasi tuzilgan bo‘ladi. Panjaralarning molekulyar tuzilishiga qattiq qurum, turli xil uglerodli birikmalar, organik qatronlar ega bo‘ladi.

Panjaradagi atomlar, ionlar va molekulalar 2-8 ta zarrachadan iborat bo‘lgan fazoviy elementar guruhlarini hosil qiladi. Mazkur guruhlar poliedrlar, ya’ni ko‘pyoqli deb aytiladi. Poliedrlarda atomlar, ionlar, molekulalar kimyoviy bir jinsli yoki ko‘p jinsli bo‘lishi mumkin.

Mazkur poliedrdagi markaziy zarracha markaz-simmetrik kation, uning atrofi esa ligandalar deb aytiladi. Poliedrlar qattiq jismlar sintezi bosqichida atomlar, ionlar yoki molekulalar birlashishida shakllanishi mumkin. Ular gantel, uchburchak, kvadrat, tetraedr yoki kvadrat piramida, trigonal bipiramida va oktaedr shakliga ega bo‘lishi mumkin (15.1-rasm).



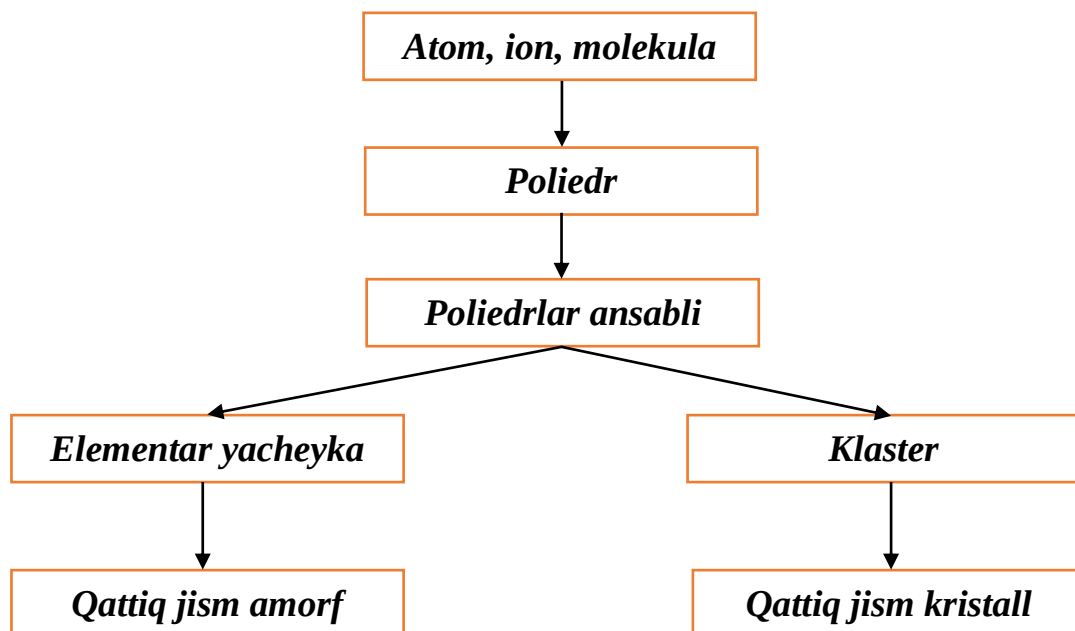
15.1 – rasm. Poliedrlar tuzilishi

Molekula, ion yoki atomni o‘rab turgan ligandlar sonini **koordinatsion son (k.s.)** deb aytiladi.

Tetraedr yoki kvadrat piramida k.s.=4 ga ega, trigonal bipiramida – 5, oktaedr – 6. Poliedrlar o‘zaro turli usullarda bog‘lanadi. Agar poliedrlar o‘zaro qat’iy qonuniyat bo‘yicha bog‘lansa, kristall panjaraga ega qattiq jism hosil qilinadi. Agar poliedrlar ixtiyoriy usulda bog‘lansa, qattiq jismda amorf panjara hosil qilinadi. Qattiq jismlarda panjara hosil qilinishining quyidagi ketma-ketligini ko‘rsatish mumkin (15.2-rasm).

Poliedr shakli va barqarorligi uning kimyoviy tarkibidan, markaziy simmetrik kation va ligand radiuslari nisbatidan bog‘liq bo‘ladi. Qattiq jism panjarasidagi poliedrlar bir-biri bilan cho‘qqilari orqali bog‘lanishi mumkin, mazkur panjaralar «izolyasiyalangan» yoki «orolli» deb ataladi. Mazkur panjaraga

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sintetik alyumosilikatlar, seolitlar ega bo‘ladi. Panjaradagi poliedrlar shuningdek bir-biri bilan qirrasini yoki cheti orqali ham bog‘lanishi mumkin, mazkur panjaralar «kondensatsiyalangan» yoki «polimerlashgan» deb ataladi. Mazkur panjaraga $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kianit ega bo‘ladi



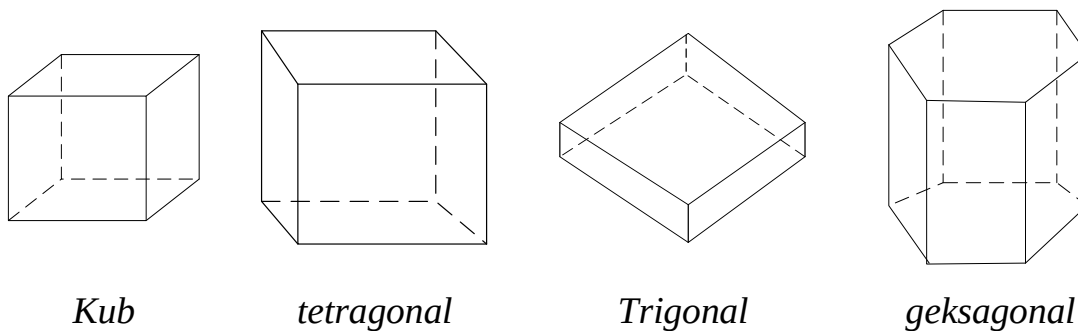
15.2 – rasm. Qattiq jismlar hosil qilish ketma-ketligi sxemasi

Qattiq jismlar izolyatorlarga (SiO_2 , alyuminiy oksid), yarim o‘tkazgichlarga (ketma-ket keladigan qo‘shbog‘lar mavjud polimer plyonkalar, ZnO va o‘tkazgichlarga (metallar) ajratiladi.

Elementar yacheyka tuzilishi

Elementar yacheyka (EYA) tuzilish – fazoviy birlik bo‘lib, uning xossalari qattiq kristall jismning xossalarini belgilab beradi. EYA hajmiy va sirt xossalarga, qirralar o‘lchami, poliedr qobig‘i turi, qirralar kimyoviy tarkibi, qirralarning atrof-muhitga orientatsiyasi turi – ega bo‘ladi. Organik va anorganik moddalarning o‘zgarishi jarayonlarida qattiq katalizatorlarning faolligi qattiq jismlarning va EYA ning poliedrik tuzilishi, kimyoviy tarkibi va tuzilishidan bog‘liq bo‘ladi.

Burchaklar tuzilishi turiga ko‘ra EYA ni quyidagi 7 ta sodda tuzilishlarga ajratish mumkin: kub, tetragonal, romb, monoklin, triklin, trigonal, geksagonal (15.3-rasm).



15.3 – rasm. Kristall qattiq jism elementar yacheykalarining tuzilishlari

Katalizatorlar sifatida ishlatiladigan qattiq jismlarda atomlar orasidagi bog‘

Qattiq katalizatorlarda geterogen katalizda reagentlarning katalizator bilan oraliq kimyoviy o‘zaro ta’siri faqatgina sirtida amalga oshadi, biroq bu sirt kimyoviy bog‘lar butun qattiq jismning kimyoviy tuzilishidan kuchli bog‘langan bo‘ladi.

Qattiq jismlarda bog‘larning 4 ta asosiy turini ajratib ko‘rsatish mumkin: 1) kovalent; 2) ion; 3) metall; 4) molekulyar.

Kovalent bog‘ bog‘lovchi orbitallarning o‘zaro qoplanishi natijasida hosil bo‘ladi, ular qat’iy yo‘naltirilganlikka ega bo‘ladi.

Ion bog‘ komponentlarning elektromanfiyligi orasida keskin farq mavjudligida amalga oshib, orasida o‘zaro ta’sirga ega qarama-qarshi kulon zaryadga ega ionlarning (NaCl) paydo bo‘lishiga olib keladi.

Metall bog‘ bog‘lanadigan zarrachalarning ancha katta soni mavjudligida namoyon bo‘ladi va kondensatsiyalangan sistemalar uchun xos bo‘ladi. Metallarda valent elektronlar fazoda musbat ionlar orasida delokalizatsiyalangan bo‘ladi. Bunda oldingi holatlarga nisbatan yadrolarning zichroq qadoqlanishi kuzatiladi. Shu sababli mazkur tur uchun ancha yuqoriroq koordinatsion sonlar xos bo‘ladi.

Metallar uchun quyidagilar xos bo‘lib hisoblanadi:

- a) hajmiy-markazlashgan kub panjara (HMK), k. s. = 14;
- b) qirra-markazlashgan kub panjara (QMK), k. s. = 16;
- v) zich qadoqlangan geksagonal panjara (ZQG), k. s. = 12.

Molekulyar bog‘ past haroratlar hududida kristallanishda inert gazlarning to‘yingan qutblanmagan molekulalari yoki atomlari orasida amalga oshadi va Van-der-Vaals kuchlari bilan belgilanadi, shuning uchun kuchsiz bo‘ladi. Molekulyar kristallar katalizatorlar sifatida deyarli ishlatilmaydi (H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , muz, H_2O , P_4 – oq fosfor, qattiq CO_2 – quruq muz va hokazolar.)

Aniq qattiq jismlarda bog‘larning ba’zi misollarini ko‘rib chiqamiz.

Yagona kovalent bog‘ asosida hajmiy panjaraning hosil bo‘lishi faqatgina atomlarning yuqori valentligida amalga oshishi mumkin. 1 ga teng valentlikda faqat 2 atomli molekulalar (Cl_2 , I_2) hosil bo‘lishi mumkin. Qattiq holatda mazkur molekulalar o‘zaro Van-der-Vaals kuchlari bilan bog‘lanib, molekulyar kristallni hosil qiladi. Mazkur tuzilish ionizatsiyaning yuqori potensialiga ega atomlar uchun xos bo‘ladi (I_2 – 10,45 eV).

Ionizatsiya potentsiali – asosiy holatda bo‘lgan atomni (molekulani) elektron zaryadiga bir marotabalik ionizatsiyasi uchun zarur bo‘lgan eng kichik miqdordagi energiya nisbati bilan aniqlanadi. Elektronning atom yoki molekuladagi bog‘ining mustahkamligini tavsiflaydi.

Ionizatsiyaning kichik potensialiga (Li – 5,39 eV) ega **bir valentli atomlar** uchun metall bog‘ning hosil bo‘lishi bilan boradigan elektronlar delokalizatsiyasi ko‘proq foydaliroq bo‘ladi. Qattiq holatga o‘tishda qo‘shnilarning soni oshishi bilan atom orbitallarning qoplanishi sababli Li^+ musbat ionlari orasida metall HMK panjarasi hosil bo‘lishi bilan fazoda valentn elektronlarning delokalizatsiyasi foydaliroq bo‘ladi. Musbat zaryadlangan ionlarga ega boshqa metallar uchun ham panjaralar xuddi shunday tuzilgan bo‘ladi.

Elektromanfiy atomlarda **ikki valentli elektronlar** mavjudligida zanjirlar yoki sikllar hosil bo‘lishi ehtimoli mavjud bo‘ladi.

Masalan, plastik oltingugurt o‘zaro Van-der-Vaals kuchlari bilan bog‘langan ipsimon polimer molekulalardan iborat bo‘ladi.

Romb oltingugurt molekulalardan – sakkiz qismli sikllardan iborat bo‘lib, ularda oltingugurt atomlari bitta tekislikda joylashgan bo‘ladi. Kristallda mazkur molekulalar o‘zaro molekulyar bog‘lar orqali bog‘langan.

Uch kovalent bog‘li kristallik tuzilishlarning misollari: ikkilik qatlamlarni hosil qiladigan mishyak, qatlamlar orasida 0,32 nm masofada qatlamlardagi har bir atom 0,25 nm masofada joylashgan uchta qo‘shni atomlar bilan kovalent bog‘langan. Bunda kovalent bog‘ kuchli ifodalangan bo‘lmaydi, qatlamlar orasida Van-der-Vaals kuchlari zaif. Xuddi shu holat surma, vismut kristallarida ham uchraydi, biroq qatlamlar orasidagi masofa undan ham kichik, metall bog‘larning bo‘lish ehtimoli ko‘proq bo‘ladi.

Sof kovalent bog‘li hajmiy panjara **to‘rt valentli** atomlar (uglerod) bilan hosil qilinishi mumkin.

sp^3 orbitallarning tetraedrik gibridlanishi olmosning kristall panjarasiga muvofiq keladi. Oltiburchaklardan iborat tekisliklar hosil qilinib, ularda har bir atom uchta qo‘shni joylashgan σ -bog‘lar bilan bog‘lanadi. Qolgan elektronlar esa butun tekislik bo‘ylab delokalizatsiyalangan π -bog‘larni hosil qiladi. Bunda 0,334 nm masofa Van-der-Vaals kuchlari hisobidan o‘zaro ta’sirni ta’minlaydi. Bog‘ qisman metall xossaga ega.

Grafit sp^2 -gibridlangan trigonal tuzilishga javob beradi.

Turli elementlarning atomlari bilan hosil qilingan qattiq jismlar uchun **ion bog‘** ham ehtimoli mavjud. Masalan, CSi karborundda C va Si ning elektromanfiyligi kam farqlanishi sababli bog‘lar kovalent bo‘ladi va har bir atom olmos tuzilishi kabi tetraedrik ko‘rinishga ega.

Ion bog‘ ko‘proq ishqoriy metallarning galogenidlarida (NaCl) kuzatiladi, kristall tuzilish ionlarning nisbiy o‘lchamlari bilan aniqlanadi. Ion bog‘ shuningdek metall oksidlarida kovalent bog‘ bilan birga amalga oshiriladi.

Qattiq jismlar sinflanishida umumiy formulasi $A[B_2]O_4$ bo‘lgan **shpinel birikmalar** alohida o‘rin egallaydi

Kislorod O anionlari tetraedrik tekisliklarda joylashgan kationlar A va oktaedrik bo‘shliqlarning yarmini egallagan kationlar V bilan kub zich qadoqni hosil qiladi.

Shuningdek qattiq eritmalar ham farqlanadi:

➤ amalda qo‘llash;

- birikish;
- o‘rin almashish;
- siqib chiqarish (ajralish).

O‘rin almashish qattiq eritmalarini hosil qilish uchun ikkala metallar kationlari o‘lchamlari yaqinligi talab qilinadi. Agar kationlar o‘lchamlari ko‘p farqlanmasa, sof oksidlar **izomorf** (izomorflik – o‘zgarishgacha aniqlikdagi bir xillik) bo‘ladi. Bunda qattiq eritmalar komponentlarning istalgan nisbatida hosil bo‘ladi. Kationlar o‘lchamlari farqi oshganida eruvchanlik hududlari kamayadi. To‘liq eruvchanlik misoli bo‘lib, kationlar Ni^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} radiusi muvofiq ravishda 0,74, 0,74, 0,78 nm bo‘lgan NiO – MgO, CoO – MgO sistemalari bo‘ladi.

Qo‘llash qattiq eritmalarida qo‘shimcha ionlar boshlang‘ich kristallda ionlar orasida fazoda joylashadi. Masalan, ruh nostexiometrik oksidi (ruh ortiqcha miqdori qisman qaytarilish natijasida).

Siqib chiqarish qattiq eritmalarida normal kristallda kationlar yoki anionlar egallagan joylarning bir qismi bo‘sh qoladi. Masalan, Ni nostexiometrik oksidi (oksidlovchi atmosferada isitish natijasida Ni^{2+} ning Ni^{3+} ga o‘tishi sodir bo‘ladi, bunda bo‘sh joy paydo bo‘ladi).

15.2. Katalizatorlarga qo‘yilgan talablar

Yangi katalizatorlarni ishlab chiqishda yoki ekspluatatsiya qilishda, mavjudlarini takomillashtirishda ularning quyidagi xossalarini hisobga olish lozim:

- fizik-mexanik;
- kimyoviy;
- ekspluatatsion-iqtisodiy.

Fizik-mexanik xossalarga quyidagilar mansub:

- uyilgan zichlik;
- haqiqiy zichlik;
- solishtirma sirt;
- g‘ovaklarning o‘rtacha hajmi va radiuslar bo‘yicha taqsimlanishi;

- fraksion tarkib;
- zarrachalar oʻlchami;
- gʻovaklilik;
- amorflik/kristallik;
- zarrachalar shakli;
- issiqlik sigʻimi;
- termik barqarorlik;
- zaharlanish va regeneratsiyaga qobiliyat.

Kimyoviy xossalarga quyidagilar mansub:

- kimyoviy tarkib;
- aralashmalar miqdori;
- faollashishga moyillik (promotorlanish);
- zaharlar bilan zaharlanishga moyillik;
- qotishmalar hosil qilish, fazalar modifikatsiyasi, katalizator yuzasiga

aktivatorlarni emlash qobiliyati.

Ekspluatatsion-iqtisodiy koʻrsatkichlari:

- faollik;
- selektivlik;
- oson regeneratsiyalanish;
- katalizatorni sintezlash oddiy usullarini sanoat miqyosida yaratish

imkoniyati;

- zaharlarga kam taʼsirchanlik;
- regeneratsiyasiz uzoq vaqt mobaynida ishlashi (barqarorlik);
- tashish va saqlash osonligi;
- reaksiyon muhitdan ajralish osonligi;
- ishlab chiqarish uchun xomashyoni etarliligi;
- stasionar qatlam holatida kichik gidrodinamik qarshilik;
- ekologik zararsizlik.

Katalizatorlarga qo'yiladigan yuqoridagi talablardan tashqari ular yuqori adsorbsion sig'imga ega bo'lishi, suv bug'i ta'sirida o'zgarishlarga sezilarli uchramasligi, katalizatorlarni sanoat miqyosida sintezlashda faollik va selektivlik bo'yicha yaxshi regeneratsiyalanish va tiklanishga ega bo'lishi lozim.

15.3. Katalizator tayyorlash usullari

Katalizatorlar sifati kontakt massalarni qo'llashga asoslangan kimyoviy ishlab chiqarishning asosiy ko'rsatkichlarini – foydali mahsulot chiqishi, jarayon intensivligi, reaktorlarning uzluksiz ishlashi davomiyligi va boshqalar belgilab beradi.

Kontakt massalarni ishlab chiqarishni muvaffaqiyatli rivojlantirish uchun katalizatorlar sintezi texnologik tizimini takomillashtirish va yangi namunalarni ishlab chiqish bo'yicha keng ko'lamda tadqiqotlar o'tkazilishi talab qilinadi. Hatto ma'lum texnologik tizimini bo'yicha talab qilingan tarkibdagi katalizatorlarni ishlab chiqarish ham ancha murakkab masala hisoblanadi. Berilgan tarkibli, tuzilishli va mustahkamlikdagi katalizatorlarni olish uchun boshlang'ich komponentlar nisbatini qat'iy saqlash, ularda qo'shimchalar va aralashmalar yo'qligini ta'minlash, texnologik jarayon ko'rsatkichlariga (harorat, bosim, konsentratsiya va h.k.) rioya qilish shart.

Katalizatorlarni quyidagi usullarda ishlab chiqarish mumkin:

- qo'sh almashinuv reaksiyasidan, oksidlash, gidrogenlash va boshqaladan foydalanib kimyoviy usulda;
- metallarning kotishmasini olish;
- zol-gel usulida;
- metallar oksidlari va gidroksidlarini aralashtirish;
- tuzlarni quruq parchalash;
- bir fazani qattiq jism boshqa fazasiga surtish;
- kolloid sistemalar sintezi;
- turli birikmalarni qattiq tashuvchiga emlash (fermentni faollashtirilgan ko'mirga emlash);

- tashuvchilarni to'yintirish;
- qattiq katalizatorlarni mexanik aralashtirish;
- katalizator panjarasidagi bir kationlarni boshqalarga almashtirib ion almashinuvi usulida (masalan, NaX seoliti CaCl_2 ta'siri ostida CaX-seolitga o'tkaziladi).

Katalizator sintezi usuli uning tarkibini, amorf yoki kristall panjara tuzilishini, zarrachalar shaklini, termobarqarorlik va boshqa bir qator xossalari belgilab beradi.

Kontakt massalarni ishlab chiqarish quyidagi asosiy bosqichlarni o'z ichiga oladi:

8. Boshlang'ich qattiq material olinishi (Al_2O_3 tayyorlashda – eritmadan ajratib olingan gel $\text{Al}(\text{OH})_3$); oksid yoki metall katalizatorlarni tayyorlashda – uchuvchan va beqaror kislotalar tuzlari: nitratlar, karbonatlar, asetatlar va boshqalar).

- Katalizator bo'lgan birikmaning ajratilib olinishi (termik parchalash, ishqorlab olish yoki boshqa usulda);

- Reagentlar bilan o'zaro ta'sirda va reaksiya sharoitlari ta'siri ostida tarkib o'zgarishi.

15.4. Qattiq katalizatorlar ishlab chiqarish texnologiyalari

Katalizatorlarni cho'ktirish usulida ishlab chiqarish texnologiyasi

80% katalizatorlar va tashuvchilar eritmadan komponentlarni birgalikda cho'ktirish usulida olinadi. Mazkur usul katalizatorlar va tashuvchilarning g'ovakli tuzilishini va ichki yuzasini keng chegaralarda o'zgartirish imkoniyatini beradi. Ushbu usulning kamchiligi bo'lib reaktivlarning sezilarli sarfi va oqova suvlarining katta miqdorini sarflanishi hisoblanadi. Yiliga minglab tonna ishlab chiqariladigan katalizatorlar va tashuvchilar uchun ishlab chiqarishning boshqa yo'llarini izlash maqsadga muvofiq bo'lardi. Cho'ktiriladigan cho'kma tabiatidan kelib chiqqan holda, kontakt massalarni shartli ravishda tuzli, kislotali va asosli turlarga ajratish mumkin.

Oksidli katalizatorlarga CO ning suv bug'i bilan konversiyasi uchun ishlatiladigan turli promotorli temir oksidlari kontaktlari mansub bo'ladi. Bu holatda cho'kma amorf temir gidroksidining promotor (xrom, vismut va boshqalar) gidroksidlari bilan aralashmasidan iborat. Keyinchalik termik ishlov berishda gidroksidlar muvofiq metallarning oksidlariga o'tadi.

Kreking, gidrirlash, degidrirlash, alkillash, izomerizatsiya uchun qo'llaniladigan turli xil silikagellar, alyumogellar kislotali sirtga ega bo'ladi. Ularni olish jarayonida muvofiq eritmalarni quyish vaqtida, kremniy, alyumokremniy kislotasi yoki alyuminiy gidroksidi cho'kmaga tushadi.

Tuzli cho'ktirilgan katalizatorlarning hosil bo'lishi tuz cho'ktirilishi bilan borib, ular sababli keyingi texnologik bosqichlarda tarkib o'zgarishi mumkin. Masalan, fenol ishlab chiqarishda CaCl_2 va natriy fosfat eritmasidan trikalsiyfosfatni ammiak bilan cho'ktirishdan olingan katalizator ishlatiladi.

Umumiy texnologik sxema

15.4-rasmda kontakt massalarni cho'ktirish yo'li bilan olish texnologik tizimi ko'rsatilgan.

Har bir alohida tayyorlashning ko'rsatilgan tartibi o'zgarishi mumkin, alohida tizimlarning birgalikda olib borilishi yoki ularning bo'lmaslik ehtimoli ham mavjud.

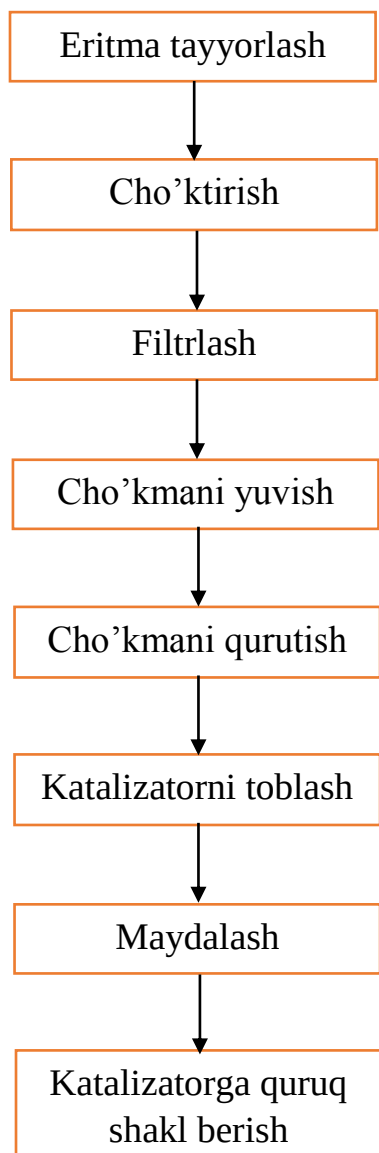
Qattiq jismlarning erishi – qattiq jism va suyuqlikning geterogen fizik-kimyoviy ta'sirlashishi bo'lib, qattiq fazaning eritmaga o'tishi kuzatiladi. Jarayonning borish tezliging yig'indisi erish vaqti τ_p ichida erigan modda miqdori G_p ga teng:

$$\frac{G_p}{\tau_p} = \frac{D}{\delta} F_{cp}(C_p - C_o) = \beta F_{cp}(C_p - C_o) \quad (4.1)$$

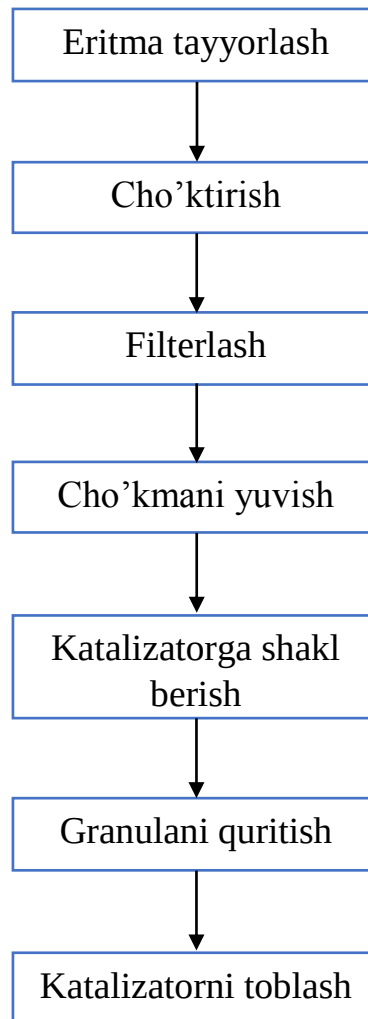
bunda: D – diffuziya koeffisienti; δ – diffuzion chegara qatlam qalinligi; F_{cp} – erish yuzasining vaqt bo'yicha o'rtacha qiymati; C_r – to'yingan eritma konsentratsiyasi; C_o – eritmaning asosiy massasida eritiladigan moddaning o'rtacha konsentratsiyasi; β – suyuq fazada massa berilishi koeffisienti.

Aralashtirish δ ni kamaytirish va qattiq zarrachalarni suyuq fazada tekis taqsimlash imkonini berib, erish jarayonini va harorat oshishini tezlashtiradi. Harorat oshishi bilan suyuq faza qovushqoqligi kamayishi natijasida diffuziya D va massa berilishi β koeffisientlari ham oshadi.

A-shakl berishning quruq usuli



B-shakl berishning nam usuli



15.4-rasm. Katalizatorlarni cho'ktirish usuli bilan olishning sxemasi

Cho'ktirish – boshlang'ich komponentlar eritmalarini bo'shatishda kimyoviy reaksiya natijasida qattiq fazaning hosil bo'lishi jarayonidir. Erigan moddaning cho'kmaga o'tishi – ikkita jarayon majmuasi: qattiq faza murtablari hosil bo'lishi va kristallarning o'sishi yoki gelsimon zarrachalarning yiriklashishi

va bir vaqtning o'zida cho'ktirilishi. Murtaqlar (kristallizatsiya markazlari) soni n o'ta to'yinish darajasi S/S_r bilan bog'liq:

$$n = A\left(\frac{C}{C_p} - 1\right), \quad (4.2)$$

bunda: A – proporsionallik koeffisienti; S – eritma konsentratsiyasi. $\frac{C}{C_p}$ qanchalik katta bo'lsa, kristallizatsiya markazlari soni shuncha ko'proq bo'ladi va cho'kma shunchalik mayda va faol bo'ladi.

Kristallizatsion qobiliyatiga ko'ra gidroksidlarni quyidagi 3 ta guruhga ajratish mumkin:

- deyarli kristallanmaydigan amorf gidroksidlar, masalan, silikagel;
- $Mg(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$ shu darajada tez kristallanadiki, amorf fazani faqatgina alohida holatlarda kuzatish mumkin;
- Ti, Zr, Fe, Cu, Al amorf gidroksidlari, shuningdek besh valentli surma, to'rt valentli qalay gidratlangan oksidlari nisbatan sekin kristallanadi va ko'p hollarda ushbu jarayon kimyoviy va fazaviy o'zgarishlar bilan birga boradi.

Sharsimon shakldagi zarrachalar uchun cho'ktirish tezligini quyidagi tenglama bo'yicha hisoblab chiqish mumkin:

$$\omega_{ch} = \frac{d_z^2 (\rho_{qat} - \rho)}{18\mu} \text{ (laminar oqim, } Re < 2) \quad (4.3)$$

$$\omega_{ch} \approx 0,78 \frac{d_z^{0,43} (\rho_{qat} - \rho)^{0,715}}{\rho^{0,285} \mu^{0,43}} \text{ (oraliq oqim, } 2 < Re < 500) \quad (4.4)$$

$$\omega_{ch} \approx 5,46 \sqrt{\frac{d_z (\rho_{qat} - \rho)}{\rho}} \text{ (turbulent oqim, } Re > 500) \quad (4.5)$$

Filtrlash. Jarayon tezligi harakatlantiruvchi kuchga proporsional va qarshilikka teskari proporsional:

$$\frac{dV_f}{d\tau_f} = \frac{S_f \Delta P}{\mu_s (R_{ch.q.} + R_{f.t.})} \quad (4.6)$$

bunda: V_f – filtrat hajmi; τ_f – filtrlash davomiyligi; S_f – filtrlash yuzasi; ΔP – bosimlar farqi; μ_s – suyuq faza qovushqoqligi; $R_{ch.q.}$, $R_{f.t.}$ – cho'kma qatlami va filtrlash to'sig'ining umumiy gidravlik qarshiligi.

Filtrlashda olingan choʻkmaning muhim xususiyati boʻlib, uning alohida-alohida boʻlishi, yaʼni filtrlash momentida donalar orasida suyuqlik egallagan kanallar hajmining choʻkma umumiy hajmiga nisbati hisoblanadi:

$$\varepsilon = \frac{V_{qat}}{V_{ch}} = \frac{V_{ch} - V_{qat}}{V_{ch}} = 1 - \frac{V_{qat}}{V_{ch}} = 1 - \frac{G_{qat}}{\rho_{qat} V_{ch}} \quad (4.7)$$

bunda: V_{ch} , V_{qat} – muvofiq ravishda choʻkma hajmi va choʻkmadagi donlar hajmi; G_{qat} – qatiq faza miqdori.

Choʻkmani filtrda yuvib tashlash choʻkma egallagan filtratni siqib chiqarish imkonini beradi. Biroq filtrdagi choʻkmalar notekis taqsimlangan, shuning uchun ularni yuvib tashlash choʻkmada kanallarning paydo boʻlishi bilan birga boradi va ushbu jarayon samaradorligi keskin pasayadi. Yuvib tashlash davomiyligi quyidagi tenglama boʻyicha aniqlanadi:

$$\tau_{yuv} = \frac{\mu_{yuv} R_{ch} V_{ch} V_{suv}^2}{\Delta P_e F_f^2} \quad (4.8)$$

bunda: μ_{yuv} – yuvish suvlari qovushqoqligi; R_{ch} – choʻkmaning solishtirma qarshiligi; V_{ch} – choʻkma hajmi; V_{suv} – yuvish suvlari hajmi; ΔP_e – filtrlashda naporning umumiy yoʻqotilishi (eritma bosimi); F_f – filtrat umumiy yuzasi.

Filtrlash va yuvib tashlashdan soʻng choʻkma odatda 10-60% namlikka ega boʻlib, ularni yoʻqotish talab qilinadi.

Issiqlikni yetkazish usuli boʻyicha quritish *konvektiv* – choʻkmaning quritish agenti bilan bevosita tegib turishi; *kontakt* – materialning issiqlik oʻtkazuvchanligi hisobidan quritish qurilmasi devoridan materialga issiqlik uzatilishi va *elektr* – yuqori chastotali toklardan foydalanish usullariga ajratiladi. Shuningdek *sachratma* quritish usuli ham mavjud boʻlib, unda eritma yoki suspenziyaning mayda tomchilariga disperslanadigan moddadan namlikning bugʻlatilishida qattiq quruq zarrachalari olinadi.

Umumiy holatda quritish tezligini u material namligining dW maʼlum cheksiz kichik vaqt oraligʻida $d\tau$ oʻzgarishiga aytiladi:

$$u = \frac{dW}{d\tau} \quad (4.9)$$

Choʻktirilgan kontakt massalarni ishlab chiqarishda tunnelli, lentali, purkab quritish qurilmalari, qaynab turgan qatlam jihozlari, aylanma pechlar ishlatiladi.

Qizdirish – kontakt massalarni tayyorlashda muhim bosqichlardan biri boʻlib hisoblanadi. Qizdirish orqali katalizatorning faol moddasi olinadi. Qizdirish shartlari (harorat, vaqt, muhit) gʻovaklar diametrining oʻrtacha oʻlchamini va kontakt yuzasi oʻlchamini belgilab beradi. Qizdirishni odatda katalitik reaksiya haroratiga teng yoki undan ortiq haroratda amalga oshiriladi. Mazkur bosqichda katalizatorni isitilgan havo yoki tutun gazlari bilan bevosita isitadigan qizdirish pechlari, shaxta turidagi reaktorlar va boshqalar ishlatiladi.

Choʻktirilgan katalizatorlarni ishlab chiqarish sxemasi shakl berish usullari bilan farqlanadi. Quruq shakl berishda materialni tabletkalash, granulalash, yanchish qoʻllaniladi. Nam shakl berishda koagulyatsiya, ekstruziya usullari ishlatiladi.

15.5. Turli xil katalizatorlar tayyorlash usullari

Surtilgan katalizatorlarni tayyorlash

Soʻnggi vaqtlarda faol komponentni tashuvchiga surtishga asoslangan katalizatorlarni tayyorlash usullari keng qoʻllaniladi. Mazkur usullar guruhining afzalligi boʻlib, faol komponentning yuqori dispersligi natijasida undan samarali foydalanish, zararli chiqindilarning kichik miqdori hisoblanadi.

Oʻzaro taʼsir mexanizmidan bogʻliq ravishda surtilgan katalizatorlarni ikkita sinfga ajratish mumkin: «Sorbsion» va «Shimdirilgan».

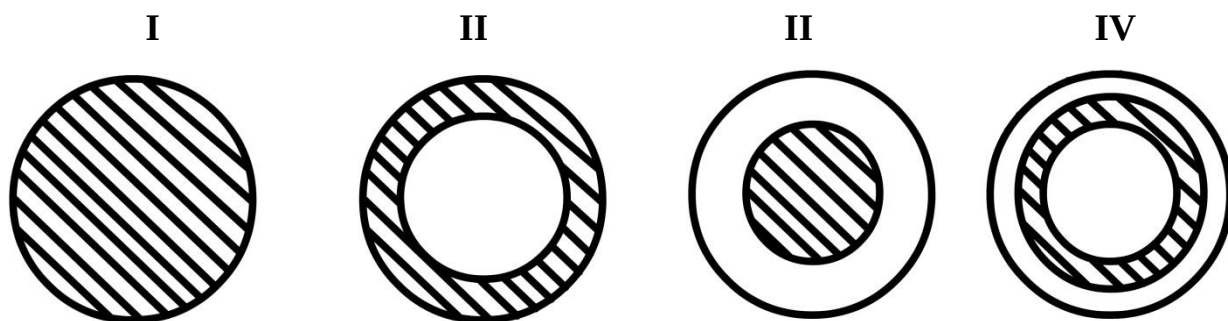
«Sorbsion» katalizatorlar holatida ishlab chiqarish jarayonida tashuvchi va sirtida adsorbsiyalanadigan boshlangʻich modda orasida oʻzaro taʼsir kuzatiladi.

«Shimdirilgan» katalizatorlar holatida mazkur oʻzaro taʼsir deyarli boʻlmaydi va faol komponentning boshlangʻich holati tashuvchi gʻovaklarida erigan holatda boʻladi.

Eritmalardan faol komponentni surtish turli usullarda amalga oshirilishi mumkin: eritmaning ortiqcha miqdori bilan tashuvchiga ishlov berish, namlik sigʻimi boʻyicha toʻyintirish yoki boshlangʻich komponent tashuvchisiga purkash.

Eng progressiv usul V.K. Duplyakin tomonidan ishlab chiqilgan bo‘lib, u doimiy konsentratsiyali surtiladigan birikma eritmasini tashuvchi orqali tebratishdan iborat.

Surtilgan katalizatorlarga xos xususiyati bo‘lib, granula qirrasida bo‘ylab faol komponentning notekis taqsimlanishi hisoblanadi. Bir qator tadqiqotchilar tomonidan surtilgan katalizatorlarni to‘rtta asosiy guruhga ajratish qabul qilingan: I – tekis taqsimotli; II – faol komponent granular periferiyasida markazlashgan «po‘stloqli»; III – faol komponent granula markazida joylashgan («tuxum sarig‘i» deb ataladi); IV – faol komponent ham markazdan, ham katalizator tashqi yuzasidan uzoqlashgan o‘rtacha hududda joylashgan



15.5 – rasm. Faol komponentning granula kesimi bo‘ylab taqsimlanishi

Kimyoviy tarkib turli-tumanligiga qaramay, surtilgan metalloksidli katalizatorlar uchun faol komponentni surtish usulidan kelib chiqqan holda, quyidagi asosiy xususiyatlarni ajratib ko‘rsatish mumkin: sorbsion usul uchun faol komponent zarrachalarining atomarga yaqin dispersligi xos bo‘lib, uning miqdori keng diapazonida saqlanadi; shuningdek bielement katalizatorlar holatida yuqori termik barqarorlikka ham ega bo‘ladi.

Shimdirish usulida olingan katalizatorlar faqat faol komponentning kam miqdorida yuqori dispers bo‘ladi. Shimdirish usulining afzalliklariga, uning oddiyligini va boshlang‘ich moddalar, asosan nitratlar va karbonatlar yetarli darajada resurslari mavjudligini ko‘rsatish mumkin. Biroq bir qator kamchiliklarini ham keltirish zarur: boshlang‘ich modda eruvchanligi va tashuvchi g‘ovakari hajmi bilan belgilangan faol komponent konsentratsiyasi cheklanganligi; quritish

jarayonida eritma bir qismining don periferiyatsiga chiqarilishi natijasida faol komponentning granula kesimi bo'ylab notekis taqsimlanishi ehtimolligi va h.k.

Sorbsion usullar adsorbsiyalanadigan modda va tashuvchining funksional guruhlari orasida kimyoviy bog' hosil bo'lishi sababli ko'rsatib o'tilgan kamchiliklardan xoli bo'ladi. Usulning cheklovlari avvalo zaruriy eruvchanlikka ega va tashuvchi yuzasida cho'ktira oladigan birikmalar assortimentining etishmasligi bilan bog'liq bo'ladi.

Erimaydigan tuzlardan katalizatorlarni olishda shimdirish va cho'ktirish usullarini birgalikda qo'llashadi. Avval bitta komponent, keyin ikkinchisi surtiladi. Cho'kma bevosita tashuvchi g'ovaklarida hosil bo'ladi.

Umumiy holatda donali tashuvchini shimdirish quyidagi bosqichlardan iborat bo'ladi:

- tashuvchi g'ovaklaridan gaz evakuatsiyasi;
- tashuvchiga eritma bilan ishlov berish;
- eritma ortiqcha miqdorini yo'qotish;
- quritish va qizdirish.

Vakuumlash donlarni shimdirishning bir jinsliligini yaxshilash va jarayonni tezlashtirish maqsadida o'tkaziladi.

Shimdirishni davriy va uzluksiz ravishda amalga oshirish mumkin. Uzluksiz shimdirishda tarkibi bo'yicha ko'proq bir jinsli katalizator olinadi. Buning uchun shimdirish aralashtirgichlari batareyalari yoki shimdirish mashinalari ishlatiladi (tashuvchining osma savatlariga ega harakatlanuvchan lentalar shimdirish eritmali sig'implarga solinadi va ko'tariladi). Shimdirish bir marotabalik va ko'p marotabalik bo'lishi mumkin. Ko'p marotabalik shimdirish tuzning talab qilingan miqdorini bir martaga shimdirish imkoni bo'lmaganida (nisbatan past eruvchanlikda) ishlatiladi.

15.6. Skeletli katalizatorlar tayyorlash

Skeletli katalizatorlar ko'p yadroli xinonlar, furfulol, yog'lar, shakarlarni va boshqa shu tipdagi moddalarni gidrirlash jarayonlarida qo'llaniladi. Bundan

tashqari, ular kimyoviy energiyani elektr energiyasiga o'tkazib beruvchi past, haroratli yonilg'i elementlari elektrodlarini tarkibiy qismi hisoblanadi. Skeletli katalizatorlar tayyorlashda xomashyo sifatida ikki- yoki ko'p komponentli katalitik faol metallar qotishmalari ishlatiladi. Ushbu qotishmalarga eritmalar bilan ishlov berganda, vakuumda haydash yoki ularning turli fizik-kimyoviy xossalari asoslangan boshqa usullar orqali, ularning kuchli elektrolitlarini bir qismi yoki to'liq ajratib olish imkoniyat bo'lishi zarur. Erituvchi komponentlardan qotishmalarni ajratishda kristall panjaralari qolgan metallga xos atomlarning qayta taqsimlanishi sodir bo'ladi. Masalan, Ni-Al qotishmasidan Al ajratganda, nikel atomlari kubiksimon markazlashgan chegarali panjaralar hosil qiladi. Qotishma tarkibidan erigan komponentlarni (masalan, ishqorlar) ajratgandan so'ng, kukunsimon ko'rinishda maydalangan deyarli toza faol metall olinadi.

Sanoatda ko'proq nikelning alyuminiyli qotishmalari katalizatorlari keng tarqalgan. Ular yuqori faolligi, oddiy tayyorlanishi, yaxshi issiqlik o'tkazuvchanligi va mexanik mustahkamligi bilan ajralib turadi. Bunday katalizatorlar piroforlar bo'lganligi sababli, ular saqlashda, uzatish va ishlatish vaqtida ma'lum bir suyuqlik (suv, spirt, metilsiklogeksan va h.k.) qatlami ostida saqlaniladi.

Sanoatda ikki turdagi – Bag va nikel Reney skeletli nikel katalizatorlar qo'llaniladi. Ikkalasi ham Ni va Al qotishmasidan tayyorlanadi, ammo nikel Reney katalizatori toza nikel tarkibli kichik dispers kukunsimon holatda bo'lsa, Bag katalizatori nikel – alyuminiy qotishmasi bo'laklaridan (65-75 % nikel va 25-35 % alyuminiy) iborat.

Faol katalizator olishda katalizator tayyorlash usuli va qotishma tarkibi katta ahamiyat kasb etadi. Nikelli katalizator olishda faol metallning 40-60 % saqlagan qotishma ishlatish maqsadga muvofiqdir. Nikel miqdori 60 % oshganida, qotishmani ishqor bilan parchalashni qiyinlashtiradi.

Bag katalizatori va nikel Reney katalizatorlarni olishning boshlang'ich bosqichi bir xil: Al taxminan 660 °S eritiladi, keyin esa harorat 900-1200 °S gacha oshirilib, metall tarkibidagi gaz va tuz aralashmalari chiqib ketishi uchun, qotishma

ushbu haroratda ma'lum bir vaqt oralig'ida saqlanadi. Keyin esa qotishmaga nikel kiritiladi, bunda harorat qotishma hosil bo'lish issiqligi hisobga 1900 °S gacha oshadi. Metallarni eritish jarayonida ularning tashqi elektron darajasi aralashishi kuzatiladi, bu kiritilayotgan qo'shimchaning promotorlash ta'siri bilan bog'liq. Ushbu jarayonda asosiy e'tiborni qotishmani sovutish sharoitini to'g'ri tanlashga qaratish lozim. Sekinlik bilan sovutishda yuqori dispers holatidagi, kichik kristall tuzilishli katalitik faol metall ajratib olish mumkin. Tezda sovutishda esa katta kristall tuzilishli qotishma hosil bo'ladi.

Olingan qotishmalar Ni_3Al , NiAl , Ni_2Al_3 , NiAl_3 lardan tarkib topgan bo'ladi. Faol katalizatorlar Ni_2Al_3 , NiAl_3 birikmalaridan nisbatan yuqori faol katalizatorlar olish mumkin. Ni_2Al_3 dan olinadigan katalizatorga shakl berish jarayoni "skeletli" deb nomlangan bosqichdan o'tkaziladi. Bir qism skelet nikelning kichik bo'laklari hosil bo'lishi hisobiga parchalanadi. NiAl_3 asosida olinadigan katalizatorga esa eritmali-cho'ktirish mexanizmi bo'yicha shakl beriladi. Bu holatda nikelli va NiAl_3 parchanmagan bidispert aralashmalardan turli diametrli bo'laklar olinadi. Sovutilgan katalizator maydalanadi. Ni va Al teng nisbatidagi qotishma mo'rt bo'ladi va shuning uchun oson maydalanadi. Qotishmada nikelning miqdori oshib borgan sari qotishma mustahkamlashib boradi va o'z-o'zidan parchalash ham qiyinlashib boradi. Bag katalizatori uchun katalizator bo'laklari o'lchamlari 3-5 mm o'lchamda, nikel Reney katalizatori uchun esa kukunsimon holatga kelgunga qadar maydalanadi.

15.7. Silliqlik va qattiq kontakt massalar

Katalizatorlarning bu ikkala guruhi ham yuqori haroratlarda boshlang'ich moddalarni birgalikda eritish yo'li bilan olinadi.

Eritilgan katalizatorlar ammiak sintezi va oksidlashda ishlatiladi. Eritilgan katalizatorlarning ikkita turi ishlab chiqariladi: metall va oksidli. Eritilgan katalizatorlarni tayyorlash o'z ichiga quyidagi bosqichlarni oladi: kerakli tarkibli shixtalarni tayyorlash, komponentlarni eritish, eritmaga shakl berish yoki sovutish, massani kerakli o'lchamlargacha yanchish.

Erish – kristall qattiq jismning suyuqlikka o'tishi jarayoni (birinchi turkumdagi fazaviy o'tish). Erish harorati jism tabiati bilan aniqlanadi va tashqi bosimdan bog'liq bo'ladi.

Erish haroratining bosimdan bog'liqligi Klapeyron – Klauzius tenglamasi bilan aniqlanadi:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_0(V_s - V_{qat})}{q_{er}} \quad (4.10)$$

bunda: T_0 – normal atmosfera bosimida erish harorati; V_s , V_{qat} – muvofiq ravishda suyuqlik va qattiq jismning solishtirma hajmlari; q_{er} – erish issiqligi.

Mazkur tenglamadan kelib chiqadiki, agar $V_s > V_{qat}$ bo'lsa, u holda bosim oshishi bilan erish harorati oshadi, $V_s < V_{qat}$ da esa kamayadi. Ko'pchilik qattiq jismlar uchun erish paytida solishtirma hajm oshadi, hajm kamayishi ($V_s > V_{qat}$) esa faqatgina ba'zi qattiq jismlarga: vismut, surma, galliy va ba'zi qotishmalarga xos bo'ladi.

Metall katalizatorlar qotishmani sovitilgan suyuqlikka sachratish yoki purkash yo'li bilan olingan setkalar, spirallar, strujka, mayda kristallar, sferalar ko'rinishida bo'ladi.

Metall simni cho'zish mashinalarida, strujkani – frezer stanoklarda olinadi.

Solishtirma sirtini oshirish uchun qotishma qo'shimcha ishlov beriladi. Hidrogenlash jarayoni uchun eritilgan nikel katalizatorni yoki anodli oksidlash yoki gipoxloridlar bilan oksidlash orqali olinadi. Platinali setkalar ammiak oksidlanishi sharoitlarida o'z-o'zidan faollashadi, chunki kataliz natijasida sim yuzasi yumshayadi va uning yuzasi ishning birinchi ikki-uch kuni davomida bir necha o'n marotaba oshadi. Bir vaqtning o'zida katalizator o'zining mexanik mustahkamligini ham yo'qotadi.

Umuman olganda, eritilgan katalizatorlar sanoatda cho'ktirilgan katalizatorlarga, aralash kontakt massalarga va tashuvchilardagi katalizatorlarga nisbatan kamroq ishlatiladi.

Skelet katalizatorlar qandlarni, yog'larni, furfurol, ko'p yadroli xinonlar va boshqalarni gidrogenlash jarayonlarida ishlatiladi. Undan tashqari, ular kimyoviy

energiyani elektr energiyaga o'zgartirish uchun mo'ljallangan past haroratli yoqilg'i elementlarning elektrodleri tarkibiy qismi bo'ladi. Skelet kontaktlarni olish uchun materiallar sifatida katalitik faol metallarning shunday moddalar bilan ikki va ko'p komponentli qotishmalari xizmat qiladiki, ushbu moddalarni kuchli elektrolitlar eritmalari bilan ishlov berishda, vakuumda haydash yoki fizik-kimyoviy xossalari farqiga asoslangan boshqa tizimlar orqali qisman yoki to'liq yo'qotib bo'ladi. Qotishmadan eruvchan komponentlarni yo'qotish sayin qoldiq metall atomlarining unga xos bo'lgan kristall panjaraga qayta guruhlanishi sodir bo'ladi. Qotishmadan eruvchan komponentni yo'qotgandan so'ng, juda mayda kukun ko'rinishidagi sof faol metall olinadi. Katalitik faol turlarga o'tuvchan metallar, nafaol turlarga esa oltingugurt, fosfor, alyuminiy, kremniy, magniy, ruh va bir qator boshqa moddalar mansub.

15.8. Seolit asosli katalizatorlar

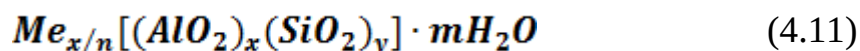
Seolitlar sanoatning turli sohalarida qo'llaniladi. Ular uglevodorod gazlarni qurituvchilari sifatida, neft fraksiyalardan n-parafin uglevodorodlarni ajratib olish, tibbiyot maqsadlarda, xromatografiyada, kreking, n-parafinlar izomerizatsiyasi, gidrokreking sanoat katalizatorlarini ishlab chiqarishda faol to'ldirgichlari sifatida qo'llaniladi.

Seolit katalizatorlar termik barqaror, katalitik zaharlar ta'siriga chidamli, konstruktiv korroziyasini chaqirmaydi. Seolitlarning solishtirma yuzasi $800 \text{ m}^2/\text{g}$ ni tashkil etadi, kationlar bilan almashish qobiliyati va yuqori mexanik mustahkamlik ulardan katalitik faol massa tashuvchilari sifatida foydalanishga imkon beradi.

Barcha tabiiy va aksariyat sintetik seolitlar ishqoriy va ishqoriy-yer metallar oksidlarini saqlagan kristallik alyumosilikatlar bo'lib, odatiy harorat sharoitlarida suv molekulalari bilan to'ldirilgan g'ovaklarning qat'iy doimiy tuzilishi bilan farqlanadi. Asta-sekin isitishda seolitlar suv bug'ini ajratib chiqaradi, bunda o'zlari parchalanmaydi. Bu xossasidan ularning nomi ham kelib chiqqan (grecha «seo» va «lit» – «qaynar toshlar»).

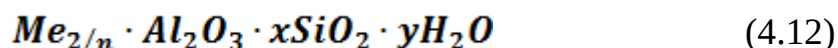
Seolitlar tuzilish nisbatan katta kataksimon bo'shliqli karkas tuzilishga ega bo'lib, kataksimon bo'shliqlar mayda o'lchamdagi o'tishlar orqali bir-biri bilan bog'langan. 1 g seolitda $3 \cdot 10^{20}$ ta bo'shliqlar mavjud bo'lishi mumkin.

Seolitlarning kimyoviy tarkibi elementar yacheyka tarkibini aks ettiruvchi quyidagi umumiy formula bilan ko'rsatilishi mumkin:



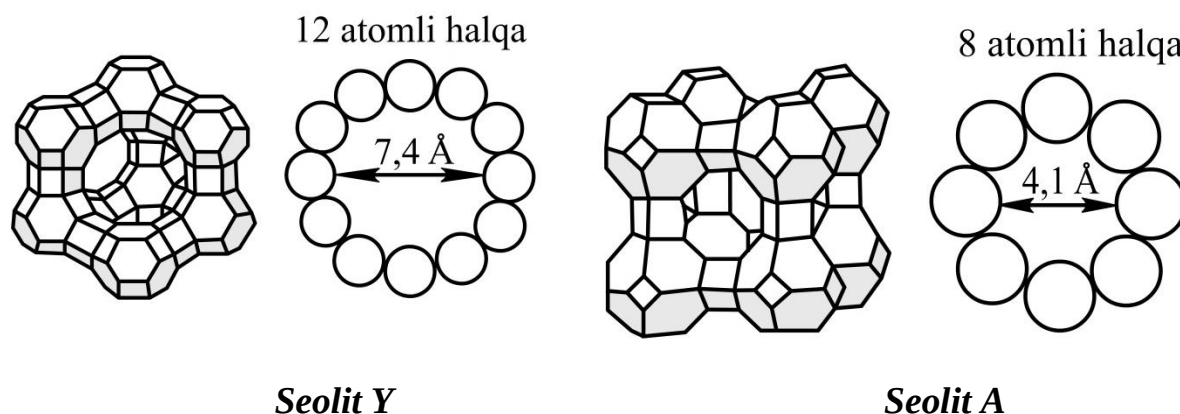
bunda: Me – valentligi n bo'lgan kationlar, m – suv molekulalari soni, y/x – seolitdagi kremniy oksidining alyuminiy oksidiga mol nisbati. Kvadrat qavslar ichiga elementar yacheyka tarkibi olingan bo'lib, u *sodalit* yacheyka deb ataladi.

Ba'zi manbalarda seolitlar uchun umumiy formula quyidagi ko'rinishda keltirilgan:



Seolitlar sinflanishi. Seolitlarni sodalit yacheykadagi g'ovaklar o'lchami, SiO_2/Al_2O_3 oksidlar nisbati (modul M), sodalit yacheyka kanallariga kiradigan kationlar turiga qarab sinflashlanadi.

G'ovaklar o'lchami bo'yicha seolitlar A, X, Y, Z va boshqa turlarga bo'linadi (15.6-rasm).



15.6 – rasm. Seolitlar turlari

A turdagi g'ovaklar o'lchami asosan 0,5 nm va SiO_2/Al_2O_3 moduli =2 bo'lgan seolitlar, X – g'ovaklar o'lchami 1,0 nm va $SiO_2/Al_2O_3=2-3$, Y – g'ovaklar o'lchami 1,0-1,3 nm, $SiO_2/Al_2O_3=4-5,5$ va hokazo.

M qiymati 5 gacha bo'lgan seolitlar past krenezem, M=6 – erionit, M=10 – mordenit deb aytiladi.

Seolit tuzilishi indeksi oldidan sodalit yacheykaga kiruvchi metall ioni indeksi qo'yiladi: NaA, NaX, NaY, CaA, CaX, CaY va hokazolar.

15.1-jadvalda ba'zi sintetik seolitlar uchun g'ovaklar va oraliqlar o'lchamlari keltirilgan.

15.1-jadval

Seolitlar oraliq va bo'shliqlari o'lchamlari

Seolit	Diametr	
	Bo'shliq	Oraliq
LiA	12	4,4
NaA	11-12	4,0
KA	11	3,3
CaA	11	5,0
NaX i NaY	11-13	9,0
CaX i CaY	11-13	8,0
Ca-mordenit	7	4,0
N-mordenit	7	6,6

Xorijda seolitlar boshqacha sinflanadi: seolit turini belgilovchi harf oldidan mazkur seolit bilan adsorbsiyalanadigan molekulalarning maksimal diametriga (angstremlarda) muvofiq keladigan raqam qo'yiladi. Mazkur sinflashga muvofiq seolit NaA ga 4A seolit, seolit CaA ga – 5A, seolit NaX ga – 13X, seolit CaX ga – 10X va hokazolar to'g'ri keladi.

15.9. Gibrid katalizatorlar

Gibrid katalizatorlar gomogen va geterogen katalitik jarayonlarni birlashtiradi. Yondashuvning maqsadi – gomogen katalizatorlar yoki fermentlar sterik va elektron xususiyatlarning faollik, selektivlik va o'zgaruvchanligi

jihatidan, masalan, ligandlarni tanlash (tarmoq ligandlarni o'z ichiga olgan holda) afzalliklarini geterogen katalizning katalizatorini ajratish va tiklash kabi muhim jihatlari bilan birlashtirish hisoblanadi. Bunga faol metall komplekslarni, organometall birikmalarni yoki fermentlarni qattiq sirtga *shimdirish (geterogenlash)* yo'li bilan erishish mumkin.

Shimdirilgan gomogen katalizatorlarni sintez qilish uchun bir necha yo'llar mavjud:

1. Reaksiyani tezlashtiruvchi faol zarrachalarni kovalent bog'lar orqali SiO_2 , MCM-41, seolitlar, polistirol va stirol – divinilbenzol qo'sh polimerlari kabi muvofiq noorganik yoki organik qoplamalar yuzasiga shimdirish.

2. Ion almashinuvi yordamida ionli birikma bilan kimyoviy birikma hosil qilish.

3. Kimyoviy yoki fizikaviy sorbsiya yoki kimyoviy bog'lar bilan birikishi yo'li bilan g'ovakli materiallarning yuzalarida faol zarrachalarning yuttirilishi.

4. Molekulyar darajada aniqlangan sirt organometall kimyosi ham shimdirilgan faol organometalik turlarni keltirib chiqarishi mumkin.

Silikatli materiallarga (SiO_2 , MSM-41) kovalent bog'lanish uchun reagentlar ko'pincha sirt gidroksil guruhlari bilan kondensatsiya reaksiyalari orqali sirtga bog'langan alkoksidlar yoki xlorosilanlardir. Sirtida hosil qilingan funksional guruhlar fosfinlar, aminlar va boshqalarni o'z ichiga olishi mumkin, ular ligand-almashinuv reaksiyalaridan o'tadigan faol zarrachalar uchun bog'langan ligandlar bo'lib xizmat qiladi. Funksional guruhlarning zichligini ehtiyotkorlik bilan nazorat qilish faol komplekslarni (maydon izolyatsiyasini) fazoviy ajratishga olib keladi va bu orqali nomaqbul ikkilamchi reaksiyalarni oldini oladi.

Shimdirilgan fermentlar (shimdirilgan biokatalizatorlar) biokatalizda va organik sintezda ko'p ishlatiladi. Bu turdagi geterogenlashtirilgan materiallarning sintezi va katalitik jarayonlarda ishlashi bir necha ilmiy maqolalarda muhokama qilingan.

Dendrimetik tarmoqlarning oxirida hosil qilinadigan *dendrimerlar* metall

komplekslarini qotirish uchun ishlatilishi mumkin. Bu orqali dendrimerning atrofida katalitik ta'sir hosil bo'ladi. Asosiy funksiyalari bo'lgan dendrimerlar ham sintez qilingan. Ishlab chiqarilgan tuzilishlarning fermentlardagi prostetik guruhlarga o'xshashligi *dendrizim* iborasi kiritishiga olib keldi. Dendrimerlar asosan membrana reaktorlarida qo'llangan. Shimdirilgan bir xil katalizatorlar selektiv oksidlanish reaksiyalari, gidrogenizatsiyalash va C-C birikma reaksiyalari uchun ishlatiladi. Assimetrik sintezda juda samarali ekanligi tasdiqlangan.

Shimdirilgan katalizatorlar bilan ishlaydigan maxsus jarayonlarga (*qattiq*) *suyuq-fazali kataliz* va *yordamchi (qattiq) suvli-fazali kataliz* kiradi. *Suyuq-fazali kataliz*da gomogen katalizatorning yuqori qaynaydigan erituvchi ichidagi eritmasi kapillyar kuchlar tomonidan g'ovakli sirtning g'ovak hajmiga kiritiladi va reaksiyalar katalizatorni gaz fazasiga o'tkazadi. Masalan, faol faza – vannadiy pentoksidning gidroksidi metall sulfat yoki pirosulfatlar bilan aralashmasi – SO_2 oksidlanishining ish sharoitida SiO_2 tayanch bo'shliqlarida erib boradi. *Suyuq-fazali kataliz*ning gidrofobik organik reaktivlari suyuqlik fazasida konsentrlangan bo'ladi. Katalizator yuzadagi nozik suv qatlami (masalan, g'ovakli SiO_2) va faol gidrofillik organometall kompleksini o'z ichiga oladi. Reaksiya suv plyonkasi va gidrofobik reaktivni o'z ichiga olgan organik suyuqlik fazasi orasidagi oraliqda sodir bo'ladi.

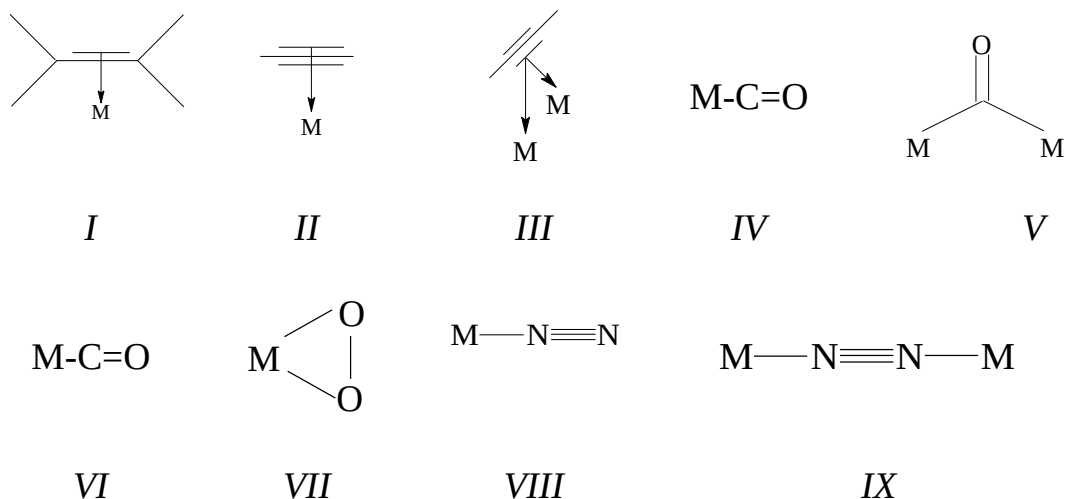
Suvli-fazali katalizning yangi va takomillashtirilgan turi *yordamchi ionli suyuqlik fazalari* bir xil katalizatorlarni shimdirish uchun *ionli suyuqliklardan* foydalanadi. Oldin ishlatilgan hal qiluvchi moddalarga nisbatan ionli suyuqliklarning afzalliklari ularning juda past bug' bosimlari bo'lib, ular bir xil katalizatorlarning uzoq muddat shimdirilishini ta'minlaydi. Bu turdagi reaksiyalar allaqachon muvaffaqiyatli o'rganilgan. Tegishli yangi konsepsiya geterogen katalizatorlar selektivligini yaxshilash usuli sifatida ionli suyuqlik qatlamli qattiq katalizatorlardan foydalanadi. Ionli suyuqlik bilan qoplangan tayyor Ni katalizatori ustida davrooktadienni davrookten va davrooktanga ketma-ket gidrogenlash modeli tizim sifatida sinovdan o'tkazilgan. Boshlang'ich katalizator bilan solishtirilganda, ichki yuzaning ion suyuqligi bilan qoplanishi oraliq mahsulotning maksimal chiqish

unumini oshiradi.

15.10. Kompleks katalizatorlar

Metallokompleks kataliz gomogen va geterogen metallokompleks katalizatorlar ta'siri ostida amalga oshirilishi mumkin. Gomogen metallokompleks katalizatorlar eritmada reagentlar va mahsulotlar bilan birga bo'ladi, geterogen metallokompleks katalizatorlar esa mazkur muhitda eruvchan bo'lmasa yoki turli usullarda tashuvchiga surtilgan (polimer yoki anorganik material) sirtida katalizni amalga oshiradi. Mazkur geterogenlashtirilgan katalizatorlar yuqori selektivlikka ega, faol markazlar bir jinsliligi va ularni modifikatsiyalash osonligi, shuningdek termik barqarorligi, uzoq vaqt xizmat qilishi va oson regeneratsiyalanishi bilan farqlanadi. Faol metall komplekslari katalitik faoliyatini belgilovchi quyidagi xususiyatlari ajratiladi:

9. turli xil molekulalar bilan komplekslarni hosil qilish xususiyati: mazkur molekulalar kompleks hosil qiluvchi metall koordinatsion sferasiga kirib faollashadi, bu esa ularning keyingi o'zaro ta'sirini osonlashtiradi. Masalan, olefinlar (I formula), asetilenlar (II va III), uglerod oksidi (IV va V), kislorod (VI va VII), azot (VIII va IX) va boshqalar (M – metall atomi ligandlar bilan) saqlagan komplekslar ma'lum;



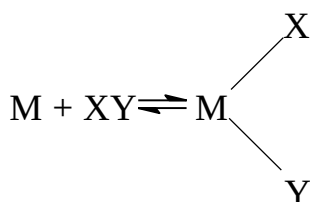
10. metallning koordinatsiyalovchi ioni yoki atomi bilan komplekslarning hosil bo'lishi substratlarning reaksiyaga kirishuvchi molekulalari bog'lari energiyasini pasaytiradi, bu esa koordinatsiyalanmagan molekulalar bilan

taqqoslaganda ularning keyingi reaksiyalari faollashish energiyalarini pasaytiradi. Kompleks hosil qilishda bogʻ energiyasi pasayishi susbtrat molekulari bogʻlovchi orbitallaridan elektronlarning metallar erkin orbitallariga oʻtkazilishi va metallning toʻlgan d-orbitallaridan susbtrat molekulari yumshatuvchi (antibogʻlovchi) orbitallariga elektronlarning qayta oʻtkazilishi sababli sodir boʻladi.

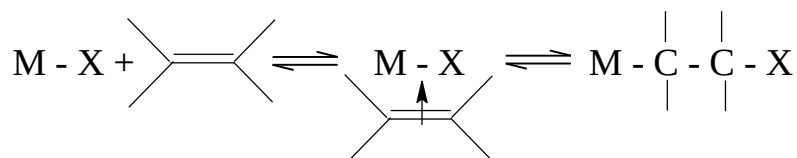
➤ metallning koordinatsion sferasida molekular oʻzlarining kislota yoki asoslik xossalarini oʻzgartiradi va erkin molekula reaksiyaga kirishmaydigan pH qiymatlarida kislota-asos oʻzaro taʼsir imkoniyati paydo boʻladi. Masalan, erkin holatdagi azot juda kuchsiz asos boʻladi, $(R_3P)_4W(N_2)_2$ turidagi kompleksda esa asosligi boʻyicha oddiy efirlarga yaqin turadi;

➤ molekulyar orbitallar simmetriyasi boʻylab molekular oʻzaro taʼsiriga toʻsqinlik qilayotgan taʼqiq mavjud boʻlsa, metallning koordinatsion sferasida reaksiyada u tushirilishi yoki sezilarli kuchsizlanishi mumkin. Faol holat orqali jarayonlar ichki sferada ruxsat berilishi mumkin va faollashishning kichik energiyalari orqali borishi mumkin.

➤ XY molekulasining oksidlovchi birikishi va unga qarma-qarshi qaytaruvchi ajratilishi:



➤ M-X bogʻ boʻyicha toʻyinmagan birikmalarning kiritilishi va unga qarma-qarshi ajratilishi:



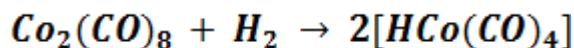
➤ metallning koordinatsion sferasida toʻyinmagan birikmalar va karbendan metallosikl hosil boʻlishi.

➤ metallokompleks kataliz ko‘p elektronli oksidlanish va qaytarilish reaksiyalarini amalga oshirish imkoniyatini berib, ularda substrat molekulasi koordinatsion sferada darhol bir nechta elektronlarni beradi yoki oladi. Bunda elektronlarning ketma-ket o‘tkazilishi bir- yoki ikki elektron bosqichlarning termodinamik qiyinchiliklari sababli murakkablashgan jarayonlar osonlashadi. Ayniqsa ko‘p yadroli komplekslar-klasterlar holatida ham reagent bilan o‘zaro ta’sirda bir elektronli oksidlanishga (qaytarilishga), ham substratning keyingi n -elektron oksidlanishga (qaytarilishga) moyil reaksiyalar uchun sharoitlar qulay bo‘ladi.

Metall komplekslari bilan katalizlanadigan reaksiyalarning asosiy turlari

Gidrogenlash. An’anaviy metall *gidrogenlash katalizatorlaridan* tashqari, hozirgi vaqtda platina metalli asosidagi metallokomplekslar qo‘llaniladi. Masalan, olefinlarni gidrogenlash uchun ko‘pincha $\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_3$ (Uilkinson katalizatori), $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ va $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ishlatiladi. Rh komplekslari asosidagi molekulyar va ion turidagi katalizatorlar, masalan $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ olefinlar, asetilenlar, ketonlarni gidrogenlash uchun ishlatiladi. Iridiy va platina komplekslar mazkur reaksiyada bir oz kamroq faol bo‘ladi; ularning orasida $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ kompleks ko‘proq ishlatiladi. Gidrogenlash katalizatorlari bo‘lib yana kuchli qaytaruvchilar, masalan $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ va So, Ti va Cr birikmalari asosida olinadigan noplatina metallar komplekslari ham qo‘llanilishi mumkin (Sigler – Natta katalizatorlari).

Uglerod oksidi ishtirokida sintezlar. Aldegidlar hosil bo‘lishi bilan CO va H_2 ning olefinlarga birikishi uchun (olefinlar gidroformilinlanishi) sanoat miqyosida So oktakarbonil qo‘llanilib, u kataliz sharoitlarida tetrakarbonilgidrid kompleksga aylanadi:



Mazkur reaksiyada Rh fosfin va fosfit komplekslari tobora ko‘proq qo‘llanilmoqda. Reagentlar va reaksiya sharoitlariga bog‘liq ravishda CO asosidagi sintezlarda aldegidlar, ketonlar, yuqori spirtlar, karbon kislotalar va ularning efirlari hosil bo‘lishiga olib kelishi mumkin. Masalan, gidrokarbonillash $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ishtirokida amalga oshadi. Spirtlarni karbonillash Rh birikmalari bilan

katalizlanadi, masalan sirka kislotasi CH_3OH va CO dan $\text{PhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ishtirokida olinadi (sokatalizator HI).

Olefinlar va asetilenlar polimerizatsiyasi, dimerizatsiyasi, oligomerizatsiyasi. Mazkur reaksiyalar uchun ko'pincha Al , Li , Mo , Sn alkil hosilalarining faol metall birikmalari (Sigler – Natta katalizatorlari) bilan o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'lgan katalizatorlar ishlatiladi. Masalan, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ning TiCl_4 va TiCl_3 bilan uglevodorod erituvchilarda o'zaro ta'siri natijasida etilen polimerizatsiyasi geterogen katalizatorlari; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ning $(\alpha\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$ bilan o'zaro ta'siri natijasida esa etilen polimerizatsiyasi gomogen katalizatorlari hosil bo'ladi. Mazkur katalizatorlarda propilen va boshqa α -olefinlar polimerizatsiyasi stereo doimiy polimerlar hosil bo'lishi bilan boradi. Trialkilalyuminiyning tetrabutoksitan bilan o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'lgan katalizatorlar etilen dimerizatsiyasini katalizlaydi. Olefinlar dimerizatsiyasi va oligomerizatsiyasida shuningdek NiCl_2 ning Al galogenidlari va alkilgalogenidlari o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'ladigan Ni komplekslari ishlatiladi.

Asetilenlarning siklooktatetraen yoki benzol hosilalariga oligomerizatsiyasi Ni , Co , Pd , Rh , Ir komplekslari, masalan $\text{Ni}(\text{SO})_4$ ishtirokida boradi. Gazsimon asetilenning $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ yoki Ni va Co ning NaBH_4 bilan fosfin komplekslari bilan aralashtirilishi natijasida tayyorlangan gomogen katalizator eritmasi yuzasi bilan ta'siri natijasida kristallik sis-poliasetilen (polivinilen) hosil bo'ladi.

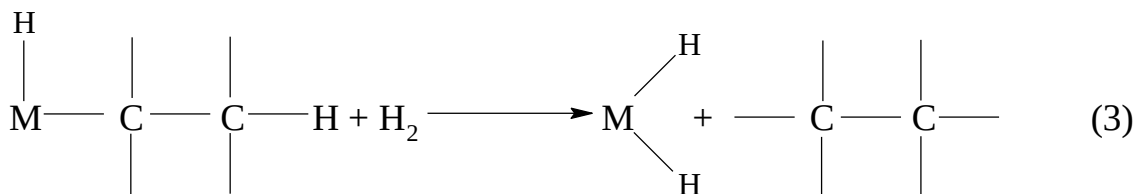
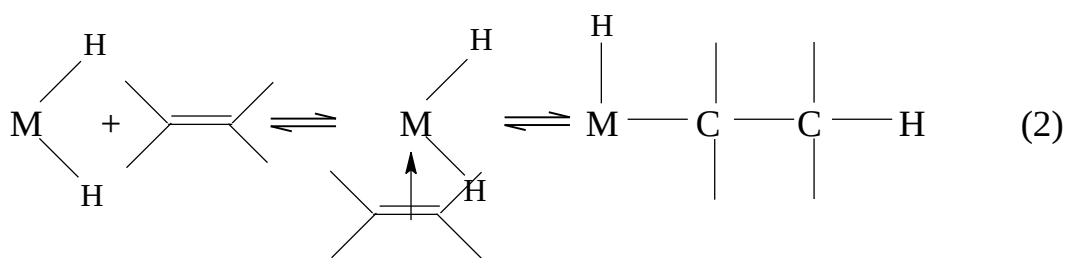
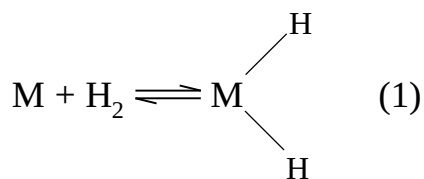
Uglevodorodlarning karbonil birikmalarga va epoksidlarga oksidlash. Etilenning HCl suvli eritmasida havo kislorodi bilan asetaldegidga oksidlash (Vaker jarayoni) Pd komplekslari bilan katalizlanadi (sokatalizator – Cu tuzi). Etilenning xuddi shunday katalizatorida, CH_3COOH ishtirokida oksidlanishi vinilasetat hosil bo'lishiga olib keladi. Propilenoksidning propilendan sintezi molibden geksakarbonil $\text{Mo}(\text{CO})_6$ yoki vannadiy asetilasetonat $\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2$ yordamida amalga oshiriladi. Olefinlarning H_2O_2 yoki organik peroksidlar yordamida epoksidlash Mo komplekslari, shuningdek molibden peroksidi va volfram peroksidi birikmalar bilan katalizlanadi. Uglevodorodlarning kislorod

bilan radikal-zanjirli oksidlanishi Co(II), Mn(II) va boshqa metallar tuzlari ishtirokida amalga oshiriladi. Shunday qilib, tereftal kislotaning *p*-ksiloldan, sirka kislotaning butandan va h.k. sintezi bajariladi. Bu jarayonlarning barchasi sanoatda keng qoʻllaniladi.

Alkanlarning eritmada faollashtirilishi. Rt komplekslari 80-120 °S da D₂O li toʻyingan uglevodorodlarning izotop almashinuvini katalizlaydi. Shu komplekslarning oʻzi alkanlar oksidlanishida ishlatiladi. Sigler – Natta katalizatorlari Ni kompleksi ishtirokida toʻyinmagan birikmalarning gidrometillanishiga yordam beradi: metan bilan asetilen propilenni hosil qiladi.

Metallokompleks kataliz mexanizmi

Gidrogenlash holatida reaksiyaning elementar bosqichi odatiy mexanizmi H₂ ning kompleksga oksidlanib birikishidan (1-bosqich), olefin kompleks hosil qilishi va uning M-H bogʻi boʻyicha kiritilishi (2-bosqich), alkanning qaytaruvchi ajralishidan (3-bosqich) iborat boʻladi.

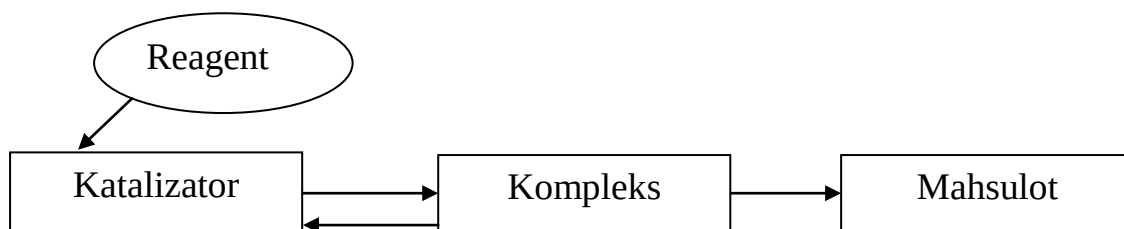


2 bosqich izomerlanish, gidrosililash va gidroformilinlash reaksiyalarida ham asosi boʻlib hisoblanadi.

Polimerizatsiya olefin molekulalarining M–C bogʻ boʻyicha ketma-ket kiritilishi mexanizmi boʻyicha boradi.

Azotning qaytaruvchi fiksasiyasida proton muhitlarda tashqi qaytaruvchi (masalan katod) H_2 molekulalarini koordinatsiyalash va ularni to'rt elektronli qaytarilish orqali gidrazinga o'tkazish qobiliyatiga ega klaster hosil qilish bilan Mo(VI)ni Mo(III) gacha qaytaradi.

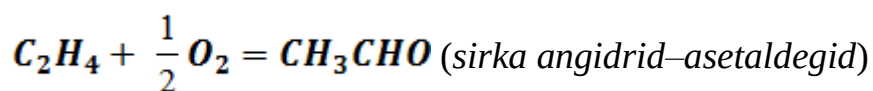
Metallokompleks katalizni o'tkazishda oraliq bog'larning hosil bo'lishi katalizator tuzilishi chuqur o'zgarishlari bilan bog'liq. Undan tashqari, mazkur katalizator bilan o'zaro ta'sirda reagentlar murakkab kompleks birikmalarni beradi, ya'ni ularning o'zi metall-katalizator ligandlari sifatida chiqadi. Mazkur holatda katalitik faollik shunchaki katalizatorning o'zi kabi emas, balki reaksiya sistema xususiyati sifatida qoraladi va aylanishlar (reagent-katalizator vaqt birligi ichida) soni kabi miqdoriy baholanadi (15.7-rasm).



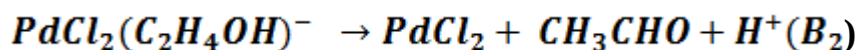
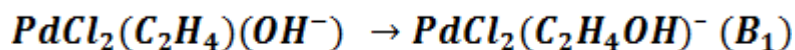
15.7-rasm. Metallokompleks katalizni amalga oshirish ketma-ketligi

Agar mazkur sikllar yetarli bo'lsa, katalizator faol bo'lib hisoblanadi va aksincha.

Masalan,



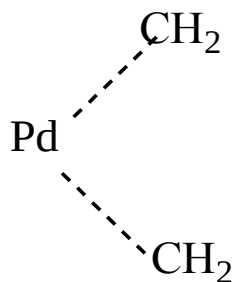
reaksiya uchun $PdCl_2$ kompleks birikmasi, katalizator bo'lib xizmat qiladi. Bunda quyidagi bosqichlar amalga oshadi:



B_1 , B_2 – mos ravishda palladiyning oksidlangan va qaytarilgan shakli.

Qaysi bosqich chegaralovchi bo'lishiga qarab, jarayonni boshqarish usullari tanlanadi.

Agar chegaralovchi bosqich bo‘lib metall yoki reagent elektron jufti hisobidan

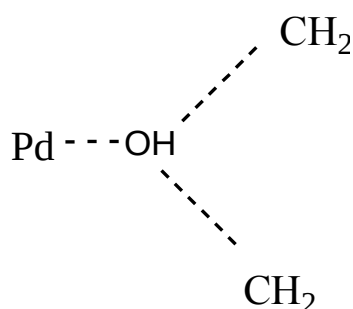


assosiativ kompleks

bog‘lar hosil bo‘lishi bo‘lsa, butun jarayon kislota-asos mexnizmida boradi va chegaralovchi bosqich bo‘lib 1-bosqich hisoblanadi.

Bu holatda $\text{CH}_2\text{--CH}_2$ bog‘ yumshaydi.

Agarda chegaralovchi bosqich bo‘lib reagentdan metall katalizatorga ikkita elektron to‘liq berilishi bo‘lsa, ya’ni



u holda mazkur bosqich, oksidlovchi-qaytaruvchi kataliz kabi kechadi. Mazkur holatda chegaralovchi bosqich bo‘lib 2-bosqich hisoblanadi.

Katalitik faollik bunda quyidagicha hisoblanadi:

$$\Delta \lg \alpha = -\alpha \Delta \lg F, \quad (15.13)$$

bunda: α – katalitik faollik; F – metall-ligand kompleksning erkin energiyasi kattaligini aks ettiradi – komplekslanganlik pasayishi (masalan, PdX^{2-}_4 uchun, $\text{X}^- = \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{F}^-$ qatorda palladiy atomlari komplekslanganligi pasayishi bilan faollik oshadi).

(15.13) dagi manfiylik ishorasi metall-katalizatorlar komplekslanganligini pasaytirish zaruriyatini aks ettiradi. Kattalik α quyidagicha hisoblanadi:

$$\alpha = \frac{\lg \alpha_{Cr} - \lg \alpha_{Br^-}}{\lg \hat{\alpha}_{Cr} - \lg \hat{\alpha}_{Br^-}} = \frac{-5 - (-6,2)}{12,24 - 15,74} = -0,34 \pm 0,06$$

Shunday qilib, markaziy atom – katalizator komplekslanganligi pasayishi metall atomining reagent bilan kovalent bog‘i kamayishi hisobidan katalitik faollik oshishiga olib keladi.

Metallokompleks kataliz rivojlanishi (shu jumladan fermentlar prinsipini qo‘llagan holda) asosiy mahsulot bo‘yicha yuqori selektivlikda kechadigan, yuqori mahsulot chiqishli, past energiya sarfli va atrof-muhitning kam ifloslanish chiqaradigan yangi amaliy muhim katalitik jarayonlarni yaratish imkonini beradi.

15.11. Katalizatorlarni qaytarish

Neftni qayta ishlash va neft kimyosi sanoatida uglevodorod xomashyolarini konversiyalash katalizatorlarini qaytarish bo‘yicha bugungi kunda keng ko‘lamda ishlar olib borilmoqda. Turli xildagi katalizatorlarni qaytarish haqida ko‘plab manbaalarda ma’lumotlar keltirilgan.

Katalizatorlarni qaytarish bu vodorod yoki boshqa turdagi gazlar orqali katalizator tarkibidagi faol metallarni qayta tiklashdan iborat.

Ushbu yo‘nalishda, nisbatan yuqori haroratlarda katalizatorlarni qaytarish metall va promotorlarning fizik-kimyoviy xossalarga jiddiy ta’sir etmasligi alohida e’tibor talab etadi.

Har bir katalizator o‘ziga xos fizik-kimyoviy xossalarga va turli tuzilishlarga ega bo‘lganligi sababli, ularning tabiatidan kelib chiqqan holda, qaytarish jarayoni sharoitlari tanlanadi. Masalan, mis katalizatorlari 180-200 °S, nikelli katalizatorlar – 250-300 °S, kobaltli katalizatorlar – 400 °S va undan yuqori haroratlarda vodorod yordamida qaytariladi.

Qaytarish jarayon reagentlari bo‘lib, vodorod, vodorod va azot aralashmasi, o‘tkir suv bug‘i, metan gazi, metanol yoki etanol bug‘lari qo‘llanilishi mumkin.

Xulosa qilib aytganda, ushbu bobda qattiq katalizatorlar tasnifi, katalizatorlarga qo‘yilgan talablar, katalizatorlarni tayyorlash usullari, ularni ishlab chiqarish texnologiyalari, skletli katalizatorlar tayyorlash usullari, silliq va qattiq

kontakt massalar, seolit asosli katalizatorlar, gibrid katalizatorlar, kompleks katalizatorlar, katalizatorlarni qaytarish haqida to'liq ma'lumotlar keltirilgan.

Tayanch so'z va iboralar

Qattiq katalizator, organik, anorganik, poliedr, klaster, elementar yacheyka, amorf, kristall, kovalent bog', ion bog', metall bog', molekulyar bog', ionizatsiya potentsiali, izomorf, zol-gel usuli, cho'ktirish, filterlash, maydalash, katalizatorni toblash, skletli katalizator, Bag katalizatori, kontakt massa, solishtirma sirt.

Nazorat savollari

1. Katalizatorni ishlab chiqishga qanday talablar qo'yiladi?
2. Qattiq jismlar hosil bo'lish ketma-ketlik sxemasini tushuntiring.
3. Qattiq jismlarda atomlar orasidagi bog'lanish qanday bo'ladi?
4. Kovalent bog' deb qanday bog'lanishga aytiladi?
5. Ion bog' deb qanday bog'lanishga aytiladi?
6. Metall bog' deb qanday bog'lanishga aytiladi?
7. Molekulyar bog' deb qanday bog'lanishga aytiladi?
8. Katalizatorlarga qo'yilgan talablar nimalardan iborat?
9. Katalizator tayyorlash usullarini sanang va izohlang.
10. Katalizatorlarni cho'ktirish usulida ishlab chiqarish usulini tushuntiring.
11. Skletli katalizatorlar tayyorlash usulini tushuntiring.
12. Seolit asosli katalizatorlar tayyorlash usulini tushuntiring.
13. Gibrid katalizatorlar tayyorlash usulini tushuntiring.
14. Kompleks katalizatorlar tayyorlash usulini tushuntiring.
15. Metallokompleks kataliz mexanizmini tushuntiring.
16. Katalizatorlarni qaytarish usulida tayyorlashni tushuntiring.

XV-bobni mustahkamlash bo'yicha test savollari

1. Qattiq katalizatorlar panjarasi nimalardan iborat bo'ladi?

- a) Atomlardan, ionlardan, molekulalardan;
- b) Atomlardan, ionlardan;

- c) Atomlardan, molekulalardan;
- d) Ionlardan, molekulalardan.

2. Qattiq qurum, uglerodli birikmalar, organik qatronli katalizatorning panjarasi nimalardan iborat?

- a) Atomlardan;
- b) Molekulalardan;
- c) Ionlardan;
- d) Elektronlardan.

3. Qattiq katalizatorlar tuzilish turiga ko'ra necha xil bo'ladi?

- a) 2 xil;
- b) 3 xil;
- c) 4 xil;
- d) 5 xil.

4. Metall oksidli, sulfidli, nitridli katalizatorlarning panjarasi nimalardan iborat?

- a) Ionlardan;
- b) Atomlardan;
- c) Molekulalardan;
- d) Elektronlardan.

5. Eritmada qattiq fazani hosil bo'lishi va uni cho'kmaga o'tish jarayoniga nima deyiladi?

- a) Absorbsiya;
- b) Adsorbsiya;
- c) Erish;
- d) Cho'kish.

6. Qattiq fazani eritmaga o'tish jarayoniga nima deyiladi?

- a) Absorbsiya;
- b) Erish;
- c) Adsorbsiya;
- d) Cho'kish.

7. Sanoatda cho'ktirish usuli bilan necha foiz katalizator tayyorlanadi?

- a) 85%;
- b) 90%;
- c) 95%;
- d) 80%.

8. Quyida keltirilgan qaysi qattiq katalizatorning panjarasi molekulalardan iborat?

- a) Metall katalizatorlar;
- b) Qattiq qurum, uglerodli birikmalar, organik qatronlar;
- c) Metall oksidli, sulfidli, nitridli katalizatorlar;
- d) Fermentlar.

9. Quyida keltirilgan qaysi qattiq katalizatorning panjarasi ionlardan iborat?

- a) Metall oksidli, sulfidli, nitridli katalizatorlar;
- b) Metall katalizatorlar;
- c) Qattiq qurum, uglerodli birikmalar, organik qatronlar;
- d) Fermentlar.

10. Quyida keltirilgan qaysi qattiq katalizatorning panjarasi atomlardan iborat?

- a) Metall oksidli, sulfidli, nitridli katalizatorlar;
- b) Qattiq qurum, uglerodli birikmalar, organik qatronlar;
- c) Fermentlar;
- d) Metall katalizatorlar.

11. Tarkibida kobalt bo'lgan katalizatorlar qaysi haroratda qaytarilishni ko'rsating?

- a) 100-200 °S;
- b) 100 °S;
- c) 300 °S;
- d) 400-450 °S.

12. Oksidli katalizatorlar, qotishmali katalizatorlardan qanday farq qiladi?

- a) Tashqi ko'rinishi bo'yicha;

- b) Tayyorlanish texnologiyasi bo'yicha;
- c) Ichki ko'rinishi bo'yicha;
- d) Tashqi va ichki ko'rinishi bo'icha.

13. Metall katalizatorning panjarasi nimalardan iborat?

- a) Ionlardan;
- b) Molekulalardan;
- c) Atomlardan;
- d) Elektronlardan.

14. Qattiq katalizatorlar tayyorlashda metall oksidlarni qaytarish uchun qanday moddadan foydalaniladi?

- a) Vodoroddan;
- b) Kisloroddan;
- c) Havodan;
- d) Azotdan.

XVI-BOB. AMALIY MASHG'ULOTLAR

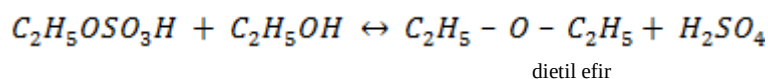
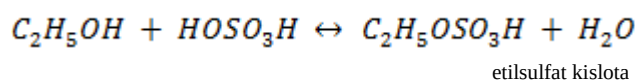
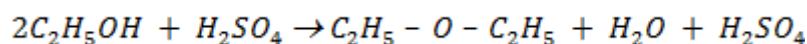
16.1. Gomogen katalizga oid hisoblash

Reagent va katalizator bir xil agregat holatida bo'lgan katalizga **gomogen** kataliz deyiladi.

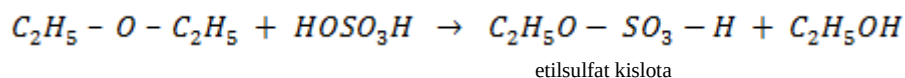
Gomogen katalizga efirlanish, efirlarni gidrolizi, alkillash, suyuq fazada olefinlarni polimerlanishi misol bo'ladi.

a) efirlanish:

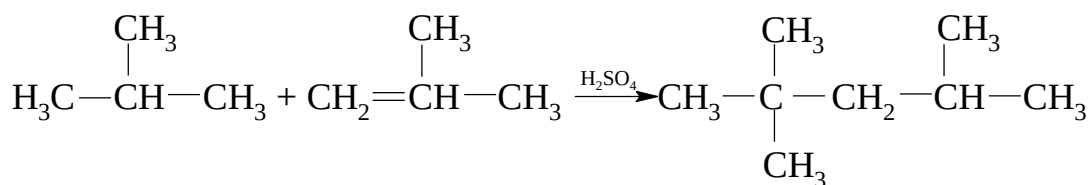
spirt + kislota → efir + suv + kislota



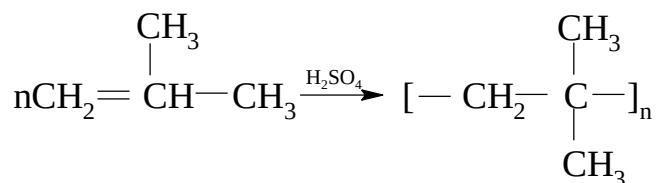
b) efirlarni gidrolizlanishi:



v) alkillash:



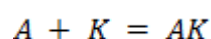
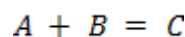
g) olefinlarni polimerlash:



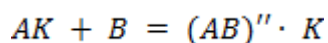
Gomogen katalizni sababini (mexanizmini), katalizning kimyoviy nazariyasi bilan tushuntiriladi. Bu nazariya oraliq birikmalar nazariyasi deb ham aytiladi. Bu nazariyaga

muvoqif, gomogen katalizda jarayonning tezlanishiga asosiy sabab aktivlanish energiyasini bo'linishidir (parchalanishidir). Jarayon birin-ketin boradigan qator reaksiyalardan iborat bo'lib, bunda beqaror bir nechta oraliq moddalar hosil bo'ladi. Bu oraliq moddalarni hamma vaqt ajratib olib bo'lmasa ham, ularni borligini turli usullar bilan aniqlash mumkin. Faraz qilaylik:

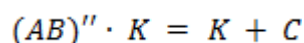
a) $A + B = C$ reaksiyasi K katalizator ishtirokida boradigan bo'lsin, bu reaksiya quyidagi bosqichlar bilan boradi.



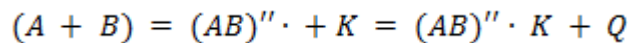
b) bu AK oraliq birikma ikkinchi komponent bilan aktiv kompleks hosil qiladi:



v) aktiv kompleks parchalanib mahsulotni hosil qiladi:



Agar katalizator ishtirokisiz hosil bo'lgan aktiv kompleks, katalizator mavjudligida hosil bo'lgan aktiv kompleksga o'tganda issiqlik ajralsa, ya'ni,



ekzotermik bo'lsa, katalizator mavjudligida aktivlanish energiyasi $-\Delta E$ ga kamayadi endotermik bo'lsa $+\Delta E$ ga oshadi.

Kislota - asos kataliz

Ko'pchilik reaksiyalar uchun H_3O^+ va OH^- ionlari katalizatoridir. Demak, kuchsiz kislota va asoslar katalitik aktivligi 16.1 ifodada qiymatiga proporsional.

$$pH = -lg [H_3O^+] \quad (16.1)$$

Kuchli kislota va asoslarda esa ularning katalitik aktivligi kislotalik funksiyasiga OH^- (yoki asoslik funksiyasiga) bog'liq. OH^- ba'zan Xammet funksiyasi deb ham ataladi.

$$HO = -lgHO; HO = [(AH_3O^+)/(AH_2O)] \cdot (YA/YAH^+) \quad (16.2)$$

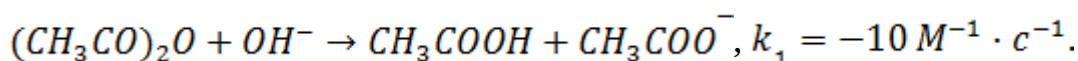
YA, YAH^+ ionlanmagan va ionlangan asosning aktivlik koeffisienti. Suyultirilgan eritmada $AH_2O = YA = YAH^+ \approx 1$ va demak, $AH_3O^+ \approx [H_3O^+]$ bo'ladi. Ma'lum kislota turli konsentratsiyada turlicha OH^- qiymatga ega bo'ladi.

$$\lg K = A - OH \quad (16.3)$$

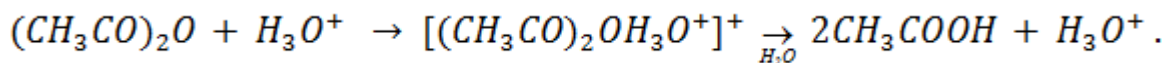
$A - const$ (o'garmas qiymat) Tajribalar ko'rsatishicha, ma'lum muhitda (kislota – ma'lum konsentratsiyasida) (YA/YAH^+) nisbati – qiymati asos – A ning tabiatiga bog'liq emas.

Shunday qilib, OH^- qiymati asosan muhitning sharoitiga bog'liq. OH^- qiymati qancha katta bo'lsa, AH^+/A nisbat qiymati ham shunchalik katta bo'ladi, ya'ni ma'lum asos protonlashgan bo'ladi. Shunday qilib, OH^- qiymati muhitning proton berish qobiliyatini xarakterlaydi, shunga ko'ra OH^- ni muhitni kislotaliligi deyiladi.

16.1. Masala: Sirka ангидридining $(CH_3CO)_2O$ gidrolizi OH^- ionlari ta'sirida borganda.



Sirka ангидриди gidrolizi katalizatori H_3O^+ bu ishtirokida reaksiya quyidagicha boradi:



Kislotali gidrolizning samarali konstantasi $k_2 = 7 \cdot 10^{-3} M^{-1} \cdot c^{-1}$. Sirka ангидриди suvli eritmasining qaysi pH muhitida, qo'zg'almasligi yuqori bo'ladi.

Yechish: Sirka ангидриди gidrolizining to'liq tezligi reaksiya oqimlari hajmi tezligining yig'indisiga teng. Tezlik konstantasi o'lchamidan, $[M^{-1} \cdot c^{-1}]$. Ikkinchi oqim reaksiyasining samarali tezligi $[H_3O^+]$ va $[(CH_3CO)_2O]$ konsentratsiyalariga bog'liq. Bunda $[H_2O]$ konsentratsiyasi konstanta hisobida olingan.

$$\frac{d[(CH_3CO)_2O]}{dt} = -(k_1[OH^-] + k_2[H_3O^+]) \cdot [(CH_3CO)_2O]$$

Gidroliz tezligining minimumi quyidagi tenglama minimumiga to'g'ri keladi.

$$k_1[OH^-] + k_2[H_3O^+].$$

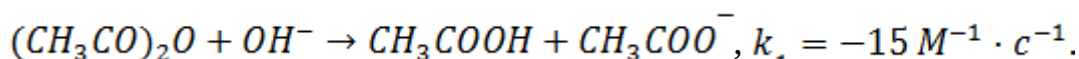
$[OH^-] \cdot [H_3O^+] = 10^{-14} M^2$. ni inobatga olib $[H_3O^+]$ ni diferensiyalaymiz

$$\frac{\partial(k_1[OH^-] + k_2[H_3O^+])}{\partial[H_3O^+]} = k_1 \frac{\partial[OH^-]}{\partial[H_3O^+]} + k_2 = -10 \cdot \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]^2} + 7 \cdot 10^{-3} = 0,$$

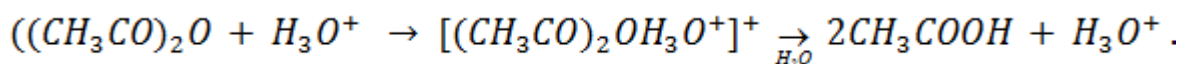
$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{1}{7} \cdot 10^{-10}} = 3,78 \cdot 10^{-6} M, \quad \text{Javob: } pH = 5,577.$$

Mustaqil hisoblash uchun masalalar

1. Sirka angidridining $(CH_3CO)_2O$ gidrolizi OH^- ionlari ta'sirida borganda.



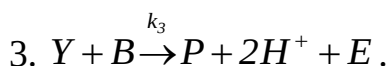
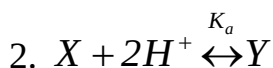
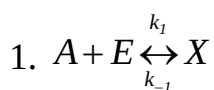
Sirka angidridi gidrolizi katalizatori H_3O^+ bu ishitrokida reaksiya quyidagicha boradi.



Kislotali gidrolizning samarali konstantasi $k_2 = 12 \cdot 10^{-3} M^{-1} \cdot c^{-1}$.

Sirka angidridi suvli eritmasining qaysi pH muhitida, qo'zg'almasligi yuqari bo'ladi.

2. $A + B \rightarrow P$ gomogen katalitik reaksiyasi stasionar tezligi uchun, sxema quyidagicha bo'lganda ifodani aniqlang:



16.2. Geterogen katalizga oid hisoblash

Geterogen katalitik jarayonlarda ko‘pincha katalizator qattiq modda, reagentlar esa suyuq yoki gaz (bug‘) holida bo‘ladi. Jarayon fazalar chegarasida boradi, shunga ko‘ra kataliz asosan birin-ketin boradigan jarayonlardan iborat bo‘lib, quyidagicha ketma-ketlikda boradi.

1. Dastlabki moddalarni katalizator yuzasiga olib kelish.
2. Katalizator yuzasida molekulalarni joylanishi va deformatsiyalanishi.
3. Katalizator yuzasiga adsorblanish.
4. Katalizator yuzasidagi reaksiyalar.
5. Reaksiyada hosil bo‘lgan moddani desorbsiyalanishi.
6. Hosil bo‘lgan moddani katalizator yuzasidan olib ketilishi va aktiv markazlarni bo‘sh qolishi.

Bu jarayonlarni qaysi biri sekin borsa, umumiy jarayon tezligi shu bosqichni tezligiga teng bo‘ladi. Bu bosqichga chegaralovchi (limitlovchi) bosqich deyiladi. Odatda, ikkinchi bosqich (kinetik soha) chegaralovchi bo‘lishga intiladi. Qaysi bosqichni chegaralovchi bo‘lishi, katalizatorning xossasiga (aktivligiga) va reaksiya sharoitiga bog‘liq.

16.2. Masala: Bir nechta gazlarning qattiq jism yuzasida adsorbsiyasi Lengmyur izotermasi yordamida tushuntiriladi va u 25 °S da adsorbsion muvozanat konstantasi $K=0,85 \text{ kPa}^{-1}$ bilan tavsiflanadi. Turli darajada gaz bilan to‘ldirilgan o‘rganilayotgan sistemadagi gaz bosimini hisoblang.

Yechish. Lengmyur izotermasi tenglamasi: $\theta = \frac{Kp}{1+Kp}$, ushbuni p nisbatan yechib, quyidagini olamiz: $p = \frac{\theta}{1-\theta} \frac{1}{K}$. Shunga muvofiq, yuzalarda turli darajada to‘ldirilgan gaz bosimini aniqlanadi:

$$\text{a) } p = \frac{0,15}{0,85} \frac{1}{0,85} \text{ } 0,21 \text{ kPa}$$

$$\text{b) } p = \frac{0,95}{0,05} \frac{1}{0,85} \text{ } 22,4 \text{ kPa}$$

16.3. Masala: Uglerod monooksidini qattiq sorbentda adsorbsiyasini o‘rganishda 300 K da quyidagi ko‘rsatkichlar olingan: $p=260 \text{ kPa}$ gaz bosimida 0,44 mg CO adsorbsiyalanadi, $p=3,0 \text{ kPa}$ da CO ni yutilish miqdori 0,19 mg. Shuni inobatga olgan holda, har bir bosim ko‘rsatkichida adsorbentni to‘ldirish darajasini aniqlang.

Yechish: Lengmyur izoterma tenglamasiga muvofiq: $\theta = \frac{Kp}{1+Kp}$, bundan:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{Kp_1(1+Kp_2)}{(1+Kp_1)Kp_2} = \frac{p_1}{p_2} \frac{1+Kp_2}{1+Kp_1}.$$

Olingan tenglamani yechib K ga nisbatan quyidagini olamiz:

$$K = \frac{\frac{m_1 p_2}{m_2 p_1} - 1}{p_2 - \left(\frac{m_1 p_2}{m_2}\right)} = \frac{\frac{m_1 p_2}{m_2 p_1} - 1}{1 - \left(\frac{m_1}{m_2}\right) p_2} \frac{1}{p_2} = \frac{0,44 \cdot 3,0}{0,19 \cdot 26,0} - 1 \frac{1}{3,0} = 0,19 \text{ kPa}^{-1}$$

K ni bilgan holda, bosimning har bir ko'rsatkichidagi to'ldirish darajasini aniqlaymiz:

$$\theta_1 = \frac{Kp_1}{1 + Kp_1} = \frac{0,19 \cdot 26}{1 + 0,19 \cdot 26} = 0,83; \theta_2 = \frac{0,19 \cdot 3,0}{1 + 0,19 \cdot 3,0} = 0,36.$$

Mustaqil hisoblash uchun masalalar

1. Umumiy holatda moddaning adsorbsiyalanishidagi tezligini integral tenglamasini toping va quyida keltirilgan tenglamaga mos keluvchi 25 °S haroratdagi SbH₃ ni Sb gacha parchalanishini ko'rsating.

$t, \text{ min}$	0	5	10	15	20	25
$P_{\text{SbH}_3}, \text{ atm}$	1,000	0,731	0,509	0,327	0,189	0,093

2. Kislorodni volframda adsorbsiyalanishini o'rganganda, teng hajmlarda kislorod desorbsiyalanishi 27 minutda 1856 K, 2 minutda 1978 K va 0,3 minutda 2070 K. Desorbsiya jarayoni uchun aktivlanish energiyasi ko'rsatkichini (E_d) aniqlang. Shuncha hajmdagi kislorod desorbsiyalanishi quyidagi haroratlarda qancha vaqt ketadi: a) 298 K; b) 3000 K?

3. Daraxtdan olingan ko'mirda azotni adsorbsiyalanishi o'rganilganda, T=190 K va p=490 kPa da 0,921 sm³ N₂·g⁻¹ aniqlangan. T=250 K da shuncha miqdordagi adsorbat faqat bosim p=3,2 MPa gacha oshirilganda yetiladi. Daraxt ko'mirida azotni adsorbsiyani molyar entalpiyasi nechiga teng bo'ladi?

16.3. Qattiq katalizatorlarning fizik xossalariga oid hisoblashlar

16.3.1. Katalizatorlarning zichliklarini hisoblash

Berilgan modda massasini uning hajmiga nisbatiga shu moddaning zichligi deyiladi. U quyidagicha ifodalanadi.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (16.4)$$

bunda: ρ -moddaning zichligi, m -moddaning massasi, V -moddaning hajmi.

Amaliyotda yana bir nisbiy zichlik tushunchasi mavjud. Nisbiy zichlik deb berilgan modda massasining yoki zichligining standart modda massasi yoki zichligiga nisbati shu moddaning nisbiy zichligi deyiladi va u quyidagicha ifodalanadi:

$$d = \frac{m_b}{m_s} \quad (16.5) \quad \text{yoki} \quad d = \frac{\rho_b}{\rho_s} \quad (16.6)$$

bunda: m_b -berilgan modda massasi, m_s -standart modda massasi, ρ_b -berilgan modda zichligi, ρ_s -standart modda zichligi.

Amaliyotda katalizatorning o'ziga xos g'ovakli tuzulishini va katalizator donalarining shaklini hisobga oladigan xarakteristikalaridan biri uning zichligidir. Keng qo'llaniladigan xarakteristikalari uyulgan zichlik, ehtimolli va haqiqiy zichliklaridir.

Uyulgan zichlik: Qattiq donador katalizator massasining, o'zi egallagan umumiy hajmiga nisbati:

$$\rho_{uyul.} = \frac{m}{V_k} \quad (16.7)$$

bunda: m – massa; V_k – katalizator hajmi.

Bunda quyidagilar nazarda tutiladi: katalizator qavatini umumiy hajmida materialning hajmi, donachalar orasidagi bo'shliq hajmi va katalizator donachalarini g'ovaklari hajmi hammasi birgalikda hisobga olinadi.

$$V_k = V_m + V_n + V_z \quad (16.8)$$

16.4. Masala: Sharsimon holatga keltirilgan katalizator 100 ml li idishning «100» belgisigacha solingan, ushbu idishdagi katalizatorning massasi 65 g ni tashkil etsa shu katalizatorning uyulgan zichligini hisoblang.

Yechish: Buning uchun katalizatorni uyulgan zichligini aniqlash ifodasidan foydalanamiz.

$$\rho_{uyul.} = \frac{m}{V_k} = \frac{65}{100} = 0,65 \text{ g/ml}$$

Ehtimolli zichlikda: katalizator donachalari orasidagi bo'shliq hisobga olinmaydi.

$$\rho_{eht.} = \frac{m}{V_k - V_n} \quad (16.9)$$

buna: V_k – katalizator hajmi; V_n – katalizator donachalari orasidagi bo'shliq hajmi.

16.5. Masala: Massasi 75 g bo'lgan qattiq sharsimon katalizatorning umumiy hajmi 100 ml donachalari orasidagi bo'shliq hajmi 10 ml bo'lsa shu katalizatorning ehtimolli zichligini hisoblang.

Yechish: Buning uchun katalizatorni ehtimolli zichligini aniqlash ifodasidan foydalanamiz.

$$\rho_{eht.} = \frac{m}{V_k - V_n} = \frac{75}{100 - 10} = 0,833 \text{ g/ml}$$

Haqiqiy zichlik – zichlashtirilgan moddaning hajm birligidagi massadir.

$$\rho_{haq} = \frac{m}{V_m} \quad (16.10)$$

bunda katalizator zarrachalari orasidagi bo'shliq hamda katalizatorning g'ovaklari orasidagi bo'shliqlari inobatga olinmaydi. V_m – katalizator tayyorlangan materialning hajmi.

Mustaqil hisoblash uchun masalalar

1. Silindr holatiga keltirilgan katalizator 100 ml li idishning «100» belgisigacha solingan, ushbu idishdagi katalizatorning massasi 70 g ni tashkil etsa, shu katalizatorning uyulgan zichligini hisoblang.

2. Kukunsimon holatiga keltirilgan katalizator 100 ml li idishning «100» belgisigacha solingan, ushbu idishdagi katalizatorning massasi 95 g ni tashkil etsa, shu katalizatorning uyulgan zichligini hisoblang.

3. Massasi 65 g bo'lgan qattiq silindrsimon katalizatorning umumiy hajmi 100 ml donachalari orasidagi bo'shliq hajmi 15 ml bo'lsa, shu katalizatorning uyulgan va ehtimolli zichligini hisoblang.

4. Massasi 88 g bo'lgan qattiq kukunsimon katalizatorning umumiy hajmi 100 ml donachalari orasidagi bo'shliq hajmi 8 ml bo'lsa, shu katalizatorning uyulgan va ehtimolli zichligini hisoblang.

5. Ichki diametri 2,5 m bo'lgan reaktorga 7 m balandlikda katalizator qatlami yotqizilgan. Agar reaktorga 46 tonna katalizator yuklangan bo'lsa, shu katalizatorning uyulgan, ehtimolli va haqiqiy zichliklarini hisoblang. Katalizator donachalari orasidagi bo'shliq 33 %, g'ovaklari bo'shlig'i 12 %.

6. Katalizator ishlab chiqarishda 27,81 m³ xomashyo sarf bo'ldi. Haqiqiy zichligi 1123 kg/m³, katalizator ichki aylana uzunligi 7065 mm bo'lgan reaktorga yuklanganda umumiy bo'shliq 8,6 m³ ni tashkil etgan bo'lsa katalizator yuklangan qatlam balandligini va uning zichliklarini hisoblang. 1 m³ katalizator donachasi g'ovaklari bo'shlig'i 8%.

16.3.2. Katalizatorni solishtirma yuzasini hisoblash

Katalizatorning solishtirma yuzasi, uning yuzasini qattiq jismni birligiga nisbati (m²/g). Katalizator yuzasi – S quyidagicha aniqlanadi:

$$S = \frac{n}{22400} \cdot N \cdot S_m \cdot 10^{-20} \quad (16.11)$$

bunda: N – Avagadro soni, 6,02·10²³ mol⁻¹; S_m – adsorbent molekulasining ko'ndalang kesim yuzasi; n – adsorbatning 1g qattiq jismdagi monoqavatining miqdori, (mol).

16.6. Masala: 1 g kukunsimon alyuminiy oksidining miqdori 9,8·10⁻³ mol bo'lgan adsorbent molekulasining ko'ndalang kesim yuzasi 0,002 m² bo'lsa, shu adsorbentning yuzasini hisoblang.

Yechish: Ushbu masalani yechishda yuqoridagi ifodadan foydalanamiz:

$$S = \frac{n}{22400} \cdot N \cdot S_m \cdot 10^{-20} = \frac{9,8 \cdot 10^{-3}}{22400} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,002 \cdot 10^{-20} = 5,2 \cdot 10^{-6} m^2$$

Javob: 1 g kukunsimon alyuminiy oksidining solishtirma yuzasi 5,2·10⁻⁶ m².

Hozirgi vaqtda katalizatorning solishtirma yuzasini adsorbsiya izotermasi tenglamasi Brounar – Emmet – Teller (BET) orqali quyidagicha hisoblanadi.

$$\frac{P}{A(P_b - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_b} \quad (16.12)$$

bunda: A – normal sharoitda o‘lchangandagi adsorbatning massasi yoki hajmi, g yoki ml; V_m – normal sharoitda monomolekulyar qavat hosil bo‘lishidagi adsorbatning massasi yoki hajmini hisoblanayotgan qiymati, g yoki ml; P – adsorblangan moddaning miqdorini o‘lchanayotgan vaqtidagi bosim, mm, sim.ust.; P_b – to‘yingan bug‘ bosimi. mm.sim.ust.; C – BET konstantasi.

16.3.3. Katalizatorni aktiv komponentlarining yuzasi

Katalizatorlarda aktiv komponentni yuzasini aniqlash, katalizatorni solishtirma yuzasini aniqlashdan ko‘ra muhimroqdir.

Shuning uchun, bu maqsadda xemosorbsiya, elektron – mikroskopik va rengen usullaridan keng foydalaniladi.

Aktiv komponentlarni yuzasini alohida-alohida xemosorbsiya bilan aniqlash, metallarni moddalarga selektiv sorbsiyalanish xususiyatiga asoslangan.

Tekshirilayotgan aktiv komponentni solishtirma yuzasi – S_{sol} (m^2/g) quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$S_{sol} = \frac{V}{m \cdot \sigma} \quad (16.13)$$

bunda: V – tekshirilayotgan katalizator namunasidagi xemosorblangan gazning hajmi, ml, m^3 ; m – namuna katalizatorini massasi, g; σ – tekshirilayotgan komponentdagi gazning solishtirma xemosorbsiyalanishi, ml/m^2 .

Mustaqil hisoblash uchun masalalar

1. 15 g kukunsimon alyuminiy oksididan tayyorlangan katalizator molekulasining ko‘ndalang kesim yuzasi $0,002 \text{ m}^2$ bo‘lsa, shu katalizaning yuzasini hisoblang.

2. 250 g $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ oksidlari 1:1 nisbatda aralashmasidan tayyorlangan katalizator molekulasining ko'ndalang kesim yuzasi $0,0017 \text{ m}^2$ bo'lsa, shu katalizaning yuzasini hisoblang.

3. 480 g $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (24;56;20) % li oksididan tayyorlangan katalizator molekulasining ko'ndalang kesim yuzasi $0,0012 \text{ m}^2$ bo'lsa, shu katalizaning yuzasini hisoblang.

4. 920 g $\text{ZnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ oksididan tayyorlangan katalizator molekulasining ko'ndalang kesim yuzasi $2\cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ bo'lsa, shu katalizaning yuzasini hisoblang.

5. 1230 g $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ oksididan tayyorlangan katalizator molekulasining ko'ndalang kesim yuzasi $12\cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ bo'lsa, shu katalizaning yuzasini hisoblang.

16.3.4. Katalizatorlarning g'ovaklarini o'lchamini hisoblash

G'ovakni tuzilishini harakterlash uchun umumiy g'ovak hajmini, ularni kattaligi bo'yicha tarqalishi, g'ovaklar orasidagi bog'liqligini bilish kerak. G'ovaklarni o'lchamlari bo'yicha mikrog'ovaklarga (ekvivalent radiusi 1,5 nm dan kam bo'lgan), mezog'ovaklarga (ekvivalent radiusi 1,5 – 100 nm), makrog'ovaklarga (100-5800 nm) va superg'ovaklarga (5800 nm dan yuqori) bo'linadi.

G'ovaklarni hajmini aniqlashni Kataliz instituti (RFA) quyidagicha usul bilan hisoblashni taklif etadi:

$$V_n = \frac{1}{\rho_{eht.}} - \frac{1}{\rho_{haq.}} \quad (16.14)$$

16.7. Masala: Alyumosilikatli katalizatorning $\rho_{eht.}=0,97 \text{ gr/ml}$ va $\rho_{haq.}=1,05 \text{ gr/ml}$ bo'lsa, shu katalizatorning g'ovaklari hajmini aniqlang?

Yechish: Ushbu masalani yechish uchun 16.14 – ifodadan foydalanamiz.

$$V_n = \frac{1}{0,97} - \frac{1}{1,05} = 0,05 \text{ ml}$$

Javob: Alyumosilikatli katalizatorning g'ovaklar hajmi 0,05 ml.

Simobli porometrlarda g'ovaklar hajmining radiusi – 2,6 nm dan 35000 nm gacha bo'lgan g'ovaklari aniqlanadi. α = katalizator g'ovakligi quyidagi ifodalar orqali aniqlanadi:

$$\alpha = \frac{V_n}{V_n + V_m} \quad (16.15) \text{ yoki } \alpha = 1 - \frac{\rho_{eht.}}{\rho_{haq.}} \quad (16.16)$$

16.8. Masala: 16.7 – masala shartidan foydalanib alyumosilikatli katalizatorning g'ovakligini hisoblang?

Yechish: Ushbu masalani yechish uchun 16.16 – ifodadan foydalanamiz.

$$\alpha = 1 - \frac{0,97}{1,05} = 0,076$$

Umumiy g'ovaklikni, katalizatorga (materialga) suvni yutdirish bilan ham topsa bo'ladi (W, %):

$$W = \frac{a'_{kat} - a_{kat}}{a_{kat}} \cdot 100 \% \quad (16.17)$$

bunda: a_{kat} va a'_{kat} – tekshirilayotgan namunani, avvalgi va suv bilan to'yingandagi massasi, g.

Katalizator g'ovaklar hajmini, ya'ni katalizator ichki g'ovaklarini solishtirma hajmini (V_{sol}); topish uchun zarrachalarning umumiy g'ovaklar hajmini – ($V_{g'ov}$) shu katalizator zarrachalari massasiga bo'lish kerak (m_{kat}), bunda quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$V_{sol} = \frac{V_{g'ov}}{m_{kat}} \quad (16.18)$$

16.9. Masala: 500 g alyumosilikatli katalizatorning solishtirma g'ovak hajmi 0,5 sm³/g bo'lsa, unig g'ovaklar hajmini hisoblang?

Yechish: Ushbu masalani yechish uchun 16.18 – ifodadan foydalanib $V_{g'ov}$ ni topamiz.

$$V_{g'ov} = V_{sol} \cdot m_{kat} = 500 \cdot 0,5 = 250 \text{ sm}^3$$

Mustaqil hisoblash uchun masalalar

1. γ - Al₂O₃ katalizatorning $\rho_{eht.}$ =0,96 gr/ml va $\rho_{haq.}$ =1,06 g/ml bo'lsa, shu katalizatorning g'ovaklari hajmini aniqlang?

2. $V_2O_3/Al_2O_3/SiO_2$ katalizatorning $\rho_{\text{eht.}}=0,87$ g/ml va $\rho_{\text{haq.}}=1,18$ g/ml bo'lsa shu katalizatorning g'ovaklari hajmini aniqlang?
3. Fe_2O_3 katalizatorning $\rho_{\text{eht.}}=1,57$ gr/ml va $\rho_{\text{haq.}}=2,15$ g/ml bo'lsa, shu katalizatorning g'ovakligini hisoblang?
4. $V_2O_3/Al_2O_3/SiO_2$ katalizatorning $\rho_{\text{eht.}}=0,97$ g/ml va $\rho_{\text{haq.}}=1,25$ g/ml bo'lsa, shu katalizatorning g'ovakligini hisoblang?
5. 750 g $\gamma - Al_2O_3$ katalizatorning solishtirma g'ovak hajmi $0,4 \text{ sm}^3/\text{g}$ bo'lsa, unig g'ovaklar hajmini hisoblang?
6. 220 g $V_2O_3/Al_2O_3/SiO_2$ katalizatorning solishtirma g'ovak hajmi $0,45 \text{ sm}^3/\text{g}$ bo'lsa, uning g'ovaklar hajmini hisoblang?

16.4. Katalitik reaksiyani aktivlanish energiyasini hisoblash

Katalizatorlarning reakstiyalar tezligini oshirishiga asosiy sabab, katalizator ishtirokida reaksiya aktivlanish energiyasining kamayishidir (yoki uning maydalanishidir). Arrenius tenglamasida, aktivlanish energiya (E)

$$K = K_0 e^{-E/RT} \quad (16.19.)$$

darajada, shunga ko'ra uning ozgina kamayishi tezlikning (K) juda ko'p marta oshishiga olib keladi.

Aktiv kompleks nazariyasiga muvofiq $K_0 = l \frac{RT}{\eta} e^{\Delta S^*/R}$ va entropiyaning aktiv kompleks hosil bo'lishdagi o'zgarishini oshirishi hisobiga ham reakstiya tezlashadi.

Agar katalizator ishtirokisiz hosil bo'lgan aktiv kompleks katalizator mavjudligida hosil bo'lgan aktiv kompleksga o'tganda issiqlik ajralsa, ya'ni $(AB)^* + K \rightarrow (AB)^* K - Q$ ekzotermik bo'lsa, katalizator mavjudligida aktivlanish energiya ΔE ga kamayadi. Agar bunda, masalan $T=300$ °S da $\Delta E=10\,000$ kal/mol

bo'lsa tezlik $e^{\frac{(E+10000)RT}{e^{-E/RT}}} = e^{-10000/1,98300} = 2,5 \cdot 10^8$ marta oshadi.

16.10. Masala: Vodorod sulfidning oksidli katalizi 200 °S da kinetik sohada aniqlangan oksidlanish tezligi konstantasi $44,1 \text{ c}^{-1}$ ga teng. Aktivlanish energiyasi

esa 83 kJ/molni tashkil etadi. Oksidlanish reaksiyasi ichki diffuziya sohasida kechadi. Katalizator sirtidan foydalanish darajasi 0,1 ga teng. Ishlab chiqarishda reaksiya 300 °S da kechadi. Reaksiya unumi 95 % dan past bo'lmashligi kerak. Gaz sarfi 10³ m³/soatni tashkil etsa reaktorga yuklanadigan zaruriy katalizator hajmini aniqlang.

Yechish: Sanoat miqiyosida aktivlanish energiyasi kinetik sohada o'lgan aktivlanish energiyasining yarmini tashkil etadi.

$$E_{akt} = \frac{83}{2} = 41,5 \frac{kJ}{mol},$$

300 °S dagi tezlik konstantasi qiymati quyidagi tezlik konstantasining haroratga bog'liqligidan topiladi:

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{E_{akt}}{RT^2}, \quad k_{300} = k_{200} e^{\frac{E_{akt}}{R} \left(\frac{1}{573} - \frac{1}{473} \right)} = 44,2 c^{-1}.$$

Sirtidan to'liq foydalanilmaganligini inobatga olib real tezlik konstantasini quyidagicha aniqlaymiz:

$$k = 0,1 \cdot k_{300} = 4,42 c^{-1}.$$

Loyihalanayotgan reaktor ideal siqib chiqarish reaktori deb qaralib, aylanish darajasi quyidagi kinetik tenglamadan foydalaniladi:

$$\frac{d[H_2S]}{dt} = -k_1[H_2S], \quad [H_2S]_{chiq.} = [H_2S]_0 e^{-k_1 \tau},$$

Bunda τ – gazning katalizator bilan kontakt vaqti. Demak,

$$\tau = \frac{1}{k_1} \cdot \ln \frac{[H_2S]_0}{[H_2S]_{chiq.}} = \frac{1}{k_1} \cdot \ln \frac{1}{0,05} = 0,678 s,$$

Reaktorga yuklanadigan katalizator hajmi quyidagicha aniqlanadi.

$$V = \tau \cdot 10^3 \frac{m^3}{soat} = \tau \cdot 0,278 \frac{m^3}{s} = 0,188 m^3.$$

16.11. Masala: Birinchi bosqichdagi $A \rightarrow B$ qaytmas reaksiyaning tezligi, $P_A = 0,25$ atm. Bosim 0,2 sm³ n.u./g·kat. ga teng. Gaz oqimining 50 l/soat tezligida

o'zgarish darajasini 50 % ga yetkazish maqsadida ideal siqib chiqarish reaktoriga yuklanadigan katalizatorning massasini aniqlang.

Yechish: Masalani yechish uchun reaksiya tezligi konstantasini topamiz

$$W = k[A] = k \cdot \frac{P_A}{k_B T}, \text{ bundan } k = \frac{k_B T}{P_A} \cdot W = \frac{W}{[A]}.$$

Bunda W va [A] ni yagona Sistema birligiga keltiramiz T=273 K (n.u.):

$$W = 0,2 \frac{sm^3 n.u.}{g - kat. \cdot s} = 8,93 \frac{\mu mol}{g - kat. \cdot s}, [A] = 11,16 \frac{\mu mol}{sm^3} \text{ bundan } k = 0,8 \frac{sm^3}{g - kat. \cdot s}.$$

Ideal siqib chiqarish reaktori uchun:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A], \quad [A] = [A]_0 e^{-k\tau},$$

Bunda katalizatorning aralashma bilan kontakt vaqti

$$\tau = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]} = 0,866 \frac{s \cdot g - kat.}{sm^3} \text{ hajmiy tezlikdan foydalanib kerakli massani aniqlaymiz.}$$

$$m = \tau \cdot 50 \frac{l}{soat} = 0,866 \frac{s \cdot g - kat.}{sm^3} \cdot 13,9 \frac{sm^3}{s} \approx 12 g - kat.$$

Mustaqil hisoblash uchun masalalar

1. Katalitik reaksiyaning kinetik sohada aniqlangan aktivlanish energiyasi 96 kJ/mol bo'lsa shu reaksiyaning ishlab chiqarishdagi aktivlanish energiyasini aniqlang?

2. Geterogen reaksiyaning 200 °S da tezlik konstantasi 44 c⁻¹ ga teng. Uning ishlab chiqarishda aktivlanish energiyasi 41 kJ/mol bo'lsa shu reaksiyaning 300 °S dagi tezlik konstantasini aniqlang?

3. Geterogen reaksiyaning 250 °S da tezlik konstantasi 37 c⁻¹ ga teng. Uning ishlab chiqarishda aniqlangan aktivlanish energiyasi 32 kJ/mol bo'lsa, sirtidan foydalanish darajasini 0,2 qabul qilib, shu reaksiyaning 300 °S dagi haqiqiy tezlik konstantasini aniqlang?

4. Geterogen katalitik reaksiyaning haqiqiy tezlik konstantasi $5,77 \text{ c}^{-1}$ ga teng. Reaksiyaning unumi 90 % ni tashkil etsa, shu reaksiyada reagentning katalizator bilan kontakt vaqtini aniqlang?

5. Geterogen katalitik reaksiyada, katalizator sirtidan foydalanish darajasi 0,3 ga, reaksiya 300°S dagi tezlik konstantasi $57,7 \text{ c}^{-1}$ ga teng. Reaksiyaning unumi 90 % ni tashkil etsa, shu reaksiyada reagentning katalizator bilan kontakt vaqtini aniqlang?

6. Xomashyoni geterogen katalitik jarayonga uzatilish tezligi $G=1000 \text{ m}^3/\text{soat}$. Uning katalizator bilan kontakt vaqti $0,782 \text{ s}$ bo'lsa, reaktorga yuklanadigan katalizator hajmini aniqlang?

7. Rifforming jarayoniga zichligi 780 kg/m^3 bo'lgan past oktanli benzin soatiga 1200 kg uzatilmoqda. Uning katalizator bilan kontakt vaqti $0,828 \text{ s}$ bo'lsa, rifforming reaktoriga yuklangan katalizator hajmini aniqlang?

16.5. Katalizatorlarning faolligini hisoblash

Katalizator faolligi $B_{kat.}$ katalizator ishtirokida reaksiyaning nisbiy tezlanishi bo'lib, quyidagi tenglamalar bilan ifodalanadi:

$$B_{kat.} = \frac{V'}{V} \quad (16.20) \text{ yoki } B_{kat.} = \frac{k'}{k} \quad (16.21)$$

bunda: V' va V reaksiyaning katalizator ishtirokida va katalizatorsiz holatdagi tezligi; k' , k -mos ravishdagi reaksiyalarning tezlik doimiysi).

Katalizatorlarni taqqoslashda ularning solishtirma faolligidan foydalaniladi. Gomogen katalizda sirt faolligi o'rniga katalizatorning birlik konsentratsiyasiga keltirilgan reaksiya tezligi, geterogen katalizda esa berilgan haroratda katalizator sirt birligiga mos keluvchi reaksiya tezligi qo'llaniladi.

Arrenius tenglamasiga asosan tezlik doimiysi quyidagicha ifodalanadi:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (16.22),$$

Bundan kelib chiqib B_k ni quyidagicha ifodalash mumkin:

$$B_{kat.} = e^{\frac{\Delta E_a}{RT}} \quad (16.23)$$

Bu tenglama yordamida E_a ning katalizator ishtirokida va katalizatorsiz reaksiya uchun qiymatini bilgan holda $B_{kat.}$ ni hisoblash mumkin.

16.12. Masala: $C_4H_{10(s)} \rightarrow izo-C_4H_{10(s)}$ reaksiyaning faollanish energiyasi Al_2B_6 katalizator ishtirokida 53 °S da 38,5 kJ/mol ga teng. Ushbu reaksiya berilgan sharoitda katalizatorsiz amalga oshirilganda faollanish energiyasi 57,2 kJ/mol bo'lsa, katalizatorning faolligini aniqlang.

Yechish: Hisoblash uchun 16.23 – ifodadan foydalanamiz:

$$T=273+53=326 \text{ K, bundan: } B_{kat.} = e^{\frac{57,2-38,5}{8,314 \cdot 326}} = 992$$

Turli xil katalizatorlar uchun ularning katalitik faolligini miqdoriy jihatdan solishtirishda quyidagi kattaliklardan foydalaniladi:

- doimiy haroratda moddalarning reaksiyaga kirishish darajasi;
- boshqa sharoitlar bir xil bo'lganda, bir xil reaksiyaga kirishish darajasiga mos keluvchi reaksiya harorati;
- reaksiyaning tezlik doimiysi (agar katalizator ishtirokida reaksiya tartibi o'zgarmasa);
- faollanish energiyasi qiymati (Arrenius tenglamasidagi predeksponensial ko'paytuvchi (A) o'zgarmaydigan holat uchun).

Mustaqil hisoblash uchun masalalar

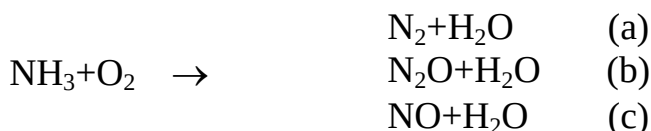
1. $2O_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2O_{3(g)}$ reaksiyaning faollanish energiyasi (E_a) 450 °S da 280 kJ/mol ga teng. Fe_2O_3 asosida tayyorlangan katalizator yuqoridagi reaksiyaning faollanish energiyasini (630 °S da) 160 kJ/mol gacha, vannadiy oksidi asosida tayyorlangan (420-460 °S haroratda ishlaydigan) katalizator esa 92 kJ/mol gacha kamaytiradi. Katalizatorlarning faolligini hisoblang.

2. n-parafinni izoparafinga izomerlanish reaksiyasining tezlik doimiysi 65 °S da $2,0 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ga teng, shu haroratda Al_2B_6 katalizatori ishtirokida esa $1,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ga teng. Taklif etilgan katalizatorning faolligini aniqlang?

16.6. Katalizatorlarning selektivligi va unumdorligini hisoblash

16.6.1. Katalizatorlarni selektivligi (tanlab ta'sir etishi)

Katalizator selektivligi (S_k) uning ta'sir etish yo'nalishi bilan tavsiflanadi, ya'ni selektiv katalizator mumkin bo'lgan bir necha xil yo'nalishdagi reaksiyalardan bittasini tezlashtiradi. Katalizatorning tanlab ta'sir qilishiga ammiakning oksidlanishi misol bo'ladi. Bunda uch xil yo'nalishdagi parallel reaksiyalar bo'lishi mumkin:



Jarayon platina katalizatori ishtirokida olib borilsa, faqat (c) reaksiya sodir bo'ladi, (a) va (b) esa sodir bo'lmaydi, ya'ni platina katalizatori ammiakning oksidlanishida NO sintezi uchun tanlab ta'sir etish xususiyatiga ega.

Katalizatorning tanlab ta'sir etishi asosiy mahsulot massasining reaksiyada hosil bo'ladigan mahsulotlar (asosiy va qo'shimcha) massasiga nisbati bilan ifodalanadi va quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$S_k = \frac{m_i}{Em_i} \times 100\% \quad (16.24)$$

16.17. Masala: Benzolni etilen bilan H_2SO_4 katalizatori ishtirokida alkillansa etilbenzol hosil bo'ladi. Agar hosil bo'lgan katalizat tarkibi quyidagicha bo'lsa, (mass. %): etilbenzol – 51,0; dietilbenzol – 31,0; reaksiyaga kirishmay qolgan benzol – 18,0. Katalizatorning selektivligini hisoblang.

Yechish: Foiz qismlar massaga o'tkaziladi va 16.24 – formula yordamida hisoblanadi:

$$S_k = \frac{m_i}{Em_i} \times 100\% = \frac{51,0}{51,0+31,0} \times 100 = 62,2\% \text{ ga mos keladi.}$$

16.6.2. Katalizatorlarning unumdorligi

Katalizator unumdorligi reaktorga joylangan 1 kg katalizatorning 1 soat ishlashi davomida hosil bo'ladigan mahsulot unumi (kg) bilan ifodalanadi. Agar

reaktorga yuklangan (kg) yoki V_k (m^3) katalizator t soat davomida m_m (kg) yoki V_m (m^3) mahsulot hosil qilsa, katalizator unumdorligi quyidagi formula orqali hisoblanadi:

$$U_k = m_k/t \quad (16.25) \text{ yoki } U_k = V_m/tV_k \quad (16.26)$$

bunda: U_k – katalizatorning hajmi.

16.19. Masala: Ammiak sintezi $550^\circ S$ da, 33 MPa bosimda 6000 kg katalizator yuklangan reaktorda amalga oshirildi. Agar qurilmada bir sutkada 93 t ammiak sintez qilinsa, katalizatorning unumdorligini hisoblang.

Yechish: 16.26 – ifodadan foydalanib hisoblaymiz:

$$U_k = V_m/tV_k = 93000/24 \cdot 6000 = 0,64 \text{ s}^{-1}$$

Mustaqil hisoblash uchun masalalar

1. Faollashtirilgan ko‘mir sirtiga yuttirilgan simob (II) xlorid katalizator ishtirokida gaz fazasida atsetilenni gidroxlorlash natijasida hosil bo‘lgan katalizda (mass. %): vinilxlorid – 93; vodorod xlorid – 5,0; etilen – 0,5; dixloretan – 0,3; atsetaldegid – 0,3 bor. Katalizatorning vinilxlorid (asosiy mahsulot) bo‘yicha selektivligini hisoblang.

2. Kerosin-gazoyl fraksiyasini alyuminiy silikat katalizatori ishtirokida 1 sutka davomida krekinglanganda 50 t xomashyodan 27,5 t benzin, 13 t uglevodorod, 7 t kreking-gaz va 2 t koks olindi. Agar jarayonda 250 t katalizator qo‘llanilsa katalizatorning benzinga nisbatan selektivligi va unumdorligini hisoblang.

3. Sanoatda etilenglikol kontakt gaz asosida, etilenni sulfat kislota eritmasi bilan ishlov berish natijasida to‘g‘ridan-to‘g‘ri oksidlab olinadi. Bunda olingan 1000 kg etilenglikoldan 120 kg dietilenglikol, 30 kg trietilenglikol hosil bo‘ladi va 100 kg etilen o‘zgarishsiz qoladi. Jarayonning selektivligini toping.

4. Toluolni $600^\circ S$ va 7,0 MPa bosimda alyuminiy xromid katalizatori ishtirokida gidrodealkillash natijasida quyidagi kataliz hosil bo‘ladi, (mass. %):

benzol – 62,0; toluol – 22,0; vodorod – 3,0; metan – 13. Katalizatorning benzol bo'yicha selektivligini aniqlang.

5. 550 °S va 33 MPa da ammiak sintez qilishda qo'llaniladigan reaktor 6000 kg katalizator bilan to'ldirilgan. Agar reaktorda sutkasiga 93 t ammiak sintez qilinsa, katalizatorning unumdorligini hisoblang.

6. Butanni butilenga degidrogenlash jarayonida asosiy reaksiya bilan bir qatorda uglevodorodni krekinglash jarayoni ham sodir bo'ladi. Degidrogenlash jarayonining faollanish energiyasi 174 kJ/mol, krekingni faollanish energiyasi esa 250 kJ/molga teng. Katalizatorning degidrogenlash bo'yicha selektivligini hisoblang.

7. Propilenni to'g'ridan to'g'ri mis (II)-oksid ishtirokida 310-350 °S, 0,4 MPa da oksidlab akrolein olishda kontakt gazlarning tarkibi quyidagicha (mass. %): azot – 82,4; akrolin – 9,11; propilen – 3,07; CO₂ – 2,12; aldegidlar – 2,85 va boshqalar – 0,36. Katalizatorning akrolin bo'yicha selektivligini aniqlang?

8. 1000 kg etilendan mineral kislotalar katalizatorligida to'g'ridan-to'g'ri gidratlash reaksiyasi yordamida 1460 kg etil spirti (asosiy mahsulot), 31 kg dietilefiri, 30 kg smola va 15 kg atsetaldegid olindi. Katalizator selektivligini hisoblang.

9. Etilenni gidratlab etanol ishlab chiqarishda katalizatorning etanol bo'yicha unumdorligi 200 kg/m³ bo'lsa, ishlab chiqarish unumdorligi etanolga nisbatan 150 t/sutka bo'lgan katalizator hajmini toping.

XVII-BOB. LABORATORIYA MASHG'ULOTLARI

17.1. Qattiq katalizatorlarni granulometrik tarkibini aniqlash

Katalizatorning granulometrik tarkibi shu katalizatorni tashkil qilgan granula zarrachalar o'lchami va miqdorini hamda katalizatoridagi donachalar sonini (granulalarni) anglatadi.

Katalizatorning granulometrik tarkibini aniqlashda uni alohida – alohida bo'lakchalar frakstiyasiga bo'lib donachalarning katta kichikligiga qarab ajratiladi. Bunda katalizatorni, aniq bir o'lchamga ega bo'lgan, elaklar to'plamlaridan, kerakli o'lchamlarga ajratiladi. Elakning nomeri elak kesimining o'lchamini bildiradi (17.1 – jadval).

17.1 – jadval.

GOST 51568-99 bo'yicha elaklarning raqami.

Elak nomeri	Tomonlar kesimining o'lchami	1 sm² yuzaga mos keluvchi yacheyka- lar soni	Elak nomeri	Tomonlar kesimining o'lchami	1 sm² yuzaga mos keluvchi yacheykalar soni
7	7000		0,7	700	98,0
5	5000	2,7	0,6	600	139
2,5	2500	11,2	0,5	500	193
2	2000	16	400	331	0125
1,6	1600	23,8	355	400	01
1,25	1250	34,6	250	694	0075
1	1000	54,9	200	918	0071
0,9	900	64,0	160	1480	005
0,8	800	82,6	150	1600	004

Katalizatorni reaktorga yuklashda uni tabletka yoki shariksimon holatga keltirib to'la aniq bir o'lchamli holatda yuklash kerak. Lekin texnik sharoitlarda esa maqsadga muvofiq holda katalizator donachalari o'lchamini, frakstiyadagi miqdori hamda kichkina mayda zarrachalarining o'lchami xam hisobga olinadi.

Masalan, sharsimon alyumosilikatli katalizatorlarni biror-bir maqsadda qo'llanilishidagi fraksiyasida umumiy katalizator massasi bo'yicha o'lchami (5,0 – 2,5 mm) gacha bo'lgan donachalar 96 % ni tashkil etishi kerak. Qolgan 4 % ni esa o'lchami 5 mm katta yoki 2,5 mm dan kichik bo'lgan katalizator donachalari tashkil etadi. Molibidenli tabletka holatiga keltirilgan katalizatorlarda bo'lakcha o'lchami 5 mm dan katta hamda bo'lakchasi 2,5 mm dan kichik bo'lgan katalizatorning miqdori 5 % dan oshmasligi kerak.

Reaktorda katalizator muallaq qatlamda joylashib qayta ishlanuvchi uglevodorod bug'lari bilan to'qnashganda kukunsimon alyumosilikatli katalizator yetarli darajada dispers holida bo'lmog'i kerak.

Texnik sharoitlarda, ba'zi bir hollarda katalizator donachalarining o'lchami 40 dan to 200 mkm oralig'ida bo'ladi. Undan kichik o'lchamlarga ega bo'lganlari esa ya'ni 40 mkm dan kichiklari neft mahsulotlari orqali reaktordan rektifikatsion kolonnaga o'tib ketishi mumkin.

Aniqlash usuli

Shariksimon yoki tabletka holatidagi katalizatorlarni fraksiyalari ajratish uchun: № 7; 5; 2,5; 1; 0,5; 025 raqamdagi elaklar ishlatiladi.

Kukunsimon katalizatorlar holatiga keltirish uchun esa № 0355; 02; 016; 01; 0071; 005; 004 raqamli elaklar qo'llaniladi.

Katalizatorlarni elaklash uchun qo'llaniluvchi elaklarning rasmi quyidagi chizmada keltirilgan (17.1-rasm).

Tajribaning o'tkazish ketma-ketligi

Texnik tarozida 0,1 g aniqlikda o'rta namunadagi katalizatorlardan 150 g o'lchab olamiz.

Bu o'lchab olingan katalizatorni birin-ketin bir o'qda joylashtirilgan elaklar (bunda dastlabki elakdagi teshiklar soni kam sondagisidan, teshiklar soni ko'p

bo'lganiga qarab joylashtirilgan bo'lishi kerak) sistemasidagi yuqori elakka solamiz. Yuqoridagi elak qopqoq orqali yopilib eng pasdakisiga esa eng kichikkina katalizator zarrachalarini yig'ib olish uchun idish qo'yamiz. Elaklar to'plami ikkala qo'l bilan olinib, 10 minut vaqt davomida elanadi. Kukunsimon katalizatorlarni olish uchun esa 20 minut elanadi. Elash vaqtida qo'llarning dastlabki holatidan 30-40 sm atrofida chetlashtirib elash kerak.



17.1-rasm. Laboratoriya elaklarining umumiy ko'rinishi

Elab bo'lingandan keyin, elaklar to'plami ajratilib, har bir elakdagi hamda yig'gich idishdagi katalizatorlar stakanchalarga yig'ib olinadi.

Hamma stakanchalardagi katalizatorlarni texnik tarozida 0,1 g aniqlikda o'lchanadi. So'ngra olingan natijalar quyidagi ifodaga qo'yilib, fraksiyalarning % dagi massasi aniqlanadi.

$$\omega = \frac{m_1}{m} * 100 \quad (17.1)$$

bunda: m -namuna katalizatorining massasi; m_1 -katalizator fraksiyalarining massasi.

Olingan natijalarni grafik usulda tasvirlanadi. Grafikda fraksion tarkibning egriligi chiziladi, bunda vertikal o'qda fraksiyaning massasi % da gorizontaal o'qda esa katalizator donalarining o'lchamlari qo'yiladi.

17.2. Qattiq katalizatorlarni zichligini aniqlash

Uyulgan zichlik deganda shunday narsani tushunmoq kerakki, bunda birlik hajmda to'ldirilgan kukunsimon yoki granula holatiga keltirilgan katalizator moddasining massasi tushuniladi. Uyulgan zichlik katalizator moddasining granulasimonligi va g'ovaksimonligi qiymatlariga bog'liq bo'lib, g/ml larda o'lchanadi. Tabiiyki granulaning o'lchami qancha katta bo'lsa, birlik hajmda uning miqdori shunchalik kam bo'ladi va aksincha.

Qattiq katalizatorlar tabletkali, shariksimon, donadorsimon yoki kukunsimon shakllarda qo'llaniladi. Kukunsimon katalizatorlar juda kichkina shaklga ega bo'lib, ularni maydalash yo'li bilan mikrosferik zarrachalar hosil qilinadi. Ko'pgina sharsimon va tabletkali holatiga keltirilgan katalizatorlarning uyulgan zichligi 0,6 dan 0,75 g/ml larda bo'lib, alyumoplatinali katalizatorlarni uyulgan zichligi esa ancha kichik bo'ladi. Kukunsimon alyumoslikatli katalizatorlarning uyulgan zichligi 0,75 – 0,87 g/ml atrofida bo'ladi.

Xomashyoni miqdorini oshirib borsak reaktor ichidan o'tayotgan bu mahsulotning ko'pligiga qarab katalizatorlar ishqalanib yeyiladi. Bu yeyilgan mayda zarrachalar yirik zarrachalar orasida qolib, shuning hisobiga katalizatorning uyulgan zichligi oshadi, asosan ishqalanib yedirilish granulatsiya kattaroq bo'lgan katalizatorlarda kuzatiladi. Agar alyumomolibidenli katalizatorning uyulgan zichligi 0,5 g/ml dan kichik bo'lsa uning mexanik mustahkamligi pasayadi.

Boshqa tomondan, katalizatorning uyulgan zichligi 0,7 g/ml dan oshadigan bo'lsa, unda katalizatorning regeneratsiyalanish holatini yomonlanishiga olib keladi.

Tajribaning o'tkazish ketma-ketligi

Tarozida 0,1 g aniqlikda tortib o'lchangan 100 ml silindrning «100» qo'yilgan belgisiga tekshiriluvchi katalizator solinadi. Silindrga katalizator solganimizdan so'ng, uni 5 – marta shu silindr ostidagi (taxtali) materialga ohista uriladi. Bunday qilishdan asosiy maqsad, shu katalizator zarrachalari yaxshiroq

jipslashib joylashishi kerak. Soʻngra uni hajmi oʻlchanadi. Silindrni katalizator bilan birgalikda yana oʻsha tarozida 0,1 g aniqlikda qaytib oʻlchaymiz.

Uyulgan zichlikni X (g/ml) larda quyidagi formula orqali topiladi.

$$X = \frac{G_1 - G_2}{V} \quad (17.2)$$

Bunda; G_1 – silindrning katalizator bilan birgalikdagi massasi;

G_2 – boʻsh silindrning massasi;

V – katalizatorning hajmi.

17.3. Qattiq katalizatorlardagi suv miqdorini aniqlash

Katalizatorlarda kimyoviy bogʻlangan holda hamda adsorbsiyalashgan holatda suv boʻladi. Bu suvning miqdori katalizator tabiatiga qarab oʻzgarib turadi. Bu narsa katalizatorning olinishi sharoiti hamda havoning nisbiy namligiga muvofiq holda (chunki katalizator havo bilan oʻzaro kontakda boʻladi) oʻzgarib turadi.

Texnik sharoitlarda suvning miqdori belgilangan koʻrsatkichda boʻlmogʻi zarur. Kukunsimon va sharsimon alyumosilikatli katalizatorlar uchun bu koʻrsatkich 2,5 % dan alyumo-kobalt-molibidenli va alyumomolibidenli katalizatorlar uchun 3,5 % dan ortiq boʻlmasligi kerak. Agar suvning miqdori oshadigan boʻlsa, katalizatorlarning mustahkamligi hamda aktivligi va seliktivligi pasayadi. Alyumomolibidenli katalizator 650 °S da toblantirilganda havo muxitida juda tez vaqt ichida namlikni yutib oladi. Texnik sharoitda qaralganidek alyumosilikatli katalizatorlardan 800 °S da alyumomolibidenli katalizatorlardan 650 °S da suvning ajralishi amalga oshiriladi.

Shuni aytish kerakki, bunday haroratda taʼsirida suvning ajralishi bilan birga katalizatorning kimyoviy tarkib oʻzgarishi hamda organik aralashmalari yoʻqotiladi.

Tajribaning oʻtkazish ketma-ketligi

Qoʻshimcha tarzda toblantirilgan farforli tigelda 0,0002 g aniqlikda 2 – 3 g tekshiriluvchi katalizatorlar oʻlchab solinadi.

Soʻngra tigel ushbu oʻlchab olingan namuna bilan birga mufel pechkaga 800 yoki 650 °S haroratda doimiy oʻzgarmas massani olguncha toblantiriladi.

Albatta bu vaqtda tekshiriluvchi katalizatorning tarkibi tuzilishini inobatga olmoq zarur.

Katalizatoridagi suvning miqdori X (%) larda quyidagi formula bilan hisoblanadi.

$$X = \frac{G - G_1}{G} 100 \quad (17.3)$$

Bunda:

G – katalizatorning massasi;

G_1 – (800 yoki 650 °S) da toblantirilgan katalizatorning massasi.

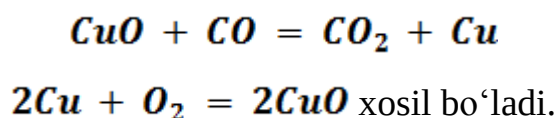
17.4. Katalizatoridagi koks miqdorini aniqlash

Koʻpgina katalitik jarayonlarda katalizatorlar asosan doimiy ravishda koks bilan yopilib boradi. Koks 93÷95 % gacha ugleroddan hamda to 5÷7 % gacha vodoroddan tashkil topgan. Katalizatorida toʻplanib qolgan koksning miqdori texnologik jarayonning rejimi hamda qayta ishlashga berilayotgan xomashyoning koʻrsatkichlarga bogʻliqdir. Aynan bir xil xomashyo uchun texnologik jarayonda harorat oshib ushbu xomashyo bilan katalizatorning kontakt vaqti ham oshadigan boʻlsa, u vaqtda katalizatorida koks hosil boʻlishi ham oshib boradi.

Yengil xomashyoni (kerosin – gazoyl fraksiya) ishlatish vaqtida koks hosil boʻlishi tarkibida smolali moddalar saqlagan ogʻir distillyatli fraksiyalarga qaraganda juda ham kam miqdorda hosil boʻladi.

Kokslangan katalizatorlarni qizigan havo oqimida koksi yoqib yuboriladi. Kokslanishning ruxsat etilgan meʼyori alyumoslikatli katalizatorlarda 1,5 % gacha alyumoplatinali katalizatorlarda esa 3 % gacha boʻlishi mumkin. Agar katalizatorida koks mikdori oshib ketadigan boʻlsa regeneratsiya jarayonini murakkablashtiradi. Bunday holatda haroratni koʻtarish talab etiladi hamda havoning sarfi oshiriladi va bir qismi kukunsimon katalizator zarrachalari tutun gazlari bilan birga chiqib ketadi.

Katalizatorlarda hosil bo'lgan koks miqdorini aniqlash usuli shu koksni to'la yoqib yuborish va shu yonish natijasida hosil bo'lgan mahsulotlar: suv bug'larini hamda CO_2 ni ushlab qolishga asoslangan. Katalizatorlarda hosil bo'lgan koksni yoqib yuborish $750 - 800^{\circ}S$ haroratda havo oqimida o'tkaziladi. Buning natijasida suv bug'lari hamda CO va CO_2 hosil bo'ladi. CO ni toki CO_2 ga oksidlaguncha shu koksni yoqishdan hosil bo'lgan mahsulotni $350 - 400^{\circ}S$ atrofida mis oksidi trubkadan o'tkaziladi. Ya'ni :



Suv bug'lari fosfor angidridi yordamida ushlab qolinadi. CO_2 esa askarit orqali ushlab qolinadi. Askarit ishqorli natriyda bo'ktirilgan bo'lib, uning og'irligiga qarab katalizatoridagi koks miqdori to'g'risida muloxaza yuritiladi.

Aniqlash usuli

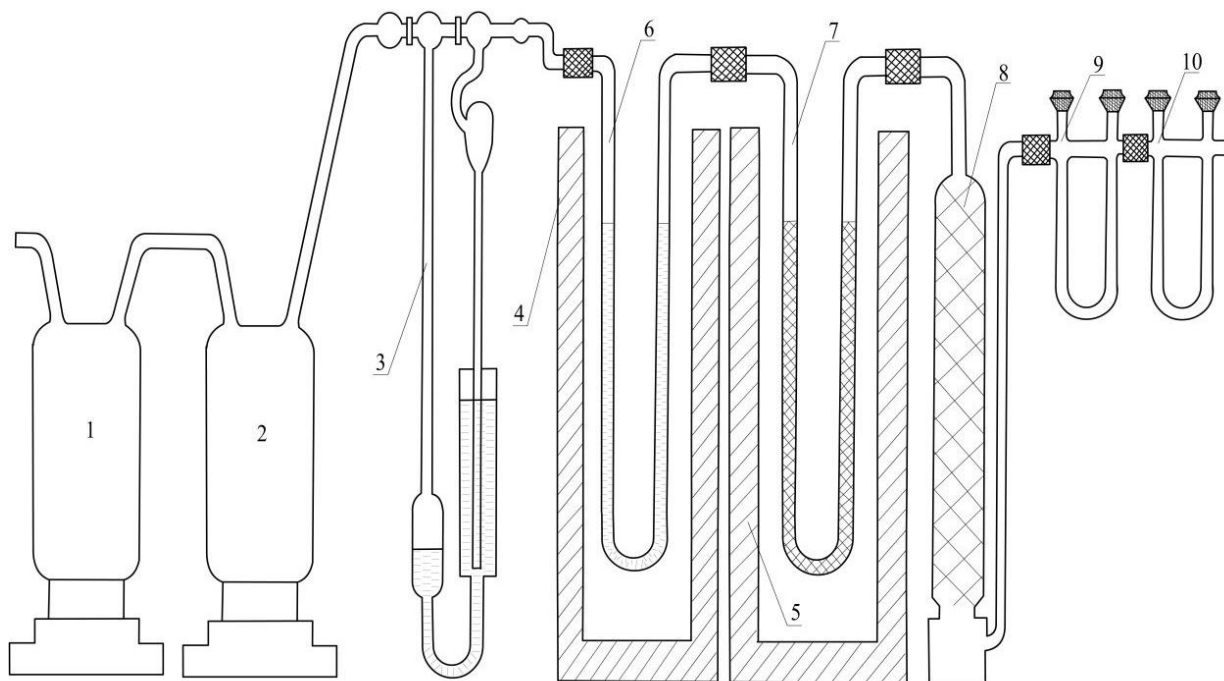
Kerakli reaktivlar; askarit, granula holiga keltirilgan mis oksidi, fosfor angidridi, granulali kalsiy xlor.

17.2-rasmda ko'rsatilganidek 3 ta unversial shtativda qurilma o'rnatiladi. Qurilmaning quvurli qismi shtativning ushlagich qismiga muvofiq holda pechga tushiriladigan yoki undan chiqariladigan qilib o'rnatiladi.

Granula holatiga keltirilgan tekshiriluvchi namuna katalizator 6-chi trubkaga yuklanadi. So'ngra katalizator koks miqdori 0,5 % dan ko'proq miqdorda bo'lganda 0,01 g aniqlikda 25 g, agarda katalizatoridagi koks mikdori 0,5 % dan kam bo'lsa, unda vaktda 50 g namuna katalizator o'lchab olinadi.

9 va 10 chi yutuvchi trubkalar granula holatiga keltirilgan askarit bilan to'ldiriladi. Bu trubkalarning ikki tomoni ham shisha tayoqchali rezina trubka bilan yopiladi. Bunday qilinishga sabab, askaritga havodan uglerod 2 – oksidi va suv bug'lari tushmasligi kerak. Askarit bilan trubka birgalikda tarozida 0,0002 g aniqlikda o'lchanib, qurilmaga qo'yiladi, shundan keyin butun sistemaning

germetikligi tekshiriladi. Buning uchun havo berish krani ochilib, 10 – chi trubka shishali tayoqchasi bilan birgalikda yopiladi.



17.2-rasm. Katalizatorida hosil bo‘lgan koks miqdorini aniqlash qurilmasining sxemasi: 1-kalsiy xlorli Tishenko sklyankasi; 2-askaritli Tishenko sklyankasi; 3-reometr; 4 va 5-tigel pechi; 6-tekshiriluvchi katalizator trubkasi; 7-mis oksidi trubkasi; 8-fosfor angidrid kolonkasi; 9 va 10-askaritli trubkalar.

Agar reometrdagi suyuqlik sathi aniq bir sathda joylashsa, demak sistemaning germetikligiga ishonch hosil qilish mumkin. Aksariyat, germetikligini qayta tekshirish uchun 6 – chi trubkadan boshlab yana qaytadan tekshirish boshlanadi.

Havo berish keraklicha ochilib, uni sarfi reometrda 350 – 400 ml/min bo‘lishi kerak. Tigel pechi – 4 chi 800 °S gacha isitiladi, 5 – pech esa to 350 °S gacha isitiladi. Kerakli haroratgacha qizdirilgan pech ustiga katalizator – trubka bilan birga granula holatiga keltirilgan mis oksidi ham quyiladi. Tajriba vaqtida pechlarning harorati doimiy saqlanadi. Aniqlash vaqti, ya’ni tajriba 40 minut davom ettiriladi. Tajribani 8 – chi yutuvchining to qizdirilguncha davom ettirish

kerak. Bu vaqtda trubka – 9 chi dagi askaritning rangi uncha ko‘p o‘zgarmagan bo‘lishi kerak. 1-chi yutuvchining rangini o‘zgarishiga yo‘l qo‘ymaslik kerak.

Tajriba tugashi bilan havo berilishi to‘xtatiladi. So‘ngra yutuvchi trubka 9 va 10 yechib olinadi va ularning ikkalasi ham ikki tomondan shisha tayoqcha qo‘yilgan rezinali trubka bilan yopiladi. Shundan keyin, trubkalarni analitik tarozida o‘lchanadi.

Koks miqdori X (%) quyidagi formula orqali topiladi;

$$X = 0,273 \frac{G_1}{G_2} 100 = 27.3 \frac{G_1}{G_2} \quad (17.4)$$

Bunda; G_1 – askaritga yutilgan modda og‘irligi g;

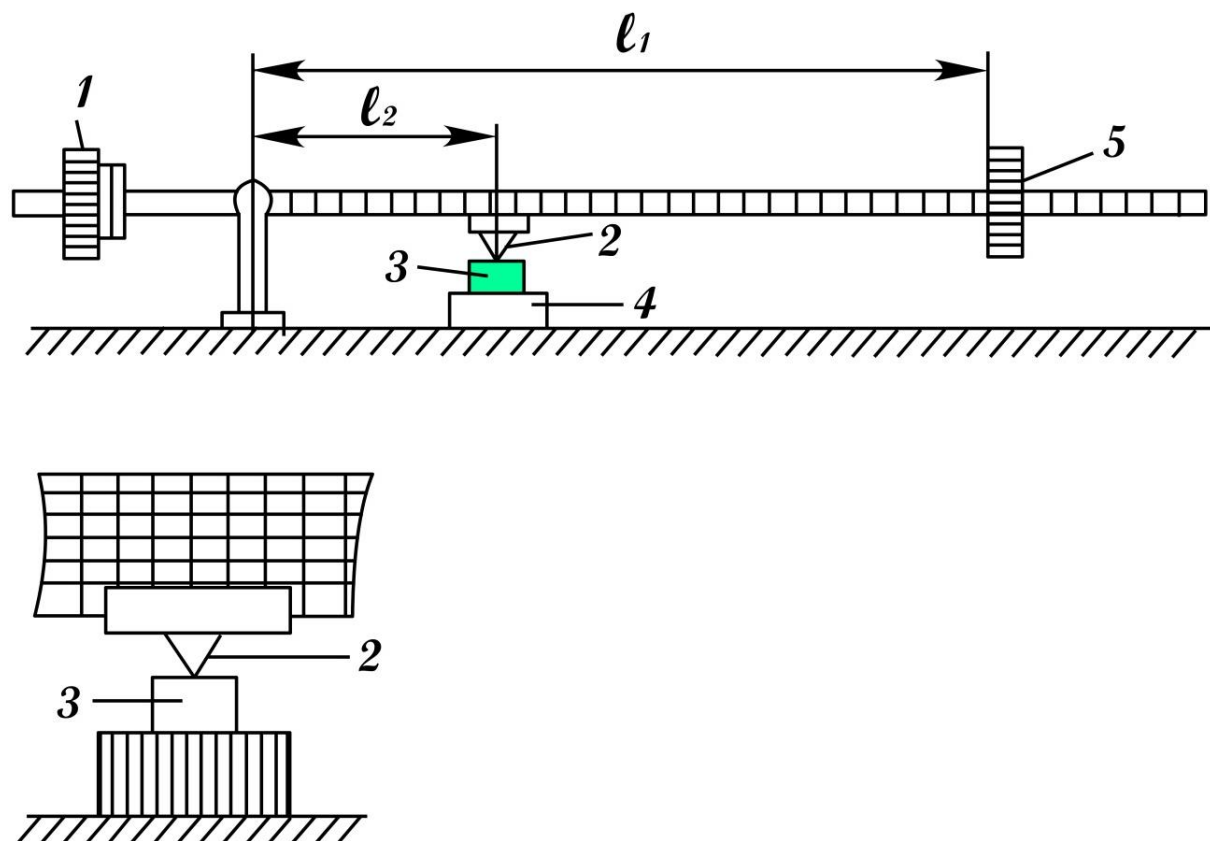
G_2 – tekshiriluvchi namuna og‘irligi g;

0,273 CO_2 gazlarning uglerodga o‘tkazib hisoblash koeffisienti.

17.5. Katalizatorlarni mexanik mustahkamligini va mexanik eskirishini aniqlash

Reaktordagi katalizator bo‘laklari, texnologik jarayonlar vaqtida yemirila boshlaydi. Bunga sabab suv bo‘glarining ta’siri, yuqori bosim, yuqori harorat, hamda havo harakati ta’siri, pnevmatik tashishda katalizatorga dinamik ta’sir etishini misol qilib olish mumkin. Bundan tashqari, katalizatorning ostki qatlami uning yuqorigi qatlamidan ko‘rsatiladigan bosimini o‘zida singdirgan bo‘ladi. Bularning hammasi katalizator tabletkalarini yoki shariksimon bo‘lsa shariklarini doimiy ravishda maydalanishiga yoki yemirilishiga olib keladi. Keyinchalik esa bu maydalangan yoki yemirilgan zarrachalar kukunsimon bo‘lib, butun bir katalizator oralig‘idagi bo‘shliqni to‘ldiradi. Bu esa o‘z navbatida suyuqlik yoki gazni shu katalizatoridan o‘tishiga to‘sqinlik qilib, reaktor ichida bosimni keskin oshishiga olib keladi. Bundan tashqari bir qism katalizator sistemadan olib chiqib ketiladi, bunda katalizatorning sarfi ham oshadi. Albatta tabletka holatiga keltirilgan katalizatorning mexanik mustahkamligini saqlashda ularni standart tekshirish sharoitida yemirilishi to‘g‘risida tasavvur qilinadi.

Katalizatorlar yuklamasini ezish yoʻli bilan sinovdan oʻtkazish **statik usul** deb aytiladi.



17.3 – rasm. Katalizatorni mexanik mustahkamligini aniqlash qurilmasining chizmasi: 1-qarshi yuk; 2-pichoq; 3-tabletka; 4-taglik; 5-yuk.

Katalizatorning mexanik mustahkamligini ezish yoʻli bilan aniqlaydigan qurilma 17.3-rasmda keltirilgan. Ikki jinsli richag yelkalari l_1 va l_2 bilan birga boʻladi. Qurilma teskari yukli 1 va 5 chi yuklar toʻplami; 0,98; 1,96; 3,92; 7,84; 9,8 va 19,6 N (100, 200, 400, 800, 1000 va 2000 g) dan iborat boʻlib, ularni tarozi yelkasida oʻng yoki chapga siljitish mumkin.

5-yukni oʻnga siljidishda katalizatorga taʼsir qilayotgan kuch yaʼni katalizatorni ezib yuborgan kuch, mustahkamlik oʻlchovi deb yuritilib, u quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$F_e = \frac{(l_1 - l_2) \cdot F_o}{l_2} \quad (17.5)$$

bunda: F_o -osilgan yukning og'irligi o'lchov birligi. $N(kgs)$, l_1 tayanch nuqtadan boshlab to yukgacha bo'lgan masofa sm, l_2 -tayanch nuqtadan boshlab richag uzunligidagi pichoqning lezviyasigacha bo'lgan masofada sm.

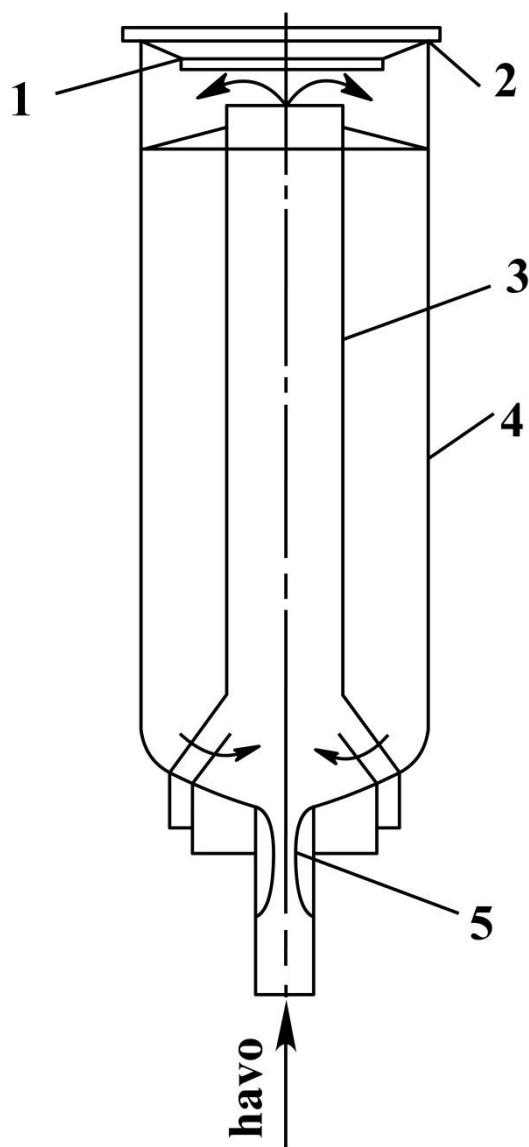
17.5.1. Sharikli katalizatorlarni maxanik eskirishini aniqlash

Doimiy bosim ostida tekshiriluvchi katalizator namuna (naveska) havoning oqimida erlift qurilmasida ma'lum bir vaqt oralig'ida haydaladi. Katalizator zarrachalari harakatlanish vaqtida po'lat plastinkaga hamda bir – biriga urilib yeyilib va bo'laklarga bo'linib ketadi. Bunda hosil bo'lgan katalizator zarrachalari va kukunlari elanib, qoldiq qolgan butun katalizator granulalari o'lchanadi. Tajribadan oldingi bu elangan katalizatorning massasi va Tajribadan keyingi massalalar farqini o'lchash yo'li aniqlab sungra katalizatorning ymirilishi aniqlanadi. Bunda uning dastlabki tajriba uchun olingan og'irligiga nisbatan foizlarda ifodalanadi.

Mikrosferik katalizatorlar aralashtirish, yopiq sistemada sirkulyatsiya, aralashtirish barabanlarida yemirilishga qarshi sinovlardan o'tkaziladi. Bu mexanik mustahkamlikni aniqlashning **dinamik usuli** hisoblanib erlift qurilmasida aniqlanadi (17.4 – rasm).

Qurilma 2 – ta shishali g'ilof (trubka)dan tashkil topgan bo'lib, ularning biri ikkinchisining ichiga joylashtirilgan. Tashqari trubkaning diametri 40 mm, uzunligi 530 mm. Pastki qismidan tashqi trubka metalli konusga qo'yilgan bo'lib, uning ostki qismida esa soplo – 5 chi havo puflash uchun o'lchami 2 mm diametrda bo'ladi. Trubkaning yuqori qismida zarbli plastinkasi – 1, mavjud bo'lgan sim to'rtli metalli qoppoq – 2 ga kiydiriladi. Ichki trubka - 3 ning yuqori qismi zarbli – plastinkasiga nisbatan 20 mm masofa oralig'ida joylashgan. Ichki trubkaning uzunligi 500 diametri esa 20 mm ga tengdir.

Universal shtativ yordamida qurilma vertikal holatda o'rnatiladi. Qurilma qo'shimcha tarzda etalon katalizatorga graduировka qilinadi.



17.4 – rasm. Erlift qurilmasi chizmasi: 1-zarb tayoqchasi; 2-panjara; 3-ichki trubka; 4-tashqi trubka; 5-soplo.

Doimiy bosim ostida tekshiriluvchi katalizator namunasi havoning oqimida erlift qurilmasida ma’lum bir vaqt oralig’ida haydaladi. Katalizator donachalari harakatlanish vaqtida po’lat plastinkada, bir – biriga urilib, yeyilib va bo’laklarga bo’linib ketadi. Bunda hosil bo’lgan katalizator zarrachalari va kukunlari elanib, qoldiq qolgan butun katalizator granulalari o’lchanadi. Tajribadan oldingi bu elangan katalizatorning massasi va tajribadan keyingi massalar farqini o’lchash yo’li bilan aniqlab, so’ngra katalizatorning yemirilishi aniqlanadi. Bunda uning dastlabki tajriba uchun olingan og’irligiga nisbatan foizlarda ifodalanadi va X (%) larda quyidagi formula orqali topiladi.

$$X = \frac{G_{vaqt}}{G} * 100 \quad (17.6)$$

bunda: G – tajribada tekshirish uchun olingan katalizator massasi – g,

G_{vaqt} – ma’lum vaqt oralig‘ida tajribadan keyingi ezilmay qolgan katalizatorning massasi, g.

17.6. Qattiq katalizatorlarni indeks aktivligini aniqlash

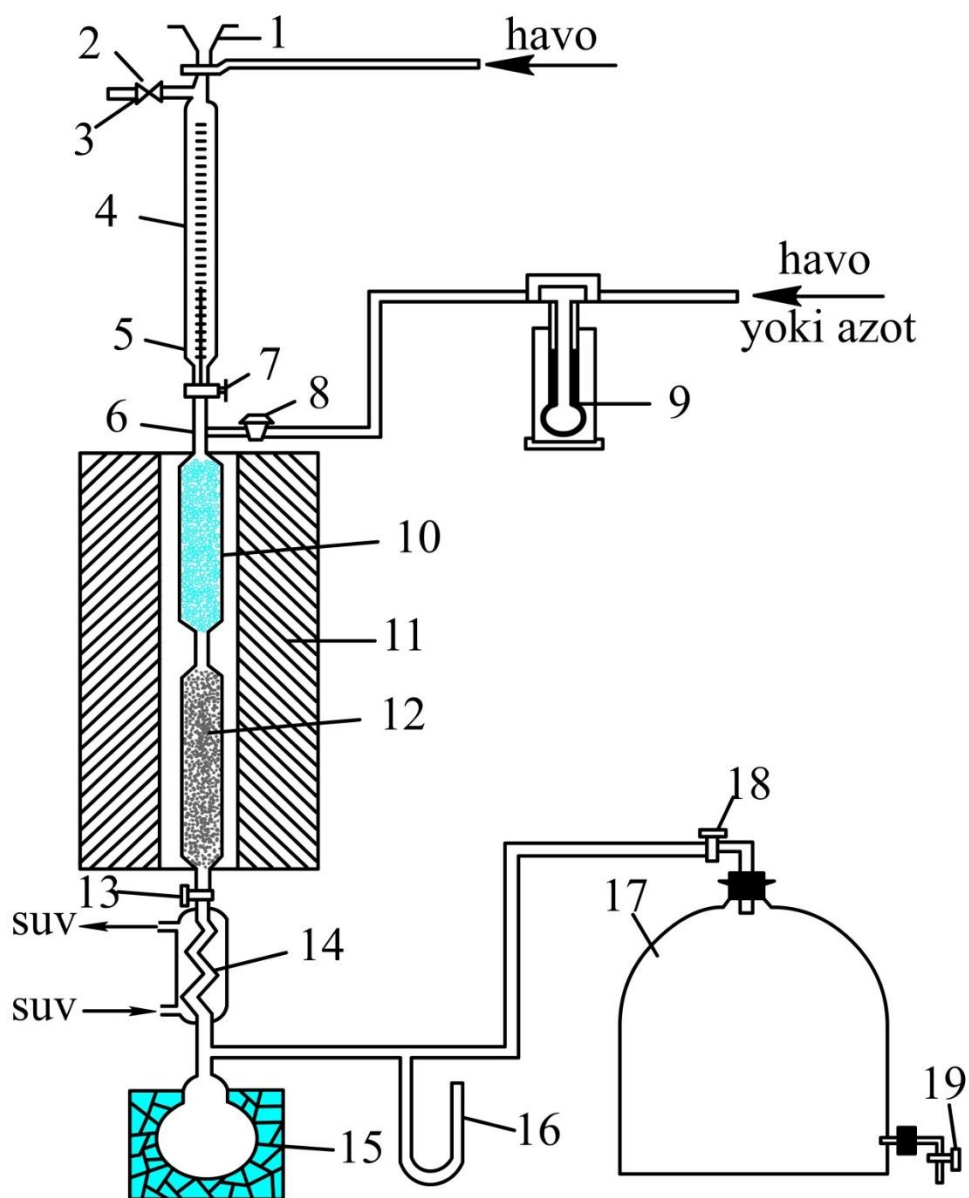
Indeks aktivlik, maxsus laboratoriya qurilmalarida o‘lchanadi. 30 minut mobaynida bu reaktordan 100 g tekshiriluvchi katalizatoridan 450 °S haroratda 35 millilitr etalon xomashyo sifatida reaktordan o‘tkaziladi. Etalon xomashyo sifatida kerosin – gazoyl fraksiyasi olinadi. U naftenli asosga ega bo‘lib, qaynash harorati 240 – 340 °S oralig‘ida bo‘ladi.

Olingan distillyatni standart qurilmada yana haydab qaynash harorati 200 °S bo‘lgan fraksiya olinadi. Bu fraksiyaning massasini, dastlabki ya’ni haydashdan oldingi fraksiya massasiga nisbatini olib va uni foizlarga ifodalasak, ushbu ko‘rsatkich katalizatorning indeks aktivligi deyiladi.

Indeks aktivligini aniqlovchi qurilmaning sxemasi 17.5 – rasmda ko‘rsatilgan. Hajmi 100 ml bo‘lgan byuretk – 4, voronka – 1 bilan bog‘langan unda chiqaruvchi trubka – 3 hamda uch yo‘lli kran – 2 va 7 mavjuddir.

Byuretkaga kapillyar – 5 qo‘yilgan bo‘lib, u yordamida xomashyo xususiyatini hisobga olgan holda, hamda uning berilish tezligiga qarab olish uchun qo‘yilgan.

Qo‘shimcha tarzda xomashyoni berilish tezligini boshqarish uchun byuretkaga chiqaruv trubkasi o‘rnatilgan. Uni aniq boshqarish aspiratordagi kran – 2 dagi havo bosimi ostida tenglashtiruvchi sklyankada amalga oshiriladi.



17.5 – rasm. Katalizatorni indeks aktivligini aniqlash qurilmasining sxemasi:

1-voronka; 2 va 7- uch yo‘lli kran; 3 - chiqaruv trubkasi; 4 – byuretkaga; 5 – kapillyar; 6 – troynik; 8,13,18,19 – to‘g‘ri kran; 9 – reometr; 10 – isitgich; 11 – quvurli pech; 12 – reaktor; 14 – sovutgich; 15 – qabul qilgich; 16 – manometr; 17 – gazometr;

Byuretkaga etalon xomashyo solinadi. Shishali isitgich va reaktor o‘zaro ketma-ket ulangan juda qisqa ikkita trubkadan iboratdir. 10 – chi isitgich shishali donachalar bilan to‘ldirilgan bo‘lib, 12 – chi reaktor esa tekshiriluvchi katalizator bilan 100 ml hajmda to‘ldiriladi. Isitgich hamda reaktor quvurli pech – 11 ga joylashtirilgan. Pechning harorati LATR – 1 bilan boshqarilib, galvonometr bilan

ulangan termoparada o'lchanadi. 6 – chi Troynik byuretkalarni isitgich, gazometr, azot yoki havo manbai bilan ulash uchun xizmat qiladi. Azot yoki havoni berish yo'nalishida kran hamda reometr – 9 mavjud. To'g'ri yo'nalishdagi kran – 13 yordamida reaktor suvli sovutgich – 14 ga ulanadi.

Bu suvli sovutgich bug'larni kondensatsiyalab, suyuq kreking mahsulotlarini sovutish uchun xizmat qiladi. Suyuq kreking mahsulotlari uchun yig'gich – 15 muzli hammomga joylashtiriladi.

16 – manometr yordamida kreking gazlari va azot aralashma gazlarning bosimi o'lchanadi. Gaz o'lchagichning (gazometr) kranlari 18 va 19 azot va kreking gazlarini yig'ib olish uchun mo'ljallangan.

Qurilmani ishga tayyorlash

Isitgich shishali bo'lakchalar, bilan to'ldirilib, reaktorga 100 ml tekshiriluvchi katalizator solinadi. Lekin uni qo'shimcha tarzda o'lchash kerak byuretkani isitgichga reaktorni esa sovutgichli yig'gich bilan ulab shu reaktorni hamda isitgichni quvurli pechga qo'yamiz.

Hamma jilvirlangan shishali yuzalarni fosfor angdiridi bilan surkab chikamiz. Buning uchun biror-bir shlifga fosfor angdirid kukunini to'kib chiqamiz. Bir necha minutdan keyin, qachonki fosfor angdiridi havoning namligidan to'yinib erisa, bitta shlifni boshqa shlifga yoki shishali tiqqinni ftulka ichiga qo'yib ularni bir necha marta qayta – qayta ag'dariladi.

8 – kran orqali isitgichga tezligi 300 ml/min bo'lgan havo beriladi. Byuretkaga etalon xomashyo solinadi. Xomashyo berilish tezligini qo'shimcha tarzda o'rnatish uchun 7 – kranni ochish orqali tashqaridagi yon tomon qisimidan biror bir qism xomashyo berilib, uning berilish vaqti hamda berilayotgan hajmi qayd qilinadi.

Xomashyoning berilish tezligini aniq me'yorda berilishini ta'minlash havoli aspirator sklyankasini (bankasini) ko'tarish hisobiga erishish mumkin. Xomashyoning berilish tezligi aniq o'rnatilgandan keyin, 7 – chi kranni isitgichga qarab ag'darib byuretkaga xomashyo solish me'yori byuretkaning yuqori belgisining 0 gacha olib boriladi. Xomashyoning reaksiya haroratida uni isitgichga

berishda xomashyo bug‘lanadi, buning natijasida qo‘shimcha bosim hosil bo‘ladi. Bu bosim berilayotgan xomashyo bosimiga nisbatan qarama – qarshi tarzda bo‘ladi. Bu vaqtda eng oxirgi me‘yorlashtirilgan bosimni ya’ni qo‘shimcha hosil bo‘lgan bosimni yo‘qotish uchun ma’lum bir me‘yorda o‘rnatilgan xomashyo berilish tezligiga mos holda, yuqoriga ko‘tarilgan tenglashtiruvchi sklyankaning aspiratorida berilayotgan havo bosimni oshirish kerak. 8 – chi kran orqali havo berilishini davom ettirib, LATR – 1 orqali trubali pechning ketma–ket tarzda isitilishi oshirilib boriladi. Harorat 450 °S yetgandan keyin 15 – yig‘gich o‘rniga boshqa bir quruq idish qo‘yiladi. Shundan keyin isitgichga havo berilishi to‘xtatiladi.

Aniqlash usuli

Ishga tayyorlangan qurilma, gazometrda 18 – kran orqali tezligi 300 ml/min bo‘lgan azot 3 minut mobaynida beriladi. Azot bilan purkashdan keyin 8 – chi kran yopiladi. 7 – chi kranni aspiratordan havo berilish yo‘liga qarab ochib qo‘yib, xomashyo byuretkasiga havo beriladi. Havo berilishi qurilmani ishga tayyorlashda qay tartibda o‘rnatilgan bo‘lsa, bunda ham xuddi shunday tartibda bo‘lishi kerak. Vaqt o‘lchanib 7 – chi kran ochiladi. So‘ngra 18 va 19 kranlar ochilib yig‘gichda kreking – distillyat, gazometrda esa kreking gaz yig‘iladi. Xomashyoning berilishi tezligi 1,2 ml/min da bo‘lib reaktordagi harorat 450 °S da ushlab turiladi. Tajriba o‘tkazish vaqtida har 5 minutda byuretkadagi xomashyo sathi belgilanib gazometrda gazning hajmi, reaktor hamda isitgichdagi haroratlar ham o‘lchanib boriladi 30 minutdan keyin kranlar 2 va 7 lar yopilib gazometrda gaz hajmi o‘lchanadi. So‘ngra kran 8 chi ochilib reometr orqali sistemaga 7 minut vaqt davomida azot beriladi, qaysikim u reaktordan o‘tib, kreking gazlari bilan birgalikda gazometrda to‘planadi. Reaktorning haroratsi hamma vaqt 450 °S da ushlab turiladi.

8 chi kranni yopib, qachonki bosim atmosfera bosimiga tenglashsa 18 va 19 chi kranlar ham yopilib gazometrda azot hamda kreking gazlarining hajmi o‘lchanadi. Gazometrda kreking gazini qancha qismda to‘planganini farqini bila

turib, azot miqdorini topish mumkin. 15 – yig‘gich yechib olinib, uni tiqin bilan yopib so‘ngra o‘lchanadi.

Kreking jarayon oxirida katalizator regeneratsiya qilinib, unda hosil bo‘lgan koks yoqib yuboriladi. Buning uchun 8 chi kran orqali 500 ml/min tezlikda 500 °S haroratda 1,5 soat mobaynida havo beriladi. Agar regeneratsiya harorati oshadigan bo‘lsa berilayotgan havo miqdori kamaytiriladi. Bunga asosan reaktorning haroratsi 550 °S ga yetgunga qadar amal qilinadi.

Haroratni 450 °S ga olib borib havo berilishi to‘xtatiladi. Reaktorga 3 minut azot purkalgandan keyin yana yangidan kreking jarayonni o‘tkazish uchun reaktor tayyor qilinadi.

Olingan kreking distillyatni qayta haydash, kolbada ignali deflegmator hamda unda o‘rnatilgan suvli sovutgichda olib boriladi. Yig‘ib olgichni tuz va muz aralashmasida sovutish kerak. Haydash tezligini 1 minutda 10 ta tomchi tezligida amalga oshirish kerak. 200 °S da qaynovchi fraksiya esa og‘irligi o‘lchab aniqlangan yig‘gichda yig‘iladi. Qayta haydash tugatilgandan keyin qurilma sovutilib, so‘ngra tekshirish maqsadida olingan fraksiya hamda qaynash harorati 200 °S dan yuqori bo‘lgan qoldiq fraksiya tarozida o‘lchanadi. Qayta haydash vaqtda yo‘qolish miqdori 0,4 g oshmasligi kerak.

Tajriba vaqtida yo‘qotish summasi hamda katalizatorida hosil bo‘lgan koks miqdori 5,5 % dan oshmasligi kerak. Aksariyat hollarda tajriba takrorlanadi. Gazning zichligini ajralib chiqayotgan gazlarni, distillyatni va koks hosil bo‘lishining umumiy summasining hamda haydash jarayonida yo‘qotilish va indeks aktivligini topish uchun quyidagi formula ishlatiladi.

Kreking gazni zichligi:

$$\rho_1 = \frac{V_p - V_1}{V - V_1} * 0,965 \quad (17.7)$$

V – kreking gazlarning azot aralashmasi bilan birgalikdagi zichligi;

V_1 – azot hajmi, l;

0,965 gazning zichligi g/l.

Tajriba o'tkazish vaqtda G (massa%) larda xomashyoga nisbatan olingan kreking gazlarining miqdori:

$$G_1 = \frac{\rho_1(V-V_2)}{V_2 \cdot \rho_2} * 100 \quad (17.8)$$

bunda: ρ_2 – xomashyo zichligi (g/l) da; V_2 – Tajriba vaqtida qurilmadan o'tkazib yuborilgan xomashyo ml.

Tajriba vaqtida qurilmadan o'tkazib yuborilgan xomashyoga nisbatan olingan kreking distillyatlarini miqdori G_2 (massa %):

$$G_2 = \frac{P \cdot 100}{V_2 \cdot \rho_2} \quad (17.9)$$

bunda: P – kreking distillyatning massasi g.

Tajriba vaqtida yo'qotilgan massa va koksning xomashyoga nisbatan miqdori (koks yo'qotilgan massa) massa % da u quyidagi formula orqali hisoblanadi:

$$K + P = 100 - (G_1 + G_2) \quad (17.10)$$

Qaynash haroratsi 200 °S bo'lgan kreking mahsulotlarini xomashyoga nisbatan indeks aktivligi (massa %) da hisoblanadi:

$$I.A = \frac{G \cdot 100}{V_2 \rho_2} \quad (17.11)$$

bunda: G – qaynash haroratsi to 200 °S gacha bo'lgan kreking distillyat massasi, g.

Indeks aktivligini aniqlash 2 ta parallel namunada olib boriladi. Olingan natijalarning farqi xomashyoga nisbatan 1,5 % dan yuqori bo'lmashligi kerak.

17.7. Alyumonikelmolibden katalizatorini tayyorlash

Neft mahsulotlarini gidrotozalash jarayonini neftni qayta ishlashda asosiy jarayonlardan hisoblaniladi. Gidrotozalash jarayonida katalitik gidridlash natijasida oltingugurtli va azotli organik birikmalarni neft mahsulotlari tarkibidan vodorod sulfid va ammiak holda birikmalariga aylantirib tozalaniladi. Neft mahsulotlarini tozalash 320-380 °S xaroratda. 4,0 MPa bosimda, 2-5 s⁻¹ hajmiy tezlikda 300-600 m³/m³ xomashyoga nisbatan tarkibida vodorod bo'lgan gaz tizimida sirkulyatsiya qilib turiladigan sharoitda olib boriladi. Gidrotozalash jarayonida oltingugurt

birikmalari gidrotozalashga uchraydi. Masalan: tiofen gidrotozalashga uchrab butan va vodorod sulfidga aylanadi.

Xinolinni gidratlanganda, profil benzol va ammiak hosil bo'ladi.

Sanoatda gidrotozalash jarayonida alyumonikelmolibden va alyumokobaltmolibden katalizatorlari ishlatiladi.

Ishning maqsadi: gidrotozalash jarayonida qo'llaniladigan alyumonikelmolibden katalizatorini quruq tayyorlash usuli bilan tanishish.

Kerakli reaktivlar, idishlar, asbob va jihozlar: Alyuminiy gidrooksid – $Al(OH)_3$; Nikelning nordon azot tuzi – $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; Ammoniy paromolibdat – $(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$; distillangan suv; azot kislotasi; 1, 0,5 l hajmli stankan; qo'lqop; mufel pechi; protvinlar; tabletkalash qurilmasi.

Ishning bajarish tartibi. Alyumonikelmolibden katalizatorlarini tayyorlash uchun (100 g miqdorda) nikelni nordon azot tuzdan $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 39,54 tortib olinib, uni 25 ml distillangan suvda eritiladi. Ammoniy paramolibdat tuzidan $(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 13, 27 g tartib olinib, 5 ml azot kislotasi qo'shilgan 55 ml distillangan suvda eritiladi. Ikkala eritma bir vaqtni o'zida 122,3 alyuminiy gidroksidga qo'shib, massaga aylantiriladi. Hosil bo'lgan katalizator massasi qo'lga kimyoviy qo'lqop kiyib, yaxshilab aralashtirib turiladi va ochiq holda quritiladi. Keyin mufel pechida 120-240 °S da, 6 soat davomida quritiladi. Hosil bo'lgan massani maydalab 3-4 % li grafit qo'shib, tabletkalash qilinadi. Hosil bo'lgan tabletkalarni mufel pechida 220-240 °S da 3-4 soat quritiladi va 550 °S da 4-6 soat davomida qizdiriladi.

Tayyor katalizatorni tarkibida 80 % li alyuminiy oksid, nikel oksidi 10 % va molibden oksidi 10 % ni tashkil etadi.

17.8. Bag usuli yordamida nikel katalizatorlarini tayyorlash

Bag usuli bilan tayyorlanadigan skletli nikel katalizatori Reney katalizatoridan farq qiladi. Bu usul bilan nikel katalizatori tayyorlash uchun tarkibida 27 % nikel va 73 % alyuminiy bo'lgan qotishma ishlatiladi. Unga ishqor

bilan ishlov berilgandan so'ng, katalizator tarkibi 30 % nikel va 70 % alyuminiydan iborat bo'ladi

Ishdan maqsad: Ishqor bilan qisman yuvish orqali (Bag usuli bilan) skletli nikel katalizatorlarini tayyorlash.

Kerakli reaktivlar va jihozlar: 27 % Ni va 73 % Al dan iborat qotishmadan – 100 g; 10 %-li kimyoviy toza *NaOH* eritmasidan – 150 ml; fenolftalein eritmasi yoki indikator qog'oz; distillangan suv; 1 va 2 litrli farfor stakanlar; muz va suv hammomlari; elektr plita; mexanik aralashtirgich (motor, latr va shisha aralashtirgichdan iborat).

Ishning bajarish tartibi: 100 g 3-4 mm kattalikdagi nikel-alyuminiy qotishmasi, mexanik aralashtirgich bilan jihozlangan, muz hammomiga o'rnatilgan farfor stakanga solinadi va aralashtirilgan holda 150 ml 10 %-li natriy gidroksid eritmasini uchga bo'lib quyiladi. Har safar 50 ml 10 %-li natriy gidroksidi eritmasi stakanga quyiladi va shunday tezlik bilan aralashtiriladiki, bunda reaksiya aralashmaning harorati 20-25 °S dan oshmasligiga kerak.

Qotishmaga har safar ishqor eritmasi bilan ishlov berilgandan so'ng, vodorod ajralib chiqishi to'xtaguncha reaksiya eritma suv hammomida isitiladi. So'ngra hosil bo'lgan alyuminiydan tozalash uchun katalizatorni ikki marta iliq distillangan suv bilan yuviladi. Ishqor bilan uchinchi ishlov berilgandan so'ng katalizatorni neytrallanishigacha distillangan suv bilan yuviladi (bunda fenolftalein eritmasi yoki indikator qog'ozidan foydalaniladi). Tayyorlangan katalizatorni shlifli idishda distillangan suv yoki spirtida saqlanadi. Foydalanishdan avval katalizatorga, isitilgan holda vodorod bilan ishlov beriladi.

IZOHLI LUG‘AT

Neft va gazkimyo sanoatida kataliz bo‘yicha ba’zi izohli so‘zlar va atamalar

A

Avtokataliz – kimyoviy reaksiyani mahsulotlar yoki intermediantlar yordamida tezlashtirish. Bunga murakkab efirlar gidrolizini misol qilish mumkin. Bunda reaksiyon sistemada kislotalar to‘planadi va ular gidrolizning tezlashishida katalitik ta’sir ko‘rsatadi.

Adiabatik reaktor – adiabatik rejim asosida ishlovchi reaktor. Bunday reaktorlar issiqlikni chiqaruvchi jizohlar bilan jihozlanmaydi. Adiabatik reaktorlar sekin boradigan va issiqlik chiqishi past bo‘lgan katta tonnali ishlab chiqarishlarda keng qo‘llaniladi.

Adsorbat – qattiq modda yuzasida fizik yoki kimyoviy adsorbsiyalanuvchi modda (molekula, ion yoki atom).

Adsorbent – yuzasida adsorbsiya jarayoni boruvchi kondensirlangan modda.

Adsorbsion muvozanat – termodinamik muvozanat bo‘lib, adsorbent yuzasida gomogen fazada va adsorbsiyalangan holatdagi moddalar nisbati hisobiga aniqlanadi. Adsorbsion muvozanat adsorbsiya konstantasini tavsiflaydi.

Adsorbsion majmua – adsorbsiyalangan moddalar va bevosita adsorbat bilan ta’sirlashuvchi adsorbent yuzasining bir qismidagi atomlar guruhi.

Adsorbsiya – qattiq yutuvchi moddalarga suyuq yoki gaz holatidagi aralashmalar tarkibidagi biror bir komponentni yutilish jarayoni.

Assimetrik kataliz – optik nafaol xomashyodan katalitik reaksiyalar orqali faol optik moddalar olish.

B

Bioelektrokataliz – elektrokimyoviy reaksiyalarni fermentlar yordamida tezlashtirish.

Bifunksional kataliz – bifunksional katalizatorlar ishtirokida boruvchi katalitik reaksiyalar.

Bifunksional katalizator – tarkibida o‘zining funksiyasi bilan farq qiluvchi, ikki tipdagi faol markazlarni saqlovchi katalizator. Bifunksional katalizatorlar ikki elementar bosqichda boruvchi kimyoviy reaksiyalarda qo‘llaniladi. Katalitik reforming jarayonida qo‘llaniluvchi bifunksional (kislotali va degidrirlovchi) xossalari namoyon etuvchi Pt/Al₂O₃ katalizatorini misol keltirish mumkin.

Brensted kislota markazlari – qandaydir modda tarkibidagi H⁺ atomlarini ajratuvchi atomlar guruhi. Masalan, OH guruhini turli oksidlardagi ko‘priklari.

V

Vaker jarayoni – suvli eritmada palladiy va mis ishtirokida etilenni asetaldegidga oksidlanish gomogen katalitik jarayoni. Jarayon sharoitlari: harorat 110°S, bosim 5 atm.

Valent hudud – qattiq jismda energiya darajasidan yuqori kontinuum energiyasi. Valent hudud yarim o‘tkazgichlarda va energiya o‘tkazuvchanlik hududlaridan pastda joylashgan.

G

Gel – dispers sistema tuzilishi, bunda aksariyat hollarda dispers faza bo‘laklari (polimer molekulalar va mitsellalar) uch o‘lchovli karkaslar hosil qiladi.

Geterogen kataliz – katalizator va reaktivlar turli agregat holatida bo‘ladi. Odatda geterogen kataliz katalizatorlari sifatida metallar, oksidlar, sulfidlar va metall tuzlari kabi noorganik moddalar qo‘llaniladi, ammo shu bilan birgalikda, organik gidroksidlar, ion almashgan moddalar va fermentlar kabi organik moddalar ham geterogen kataliz katalizatorlari bo‘lib xizmat qilishi mumkin.

Gomogen kataliz – katalizator va reagentlar yoki ularning eritmasi umumiy bir fizik fazani namoyon etishi.

Geterogen fotokataliz – ikki faza ajralish chegarasida (suyuqlik-qattiq jism, qattiq jism-gaz, suyuqlik-gaz) boruvchi fotokataliz.

Gidrokreking – H₂ yordamida og‘ir uglevodorodlarni krekinglash katalitik jarayoni. Kreking jarayoni bilan birgalikda gidrogenoliz, aromatik uglevodorodlarni gidrirlash, naften uglevodorodlari halqalarining ochilish, alkilaromatik birikmalar va naften uglevodorodlarini gidrodealkillanishi kabi

reaksiyalar ham boradi. Hidrokreking katalizatorlari sifatida Ni, Co va Mo kabi metallarning oksidli va sulfidli birikmalari qo'llaniladi.

Gidrooltingugurtsizlantirish – katalitik jarayon bo'lib, neft yoki uning fraksiyalari tarkibidan vodorod va katalizatorlar yordamida oltingugurtli birikmalarni ajratib olish. Jarayon katalizatorlari sifatida Co, Mo va W kabi metallarning oksidlari qo'llaniladi. Jarayon vaqtida esa ular oksidli formadan sulfid formasiga o'tadi.

D

Desorbsiya – adsorbsiyaga teskari jarayon. Adsorbentga yutilgan komponentlarni ajratib olish jarayoni.

Dispergirlash – makroskopik modda bo'laklarini yanchish yoki maydalash.

Dispersion muhit – dispersion sistemaning bir qismi bo'lib, uning butun hajmi bo'ylab dispers faza tarqalgan bo'ladi.

Dispers sistema – kichik o'lchamli moddalarni (dispers faza) ikkinchi bir modda yuzasida (dispers muhit) kimyoviy ta'sirlashmasdan tarqalishini ichiga olgan geterogen sistema.

Dispers faza – dispersion sistemadagi kichik maydalangan moddalar.

Disperslilik – yuza atomlarining bo'lakdagi butun atomlar soniga nisbati bilan aniqlanuvchi kattalik. Disperslilik bo'lak o'lchamiga teskari proporsionaldir. Bo'laklarning dispersliliqi qancha yuqori bo'lsa, ularning o'lchami shuncha kichik bo'ladi.

I

Izomerizatsiya – past oktanli neft fraksiyalaridan tovar benzin ishlab chiqarish uchun yuqori oktanli benzin komponentlar olish katalitik jarayoni. Jarayonda to'g'ri zanjirli uglevodorodlar tarmoqlangan uglevodorodlarga izomerizatsiyalanadi. Katalizatorlar sifatida turli xil geterogen kislotali katalizatorlar qo'llaniladi: ftorlangan yoki xlorlangan alyumoplatinali katalizatorlar (yuqori haroratli izomerizatsiya, 360-440 °S), seolitli katalizatorlar (o'rta haroratli izomerizatsiya 250-300 °S), xlor bilan xlorlangan alyuminiy oksidi yoki ftor bilan ftorlangan sirkoniy oksidi (past haroratli izomerizatsiya, 120-180 °S).

Ingibitor – kimyoviy jarayonni sekinlashtiruvchi modda. Ushbu termin barcha reaksiyalar uchun (katalitik, termik, zanjirli) qo‘llaniladi. Ingibitor turlicha mexanizmlarda kimyoviy reaksiyaga ta’sir etishi mumkin.

Indeks guruh – adsorbsiya vaqtida katalizator yuzasida bevosita ta’sirlashuvchi atomlarning bir qismi.

Induksion vaqt – kimyoviy o‘zgarishning boshlang‘ich bosqichi bo‘lib, bunda reaksiya tezligi shiddat bilan oshib borishi kuzatiladi (reaksiyalarning o‘z-o‘zidan tezlashishi). Katalitik jarayonlarda induksion vaqt turli omillar (masalan, avtokataliz, ekzotermik reaksiyalarda sistemada haroratning ko‘tarilib ketishi, reaksiya aralashmada katalizatorga xalaqit beruvchi moddalarning adsorbsiyalanishi va h.k.).

Initsiatorlar – polimerizatsiyani qo‘zg‘atuvchi va qaytmas sarflanuvchi moddalar. Initsirlash bosqichida qaytmas sarflanish polimerizatsiya katalizatoridan farq qiluvchi jihatidir. Masalan, radikallar hosil bo‘lishi bilan oson parchalanuvchi peroksidlar. Hosil bo‘lgan radikallar monomerlarga o‘tadi va shu orqali zanjirli radikal jarayonni initsirlaydi.

K

Katalizator – reagentlar aralashmasiga qo‘shilganida reagentlar o‘rtasida termodinamik yechimli kimyoviy reaksiyaning qo‘zg‘alishi yoki sezilarli tezlashishiga olib keladigan va mazkur reaksiya yakunida o‘zi sarflanmaydigan moddalar.

Kataliz – grekcha «*catalysis*» so‘zidan olingan bo‘lib «**buzish**» degan ma’noni anglatadi.

Katalitik faollik – kimyoviy reaksiya tezligi hisoblanib, katalizator yoki birlik massasiga yoxud katalizator hajmiga faol markazlari miqdorining nisbati. Katalizator faolligi katalizator ishtirokida hosil bo‘luvchi kimyoviy bog‘lanishlar kuchi va tabiati bilan aniqlanadi.

Katalitik reaksiya – katalitik hodisa hosil bo‘luvchi bosqich orqali o‘tuvchi kimyoviy reaksiya. Bugungi kunda sanoatdagi 80 % dan ortiq jarayonlar katalitik reaksiyalar asosida boradi.

Katalitik erroziya – butun katalizator yuzasi bo'yicha koks hosil bo'lishi hisobiga katalizatorning buzilishi. Katalizatorning alohida komponentlari mexanik ajraladi va birlamchi kokslanishdan so'ng, tezlik bilan butun yuza buziladi.

Katalitik kreking – uglevodorodlarni kislotali katalizator ishtirokida parchalovchi katalitik jarayon. Katalitik krekingning asosiy reaksiyalari C-C bog'larning elektron – tanqis uglerod atomlari bo'laklari parchalanishi bo'lib, buning oqibatida alkanlar va alkenlar hosil bo'ladi. Shu bilan birgalikda, uglevodorodlarning shiddatli skeletli izomerizatsiyalanishi kuzatiladi va aromatik uglevodorodlar va koksning vujudga kelishi hisobiga olefinlar miqdori kamayishi kuzatiladi.

Katalitik neytralizator – ichki yonuv dvigatellari chiqaradigan zaharli gazlar tarkibidan bir qancha zaharli moddalarni kamaytirishga yordam beruvchi katalizatorlar. Asosiy katalitik jarayon bo'lib CO oksidlanishi hisoblanadi. Jarayonning asosiy katalizatorlari sifatida noyob guruh metallari (Pt) qo'llaniladi.

Katalitik markaz – katalitik kimyoviy qayta shakllanish boruvchi markaz.

Katalitik zahar – katalizator faol markazidagi atomlari va ionlari bilan mustahkam kimyoviy bog' (odatda kovalent) hosil qiluvchi moddalar bo'lib, ushbu bog' hisobiga katalitik nefaol markazlarni paydo bo'lishiga olib keladi hamda shu orqali katalizatorni deaktivatsiyalaydi. Ko'plab hollarda katalitik faollik yoki selektivlik reaksiya sharoiti sezilarli darajada o'zgarmasa qayta tiklanmaydi. Bunda katalizator maxsus regeneratsiya jarayonidan o'tkazilib, uning bir qism faolligi va selektivligi tiklanishi mumkin. Oltingugurt va mishyak birikmalari aksariyat hollarda katalitik zaharlar bo'lib hisoblanadi.

M

Makrog'ovaklar – 50 nm dan katta o'lchamli g'ovaklar.

Massali katalizator – to'liq faol metallardan tashkil topgan katalizator, masalan nikel Reney katalizatori.

Mezog'ovaklar – 2 nm dan 50 nm gacha o'lchamdagi g'ovaklar.

Metanlash – gaz oqimi tarkibidan uglerod monooksidini bir qismini ajratish katalitik jarayoni. $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ reaksiya borishi hisobiga metan

olinadi. Katalizator sifatida alyuminiy oksid yoyuvchili nikel katalizatori qo'llaniladi.

Modifikator – asimmetrik katalizda qo'llaniladi va optik faol moddalar olishda katalizator bilan birga ushbu qo'shimcha moddalar qo'llaniladi. Masalan, nikel Reney katalizatori yuzasida optik faol izomer vino kislotasi mavjud bo'lsa, asimmetrik gidrirlash reaksiyalari uchun faol bo'ladi.

P

Peptizatsiya – koagulyatsiyaga teskari jarayon. Dispers sistemadagi agregatlarni buzish. Masalan, gel tuzilishini buzib, zol hosil qilish jarayoni.

Plastifikator – turli xil materiallarga plastik xossalarni berish uchun qo'shiladigan modda.

Polimolekulyar adsorbsiya – adsorbsiya jarayoni hisoblanib, bunda birta adsorbsion markazda bir nechta adsorbatning molekulalarining adsorbsiyalanishidir.

Polifunksional kataliz – polifunksional katalizatorlar ishtirokida murakkab ko'p bosqichli katalitik reaksiyalar borish jarayoni.

Polifunksional katalizator – tarkibida turli funkstiyalarni namoyon etuvchi faol markazlarni saqlagan katalizator. Ushbu turdagi katalizatorlar bir nechta oraliq bosqichlarda boruvchi reaksiyalar uchun samarali hisoblanadi.

Promotor – katalizatorning barqarorligi, selektivligi va faolligini yaxshilash maqsadida, uning tarkibiga qo'shiluvchi modda. Bunda katalizatorning promotorsiz analogiga nisbatan bir necha baravar xossalari yaxshilangan katalizatorlar olinadi. Promotorlar tuzilishli va tarkibiy turlarga bo'linadi. Tuzilishli promotorlar katalizatorga fizik ta'sir ko'rsatadi, tarkibiy promotorlar esa kimyoviy ta'sir ko'rsatadi.

O

Oksidli dissostiativ adsorbsiya – ushbu termin dissostiativ adsorbsiyada adsorbent o'z elektronlarini adsorbatga berganda qo'llaniladi. Masalan, oksidli dissostiativ adsorbsiya Cl_2 metallarda o'tkazilganda ikki yuzali Cl^- ionlari hosil bo'ladi.

Oksidli birikish – ligandlarning metall majmualari bilan birikish reaksiyalariga mansub reaksiyalarga tegishlidir. Bunda kiruvchi kompleks koordinatsion sferasi ikki bo'sh joyga ega bo'lishi lozim, markazdagi metall atomlari esa mustahkam holatda bo'lishi lozim.

Optik zichlik – o'ninchi yoki tabiiy logarifmning tushayotgan spektral nurlanish quvvatining o'tgan nurlanish quvvatidagi nisbati.

R

Radiatsion kataliz – kimyoviy reaksiya tezligining radiatsion katalizator ishtirokida ionlashtiruvchi nurlanish ta'siri ostida o'zgarishi. Ionlashtiruvchi nurning notekis taqsimlanishi hisobiga kimyoviy reaksiyaning barcha a'zolari faollashishi mumkin (reagent va katalizator). Shunday qilib, «radiatsion kataliz» hodisasi o'zida ham radiatsion ham katalitik jarayonlarni namoyon etadi.

Radiatsion katalizator – ionlashtiruvchi nurlanishni yutuvchi modda. Ushbu turdagi moddalar reagentlarning kimyoviy o'zgarishlarini initsirlashi mumkin.

Regeneratsiya – deaktivlangan katalizatorlarni qayta tiklash jarayoni. Regeneratsiya katalizatorlarni to'liq yoki qisman qayta tiklash uchun qo'llaniladi.

Regulyar yuza – defektlarsiz qattiq jismning to'liq yuzasi.

Riforming – benzinning 80-180 °S (og'ir nafta) haroratlarda qaynovchi fraksiyasini qayta shakllantirib, yuqori oktanli benzin komponentlari olish katalitik jarayoni.

S

Selektiv xemosorbtsiya – metall katalizatorlariga o'tkazilgan faol komponent yuza maydonini aniqlash usuli. Usul molekulalar – zondlarning (H_2 , CO va boshqalar) metall yuzasida tanlab xemosorbsiyalanishiga asoslangan. Bunda xemosorbsiya sharoiti shunday tanlanadiki, molekula va zondlar katalizator yoyuvchilari yuzasiga xemosorbsiyalanmasligi lozim.

Selektiv zaharlanish – katalizator faol markaziga tanlab ta'sir etuvchi katalitik zaharlar yordamida katalizator selektivligini oshirish usuli. Masalan,

kumush katalizatorini galogenlar bilan selektiv zaharlash, etilenni to'liq oksidlanish reaksiyasi selektivligini oshiradi.

Selektivlik – maqsadli mahsulotga aylangan reagent miqdoriga o'zgarmagan reagent nisbati. Bu katalizatorning maqsadli reaksiyalarni tezlashtirish darajasini anglatadi. Hisoblash turiga qarab, integral va differensial selektivlikka ajratiladi.

Selektiforming – to'yingan uglevodorodlarni aromatik uglevodorodlar bilan aralashmasini kreking qilish uchun ishlab chiqilgan jarayon. Ushbu jarayon uchun seolitli katalizatorlar qo'llaniladi.

Skeletli katalizator – metall qotishmalarini ishqorlash usuli bilan olinadigan yuqori dispersli metalli katalizatorlar. Skeletli katalizatorning birinchi bosqichida – faol komponentning alyuminiy bilan qotishmasi ajratib olinadi. Ikkinchi bosqichda esa qotishma tarkibidagi alyuminiy ishqor yordamida yo'qotiladi. Bu esa faol komponentning yuqori dispersli metalli fazasini hosil bo'lishiga olib keladi. Skeletli katalizatorlarning asosiy afzalliklari mexanik mustahkamligi va yuqori issiqlik o'tkazuvchanligidadir.

T

Tabletkalash – kukunlarga press yordamida kerakli shakl berish usuli. Ko'p hollarda xomashyo kukuniga plastifikator qo'shiladi.

Termik kreking – uglevodorodlarni harorat ta'sirida parchalash. Jarayon erkin radikal mexanizmi asosida yuqori haroratlarda katalizatorlarsiz o'tkaziladi.

Termik parchalash – moddalarni yuqori haroratlarda kimyoviy parchalash.

Termokimyoviy aktivatsiya – qattiq moddalarda maxsus sharoitlarda metabarqaror tuzilishni hosil qilish uchun termik ishlov berish.

F

Fermentativ kataliz – katalitik reaksiyalarni maxsus biologik katalizatorlar – fermentlar ishtirokida o'tkazish. Sanoatda fermentativ kataliz kraxmaldan glyukoza olishda, aminokislotalar va vitaminlar sintezida keng qo'llaniladi.

Fermentlar – oqsilli makromolekulalar bo'lib, tirik organizmlarning katalizatori hisoblanadi. Fermentlar – yuqori katalitik faollik, reagentlarga nisbatan tanlovchanlik kabi unikal katalitik xossalarga ega.

Fermi darajasi – qattiq jism tarkibidagi elektronlarni mustahkam saqlovchi energiya bilan bog‘liq daraja. -273°S haroratdagi Fermi darajasi ko‘rsatkichi Fermi energiyasi va har bir qattiq jism uchun Fermi doimiysi deyiladi.

Fizik adsorbsiya – adsorbent va adsorbat orasida kuchsiz fizik ta’sirni (odatda Van-der-Vaals, dipol ta’sirlashish hisobiga) ta’minlaydigan adsorbsiya. Fizik adsorbsiyaning kimyoviy adsorbsiyadan farqi, u to‘liq qaytar va past Gibbs energiya ko‘rsatkichi hamda adsorbsiya issiqligidir.

Fisher – Tropsh jarayoni – sintez gazdan suyuq uglevodorodlar olish katalitik jarayoni. Odatda temir va kobalt saqlagan metalli katalizatorlar qo‘llaniladi.

N

Nofaol adsorbsiya – ushbu termin faol adsorbsiya jarayoniga ta’sir etuvchi to‘siqlar paydo bo‘lgan holatlarda qo‘llaniladi.

Nukleofil kataliz – Lyuis katalizatori asosli katalizatorlarda boradigan katalitik reaksiyalarga aytiladi. Masalan, suvli eritmada piridin ishtirokida angidridning uksus kislotalarga gidrolizi.

E

Eynshteyn – bir mol foton. SI birliklar sistemasiga kirmaydi, ammo fizikada keng qo‘llaniladi.

Ekstrudat – ekstruziya usulida olinadigan mahsulot.

Ekstruziya – quyuq pastani filerdan o‘tkazib shakl berish usuli. Ushbu usulda ko‘plab katalizator va adsorbentlarga shakl beriladi.

Elektrokataliz – elektrokimyoviy reaksiyalarning elektrod materiallariga bog‘liq holda yo‘nalishi yoki tezligining o‘zgarishi. Elektrod materiallari elektrokimyoviy reaksiyaga katalitik ta’sir o‘tkazadi va buning hisobiga reaksiya yo‘nalishi yoki tezligi o‘zgaradi.

Elektrofil kataliz – Lyuis kislotalari katalizator sifatida qo‘llaniladigan katalitik reaksiyalar. Masalan, Fridel-Krafst usulida alyuminiy xlorid ishtirokida alkillash.

**Nazariy mashg'ulotlarni mustahkamlash bo'yicha berilgan test savollarining
javoblari kaliti**

№	Boblar														
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
1	d	d	a	a	b	b	c	d	d	a	b	c	b	d	a
2	b	c	a	b	a	d	d	a	b	b	d	a	c	b	b
3	c	b	b	b	d	d	b	b	c	b	d	d	a	b	a
4	d	a	d	b	a	a	a	c	b	c	a	b	a	a	a
5	a	a	a	c	c	d	d	c	d	d	a	d	d	c	d
6	d	b	b	d	d	a	c	a	a	b	b	a	b	b	b
7	d	a	d	c	b	b	d	a	a	d	a	a	b	a	d
8	c	d	c	a	a	c	d	a	a	d	b	a	c	d	b
9	a	b	d	c	b	c	a	b	a	c	c	d	c	d	a
10	b	d	b	a	d	b	b	c	d	a	d	b	d	b	d
11	b	d	b	b	b		b	d	d	b					d
12	d	b	d	a	a		a	d	a						b
13	a		b	d	b		d		a						c
14	c		b	d	b		d		a						a
15	b		b	d	c		a		d						
16	a				a		a		d						
17	d				a		a								
18					d		b								
19					b										
20					d										
21					b										
22					a										
23					a										
24					d										

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. Mirziyoyev SH.M. Erkin va farovon, demokratik O'zbekiston davlatini birgalikda barpo etamiz. O'zbekiston Respublikasi Prezidenti lavozimiga kirishish tantanali marosimiga bag'ishlangan Oliy Majlis palatalarining qo'shma majlisidagi nutq. – Toshkent: «O'zbekiston» NMIU, 2016. – 56 b.
2. Maxmudov M.J., Bozorov G'.R., Adizov B.Z., Hayitov R.R., Tilloyev L.I. «Neft-gazkimyo sanoatida kataliz». Buxoro: «Sadriddin Salim buxoriy» Durdona nashroyoti, 2020. – 324 bet.
3. Кравцов А.В., Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М. «Теоретические основы каталитических процессов переработки нефти и газа». Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 146 с.
4. Колесников И.М. Катализ в газонефтяной отрасли. М.: Издательство – 2012. – 471 с.
5. Deutschmann Olaf, Kneozinger Helmut, Kochloefl Karl, Turek Thomas. «Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts», 2009 Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
6. В.М. Капустин, А.А. Гуреев Технология переработка нефти. Часть 2. Физико-химические процессы. – М.: Химия, 2015. – 400 с.
7. Ertl G. in Ertl G., Kneozinger H., Scheuth F., Weitkamp J. (eds.). Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2nd ed., Vol. 3, Wiley VCH, Weinheim 2008.
8. Turobjonov S.M., Abidov B.A., Yuldashev P.X., Nazarbekov M.K. Sanoat katalizi kursi bo'yicha o'quv qo'llanma // T.: Toshkent davlat texnika universiteti, – 2006. 92 b.
9. Крылов О.В. / Гетерогенный катализ. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.
10. Байрамов В.М. Химическая кинетика и катализ примеры и задачи с решениями. – М.: Изд. Центр «Академия», 2003. – 320 с.
11. Султонов А.С. Химическая теория катализа Д.И. Менделеева и дальнейшее ее развитие. Ташкент. 1997. – 100 с.

12. Davis B.H. «Development of the Science of Catalysis» in Ertl G., H. Kneozinger, J. Weitkamp (eds.): Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol.1, Wiley VCH, Weinheim, 1997.

13. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти.- М.: Химия, 1992. 265 с.

14. Смирнов В.К., Ирисова К.Н., Мотов М.В., и др. Новые катализаторы легкого гидрокрекинга вакуумного дистиллята // Химия и техн. топлив и масел. 1999. -№2.-С. 18-20.

15. Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки.- М.: Химия, 1997.- 223 с.

16. Bozorov G'.R., Xo'jaqulov A.F. «Neft va gazkondensatini qayta ishlash texnologiyasi», Toshkent.: «Muxarrir nashriyoti», 2018. – 248 b.

17. Fozilov S.F., Xamidov B.N., Saydaxmedov Sh.M., Mavlonov B.A. «Neft va gaz kimyosi» (darslik). Toshkent «Muharrir» nashriyoti, 2014. – 588 b.

18. Abidov B., Azimov O.G', Ziyamuhamedova U.A. Neft-gaz sintezi asoslari / o'quv qo'llanma – Toshkent: «Faylasuflar» nashriyoti, 2013. – 176 b.

19. Rustamov H.R., Nurullayev Sh.P.. «Fizikaviy kimyo» Oliy o'quv yurtlari talabalari uchun darslik. T.: «O'AJVNT» markazi, 2011. – 376 b.

20. Sirliboyev T.S., Nurmonov S.E., Tirkashev I., Sodiqov M.Q., Kalyadin V.G., Akromxo'jayev A.A. «Kimyoviy kinetika va kataliz» Nazariya, laboratoriya va mustaqil ishlar bo'yicha o'quv qo'llanma. Toshkent, 2004. – 152 b.

21. Сливкин Л.Г., Ищенко Е.Д., Алиев Р.Р. и др. Опыт эксплуатации отечественных катализаторов на установке "Пиротол" ОАО "Ангарский завод полимеров" // Катализ в промышленности.- 2004.- № 2.- С. 35-40.

22. Рябов В.А. Углубление переработки нефти и повышение качества нефтепродуктов – основное направление развития отрасли // Мир нефтепродуктов. – 2007. – № 7. – С. 15-17.

23. Wiltner A., Linsmeier C., Jacob T., Carbon reaction and diffusion on Ni(III), Ni(100), and Fe(110): Kinetic parameters from x-ray photoelectron

spectroscopy and density functional theory analysis // The Journal of chemical physics. 2008. V. 129. 8. P. 084704.

24. Pavel Afanasiev S.C., Tivadar Czeri, Guillaume Pilet, Christophe Pichon, Magalie Roy A.M.V., Nickel and Cobalt Hexamethylenetetramine Complexes (N03)2Me(H2O)6(HMTA)2 4H2O (Me) Co2+,Ni2+): New Molecular Precursors for the Preparation of Metal Dispersions // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 2303-2311.

25. Hurst N.W., Gentry S.J., Jones A., Mcnicol B.D., Temperature Programmed Reduction // Catalysis Reviews. 1982. V. 24. 2. P. 233-309.

26. Alvarez-Rodriguez J., Cerro-Alarcon M., Guerrero-Ruiz A., Rodriguez-Ramos I., Arcoya A., Effect of nickel precursor and the copper addition on the surface properties of Ni/KL-supported catalysts for selective hydrogenation of citral // Applied Catalysis A: General. 2008. V. 348. 2. P. 241-250.

27. Heidebrecht P., Galvita V., Sundmacher K., An alternative method for parameter identification from temperature programmed reduction (TPR) data // Chemical Engineering Science. 2008. V. 63. 19. P. 4776-4788.

28. Estelle J., Salagre P., Cesteros Y., Serra M., Medina F., Sueiras J.E., Comparative study of the morphology and surface properties of nickel oxide prepared from different precursors // Solid State Ionics. 2003. V. 156. 1-2. P. 233-243.

29. Anspoks A., Kuzmin A., Interpretation of the Ni K-edge EXAFS in nanocrystalline nickel oxide using molecular dynamics simulations // Journal of Non-Crystalline Solids. 2011. V. 357. 14. P. 2604-2610.

30. Timoshenko J., Kuzmin A., Wavelet data analysis of EXAFS spectra // Computer Physics Communications. 2009. V. 180. 6. P. 920-925.

31. Funke H., Chukalina M., Scheinost A.C., A new FEFF-based wavelet for EXAFS data analysis // Journal of synchrotron radiation. 2007. V. 14. Pt 5. P. 426-432.

32. Funke H., Chukalina M., Wavelet analysis of EXAFS data - resolution properties of the Morlet wavelet // FRZ Annual Reports. 2003. V. 1. P. 56.

33. Cody G.D., Alexander C.M.O.D., NMR studies of chemical structural variation of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. V. 69. 4. P. 1085-1097.
34. Nijhuis T.A., Van Koten G., Moulijn J.A., Optimized palladium catalyst systems for the selective liquid-phase hydrogenation of functionalized alkynes // *Applied Catalysis A: General*. 2003. V. 238. 2. P. 259-271.
35. Bridier B., Pérez-Ramírez J., Cooperative Effects in Ternary Cu-Ni-Fe Catalysts Lead to Enhanced Alkene Selectivity in Alkyne Hydrogenation // *Journal of the American Chemical Society*. 2010. V. 132. 12. P. 4321-4327.
36. Baranov A.N., Sokolov P.S., Kurakevych O.O., Tafeenko V.A., Trots D., Solozhenko V.L., Synthesis of rock-salt MeO-ZnO solid solutions (Me=Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn) at high pressure and high temperature // *High Pressure Research*. 2008. V. 28. 4. P. 515-519.
37. Vershinin N.N., Efimov O.N., Bakaev V.A., Aleksenskii A.E., Baidakova M.V., Sitnikova A.A., Vul' A.Y., Detonation Nanodiamonds as Catalyst Supports // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2010. V. 19. 1-2. P. 63-68.
38. Volker E., David A.J., Faysal B., Peter C.T., Angel B.-M., Brian F.G.J., Andrew E.H.W., Nanoparticulate PdZn—pathways towards the synthetic control of nanosurface properties // *Nanotechnology*. 2011. V. 22. 20. P. 205701.
39. Boudjahem A.-G., Bouderbala W., Bettahar M., Benzene hydrogenation over Ni-Cu/SiO₂ catalysts prepared by aqueous hydrazine reduction // *Fuel Processing Technology*. 2011. V. 92. 3. P. 500-506.
40. Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А., Кунин А.В. Способ приготовления катализатора для среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром. Патент РФ № 2254922, 2004.
41. Посохова О.М., Целютина М.И., Резниченко И.Д. и др. Способ приготовления оксида алюминия, используемого в качестве носителя катализаторов гидроочистки. Патент РФ № 2362620, 2006.

M U N D A R I J A

KIRISH	3
I-BOB. KATALIZ TO‘G‘RISIDA TUSHUNCHA	
1.1. Kataliz tarixi.....	6
1.2. Katalizni neft-gazkimyo sanoatidagi ahamiyati.....	13
1.3. Katalizning klassifikatsiyasi va umumiy xususiyatlari.....	15
1.4. Katalizning turlari.....	23
1.5. Kataliz nazariyalari.....	29
II BOB. KATALIZATORLAR VA ULARNING KIMYOVIY REAKSIYALARGA TA’SIRI	
2.1. Katalizatorlar to‘g‘risida umumiy tushunchalar.....	47
2.2. Katalizator ishlab chiqaruvchi zavodlar.....	56
2.3. Katalizatorlarning reaksiya aktivlanish energiyasiga ta’siri.....	70
2.4. Katalizator selektivligi.....	71
2.5. Katalizatorlarning reaksiya muvozanatiga ta’siri.....	74
2.6. Katalizator ta’sirida qaytar reaksiyaning tezlanishi.....	74
III-BOB. KATALIZATORLARNING FIZIK – KIMYOVIY XOSSALARI	
3.1. Qattiq katalizatorlarning fraksion tarkibi.....	88
3.2. Qattiq katalizatorlarning zichligi.....	91
3.3. Katalizator va adsorbentlarning g‘ovakliligi.....	93
3.4. Katalizator aktiv komponentlarining yuzasi.....	98
3.5. Katalizatorlarning mexanik mustahkamligi.....	99
3.6. Katalizatorning fazoviy tarkibi.....	100
3.7. Katalizatorlarning kislotali–ishqorli xususiyatlari.....	101
3.8. Kislota xususiyatiga ega bo‘lgan qattiq katalizatorlar.....	101
3.9. Katalizatorlarning barqaror faolligi.....	102
3.10. Qattiq katalizatorlarning issiqlik o‘tkazuvchanligi va issiqlik sig‘imi.....	107
3.11. Katalizatorlar faolligini aniqlash usullari.....	114
3.12. Katalizatorlar turg‘unligini aniqlash.....	124

3.13.	Katalizatorlarni indeks aktivligini aniqlash.....	125
IV-BOB. KATALIZATOR AKTIVLIGIGA TURLI OMILLARNING TA’SIRI		
4.1.	Haroratning ta’siri.....	131
4.2.	Bosimning ta’siri.....	132
4.3.	Reagentlar konsentratsiyasining ta’siri.....	132
4.4.	Katalizatorlarni maydalanganlik darajasining ta’siri.....	135
4.5.	Katalitik jarayonda qo‘llanadigan qo‘shimcha reagentlar ta’siri.....	136
V-BOB. KATALIZATOR ZAHARLANISHI VA KOKSLANISHI		
5.1.	Katalizatorlarning zaharlanishi.....	146
5.2.	Qaytar zaharlanish, qaytmas zaharlanish, kummulyativ zaharlanish, qulay zaharlanish.....	153
5.3.	Zaharlanishni oldini olish usullari.....	158
5.4.	Katalizatorni xizmat vaqti.....	158
5.5.	Katalizatorni eskirishi.....	159
5.6.	Kokslanish.....	160
5.7.	Kokslanishni oldini olish.....	162
5.8.	Regeneratsiya jarayoni.....	163
5.9.	Qayta tiklangan katalizatorga ishlov berish.....	165
VI-BOB. KATALITIK KREKING JARAYONI VA KATALIZATORLARI		
6.1.	Jarayonning rivojlanish tarixi.....	173
6.2.	Katalitik kreking jarayoni kimyosi va mexanizmi.....	177
6.3.	Katalitik kreking xomashyosi.....	182
6.4.	Kreking katalizatorlari.....	183
6.5.	Seolit va amorf alyumosilikatlarning o‘rni.....	186
6.6.	Kreking katalizatorlarini ishlab chiqarish.....	186
6.7.	Kreking katalizatorlariga qo‘shimchalar.....	181
VII-BOB. KATALITIK RIFORMING JARAYONI VA KATALIZATORLARI		
7.1.	Katalitik riforming tarixi.....	196
7.2.	Jarayon kimyosi va termodinamikasi.....	197

7.3.	Riforming katalizatorlari.....	199
7.4.	Riforming jarayoni xomashyosi.....	207
7.5.	Riforming reaksiyalari.....	209

VIII-BOB. IZOMERIZATSIYA JARAYONI VA KATALIZATORLARI

8.1.	Yengil alkanlarning izomerizatsiyasi.....	217
8.2.	Jarayon kimyosi va termodinamikasi.....	219
8.3.	Xomashyo va jarayonni boshqarish.....	221
8.4.	Jarayon katalizatorlari.....	222

IX-BOB. TERMOGIDROKATALITIK JARAYONLAR VA KATALIZATORLARI

9.1.	Gidrotozalash jarayoni kimyosi va katalizatorlari.....	233
9.2.	Gidrotozalash katalizatorlari regeneratsiyasi.....	239
9.3.	Gidrokreking jarayoni kimyosi va katalizatorlari.....	241

X-BOB. ALKILLASH JARAYONLARI VA KATALIZATORLARI

10.1.	Alkillash jarayoni.....	249
10.2.	Olefinlarni izobutan bilan alkillash.....	249
10.3.	Alkillash jarayoni kimyosi.....	250
10.4.	Alkillash katalizatorlari.....	253

XI-BOB. POLIMERIZATSIYA JARAYONI VA KATALIZATORLARI

11.1.	Olefinlarni polimerlash.....	259
11.2.	Oligomerizatsiya jarayoni katalizatorlari.....	259
11.3.	Etilenni polimerlash jarayoni katalizatorlari.....	261
11.4.	Propilenni polimerlash jarayoni katalizatorlari.....	266

XII-BOB. GAZDAN SUYUQLIK OLISH JARAYONLARI VA KATALIZATORLARI

12.1.	Gazdan suyuqlik olish jarayoni.....	271
12.2.	Fisher-Tropsh sintezi.....	277
12.3.	Jarayon katalizatorlar.....	279
12.4.	Fisher-Tropsh sintezi texnologiyasi.....	282

XIII-BOB. GOMOGEN VA GETEROGEN KATALITIK JARAYON REAKTORLARI

13.1.	Katalitik jarayon reaktorlari.....	287
13.2.	Katalizator qatlami qo‘zg‘aluvchan va qo‘zg‘almas reaktorlar.....	291
13.3.	Reaktorlarga katalizatorni yuklash va bo‘shatish texnologiyasi.....	298
13.4.	Hozirgi zamon katalitik jarayon reaktorlari.....	302

XIV-BOB. KATALIZATOR YOYUVCHILARI VA PROMOTORLAR

14.1.	Yoyuvchilar.....	314
14.2.	Katalizator tayyorlashda ishlatiladigan asosiy yoyuvchilar.....	314
14.3.	Tabiiy yoyuvchilar.....	315
14.4.	Metall oksidli yoyuvchilar.....	317
14.5.	Aralash oksidlar.....	321
14.6.	Alyuminiy suboksidlari.....	322
14.7.	Glinozem va uning gidratlarining xossalari.....	322
14.8.	Alyuminiy oksidini olish usullari.....	323
14.9.	Alyumosilikatlar.....	323
14.10.	Seolitlar.....	325
14.11.	Boshqa turli yoyuvchilar.....	327
14.12.	Modifikatorlar va promotorlar.....	328
14.13.	Katalizatorlarni promotorlash.....	329

XV-BOB. QATTIQ KATALIZATORLAR ISHLAB CHIQARISH TEXNOLOGIYASI

15.1.	Qattiq katalizatorlar tasnifi.....	337
15.2.	Katalizatorlarga qo‘yilgan talablar.....	343
15.3.	Katalizator tayyorlash usullari.....	345
15.4.	Qattiq katalizatorlar ishlab chiqarish texnologiyalari.....	346
15.5.	Turli xil katalizatorlar tayyorlash usullari.....	351
15.6.	Skletli katalizatorlar tayyorlash.....	353
15.7.	Silliq va qattiq kontakt massalar.....	355

15.8.	Seolit asosli katalizatorlar.....	357
15.9.	Gibrid katalizatorlar.....	359
15.10.	Kompleks katalizatorlar.....	362
15.11.	Katalizatorlarni qaytarish.....	369

XVI-BOB. AMALIY MASHG‘ULOTLAR

16.1.	Gomogen katalizga oid hisoblash.....	374
16.2.	Geterogen katalizga oid hisoblash.....	378
16.3.	Qattiq katalizatorlarning fizik xossalariga oid hisoblash.....	380
16.4.	Katalitik reaksiyani aktivlanish energiyasini hisoblash.....	386
16.5.	Katalizatorlarning faolligini hisoblash.....	389
16.6.	Katalizatorlarning selektivligi va unumdorligini hisoblash.....	391

XVII-BOB. LABORATORIYA MASHG‘ULOTLARI

17.1.	Qattiq katalizatorlarni granulometrik tarkibini aniqlash.....	394
17.2.	Qattiq katalizatorlarni zichligini aniqlash.....	397
17.3.	Qattiq katalizatorlardagi suv miqdorini aniqlash.....	398
17.4.	Katalizatorlardagi koks miqdorini aniqlash.....	399
17.5.	Katalizatorlarni mexanik mustahkamligini va mexanik eskirishini aniqlash.....	402
17.6.	Qattiq katalizatorlarni indeks aktivligini aniqlash.....	406
17.7.	Alyumonikelmolibden katalizatorini tayyorlash.....	411
17.8.	Bag usuli yordamida nikel katalizatorlarini tayyorlash.....	412
	Izohli lug‘at.....	414

	Nazariy mashg‘ulotlarni mustahkamlash bo‘yicha berilgan test savollarining javoblari kaliti.....	423
	Foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati.....	424

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ.....	3

I ГЛАВА. ПОНЯТИЕ О КАТАЛИЗЕ

1.1. История катализа.....	6
1.2. Значение катализа в нефтегазохимической промышленности.....	13
1.3. Классификация и общие особенности катализа.....	15
1.4. Виды катализа.....	23
1.5. Теории катализа.....	29

II ГЛАВА. КАТАЛИЗАТОРЫ И ИХ ВЛИЯНИЯ НА ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

2.1. Общие понятия о катализаторах.....	47
2.2. Заводы производящие катализаторы.....	56
2.3. Влияние катализаторов на энергию активации реакции.....	70
2.4. Селективность катализатора.....	71
2.5. Влияние катализатора на равновесию реакции.....	74
2.6. Ускорения обратимых реакций с влиянием катализатора.....	74

III ГЛАВА. ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ

3.1. Фракционный состав твёрдых катализаторов.....	88
3.2. Плотность твёрдых катализаторов	91
3.3. Пористость катализатора и адсорбентов.....	93
3.4. Поверхность активных компонентов катализатора	98
3.5. Механическая прочность катализаторов.....	99
3.6. Пространственный состав катализатора.....	100
3.7. Кислотно – щелочные свойства катализаторов.....	101
3.8. Твёрдые катализаторы с кислотными свойствами.....	101
3.9. Стабильная активность катализаторов.....	102
3.10. Теплопроводность и теплоёмкость твёрдых катализаторов.....	107

3.11. Методы определения активности катализаторов.....	114
3.12. Определение стабильности катализаторов.....	124
3.13. Определение индекса активности катализаторов.....	125

IV ГЛАВА. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА АКТИВНОСТЬ КАТАКАТЛИЗАТОРОВ

4.1. Влияния температуры.....	131
4.2. Влияния давления.....	132
4.3. Влияние концентрации реагентов.....	132
4.4. Влияние степени раздробленности катализаторов.....	135
4.5. Влияние дополнительных добавок используемых в каталитических процессах.....	136

V ГЛАВА. ТОКСИЧНОСТЬ И КОКСУЕМОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА

5.1. Токсичность катализаторов.....	146
5.2. Обратимая, необратимая, куммулятивная и благоприятная дезактивация.....	153
5.3. Меры предотвращения токсичности.....	158
5.4. Сроки применения катализатора.....	158
5.5. Старение катализатора	159
5.6. Коксования.....	160
5.7. Предотвращение коксообразования катализатора	162
5.8. Процесс регенерация.....	163
5.9. Обработка восстановленных катализаторов.....	165

VI-ГЛАВА. ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА И КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА

6.1. История развития процесса	173
6.2. Химизм и механизм процесса каталитического крекинга.....	177
6.3. Сырьё каталитического крекинга.....	182
6.4. Катализаторы крекинга.....	183
6.5. Роль цеолита и аморфных алюмосиликатов.....	186

6.6.	Производство катализатора крекинга.....	186
6.7.	Добавки в катализатор крекинга.....	181

VII-ГЛАВА. ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА И КАТАЛИЗАТОРЫ РИФОРМИНГА

7.1.	История каталитического риформинга.....	196
7.2.	Химизм и термодинамика процесса.....	197
7.3.	Катализаторы риформинга.....	199
7.4.	Сырьё процесса риформинга.....	207
7.5.	Реакции риформинга.....	209

VIII-ГЛАВА. ПРОЦЕСС ИЗОМЕРИЗАЦИИ И КАТАЛИЗАТОРЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

8.1.	Изомеризация легких алканов.....	217
8.2.	Термодинамика и химизм процесса.....	219
8.3.	Сырьё и управление процесса.....	221
8.4.	Катализаторы процесса.....	222

IX-ГЛАВА. ТЕРМОГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ

9.1.	Катализаторы и химизм процесса гидроочистки.....	233
9.2.	Регенерация катализаторов гидроочистки.....	239
9.3.	Катализаторы и химизм процесса гидрокрекинга.....	241

X-ГЛАВА. ПРОЦЕССЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ АЛКИЛИРОВАНИЯ

10.1.	Процесс алкилирования.....	249
10.2.	Алкилирование изобутана олефинами.....	249
10.3.	Химизм процесса алкилирования.....	250
10.4.	Катализаторы алкилирования.....	253

XI-ГЛАВА. ПРОЦЕСС И КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

11.1.	Полимеризация олефинов.....	259
11.2.	Катализаторы процесса олигомеризации.....	259

11.3. Катализаторы процесса полимеризация этилена.....	261
11.4. Катализаторы процесса полимеризация пропилена.....	266

XII-ГЛАВА. КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОСТИ ИЗ ГАЗОВ

12.1. Процесс жидкости из газов.....	271
12.2. Синтез Фишер-Тропша.....	277
12.3. Катализаторы процесса.....	279
12.4. Технология синтеза Фишер-Тропша.....	282

XIII ГЛАВА. РЕАКТОРЫ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

13.1. Реакторы каталитических процессов	287
13.2. Реакторы с подвижным и неподвижным слоем катализатора	291
13.3. Технологии загрузки и выгрузки катализаторов в реакторах	298
13.4. Современные реакторы каталитических процессов	302

XIV ГЛАВА. НОСИТЕЛИ И ПРОМОТОРЫ КАТАЛИЗАТОРА

14.1. Носители катализаторов.....	314
14.2. Основные носители применяемых в приготовление катализатора.....	314
14.3. Природные носители.....	315
14.4. Носители оксида металлов.....	317
14.5. Смешенные оксиды.....	321
14.6. Субоксиды алюминия	322
14.7. Свойства глинозема и его гидраты	322
14.8. Методы получения оксида алюминия	323
14.9. Алюмосиликаты	323
14.10. Цеолиты.....	325
14.11. Другие виды носителей	327
14.12. Промоторы и модификаторы	328
14.13. Промотирование катализаторов	329

XV ГЛАВА. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ТВЁРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

15.1.	Характеристики твёрдых катализаторов	337
15.2.	Требование к катализаторам	343
15.3.	Способы приготовления катализатора	345
15.4.	Технология производства твёрдых катализаторов	346
15.5.	Способы приготовления различных видов катализатора	351
15.6.	Приготовления скелетных катализаторов.....	353
15.7.	Твёрдые и мягкие контактные массы.....	355
15.8.	Цеолитные катализаторы	357
15.9.	Гибридные катализаторы.....	359
15.10.	Комплексные катализаторы.....	362
15.11.	Восстановление катализатора	369

XVI-ГЛАВА. ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ

16.1.	Расчеты по гомогенному катализу.....	374
16.2.	Расчеты по гетерогенному катализу.....	378
16.3.	Расчеты по физическим свойствам твердых катализаторов.....	380
16.4.	Расчет энергии активации каталитических реакций.....	386
16.5.	Расчет активности катализаторов.....	389
16.6.	Расчет эффективности и селективности катализаторов.....	391

XVII-ГЛАВА. ЛАБОРАТОРНЫЕ ЗАНЯТИЯ

17.1.	Определение гранулометрического состава твердых катализаторов.....	394
17.2.	Определение плотности твердых катализаторов.....	397
17.3.	Определение количества воды в твердых катализаторов.....	398
17.4.	Определение количества кокса в катализаторе.....	399
17.5.	Определение механической прочности и механического старение катализаторов.....	402

17.6.	Определение индекса активности твердых катализаторов.....	406
17.7.	Приготовление алюмоникельмолиденового катализатора.....	411
17.8.	Приготовление никелевого катализатора методом Бага.....	412
Глоссарий.....		414
Ключи ответов к тестам по закреплению теоретических занятий.....		423
Список использованной литературы		424

C O N T E N T S

INTRODUCTION.....	3
 CHAPTER I. CONCEPTS ABOUT THE CATALYSIS	
1.1. History of Catalysis	6
1.2. The role of catalysis in the oil-gas chemical industry	13
1.3. Classification and general features of catalysis	15
1.4. Types of catalysis	23
1.5. Theories of catalysis	29
 CHAPTER II. CATALYSTS AND THEIR INFLUENCE ON CHEMICAL REACTIONS	
2.1. General concepts about catalysts	47
2.2. Catalyst manufacturing plants	56
2.3. The effect of catalysts on the activation energy of the reaction.....	70
2.4. Catalyst selectivity	71
2.5. The effect of the catalyst on the equilibrium of the reaction	74
2.6. Acceleration of reversible reactions under influence of catalyst.....	74
 CHAPTER III. PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF CATALYSTS	
3.1. Fractional composition of solid catalysts	88
3.2. Density of solid catalysts	91
3.3. The porosity of the catalyst and adsorbents	93
3.4. The surface of the active components of the catalyst	98
3.5. The mechanical durability of the catalysts	99
3.6. The spatial composition of the catalyst	100
3.7. Acid - base properties of catalysts.....	101
3.8. Solid catalysts with acidic properties	101
3.9. Stable activity of the catalyst	102
3.10. Thermal conductivity and thermal capacity of solid catalysts.....	107
3.11. Determination methods of catalyst activity	114

3.12.	Determination of catalyst stability	124
3.13.	Determination of the catalyst activity index	125

CHAPTER IV. INFLUENCE OF DIFFERENT FACTORS ON THE ACTIVITY OF CATALYSTS

4.1.	The effect of the temperature	131
4.2.	The effect of the pressure	132
4.3.	The effect of reagent concentration	132
4.4.	The effect of the degree of fragmentation of the catalysts	135
4.5.	The effect of additional additives used in catalytic processes.....	136

CHAPTER V. TOXICITY AND COCKING CAPACITY OF THE CATALYST

5.1.	Catalyst toxicity	146
5.2.	Reversible, irreversible, cumulative and beneficial decontamination.....	153
5.3.	Toxicity precautions	158
5.4.	Catalyst use period	158
5.5.	Catalyst aging.....	159
5.6.	Cocking capacity.....	160
5.7.	Catalyst coxing prevention	162
5.8.	Regeneration process.....	163
5.9.	Treatment of reduced catalysts	165

CHAPTER VI. CATALYTIC CRACKING PROCESS AND CRACKING CATALYSTS

6.1.	Process development history	173
6.2.	The chemistry and mechanism of the catalytic cracking process.....	177
6.3.	Catalytic cracking feedstock.....	182
6.4.	Cracking catalysts.....	183
6.5.	Role of zeolite and amorphous aluminosilicates.....	186
6.6.	Cracking catalyst production.....	186

6.7.	Cracking catalyst additives.....	181
CHAPTER VII. CATALYTIC REFORMING PROCESS AND REFORMING CATALYSTS		
7.1.	History of catalytic reforming.....	196
7.2.	Process chemistry and thermodynamics.....	197
7.3.	Reforming catalysts.....	199
7.4.	Raw materials of the reforming process.....	207
7.5.	Reforming reactions.....	209
CHAPTER VIII. ISOMERIZATION PROCESS AND ISOMERIZATION CATALYSTS		
8.1.	Isomerization of light alkanes.....	217
8.2.	Thermodynamics and process chemistry.....	219
8.3.	Raw materials and process control.....	221
8.4.	Process catalysts.....	222
CHAPTER IX. THERMO-HYDROCATALYTIC PROCESSES AND CATALYSTS		
9.1.	Catalysts and chemistry of the hydrotreating process.....	233
9.2.	Regeneration of hydrotreating catalysts.....	239
9.3.	Catalysts and chemistry of the hydrocracking process.....	241
CHAPTER X. ALKYLATION PROCESSES AND CATALYSTS		
10.1.	Alkylation process.....	249
10.2.	Alkylation of isobutane with olefins.....	249
10.3.	The chemistry of the alkylation process.....	250
10.4.	Alkylation catalysts	253
CHAPTER XI. POLYMERIZATION PROCESS AND CATALYSTS		
11.1.	Polymerization of olefins.....	259
11.2.	Oligomerization catalysts.....	259
11.3.	Ethylene polymerization process catalysts.....	261
11.4.	Propylene polymerization process catalysts.....	266

CHAPTER XII. CATALYSTS AND PROCESSES OF OBTAINING LIQUID FROM GASES

12.1.	Liquid-to-gas process.....	271
12.2.	Fischer-Tropsch synthesis.....	277
12.3.	Process catalysts.....	279
12.4.	Fischer-Tropsch synthesis technology.....	282

CHAPTER XIII. REACTORS OF HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS PROCESSES

13.1.	Catalytic process reactors	287
13.2.	Reactors with moving and fixed bed	291
13.3.	Technologies for loading and unloading of catalysts in reactors	298
13.4.	Modern catalytic process reactors	302

CHAPTER XIV. CARRIERS AND PROMOTERS OF THE CATALYSTS

14.1.	Carriers of the catalysts	314
14.2.	Main carriers used in catalyst production.....	314
14.3.	Natural carriers	315
14.4.	Metal oxide carriers	317
14.5.	Mixed oxides	321
14.6.	Aluminum suboxides	322
14.7.	Properties of alumina and its hydrates	322
14.8.	Methods for producing aluminum oxides	323
14.9.	Aluminum silicates	323
14.10.	Zeolites.....	325
14.11.	Other types of carriers	327
14.12.	Promoters and modifiers	328
14.13.	Catalyst promotion	329

CHAPTER XV. TECHNOLOGY OF PRODUCTION OF SOLID CATALYSTS

15.1.	Characteristics of solid catalysts	337

15.2.	Catalyst requirement	343
15.3.	Catalyst preparation methods	345
15.4.	Technology for the production of solid catalysts	346
15.5.	Methods for preparing various types of catalyst	351
15.6.	Skeletal catalyst preparation	353
15.7.	Solid and soft contact masses	355
15.8.	Zeolite catalysts	357
15.9.	Hybrid catalysts	359
15.10.	Complex catalysts	362
15.11.	Catalyst reduction	369

CHAPTER XVI. WORKSHOPS

16.1.	Homogeneous catalysis calculations.....	374
16.2.	Heterogeneous catalysis calculations.....	378
16.3.	Calculations for the physical properties of solid catalysts.....	380
16.4.	Calculation of the activation energy of catalytic reactions.....	386
16.5.	Calculation of catalyst activity.....	389
16.6.	Calculation of the efficiency and selectivity of catalysts.....	391

CHAPTER XVII. LABORATORY EXERCISES

17.1.	Determination of particle size distribution of solid catalysts.....	394
17.2.	Determination of the density of solid catalysts.....	397
17.3.	Determination of the amount of water in solid catalysts.....	398
17.4.	Determination of the amount of coke in the catalyst.....	399
17.5.	Determination of mechanical strength and mechanical aging of catalysts.....	402
17.6.	Determination of the activity index of solid catalysts.....	406
17.7.	Preparation of alumina-nickel-molybde catalyst.....	411
17.8.	Preparation of nickel catalyst by the Bagh method.....	412
	Glossary	414

Answering keys to tests to consolidate theoretical studies.....	423
List of references	424

	Maxmudov Muxtor Jamolovich – kimyo fanlari doktori (DSc). 1988 yilda Buxoro viloyati Buxoro tumanida tugʻilgan. 1 ta oʻquv qoʻllanma, 1 ta elektron darslik, 2 ta monografiya, 50 dan ortiq ilmiy maqolalar, 30 dan ortiq tezislar muallifi. Hozirda Buxoro muhandislik – texnologiya instituti «Neftni qayta ishlash texnologiyasi» kafedrasida dotsenti.
	Tilloyev Lochin Ismatillayevich – 1987 yilda Buxoro viloyati Gʻijduvon tumanida tugʻilgan. 2 ta oʻquv qoʻllanma, 3 ta elektron darslik, 35 dan ortiq ilmiy maqolar, 30 dan ortiq tezislar muallifi. Hozirda Buxoro muhandislik – texnologiya instituti «Neftni qayta ishlash texnologiyasi» kafedrasida tayanch doktoranti.
	Adizov Bobir Zamirovich – texnika fanlari doktori. 1982 yilda Buxoro viloyati Buxoro shahrida tugʻilgan. 1 ta darslik, 2 ta oʻquv qoʻllanma, 2 ta monografiya, 1 ta patent, 50 dan ortiq ilmiy maqolar, 60 dan ortiq tezislar muallifi. Hozirda «Uzbekneftgaz» AJ ga qarashli «UNG training» MCHJ yagona taʼlim markazi direktori.
	Alimov A'zam Anvarovich – pedagogika fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD), dotsent. 1985 yilda Buxoro viloyati Qorako'l tumanida tugʻilgan. 1 ta darslik, 2 ta oʻquv qoʻllanma, 2 ta elektron darslik, 1 ta monografiya, 30 dan ortiq ilmiy maqolalar, 20 dan ortiq tezislar muallifi. Hozirda Buxoro muhandislik – texnologiya instituti «Neftni qayta ishlash texnologiyasi» kafedrasida mudiri.
	Naubeyev Temirbek Xasetullayevich – kimyo fanlari nomzodi, dotsent. 1977 yilda Qoraqalpogʻiston Respublikasi Kegeyli tumanida tugʻilgan. 3 ta elektron darslik, 1 ta monografiya, 50 dan ortiq ilmiy maqolalar, 100 dan ortiq tezislar muallifi. Hozirda Berdaq nomidagi Qoraqalpogʻiston davlat universiteti «Neft va gaz texnologiyasi» kafedrasida mudiri.