

665
M50

**Maxmudov M.J., Bozorov G.R., Adizov B.Z.,
Hayitov R.R., Tilloyev L.I.**

NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ

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

*Maxmudov M.J., Bozorov G'.R., Adizov B.Z.,
Hayitov R.R., Tilloyev L.I.*

NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ

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

*O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi tomonidan
5321400-Neft-gazkimyo sanoati texnologiyasi ta'lim yo'nalishi talabalari uchun
o'quv qo'llanma sifatida tavsiya etiladi*

BUXORO – 2020
«DURDONA» NASHRIYOTI

24.54ya73

544.4:665.6/.7

N 50

Maxmudov, M.J.

Neft-gazkimyo sanoatida kataliz [Matn]: o'quv qo'llanma / Maxmudov M.J., Bozorov G'.R., Adizov B.Z., Hayitov R.R., Tilloyev L.I. - BUXORO : "Sadriddin Salim buxoriy" Durдона nashriyoti, 2020. - 324 bet.

KBK 24.54ya73

UO'K 544.4:665.6/.7

TAQRIZCHILAR:

Eshmetov I.D.

– O'zRFA Umumiy va noorganik kimyo instituti «Kolloid kimyo» laboratoriyasi mudiri, professor.

Fozilov S.F.

– Buxoro muhandislik – texnologiya instituti «GKQIT» kafedrası mudiri, professori, texnika fanlari doktori.

Bugungi kundagi neft va gazni qayta ishlash, neft-gazkimyo sanoatlari uchun katalizatorlar ishlab chiqaruvchi xorijiy va mahalliy korxonalar va ulardagi mahsulotlar turlari va ushbu mahsulotlarning fizik – kimyoviy xossalari haqida keng ma'lumotlar keltirilgan. Katalizatorlarning katalitik jarayonlardagi ta'sir etish mexanizmi, ularning katalitik faolligiga ta'sir etuvchi tashqi omillar, zaharlanishi va eskirishi, katalizatorlarni qayta tiklash hamda katalitik jarayon vaqtida ularning faolligini boshqarishining yo'llari to'liq ochib berilgan.

Neft va gazni qayta ishlash jarayonlari, yangi moddalar va materiallar sintezidagi katalizning fizik – kimyoviy asosi o'quv qo'llanmaning nazariy boblarida ochib berilgan. Uglevodrodlarni qayta ishlashdagi sanoat katalizatorlarini tayyorlash texnologiyalari va ularni jarayonlar uchun tanlashdagi asosiy nazariy qonuniyatlarga alohida to'xtanilib o'tilgan.

ISBN 978-9943-6708-4-6

© Maxmudov M.J., Bozorov G'.R.,
Adizov B.Z., Hayitov R.R., Tilloyev L.I.

83504 201

SO'Z BOSHI

Bugungi kunda dunyodagi neft va gaz zahiralari mavjud davlatlarining asosiy iqtisodiy tayanchlaridan biri bu – neft va gazni qayta ishlash sanoatidir. O'zbekistonda ham neft va gazni qayta ishlash sanoatini rivojlantirishga, iqtisodiy samaradorlikni oshirishga, bu orqali esa iqtisodiy barqaror va tizimli rivojlanib boruvchi sanoatni tashkil etish uchun jiddiy qadamlar qo'yilmoqda.

Hozirgi zamon neft va gaz sanoatining iqtisodiy rivojlanishi – bu ushbu sanoat tomonidan zamonaviy va ekologik toza neft va gaz mahsulotlari ishlab chiqarish, shu asosida esa yangi jarayonlar, texnologiyalar, qurilmalar, katalizatorlar, standartlar ishlab chiqish va amaliyotga tadqiq etish bilan chambarchas bog'liqdir. Bu esa o'z navbatida, mahalliy ishlab chiqaruvchilar oldiga bir nechta muammolarni qo'yadiki, ushbu muammolarning yechimi zamonaviy katalizni amaliyotga tadbiq qilish orqali yechiladi. Chunki neft mahsulotlarining sifatini oshiruvchi jarayonlarning deyarli barchasi katalitik jarayonlar hisoblanadi.

Yuqoridagilarni inobatga olgan holda, neft va gazkimyo sanoatida katalizning o'rni, 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.

O'quv qo'llanma oliy o'quv yurtlarining bakalavriat talabalari, magistrantlar, neft va gazni qayta ishlash zavodlari muhandis – texnolog xodimlar uchun mo'ljallangan. Ushbu o'quv qo'llanmada 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.

O'quv qo'llanma neft-gazkimyo sanoati texnologiyasi yo'nalishi Davlat ta'lim standarti bo'yicha bakalavr darajasiga qo'yilgan bilim va ko'nikmalardan kelib chiqqan holda tayyorlangan bo'lib, to'qqiz bobdan iborat. Ushbu o'quv qo'llanmada kataliz rivojlanish tarixi, katalizning neft-gazkimyo sanoatidagi ahamiyati, katalizning klassifikatsiyasi va umumiy xususiyatlari, kataliz turlari, kataliz nazariyalari, katalizatorlar va ularning kimyoviy reaksiyaga ta'siri, katalizatorlarning fizik – kimyoviy xossalari, katalizatorlar faolligiga ta'sir etuvchi omillar, katalizator zaharlanishi va kokslanishi, neft-gazkimyo sanoatidagi katalitik jarayon katalizatorlari, gomogen va geterogen katalitik jarayon reaktorlari, katalizator yoyuvchilari va promotorlari, qattiq katalizatorlar ishlab chiqarish texnologiyalari bayon qilingan.

Mualliflar o'quv qo'llanma qo'lyozmasini o'qib chiqib, o'zlarining qimmatli maslahatlarini bergan O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti professori I. Eshmetovga, «Neft-gazkimyo sanoati texnologiyasi» kafedrası professori, texnika fanlari doktori S.F.Fozilov va «Neft-gazkimyo sanoati texnologiyasi» kafedrası professori, kimyo fanlari doktori H.B. Do'stovga o'zining chuqur minnatdorchiligini izhor etadi.

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.

O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha Harakatlar strategiyasining uchinchi yo'nalishida «yuqori texnologiyali qayta ishlash tarmoqlarini, eng avvalo, mahalliy xomashyo resurslarini chuqur qayta ishlash asosida yuqori qo'shimcha qiymatli tayyor mahsulot ishlab chiqarishni jadal rivojlantirishga qaratilgan sifat jihatidan yangi bosqichga o'tkazish orqali sanoatni yanada modernizatsiya va diversifikatsiya qilish»¹ vazifalari belgilab berilgan. Bu borada, jumladan, mahalliy neft mahsulotlarini qayta ishlash orqali zamonaviy ekologik talablarga javob beruvchi yoqilg'ilar ishlab chiqarishga yo'naltirilgan ilmiy tadqiqotlar muhim ahamiyat kasb etadi.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 7 fevraldagi PF-4947-son «2017-2021 yillarda O'zbekiston Respublikasini rivojlantirishning beshta ustuvor yo'nalishi bo'yicha Harakatlar strategiyasi» to'g'risidagi Farmonlari va 2017

¹ Узбекистон Республикасини янада ривожлантириш буйича «Харакатлар стратегияси» туғрисида. Узбекистон Республикаси Президенти фармони.

yil 23 avgustdagi PQ-3236-son «2017-2021 yillarda kimyo sanoatini rivojlantirish dasturi» to'g'risidagi Qarori hamda mazkur faoliyatiga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishga ushbu o'quv qo'llanma muayyan darajada xizmat qiladi.

Bugungi kunda mahalliy neftni qayta ishlash va neft kimyosi sanoatining dolzarb muammosi – bu ekologik xossalari yaxshilangan Yevropa talablariga javob beruvchi motor yoqilg'ilari ishlab chiqarishdan iboratdir. Keltirilgan muammolarni neft va gazni qayta ishlash zavodlarini modernizatsiya qilmasdan turib, yechib bo'lmaydi. Bu o'z navbatida neft va gaz resurslarini qayta ishlash uchun yangi zamonaviy va energiya tejankor texnologiya joriy etishni talab qiladi. Bugning zaminida neft va gazni qayta ishlashning zamonaviy texnologik jarayonlarining asosi bo'lgan katalitik jarayonlar yotadi.

Katalitik jarayonlarni amaliyotda qo'llash yuqori iqtisodiy samarador hisoblanadi. Katalizatorlarni qo'llash amaliy kimyo va kimyo sanoatida keng tadqiq qilinadi. Kataliz – qiyin hodisa, uni o'rganish uchun qattiq jismlarni tuzilishi va yuzasi, reaksiya mexanizmi, kimyoviy reaktorlarni ishlash rejimi va ularni loyihalash kabilarni tadqiq qilishni talab etadi.

Ushbu o'quv qo'llanmada yuqorida keltirilgan muammolarni yechimiga qaratilgan mahalliy va xorijiy tadqiqotlar natijalari, kataliz va uning turlari, katalizatorlar va ularning katalitik reaksiyaga ta'sir etish mexanizmi, katalitaztorlarning katalitik faolligi va unga ta'sir etuvchi omillar, fermentativ kataliz, gomogen va geterogen kataliz, katalizator yoyuvchilari, katalizatorlar selektivligi, katalizatorlarning faollanish energiyasi, katalitik jarayonlar, katalitik jarayonlarning borish mexanizmi va ularga ta'sir etuvchi omillar va boshqa kataliz to'g'risidagi qonuniyatlar va zamonaviy texnologiyalar tahlili keltirilgan.

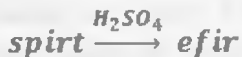
I-BOB. KATALIZ TO'G'RIDA TUSHUNCHA

1.1. KATALIZ TARIXI

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.

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.

NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ

XVII asrda sulfat kislotalari 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 hodisalarini 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 SO_2 ning SO_3 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 Sabatier 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 xossalarini 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 $ZnO - Cr_2O_3$ 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 alkilash, 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 C_3-C_4 ni izobutanga izomerlash, buning natijasida yuqori darajadagi aviasiya benzinining tarkibiy qismlari bo'lgan C_7-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 Fischer-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.

NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ

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 H₂ 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

Sanoatlashtirilgan yili	Jarayon	Katalizator	Mahsulotlar
1939 – 1945	Degidrogenlash	Pt – Al ₂ O ₃	Metilsiklogeksandan toluol
	Degidrogenlash	Cr ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃	<i>n</i> -Butandan butadien
	Alkanlar izomerizatsiyasi	AlCl ₃	<i>n</i> -Alkanlardan izo-C ₇ – C ₈
1946 – 1960	Aromatik uglevodorodlarni oksidlash	V ₂ O ₅	Naftalindan ftal angidridi va o-ksilol
	Gidrokreking	Ni – alyumosilikat	Og'ir neft fraksiyalaridan yengil neft mahsulotlari

1961 – 1970	Polimerizasiya (Singler – 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
	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, alyumosilikat- lar	Neftrning 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	Gazoydan 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 ₄ 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-almashgan 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	n-Butandan malein angidrid
	Suyuqlikda polimerizatsiya (Unipol)	Singler – Natta turidagi	Polietilen va polipropilen

1981 – 1985	Uglevodlar sintezi (Shell)	1. Co-(Zr,Ti)-SiO ₂ 2. Co-(Zr,Ti)-SiO ₂	(CO+H ₂) dan 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 gidroxinon 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 degidrogenizasiyasi (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 «*catalys*» 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

83504

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 elektrodalarda 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 umumiyligi 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 shakllantiriladi. 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)

NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ

egallaydi: bunda katalizator – murakkab tarkib va tuzilishdagi polimer oqsil molekulalaridan iborat.

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

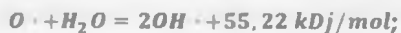
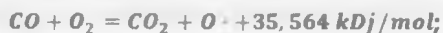
1.3-jadval

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

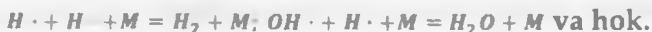
Guruh	Reaksiya borishi fazasi	Katalizator fazasi	Guruh	Reaksiya borishi fazasi	Katalizator fazasi
1	G	S	5	S	Q
2	G	Q	6	Q	G
3	S	G	7	Q	S
4	S	S	8	Q	Q

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

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 guruh (G-S): vanadiy katalizatorlarda SO_2 ning SO_3 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 H_3PO_4 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 krekengi, alyumokobalt-molibden yoki alyumo-nikel-molibden oksid katalizatorlar ishtirokida neft fraksiyalari krekengi, kumush katalizatorida etilenning etilen oksidiga oksidlanishi, platina katalizatorida parafin uglevodorodlarni degidrogenlash va boshqa jarayonlarda qo'llaniladi. Qattiq katalizatorlar sharixsimon, tabletkasimon, mikrosfera, Rashig halqasi va boshqa shakllarda qo'llaniladi. Bu katalizator qatlamlarini reaktorlarda qulay joylashtirish va reaksiyon 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, BF₃). Mazkur katalizatorlar ishtirokida qattiq parafinlarni izoparafinlarga izomerizatsiyasi, qattiq olefinlarning gidroxlorlash 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 KMnO₄, KClO₂, HgO, Ag₂O bo'lishi mumkin. Mazkur birikmalarning parchalanishi jarayonini tezlashtiruvchi katalizatorlar bo'lib, MnO₂, Co₃O₄, Fe₂O₃, 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.

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_2O_3) tashuvchilarda Ni, Pd, Pt, Co,
CO ni CH_4 gacha gidrogenlash	Ni/ Sr_2O_3 , Al_2O_3
Fisher-Tropsh sintezi	Co/MgO; Co/ ThO_2 ; Fe, Cu, Ni/ Al_2O_3
CO va H_2 dan (metanol) spirtlar sintezi	Zn/ Cr_2O_3 ; Zn, Cu/ Al_2O_3
Ammiak sintezi	Fe- K_2O / Al_2O_3
CO konversiyasi	Fe_2O_3 - Cr_2O_3
CH_4 konversiyasi	Termik barqaror Al_2O_3 tashuvchilarda Ni
C_2H_4 ning etilen oksidigacha oksidlash	Inert tashuvchilarda Ag
CH_3OH ni formaldegidgacha oksidlash	Ag, molibdat Fe
Butilenni divinilgacha degidrogenlash	Cr_2O_3 - Al_2O_3
Geterolitik jarayonlar	
Uglevodorodlar krekingi	Al_2O_3 - SiO_2 , seolitlar
Uglevodorodlar izomerizatsiyasi va alkillash	AlCl_3 va Fridel-Krafts boshqa katalizatorlari
Olefinlar gidratatsiyasi	H_3PO_4 tashuvchilarda
Murakkab jarayonlar	
Riforming	Pt-Re/ Al_2O_3
Gidrokreking	Al-Co-Mo seolitlarda
Lebedev usuli bo'yicha etanoldan divinil olish	MgO-Zn- Al_2O_3

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.

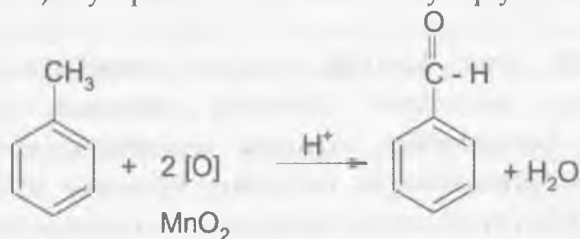
Kobalt nanozarrachalari etanolni oksidlash reaksiyalarida yuqori katalitik faollikni namoyon qiladi.

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. KATALIZNING TURLARI

Agar katalizator va reagentlar yoki ularning eritmasi umumiy bir fizik fazani namoyon etsa, bunday reaksiyaga *gomogen kataliz* deyiladi. Organik kislotalarning metall tuzlari,

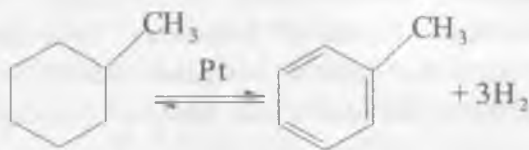
organometall komplekslar va Co, Fe va Rb karbonillari odatda *gomogen kataliz katalizatorlari* hisoblanadi. Gomogen kataliz reaksiyalariga quyidagilar misol bo'ladi. Co va Mn benzoatlari ishtirokida toluolning benzaldegidga oksidlanishi, olefinlarning gidratatsiyalanishi va mos keladigan aldegidlarga aylanish Co yoki Rh karbonil katalizatorlari ishtirokidagi reaksiyalarini keltirish mumkin. Masalan, toluoldan benzaldegid olish reaksiyasida reagentlar (toluol, marganes oksidi) va katalizator (sulfat kislotasi) 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,

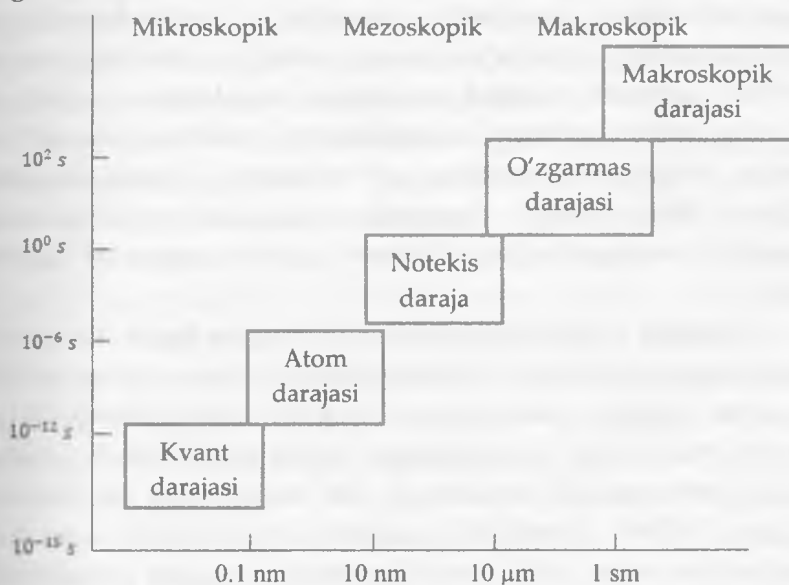
gidrotozalash, gidrokreking kabi jarayonlarni keltirish mumkin. Quyida geterogen katalizga misol qilib, katalitik riforming jarayonidagi asosiy reaksiyalardan bo'lmish naftenlarning degidrogenlanish reaksiyasi keltirish mumkin. Ushbu reaksiya reagentlari bug' ya'ni gaz fazada, katalizator esa qattiq 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.

Sirtagi 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 sirtlarning 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 nochiqli

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 $\text{Rh} - \text{Pt} - \text{CeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 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».

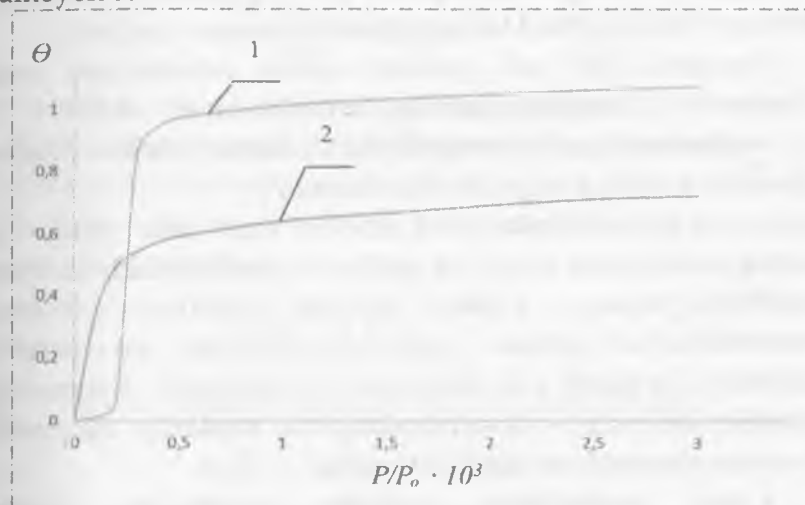
1.5. KATALIZ NAZARIYALARI

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 jihatdan 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, vodородli muhitda termik ishlov berilgan qurum va ayrim tipdagi silikagellar namoyon etadi.



1.2 – rasmi. Uglerod membranlari energetik bir xil yuzadagi kriptonning adsorbsiyalanish izotermasi (1) va uglerod membranlari energetik bir xil bo'lmagan yuzasi:

Θ – yutiluvchi modda molekullari bilan to'lgan yuza qismi (Kr); r/r_0 – Kr bug' bosimining Kr to'yingan bug' bosimiga nisbati

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:

- 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 molekularlar 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 molekulalari bilan band bo'lmagan yuza $1 - \Theta_A$ teng.

Adsorbent yuzasidagi molekulani 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 molekulalari bilan to'yingan yuza miqdoriga proporsionaldir:

$$\left(\frac{dn_a}{Sd\tau}\right) = k_a\Theta_A, \quad (1.2)$$

bu yerda: k_a va k_a – adsorbent uchun yutiluvchi molekulasining adsorbsiyalanish va desorbsiyalanish tezligi konstantasi; S – adsorbent yuzasi maydoni; τ – vaqt.

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

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

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

$$k_a(1 - \Theta_A)C_A = k_a\Theta_A \quad (1.4)$$

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 $b_A = k_a/k_a$ – adsorbsiya koeffisienti. O'z navbatida adsorbsiya va desorbsiya tezligi konstantasi quyidagi formula orqali hisoblanishi mumkin:

$$k_a = \frac{S_a}{(2\pi m k T)^{1/2}} \text{ va } k_a = k_{0_a} e^{\frac{\Delta H}{RT}}, \quad (1.6)$$

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 molekulari 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, adsorbsiyanayotgan molekularlarning 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 molekulariga 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 degidirlashda 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 degidirlash reaksiyasi yaxshi boradi:



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

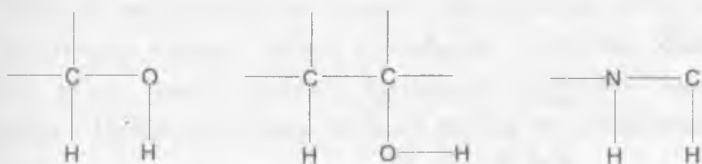
X.S. Teylor nazariyasi katalizatorning bir xil bo'lmagan yuzasini va bunday bir xilmaslikning (nuqsonlar) kataliz va adsorbsiyadagi ta'sirini tushuntirishga yordam beradi. Ammo bu nazariya, faol markazlarni tuzilishi va tarkibini, ularning energetik holatini, elementar bosqichlar kimyoviy va borish mexanizmlarini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

A.A. Balandinning kataliz haqidagi multiplet nazariyasi

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

Katalitik jarayon samarali borishi uchun, qattiq jism panjarasi va molekularning 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 panjaraarning tuzilishi kristall kimyo, fizika va kimyo qonuniyatlari asosida aniqlanadi.

A.A.Balandinning kataliz haqidagi multiplet nazariyasiga muvofiq, kataliz bu – katalitik jarayon reagent molekularini adsorbsiyalanish bosqichlaridan ketma-ket o'tib, reagent molekularini 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 molekulari indeks guruhilari bilan bir necha tiplarda ta'sirlashadi:



Indeksli gruppalar reagent molekularida 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

gruppalarining 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.

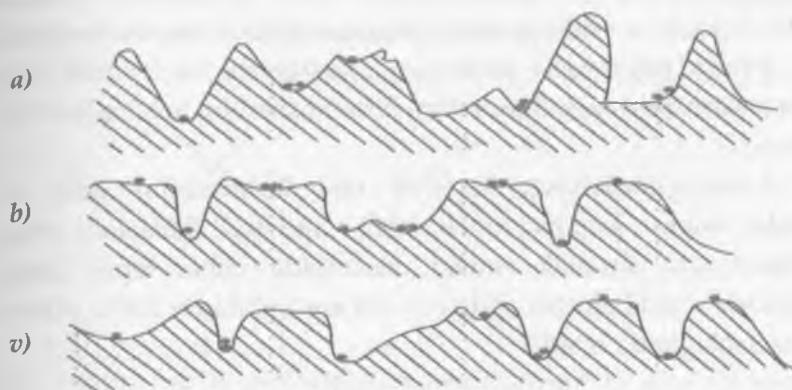
N.I.Kobozev ushbu nazariyani, ko'mir, kremniy oksidi, alyuminiy oksidi kabi kristall panjaraga ega bo'lgan tashuvchilar yuzasiga qoplangan metallarning katalitik xossalarini tushuntirish maqsadida taklif qilgan. Ma'lum bir ajralgan qatlam yuzasida metall bir, ikki, uch va undan ortiq atomlarga parchalangan. 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-atamlar soni; N_0 – Avagadro soni.

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



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.

➤ 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 ansabllarga faol ta'siri o'rganildi;

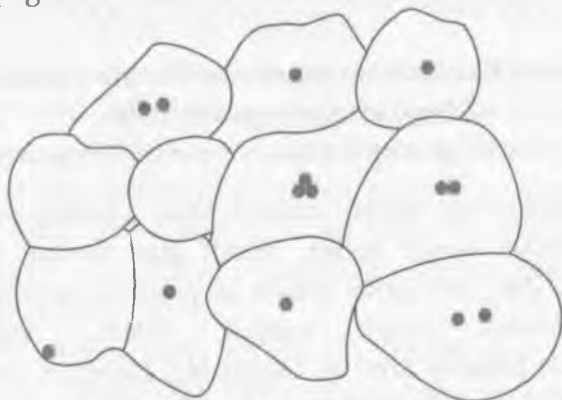
tashuvchining kristall yoki amorf fazasi yuzada, yopiq yacheyka namoyon etuvchi aralash tuzilishda bo'ladi. Ushbu yacheykalar metall faza atom ansambllarini migratsiyasi uchun maydonlarni namoyon etadi va ularning devorlari tashuvchi yuzasida atom ansambllarining keyingi qayta taqsimlanishiga yo'l qo'ymaydi.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

➤ metall atomlari tashuvchining migratsion yacheykalarida ehtimolliy 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 ansamblda uchta temir atomi bo'lganda o'tadi, etilenni gidrirlanishi ansambllarda ikkita platina atomi saqlaganda o'tadi.



1.4 – rasm. N.I. Kobozevni ansambllari

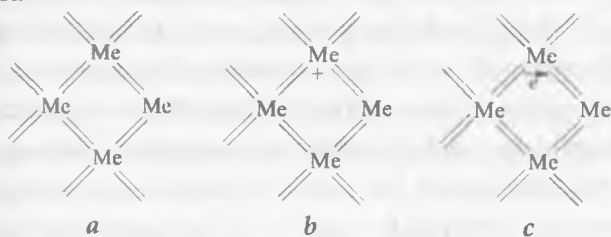
Ushbu ehtimollar asosida va tashuvchida yuzasidagi metall qatlamlarini katalitik tadqiqotlar materiallarini sharhlashda ehtimollik nazariyasini qo'llagan holda, kimyoviy reaksiya tezligini o'zgarishi Me atomlari ansambllari tarkibiga bog'liqligini analitik ifodasi olindi. Panjaralarning parametrlari va atomlar ansambllarining maqbul tarkibini aniqlashning tenglamasi ishlab chiqildi.

Katalizning elektron nazariyasi

Katalizning elektron nazariyasi asosan yarim o'tkazgichlar (Cu_2O , ZnO , V_2O_5 , yarim o'tkazgich xossali organik polimerlar)

uchun rivojlangan. Qattiq katalizatorlarda o'tkazuvchanlikni hosil bo'lish sxemasi 1.5 – rasmda keltirilgan.

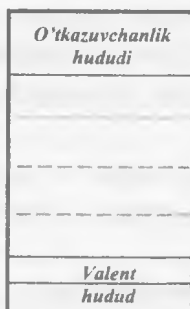
Chizmada metall atomlari o'zaro kovalent bog'langani keltirilgan.



1.5 – rasm. Yarim o'tkazgichning panjarasini tuzilishi sxemasi:

a – barcha bog'lar elektronlar bilan to'lgan (dielektrik); b – bog'lanishlarda elektronlar yetishmasligi; c – ortiqcha elektronlar

Nazariya qattiq jismning kvant-mexanik nazariyasiga asoslanadi. Ushbu nazariyaga asosan, qattiq jismda atomning energetik elektronlari energetik chiziqlarga parchalanadi. Bunda yarim o'tkazgichlarda qattiq jism (valent hudud) atomlari valentli elektronlarning energetik chizig'i va hayajonlangan elektronlar energetik chizig'i (o'tkazuvchanlik hududi) orasida bir oz tanaffus (yopiq hudud) mavjud bo'lib, ideal aralashmalarsiz kristall holatida elektronlarning energetik darajasi yo'q (1.6 – rasm).



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 qoraladi. 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 reaksiya 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

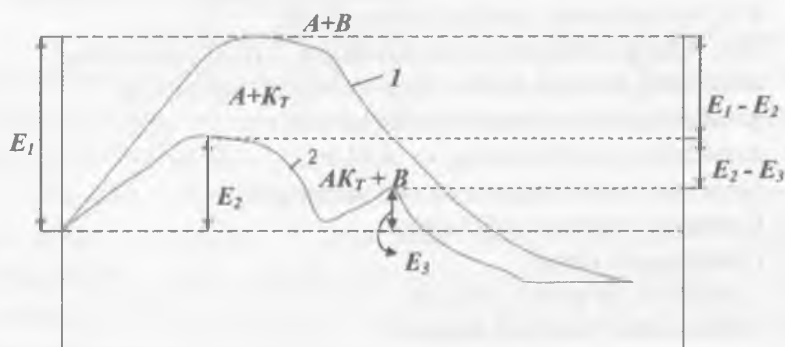
1. Katalizning rivojlanish tarixini tushuntiring.
2. Qadimda insonlar qanday katalizdan foydalanganlar?
3. Kataliz atamasi fanga qachon va kim tomondan kiritilgan?
4. Katalizni neft-gazkimyo sanoatidagi ahamiyati.
5. G.K. Boreskovning katalizga bergan ta'rifi.
6. Ostvaldning katalizatorga bergan klassik 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?

II BOB. KATALIZATORLAR VA ULARNING KIMYOVIIY 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.

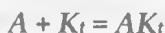


2.1 – rasm. Katalizatorli va katalizatorsiz reaksiyalar energiyasini o'zgarishi:

1 – egri chiziq – reaksiya katalizator ishtirokisiz borganda, 2 – egri chiziq – 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_1) hosil bo'ladi:



Keyingi bosqichda aktivlangan kompleks (AK_1), 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.

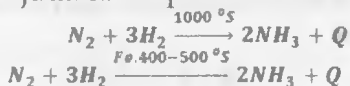
Boshlang'ich (1) va (2) energetik holat (reaksion sistemani) katalizator ishtirokida va katalizatorsiz bir xil bo'lib qoladi. Demak, katalizator kimyoviy muvozanatni o'zgartira olmaydi, chunki u reaksiya yo'nalishiga bog'liq emas.

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.



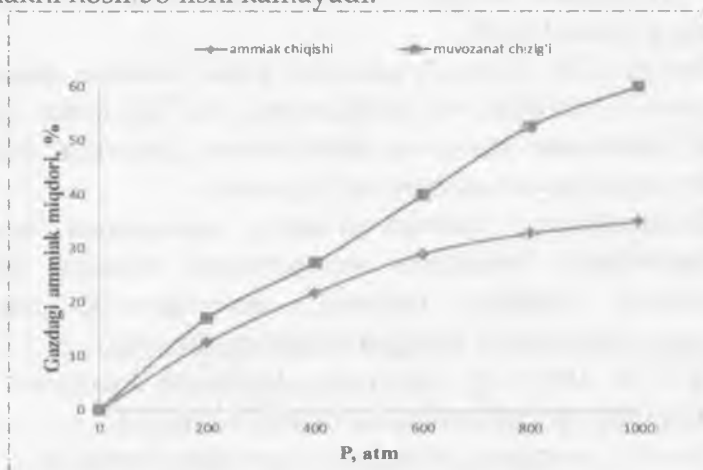
$$E_0 = 280 \text{ kJ/mol}$$

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

$E_0 = E_1$ – aktivlanish energiyasi.

$N_2 : H_2 =$	P, atm	NH ₃ , %	E, kJ/mol
1:3			
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.



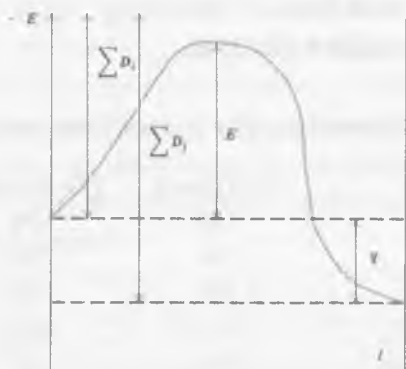
2.2 – rasm. Ammiak chiqishining bosimga bog'liqligi

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 reaksiyon 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_i – 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	ΣD_i , kDj/mol	N, %
$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot$	8,4	239	96
$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br\cdot$	5,0	189	97
$H + CH_3CHO \rightarrow H_2 + CH_3CO\cdot$	25,1	356	93
$H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5\cdot$	39,8	411	90
$OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3\cdot$	35,6	423	92
$OH + CH_3CHO \rightarrow H_2O + CH_3CO\cdot$	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	ΣD_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:

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

A va V molekular orasida bimolekulyar reaksiya uchun:

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

bu yerda: 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 koeffisienti yoki transmission koeffisient; f_i – ta'sirlashadigan molekular holatlari yig'indisi; f_{B} – faollashtirilgan kompleks holatlari yig'indisi (barqaror molekular uchun hisoblanadi, biroq faollashtirilgan kompleksning reaksiya yo'li bo'ylab siljishiga javob beradigan tebranma harakat erkinligining bitta darajasi hisobga olinmaydi).

Transmission koeffisient 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 koeffisient 1 ga juda yaqin bo'ladi.

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

Masalan:



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

$$C_{\text{B}} = K_{\text{ravn}} C_A C_B \exp(-E/RT), \quad (2.4)$$

bunda faollashtirilgan kompleks hosil bo'lish muvozanat konstantasi

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

Absolyut nolda hosil bo'lish energiyasi:

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

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

$$f_\pm = f_\pm \frac{1}{1 - \exp(-h\nu_0/kT)} \quad (2.7)$$

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:

$$\frac{1}{1 - \exp(-h\nu_0/kT)} \approx \frac{kT}{h\nu_0} \quad (2.8)$$

va

$$f'_\pm = f_\pm \frac{kT}{h\nu_0} \quad (2.9)$$

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

$$c_\pm = \frac{kT}{h\nu_0} \frac{f_\pm}{f_A f_B} \exp(-E/RT)$$

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 $\frac{kT}{h\nu_0}$, 1s davomida energetik to'siq cho'qqisi orqali faollashtirilgan kompleksning o'tishi ehtimolligiga teng bo'ladi. $\frac{f_\pm}{f_A f_B} \exp(-E/RT) C_A C_B$ ko'paytiruvchilar hamda muvofiq ravishda $\frac{f_\pm}{\prod_i c_i^{\nu_i}} \exp(-E/RT) \prod_i c_i^{\nu_i}$ sistema hajmi birligida faollashtirilgan komplekslar soniga teng bo'ladi.

Ta'sirlashadigan A va V molekullardan faollashtirilgan kompleksning hosil bo'lishi muvozanat konstantasi reaksiyaning erkin energiyasi orqali ifodalanishi mumkin:

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

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

Bundan kelib chiqadiki,

$$\left(\frac{f_z}{f_A f_B}\right) \exp(S/RT) \quad (2.11)$$

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 molekullarga nisbatan qanchalik tartiblashtirilgan bo'lishi kerak bo'lsa, entropiya shunchalik kamayadi va entropiya ko'paytiruvchisi $k = \chi \frac{k^* T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{(-E/RT)}$ 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 molekullari molekullar orasidagi reaksiyalarga o'tishda entropiya ko'paytiruvchisi 5 va undan ortiq marotaba kamayishi mumkin. Biroq turli molekullar 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 kkalga pasaytirish reaksiya tezligini 6 marotabaga, 15 kkalga esa 10^{11} marotabaga oshiradi.

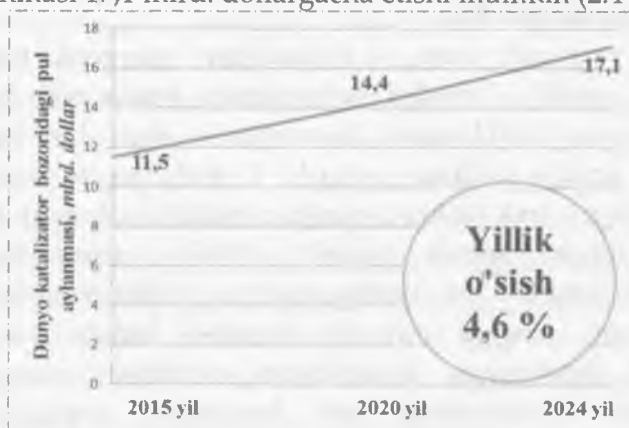
Molekula mavjudligini barqarorlashtiruvchi energetik to'siqlar (faollashtirish energiyalari) mavjudligi juda ham qulay omil bo'lib hisoblanadi. Agarda kompensatsiya to'liq bo'lganida va ko'rsatilgan energetik to'siqlar yo'qolganida bu juda katta halokatga olib kelardi: barcha ehtimolli reaksiyalar darhol 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 CHIQUARUVCHI 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'sish darajasi, mlrd. dollarda

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

- yonilg'i va neft kimyosi mahsulotlariga bo'lgan talabning o'sishi 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 region davlatlari (Hindiston va Xitoy) hisobiga o'sishi taxmin qilinmoqda. Asosan katalitik kreking, gidrotozalash va gidrokreking jarayonlari katalizatorlariga talabning oshishi kutilmoqda.

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).

**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

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» OAJ 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.

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 7+10 10+15 78 3	5+7 7+10 10+15 78 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 ₂ O) ga qayta hisoblanganda, %	0,7	0,9
Alyuminiyning massa ulushi alyuminiy (Al ₂ O ₃)(III) oksidga qayta hisoblanganda, %	0,015	0,019
Kalsiyning massa ulushi kalsiy oksid CaOga 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 bug', bug'-karbonat kislota va havo konversiyasi uchun mo'ljallangan.

Joylash: toza, quruq, germetik berkitiladigan 50-100 dm³ sig'imli po'lat bochkalar yoki 40 dm³ sig'imli metall flyagalarda.

Tashish: transportning barcha turlarida.

2.5 – jadval

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

Ko'rsatkichlar nomi	Markalar			
	«S-15»	«S-20»	«K-15»	«K-20»
Tashqi ko'rinishi	Silindrlar		Halqalar	
	Kulrang yoki och kulrang g'ovakli donalar			
Hajmiy zichligi, kg/dm³	1,0÷1,3	0,9÷1,2	1,0÷1,3	0,8÷1,1
Deformasiyalangan donalarning massa ulushi, %, ko'p emas	6	8	9	10
Maydalarining massa ulushi, %, ko'p emas	2,0	2,0	3,0	3,0
Donalar o'lchami, mm, kam emas	15,0÷1,0	20,0÷1,0	15,0÷1,0	20,0÷1
	15,0÷1,0	20,0÷1,0	3,0 15,0÷1,0	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.

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

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:	20	15
-o'rtacha	12	18
-minimal		
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

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: metallan 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.

**«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 o'rta haroratli konversiyasi katalizatori

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

"OXK-02" katalizatorining sinov to'pini ishlab chiqarish 2001 yilda sinov-sanoat tajribalarini o'tkazish 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 o'rta haroratli konversiyasi katalizatorlarining fizik – kimyoviy xossalari

Ko'rsatkichlarning nomlari	«OHK-2»	«OHK-02E»
Tashqi ko'rinishi	silindr shaklidagi, jigarrang tabletkalar	silindr shaklidagi, jigarrang ekstrudatlar (chuvalchangsimon)
Tabletkalar o'lchami, 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		
- o'rtacha	2,5	2,5
- minimal	1,2	1,5
(900±10)°C haroratda qizdirishda yo'qotishning massa ulushi, %, ko'p emas	15	15

NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ

Temirning massa ulushi temir oksidi Fe_2O_3 (III) ga qayta hisoblanganda, %, kam emas	6,2 +7,0	6,2+7,0
Misning massa ulushi mis oksidi CuO (II) ga qayta hisoblanganda, %, kam emas	3,0 +5,0	3,0+5,0
Oltingugurtning massa ulushi elementar S ga qayta hisoblanganda, %, ko'p emas	0,05	0,05
Natriyning massa ulushi natriy oksidi Na_2O ga qayta hisoblanganda, %, ko'p emas	0,15	0,15
$T=350^\circ\text{S}$ da konstanta bo'yicha 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 bug'i bilan koversiyalashning katalitik jarayonini olib borish uchun mo'ljallangan. Asosan metall oksidlaridan iborat, silindr donalari shaklida ishlab chiqariladi. Ammiak ishlab chiqarishda uglerod oksidini suv bug'i bilan koversiyalashning katalitik jarayonini olib borish uchun mo'ljallangan. Asosan metall oksidlaridan iborat, silindr donalari shaklida ishlab chiqariladi.

2.9 – jadval

**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 -kam emas	0,70 0,35

NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ

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
Oltingugurt sig'imi, %, kam emas	22
Changlarining va maydalarining massa ulushi, %, ko'p emas	6,0
Oltingugurtning massa ulushi, %, ko'p emas	3,0

"CHPS-03" yutgichi "GIAP-8" katalizatori ishlab chiqarishning amaldagi uskunalarida ishlatilgan "GIAP-10"ning (ruxli yutgichlar) katalizatorlaridan olingan rux oksididan ishlab chiqariladi. Yutgich ammiak ishlab chiqarishning yirik agregatlarida tabiiy gazdagi oltingugurtning 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'lsin biror reaksiya katalizatorsiz sezilarli tezlik bilan borsin, 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 molekullarni 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'mi r	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:

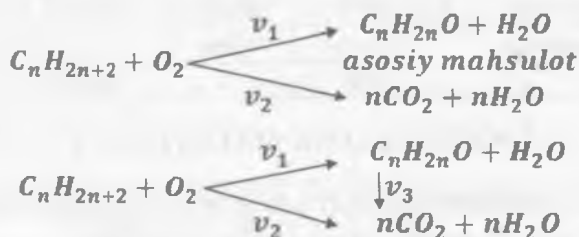
1) katalizatorning tanlab ta'sir etishi asosiy mahsulot massasining reaksiyada hosil bo'ladigan mahsulotlar (asosiy va qo'shimcha) massasiga nisbati bilan ifodalanadi va quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

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

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:

Birinci 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.

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.

Etil spirtini turli katalizatorlar yordamida parchalash

Katalizatorlar	Reaksiyaning yo'nalishi
Maxsus Cu (200-250 °S)	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2$
Al_2O_3 (350 °S)	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Al_2O_3 (250 °S)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
Aktivlangan Cu (200 °S)	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$
$\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}=\text{CH}_2$
$\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

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 CO_2 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 tadbiq 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 $dS = 0$.

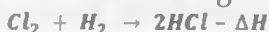
Gomogen va geterogen sistemalarda texnologik sharoit parametrlarining muvozanatga ta'siri termodinamikaning ikkinchi qonunini ifodalovchi Le Shatele prinsipi orqali aniqlanadi. Misol uchun ekzotermik reaksiya sinteziga Le Shatele prinsipining tadbiq etilishini ko'rib chiqamiz:



bu yerda: m, n va p – A, B va D moddalarining mol miqdori; ΔH – entalpiya o'zgarishi, ya'ni reaksiyaning issiqlik effekti. Kimyoviy texnologiyaga oid ko'p qo'llanmalarda reaksiyaning issiqlik effekti q_r 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,



$$K_1 = K_2 = K$$

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 reaksiyon 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 reaksiyon sistemada energiyaning 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 reaksiyon yo'lga olib keladi.

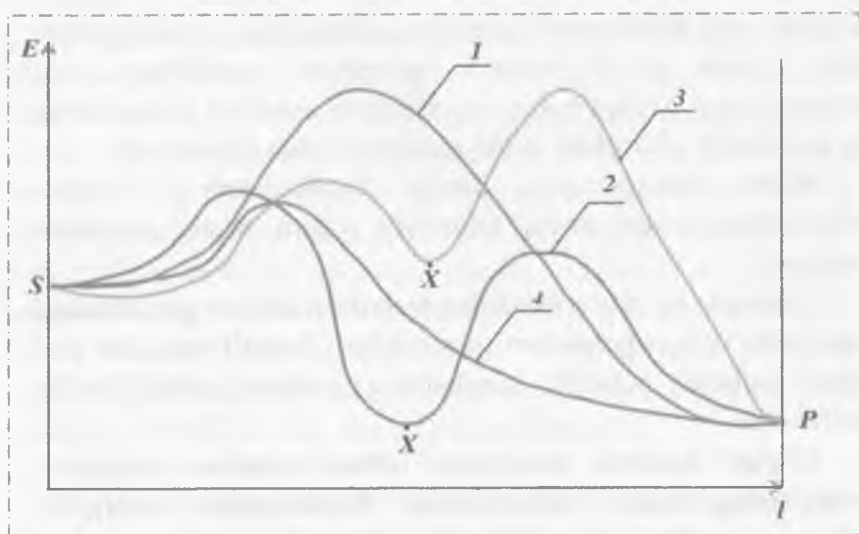
Ikkala holatda ham bunga katalizatorning reaksiya ishtirokchilari bilan oraliq kimyoviy o'zaro ta'siri natijasida erishiladi.

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

Ko'plab katalitik reaksiyalar uchun tevlanish sistemada energiya tekis taqsimlanishi buzilmasdan energetik to'siqning pastroq balandligiga ega yangi reaksiyon 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 reaksiyon 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.

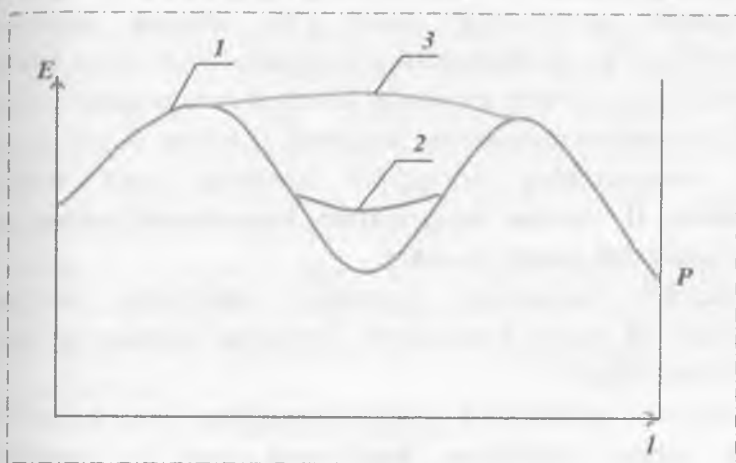


2.5 – rasm. Reaksiya yo'li l o'zgarishiga katalizatorning ta'siri:

E – sistema energiyasi; S – boshlang'ich molekularlar; R – reaksiya mahsulotlari; H – oraliq birikmalar; 1 – katalizator yo'qligida reaksiya; 2, 3 – bosqichli katalitik reaksiya; 4 – yaxlit mexanizimli 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 reaksiyon yo'lda faqat 1 ta energiya maksimumi saqlanadi (2.6-rasm, 3-egri chiziq). Yaxlit mexanizmning bosqichlar orasidagi vaqt oralig'i qisqarishida II turdagi bosqichlararo kompensatsiyaning eng so'nggi holati deb qarash mumkin.

Bosqichli mexanizm gomogen katalizning ko'plab reaksiyalari va yuqori haroratlarda geterogen katalizning ba'zi hollarida kuzatiladi.

Kimyoviy reaksiyani bir nechta bosqichga ajratish har bir bosqich uchun uziladigan bog'larning soni va umumiy energiyasini pasaytiradi, biroq reagentlarning katalizator bilan o'zaro ta'sirida eski bog'larning uzilish energiyasi katalizator bilan bog'larning energiyasi orqali kompensatsiyalanadi va bosqichlarning birida uziladigan bog'larning energiyasi katalizator ishtirokisiz yaxlit o'zgarishdagi kabi bir xil tartibga ega bo'ladi.

Masalan, etilenni gidrogenlanishida



vodoroddagi bog' uzilishi va etilendagi qo'shbog' bittalikka o'tishi lozim. Bosqichli o'zaro ta'sir quyidagi yo'l bo'yicha borishi mumkin:

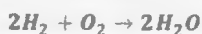


bu yerda: K – katalizator yoki qattik katalizator yuzasidagi faol maydon.

Mazkur holatda birinchi bosqichda faqat vodorod molekulasidagi bog' uziladi; ikkinchi bosqichda – faqat etilendagi qo'shbog' uziladi; uchinchi bosqichda – reagentlarning katalizator bilan oldingi bosqichlardagi hosil bo'lgan bog'lari

uzilishi lozim, biroq ular kattaligi bo'yicha reagentlardagi uzilish energiyalaridan kam bo'lmaganligi sababli, mazkur bosqichda sinxron o'zgarish bilan taqqoslaganda umumiy holat yaxshilanmaydi. Uziladigan bog'larning 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 mexanizm 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 mexanizm 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 molekulari 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.

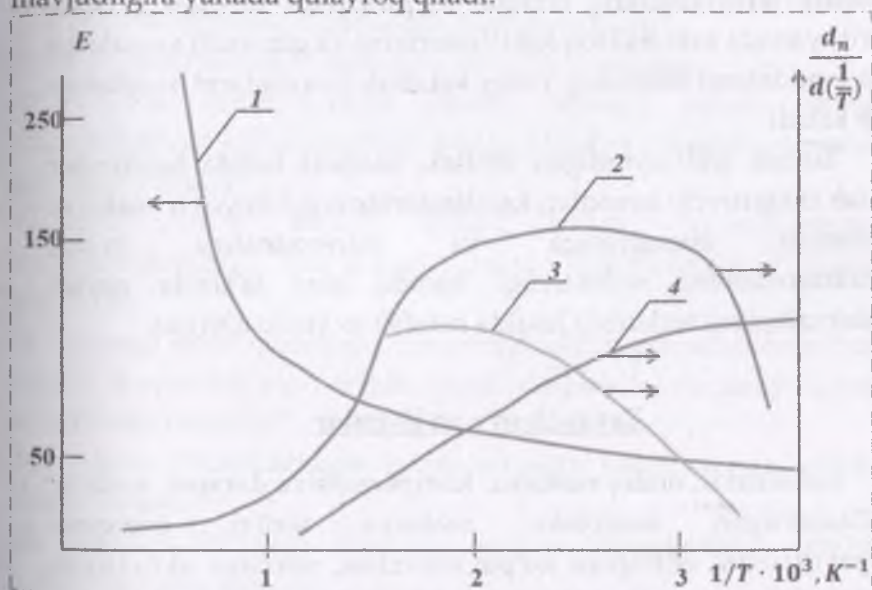
Komponentlarning faollashishi sodir bo'ladigan bosqichli mexanizmda o'tuvchi valentlikdagi (Ni, Co, Fe) 8 guruh metallari ishlatiladi. Assosiativ mexanizmli reaksiyalar asosan kislota-asos katalizda katalizlanib, bunda reaksiyaga kirishayotgan moddalardan katalizatorida hosil bo'ladigan yagona xemosorbsiyalangan 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 reaksiyon yo'l 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, dissosiatsiyalangan 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 327-527°S da yetadi. Ikkinchi maksimum 30-127°S qismida paydo bo'ladi. Haroratning keyinchalik pasayishida katalitik reaksiyalar soni keskin tushib

ketadi, chunki faollashishning yuqori energiyalariga ega reaksiyon yo'llar olib tashlanadi.

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

4-egri chiziq 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» OAJ da ishlab chiqariladigan qattiq katalizatorlarni sanang.
16. «Maksam-Chirchiq» OAJ 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.

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 oralig'i yuqori bo'lmasligi kerak. Chunki bosimning o'zgarib turishi oralig'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-

NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ

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	1 sm ² dagi teshiklarni soni	Elak, raqami	Teshik tomonlarini o'lchami, mm	1 dyuymdagi teshiklarni soni	Elak, raqami	Teshik tomonlarini o'lchami, mm	1 sm 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 granulometrik 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 tortib 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 sm² 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.

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

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: γ – 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 qatlami 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:

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

bu yerda: m – katalizator massasi; V – katalizator uyulgan hajmiga teng bo'lgan namuna hajmi. U quyidagicha ifodalanadi.

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

bu yerda: 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 bo'lgan nisbati V orqali aniqlanadi.

Ehtimolli zichlik katalizator massasining katalizator V_m va V_n hajmlari yig'indisiga nisbati sifatida aniqlanadi. Bunda V_z – katalizator zarrachalari (donalari) orasidagi bo'shliq hajmi inobatga olinmaydi.

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

Katalizatorning ehtimolli zichligi laboratoriyada simobli porometr qurilmasi yordamida aniqlanadi.

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

bu yerda: 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, g'ovaklar hajmini va zarrachalar orasidagi bo'shliqlarni 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. Ko'pincha benzol, etil spirti va suvdan foydalaniladi.

Benzol solingan piknometr termostatda ma'lum vaqt ushlab turiladi, so'ngra u tarozida tortiladi (benzol bilan va benzolsiz). So'ngra ma'lum og'irlikdagi katalizatorni piknometrga solib, ustidan benzolni belgilangan miqdorgacha solinadi va 80-90 °S da (benzol $T_{qay} = 80,1$ °S) qaynatiladi. Bu vaqtda katalizator g'ovagidagi havo chiqib ketadi, o'z vaqtida uning o'rnini benzol egallaydi. So'ngra yana benzolni belgilangangacha solib, uni yana termostatga qo'yiladi va tortiladi (og'irligi o'lchanadi). Katalizatorni haqiqiy zichligi quyidagicha hisoblanadi.

$$\rho_{haq} = \frac{0.879 a_{kat}}{A - (B - a_{kat})} \quad (3.10)$$

bu yerda: 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, a_{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 haroratlarga, 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 molekullari 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:

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

bu yerda: α – katalizator g'ovakligi; V_n – katalizator materiali hajmi; V_m – katalizator g'ovaklari hajmi.

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

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

bu yerda: 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, nm (10 ⁻⁹ m)
1	Kreking jarayoni uchun, alyumosilikat Al ₂ O ₃ -SiO ₂	0,4-0,5	300-500	1,5-10
2	Alyuminiy oksidi, γ - Al ₂ O ₃	0,4	150-200	2,0-10
3	Gidriqlash uchun (Ni)	0,3	300-250	1,5-20
4	NH ₃ sintezi uchun Fe li V ₂ O ₃ /Ba- Al ₂ O ₃ -SiO ₂	0,3	7-10	20-100
5	SO ₂ ni oksidlash uchun V ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ SiO ₂	0,4-0,5	8-10	70-100
6	SO ₂ oksidlash uchun «mavhum qaynash qavatida» V ₂ O ₅ /K ₂ O/ alyumosilikat	0,35-0,45	8-15	50-80
7	SO ₂ ni oksidlash uchun Fe ₂ O 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 ($V_{g'ov}$), shu katalizator zarrachalari massasiga (m_{kat}) nisbati olinadi va quyidagi ifoda bilar topiladi:

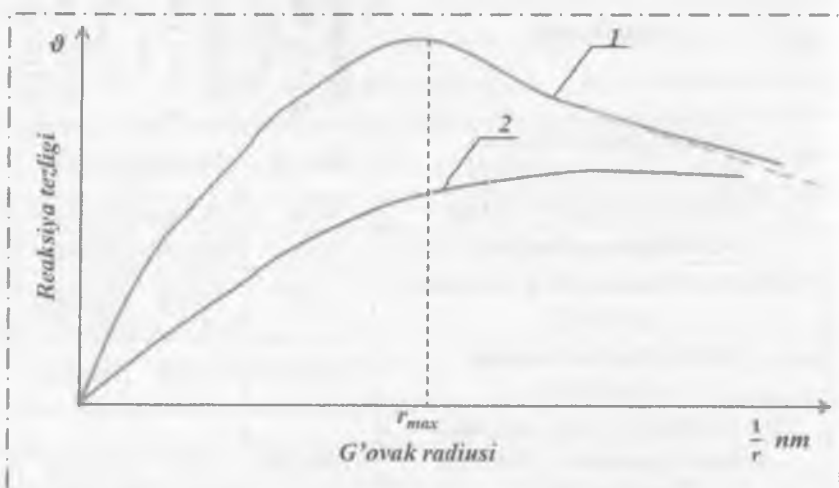
$$V_{sol} = \frac{V_{g'ov}}{m_{kat}} \quad (3.14)$$

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:

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

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



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

1– multidispers katalizatorlarda, 2–monodispers katalizatorlarda

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:

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

bu yerda: 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

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

bu yerda: 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, m ² /gr
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.

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

bu yerda: 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 zarrachalarining (ayniqsa isitishda) darz ketishiga, buning natijasida, katalizator donachalarining maydalanishiga va gidrodinamik sifatleri 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 normallashtgan ko'rsatgichda 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 oraliqlarida isitishda massa yo'qotilishi bo'yicha aniqlanadi va quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

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

bu yerda: QY – qizdirishdagi yo'qotishlar; m_0 , m_1 – qizdirishdan oldingi va keyingi massa.

3.5. KATALIZATORLARNING MEXANIK MUSTAHKAMLIGI

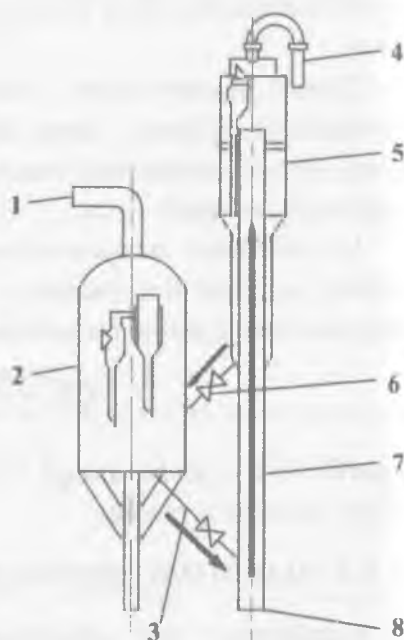
Katalizator va adsorbent namunalarining mexanik mustahkamligi ularning reaktorlarda o'zgarmas shaklda saqlanish davomiyligini belgilaydi. Katalizatorlar va adsorbentlar reaktorlarda qo'zg'almas qatlamda yoki katalitik kreking qurilmalari, parafinlarni degidrogenlash, olefinlarni oksidlash qurilmalari "mavhum qaynash" qatlamli reaktori va regeneratori 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.

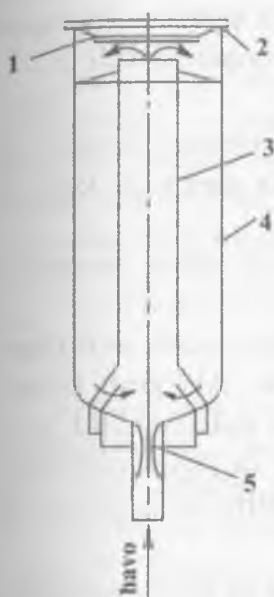
Tabletkasimon va shariksimon katalizatorlar uchun mexanik mustahkamlik ularni ezish yoki kesish yo'li bilan aniqlanadi. Krekingning shariksimon katalizatorlari 50 kg/sm^2 gacha yuklamani ko'tara oladi. Alyuminiy oksidi turidagi tabletkali adsorbentlar, alyumokobaltmolibden oksidli katalizatorlar va boshqalar $1,8\text{-}2,8 \text{ kg/sm}^2$ 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 – regeneratör,
- 3, 6 – pnevmotransport liniyalari,
- 4 – kreking mahsulotlari rektifikatsiyaga chiqarilishi,
- 5 – separator, 7 – lift-reaktor,
- 8 – xomashyo kiritish uzeli



Mikrosferik katalizatorlar aralashtirish, yopiq sistemada sirkulyatsiya, aralashtirish barabanlarida yemirilishga qarshi sinovlardan o'tkaziladi. Bu mexanik mustahkamlikni aniqlashning *dinamik usuli* hisoblanib erlift qurilmasida aniqlanadi.



3.3 – rasm. Erlift qurilmasi chizmasi:

1-zarb tayoqchasi; 2-panjara; 3-ichki trubka;
4-tashqi trubka; 5-soplo

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 – 5chi havo puflash uchun o'lchami 2 mm diametrda bo'ladi. Trubkaning yuqori qismida zarbli plastinkasi – 1, mavjud bo'lgan sim to'rli 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.

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.

$$X = \frac{G_{vaqt}}{G} \cdot 100 \quad (3.21)$$

bu yerda: G – tajribada tekshirish uchun olingan katalizator massasi – g, G_{vaqt} – ma'lum vaqt oralig'ida tajribadan keyingi ezilmay qolgan katalizatorning massasi, g.

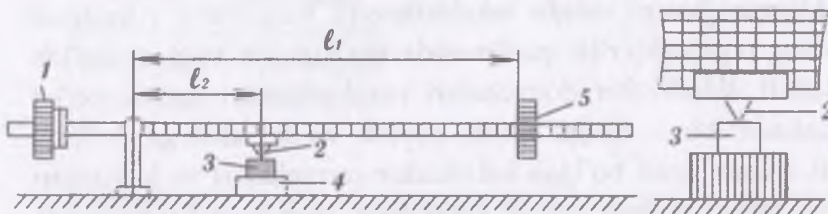
Katalizatorlar yuklamasini ezish yo'li bilan sinovdan o'tkazish *statik usul* deb aytiladi.

Katalizatorning mexanik mustahkamligini ezish yo'li bilan aniqlaydigan qurilma 3.4-rasmda keltirilgan. Ikki jinsli richag yelkalari l_1 va l_2 bilan birga bo'ladi. Qurilma teskari yukli 1 va 5 chi yuklar to'plami; 0,98; 1,96; 3,92; 7,84; 9,8 va 19,6 N (100, 200, 400, 800, 1000 va 2000 g) dan iborat bo'lib, ularni tarozi yelkasida o'ng yoki chapga siljitish mumkin.

5-yukni o'nga siljidishda katalizatorga ta'sir qilayotgan kuch ya'ni katalizatorni ezib yuborgan kuch, mustahkamlik o'lchovi deb yuritilib, u quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$F_o = \frac{(l_1 - l_2) \cdot F_0}{l_2} \quad (3.22)$$

bu yerda: 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.



3.4 – rasm. Katalizatorni mexanik mustahkamligini aniqlash qurilmasining chizmasi:

1-qarshi yuk; 2-pichoq; 3-tabletka; 4-taglik; 5-yuk.

3.6. KATALIZATORNING FAZOVIIY 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 bog'liqdir. Hozirgi vaqtda gomogen va geterogen katalizni kislotali mexanizmlari bir-biriga o'xshashdir. Shuning uchun geterogen katalizda, gomogen katalizdagidek quyidagi tushunchalar mavjud: «Brensted kislotasi», «Lyuis kislotasi» va Brensted-Lyuis kislotalar markazlari ishlatiladi.

Lekin kislotali markazlarni katalizator yuzasidagi tuzilishi, bir turdagi kislotali markazni ikkinchi turdagiga o'tishi va ularni jarayonda katalizatorga ta'siri hamon munozarali bo'lib qolmoqda.

3.8. KISLOTA XUSUSIYATIGA EGA BO'LGAN QATTIQ KATALIZATORLAR

Nazariy tomondan kislotali xususiyatga ega bo'lgan qattiq katalizatorlar asosan to'rt 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.

$$K = \frac{T \cdot 1000 \cdot V_1 \cdot V_2}{40 \cdot m_k \cdot V_3} \quad (3.23)$$

bu yerda: 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 (3.24 va 3.25) tenglamalar bilan ifodalanadi:

$$B_{kat} = \theta' / \theta \quad (3.24) \quad \text{va} \quad B_{kat} = k' / k \quad (3.25)$$

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:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.26)$$

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

$$B_{kat} = e^{\frac{\Delta E_a}{RT}} \quad (3.27)$$

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'zgaraydigan 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;

➤ katalizatoridan faollashtiruvchi moddalarning yo'qotilishi mumkinligi, masalan riforming katalizatorlaridan xlorning yo'qotilishi;

➤ isitish va reaksiya aralashmaning uzoq muddatli ta'siri natijasida katalizator panjarasi tuzilishining o'zgarishi sodir bo'lishi mumkinligi, masalan $[\text{MeO}_4]$ -tetraedrning nofaol $[\text{MeO}_6]$ -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:

$$x = \frac{m_0 - m}{m_0} \quad (3.28)$$

bu yerda: 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:

$$x = \frac{n_A^0 - n_A}{n_A^0} \quad (3.29)$$

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

$$x = x_1 + x_2 + \dots x_n \quad (3.30)$$

bu yerda: x_i – maqsadli va ikkilamchi mahsulotlarning chiqishi.

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

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

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

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

$$W = \frac{n_A^0 dx}{S_V dr} \quad (3.33)$$

$$W = \frac{n_A^0 dx}{S_0 V dr} \quad (3.34)$$

bu yerda: 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:

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

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

$$W_s = \frac{n_A^0 dx}{S_0 dl} \quad (3.37)$$

$$W_s = \frac{n_A^0 dx}{N S_0 dl} \quad (3.38)$$

bu yerda: 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:

$$W_s = \frac{n_A^0 x}{m p l} \quad (3.39)$$

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

$$\varphi = \frac{x_i}{x} \quad (3.40)$$

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 xossalari 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

NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ

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-guruhlarining 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:

$$C_V = \frac{dQ_V}{mdT} \quad (3.41)$$

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

$$Q_V = mC_V(T_2 - T_1) = \rho_k V_k C_V(T_2 - T_1) \quad (3.42)$$

bu erda: 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 reaksiya 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 katalizatorlarda 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'imlardagi 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

NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ

Katalizatorlar kimyoviy birikmalari tabiati va tuzilishi (fazaviy 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, qattiqlik, 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'liqining 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:

$$\Delta = n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.43)$$

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) guruhlarining o'z tebranishlari qo'zg'alishi bilan bog'liq. Nurlanish yutilishi tanlab olish qoidalariga asoslanadi. Kvant-kimyoviy hisob-kitoblardan molekularlarning ruxsat berilgan energetik tebranish holatlari quyidagi formula bo'yicha aniqlash mumkin:

$$E_v = nh(v + \frac{1}{2}) \quad (3.44)$$

bu yerda: 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 molekularlarda amalga

oshishi, nurlanish yutilishida faqat $\Delta n = +1$ bo'lgan o'tishlar sodir bo'lishi mumkin. Tebranishlar valent va deformasion 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:

$$\delta = \sigma_{na} - \sigma_{st} = (H_{na} - H_{st})/H_{st} \quad (3.45)$$

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

Elektron paramagnit rezonansi. Elektron paramagnit rezonansi usuli mikroto'lqinli chastotalar nurlanishini

juftlashmagan spinli elektronlarga ega molekular yoki poliedrlar tomonidan yutilishiga asoslanadi. Juftlashmagan spinli elektronlarga ega molekular noldan farqlanadigan magnit momentga ega. Mazkur molekular 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 molekularning 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'lqinli hudud kvanti yutilishida sodir bo'lib, uning energiyasi quyidagini tashkil qiladi:

$$E = h\nu = g\beta H_0 \quad (3.46)$$

bu yerda: 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 molekular tavsiflarini aniqlash uchun keng qo'llaniladi.

Magnit usullar. Atomlar va molekular 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 det ataladi. Mazkur moddalarga ferromagnetik moddalar deb aytiladi.

Aksariyat moddalarda (organik molekulalar) 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 molekulalarda 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:

$$F = \sigma m \frac{dH}{dx} \quad (3.47)$$

Amaliy tadqiqotlar uchun "magnit moyillik" tushunchasi keng qo'llaniladi:

$$\chi = \frac{\sigma}{H} \quad (3.48)$$

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.

$$\frac{dG_n}{v d\tau} = k\Delta C \text{ yoki } -\frac{dC_d}{v d\tau} = k\Delta C \quad (3.49)$$

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:

$$\frac{dG_n}{S_{solish} v d\tau} = k\Delta C \quad (3.50)$$

$$-\frac{dG_{dast}}{S_{solish} d\tau} = \frac{G_{dast}}{S_{solish} d\tau} = k\Delta C \quad (3.51)$$

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'imda 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:

$$-\frac{dC_i}{dl_j} = 0; \quad -\frac{dT}{dl_j} = 0; \quad -\frac{d\tau}{dl_j} = 0 \quad (3.52)$$

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

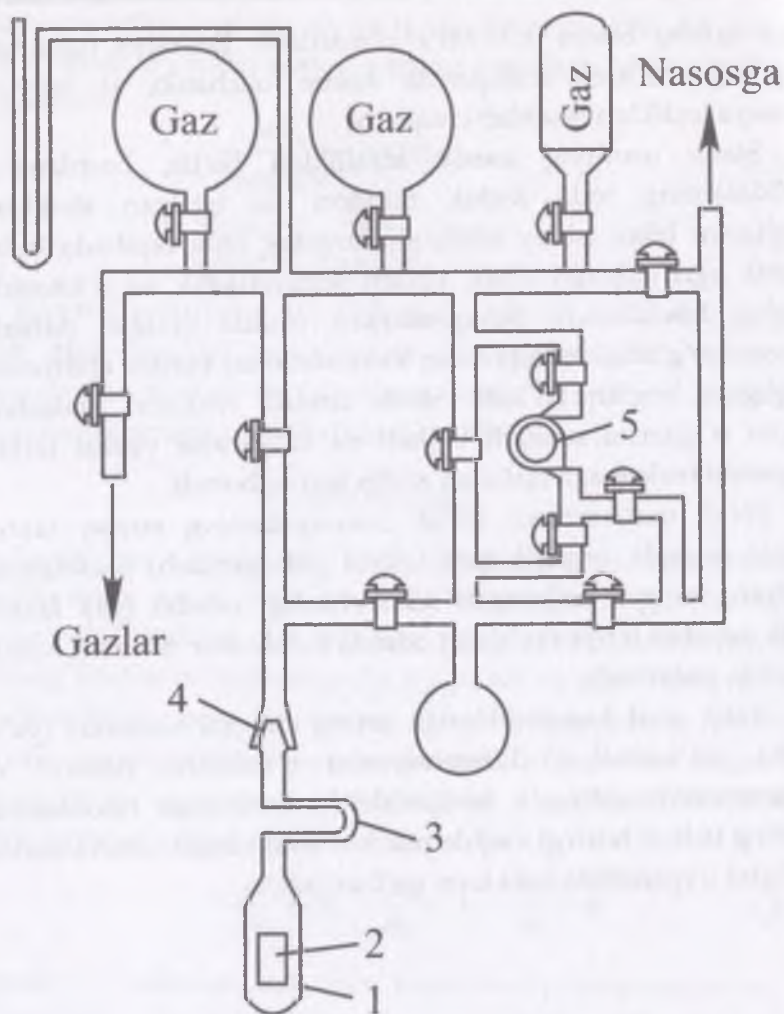
Ko'p hollarda statik usul molekulalar soni o'zgarishiga olib keladigan reaksiya tezliklarini o'lchash uchun qo'llaniladi va bu bosim o'zgarishi bo'yicha reaksiya borishini kuzatish imkonini beradi. 3.5–rasmda vodorodning kislorod bilan reaksiyasi tezligini o'rganish uchun qurilma keltirilgan. Tajribadan 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 reaksiyon 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 kvarts 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'lchanadi. 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 (3.52)-(3.51). Kinetik tenglamalarni analitik

NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ

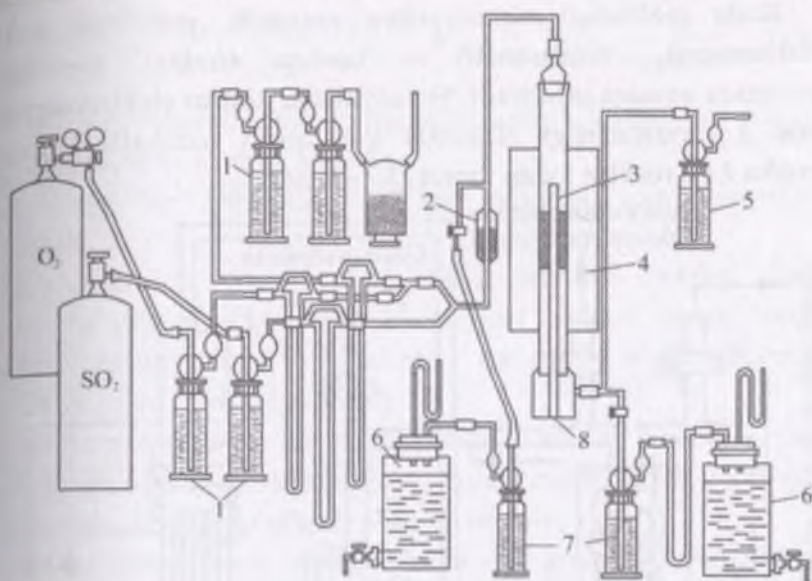
hisoblash, odatda, faqat hisoblash mashinalaridan foydalanib amalga oshiriladi. Ularning yo'qligida bog'liqlikni grafik differensiallash $x = f(\tau)$ dan foydalanib, bu o'z xatoliklarni kiritadi.

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 SO₂ 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.

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.

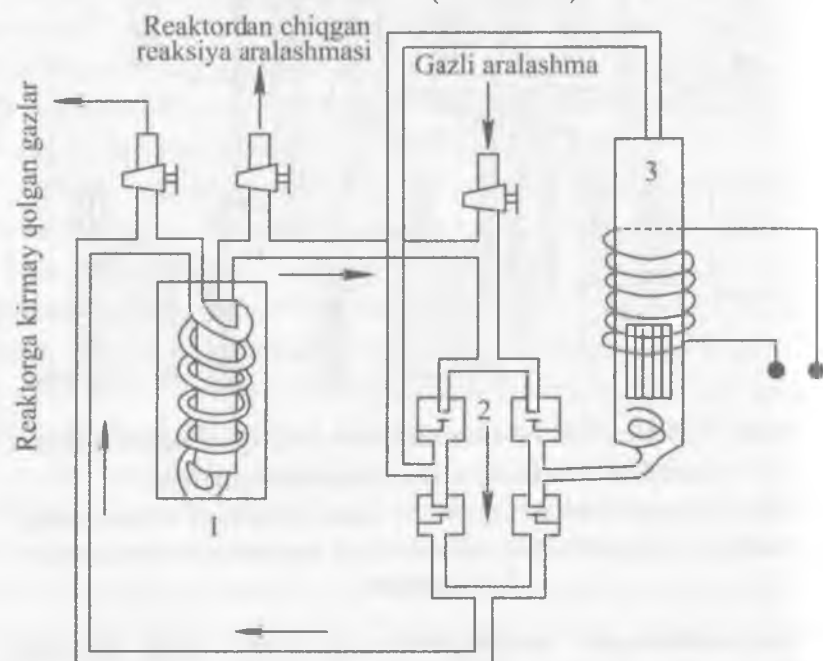


3.6 – rasm. SO₂ oksidlanishi katalizatori faolligini oqim usulida sinovdan o'tkazish uchun standart qurilma:

- 1 – dreksel; 2 – gazlar aralashtirgichi; 3 – kontakt trubka; 4 – elektr pech;
5 – sulfat kislotali yutib olish sklyankasi; 6 – aspirator; 7 – analizator;
8 – termopara

Darajalanmagan sirkulyatsion-oquvchan usul reaksiya 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.

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).



3.7 – rasm. Elektromagnit porshen nasosli oqim-sirkulyatsion sistema:

1 – reaktor; 2 – klapan korobka; 3 – sirkulyatsion nasos

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:

Maxmudov M.J., Bozorov G.R., Adizov B.Z., Hayitov R.R., Tilloyev L.I.

$$\frac{dG_n}{v\tau} = \frac{dG_d}{v\tau} + \frac{x}{\tau} + \frac{C_n}{\tau} + \frac{C_d}{\tau}; \quad V_B \frac{C_n}{v} + \frac{C_n}{H} W; \quad \frac{G_n}{S_{solish} v\tau} \quad (3.53)$$

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.

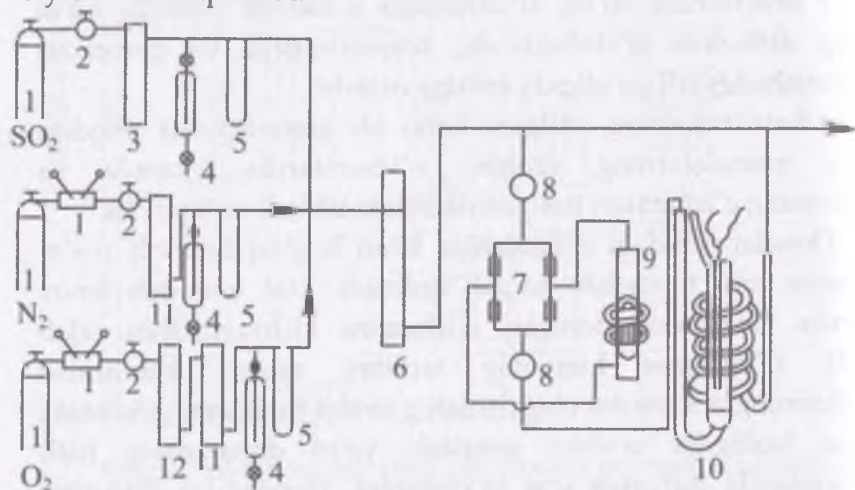
Sirkulyatsion-oquvchan usul kamchiliklariga quyidagilarni kiritish mumkin:

- 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.

Oltingugurt 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'yiqdand 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:

$$x = \frac{(C_b - C_o) 1000}{(100 - 1.5C_o)} \quad (3.54)$$

bu yerda: 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:

$$\frac{C_d x V_0 \cdot 10^3}{a_{kat} 3600} \frac{1}{p_{O_2}} \frac{1 - 0.2x}{1 - x} \left[\frac{1}{1 - \frac{x^2}{(1-x)^2 p_{O_2} K_m^2}} \right] \quad (3.55)$$

bu yerda: 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 korturga 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 nuallaq 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

Indeks aktivlik, maxsus laboratoriya qurilmalarida o'lchanadi. 30 minut mobaynida bu reaktordan 100 g tekshiriluvchi katalizatordan 450 °S haroratda 35 millilitr etalon

xomashyo sifatida reaktordan o'tkaziladi. Etalon xomashyo sifatida kerosin – gazoyl fraksiyasi olinadi. U naltlenli asosga ega bo'lib, qaynash harorati 240 – 340 °S oralig'ida bo'ladi.

Olingan distilyatni 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 3.9 – rasmda ko'rsatilgan. Hajmi 100 ml bo'lgan byuretkaga – 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.

3.9 – 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;

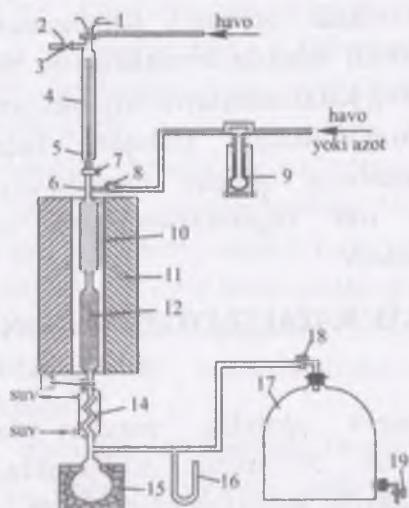
8,13,18,19 – to'g'ri kran;

9 – reometr; 10 – isitgich;

11 – quvvurli 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.

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. Brunauer – 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. Kislotaga 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 xossalari 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.

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 xossalriga 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 paraфинlangan bo'lsa, ya'ni naftenlar bilan to'yingan, uni riformatlash shuncha oson kechadi va aksincha, paraфинlangan 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

Oltingugurtli va boshqa geteroatomli birikmalarni gidrirlash reaksiyalari issiqlik ajralishi bilan kechadi (ekzotermik), shuning uchun jarayonni mumkin qadar past haroratda o'tkazish kerak. Xomashyo (gazoylda) oltingugurt 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 katalizatorlarda diffuziyanishi 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 holdagi 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'limga 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:

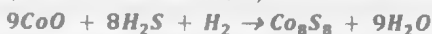
Katalizatorni uning faol shakliga aylantirish uchun, reaktorli apparatga xomashyoni uzatishdan oldin, uni sulfidlashga duchor etish lozim. Agar katalizator sulfidlashga duchor etilmasa, unda qurilmaning tarkibida metall bo'lgan katalizator bilan ishlashi yetkaziladigan xomashyoning krekingiga, katalizator 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:



(katalizator ustida)



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 H₂S 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

No	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 spirtida 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 guruhlarini alamashtirishini ta'minlaydi.

Suvning la'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 alyumosilikatli 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 sellektivligi 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 miqiyosida 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?

NEFT-GAZKIMYO SANOA'IDA KATALIZ

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 naydalanganlik 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?

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'g'rilishi 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. NH_3 , H_2O va organik asoslar, masalan alifatik yoki aromatik aminlar, piridin va xinolin;
5. Turli faol maydonlar bilan reaksiyaga kirisha oladigan turli xil birikmalar, masalan, NO, SO_2 , SO_3 , CO_2 .

1-turdagi elementlar va ularning aralashmalari, masalan, H_2S , merkaptanlar, PH_3 , va AsH_3 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 , PH_3 , AsH_3 , As_2O_3 , P_2O_5 , $\text{Hg}(\text{CH})_2\text{CO}$, H_2S 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 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ aralashmasi ta'sirida katalizator yuzasi kisloroddan bo'shaydi va zaharlanish pasayadi. Oltingugurt 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), oltingugurt saqlagan (H_2S , CS_2 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{SH}$ 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 oltingugurtli 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 metal 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, reaksiyon aralashmani kumulyativ ta'sir ko'rsatadigan zaharlardan tozalash uchun kontakt jihoz oldidan, oldkontakt (yutuvchilar yordamida zaharlarni reagent tarkibidan ajratib olish) qurilmalar o'rnatiladi. Masalan alkilash jarayonida uglevodorodlarni ftoridlardan tozalash uchun Al_2O_3 sorbentli adsorberlar qo'llaniladi.

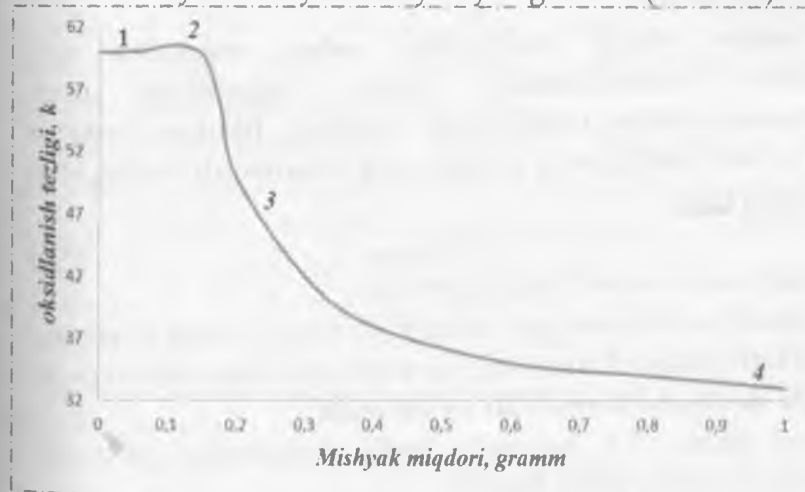
Haqiqiy zaharlanish zaharlarning katalizator bilan kimyoviy o'zaro ta'sirlashishi natijasida katalitik faolsiz birikmaning hosil bo'lishi yoki katalizatorning nofaol

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), abssissa $k_0/k=1$ o'qiga deyarli parallel, ya'ni $k_0=k$ va $A_0/A=1$ ($A_0=A$), bu yerda 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 chiziqliga approksimasiyalanishi va quyidagi nisbatda ko'rsatilishi mumkin:

$$A_0/A = 1 - \alpha G_{\text{mishyak}}, \quad (5.2)$$

bu yerda: α – zaharlanish koeffitsienti, zahar massasi birligiga katalizator faol yuzasining zahar zarrachalari bilan olingan ulushini ko'rsatadi.

Mazkur chiziqli bog'liqlikni, zahar molekulasi 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:

$$u = k C_{\text{mishyak}}^n, \quad (5.3)$$

bu yerda: C_{mishyak} – zahar konsentratsiyasi.

Demak, zaharlanish egri chizig'ida chiziqli hudud, faqatgina birinchi tartib katalitik aktiv vaqtda 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:

$$\alpha = \frac{2.3}{G_{\text{ishtirok}}} \lg \frac{k}{k_0} \quad (5.5)$$

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°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°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. P₂O₅, MoO₃, Bi₂O₃ 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.

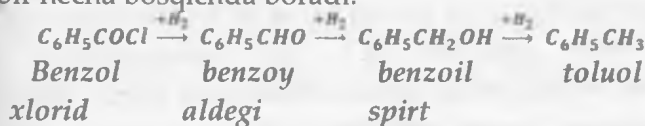
Qaytar zaharlanish. Zaharlanib aktivligini yo'qotgan katalizatorni turli usul bilan yana aktiv holga keltirish mumkin. Bu usullardan biri katalizator yuzasidagi zaharni gaz yoki suyuqlik bilan desorbsiyalab yo'qotishdir. Ikkinchi usul, zahar boshqa modda bilan kimyoviy reaksiyaga kiritilib zaharmas yoki 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 **kummulyativ** 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.



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.

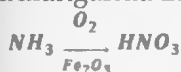
Ta'sir zaharlaming o'ziga xos xususiyatlaridan biri, juda oz miqdorda bo'lganda ham katalizator aktivligini sezilarli kamaytirib yubora olishi va hatto butunlay yo'q qilishi mumkin. Masalan, nikelli katalizatorlarning aktivligi 0,000005g HCN ta'sirida 2 barobar kamayadi, 0,00003g HCN ta'sirida esa katalizator tamomila passivlashadi. Mis katalizatori ishtirokida metil spirtini gidrogenlashda CS₂, CHCl₃, 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 0,0069r, Br₂ dan 0,016r, HgI₂ dan 0,00022 g. zaharning birinchi porsiyasi katalizatorni aktivligini 70-80% ga kamaytiradi. Bu chegarada aktivlik to'g'ri chiziqli qonuni bo'yicha kamayadi:

$$\frac{A_z}{A_0} = 1 - \alpha G \quad (5.6)$$

A₀, A_z – katalizatorni oldingi va zaharlanganidan keyingi aktivligi, α - zaharlanish koeffisienti, G – zahar miqdori (konsentratsiyasi).

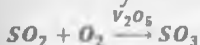
Zaharning so'nggi porsiyalarida aktivlik sekinlik bilan o'zgaradi. Zaharlarda ham katalizatorlar singari saylash xususiyati bor. Biror zahar ma'lum katalizator uchun birgina reaksiya uchun zahar bo'la olishi mumkin. Bir reaksiyada katalizatorning aktivligini kamaytiruvchi zahar, boshqa bir reaksiyada shu katalizator uchun zahar bo'lmasligi ham mumkin. Masalan, temir gruppasi (Co, Ni) katalizatorlari uchun gidrogenlash reaksiyasida vismut birikmalari (Bi₂O₃, BiS, BiSO₄) zahar hisoblansa, boshqa reaksiyalarda esa, masalan, temir (III)

oksidi katalizatori ishtirokida ammiakni nitrat kislotagacha 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 $500^\circ S$ da As_2O_3 ta'siriga bardosh beradi. Undan ham yuqori haroratda, masalan, $700-1000^\circ S$ dan yuqori haroratda zaharlanish hodisasi juda kam kuzatiladi.

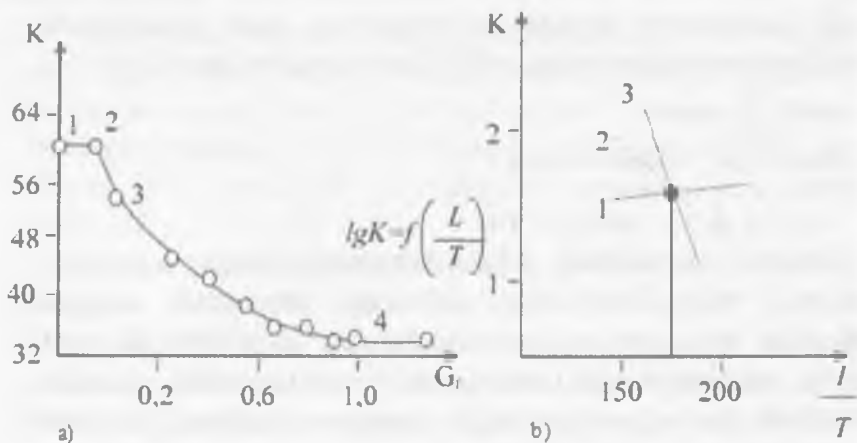
Vannadiy katalizatori (V_2O_5) ishtirokida oksidlanish:



$T > 500^\circ S$ 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.

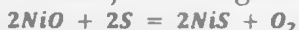
Aktiv markazlar nazariyasiga muvofiq, zaharlanishning asosiy sababi, zaharning katalizatoridagi aktiv markazlarga mustahkam adsorblanib, ularni qoplab qo'yishi va katalizator bilan kimyoviy birikmalar hosil qilishidir. Shunday ekan, zahar bilan katalizator orasida kimyoviy moyillik bor va shuning uchun 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 sm^3 SO dan $250^\circ S$ da nasos yordamida atigi $0,3 \text{ sm}^3$ CO ni bug'latib chiqarish mumkin bo'lgan.



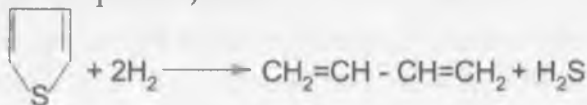
5.2-rasm. Katalizator zaharlarini haroratga bog'likligi:

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

Oltinugurt birikmalari bilan nikel katalizatorining zaharlanishi NiS birikmasini hosil bo'lishidir, Ni ning S ga moyilligi shu qadar kuchliki, nikel katalizatori oltinugurt, uning istalgan birikmasidan ajratib o'ziga biriktirib oladi.



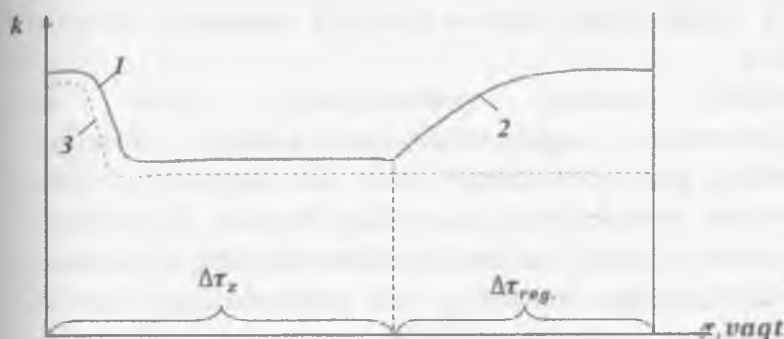
Neft mahsulotlarida oltinugurt va uning har xil birikmalari (sulfidlar va merkaptanlar) bo'ladi.



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,

Δt_z – zaharlanish davri, Δt_{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 xossalarini inobatga olish lozim.

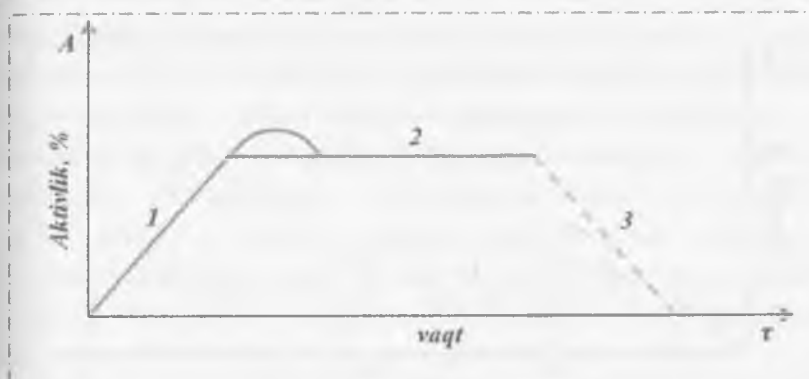
Katalitik kreking, polimerizatsiya, gidro- va degidrogenizatsiya, degidrosiklizatsiya, katalitik riforming, gidrokreking, gidroizomerizatsiya kabi neft kimyosi va neftni qayta ishlash texnologiyasi sanoatidagi muhim jarayonlarda asosan, amorf va kristall panjarali katalizatorlar keng qo'llaniladi. Sanoat katalizatorlari sanoatning turli jarayonlaridagi: harorat, bosim, reaksiyon 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: reaksiyon 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.

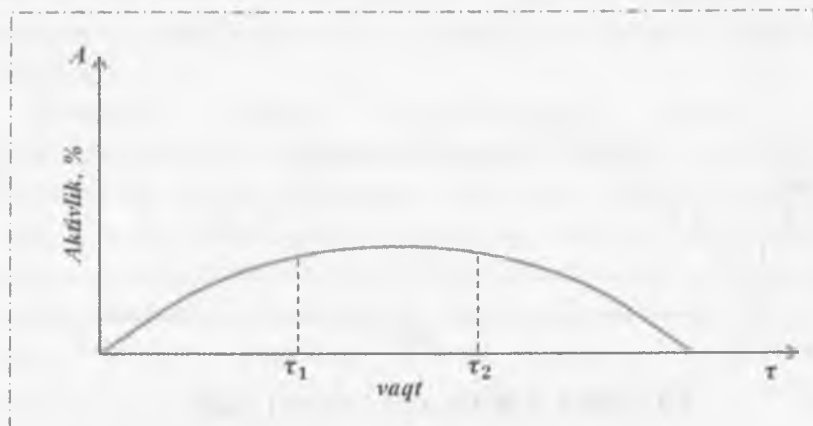


5.4 – rasm. Katalizatorni xizmat vaqti

Ko'pchilik katalizatorlar uchun asosiy katalitik faollik davri induksion (yetilish) vaqtdan 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 sermahsul, 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: krekning, 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 yig'iladi – S_{cheg} . Koksning haqiqiy miqdori haroratga, xomashyo tarkibiga, katalizator g'ovakliligiga va katalizator kimyoviy tarkibiga bog'liq bo'ladi. Odatda kinetik hududda S_{cheg} katalizator g'ovaklari hajmiga teng bo'lmaydi va koksning maksimal ehtimolli miqdorini belgilamaydi. Masalan, alyumosilikatli katalizator uchun S_{cheg} hech qachon 48% dan oshmaydi va bu g'ovaklar hajmining 56% ini tashkil qiladi. Diffuzion hududda reaksiya borishida koksning zarrachalari radiusi bo'yicha cho'kindiga tushishi quyidagi tenglama bilan ifodalanishi mumkin:

$$C_{maks.} = l^{n/2} \sqrt{\frac{rD}{2kC_0^{n-1}}} \quad (5.8)$$

bu yerda: l – katalizator g'ovagi uzunligi; C_0 – g'ovak og'zida reaksiyaga kirishayotgan modda konsentratsiyasi; n – reaksiya tartibi; r – g'ovak radiusi; D – diffuziya koeffisienti.

$$S_{cheg.} = C_{maks} \pi r_o^2 r. \rho \quad (5.9)$$

bu yerda: r_o – g'ovaklarning o'rtacha radiusi; ρ – koks zichligi.

G'ovaklarning yopilishi odatda, katalizator faollanish energiyasi va uning tanlovchanlik xossalari (diffuzion hududdagi jarayonlardan mustasno) o'zgarmaydi, chunki to'suvchi modda harakati faol yuzaning alohida hududlarini yopish bilan cheklanadi.

Yuqori haroratlar ta'siri ostida g'ovakli tuzilish o'zgarishida kontakt massalar faolligi ham pasayishi mumkin (qizdirib birlashtirish).

Katalizatoridagi koksni miqdorini maxsus tajriba qurilmalaridan foydalanib aniqlanadi. Unga ko'ra koks miqdori aniqlanadigan katalizatoridan ma'lum miqdorda tarozida tartib

olinadi va so'ng mahsus qurilmada havo kislorodi yordamida yoqiladi. Yonish natijasida hosil bo'lgan uglerod oksidi adsorbent orqali ushlab qolinadi va uning ham miqdori o'lchash orqali aniqlanadi. Olingan natijalar quydagi ifodaga qoyiladi va katalizatoridagi koks miqdori topiladi.

Koks miqdori (x), %:

$$X = \frac{(m_2 - m_1)12}{44m_k} 100\% \quad (5.10)$$

bu yerda: m_1 – adsorbentli (askaritli) trubkaning massasi), g; m_2 – CO₂ 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'lmashligi, chunki ular katalizarotni 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 ketmasiligini 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. Katalizatordagi 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.

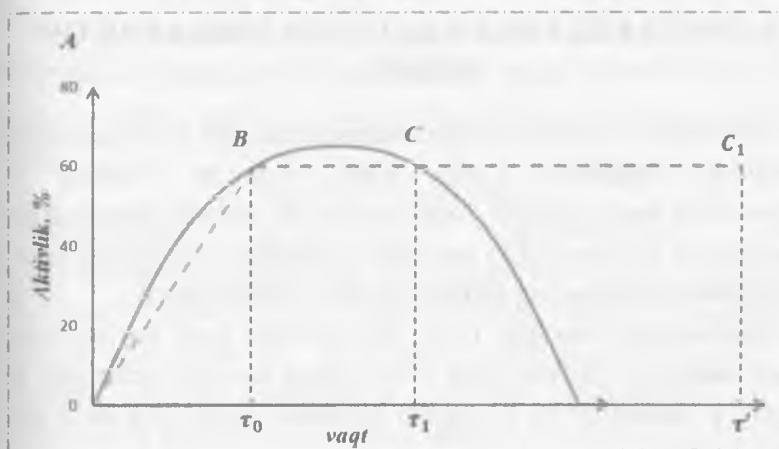
$$\sqrt{G_k} = \sqrt[3]{G_k^0} - \alpha \sqrt{D\tau P_{O_2}} \quad (5.13)$$

bu yerda: 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 koefitsienti, D - g'ovak donachadagi (katalizatordagi) kislorodni diffuziya koefitsienti.

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.



5.6 – rasm. Katalizatorni regeneratsiyalash:

τ' – regeneratsiya oraligidagi vaqti, soat, yil, A- aktivlik, %, BC – barqarorlik yoki turg'unlik oralig'idagi vaqti, soat, oy, yil

Metall kontaktlar (nikel) ularni ishqorlar, spirt, kislotalar yoki boshqa erituvchilar bilan yuvib tashlash orqali regeneratsiyalash.

Ishlatilgan katalizatorning to'liq regeneratsiyasini qayta eritish yo'li bilan amalga oshirish. Bunda organik qo'shimchalar kuyadi, eritma ustida esa NiO va Al_2O_3 saqlagan qotishma yig'iladi.

Qaytmas zaharlangan silikat tashuvchidagi Pt-katalizatorlar, pempadagi kumush katalizatorlar, vannadiyli massalar, ulardan Pt, kumush va vannadiyni ajratib olish orqali kislota yoki ishqorlar bilan ta'sirlashtirish orqali regeneratsiyalash.

Katalizatorlarga magnitli ishlov berish usullari orqali.

Kokslangan katalizatorlarni regeneratsiyalash koksni havo kislorodi bilan $550-700^\circ\text{S}$ 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 degradasiyasi, 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.

NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ

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?

VI-BOB. NEFT-GAZKIMYO SANOATIDAGI KATALITIK JARAYON KATALIZATORLARI

6.1. NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALITIK JARAYONLAR

Bugungi kunda O'zbekistonda "O'zneftmahsulot" Ajga qarashli 3 ta neftni qayta ishlash korxonasi faoliyat ko'rsatmoqda. Ushbu zavodlarning umumiy neftni qayta ishlash quvvati 7,5-8 mln. t/yilni tashkil etadi.

Ko'plab NQIZ texnologik tuzilishlari zamonaviy va istiqbolli sifatga javob beradigan mahsulotlarni ishlab chiqarishni ta'minlay olmaydi. 6.1-jadvalda rivojlangan xorijiy mamlakatlarda neftni qayta ishlash asosiy jarayonlari bo'yicha ishlab chiqarish quvvatlari tuzilishlari keltirilgan.

6.1-jadval

**Dunyoning turli mintaqalarida neftni qayta ishlash quvvatlari
infratuzilishi (1999 yil ma'lumoti)**

Ko'rsatkich	Rossiya	AQSH	G'arbiy Yevropa
Neftni qayta ishlash umumiy hajmi – birlamchi qayta ishlash bo'yicha quvvati, mln. t/yil	168	787	686
Ikkilamchi jarayonlar quvvati, %, birlamchi qayta ishlash jarayonlaridan:			
gidrotozalashdan	28	43,6	30
katalitik krekningdan	9,5	34,2	14
katalitik riformingdan	9,3	23,6	15,5
gidrokrekningdan	0,6	8,1	3,2
termik krekningdan va gudron	3,5	1,7	10,7
visbrekingidan	0,9	10,1	2,1
kokslashdan	0,2	5,6	0,8
alkillashdan	0,2	5,6	0,8
izomerizatsiyadan			

NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ

Neftni chuqur qayta ishlash, %	64,7	93	87
Motor yoqilg'i ishlab chiqarish hajmi, mln. t/yil:			
benzin	26,5	330	130
dizel yoqilg'i	46,8	168	132
reaktiv yoqilg'i	7,0	71	32,5

* 2000 yilda muvofiq ravishda 174, 827 va 700 mln. t/y. dan ortiq

Neftni ikkilamchi qayta ishlash jarayonlari neftni to'g'ridan-to'g'ri haydash jarayoniga nisbatan ulush ko'rsatkichlari Rossiyada AQSH va G'arbiy Yevropaga nisbatan bir necha marotaba pastroq. Rossiya NQIZ larida katalitik kreking, alkillash va izomerizatsiya, yuqori oktanli efirlarni ishlab chiqarish jarayonlari ulushi past hisoblanadi (6.2-jadval).

6.2-jadval

Neftni qayta ishlashning zamonaviy katalitik jarayonlari

Jarayon	Katalizator	O'tkazish sharoitlari
Kreking	Nodir-yer elementlari; Pt, Cr -qo'shilgan, seolit saqlagan katalizatorlar	470-520°S 0,2-0,3 MPa
Riforming	Polimetall katalizatorlar: Pt-Re, Pt-Sn, Pt-Re-Zr/Al ₂ O ₃	470-520°S 0,8-1,5 MPa
Gidrototalash	Al-Co-Mo/Al ₂ O ₃ , Al-Ni-Mo/Al ₂ O ₃	330-410°S 3-5 MPa
Gidrokreking	Pt, Pd, Ni, Co, WS ₂ /Al ₂ O ₃ , (Co-Mo)/Al ₂ O ₃ qo'shilgan, seolit saqlagan katalizatorlar	250-470°S 5-15 MPa
Izomerizatsiya	Pt, Pd/Al ₂ O ₃ , seolitlar	70-250°S 0,5-4,0 MPa

Neftni qayta ishlashni yanada chuqurlashtirish muammosini hal qilish mazkur jarayonlar bo'yicha quvvatlar uchun xomashyo mavjudligi va chuqur qayta ishlashga og'ir neft qoldiqlarini jalb qilish, ya'ni katalitik kreking, visbreking, kokslash va

gidrogenizatsion qayta ishlash uchun yangi texnologiyalarni o'zlashtirish bilan erishiladi.

Neftni qayta ishlash texnologiyasi rivojlanishida vodorod ishlab chiqarish va uni qo'llash tobora katta ahamiyat kasb etmoqda. Neftni qayta ishlashda vodorodga bo'lgan umumiy talabning yarmi past oktanli benzinlarni katalitik riforminglash jarayoni orqali, shuningdek neftni qayta ishlash gazlaridan ajratib olish orqali ta'minlanadi.

Yuqori konsentratsiyali vodorod saqlagan gaz olish uchun turli (membranali, qisqa siklli, kriogen) jarayonlar ishlatilishi mumkin, biroq NQIZ uchun eng kam xarajat bo'lib membranali jarayon hisoblanadi. Texnologiyada vodorod ishlab chiqarish uchun xomashyoni bug'li konversiyasi va chala oksidlash jarayonlari ishlatiladi; AQSH da birinchi usul, G'arbiy Yevropada esa ikkinchi usul ko'proq ishlatiladi.

Moylar ishlab chiqarish sohasida rivojlanishning asosiy yo'nalishlari bo'lib quyidagilar hisoblanadi:

- bazaviy moylar sifatini oshirish, bunda ularni neftdan olishning an'anaviy usullarini yanada rivojlantirish bilan bir qatorda, biologik parchalanadigan moylarni sintezlash asosidagi jarayonlar, shuningdek gidrokreking usulida neft moylarini ishlab chiqarish usullari joriy etilishi lozim;

- qo'ndirmalarni yangi turlarini ishlab chiqish;
- yuqori sifatli moylarni ishlab chiqarishning yangi gidrogenizatsion jarayonlarini ishlab chiqish va joriy etish.

Neft koksini ishlab chiqarish va ayniqsa kamyob elektrod koksini chiqish hajmini oshirish sohasida muhim masalalarni hal etish lozim. Bu yerda oltingugurtli xomashyodan koksning kam oltingugurtli navlarini ishlab chiqarish, shu jumladan ignasimon tuzilishli koksni ishlab chiqarish muammosi dolzarb yo'nalishlardan biri bo'lib qolmoqda.

Neftni qayta ishlash chuqurlashib borishi sayin, qozonxona yoqilg'ilari sifati, ayniqsa ularning tarkibida oltingugurt miqdori kamaytirish muammosi keskinlashib boradi.

Neftni qayta ishlashni chuqurlashtirish bilan bir qatorda, neft kimyosi ishlab chiqarishini, neftni qayta ishlash bilan chambarchas integratsiyada yanada takomillashtirish, rivojlanishning strategik yo'nalishi bo'lib, u neft xomashyosidan foydalanish samaradorligini oshirishni ta'minlaydi.

Bu yerda etilen va propilen, aromatik uglevodorodlar va birinchi navbatda benzol va poliolefinlarni ishlab chiqarish istiqbolli sanalib, ularning orasida polipropilen ishlab chiqarish samarador yo'nalishlardan biri hisoblanadi.

Shunday qilib, neft-gazkimyo sanoatida kataliz, quyidagi asosiy muammolarning yechimini ta'minlaydi:

- jarayon unumdorligi ko'p karrali oshirish;
- selektivlik (tanlovchanlik) hisobidan mahsulot sifatiini yaxshilash;

- neftni qayta ishlash va neft kimyosi sanoatlarining zamonaviy talablarga javob beradigan ekologik toza neft mahsulotlar ishlab chiqarish.

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 (6.3-jadval).

6.3-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.

6.3-jadval

Katalitik kreking jarayoni evolyutsiyasi

Ko'rsatkich / jarayon turi	Qo'zg'almas qatlami	Harakatchan 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 KATALIZATORLARI

Katalitik kreking 200-500°S haroratlar 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 ustidagini 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.

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 ular da 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 alyumolikatlar 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 SiO_2 – MgO yoki SiO_2 – Al_2O_3 – 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.

6.3. GIDROGENIZATSION JARAYONLARI KATALIZATORLARI

Gidrogenizatsion jarayonlar deb, yuqori haroratlarda, tarkibida vodorod saqlagan gaz yuqori bosimi ostida va katalizatorlar ishtirokida neft xomashyosini qayta ishlash jarayonlariga aytiladi. Ushbu jarayonlar ayrim adabiyotlarda gidrokatilitik jarayonlar deb ham yuritiladi.

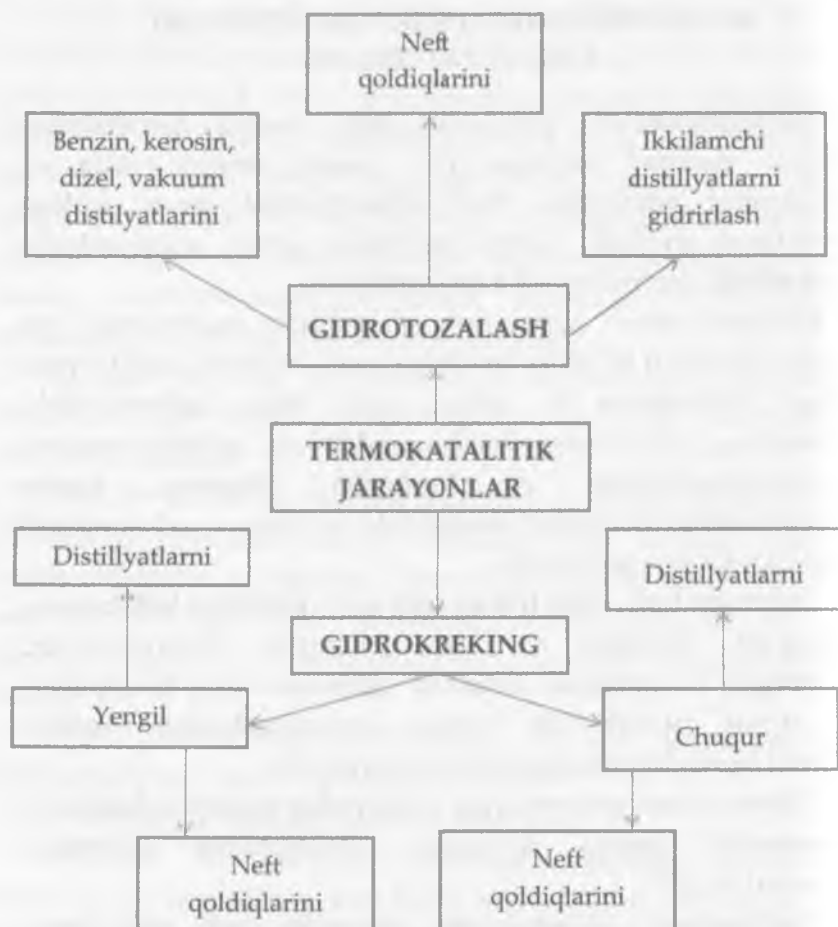
Gidrogezatsion jarayonlar olinadigan mahsulotlar va jarayon sharoitlari bo'yicha bir-biriga yaqin bo'lsada, ular ko'plab turdagi qurilmalarni o'z ichiga oladi. Bular: gidrotozalash, gidrokreking, gidroizomerizatsiya, gidrirlash, gidrokonversiya, gidrodearomatizatsiya va boshqalar. Bugungi kunda gidrogenizatsion jarayonlar asosan ikki guruhga – gidrotozalash va gidrokrekingga bo'linadi.

Gidrotozalash – neft fraksiyalari yoki qoldiqlari tarkibidan – oltingugurt, kislorod va azot saqlagan komponentlari, to'yinmagan va polisiklik aromatik uglevodorodlar birikmalari, og'ir metall tuzlari kabi nordon aralashmalardan tozalash imkonini beruvchi gidrogenizatsion jarayondir.

Gidrotozalash jarayonlariga 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.



6.1-rasm. Hidrogenzasion 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.*

Buxoro neftni qayta ishlash zavodida naftani selektiv gidrotozalash uchun HR-406C 1.2 tipidagi kobalt-molibdenli katalizatoridan 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+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;

Yo'qotishlar – 3,22.

Gidrokreking – neft fraksiyalarini zararli arashmalardan tozalabgina qolmay, balki xomashyo molekulalarini parchalash, izomerizatsiyalash, qayta tuzish imkonini beruvchi gidrogenizatsion jarayon. Gidrotozalash jarayonida ham bir qism xomashyo molekulalarini detsruksiyasi kuzatiladi. Shuning uchun, xomashyo tarkibida destruksiya komponentlari 10% dan kam bo'lsa, unda ushbu jarayon gidrotozalash jarayoni deb aytiladi. Agarda xomashyo konversiyasi 10-50% tashkil etsa – yengil gidrokreking, 50% yuqori bo'lganida esa – chuqur kreking deyiladi (6.1-rasm).

Neft qoldiqlarini va distillyatlarni xomashyosi yengil gidrokrekingdan o'tkazish mumkin. Yengil gidrokreking jarayoniga vakuum va dizel distillyatlarini gidrodeparafinizatsiya va gidroizomerizatsiyalash jarayonlari kiradi.

Chuqur gidrokrekingga distillyatli va qoldiq xomashyosi uchratiladi. Chuqur gidrokreking jarayoni qurilmasi ishlashi bo'yicha, qo'zg'almas qatlamli va suzuvchi hamda xomashyo bilan katalizator birga harakatlanuvchi reaktorlardan foydalaniladi.

Gidrogenizatsion jarayonlari va ularda qo'llaniladigan katalizatorlar haqida quyida to'liq ma'lumotlar keltirilgan.

6.4. KATALITIK RIFORMING JARAYONI KATALIZATORLARI

Platina saqlagan katalizatorlar benzinlar, aromatik uglevodorodlar va vodorod ishlab chiqarishda (katalitik riforming va izomerizatsiya), shuningdek neft kimyosi sintezlarida keng qo'llaniladigan olefinlarni ishlab chiqarishda gidrogenlash va degidrogenlash jarayonlarida ishlatiladi.

Katalitik riforming

Katalitik riformingga 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.

Katalitik riforming jarayonini kimyoviy asosi rus olimlar tomonidan XX asr boshlarida ishlab chiqildi. 1911 yilda N.D. Zelinskiy palladiy va platina katalizatorlari ishtirokida, olti a'zoli naften uglevodorodlarini degidrogenizatsiya qilib, ulardan aromatik uglevodorodlarni ajratib oldi.

Bugungi kunda benzinlarning katalitik riformingi 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.*

Katalizda birinchi funksiyani davriy sistemaning VIII guruh metallari (Pd, Pt, Ni) bajaradi. Eng yuqori degidrogenlash xossalriga Pt ega hisoblanadi.

Katalizatorida Pt miqdori katalizator turiga qarab 0,2-0,6% intervalda o'zgarib turadi.

Pt kam miqdorda bo'lgan katalizatorning zaharlarga qarshi barqarorligi pasayadi. Ko'proq miqdordagi katalizator ishtirokida esa gidrogenoliz reaksiyalari kuchayadi, nomaqbul gazsimon mahsulotlar hosil bo'ladi.

Boshqa chegaralovchi omil bo'lib Pt qimmatligi hisoblanadi.

Kislotalik funksiyasiga katalizatorning $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tashuvchisi ega bo'ladi. Katalizatorning kislotalik xossalari bilan uning izomerlovchi va krekinglovchi faolliklari aniqlanadi. Bu xossalar parafinlarning yuqori miqdoriga ega uglevodorod xomashyosini qayta ishlashda, ayniqsa muhim hisoblanadi. Bu holatda parafin va naften uglevodorodlarning gidrokrekingi va izomerizatsiyasi reaksiyalari boshlanishi kuzatiladi.

Katalizatorning kislotalik funksiyasini kuchaytirish uchun reaksiya hududga galogenlar (F, Cl) kiritiladi. Katalizatorning ma'lum kislotaligiga erishish juda muhim bo'lib, ushbu ko'rsatkichni oshishi hisobiga xomashyoni o'zgarish darajasi va yuqori oktan soniga ega mahsulot chiqishi ham ortadi. Biroq yuqori kislotali faollik jarayon selektivligi nuqtai nazaridan nomaqbuldir.

Yuqorida ko'rsatilgan ikkala funksiyaga ega katalizatorlar *bifunksional* katalizatorlar deb ataladi. Ularning yuzasida bifunksional mexanizm bo'yicha reaksiyalar sodir bo'ladi.

Katalizatorlarning so'nggi avlodi shu bilan tavsiflanadiki, ularning tarkibiga boshqa faol metallar (Re, Sn, Ir) ham kiritiladi. Mazkur katalizatorlar – *polimetall* katalizatorlar. Kiritiladigan metallar katalizator *promotorlari* deyiladi. Promotorlar *elektron* va *tuzilishli* turlarga bo'linadi.

Re – platinaning elektron promotori hisoblanadi. Uni katalizator tarkibiga kiritish Pt va Re donor-akseptor o'zaro ta'sir hisobidan Pt-kontakt faolligini oshiradi.

Tuzilishli promotorlar yuza tuzilishiga ta'sir ko'rsatish orqali katalizatorlar faolligini va selektivligini oshiradi. Pt-katalizatori uchun tuzilishli promotorlar bo'lib Sn, Ir lar hisoblanadi.

Pt-katalizatorlar yuzasida uglevodorodlar o'zgarishining fizik-kimyoviy qonuniyatlariga Al_2O_3 tashuvchi ta'sir ko'rsatib, u o'z yuzasida gidroksillar yoki xemosorbsiyalangan molekularlar ko'rinishidagi 5% gacha suv saqlaydi va ular yuqori haroratlarda Al_2O_3 bilan reaksiyaga kirishib, brensted kislota markazlari sifatida chiquvchi sirt gidroksil guruhlarni hosil qiladi.

Suvning yanada degidratatsiyasida gidroksil ionlari asta-sekin yo'qoladi, Al_2O_3 yuzasida kislorod va alyuminiy koordinatsion-to'yinmagan ionlari qolib, ular o'zlarini kuchli lyuis markazlari sifatida ko'rsatadi. Katalizatorlar kislotaliligi umuman aynan lyuis markazlari mavjudligi bilan aniqlanadi, brendstend kislotaliligi kuchsizroq ifodalangan. Kislotalilikni boshqarish uchun reaksiyon hududga galogenlar kiritiladi, xlorlash jarayoni o'tkaziladi. Bunda gidroksil guruhlarning Cl ga almashinuvi sodir bo'ladi, ya'ni xlor-anionning katalizatorga kirishi sodir bo'ladi, uning kislotaliligi oshadi.

Shunday qilib, riforming Pt-katalizatorlari bifunksional bo'lib hisoblanadi va ularning ekspluatatsiyasi asosiy qonuni bo'lib kislota va metall funksiyalar muvozanatlashganligini qat'iy ushlab turish hisoblanadi.

Pt-Re katalizatorlari eng ko'p tarqalgan bo'lib, ular quyidagicha sinflanadi:

- Pt va Re bo'yicha muvozanatlashgan, masalan, Pt:Re = 0,3:0,3;
- Pt bo'yicha muvozanatlashmagan, masalan, Pt:Re = 0,4:0,2;
- Re bo'yicha muvozanatlashmagan, masalan, Pt:Re = 0,2:0,4.

Muvozanatlashgan guruhiga mansub katalizatorlar uchun parafinli uglevodorodlar aromatizatsiyasi reaksiyalarida o'zgarishning yuqori darajasi misol bo'ladi. Muvozanatlashmagan katalizatorlar uchun degidrosiklizasiya reaksiyasida parafinlarning o'zgarishi past darajasi xarakterli

bo'ladi va oktan soni oshishi asosan parafin uglevodorodlar izomerizatsiyasi reaksiyalarida sodir bo'ladi.

Pt-katalizatorlar barcha turlarida belgilovchi reaksiyalar bo'lib quyidagilar hisoblanadi:

3. Naftenlarni degidrirogenlash;

Parafinlar degidrosiklizatsiyasi;

Parafinlar izomerizatsiyasi.

6.4-jadval

Riforming katalizatorlari xarakteristikasi

Katalizator turi	Promotorlar	Katalizator stexiometrikligi
R-56	Re	Pt : Re = 0,25 : 0,4
R-56	Re	—
R-56	Re	—
RG-482	Re	Pt : Re = 0,3 : 0,3
RG-492	Re	—
KP-108Y	Re	Pt : Re = 0,36 : 0,36
PБ-22Y	Re	Pt : Re = 0,26 : 0,45
KP-101	Cd	Pt : Cd = 0,36 : 0,3
KP- 104	Re, Cd	Pt : Re = 0,36 : 0,21
KP-110	Re, Cd	Pt : Re = 0,36 : 0,25
KP-108	Re, Cd	Pt : Re = 0,36 : 0,36
ПП-50	Pt, Re	Pt : Re = 0,38 : 0,25
ПП-51	Pt, Re	Pt : Re = 0,28 : 0,30
ПП-42	Pt, Sn	Pt : Sn = 0,6 : 0,40
ШП-2	Pt, Sn	Pt : Sn = 0,6 : 0,40
REF-23	Pt, Re	Pt : Re = 0,25 : 0,42
ПК-П1	Pt, Re	Pt : Re = 0,3 : 0,3
RG-582	Pt, Re	Pt : Re = 0,3 : 0,3

Katalizatorlar kimyoviy nazariyasi (G.K. Boreskov bo'yicha) qoidalaridan kelib chiqqan holda shuni ta'kidlash mumkinki, ushbu reaksiyalar har bir turiga uglevodorodning katalitik markaz bilan bog'i optimal energiyasi muvofiq kelishi kerak. Jumladan naftenlar adsorbsiyasi issiqligi platinada parafinlar

issiqligidan kichik bo'ladi. Buning natijasi shundaki, ma'lum monoplatalinali katalizatorlar (CT-3II, API-64) yoki elektron promotorlar bilan kuchsiz promotorlangan (KP markali) katalizatorlar asosan past molekulyar aromatik uglevodorodlar (fraksiya БТК) hisobidan oktan soni oshirilishi bilan birinchi reaksiyani amalga oshiradi.

Mazkur katalizatorlar uchun muqobil xomashyo bo'lib, naften uglevodorodlari hisoblanadi. Elektron promotor konsentratsiyasini o'ta yuqori stexiometrik sistemalar yaratishgacha oshirishda Pt-Re katalizatorlarda yuqori energiyali faol markazlarning o'sishi hisobidan parafinlar degidrosiklizatsiyasi reaksiyalari tezligi ortadi. Mazkur markaga katalizatorlarga R-56, RG-492 larni keltirishimiz mumkin.

Shu bilan birga, oraliq olefinlarning katta miqdori hosil bo'lishi yuqori kislotali markazlarning mavjudligini talab qilib, ularda yuqori molekulyar aromatik uglevodorodlar hosil bo'lishi bilan sikllanishi sodir bo'ladi. Mazkur kislotali markazlar ushbu katalitik sistemalarda gazli promotorlash (HCl) yo'li bilan amalga oshadi. Biroq, bir vaqtning o'zida karboniy-ion mexanizm bo'yicha metan katta miqdori hosil bo'lishi bilan naftenlar gidrolizi tezligi keskin ortib ketadi, bu esa vodorod saqlagan gazda vodorod balans miqdorining keskin kamayishiga olib keladi. Undan tashqari, yuqori kislotali faollik kislotali markazlarda hajmiy koks hosil qilishiga ham ko'maklashadi. Biroq Pt-Re faol markazlarda naftenlar va parafinlar adsorbsiyasi yuqori mustahkamligi ularning raqobatbardosh barqarorligini va turg'un metall faolligini ta'minlaydi.

Mazkur katalizatorlar parafinlarning yuqori miqdoriga ega xomashyoni qayta ishlashda ayniqsa samarali bo'ladi.

Kristall sirt ikkita metallardan shakllanganida faol markazlar soni oshadi. Bunda atomlarning turli soni kirishi mumkin bo'lgan ansamblar hosil bo'ladi. Faollanish energiyalari yaqin

qiymatlarida (AnB, B – nofaol element) kichikroq An ansambl talab qilinadigan reaksiya yo'nilishi maqsadga muvofiqroq bo'ladi. Bu naftenlar va parafinlar izomerizatsiyasi jarayonining Pt–Sn-katalizatorlarda gidrogenlash jarayoniga nisbatan afzalli borishini tushuntiradi. Pt–Re katalizatorining oltingugurt bilan selektiv zaharlanishida ansambl Pt–Re–S paydo bo'lib, uning atvori ansambl Pt–Sn ga o'xshab ketadi.

«Ansamblar» effektiga (Tuzilishli promotorlash) qo'shimcha ravishda promotorlar faol metall elektron tuzilishiga ta'sir ko'rsatadi yoki «ligand effektini» namoyon qiladi. Bu holda adsorbsiyalangan molekulalar va sirt atomlari orasidagi kimyoviy bog' kuchi asosiy metall va promotor atomlari orasidagi donor-akseptor o'zaro ta'sirdan bog'liq bo'ladi.

Shunday qilib, bi- va polimetall katalizatorlar faolligi, barqarorligi va selektivligi riforming reaksiyasini katalizlovchi alohida metallarning muvofiq xossalaridan sezilarli farqlanadi.

Tuzuvchi promotorlar (Sn, Ir, Cd, Ge va boshqalar.) qo'shilishi bilan Pt asosidagi katalitik sistemalar faol markazlarning yuqori energetik potentsiali bilan tavsiflanib, ular platina deformatsiyalangan kristallchalari burchaklarida va qirralarida shakllanadi. Buning natijasida keskin faollik oshishi va oddiy monoplatalinali katalizatorlar uchun xos bo'lgan koks hosil bo'lish natijasidagi past barqarorlik ham kuzatiladi. Shuning uchun mazkur katalitik sistemalar katalizator uzluksiz regeneratsiyasiga ega riforming jarayonida istiqbolli bo'ladi.

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 katalizator;

Yoyuvchisi – Al_2O_3 (Alyuminiy oksid);

Tashuvchisi – Pt (Platina);

Promotori – Re (Reni) yoki boshqalar;

Yoyuvchidagi promotorlar va platina miqdori, % (mass)-0,32;

Shakli – sharikli;

Rangi – sarg'ish;

Sharik o'lchami, mm ($\varnothing$) – 1,8;

Hajmiy vazni, g/sm^2 – 0,64+/-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, katalizatorlarda 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 modellash tiruvchi 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.

6.5. IZOMERIZATSIYA JARAYONI VA KATALIZATORLARI

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 reforming, alkilash va polimerizatsiyalash kabi usullaridan texnik – iqtisodiy ko'rsatkichlari bo'yicha samaraliroq jarayon hisoblanadi.

Yengil benzin fraksiyasini izomerizatsiya qilish natijasida, uning tarkibidagi parafin uglevodorodlarini izoparafinlarga o'tishi hisobiga, 15-20 punktga yuqori oktanli benzin

komponentlari olish mumkin. Buni heksanlarning oktan soni (motor usulida) misolida tasdiqlasa bo'ladi:

6.5. jadval

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

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.

Avtomobil benzinlariga oksigenat qo'ndirmalar ishlab chiqarish va izoparafintlarni olefinlar bilan alkilash 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.

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 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 AlCl₃ 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°C, gaz fazada esa 130-140°C 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 °C) 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 molekularlar 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 qilishmiz 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.

6.6. ALKILLASH JARAYONI KATALIZATORLARI

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 benzina alkilat qo'shish miqdori Rossiyada 1% dan kamroqni, AQSHda esa 10% ni tashkil etmoqda.

Alkillash reaksiyalarini suyuq kislotalar yordamida olib borish, ushbu jarayonning dunyodagi keng tarqalgan an'anaviy texnologiyasi hisoblanadi. Hozirda dunyoda vodorod ftorid bilan ishlaydigan 100 ta va sulfat kislotali alkillashning esa 200 ta qurilmasi mavjud bo'lib, 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 an'anaviy alkillash jarayonlarida qo'llaniladigan katalizatorlar uchun sarlanadigan xarajatlar hisoblanadi.

Alkillashning yangi katalizatorlarini yaratishning sanoat xarajatlari, riforming (alyumoplatinali katalizatorlar) va gidrotozalash (alyumokobaltmolibden, alyumokobaltmikelli 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, krekning 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.

6.7. POLIMERIZATSIYA JARAYONI KATALIZATORLARI

Sigler-Natta katalizatorlari polimerizatsiya jarayonining asosiy katalizatorlari hisoblanadi. Sklertek texnologiyasida ikki katalizator sistemasi qo'llaniladi:

1. Standart katalizator sistemasi (SKS);

2. Termik ishlov berilgan katalizator sistemasi (TIBKS) yoki (TIB).

Polimerizatsiya jarayonida bugungi kunda asosan quyidagi katalizatorlardan foydalaniladi:

CA – tetraxlorititan ($TiCl_4$) va CB – oksitrixlorid vannadiy ($VOCl_3$). CA, CB yuqori faolikka ega bo'lgan birikmalar bo'lib, 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 rejimida, 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 alkilashni bajaradilar.

Sokatalizatorlarni xillari va ularni shartli belgilari quyida keltirilgan:

CT – uch etil alyuminiy (TEAL) – $Al(C_2H_5)_3$

CD – alyuminiy dietilxloridi (DEAS) – $Al(C_2H_5)_2Cl$

CJ – alyuminiy dietiletoksidi (DEAL-E) $Al(C_2H_5)_2OC_2H_5$.

Katalizator tarkibidagi metallarni uch etil alyuminiy ishtirokida qaytarilishi va faolligini reaksiyalarini quyidagicha tushuntirish mumkin:



Ti va V ni alkilash 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;

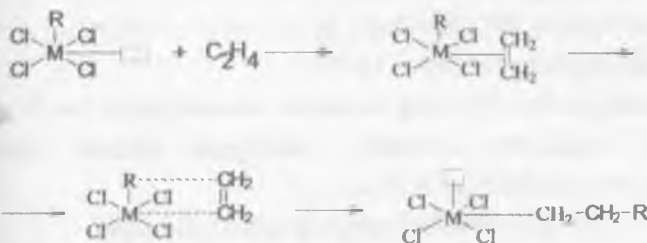
Qaynash harorati (760 mm.sim.ust) – 126 °S;

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 – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$;

25°S dagi zichligi – $0,835\text{kg/sm}^3$;

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 – $0,95\text{ kg/sm}^3$;

Kimyoviy nomlanishi – dietilxlorid alyuminiy;

Mahsulot qo'llanilishi – 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 – $2,0\text{ mg/m}^3$;

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) – $0,85 \text{ kg/sm}^3$;

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 og'irligi – 130 g/mol ;

PDK – $2,0 \text{ mg/m}^3$;

Qovushqoqlik (30°S) – 2,3;

Parchalanish harorati – 180°S ;

Tashqi ko'rinishi – och suyuqlik;

CJ ning vazifasi ham CD va CT ning vazifasiga o'xshaydi.

CAB-2 katalizatori

Mahsulot nomlanishi – CA/CB aralashmasi 50:50;

Kimyoviy nomlanishi - Vannadiy oksitriklorid, titan tetraxlorid;

Kimyoviy formulasi – $\text{VOCl}_3/\text{TiCl}_4$;

Zichlik (20°S) – 1780 kg/m^3 ;

Qovushqoqlik (25°S) – $0,82 \text{ Pa}\cdot\text{c}$;

Qaynash harorati – 127°S ;

Suyuqlanish harorati – -60°S ;

Tashqi ko'rinishi – yantar rangli suyuqlik.

CAB-2 katalizatori sistemaga polimerlanish kimyoviy reaksiyani initsirlash uchun kerak hisoblanadi.

6.8. METANOL VA FISHER-TROPSH SINTEZI VA BOSHQA JARAYONLARDA QO'LLANILADIGAN KATALIZATORLAR TURLARI VA XOSSALARI

Uglerod oksidi va vodorod asosidagi sintezlar geterogen-katalitik jarayonlar bo'lib, katta miqdorda issiqlik ajralishi bilan boradi. Qo'llaniladigan katalizatorlarga bog'liq ravishda uglerod oksidi va vodoroddan chegaraviy uglevodorodlarning keng spektrini (metandan qattiq parafinlargacha), spirtlar, karbon kislotalar, murakkab efirlar, aldegidlar, ketonlar, olefinlarni olish mumkin.

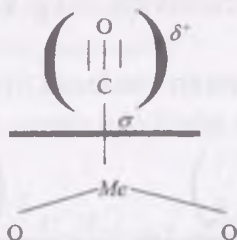
Metanol sintezi

Jarayon 1926 yilda Germaniyada ishlab chiqilgan bo'lib, birinchi marta Zn-Cr – katalizatori ishtirokida 300-350°S harorat va 30-50 MPa bosim ostida o'tkazilgan.

Fisher-Tropsch sintezidan farqli o'laroq, katalizator yuzasida $[CO]^{\ominus}$ (yuzali karbonil) olish kerak bo'ladi, metanol sintezida uglerod oksidi $[CO]^+$ formada bo'lishi lozim. Shuning uchun katalizator tarkibida akseptor elektronlari bo'lishi shart.

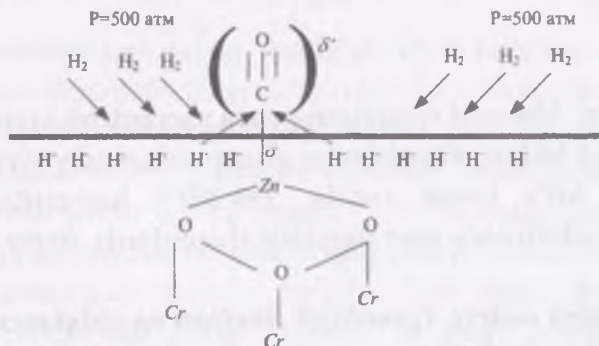
Masalan, katalitik sistemaning tarkibida, faol metall katalizatorlarda oksid holatida bo'lganida, kristall panjarada kislorod bilan yomon bog'lanadigan alyuminiy yoki qo'rg'oshin kiritib, asosiy metallni qayta tiklanishi oldini olish mumkin.

CO adsorbsiyasida musbat zaryadlangan holatda faqat σ -bog'lar hosil bo'ladi, biroq metall – katalizator qayta tiklanish ehtimoli past, chunki unda erkin elektronlar mavjud emas, shuning uchun u aksincha, samarali musbat zaryad δ^+ ni hosil qilib, CO elektronlarini o'ziga tortadi (6.2-rasm).



6.2 – rasm. Metanol sintezida CO faollanish sxemasi

Samarali δ^- qo'llab vodorod olishda, u ya'ni vodorod katalizator qatlami yuzasiga aralashib ketishi uchun, yuqori bosim (50-70 MPa) kerak bo'ladi (6.3-rasm).



6.3 – rasm. Metanol sintezining yuza mexanizmi sxemasi

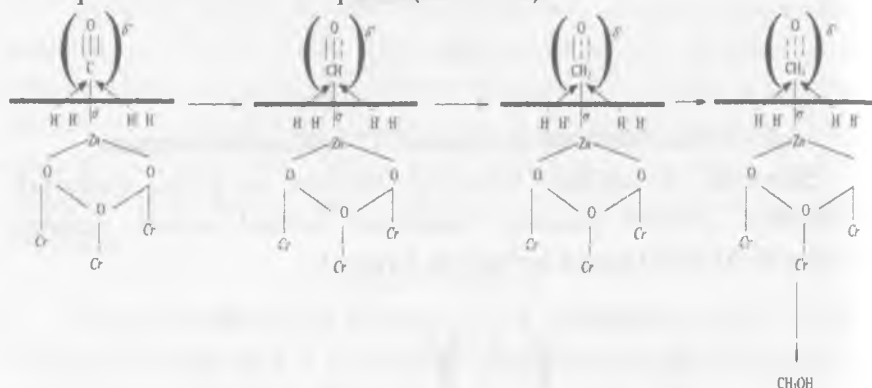
Cr va Al mavjudligi metall – katalizatorni qayta tiklanishiga qo'ymaydi va sistema barqarorligini ta'minlaydi.

Yarim o'tkazuvchi sistemalarining qayta tiklanish darajasi (metall oksidlari), Fermi darajasi bilan baholanadi. Yarim o'tkazgich qancha chuqur qayta tiklangan bo'lsa, Fermi darajasi shuncha yuqori bo'lib, kollektiv elektronlar ham ko'p bo'ladi.

CH_3OH sintezi tezligi deyarli H_2 partsial bosimiga, ya'ni uning erish tezligiga proporsionaldir. Bunda faqatgina birta – energetik to'siq (H_2 erishida) mavjud. Tuzilishli to'siq yo'q. Aynan shuning uchun jarayon yuqori quvvatlar bilan

tavsiflanadi: 1 soatda taxminan 1 kg katalizatorga 200-500 kg CH_3OH to'g'ri keladi.

Bunda, faollashtirilgan vodorod σ -bog'larga hujum qilib, oraliq mahsulotlar hosil qiladi (6.4-rasm).



6.4-rasm. Metanol sintezining yuza mexanizmi sxemasi

Metanol ishlab chiqarishning asosiy zamonaviy yo'nalishi – o'rta 5-10 MPa bosim ostida, 240-280°S haroratda Zn-Cu katalizatori ishtirokida past haroratli sharoitlarda sintez qilishga qaratilgan.

Fisher-Tropsh sintezi. Texnologik jihatlari va sirtqi mexanizm

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-katalizatorida 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 uchtaadir: 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.

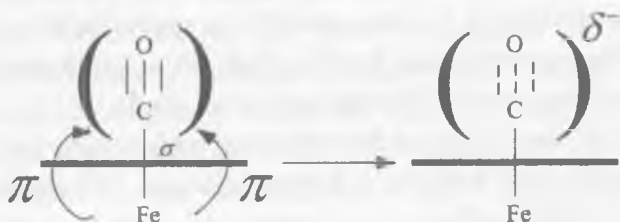
1993 yilda Bintulu (Malayziya) shahrida yiliga 470 ming tonna quvvatdagi «Shell» jarayoni ishga tushirilib, unda avval mumsimon uglevodorodlar, keyin esa ulardan dizel yoqilg'isi olinadi. SASOL va «Filips Petroleum» firmalari tomonidan 2002 yilda Qatarda uglevodorod mahsulotlari ishlab chiqarish bo'yicha yirik zavod qurilishi haqida ma'lum qilishdi. Tabiiy gazni qazib olish joyidayoq suyuq uglevodorodlarga aylantirish va uni keyinchalik tashishga qiziqish qayta paydo bo'ldi.

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.

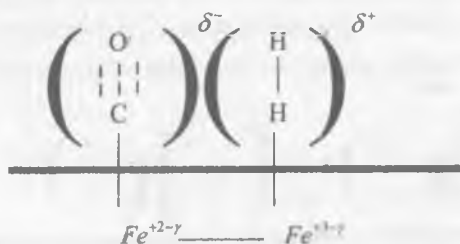
Sirtqi mexanizm. Sintez mahsulotlari majmui va katalizator unumdorligi hisobiga jarayonning sirtqi mexanizmini tavsiflash mumkin.

Fe da d-qobiqda bog'lanmagan elektronlar mavjudligi sababli, uning katalizator yuzasida adsorbsiyasida mustahkam σ -bog'dan tashqari gibrid 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 (6,5-rasm).



6.5 – rasm. Fisher–Tropsh sintezining sirtqi mexanizmi sxemasi

Adsorbsiyalanadigan H_2 kimyoviy reaksiya borishi uchun musbat zaryadlangan bo'lishi lozim (6.6-rasm).



6.6 – 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-y}) chala oksid (temir

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.

Texnologiyasi. Fisher-Tropsch 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 suspenzion 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.

Suspenzion 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. Suspenszion reaktor sof dizel yoqilg'isini olish uchun eng samarali bo'lib hisoblanadi. Hozirgi vaqtda suyuq uglevodorodlarning 425 ming t/yil quvvatiga ega suspenszion reaktorlar ishlab chiqilgan.

Xulosa qilib aytganda, ushbu bobda neft-gazkimyo sanoatining katalitik jarayonlarida qo'llaniladigan katalizatorlar, ularning turlari, qo'llanilish tartibi va xususiyatlari bo'yicha keng ma'lumotlar keltirilgan.

Tayanch so'z va iboralar

Kreking, riforming, gidrotozalash, gidrokreking, izomerizatsiya, regenerator, distillyat, gidrirlash, degidrogenlovchi, gidrogenlovchi, kislotalik, bifunksional, polimetall, promotor, alkillash, polimerizatsiya, sokatalizator, trietilalyuminiy, dietilxlorid alyuminiy, dietiletoksid alyuminiy, vannadiy oksitriklorid, titan tetraxlorid, «Sintol» jarayoni, Fisher-Tropsh sintezi.

Nazorat savollari

1. Neft-gazkimyo sanoatida katalitik jarayonlarning ahamiyati.
2. Neftni qayta ishlashning zamonaviy katalitik jarayonlari.
3. Uglevodorod xomashyosini qayta ishlash mahsulotlariga qo'yiladigan zamonaviy ekologik talablar nimalardan iborat?
4. Katalitik kreking jarayoni mohiyati va katalizatorlari.
5. Kreking katalizatorlari asosan necha guruhga bo'linadi?
6. Seolit asosli katalizatorlarni amorfli alyumosilikat katalizatorlardan farqi nimada?
7. Hozirgi kunda kreking jarayonlarida keng qo'llanilib katalizatorlar qaysilar?
8. Gidrogenization jarayonlar deb nimaga aytiladi?

NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ

9. Hidrogenzatsion jarayonlar qanday sinflarga ajratiladi?
10. Hidrotozalash jarayoni mohiyatini tushuntiring.
11. Buxoro neftni qayta ishlash zavodida naftani selektiv gidrotozalashda ishlatiladigan katalizatorning xarakteristikasini izohlang.
12. Buxoro neftni qayta ishlash zavodida gazoylni desulfizatsiyalashda ishlatiladigan katalizatorning xarakteristikasini izohlang.
13. Hidrokreking jarayoni mohiyati va katalizatorlari.
14. Katalitik riforming jarayoni katalizatorlari qanday funksiyaga ega bo'lishi lozim?
15. Riforming katalizatorlari degidrogenlovchi funksiyasini qaysi elementlar bajaradi?
16. Riforming katalizatorining kislotalik funksiyasini kuchaytirish qanday amalga oshiriladi?
17. Katalizatorlar kislotaliligi qanday aniqlanadi?
18. Buxoro neftni qayta ishlash zavodida katalitik riforming jarayoni katalizatorining xarakteristikasini izohlang.
19. Izomerizatsiya jarayoni mohiyati va katalizatorlari.
20. Alkillash jarayoni mohiyati va katalizatorlari.
21. Alkillash katalizatorning asosiy kamchiligi nimada?
22. Polimerizatsiya jarayoni mohiyati va katalizatorlari.
23. Sigler-Natta katalizatorlari qaysi jarayonda qo'llaniladi?
24. Polimerizatsiya jarayonida bugungi kunda asosan qaysi katalizatorlardan foydalanilmoqda?
25. Sokatalizator deganda nimani tushunasiz?
26. Standart katalizator CAB xarakteristikasini izohlang.
27. Trietilalyuminiy (TEA) sokatalizatori xarakteristikasini izohlang.
28. Dietilxloridalyuminiy sokatalizatori xarakteristikasini izohlang.
29. Dietiletoksid alyuminiy sokatalizatori xarakteristikasini izohlang.
30. CAB-2 katalizatori xarakteristikasini izohlang.
31. Metanol sintezi jarayoni mohiyati
32. Fisher-Tropsh sintezi jarayoni rivojlanish tarixi haqida nima deya olasiz?
33. Fisher-Tropsh sintezi katalizatorlari turlari va xarakteristikasini keltiring?
34. Fisher-Tropsh sintezining eng faol katalizatorlari qaysi va uning xarakteristikasini keltiring?
35. Fisher-Tropsh sintezi texnologiyasini rivojlanish bosqichlarini izohlang.

VII-BOB. GOMOGEN VA GETEROGEN KATALITIK JARAYON REAKTORLARI

7.1. KATALITIK JARAYON REAKTORLARI

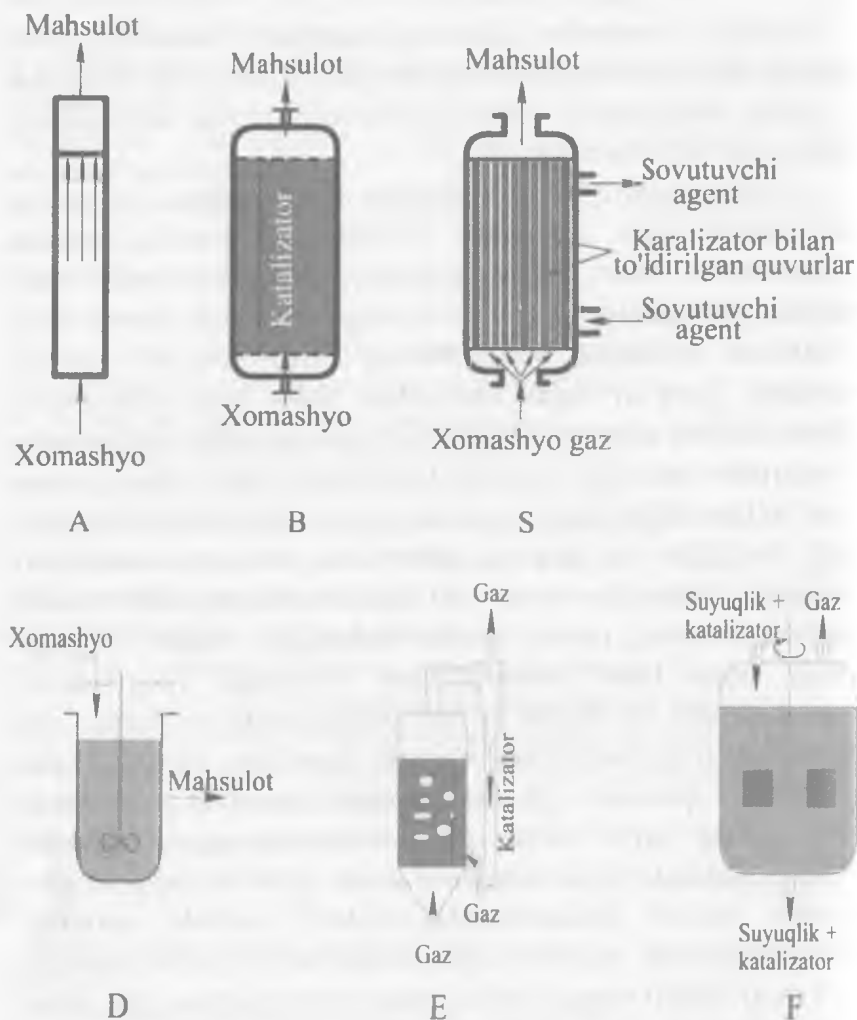
Katalitik reaktorlar ularning barqaror holatdagi yoki vaqtinchalik sharoitlarda ishlash rejimlari bo'yicha yoki reaktivlar va qattiq katalizatorlar bilan ta'sirlashish yoxud aralashtirish rejimlari bo'yicha tasniflanadi.

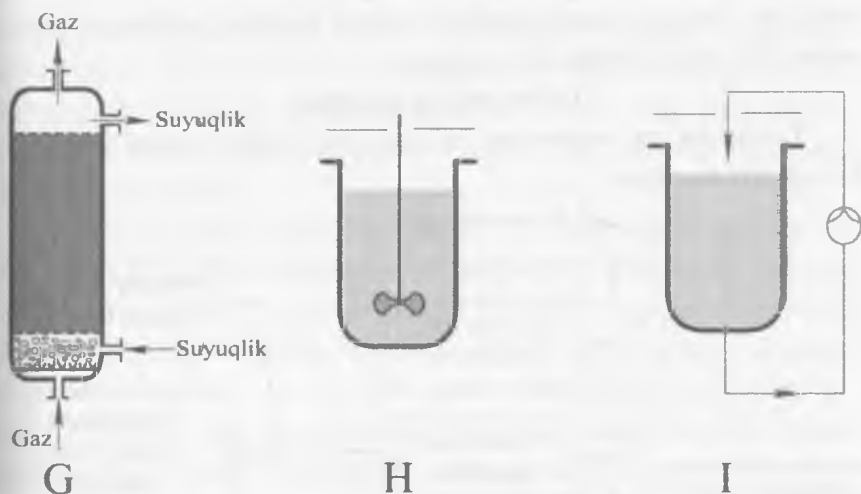
Odatiy barqaror holatli reaktorlar doimiy oqim, qattiq oqim yoki aralash oqim sharoitida to'ldirilgan tashuvchi qatlamli reaktorlardan iborat. Ideal turg'un oqimli reaktorda ideal aralashtirish radial yo'nalishda amalga oshiriladi, ammo o'qli yo'nalishda aralashish yo'q. Bunday holda turg'un oqimiga 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.

NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ

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.





7.1 – rasm. Bir necha turdagi katalitik reaktorlarning sxematik ifodasi:

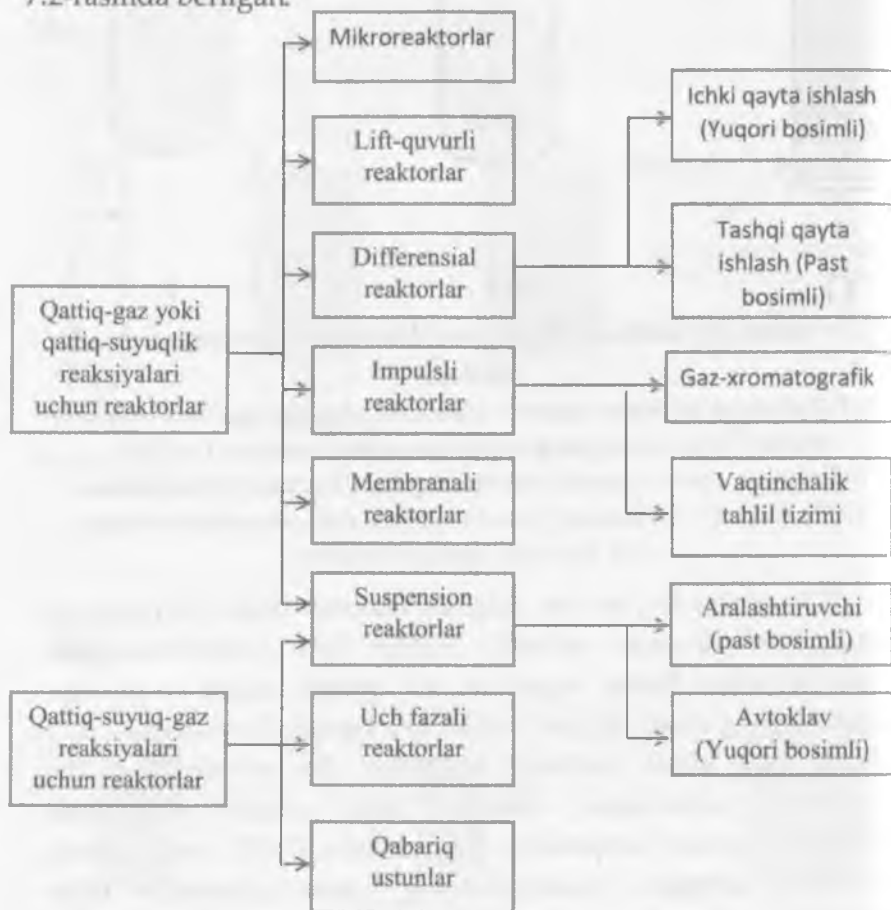
- A) Tubulyar qo'zg'almas qatlamli reaktor; B) adiabatik mavhum qatlamli reaktor; S) Ko'p quvurli qo'zg'almas qatlamli reaktor; D) CSTR; E) katalizator sirkulyatsiyali mavhum qatlamli reaktor; F) Suspenszion CSTR reaktori; G) Nasadkali havoli kolonna yoki suspenszion reaktor; H), I) uzlukli partiyali reaktor

7.1-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. *Suspenszion CSTR reaktori F-da* ko'rsatilgan. Uch fazali reaksiyalarga (gaz-suyuqlik-qattiq) ishlovchi sifatida *nasadkali kolonna yoki suspenszion 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 7.2-rasmda berilgan.



7.2 – rasm. Laboratoriya reaktorlari klassifikatsiyasi

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 suspenziyalı 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 τ_w ($\text{mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) bo'yicha reaksiya tezligi quyidagi tenglama orqali aniqlanadi:

$$\frac{dX_i}{d\left(\frac{W}{F_i^0}\right)} = -V_i r W \quad (7.1)$$

bu yerda: X_i – i komponent konversiyasi, V_i – stexiometrik koeffitsient, 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.

Katalizator sinovlari uchun emissiya oqimlari va mahsulot namunalarini ishlab chiqarish kabi laboratoriya qurilmalarida yordamchi usullar muhokama qilinadi. TAP reaktor, laboratoriya impuls yadroviy reaktori mahsulotlarning vaqtinchalik analizi (TAR reaktor) bo'limida tavsiflangan.

7.2. KATALIZATOR QATLAMI QO'ZG'ALUVCHAN VA QO'ZG'ALMAS REAKTORLAR

KATALITIK QO'ZG'ALMAS QATLAMLI REAKTORLAR

Sanoat reaktorlarining turlari va ularning ish tartibi 7.3-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 granular yoki muayyan elektrokratik 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.

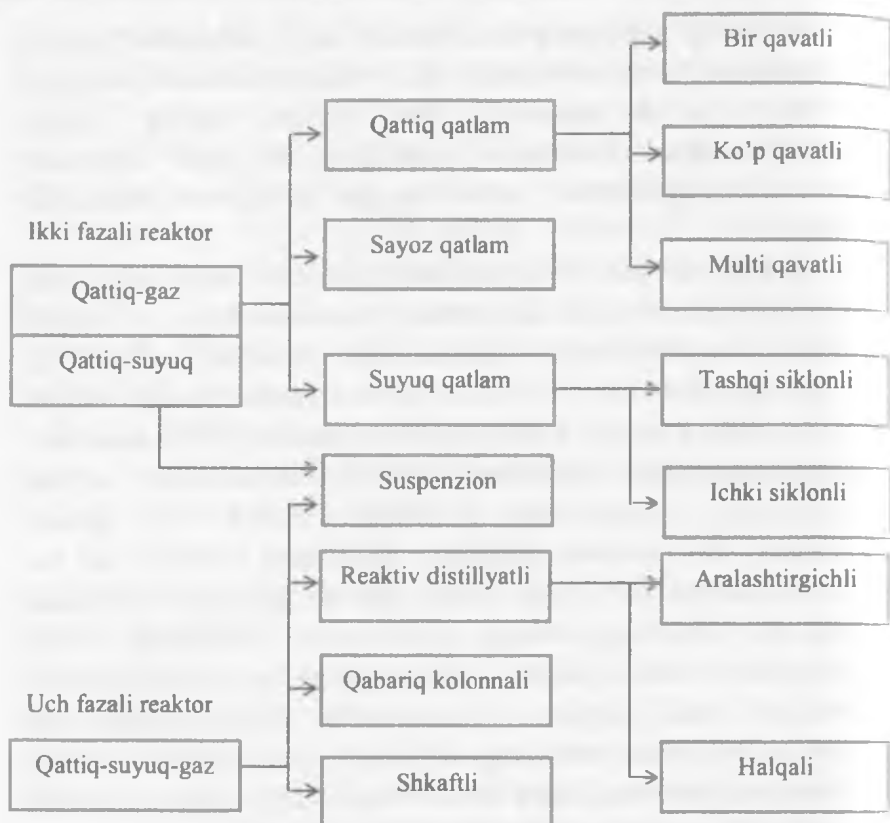
Qo'zg'almas qatlamli reaktorlarni adiabatik yoki noadiabatik sharoitlarda ishlatish mumkin. Adiabatik reaktorlar gazni tozalash kabi past reaksiya uchun qo'llanilishi mumkin. Ular silindrsimon kolbadan iborat bo'lib, katalizator ekranda to'planadi va o'q bo'ylab yo'nalishda o'tadi (7.1-rasm). Ushbu loyiha 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 granular (4×4 yoki 3×3 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 7.1-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.



7.3 – rasm. Sanoat reaktorlari klassifikatsiyasi

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 C₄-C₆ alkanlarni yoki yengil benzin fraksiyalarni 350-500°S, 2-4 MPa bosim ostida izomerizatsiyasi.

* K-promotorlangan $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatori ustida 450-520°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°S, 2-4 MPa 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 bosim ostida ammiak sintezi.

* Sulfat kislota ishlab chiqarishda, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ 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), $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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-Al₂O₃ katalizatorlarida 220-250°S, 5-10 MPa bosimdagi metanol sintezi.

VI. «Ko'p quvurli» tizimi:

* Cu-ZnO-Al₂O₃ 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, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ katalizatorlari ishtirokida.

* 200-250°S va 3,5 MPa bosimda benzolning davrogeksanga gidrogenlanishi, Ni-SiO₂ katalizatorlarida.

* Etilbenzolning 500-600°S, atmosfera bosimida yoki past bosimda stirolga degidrogenlanishi, (K, Ce, Mo) Fe-oksida.

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 koeffisientlaridir.

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 7.4 A-rasmda ko'rsatilganidek, joylashtirilgan sentrafuga orqali osonlik bilan erishish mumkin. 7.4-rasmda ko'rsatilganidek, aylanma mavhum qaynash qatlam yuqori gaz hajmida hosil bo'ladi. Yuqori qatlamlarni jalb qilish natijasida, bunday jarayon sharoitlar uchun 7.4-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 regeneratordagi qatlamda yangilanadi. Regeneratsiyalangan katalizator keyinchalik mavhum qaynash qatlamli reaktorga qaytariladi. Koksning yonishida chiqqan issiqlik reaktiv kiritilishida oldindan qizdirish uchun ishlatilishi mumkin.

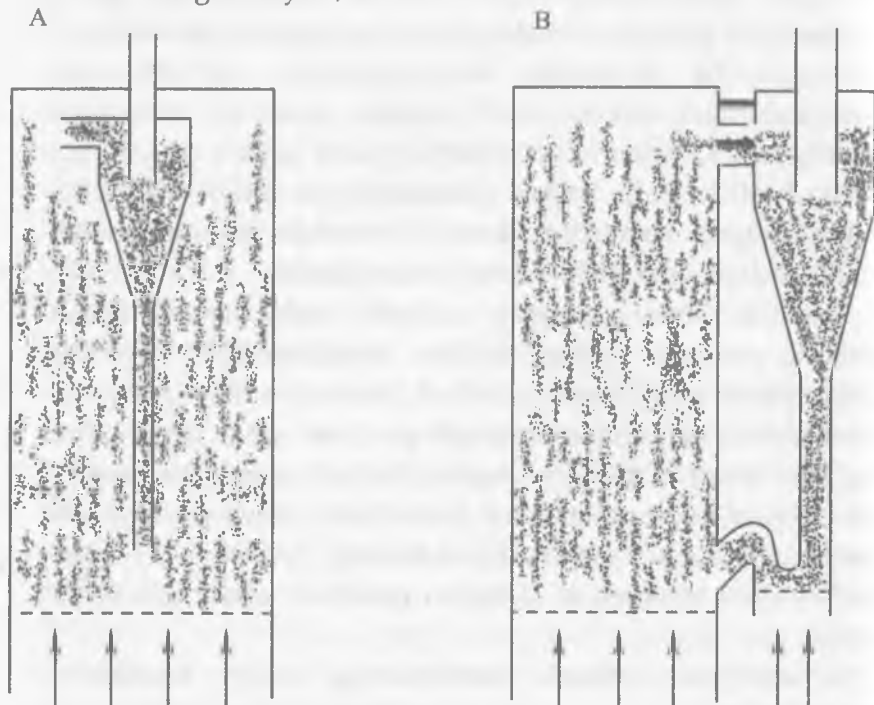
Suyultirilgan qatlamli reaktorlarning asosiy afzalliklari quyidagilardir:

- bir xil harorat taqsimoti (qattiq jismni intensiv aralashtirish natijasida);
- qattiq jism-gaz katta almashish maydoni;
- qatlam va kiritilgan isitish yoki sovutish sirtlari 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;



7.4-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 ultrabarqaror Y-seolitlarni saqlagan alyumosilikatlar ustida vakuum gazni benzinga 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 gazoyni 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.

7.3. 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, buning 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'lmasligi 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÷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;

7.4. 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 suspension 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 sprej 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-Tropsch 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 yo'qligi;

➤ qatlamdagi kirish zonasida katalitik zaharning selektiv olib tashlanishi;

➤ oddiy katalizatorni qayta tiklash.

Mayin qatlamli reaktorlarning kamchiliklari quyidagilardir:

- yomon issiqlik uzatish;
- to'liq namlashda katalizatorni qisman ishlatish;
- «ariqchalar» hosil bo'lish ehtimolligi.

Mayin faza reaktorlarining muvaffaqiyatli ishlashi mos diametr – uzunlik nisbati, katalizator shakli va o'lchamiga va katalizator qatlami orqali suyuqlik oqimiga bog'liq bo'ladi. Katalizator zarrachalarining kattaligi ruxsat etilgan bosim pasayishi bilan cheklanadi. Shu sababli kattaroq o'lchamlar (6-10 mm) afzalliklarga ega, bu esa diffuziya muammolarini keltirib chiqarishi mumkin.

«Pufaklar oqimi» turi ayniqsa, past fazoviy tezligiga ega bo'lgan reaksiyalar uchun afzaldir. Yaxshi issiqlik o'tkazuvchanligi va katalizatorni noto'liq namlash bilan hech qanday muammo bo'lmaganligi «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 bo'yicha neft fraksiyalarining gidrokrekingi.

➤ $\text{Ni-MoO}_3\text{-Y-seolit-alyuminat}$ 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 suspenszion 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 suspensziya 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 utilitatsiya 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.

Suspenszion reaktorlarda asosan yog' va moyli gidrogenizatsiyalash uchun 130-180°S, 0,5-1,5 MPa bosimda turli xil Ni-kizelgur katalizatorlaridan foydalaniladi.

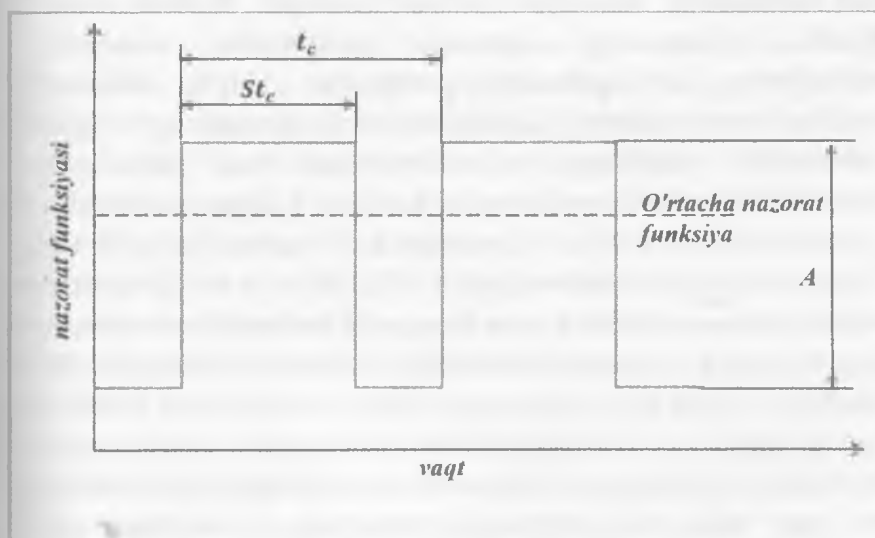
Bundan tashqari, yog' kislotasi metil efirlarining yog' spirtlariga gidrogenolizi 170-220°S, 20-30 MPa bosimda suspenziya reaktorlarida promotorlangan $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ bo'yicha amalga oshiriladi.

Mikrotuzilishli reaktorlar. Mikrotuzilishli reaktorlar kichik hajmdagi reagentlar ishlab chiqarish uchun tekis yuzada 10-1000 μm diametridagi bir-biriga birlashtirilgan kanallar qatori deb ta'riflanishi mumkin. Mikrotuzilishli reaktorlarning an'anaviy katalitik reaktorlarga nisbatan afzalliklari orasida yuqori issiqlik o'tkazuvchanlik koeffisientlari, an'anaviy katalitik laboratoriya reaktorlari uchun 1000 kv.m^{-3} dan farqli o'laroq, 50 000 kv.m.gacha bo'lgan sirtidan to hajmgacha qiymat, kichik aralashtirish vaqti va konsentratsiyali gradientlarning lokal nazorati hisoblanadi. Kichik miqdordagi zaharli yoki xavfli materiallarning ta'sirini kamaytiradi va mikrotuzilishli reaktorlarning yopiq tabiati tez o'zgaradigan reaksiya bo'lsa, yanada qulay saqlash imkonini beradi. Bundan tashqari, radikallarning adsorbsiyasi uchun mavjud bo'lgan yuqori samarali issiqlik o'tkazuvchanligi va yuqori sirt joylari portlash chegarasidan chiquvchi reaksiyalarni amalga oshirish imkonini beradi.

Kichik o'lchamlariga 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 bo'lsada, mikrotuzilishli reaktorlar sanoat miqyosida yetarlicha tarqalishi uchun hali ham rivojlanish kerak. Ekzotermik gazsimon

reaksiyalar uchun keng miqyosli dasturlarga mo'ljallangan eng ilg'or 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 o'lchamining 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.



7.5 – 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-butaning 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-butaning 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 - Al_2O_3 kabi moslashuvchanlik xususiyatlariga ega bo'lgan katalizator bilan to'ldiriladi. Reaktiv induksiyasi vaqti-vaqti bilan ushbu reaktorga yuboriladi, bu esa impulslar 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 quvvurli 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 sohalarida 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. Suspension 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.

VIII-BOB. KATALIZATOR YOYUVCHILARI VA PROMOTORLAR

8.1. 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'rilaotgan 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.

8.2. 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.

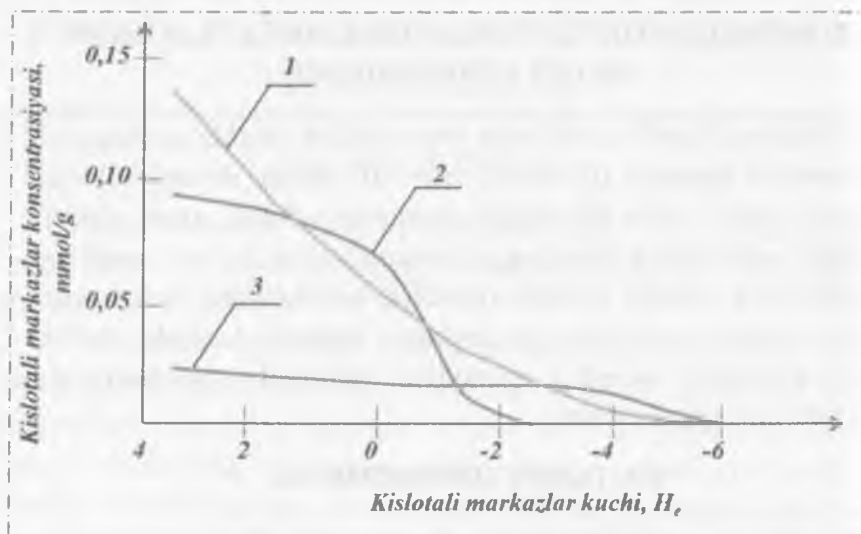
8.3. TABIIY YOYUVCHILAR

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.

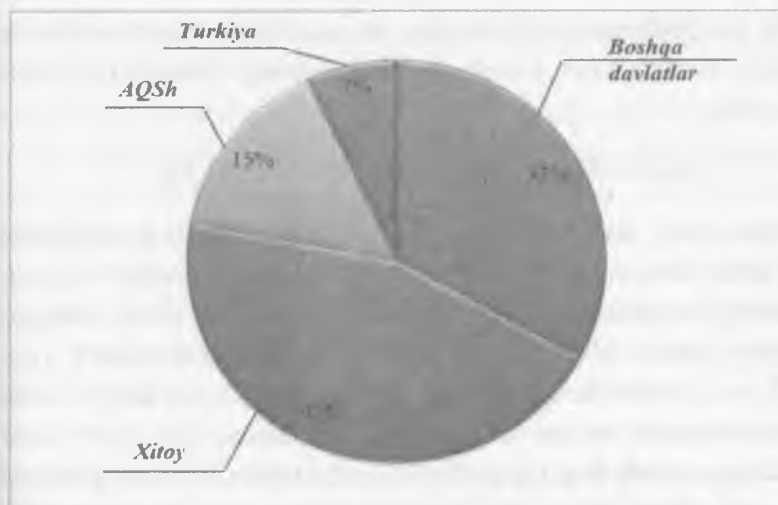
Tabiiy katalizator yoyuvchilar sifatida bir qator tabiiy *glinalar* qo'llaniladi: kaolinit, montmorrillonit va attanulgit. Ularning kislotalik darajasi uncha yuqori emas, ammo uni vodorod almashinish orqali sezilarli darajada oshirish mumkin (8.1-rasm).



8.1 – rasm. Tabiiy glinalar yuzasining kislotaliligi:

1-attapulgit; 2- montmorillonit; 3-kaolinit

Bentonit so'zi, uni birinchi marta XIX asr oxirlarida sanoat miqiyosida qazib olina boshlangan, Vayoming (AQSH) shtatida joylashgan Benton Forti nomiga qo'yilgan. Keyingi yillarda bentonitga bo'lgan talab keskin ortib bormoqda va uning konlari dunyoning deyarli barcha kontinentlaridan topilgan. Bentonitlarni ingichka dispersli glinalar deb ham atashadi. Ularning 60-70%i, yuqori bog'lovchilik, adsorbsion va katalitik faollik namoyon etuvchi, montmorillonit guruh minellaridan tashkil topgan. Bentonit tarkibida aralash qatlamli minerallar, seolitlar, galluzit va shunga o'xshash moddalar qo'shimcha 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.



8.2 – rasm. Bentonitning dunyodagi zahirasi, %

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 (8.2-rasm.).

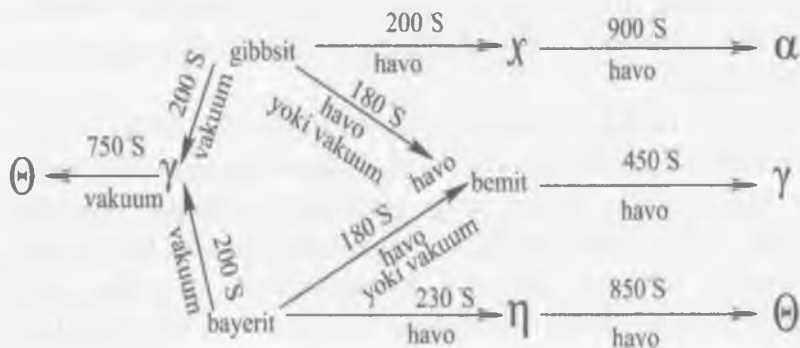
Kizelgur – bu tabiiy kremniy (II) oksidi ($80-90\% \text{SiO}_2$) bo'lib, asosan metall katalizatorlari yoyuvchisi sifatida keng qo'llaniladi. Asosan kukunsimon turlari ko'p tarqalgan bo'lsada, granula shaklidagi turlari ham mavjud. Solishtirma yuzasi birligi va g'ovaklarning o'rtacha diametri ko'rsatkichlari 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 vaqtida ular yo'qotiladi. Yoyuvchi sifatida kizelgur termik va kimyoviy barqarorligi sifatleri uchun qadrlanadi.

8.4. 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 (8.4-rasm).



8.4 – 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.

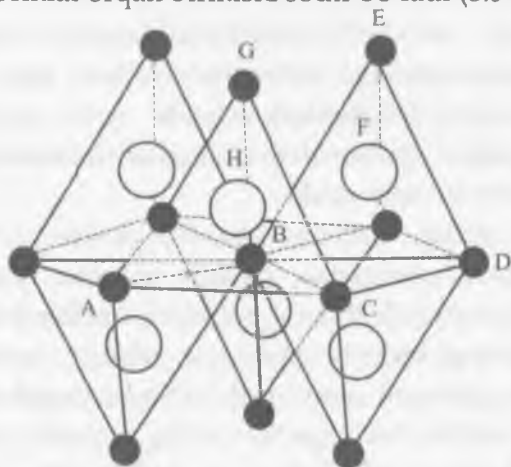
Amorf gidrogeli kremniy (II) oksidini hosil bo'lishini eslatuvchi, polikondensatsiya reaksiyasi natijasida hosil qilinadi va ularning umumiy morfologik tuzilishi ham bir – biriga yaqin. Xrom oksidining toblanmagan geli doimo amorfdir.

Xrom oksidi olefinlarni gidrirlash, alkanlarni degidrlash, degidrosiklizatsiyalash va aromatizatsiyalash kabi sanoatda muhim jarayonlarni katalizatori sifatida qo'llaniladi. Bundan tashqari xrom oksidi spirtlar degidratatsiyasi 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 degidrlash 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 eritmaları 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 (8.5-rasm).



8.5 – rasm. Tetragonal sirkoniy (II) oksidining tuzilishi

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.

Toza sirkoniy (II) oksidi spirtlarni degidratatsiyalash va degidirlash 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 konsentratsiyasi 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 oshmagan vaqtida sodir bo'ladi. Ammo, spirtlarni degidirlashdagi 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 degidratasiya 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.

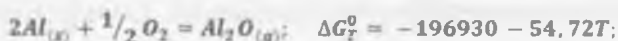
8.5. ARALASH OKSIDLAR

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.

8.6. ALYUMINIY SUBOKSIDLARI

Alyuminiy kislorod bilan birikib, bir necha turdagi oksidlarni hosil qilishi mumkin. Odatiy sharoitda alyuminiy mustahkam Al₂O₃ holatida bo'ladi. YUqori haroratlarda esa AlO

va Al_2O oksidlar katta ahamiyat kasb etadi. Alyuminiy oksidlari hosil bo'lishi quyidagi reaksiyalar orqali kechadi (ΔG_0^0 , Dj):



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.

8.7. GLINOZEM VA UNING GIDRATLARINING XOSSALARI

Glinozemning fizik – kimyoviy xossalari quyidagi jadvalda keltirilgan.

8.1-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

NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ

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: $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ($0 < n \leq 0,8$).

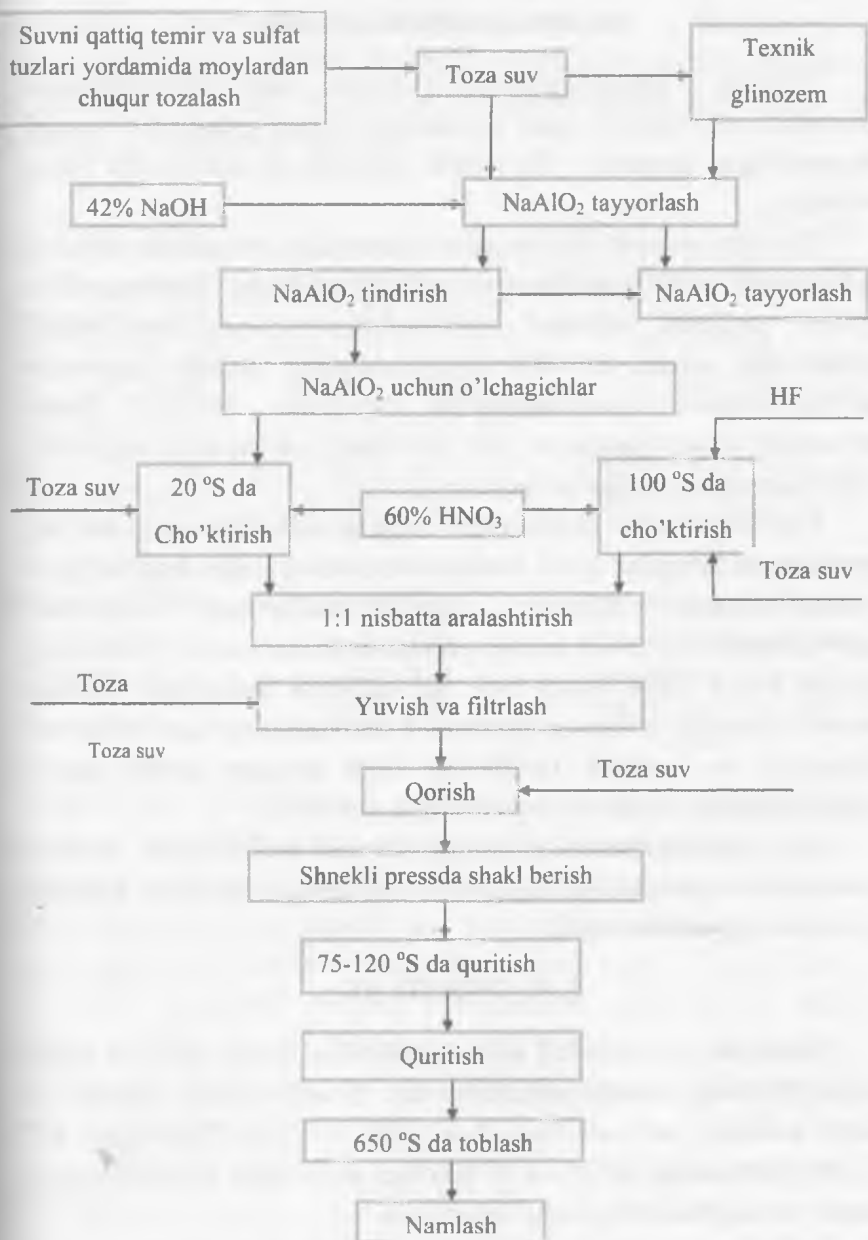
8.8. ALYUMINIY OKSIDINI OLISH USULLARI

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 (8.6-rasm).

Bu sxema bir nechta asosiy bloklardan iborat: suvni aralashmalardan tozalash, $NaAlO_2$ va HNO_3 eritmalarini tayyorlash, $Al(OH)_3$ ni sovuq va issiq cho'ktirish, sovuq va issiq gidrooksid cho'kmalarini aralashtirish, shakl berish, quritish va toblash va boshqalar.



8.6 – rasm. γ -alyuminiy oksidini ishlab chiqarish texnologik sxemasi

8.9. 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 yo'li bilan ham tayyorlash mumkin. Alyumosilikat gellari tuzilishi silikagel tuzilishlariga yaqin hisoblanadi. Solishtirma yuzasi 200-700 m²/g oralig'ida bo'ladi. Sanoatda qo'llaniladigan alyumosilikatlar tarkibida 10-30% gacha alyuminiy oksidi saqlaydi. Gel tuzilishiga alyuminiy tarqalishi, olish sharoitiga bog'liq bo'ladi.

Panchenkov va Kolesnikov alyumosilikatlarning katalitik xossalari to'laligicha lyuis kislota markazlari bilan bog'liqligini tushuntirishgan. Albatta, uglevodorodlarning o'zgarishi uglevodorodlar orasida izotop almashinishidan keyin ham uzoq davom etishi dalili, lyuis faol markazlarini faolligidan dalolat beradi. Shunday bo'lsada, brenstend markazlarini ham inkor eta olmaymiz va katalitik faollikdan kelib chiqqan holda ikkala markazlar ham faollik namoyon etishi mumkin.

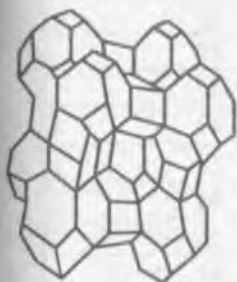
Alyumosilikatlarning kislotalilik darajasi ancha yuqori. Kislota markazlari konsentratsiyasi 20-40% alyuminiy oksidi bo'lganida 0,2-0,4 mol/g tashkil etadi.

8.10. SEOLITLAR

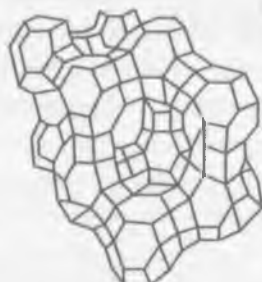
Seolitlar – bu kristall alyumosilikatlar bo'lib, SiO₄ va AlO₄ tetraedrlarining doimiy joylashishidan iborat. Venuto, Landis va Barrer katalitik faol seolitlarni tuzilishini o'rganib chiqishgan. 8.7 va 8.8- rasmlarda A, U va X tipidagi seolitlarni karkaslarining asosiy yacheykalari tuzilishi keltirilgan.

Seolitlar sanoatning turli tarmoqlari keng qo'llaniladi. Ular uglevodorod gazlarini qurituvchisi sifatida, parafinli neftlar

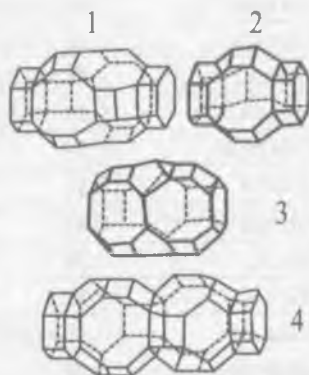
tarkibidan parafinlarni ajratib olishda, meditsinada, xromatografiyada, katalitik kreking, n-parafinlar izomerizatsiyasi va gidrokreking kabi jarayonlar katalizatorlarini tayyorlashda qo'shimcha sifatida qo'llaniladi.



8.7-rasm. A tipidagi seolitning elementar yacheykasi



8.8- rasm. X va Y tipidagi seolitning elementar yacheykasi



8.9-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 8.2-jadvalda bir nechta seolitlarnig xossalari keltirilgan.

Seolitlarni ayrim xossalari

Seolit	G'ovak o'lchamlari, nm	G'ovak bo'shligi hajmi, %
Analxim	0,26	18
Lomontit	0,40 × 0,56	—
Fillipsit	0,42 × 0,44; 0,28 × 0,48	31
Jismondin	0,28 × 0,49; 0,31 × 0,44	—
Yugavaryliti	0,28 × 0,36; 0,32 × 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 × 0,42	47
Gmelinit	0,69	44
Linde I.	0,75	32
Kankrinit	0,62	—
Sodalit	0,26	—
Levinit	0,33 × 0,51	—
Erionit	0,36 × 0,48	35
Offretit	0,36 × 0,48; 0,63	40
Omega	0,75	38
Bryusterit	0,23 × 0,50; 0,27 × 0,41	—
Geylandit	0,24 × 0,61; 0,32 × 0,78	39
Stilbit	0,41 × 0,62; 0,27 × 0,57	39
Mordenit	0,67 × 0,70; 0,29 × 0,57	28
Dakiardit	0,37 × 0,67; 0,36 × 0,48	32
Enistilbit	0,32 × 0,53; 0,37 × 0,44	25
Ferrerit	0,43 × 0,55; 0,34 × 0,48	—
Bikitant	0,32 × 0,49;	—
Natrolit	0,26 × 0,39	23
Tomsonit	0,26 × 0,39	32
Edishtonit	0,35 × 0,39	36

8.11. 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 m²/g va g'ovaklarning o'lchamlari 10-90 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.

8.12. 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 oddiyroqdir, 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 Al₂O₃ va K₂O 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 MoS₂ gacha o'tish davri katalizatorlari qo'shilishi Co/(Co+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 reforming uchun ikki tomonlama katalizator, kuchli kislotali alyuminiy oksid asosli Pt dan tashkil topgan bo'lib, 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.

8.13. 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.

Promotorlarni 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:

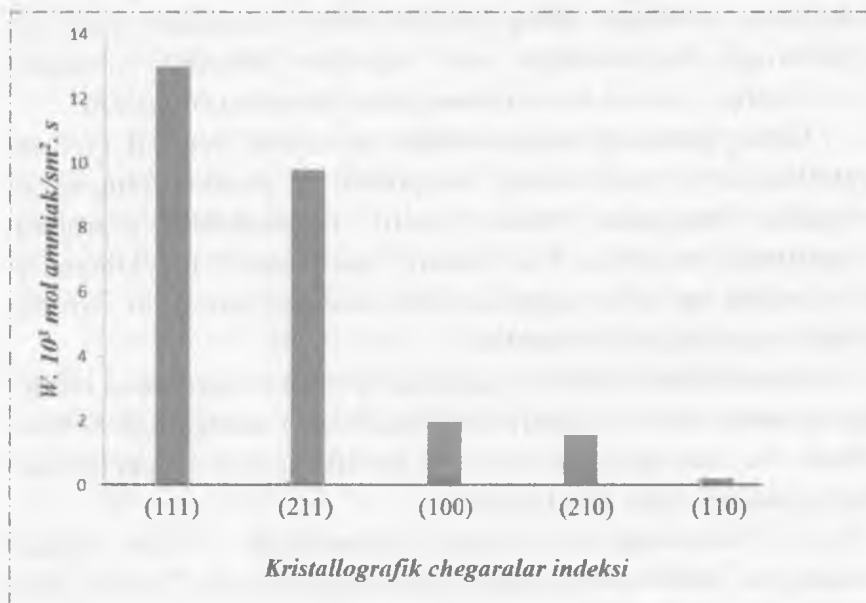
➤ Sezuvchan – tuzilishli reaksiyalar – ular uchun solishtirma faollik faol markazlar tuzilishiga bog'liq bo'ladi, faol markazlar esa bir nechta atomlardan tashkil topadi;

➤ Nosezuvchan – tuzilishli reaksiyalar – ular uchun solishtirma faollik katalizator disperslik darajasiga bog'liq

bo'lmaydi.

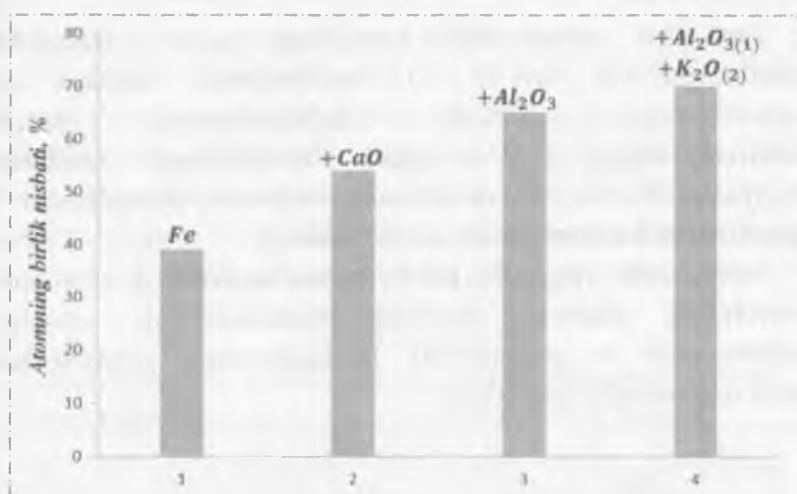
Sezuvchan – tuzilishli reaksiyalarga ammiak sintezi misol bo'ladi (8.7-rasm). Reaksiya tezligi yuqori darajada disperslik vaqtida kuchli pasayish kuzatiladi, bu pasayish faol chegaralarning miqdori kamayishiga bog'liq bo'lishi mumkin.

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 (8.11-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.



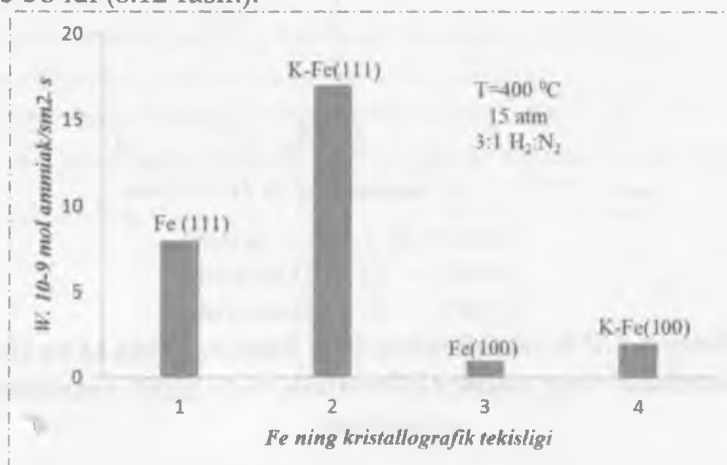
8.10 – rasm. Ammiak sintezi jarayoni tezligi:

$T = 673 \text{ K}$, $R = 20 \text{ atm}$, $\text{H}_2:\text{N}_2=3:1$



8.11 – rasm. Ammiak sintezida temir katalizatori katalitik faolligiga promotorlarning ta'siri

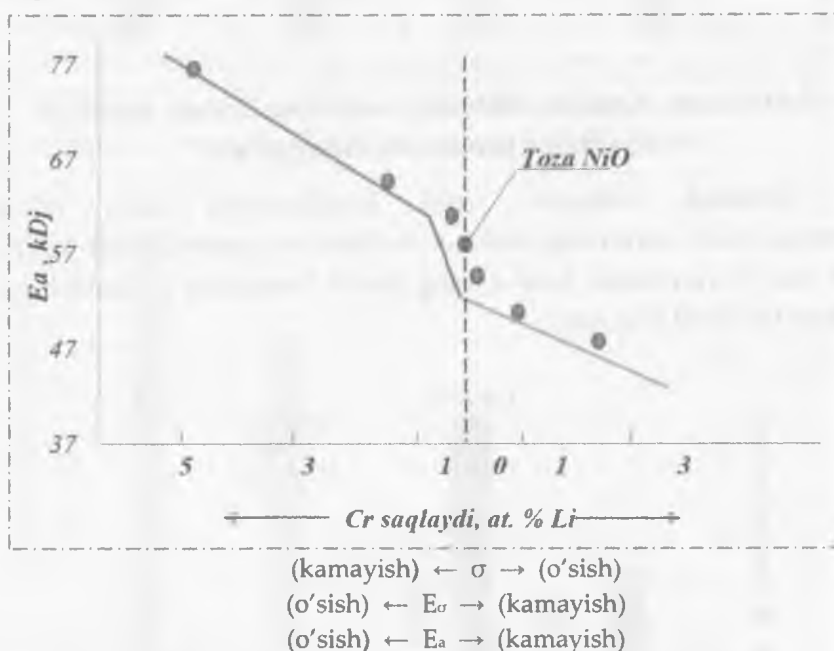
Ammiak sintezida temir katalizatorini kaliy bilan promotorlash, temirning elektron holatini o'zgarishiga olib keldi, bu esa o'z navbatida jarayonning limitli bosqichini tezlashishiga sabab bo'ldi (8.12-rasm).



8.12 – 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 (8.13-rasm).

Xulosa qilib aytganda, ushbu bobda zamonaviy katalizator yoyuvchilari, ularning tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalari, modifikatorlar va promotorlar, katalizatorlarni promotorlash haqida ma'lumotlar keltirilgan.



8.13-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?

IX-BOB. QATTIQ KATALIZATORLAR ISHLAB CHIQRISH 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.

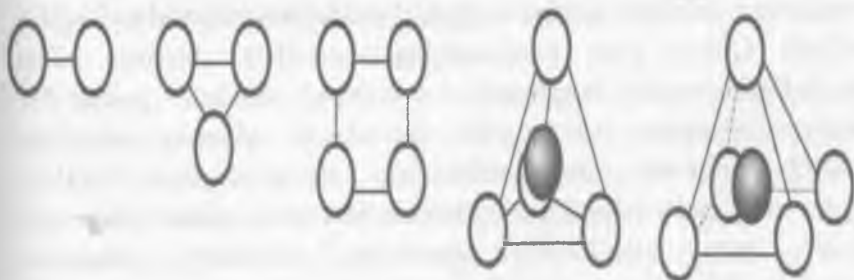
9.1. QATTIQ KATALIZATORLAR TASNIFI

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.

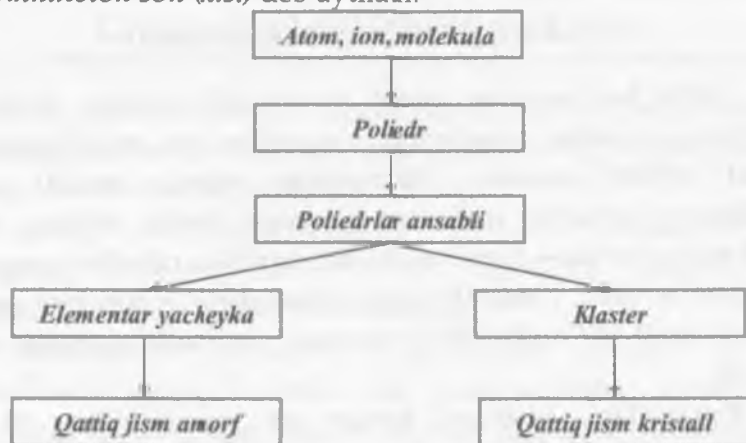
Panjaradagi atomlar, ionlar va molekulalar 2-8 ta zarrachadan iborat bo'lgan fazoviy elementar guruhlarni hosil qiladi. Mazkur guruhlar poliedrlar, ya'ni ko'pyoqli deb aytiladi. Poliedrlarda atomlar, ionlar, molekulalar kimyoviy bir jinsli yoki ko'p jinsli bo'lishi mumkin.

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 (9.1-rasm).



9.1 – rasm. Poliedrlar tuzilishi

Molekula, ion yoki atomni o'rab turgan ligandlar sonini *koordinatsion son (k.s.)* deb aytiladi.



9.2 – rasm. Qattiq jismlar hosil qilish ketma-ketligi sxemasi

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 (9.2-rasm).

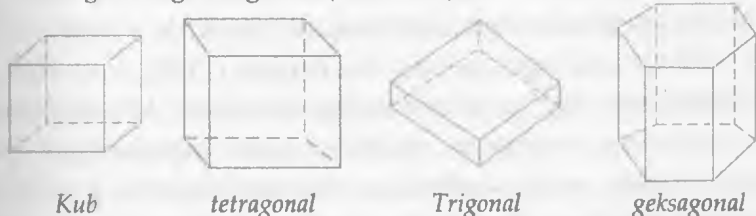
Poliedr shakli va barqarorligi uning kimyoviy tarkibidan, markaziy simmetrik kation va ligand radiuslari nisbatidan bog'liq bo'ladi. Qattiq jism panjarasidagi poliedrlar bir-biri bilan cho'qqilari orqali bog'lanishi mumkin, mazkur panjaralar «izolyasiyalangan» yoki «orolli» deb ataladi. Mazkur panjaraga $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sintetik alyumosilikatlar, seolitlar ega bo'ladi. Panjaradagi poliedrlar shuningdek bir-biri bilan qirrasi 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

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 (9.3-rasm).



9.3 – 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 potentsialiga ($\text{Li} - 5,39 \text{ eV}$) 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 $0,32 \text{ nm}$ masofada qatlamlardagi har bir atom $0,25 \text{ nm}$ 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).

9.2. KATALIZATORLARGA QO'YILGAN TALABLAR

Yangi katalizatorlarni ishlab chiqishda yoki ekspluatatsiya qilishda, mavjudlarini takomillashtirishda ularning quyidagi xossalari 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 o'lchami;
- g'ovaklilik;

NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ

- amorflik/kristallik;
- zarrachalar shakli;
- issiqlik sig'imi;
- 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 ko'rsatkichlari:

- faollik;
- selektivlik;
- oson regeneratsiyalanish;
- katalizatorni sintezlash oddiy usullarini sanoat miqyosida yaratish imkoniyati;
- zaharlarga kam ta'sirchanlik;
- regeneratsiyasiz uzoq vaqt mobaynida ishlashi (barqarorlik);
- tashish va saqlash osonligi;
- reaksiyon muhitdan ajralish osonligi;
- ishlab chiqarish uchun xomashyoni etariligi;
- 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.

9.3. 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:

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.

9.4. 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

9.4-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:

$$\frac{G_p}{\tau_p} = \frac{D}{\delta} F_{cp} (C_p - C_o) = \beta F_{cp} (C_p - C_o) \quad (4.1)$$

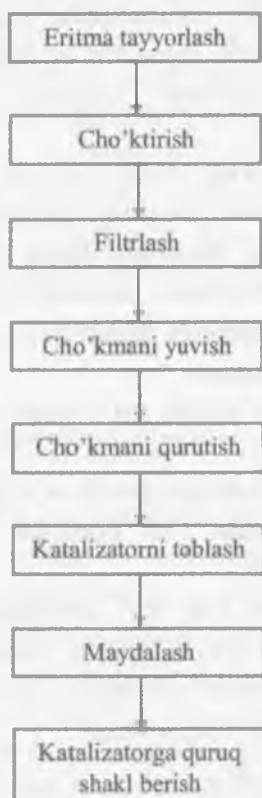
bu yerda: D – diffuziya koeffitsienti; δ – diffuzion chegara qatlam qalinligi; F_{cp} – erish yuzasining vaqt bo'yicha o'rtacha qiymati; C_p – to'yingan eritma konsentratsiyasi; C_o – eritmaning asosiy

NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ

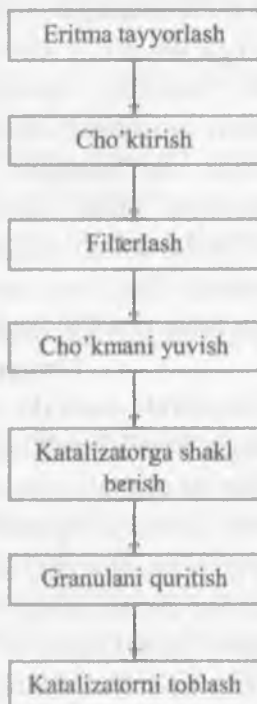
massasida eritiladigan moddaning o'rtacha konsentratsiyasi; β – suyuq fazada massa berilishi koeffisienti.

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



9.4-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. Ergan moddaning cho'kmaga o'tishi – ikkita jarayon majmuasi: qattiq faza murtaklari hosil bo'lishi va kristallarning o'sishi yoki gelsimon zarrachalarning yiriklashishi va bir vaqtning o'zida cho'ktirilishi. Murtaklar (kristallizatsiya markazlari) soni n o'ta to'yinish darajasi S/S_r bilan bog'liq:

$$n = A \left(\frac{C}{C_p} - 1 \right), \quad (4.2)$$

bu yerda: 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:

$$\omega_{ch} = \frac{d_s^2 (\rho_{qat} - \rho)}{18\mu} \quad (\text{laminar oqim, } Re < 2) \quad (4.3)$$

$$\omega_{ch} \approx 0,78 \frac{d_s^{0,43} (\rho_{qat} - \rho)^{0,715}}{\rho^{0,285} \mu^{0,43}} \quad (\text{oraliq oqim, } 2 < Re < 500) \quad (4.4)$$

$$\omega_{ch} \approx 5,46 \sqrt{\frac{d_s (\rho_{qat} - \rho)}{\rho}} \quad (\text{turbulent oqim, } Re > 500) \quad (4.5)$$

Filtrlash. Jarayon tezligi harakatlantiruvchi kuchga proporsional va qarshilikka teskari proporsional:

$$\frac{dV_f}{dt_f} = \frac{S_f \Delta P}{\mu_s (R_{ch, s} + R_{f, s})} \quad (4.6)$$

bu yerda: 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 cho’kmaning muhim xususiyati bo’lib, uning alohida-alohida bo’lishi, ya’ni filtrlash momentida donalar orasida suyuqlik egallagan kanallar hajmining cho’kma umumiy hajmiga nisbati hisoblanadi:

$$\varepsilon = \frac{V_{qat}}{V_{ch}} = \frac{V_{ch} - V_{qat}}{V_{ch}} = 1 - \frac{V_{qat}}{V_{ch}} = 1 - \frac{G_{qat}}{\rho_{qat} V_{ch}} \quad (4.7)$$

bu yerda: V_{ch} V_{qat} – muvofiq ravishda cho’kma hajmi va cho’kmadagi donlar hajmi; G_{qat} – qatiq faza miqdori.

Cho’kmani filtrda yuvib tashlash cho’kma egallagan filtratni siqib chiqarish imkonini beradi. Biroq filtrdagi cho’kmalar notekis taqsimlangan, shuning uchun ularni yuvib tashlash cho’kmada kanallarning paydo bo’lishi bilan birga boradi va ushbu jarayon samaradorligi keskin pasayadi. Yuvib tashlash davomiyligi quyidagi tenglama bo’yicha aniqlanadi:

$$\tau_{yuv} = \frac{\mu_{yuv} R_{ch} V_{ch} V_{suv}^2}{\Delta p_e F_f^2} \quad (4.8)$$

bu yerda: μ_{yuv} – yuvish suvlari qovushqoqligi; R_{ch} – cho’kmaning solishtirma qarshiligi; V_{ch} – cho’kma hajmi; V_{suv} – yuvish suvlari hajmi; Δp_e – filtrlashda naporning umumiy yo’qotilishi (eritma bosimi); F_f – filtrat umumiy yuzasi.

Filtrlash va yuvib tashlashdan so’ng cho’kma odatda 10-60% namlikka ega bo’lib, ularni yo’qotish talab qilinadi.

Issiqlikni yetkazish usuli bo’yicha quritish *konvektiv* – cho’kmaning quritish agenti bilan bevosita tegib turishi; *kontakt* – materialning issiqlik o’tkazuvchanligi hisobidan quritish qurilmasi devoridan materialga issiqlik uzatilishi va *elektr* – yuqori chastotali toklardan foydalanish usullariga ajratiladi.

Shuningdek *sachratma* quritish usuli ham mavjud bo'lib, unda eritma yoki suspenziyaning mayda tomchilariga disperslanadigan moddadan namlikning bug'latilishida qattiq quruq zarrachalari olinadi.

Umumiy holatda quritish tezligini u material namligining dW ma'lum cheksiz kichik vaqt oralig'ida $d\tau$ o'zgarishiga aytiladi:

$$u = \frac{dW}{d\tau} \quad (4.9)$$

Cho'ktirilgan kontakt massalarni ishlab chiqarishda tunnelli, lentali, purkab quritish qurilmalari, qaynab turgan qatlam jihozlari, aylanma pechlar ishlatiladi.

Qizdirish – kontakt massalarni tayyorlashda muhim bosqichlardan biri bo'lib hisoblanadi. Qizdirish orqali katalizatorning faol moddasi olinadi. Qizdirish shartlari (harorat, vaqt, muhit) g'ovaklar diametrining o'rtacha o'lchamini va kontakt yuzasi o'lchamini 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.

Cho'ktirilgan katalizatorlarni ishlab chiqarish sxemasi shakl berish usullari bilan farqlanadi. Quruq shakl berishda materialni tabletkalash, granulalash, yanchish qo'llaniladi. Nam shakl berishda koagulyatsiya, ekstruziya usullari ishlatiladi.

9.5. TURLI XIL KATALIZATORLAR TAYYORLASH USULLARI

Surtilgan katalizatorlarni tayyorlash

So'nggi vaqtlarda faol komponentni tashuvchiga surtishga asoslangan katalizatorlarni tayyorlash usullari keng qo'llaniladi. Mazkur usullar guruhining afzalligi bo'lib, faol komponentning

yuqori dispersligi natijasida undan samarali foydalanish, zararli chiqindilarning kichik miqdori hisoblanadi.

O'zaro ta'sir mexanizmidan bog'liq ravishda surtilgan katalizatorlarni ikkita sinfga ajratish mumkin: «Sorbsion» va «Shimdirilgan».

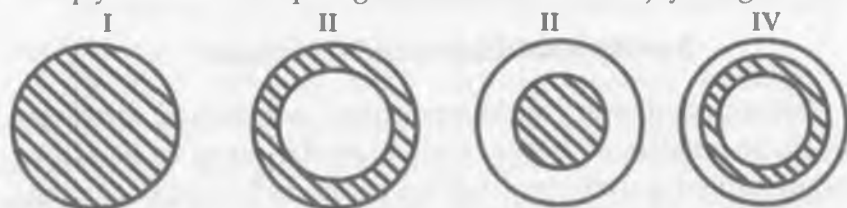
«Sorbsion» katalizatorlar holatida ishlab chiqarish jarayonida tashuvchi va sirtida adsorbsiyalanadigan boshlang'ich modda orasida o'zaro ta'sir kuzatiladi.

«Shimdirilgan» katalizatorlar holatida mazkur o'zaro ta'sir deyarli bo'lmaydi va faol komponentning boshlang'ich holati tashuvchi g'ovaklarida erigan holatda bo'ladi.

Eritmalardan faol komponentni surtish turli usullarda amalga oshirilishi mumkin: eritmaning ortiqcha miqdori bilan tashuvchiga ishlov berish, namlik sig'imi bo'yicha to'yintirish yoki boshlang'ich 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 periferiyatsiyasida 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



9.5 – 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 guruhlar 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'imlarga 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.

9.6. 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 xossalriga asoslangan boshqa usullar orqali, ularing 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 tarkibi 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'shimchani 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.

9.7. SILLIQ 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 sovitish, 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:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_0(V_s - V_{qaz})}{q_{er}} \quad (4.10)$$

bu yerda: T_0 – normal atmosfera bosimida erish harorati; V_s , V_{qaz} – muvofiq ravishda suyuqlik va qattiq jismning solishtirma hajmlari; q_{er} – erish issiqligi.

Mazkur tenglamadan kelib chiqadiki, agar $V_s > V_{qaz}$ bo'lsa, u holda bosim oshishi bilan erish harorati oshadi, $V_s < V_{qaz}$ da esa kamayadi. Ko'pchilik qattiq jismlar uchun erish paytida solishtirma hajm oshadi, hajm kamayishi ($V_s > V_{qaz}$) 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, furfuro, ko'p yadrolu 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 eritmaları bilan ishlov berishda, vakuumda haydash yoki fizik-kimyoviy xossalar 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.

9.8. 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 (grech. «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:

$$Me_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot mH_2O \quad (4.11)$$

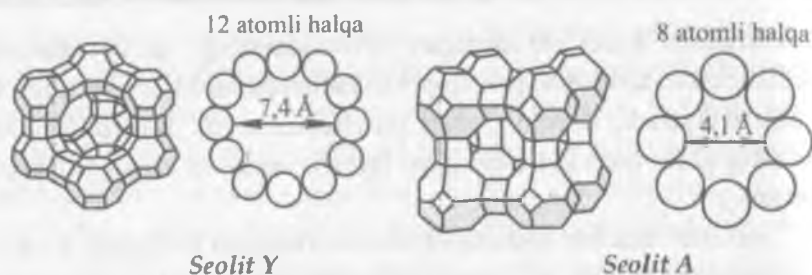
bu yerda: Me – valentligi n bo'lgan kationlar, m – suv molekulalari soni, y/x – seolitdagi kremniy oksidining alyuminiy oksidiga mol nisbati. Kvadrat qavslar ichiga elementar yacheyka tarkibi olingan bo'lib, u *sodalit* yacheyka deb ataladi.

Ba'zi manbalarda seolitlar uchun umumiy formula quyidagi ko'rinishda keltirilgan:

$$Me_{2/n} \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O \quad (4.12)$$

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 (9.6-rasm).



9.6 – 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 $SiO_2/Al_2O_3 \approx 2-3$, Y – g'ovaklar o'lchami 1,0-1,3 nm, $SiO_2/Al_2O_3 \approx 4-5,5$ 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 ion indeksi qo'yiladi: NaA, NaX, NaY, CaA, CaX, CaY va hokazolar.

9.1-jadvalda ba'zi sintetik seolitlar uchun g'ovaklar va oraliqlar o'lchamlari keltirilgan.

9.1-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.

9.9. 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 SiO₂, 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 alkoksidlari 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 guruhlarining 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 guruhlariga 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 katalizning 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.

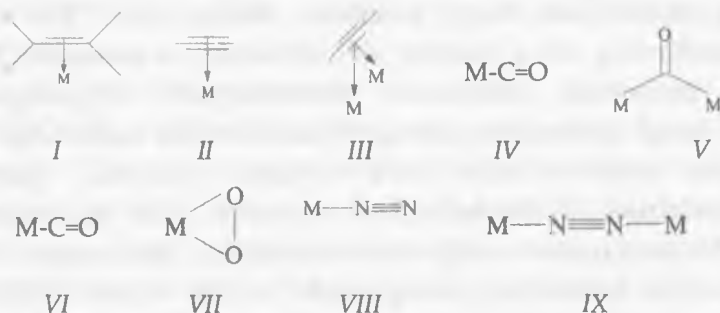
9.10. KOMPLEKS KATALIZATORLAR

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

NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ

bo'lmasa yoki turli usullarda tashuvchiga surtilgan (polimer yoki anorganik material) sirtida katalizni amalga oshiradi. Mazkur geterogenlashtirilgan katalizatorlar yuqori selektivlikka ega, faol markazlar bir jinsiligi 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:

turli xil molekular bilan komplekslarni hosil qilish xususiyati: mazkur molekular 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;



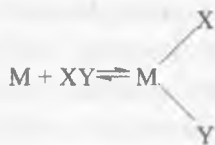
Metallning koordinatsiyalovchi ioni yoki atomi bilan komplekslarning hosil bo'lishi substratlarning reaksiyaga kirishuvchi molekulari bog'lari energiyasini pasaytiradi, bu esa koordinatsiyalanmagan molekular bilan taqqoslaganda ularning keyingi reaksiyalari faollashish energiyalarini pasaytiradi. Kompleks hosil qilishda bog' energiyasi pasayishi susbtrat molekulari bog'lovchi orbitallaridan elektronlarning metallar erkin orbitallariga o'tkazilishi va metallning to'lgan d-orbitallaridan susbtrat molekulari yumshatuvchi

(antibog'lovchi) orbitalariga elektronlarning qayta o'tkazilishi sababli sodir bo'ladi.

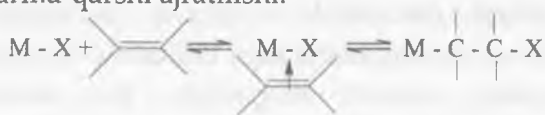
➤ metallning koordinatsion sferasida molekular o'zlarining kislota yoki asoslik xossalarini o'zgartiradi va erkin molekula reaksiyaga kirishmaydigan pH qiymatlarida kislota-asos o'zaro ta'sir imkoniyati paydo bo'ladi. Masalan, erkin holatdagi azot juda kuchsiz asos bo'ladi, $(R_3P)_4W(N_2)_2$ turidagi kompleksda esa asosligi bo'yicha oddiy efirlarga yaqin turadi;

➤ molekulyar orbitalar simmetriyasi bo'ylab molekular o'zaro ta'siriga to'sqinlik qilayotgan ta'qiq mavjud bo'lsa, 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 bog' bo'yicha to'ynmagan birikmalarning kiritilishi va unga qarma-qarshi ajratilishi:



➤ metallning koordinatsion sferasida to'ynmagan birikmalar va karbandan metallosikl hosil bo'lishi.

➤ 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 tetrabutoksitlan 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.

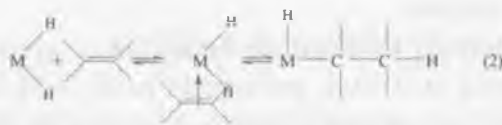
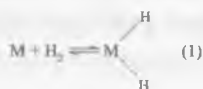
Uglevodorodlarning karbonil birikmalarga va epoksidlarga oksidlash. Etilenning HCl suvli eritmasida havo kislorodi bilan asetaldegidga oksidlash (Vaker jarayoni) Pd komplekslari bilan katalizlanadi (sokatalizator – Cu tuzi). Etilenning xuddi shunday katalizatorida, CH_3COOH ishtirokida oksidlanishi vinilasetat 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 $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$ 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 qo'llaniladi.

Alkanlarning eritmada faollashtirilishi. Rt komplekslari 80-120 °S da D_2O li to'yingan uglevodorodlarning izotop almashinuvini katalizlaydi. Shu komplekslarning o'zi alkanlar oksidlanishida ishlatiladi. Sigler – Natta katalizatorlari Ni kompleksi ishtirokida to'yinmagan birikmalarning gidrometillanishiga yordam beradi: metan bilan asetilen propilenni hosil qiladi.

Metallokompleks kataliz mexanizmi

Gidrogenlash holatida reaksiyaning elementar bosqichi odatiy mexanizmi H_2 ning kompleksga oksidlanib birikishidan (1-bosqich), olefin kompleks hosil qilishi va uning M-H bog'i bo'yicha kiritilishi (2-bosqich), alkanning qaytaruvchi ajralishidan (3-bosqich) iborat bo'ladi.

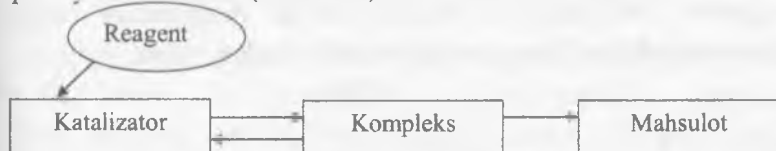


2 bosqich izomerlanish, gidrosililash va gidroformilinlash reaksiyalarida ham asosi bo'lib hisoblanadi.

Polimerizatsiya olefin molekularining M-C bog' bo'yicha ketma-ket kiritilishi mexanizmi bo'yicha boradi.

Azotning qaytaruvchi fiksasiyasida proton muhitlarda tashqi qaytaruvchi (masalan katod) H_2 molekularini 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 qaraladi va aylanishlar (reagent-katalizator vaqt birligi ichida) soni kabi miqdoriy baholanadi (9.7-rasm).



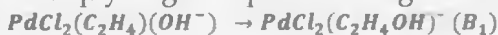
9.7-rasm. Metallokompleks katalizni amalga oshirish ketma-ketligi

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:



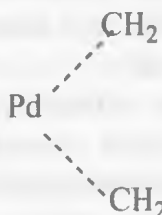
NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ



B₁, B₂ – 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

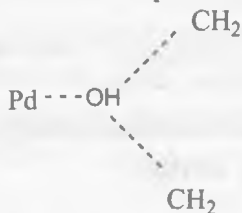


assosiativ kompleks

bog'lar hosil bo'lishi bo'lsa, butun jarayon kislota-asos mexnizmda 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:

$$\Delta \lg \alpha = -\alpha \Delta \lg F, \quad (9.13)$$

bu erda: α – katalitik faollik; F – metall-ligand kompleksning erkin energiyasi kattaligini aks ettiradi – komplekslanganlik pasayishi

(masalan, PdX^{2+}_4 uchun, $X=Br^-$, Cl^- , F^- qatorda palladiy atomlari komplekslanganligi pasayishi bilan faollik oshadi).

(9.13) dagi manfiylik ishorasi metall-katalizatorlar komplekslanganligini pasaytirish zaruriyatini aks ettiradi. Kattalik α quyidagicha hisoblanadi:

$$\alpha = \frac{\lg \alpha_{Cr} - \lg \alpha_{Br^-}}{\lg \delta_{Cr} - \lg \delta_{Br^-}} = \frac{-5 - (-6,2)}{12,24 - 15,74} = -0,34 \pm 0,06$$

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.

9.11. 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 xossalriga 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.

IZOHLI LUG'AT

NEFT – 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 reaksiya 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 riforming jarayonida qo'llaniluvchi bifunksional (kislotali va degidrirlovchi) xossalarini namoyon etuvchi Pt/Al_2O_3 katalizatorini misol keltirish mumkin.

Brensted kislota markazlari – qandaydir modda tarkibidagi H^+ atomlarini ajratuvchi atomlar guruhi. Masalan, OH guruhini turli oksidlardagi ko'priklar.

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.

E

Eynshteyn – bir mol foton. SI birliklar sistemasiga kirmaydi, ammo fizikada keng qo'llaniladi.

Ekstrudat – ekstruziya usulida olinadigan mahsulot.

Ekstruziya – quyuq pastani filerlar 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-Krafts usulida alyuminiy xlorid ishtirokida alkillash.

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.

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 – H_2 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.

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, reaksiyon aralashmada katalizatorga xalaqit beruvchi moddalarning adsorbsiyalanishi va h.k.).

Initsiatorlar – polimerizatsiyani qo'zg'atuvchi va qaytmas sarflanuvchi moddalar. Initsirlash bosqichida qaytmas saflanish 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 qoʻshilganida reagentlar oʻrtasida termodinamik yechimli kimyoviy reaksiyaning qoʻzgʻalishi yoki sezilarli tezlashishiga olib keladigan va mazkur reaksiya yakunida oʻzi sarflanmaydigan moddalar.

Kataliz – grekcha «catalys» soʻzidan olingan boʻlib «buzish» degan maʼnoni anglatadi.

Katalitik faollik – kimyoviy reaksiya tezligi hisoblanib, katalizator yoki birlik massasiga yoxud katalizator hajmiga faol markazlari miqdorining nisbati. Katalizator faolligi katalizator ishtirokida hosil boʻluvchi kimyoviy bogʻlanishlar kuchi va tabiati bilan aniqlanadi.

Katalitik reaksiya – katalitik hodisa hosil boʻluvchi bosqich orqali oʻtuvchi kimyoviy reaksiya. Bugungi kunda sanoatdagi 80% dan ortiq jarayonlar katalitik reaksiyalar asosida boradi.

Katalitik erroziya – butun katalizator yuzasi boʻyicha koks hosil boʻlishi hisobiga katalizatorning buzilishi. Katalizatorning alohida komponentlari mexanik ajraladi va birlamchi kokslanishdan soʻng, tezlik bilan butun yuza buziladi.

Katalitik kreking – uglevodorodlarni kislotali katalizator ishtirokida parchalovchi katalitik jarayon. Katalitik krekingning asosiy reaksiyalari C-C bogʻlarning elektron – tanqis uglerod atomlari boʻlaklari parchalanishi boʻlib, buning oqibatida alkanlar va alkenlar hosil boʻladi. 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 boʻlib CO oksidlanishi hisoblanadi. Jarayonning asosiy katalizatorlari sifatida noyob guruh metallari (Pt) qoʻllaniladi.

Katalitik markaz – katalitik kimyoviy qayta shakllanish boruvchi markaz.

Katalitik zahar – katalizator faol markazidagi atomlari va ionlari bilan mustahkam kimyoviy bogʻ (odatda kovalent) hosil qiluvchi moddalar boʻlib, ushbu bogʻ hisobiga katalitik nefaol markazlarni paydo boʻlishiga olib keladi hamda shu orqali katalizatorni deaktivatsiyalaydi. Koʻplab 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. Olingugurt va mishyak birikmalari aksariyat hollarda katalitik zaharlar bo'lib hisoblanadi.

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 kislotalariga gidrolizi.

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.

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.

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 qoʻshiladigan modda.

Polimolekulyar adsorbsiya – adsorbsiya jarayoni hisoblanib, bunda birta adsorbsion markazda bir nechta adsorbatning molekulalarining adsorbsiyalanishidir.

Polifunksional kataliz – polifunksional katalizatorlar ishtirokida murakkab koʻp bosqichli katalitik reaksiyalar borish jarayoni.

Polifunksional katalizator – tarkibida turli funktsiyalarni 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 qoʻshiluvchi modda. Bunda katalizatorning promotorsiz analogiga nisbatan bir necha baravar xossalari yaxshilangan katalizatorlar olinadi. Promotorlar tuzilishli va tarkibiy turlarga boʻlinadi. Tuzilishli promotorlar katalizatorga fizik taʼsir koʻrsatadi, tarkibiy promotorlar esa kimyoviy taʼsir koʻrsatadi.

R

Radiatsion kataliz – kimyoviy reaksiya tezligining radiatsion katalizator ishtirokida ionlashtiruvchi nurlanish taʼsiri ostida oʻzgarishi. Ionlashtiruvchi nurning notekis taqsimlanishi hisobiga kimyoviy reaksiyaning barcha aʼzolari faollashishi mumkin (reagent va katalizator). Shunday qilib, «radiatsion kataliz» hodisasi oʻzida ham radiatsion ham katalitik jarayonlarni namoyon etadi.

Radiatsion katalizator – ionlashtiruvchi nurlanishni yutuvchi modda. Ushbu turdagi moddalar reagentlarning kimyoviy oʻzgarishlarini initsirlashi mumkin.

Regeneratsiya – deaktivlangan katalizatorlarni qayta tiklash jarayoni. Regeneratsiya katalizatorlarni toʻliq yoki qisman qayta tiklash uchun qoʻllaniladi.

Regulyar yuza – defektalarsiz qattiq jismning toʻliq yuzasi.

Riforming – benzinning 80-180°S (ogʻir 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 xemosorbtsiya 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.

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 kontinium energiyasi. Valent hudud yarim o'tkazgichlarda va energiya o'tkazuvchanlik hududlaridan pastda joylashgan.

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. Кравцов А.В., Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М. «Теоретические основы каталитических процессов переработки нефти и газа». Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 146 с.
3. Deutschmann Olaf, Kneozinger Helmut, Kochloefl Karl, Turek Thomas. «Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts», 2009 Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
4. Ertl G. in Ertl G., Kneozinger H., Scheuth F., Weitkamp J. (eds.). Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2nd ed., Vol. 3, Wiley VCH, Weinheim 2008.
5. 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.
6. Крылов О.В. / Гетерогенный катализ. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.
7. Байрамов В.М. Химическая кинетика и катализ примеры и задачи с решениями. – М.: Изд. Центр «Академия», 2003. – 320 с.
8. Султонов А.С. Химическая теория катализа Д.И. Менделеева и дальнейшее ее развитие. Ташкент. 1997. – 100 с.
9. 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.
10. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти.- М.: Химия, 1992. 265 с.
11. 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.
12. Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки.- М.: Химия, 1997.- 223 с.
13. Bozorov G'R., Xo'jaqulov A.F. «Neft va gazkondensatini qayta ishlash texnologiyasi», Toshkent.: «Muxarrir nashriyoti», 2018. – 248 b.

14. Fozilov S.F., Xamidov B.N., Saydaxmedov Sh.M., Mavlonov B.A. «Neft va gaz kimyosi» (darslik). Toshkent «Muharrir» nashriyoti, 2014. – 588 b.

15. Abidov B., Azimov O.G., Ziyamuhamedova U.A. Neft-gaz sintezi asoslari / o'quv qo'llanma –Toshkent: «FaylasufLAR» nashriyoti, 2013.–176 b.

16. Rustamov H.R., Nurullayev Sh.P.. «Fizikaviy kimyo» Oliy o'quv yurtlari talabalari uchun darslik. T.: «O'AJVNT» markazi, 2011. – 376 b.

17. Siriliboyev 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.

18. 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.

19. Рябов В.А. Углубление переработки нефти и повышение качества нефтепродуктов – основное направление развития отрасли // Мир нефтепродуктов. – 2007. – № 7. – С. 15-17.

20. 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.

21. Pavel Afanasiev S.C., Tivadar Czeri, Guillaume Pilet, Christophe Pichon,, Magalie Roy A.M.V., Nickel and Cobalt Hexamethylenetetramine Complexes (N03)2Me(H20)6(HMTA)2 4H2O (Me) Co2+,Ni2+): New Molecular Precursors for the Preparation of Metal Dispersions // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 2303-2311.

22. Hurst N.W., Gentry S.J., Jones A., Mcnicol B.D., Temperature Programmed Reduction // Catalysis Reviews. 1982. V. 24. 2. P. 233-309.

23. 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.

24. 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.

25. 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.

26. 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.

27. Timoshenko J., Kuzmin A., Wavelet data analysis of EXAFS spectra // *Computer Physics Communications*. 2009. V. 180. 6. P. 920-925.

28. 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.

29. Funke H., Chukalina M., Wavelet analysis of EXAFS data - resolution properties of the Morlet wavelet // *FRZ Annual Reports*. 2003. V. 1. P. 56.

30. 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.

31. 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.

32. Bridier B., Pérez-Ramírez J., Cooperative Effects in Ternary Cu-Ni-Fe Catalysts Lead to Enhanced Alkene Selectivity in Alkyne Hydrogénation // *Journal of the American Chemical Society*. 2010. V. 132. 12. P. 4321-4327.

33. 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.

34. 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

35. 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.

36. Boudjahem A.-G., Bouderbala W., Bettahar M., Benzene hydrogénation over Ni-Cu/SiO₂ catalysts prepared by aqueous hydrazine reduction II *Fuel Processing Technology*. 2011. V. 92. 3. P. 500-506.

MUNDARIJA

SO'Z BOSHI	3
------------------	---

KIRISH	5
--------------	---

I-BOB. KATALIZ TO'G'RISIDA TUSHUNCHA

1.1. Kataliz tarixi	7
---------------------------	---

1.2. Katalizni neft-gazkimyo sanoatidagi ahamiyati.....	16
---	----

1.3. Katalizning klassifikatsiyasi va umumiy xususiyatlari.....	17
---	----

1.4. Katalizning turlari	26
--------------------------------	----

1.5. Kataliz nazariyalari.....	32
--------------------------------	----

II BOB. KATALIZATORLAR VA ULARNING KIMYOVIY

REAKSIYALARGA TA'SIRI

2.1. Katalizatorlar to'g'risida umumiy tushunchalar.....	48
--	----

2.2. Katalizator ishlab chiqaruvchi zavodlar	58
--	----

2.3. Katalizatorlarning reaksiya aktivlanish energiyasiga ta'siri	72
---	----

2.4. Katalizator selektivligi.....	73
------------------------------------	----

2.5. Katalizatorlarning reaksiya muvozanatiga ta'siri	76
---	----

2.6. Katalizator ta'sirida qaytar reaksiyaning tezlanishi	76
---	----

III-BOB. KATALIZATORLARNING FIZIK – KIMYOVIY XOSSALARI

3.1. Qattiq katalizatorlarning fraksion tarkibi.....	89
--	----

3.2. Qattiq katalizatorlarning zichligi.....	92
--	----

3.3. Katalizator va adsorbentlarning g'ovakliligi	95
---	----

3.4. Katalizator aktiv komponentlarining yuzasi	100
---	-----

3.5. Katalizatorlarning mexanik mustahkamligi	101
---	-----

3.6. Katalizatorning fazoviy tarkibi	105
--	-----

3.7. Katalizatorlarning kislotali-ishqorli xususiyatlari	105
--	-----

3.8. Kislota xususiyatiga ega bo'lgan qattiq katalizatorlar.....	105
--	-----

3.9. Katalizatorlarning barqaror faolligi.....	106
--	-----

3.10. Qattiq katalizatorlarning issiqlik o'tkazuvchanligi va issiqlik sig'imi	113
---	-----

3.11. Katalizatorlar faolligini aniqlash usullari	121
---	-----

3.12. Katalizatorlar turg'unligini aniqlash.....	133
--	-----

3.13. Katalizatorlarni indeks aktivligini aniqlash.....	133
---	-----

IV-BOB. KATALIZATOR AKTIVLIGIGA TURLI OMILLARNING TA'SIRI

4.1. Haroratning ta'siri	138
4.2. Bosimning ta'siri	139
4.3. Reagentlar konsentratsiyasining ta'siri	139
4.4. Katalizatorlarni maydalanganlik darajasining ta'siri	142
4.5. Katalitik jarayonda qo'llanadigan qo'shimcha reagentlar ta'siri	143

V-BOB. KATALIZATORNING ZAHARLANISHI VA KOKSLANISHI

5.1. Katalizatorlarning zaharlanishi	151
5.2. Qaytar zaharlanish, qaytmas zaharlanish, kummulyativ zaharlanish, qulay zaharlanish	159
5.3. Zaharlanishni oldini olish usullari	163
5.4. Katalizatorni xizmat vaqti	164
5.5. Katalizatorni eskirishi	165
5.6. Kokslanish	166
5.7. Kokslanishni oldini olish	168
5.8. Regeneratsiya jarayoni	169
5.9. Qayta tiklangan katalizatorga ishlov berish	172

VI-BOB. NEFT-GAZKIMYO SANOATIDAGI KATALITIK JARAYON KATALIZATORLARI

6.1. Neft-gazkimyo sanoatida katalitik jarayonlar	175
6.2. Katalitik kreking jarayoni katalizatorlari	180
6.3. Gidrogenizatsion jarayonlari katalizatorlari	183
6.4. Katalitik riforming jarayoni katalizatorlari	186
6.5. Izomerizatsiya jarayoni va katalizatorlari	194
6.6. Alkillash jarayoni katalizatorlari	198
6.7. Polimerizatsiya jarayoni katalizatorlari	199
6.8. Metanol va fisher-tropsh sintezi va boshqa jarayonlarda qo'llaniladigan katalizatorlar turlari va xossalari	204

VII-BOB. GOMOGEN VA GETEROGEN KATALITIK JARAYON REAKTORLARI

7.1. Katalitik jarayon reaktorlari	215
--	-----

NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ

7.2. Katalizator qatlami qo'zg'aluvchan va qo'zg'almas reaktorlar	219
7.3. Reaktorlarga katalizatorni yuklash va bo'shatish texnologiyasi	228
7.4. Hozirgi zamon katalitik jarayon reaktorlari	232

VIII-BOB. KATALIZATOR YOYUVCHILARI VA PROMOTORLAR

8.1. Yoyuvchilar	242
8.2. Katalizator tayyorlashda ishlatiladigan asosiy yoyuvchilar	243
8.3. Tabiiy yoyuvchilar	243
8.4. Metall oksidli yoyuvchilar	246
8.5. Aralash oksidlar	250
8.6. Alyuminiy suboksidlari	250
8.7. Glinozem va uning gidratlarining xossalari	251
8.8. Alyuminiy oksidini olish usullari	252
8.9. Alyumosilikatlar	254
8.10. Seolitlar	254
8.11. Boshqa turli yoyuvchilar	257
8.12. Modifikatorlar va promotorlar	257
8.13. Katalizatorlarni promotorlash	259

IX-BOB. QATTIQ KATALIZATORLAR ISHLAB CHIQRISH TEXNOLOGIYASI

9.1. Qattiq katalizatorlar tasnifi	265
9.2. Katalizatorlarga qo'yilgan talablar	271
9.3. Katalizator tayyorlash usullari	273
9.4. Qattiq katalizatorlar ishlab chiqarish texnologiyalari	274
9.5. Turli xil katalizatorlar tayyorlash usullari	279
9.6. Skeletli katalizatorlar tayyorlash	282
9.7. Silliq va qattiq kontakt massalar	284
9.8. Seolit asosli katalizatorlar	286
9.9. Gibridd katalizatorlar	289
9.10. Kompleks katalizatorlar	291
9.11. Katalizatorlarni qaytarish	299
Izohli lug'at	302
Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati	311

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	5

I ГЛАВА. ПОНЯТИЕ О КАТАЛИЗЕ

1.1. История катализа	7
1.2. Значение катализа в нефтегазохимической промышленности	16
1.3. Классификация и общие особенности катализа	17
1.4. Виды катализа	26
1.5. Теории катализа	32

II ГЛАВА. КАТАЛИЗАТОРЫ И ИХ ВЛИЯНИЯ НА ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

2.1. Общие понятия о катализаторах	48
2.2. Заводы производящие катализаторы	58
2.3. Влияние катализаторов на энергию активации реакции.....	72
2.4. Селективность катализатора	73
2.5. Влияние катализатора на равновесие реакции	76
2.6. Ускорения обратимых реакций с влиянием катализатора.....	76

III ГЛАВА. ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ

3.1. Фракционный состав твёрдых катализаторов.....	89
3.2. Плотность твёрдых катализаторов.....	92
3.3. Пористость катализатора и адсорбентов	95
3.4. Поверхность активных компонентов катализатора.....	100
3.5. Механическая прочность катализаторов	101
3.6. Пространственный состав катализатора	105
3.7. Кислотно – щелочные свойства катализаторов.....	105
3.8. Твёрдые катализаторы с кислотными свойствами	105
3.9. Стабильная активность катализаторов	106
3.10. Теплопроводность и теплоёмкость твёрдых катализаторов.....	113
3.11. Методы определения активности катализаторов	121
3.12. Определение стабильности катализаторов	133
3.13. Определение индекса активности катализаторов	133

IV ГЛАВА. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА АКТИВНОСТЬ КАТАКАТАЛИЗАТОРОВ

4.1. Влияния температуры.....	138
4.2. Влияния давления	139
4.3. Влияние концентрации реагентов	139

4.4. Влияние степени раздробленности катализаторов.....	142
4.5. Влияние дополнительных добавок используемых в каталитических процессах.....	143

V ГЛАВА. ТОКСИЧНОСТЬ И КОКСУЕМОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА

5.1. Токсичность катализаторов	151
5.2. Обратимая, необратимая, куммулятивная и благоприятная дезактивация	159
5.3. Меры предотвращения токсичности	163
5.4. Сроки применения катализатора.....	164
5.5. Старение катализатора	165
5.6. Коксования.....	166
5.7. Предотвращение коксообразования катализатора.....	168
5.8. Процесс регенерация	169
5.9. Обработка восстановленных катализаторов	172

VI ГЛАВА. КАТАЛИЗАТОРЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

6.1. Каталитические процессы нефтегазохимической промышленности.....	175
6.2. Катализаторы процесса каталитического крекинга	180
6.3. Катализаторы гидрогенизационных процессов	183
6.4. Катализаторы процесса каталитического риформинга	186
6.5. Процесс изомеризации и их катализаторы	194
6.6. Катализаторы процесса алкилирования	198
6.7. Катализаторы процесса полимеризации.....	199
6.8. Виды и свойства катализаторов применяемых для синтеза метанола и Фишера-Тропша, а также других процессах	204

VII ГЛАВА. РЕАКТОРЫ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

7.1. Реакторы каталитических процессов.....	215
7.2. Реакторы с подвижным и неподвижным слоем катализатора	219
7.3. Технологии загрузки и выгрузки катализаторов в реакторах	228
7.4. Современные реакторы каталитических процессов	232

VIII ГЛАВА. НОСИТЕЛИ И ПРОМОТОРЫ КАТАЛИЗАТОРА

8.1. Носители катализаторов	242
8.2. Основные носители применяемых в приготовление катализатора	243
8.3. Природные носители	243

8.4. Носители оксида металлов	246
8.5. Смешенные оксиды.....	250
8.6. Субоксиды алюминия	250
8.7. Свойства глинозема и его гидраты	251
8.8. Методы получения оксида алюминия.....	252
8.9. Алюмосиликаты	254
8.10. Цеолиты	254
8.11. Другие виды носителей	257
8.12. Промоторы и модификаторы.....	257
8.13. Промотирование катализаторов.....	259

IX ГЛАВА. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ТВЁРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

9.1. Характеристики твёрдых катализаторов.....	265
9.2. Требование к катализаторам	271
9.3. Способы приготовления катализатора	273
9.4. Технология производства твёрдых катализаторов	274
9.5. Способы приготовления различных видов катализатора	279
9.6. Приготовления скелетных катализаторов	282
9.7. Твёрдые и мягкие контактные массы	284
9.8. Цеолитные катализаторы.....	286
9.9. Гибридные катализаторы.....	289
9.10. Комплексные катализаторы	291
9.11. Восстановление катализатора	299
Глоссарий	302
Список использованной литературы	311

CONTENTS

FOREWORD	3
INTRODUCTION	5
CHAPTER I. CONCEPTS ABOUT THE CATALYSIS	
1.1. History of Catalysis	7
1.2. The role of catalysis in the oil-gas chemical industry	16
1.3. Classification and general features of catalysis	17
1.4. Types of catalysis.....	26
1.5. Theories of catalysis	32
CHAPTER II. CATALYSTS AND THEIR INFLUENCE ON CHEMICAL REACTIONS	
2.1. General concepts about catalysts	48
2.2. Catalyst manufacturing plants	58
2.3. The effect of catalysts on the activation energy of the reaction	72
2.4. Catalyst selectivity	73
2.5. The effect of the catalyst on the equilibrium of the reaction	76
2.6. Acceleration of reversible reactions under influence of catalyst	76
CHAPTER III. PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF CATALYSTS	
3.1. Fractional composition of solid catalysts.....	89
3.2. Density of solid catalysts.....	92
3.3. The porosity of the catalyst and adsorbents.....	95
3.4. The surface of the active components of the catalyst.....	100
3.5. The mechanical durability of the catalysts	101
3.6. The spatial composition of the catalyst.....	105
3.7. Acid - base properties of catalysts	105
3.8. Solid catalysts with acidic properties	105
3.9. Stable activity of the catalyst	106
3.10. Thermal conductivity and thermal capacity of solid catalysts.....	113
3.11. Determination methods of catalyst activity	121
3.12. Determination of catalyst stability	133
3.13. Determination of the catalyst activity index	133
CHAPTER IV. INFLUENCE OF DIFFERENT FACTORS ON THE ACTIVITY OF CATALYSTS	
4.1. The effect of the temperature.....	138
4.2. The effect of the pressure	139
4.3. The effect of reagent concentration.....	139
4.4. The effect of the degree of fragmentation of the catalysts	142

4.5. The effect of additional additives used in catalytic processes.....	143
--	-----

CHAPTER V. TOXICITY AND COCKING CAPACITY OF THE CATALYST

5.1. Catalyst toxicity	151
5.2. Reversible, irreversible, cumulative and beneficial decontamination	159
5.3. Toxicity precautions	163
5.4. Catalyst use period	164
5.5. Catalyst aging.....	165
5.6. Coking capacity.....	166
5.7. Catalyst coxing prevention	168
5.8. Regeneration process	169
5.9. Treatment of reduced catalysts	172

CHAPTER VI. CATALYSTS FOR CATALYTIC PROCESSES OF OIL-GAS CHEMICAL INDUSTRY

6.1. Catalytic processes of oil and gas and chemical industry	175
6.2. Catalysts of catalytic cracking	180
6.3. Catalysts of hydrogenation process.....	183
6.4. Catalysts of catalytic reforming process	186
6.5. The isomerization process and their catalysts	194
6.6. Catalysts of alkylation process	198
6.7. Catalysts of polymerization process.....	199
6.8. Types and properties of catalysts used for the synthesis of methanol and Fischer-Tropsch, as well as other processes	204

CHAPTER VII. REACTORS OF HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS PROCESSES

7.1. Catalytic process reactors.....	215
7.2. Reactors with moving and fixed bed.....	219
7.3. Technologies for loading and unloading of catalysts in reactors	228
7.4. Modern catalytic process reactors.....	232

CHAPTER VIII. CARRIERS AND PROMOTERS OF THE CATALYSTS

8.1. Carriers of the catalysts	242
8.2. Main carriers used in catalyst production.....	243
8.3. Natural carriers.....	243
8.4. Metal oxide carriers.....	246
8.5. Mixed oxides	250
8.6. Aluminum suboxides.....	250
8.7. Properties of alumina and its hydrates	251

8.8. Methods for producing aluminum oxides	252
8.9. Aluminum silicates	254
8.10. Zeolites	254
8.11. Other types of carriers	257
8.12. Promoters and modifiers.....	257
8.13. Catalyst promotion.....	259

CHAPTER IX. TECHNOLOGY OF PRODUCTION OF SOLID CATALYSTS

9.1. Characteristics of solid catalysts	265
9.2. Catalyst requirement	271
9.3. Catalyst preparation methods	273
9.4. Technology for the production of solid catalysts	274
9.5. Methods for preparing various types of catalyst	279
9.6. Skeletal catalyst preparation.....	282
9.7. Solid and soft contact masses	284
9.8. Zeolite catalysts	286
9.9. Hybrid catalysts	289
9.10. Complex catalysts.....	291
9.11. Catalyst reduction	299
Glossary	302
List of references.....	311

Qaydlar uchun

*Maxmudov M.J., Bozorov G'.R., Adizov B.Z.,
Hayitov R.R., Tilloyev L.I.*

NEFT-GAZKIMYO SANOATIDA KATALIZ

Muharrir:

G'.Murodov

Texnik muharir:

G.Samiyeva

Musahhih:

M.Raximov

Sahifalochi:

M.Arslonov



Nashriyot litsenziyasi AI № 178. 08.12.2010. Original –
maketdan bosishga ruxsat etildi: 23.11.2020. Bichimi
60x84. Kegli 16 shponli. « Palatino Linotype» garn.
Ofset bosma usulida. Ofset bosma qog'ozi. Bosma
tabog'i 20.25 Adadi 100. Buyurtma № 100.



«Sharq-Buxoro» MCHJ bosmaxonasida chop etildi.
Buxoro shahar O'zbekiton Mustaqilligi ko'chasi, 70/2 uy.
Tel: 0(365) 222-46-46



Maxmudov Muxtor Jamolovich – kimyo fanlari doktori (DSc). 1988 yilda Buxoro viloyati Buxoro tumanida tugʻilgan. 1 ta oʻquv qoʻllanma, 2 ta monografiya, 80 dan ortiq ilmiy maqolalar va tezislar muallifi. Buxoro muhandislik – texnologiya instituti «Neftni qayta ishlash texnologiyasi» kafedrası dotsenti.



Bozorov Gʻayrat Rashidovich – texnika fanlari doktori (DSc). 1978 yilda Buxoro viloyati Qorakoʻl tumanida tugʻilgan. 2 ta oʻquv qoʻllanma, 3 ta monografiya, 100 dan ortiq ilmiy maqolalar va tezislar muallifi. Buxoro muhandislik – texnologiya instituti «Neftni qayta ishlash texnologiyasi» kafedrası dotsenti.



Adizov Bobir Zamirovich – texnika fanlari doktori (DSc). 1982 yilda Buxoro viloyati Buxoro shahrida tugʻilgan. 1 ta darslik, 1 ta oʻquv qoʻllanma, 2 ta monografiya, 1 ta patent, 100 dan ortiq ilmiy maqolalar va tezislar muallifi. «Uzbekneftgaz» AJ «UNG training» MCHJ yagona taʼlim markazi direktori.



Hayitov Ruslan Rustamjonovich – texnika fanlari doktori (DSc). 1983 yilda Buxoro viloyati Qorakoʻl tumanida tugʻilgan. 2 ta oʻquv qoʻllanma, 3 ta monografiya, 100 dan ortiq ilmiy maqolalar va tezislar muallifi. Buxoro muhandislik – texnologiya instituti «Neftni qayta ishlash texnologiyasi» kafedrası professori.



Tilloyev Lochin Ismatillayevich – 1987 yilda Buxoro viloyati Gʻijduvon tumanida tugʻilgan. 1 ta oʻquv qoʻllanma, 50 dan ortiq ilmiy maqolalar va tezislar muallifi. Buxoro muhandislik – texnologiya instituti «Neftni qayta ishlash texnologiyasi» kafedrası assistenti.

