

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O‘RTA
MAXSUS TA’LIM VAZIRLIGI
ABU RAYHON BERUNIY NOMIDAGI TOSHKENT
DAVLAT TEXNIKA UNIVERSITETI**

SANOAT KATALIZI

fanidan o‘quv-uslubiy ko‘llanma

5321300-«Neft va neft – gazni qayta ishlash texnologiyasi» ta’lim yo’nalishi va
5630100-«Ekologiya va atrof-muhit muhofazasi» ta’lim yo’nalishi uchun

TOSHKENT – 2016

5321300-«Neft va neft – gazni qayta ishlash texnologiyasi» ta’lim yo’nalishi va 5630100-«Ekologiya va atrof-muhit muhofazasi» ta’lim yo’nalishi uchun «Sanoat katalizi» fanidan o’quv-uslubiy ko’llanma.

Tuzuvchilar: Nazarbekov M.Q., Musayeva D.Q.– Toshkent: ToshDTU, 2016.

Ushbu o’quv-uslubiy ko’llanmada katalizning maqsadi va vazifasi neft va neft mahsulotlarini qayta ishlashda katalizatorlarni qo’llashning nazariy asoslari, katalizatorlarni tayyorlashda qanday turlardan foydalanish hamda ularning barqarorligini oshirish, aktivligini qaytatiklash usullari

Abu Rayhon Beruniy nomidagi Toshkent davlat texnika universitetining ilmiy-uslubiy kengashi qaroriga binoan chop etildi.

Taqrizchilar: ToshKTI t.f.n. dots.M.S.Tillashayhov –
ToshDTU t.f.n. dots. N.Ibragimov.

© Toshkent davlat texnika universiteti, 2016

Kirish

“Kataliz” soʻzi parchalanish, yemirilish maʼnosini bildiradi. Reaksiyani tezlatuvchi moddalar katalizatorlar deb, ular ishtirokida boruvchi reaksiyalar esa katalitik reaksiyalar va bunday reaksiyalarni borish xodisasini **kataliz** deb ataladi.

Kataliz hodisasi tabiatda juda koʻp uchraydi. Oʻsimlik va hayvon organizmidagi koʻpchilik jarayonlar biokatalizatorlar (fermentlar) taʼsirida boʻladi. Bunday katalizatorlarning baʼzilari qadim zamonlarda ham maʼlum boʻlib, ularni inson oʻz ehtiyoji uchun (masalan, hamir oshirish, uzum va mevalarni bijgʻitib spirtli ichimliklar va sirka olish uchun) foydalanganlar.

XVII asrda kimyo fani taraqqiy etishi natijasida sanoat maqsadlari uchun sunʼiy katalizatorlar yaratildi. Hozirgi vaqtda katalizdan kimyo sanoatining deyarli hamma sohasida keng foydalaniladi. Kataliz yordamida yangi moddalar hosil qilishga muvaffaq boʻlindi.

Katalizator qoʻllanilganda texnologik jarayonlar soddalashtirilib, sanoat uskunalarining texnik-iqtisodiy koʻrsatkichlari anchagina koʻtariladi. Kataliz hodisasini tekshirishda, olingan natijalar kimyo sanoati (talablariga bevosita javob bergani uchun) kataliz hodisasiga qiziqish juda koʻpaydi va bu sohada anchagina muvaffaqiyatlarga erishildi.

Reaksiyalarni geterogen fazada olib borish uchun qattiq katalizatorlar kerak. Sanoatda ishlatiladigan katalizatorlarning asosini qattiq katalizatorlar tashkil qilib, ular hissasiga 80% toʻgʻri keladi. Ishlab chiqarishga tavsiya qilinayotgan katalizatorlar yuqori darajada aktiv boʻlishlari kerak, bu esa oʻz navbatida katalizatorning yuzasiga bogʻliq boʻlib, u katalizatorni tayyorlash usullariga va ularni reaksiyada ishlatishdan oldin qayta ishlashga bogʻliqdir. Katalizatorning ishga yaroqligi (aktivligi) uni tayyorlashda ishlatilgan materiallarga va ishlab chiqarish sharoitiga bogʻliqdir.

Katalizatorlarni tayyorlash uchun koʻpincha nitrat tuzlarining yoki organik karbon kislota tuzlarining eritmalaridan foydalaniladi, chunki ularni harorat bilan ishlov berilganda tezda parchalanib, gazlar uchib ketadi. Sulfatlar va galogenidlarni ishlatish taklif qilinmaydi, chunki SO_4^{2-} va Cl^- ionlari gellarga (yoyuvchi)

adsorbsiyalanib, tayyor katalizatorning aktivligini pasaytiradi.

I. KATALIZNING AHAMIYATI VA UNING NAZARIY ASOSLARI

1. KATALITIK REAKSIYALAR VA ULARNING AHAMIYATI

Katalizatorlar reaksiyaning faollanish energiyasini kamaytiradi. Reaksiyaning tezligi aktivlanish energiyasiga teskari proporsional ekanligini bilamiz. Qanday bo'lsin biror reaksiya katalizatorsiz sezilarli tezlik bilan borsa, bu hol reaksiyaning faollanish energiyasi, hatto katta energiya zahirasiga ega bo'lgan molekulalarning energiyasidan ham yuqori ekanligini ko'rsatadi.

W , W_k – reaksiya tezligi, katalizatorsiz va katalizator ishtirokida

E – aktivlanish energiyasi bo'lsin.

Katalizator reaksiyaning aktivlanish energiyasini ma'lum sharoitda molekulalarni o'zaro kuchini eng 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 turli darajagacha kamaytiradi.

Quyidagi jadvalda ayrim moddalarni gidrogenlash reaksiyasini aktivlanish energiyasining, turli katalizatorlar ishtirokida qanday kamayishi (1-jadvalda) ko'rsatilgan.

1-jadval

Ayrim moddalarning faollanish energiyasi.

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

1.1. Katalizning sinflanishi (klassifikatsiyasi)

Kataliz reaksiyani borish sharoitiga va reaksiya mexanizmiga qarab ikki xil klassifikatsiyalanadi, ya'ni gomogen va geterogen katalizga bo'linadi. Gomogen katalizda reagentlar va katalizator bir muhitda, bir xil agregat holatda bo'ladi. Masalan, efirlarning ishqorlanish reaksiyasida, reagent efir-suyuqlik, katalizator kislota-suyuqlik, nitroz usuli bilan HNO_3 olishda esa, reagent ham katalizator ham gazdir.



Geterogen katalizda reagentlar va katalizatorlar turli muhitda, turli agregat holatda bo'ladi. Masalan, ammiakni sintez reaksiyasi ($3\text{N}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$) da reagentlar gaz holatda, katalizator (Fe, Pt) esa qattiq holatda bo'ladi. Bu xilda sinflash faqat rasman bo'libgina qolmasdan, xarakterlidir.

Amalda keng tarqalgan kataliz – geterogen kataliz bo'lib, kimyo sanoatida 80% mahsulot shu kataliz yordamida olinadi. Kataliz reaksiyaning mexanizmiga qarab, kislota – asos katalizi bilan oksidlanish-qaytarilish kataliziga bo'linadi.

Ko'pchilik gomogen katalizlar kislota – asos katalizi mexanizmi bilan, geterogen kataliz esa, asosan oksidlanish – qaytarilish katalizi – almashish mexanizmi bilan boradi.

1.2. Katalizning umumiy xususiyatlari

Katalizatorlar saylash (selektivlik) xossasiga ega.

Hamma kimyoviy reaksiyalar uchun umumiy 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 borish mumkin bo'lsa, ma'lum katalizator, ma'lum yo'nalishnigina tezlatadi. Masalan, etil spirtini turli katalizatorlar yordamida parchalab, bir qancha yo'nalishda olib borishi mumkin (2 – jadval).

Etil spirtini turli katalizatorlar yordamida parchalash

Katalizatorlar	Reaksiyaning yo‘nalishi
Maxsus Cu (200-250 ⁰ C)	CH ₃ COOC ₂ H ₅ + 2H ₂ etilatsetat efir
Al ₂ O ₃ (350 ⁰ C)	C ₂ H ₄ + H ₂ O etilen
Al ₂ O ₃ (250 ⁰ C)	(C ₂ H ₅) ₂ O + H ₂ O atseton (keton)
Aktivlangan Cu (200 ⁰ C)	CH ₃ CHO + H ₂ sirka aldegidi
ZnO·Cr ₂ O ₃	CH ₂ =CH·CH=CH ₂ 1,3-butadien (divinil)
NaC ₂ H ₅ O	C ₄ H ₉ OH + H ₂ O butanol

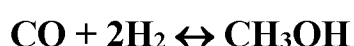
Katalizatorlarning selektivligidan, katalizatorning ma’lum reaksiyani yo‘nalishini tezlatishidan sanoatda keng foydalaniladi. Katalizatorning bu xossasi kerakli reaksiya yo‘nalishinigina tezlatishi hamda qo‘shimcha reaksiyalarni borishiga yo‘l qo‘ymaydi.

1.3. Katalizatorlarni 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. 350⁰C da HJ ning dissotsiyanlash darajasi katalizatorlarsiz 0,186 ga, Pt katalizator ishtirokida esa 0,19 ga teng bo‘lgan.

1.4. Katalizator ta’sirida qaytar reaksiyaning tezlanishi

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 reaksiya



Pt, Pd, Ni katalizatorlarida tezlashib $200\text{-}240^\circ\text{C}$ da benzol faqat siklogeksanga, $260\text{-}300^\circ\text{C}$ da esa siklogeksan deyarli to'la parchalanib, benzol va vodorodga aylanadi. Oraliq temperaturada $240\text{-}260^\circ\text{C}$ da esa bu moddalarni hammasi mavjud bo'ladi.

Ma'ruzani o'zlashtirish uchun savollar

1. Kataliz deb nimaga aytiladi.
2. Katalizlarni sanoatda qo'llanilishi.
3. Moddalarni aktivlanish energiyasi nimalarga bog'liq.
4. Gamogen va geterogen kataliz.
5. Katalizning umumiy xususiyatlari.
6. Katalizatorlarning reaksiya muvozanatiga ta'siri.
7. Katalizator ta'siriga qaytar reaksiyaning tezlanishi.

2. KATALITIK JARAYONLARNING SANOATDA TUTGAN

O'RNI VA VAZIFALARI

Yaqin yillar ichida O'zbekiston neft, gaz va gazokondensat qazib olish bo'yicha MDH da etakchi o'rinlardan birini egalladi. Bu esa respublikada yuqori sifatli yoqilg'i ishlab chiqarishga va kelgusida kimyo sanoati uchun mahsulotlar etkazib beradigan xom ashyo bazasini tashkil etishga yordam beradi. O'zbekistonda tabiiy gaz konlari va ularning zahirolari juda ko'p. Bu esa gaz qazib olinganda chiqadigan (gaz bilan) gazkondensatni ishlab chiqarishni ko'paytiradi. SHuningdek neftning ham zahirolari katta, shuning uchun Buxoro neftni qayta ishlash zavodi 1997 yil ishga tushirildi (quvvati 5,5 mln. t/yil, gazkondensat bo'yicha).

Gazkondensatlarni yuqori sifatli ekanligi – ularni tarkibida naften va aromatik uglevodorodlarning ko'pligi (70% gacha) va undagi smola – asfaltenli birikmalarni deyarli yo'qligi, oltingugurtli organik birikmalarni kamligi, ulardan neftkimyo

sanoati uchun va boshqa kimyoviy mahsulotlar olish uchun qimmatbaho xom ashyo ekanligini ko'rsatib turibdi.

Neftni qayta ishlash sanoatiga yangi jarayonlarning kirib kelishi rangsiz (benzin, kerosin, dizel yoqilg'isi) neft mahsulotlarini ko'plab ishlab chiqarishga olib keldi. Respublikamizda xalq xo'jaligini neft mahsulotlariga bo'lgan ehtiyojini qondirib, hozirda, neft va neft mahsulotlari mustaqilligiga erishishga muvaffaq bo'lindi.

Lekin neft qayta ishlash sanoatining va boshqa sohalarning yutuqlari qancha yuqori bo'lmasin – ularni rivojlanishining texnik darajasi jahon texnika darajasidan, mahsulotlarni kompleks qayta ishlash sohasida, ayniqsa, yuqori sifatli neft mahsulotlari – benzin, kerosin, dizel yoqilg'isi, moylar, spirtlar, plastifikatorlar, qattiq parafinlar va boshqa qimmatbaho kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishda orqada qolmoqda.

Bu masalalarni hal qilish uchun yangi katalitik jarayonlarni sanoatga tadbiq qilish bilan bir paytda (katalitik kreking, katalitik riforming, alkillash, polimerlash, gidrotozalash va hokazo jarayonlar uchun) yangi katalizatorlarni sintez qilish va sanoatga joriy qilish kerak. Bir reaktorda, polifunksional katalizator yordamida ikki-uch jarayonni olib borish yuqorida ko'rsatilgan kamchiliklarga barham berishga yordam beradi.

Yangi katalizatorlarni yaratish, sanoat miqyosida sinab ko'rish ko'p vaqt talab qiladi, shuning uchun ilmiy tekshiruv ishlarini olib borish uchun yangi uskunalarni qo'llash kerak bo'ladi. Bu esa ilmiy-tadqiqot ishlarni bajarish uchun ketadigan vaqt va xarajatlarni ancha kamaytiradi. Bu yerda analitik tahlilda qo'llaniladigan xromotograf va fizik-kimyoviy anjomlar, ularni tadqiq qilish masalasi turadi.

Neftni qayta ishlash va neftkimyosi sanoatida hozirgi vaqtda sanoat miqyosida juda ko'p katalizatorlar ishlab chiqarilmoqda. Lekin bu katalizatorlarning ko'pchiligi 20-30 yil avval yaratilib sanoatga tatbiq etilgan. Yangi nazariyalar asosida tayyorlangan va tatbiq etilgan katalizatorlar deyarli yo'q.

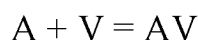
2.1. Katalizator to'g'risida umumiy tushunchalar

Katalizatorlar – bular shunday moddalarki, reaksiyaga kirishayotgan reagentlar bilan ko'plab oraliq reaksiyalarga kirishib, reaksiyani mexanizmini o'zgartirib, uni tezligini oshiradi.

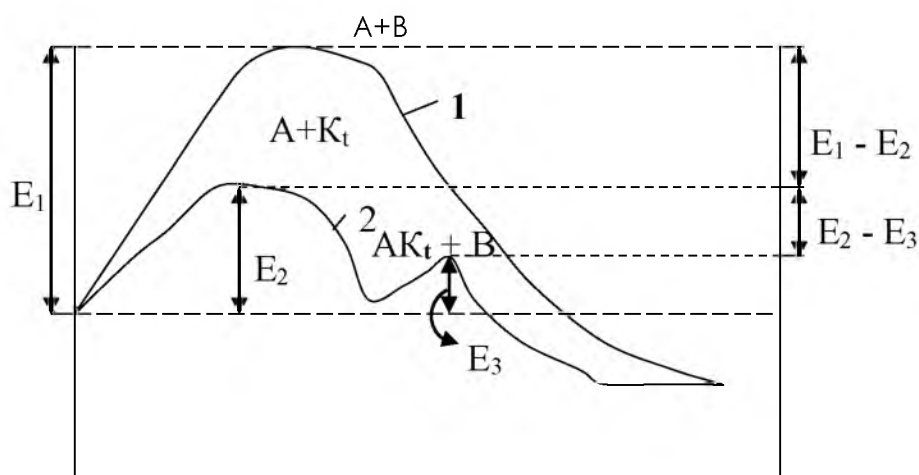
Oraliq reaksiyalarda ishtirok etib bo'lgandan keyin (har sikldan) ular o'zlarining kimyoviy tarkiblarini qayta tiklaydi, ya'ni boshlang'ich holatga qaytadi.

Katalizatorni kimyoviy reaksiyaning mexanizmiga bo'lgan ta'sirini quyidagi misolda ko'rish mumkin.

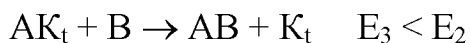
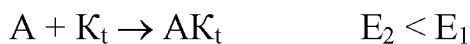
Energiya aktivligi E_1 bo'lgan bir bosqichli reaksiya ketayotgan bo'lsin,



Reaksiyaning borishi diagrammada keltirilgan (1-rasm), (1-chiziq).



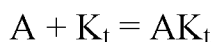
1 – rasm. Katalizator va katalizatorsiz reaksiyalarning energiyasini o'zgarishi.



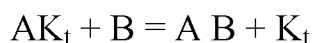
$$E_2 + E_3 < E_1$$

1 – egri chiziq – reaksiya katalizator ishtirokisiz borganda.

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



Keyingi bosqichda aktivlangan kompleks ikkinchi reagent bilan mahsulot hosil qiladi va katalizator yangi siklda ishtirok etishga tayyor bo'ladi.



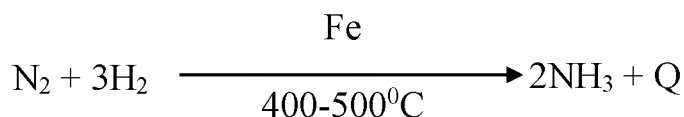
Har bir bosqich reaksiyasi o'zining aktivlanish energiyasiga ega bo'ladi. (E_2 , E_3 , 2-chiziq). Bu potensial to'siqlarning balandligi, katalizatorsiz borayotgan reaksiyani aktivlanish energiyasidan E_1 dan kichikdir.

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

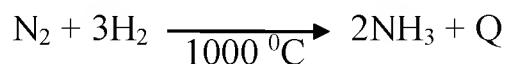
Boshlang'ich (1) va (2) energetik holat (reaksion sistemani) katalizator ishtirokida va katalizatorsiz bir xil bo'lib qoladi. Demak, katalizator kimyoviy muvozanatni o'zgartira olmaydi, chunki u reaksiya yo'nalishiga bog'liq emas.

Katalizatorning vazifasi reaksiya muvozanati tezligini o'zgartirishdadir. Katalizator termodinamik mumkin bo'lgan reaksiyalarning tezligini oshiradi, termodinamik mumkin bo'lmagan reaksiyalarning 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 temperaturani 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. Shunday energiya to'sig'ini engib o'tish uchun reagentlarni 1000°C dan yuqori darajaga ko'tarish kerak. Shunda ham reaksiya muvozanatida hosil bo'ladigan mahsulot juda oz miqdorda bo'ladi.

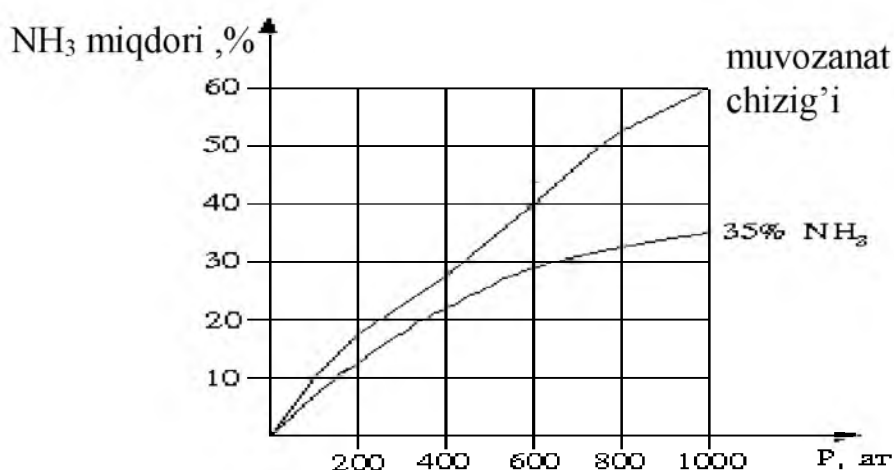


$$E_0 = 280 \text{ kJ/mol}$$

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

$E_0 = E_1$ – aktivlanish energiyasi.

$N_2 : H_2 = 1:3$	P,at	$NH_3, \%$	E, kJ/mol
T = 200 ⁰ C	300	89,94	55,8
T = 200 ⁰ C	1000	98,29	66,8



2-rasm. Ammiak chiqishining bosimga bog'liqligi.

Ammiakning sintezi temir katalizatori ishtirokida, gazlarning hajmiy tezligi 30000 soat⁻¹ bilan boradi. Harorat oshishi bilan ammiakni hosil bo'lishi kamayadi.

Temir asosida olingan katalizator ishtirokida ammiakni sintez qilish reaksiyasini energiya to'sig'i, aktivlanish energiyasi – 160 kJ/mol gacha pasayadi va jarayoni yuqori tezlikda, yuqori bosimda, 400-500⁰C da olib boriladi. Boshlang'ich moddalar bu sharoitda 20-35% gacha reaksiyaga kirishadi.

Ma'ruzani o'zlashtirish uchun savollar

1. Neft va gazni qayta ishlashda katalizatoning ahamiyati.
2. O'zbekistonda neft kimyo sanoati rivojlanishi.

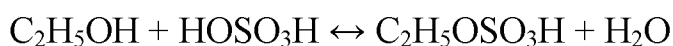
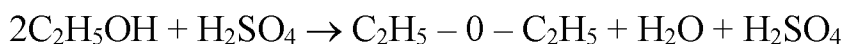
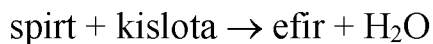
3. Katalizator qo'llanilgandagi reaksiyaning aktivlanish energiyasini kamayishini tushuntirib bering.
4. Katalizatorli reaksiya muvozanatining o'zgartirishini tushuntiring.

3. GOMOGEN KATALIZI VA UNI BORISH MEXANIZMI

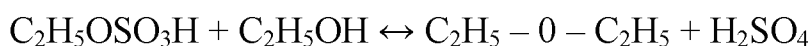
Reagent va katalizator bir xil agregat holatida bo'lgan kataliz gomogen katalizi deyiladi.

Efirlar gidrolizi, efirlanish, alkillash, suyuq fazada olefinlarni polimerlanishi gomogen katalizga misol bo'ladi.

a) efirlanish:

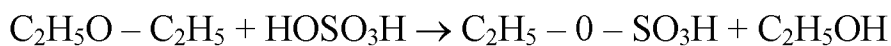


etilsulfat kislota



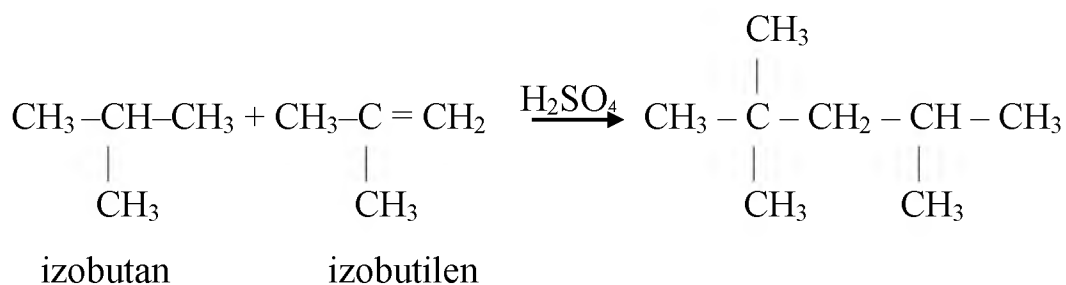
dietil efir

b) efirlarning gidrolizlanishi:

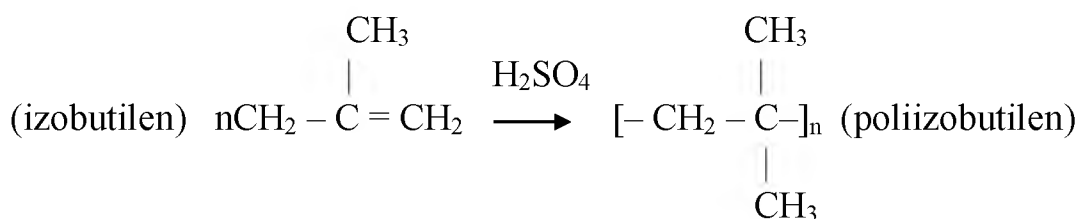


etilsulfat kislota

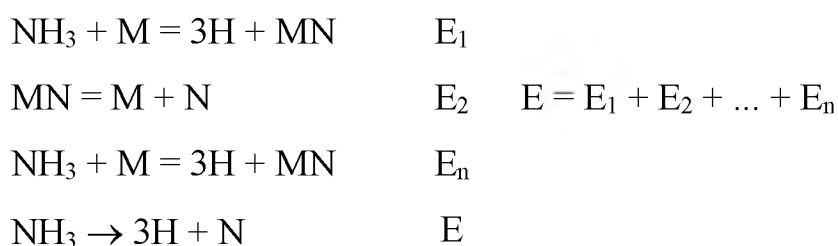
v) olefinlarning alkillash:



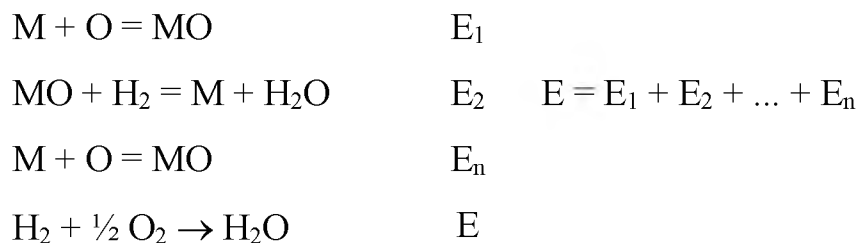
g) olefinlarni polimerlash:



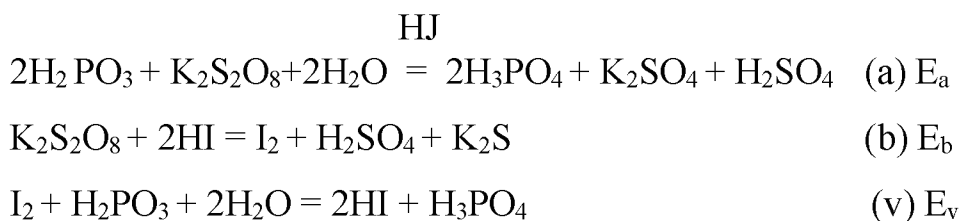
Gomogen katalizni sababini (mexanizmini), katalizning kimyoviy nazariyasi bilan tushuntiriladi. Bu nazariya oraliq birikmalar nazariyasi deb ham aytiladi. Bu nazariyaga muvofiq, gomogen katalizda jarayonning tezlanishiga asosiy sabab aktivlanish energiyasining bo‘linishidir (parchalanishidir). Jarayon birin-ketin boradigan qator reaksiyalardan iborat bo‘lib, bunda beqaror bir nechta oraliq moddalar hosil bo‘ladi. Bu oraliq moddalarni hamma vaqt ajratib olib bo‘lmasa ham, ularni borligini turli usullar bilan aniqlash mumkin. Metall (M) katalizatorlar ishtirokida ammiakni parchalash uchun quyidagi mexanizm taklif qilingan:



Haqiqatan, bu reaksiyada metall nitrid (MN) oraliq modda (birikma) hosil bo‘lganligi tajribada tasdiqlangan. Maydalangan Cu, Pd, Fe, Co, Ni, Ag metallari ($\text{H}_2 + \text{O}_2$) aralashmasini suvga aylanish reaksiyasida katalizator bo‘la oladi. Lekin bu metallarda katalizatorlik xossasi faqat ularning oksidlari, vodorod bilan qaytarilishi mumkin bo‘lgan temperaturadan yuqori temperaturada namoyon bo‘ladi. Bu kuzatishlardan ($\text{N}_2 + \text{O}_2$) aralashmaning metall katalizatorlar ishtirokida suv hosil qilish reaksiyasi birin-ketin boradigan oksidlanish–qaytarilish reaksiyalardan iborat degan xulosa chiqarilgan.



Metafosfit kislotaning kaliy persulfat bilan oksidlanish reaksiyasida NJ – kislotasi katalizator vazifasini bajaradi. Bu reaksiya katalizator mavjudligida quyidagi bosqichlar bilan boradi:

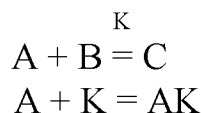


Bu birin-ketin boradigan (b, v) reaksiyalardan, har qaysisi – (a) reaksiya aktivlanish energiyasidan kichik bo‘ladi.

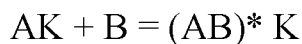
$$E_a = E_b + E_v:$$

Shunga ko‘ra, (b, v) reaksiyalar umumiy (a) reaksiyaga nisbatan tez boradi. Bu katalizning kimyoviy nazariyasidir, faraz qilaylik:

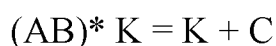
a) $A + B = C$ reaksiyasi K katalizator ishtirokida boradigan bo‘lsin, bu reaksiya quyidagi bosqichlar bilan boradi.



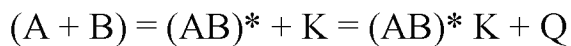
b) Bu AK oraliq birikma ikkinchi komponent bilan aktiv kompleks hosil qiladi:



v) Aktiv kompleks parchalanib (C) mahsulotni hosil qiladi:



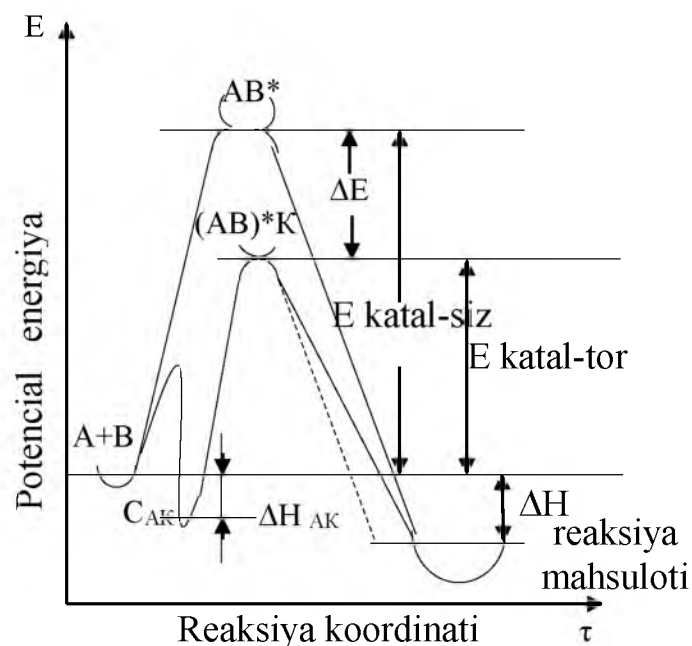
Agar katalizator ishtirokisiz hosil bo‘lgan aktiv kompleks, katalizator mavjudligida hosil bo‘lgan aktiv kompleksga o‘tganda issiqlik ajralsa, ya’ni,



ekzotermik bo‘lsa, katalizator mavjudligida aktivlanish energiyasi $-\Delta E$ ga kamayadi endotermik bo‘lsa $+\Delta E$ ga oshadi (3-rasm).

$$E = E_{\text{nekat}} - \Delta E$$

$$E_{\text{nekat}} = E + \Delta E$$



3-rasm. Katalizator va katalizatorsiz reaksiyalarning borish grafigi.

1 – katalizatorsiz boruvchi reaksiyasi.

2 – katalizator ishtirokida boruvchi reaksiya, ya'ni katalitik reaksiyasi.

Agar bunda, masalan, $T = 300^0\text{K}$ da, $\Delta E = 10000 \text{ kal/mol}$ bo'lsa, reaksiya tezligi, $W = e^{E/RT}$ bo'lsa, unda

$$W = \frac{(e^{-(E + 10000)/RT})}{(e^{-E/RT})} = e^{-\Delta E/RT} = e^{-10000/1.98 \cdot 300} \approx 2.5 \cdot 10^8$$

katalizatorli katalizatorsiz

$$\text{yoki } W = 1 - (E + 10000)RT / 1 - E/RT = 1 - 10000/1.98 \cdot 300 = 2.5 \cdot 10^8$$

Reaksiya tezligi (W) katalizator ishtirokida katalizator bo'lmaganga nisbatan $2.5 \cdot 10^8$ marta tez boradi.

3.1. Kislota – asos katalizi

Ko'pchilik reaksiyalar uchun H_3O^+ va OH^- ionlari katalizatoridir. Demak, kuchsiz kislota va asoslar katalitik aktivligi

$$P = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ qiymatiga proporsional.}$$

Kuchli kislota va asoslarda esa ularning katalitik aktivligi kislotalik funksiyasiga H_0 (yoki asoslik funksiya) bog'liq. H_0 ba'zan Xammet funksiyasi deb ham ataladi.

$$H_0 = -\lg h_0; h_0 = [(A_{H_3O^+})/(A_{H_2O})] \cdot (Y_A/Y_{AH^+})$$

Y_A , Y_{AH^+} ionlanmagan va ionlangan asosning aktivlik koeffitsienti. Suyultirilgan eritmada $A_{H_2O} = Y_A = Y_{AH^+} \approx 1$ va demak, $A_{H_3O^+} \approx [H_3O^+]$ bo'ladi. Ma'lum kislota turli konsentratsiyada turlicha H_0 qiymatga ega bo'ladi. Turli kislota bir xil N_0 qiymatida baravar katalitik aktivlikka ega bo'ladi.

$$gK = A - H_0, A - \text{const (turg'un son)}$$

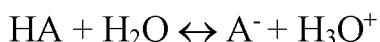
Tajribalar ko'rsatishicha, ma'lum muhitda (kislota - ma'lum konsentratsiyasida) (Y_A/Y_{AH^+}) nisbati - qiymati asos - A ning tabiatiga bog'liq emas.

Shunday qilib, h_0 - qiymati asosan muhitning sharoitiga bog'liq. h_0 - qiymati qancha katta bo'lsa, AH^+/A nisbat qiymati ham shunchalik katta bo'ladi, ya'ni ma'lum asos protonlashgan bo'ladi. Shunday qilib, h_0 - qiymati muhitning proton berish qobiliyatini xarakterlaydi, shunga ko'ra h_0 ni muhitni kislotaliligi deyiladi.

Agar reaksiyon aralashmaga kislota bilan birga shu kislota tuzi qo'shilsa, katalitik effekt ortadi. Vaxolanki, tuz ta'sirida kislotani dissotsiylanishi kamayishi natijasida vodorod ionlari ham kamayib, pirovardida katalitik aktivlik kamayishi kerak.

Bu hodisa ikkilamchi tuz effekti deyiladi. Kislotaga shu kislota tuzi qo'shilganda anion ko'payadi, demak kislota anioni ham katalizatoridir.

Birinchi tuz effekti.



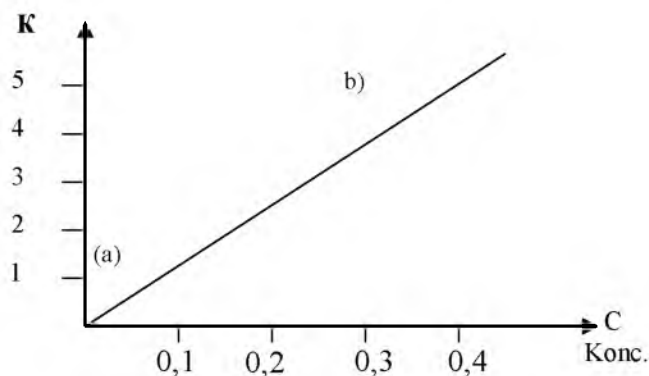
K_C – kuchsiz kislota elektrolitik dissotsiatsiyasi

a)

$$K_C = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

b) bunga A_1^- tuz qo'shilsa, K_C katta bo'ladi, ya'ni

$$K_C = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-] \cdot [A_1^-]}{[HA]}$$



4-rasm. Dissosatsiyalanish koeffitsiyentini modda konsentratsiyasiga bog'liqligi.

Reaksion aralashmaga kislota bilan bir qatorda boshqa kislota tuzi qo'shilganda ham katalitik effekt ortadi. Bu hodisa birlamchi tuz effekti deyiladi. Bu hodisaga sabab tuz qo'shilganda eritmaning ion kuchi ortadi. N_3O^+ ning termodinamik aktivligi ortadi, aktiv massalar qonuniga binoan tezlik oshadi.

Ikkinchi tuz effekti

$$K_C = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-] \cdot [A_1^-]}{[HA]}$$

Ma'ruzani o'zlashtirish uchun savollar

1. Gomogen kataliz haqida.
2. Gomogen katalizi borish mexanizmi.
3. $A+V=S$ reaksiyasini K katalizator ishtirokida bosqichma-bosqich borish haqida.
4. Oraliq moddani hosil bo'lishini ayting.
5. Kislota asos katalizini tushuntiring.
6. Birinchi va Ikkinchi tuz effektlarini ayting.

4. GETEROGEN KATALIZ

4.1. Geterogen katalitik jarayonlarning bosqichlari

Bu xil jarayonlarda ko‘pincha katalizator qattiq modda, reagentlar esa suyuq yoki gaz (bug‘) holida bo‘ladi. Jarayon fazalar chegarasida boradi, shunga ko‘ra kataliz asosan birin-ketin boradigan jarayonlardan iborat bo‘lib, ular;

1. Dastlabki moddalarni katalizator yuzasiga olib kelish.
2. Katalizator yuzasida molekulalarni joylanishi va deformatsiyalanishi.
3. Katalizator yuzasiga adsorblanish.
4. Katalizator yuzasidagi reaksiyalar.
5. Reaksiyada hosil bo‘lgan moddani desorbsiyalanishi.
6. Hosil bo‘lgan moddani katalizator yuzasidan olib ketilishi va aktiv markazlarni bo‘sh qolishi.

Bu jarayonlarni qaysi biri sekin borsa, umumiy jarayon tezligi shu bosqichni tezligiga teng bo‘ladi. Bu bosqichga chegaralovchi (limitlovchi) bosqich deyiladi. Odatda, ikkinchi bosqich (kinetik soha) chegaralovchi bo‘lishga intiladi. Qaysi bosqichni chegaralovchi bo‘lishi, katalizatorning xossasiga (aktivligiga) va reaksiya sharoitiga bog‘liq.

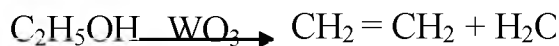
4.2. Katalizator aktivligiga turli faktorlarning ta’siri

Haroratning ta’siri. Katalitik reaksiyani unumiga nisbatan Vant-Goff izoxora – izobara tenglamasi, bu tenglamadan chiqadigan xulosalar o‘z kuchini saqlab qoladi. Lekin harorat katalizatorni aktivligiga ta’sir ko‘rsatadi. Har bir katalizator tarkibi va tayyorlanish sharoitiga qarab, ma’lum reaksiya uchun ma’lum harorat chegarasida eng katta aktivlikka ega bo‘ladi.

Odatda, katalizator qancha aktiv bo‘lsa, uni past haroratdagi aktivligi shuncha katta bo‘ladi va haroratni katalizator aktivligiga ta’siri keskinroq seziladi. Haroratni katalizator normal ishlaydigan ish haroratidan oshishi uni aktivligini kamaytiradi va hatto, uni passiv qilib qo‘yadi. Katalizator yuzasida koks va smolalar hosil bo‘lib, uni zaharlaydi. Shuning uchun katalitik reaksiyalarda haroratni o‘zgarib turishi va

ayniqsa, haddan tashqari oshib ketishi katalizator uchun zarardir. Shunga ko'ra, reaksiya natijasida, ayniqsa, ekzotermik reaksiyalarda chiqayotgan issiqlikni keraksiz qismini reaksiya muhitidan chetlatish kerak bo'ladi.

Ko'pincha, katalizator ma'lum haroratdan pastda uncha aktivlik ko'rsatmaydi. Masalan: ko'k tusli volfram oksidi 210°C dan past haroratda etil spirtidan etilen hosil bo'lish reaksiyasini uncha tezlatmaydi.



Vant-Goff tenglamasi: 210°C

$$P_{\text{osm}} = \frac{n}{V} R \cdot T$$

bo'lsa, izoxora, ya'ni hajm o'zgarmay

boradigan reaksiyalar uchun T_{ga} bog'liq bo'ladi.

R_{osm} = osmotik bosim,

n - V hajmdagi moddaning devorga uriladigan molekulalar soni.

R = universal gaz doimiyligi, 1,987 kal/mol grad.

T = absolyut harorat, °K

Gazning parsial bosimi – R deb, gaz aralashmasida gazlardan faqat birini qoldirib, boshqasini chiqarib olinganda, o'zgarib qoladigan gaz bosimiga aytiladi va quyidagicha yoziladi:

$$P_i = \frac{M_i R T}{\mu_i V}$$

V va T – aralashmaning hajmi va harorati.

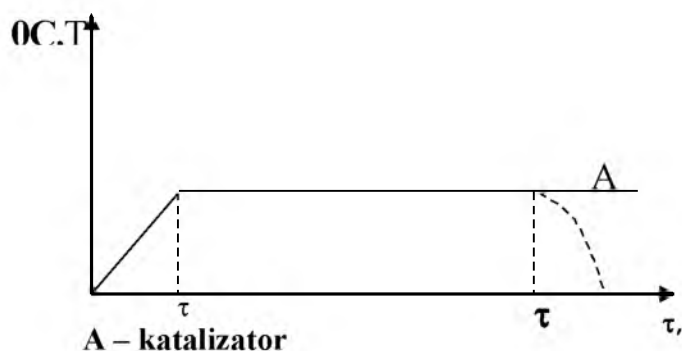
μ_i – i - ninchi gazning molekulyar og'irligi.

M_i – gazning massasi.

R – Bolsman doimiyligi.

Ba'zan harorat minimum ish haroratidan oshgan sari katalizatorning aktivligi uzluksiz oshavermaydi, lekin ma'lum haroratidan so'ng katalizator aktivligi

o'zgarmas bo'lib qoladi. Bu hol gidrogenlash, gidrokreking, gidrotozalash, gidroizomerizatsiya reaksiyalarida ko'p uchraydi.



5 – rasm. Katalizator aktivligini reaksiya haroratiga bog'liqligi.

Katalizatorlarni aktivligi namoyon bo'ladigan minimum haroratiga, katalizatorni qanday usulda tayyorlanganligiga va reaksiyani mexanizmiga bog'liq.

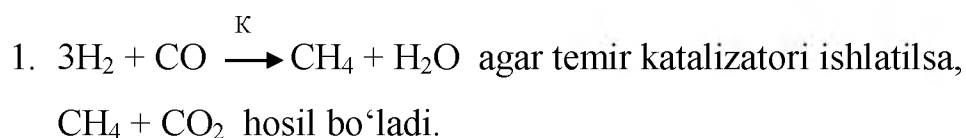
Bosimning ta'siri

Bosim o'zgarishi bilan katalitik reaksiyalarni unumi, umuman, Le-SHatele prinsipiga bo'ysunadi. Lekin geterogen katalitik reaksiyalarda jarayonni birinchi bosqichi adsorbsiyalanish bo'lganligi uchun bosim o'zgarishi bilan reaksiya tezligi, binobarin, katalizatorni aktivligi ham o'ziga xos ravishda o'zgaradi.

Geterogen katalitik reaksiyalar effektiv konsentratsiya muhitdagi gazlarni parsional bosimga emas, balki ularning katalizatorlarga adsorbsiyalangan konsentratsiyasiga teng bo'lgani va adsorbsiyalanish to'yinuncha bu konsentratsiya oshib borgani sababli, to'yinish, bosim oshishi bilan reaksiyani tezligi ham osha boradi. Shuning uchun bosimni o'zgarishi faqat molekulalar sonini o'zgarishi bilan boradigan reaksiyani (masalan, $3N_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$) tezligini emas, hatto molekula soni o'zgarmasdan boradigan reaksiyalar tezligini ham o'zgartiradi. Adsorbsiyalanish, to'yinish bosimidan so'ng yuzadagi konsentratsiya o'zgarmaganligi uchun yuqori bosimda reaksiya tezligini o'zgartirmaydi.

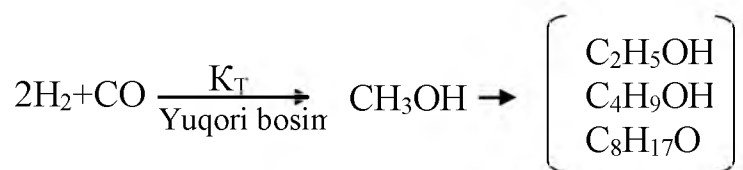
Bosim o'zgarishi bilan reaksiya tezligi o'zgarishini xarakteri turlicha bo'lishi mumkin. Ba'zan, to'g'ri chiziqli qonuni asosida, lekin ko'pincha o'ziga xos ravishda o'zgaradi.

Ba'zan bosimning o'zgarishi reaksiyaning yo'nalishini ham o'zgartirishi mumkin. Vodorod bilan uglerod (II) oksid orasida boradigan reaksiya bunga misol bo'ladi. Normal bosimda reaksiyaning asosiy mahsuli metan bo'ladi. Reaksiya oksid katalizator (Ni yoki Co) ishtirokida yuqori bosimda olib borilsa, metil spirt, juda yuqori bosimda esa yuqori molekulali spirtlar hosil bo'ladi.



4.3. Katalizatorning maydalanganlik darajasining ta'siri

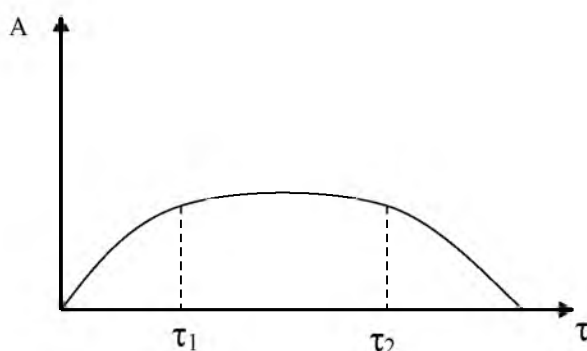
Ma'lum miqdorda katalizator donachalari o'lchami maydalashgan sari uning yuzasi ortib boradi, natijada uni aktivligi ham ortadi. Ikkinchi tomondan donachalar kichiklashtirilgan sari reagentlarini diffuziyanishi kamaya boradi, bu esa katalizator aktivligining kamayishiga olib keladi. Kolloid holda katalizatorlar bu jihatdan olganda optimal maydalangan bo'ladi.



Katalizator sifatida ZnO va ZnO·CuO·Cr₂O₃ ishlatiladi. Bunda haroratga bardoshligi ortadi. (ZnO · Cr₂O₃ · CrO₃) katalizatori turg'un ishlaydi. Hozirda Ag/yoyuvchi (penza, alyumosilikat va boshqa) yuqori temperaturaga chidamli katalizatorlar qo'llaniladi.

4.4. Katalizatorning eskirishi

Reaksiya davomida har qanday katalizatorni aktivligi o'zgaradi, ba'zan aktivligi oshadi, lekin ko'pincha kamayadi va bora-bora butunlay aktivsizlanadi, ya'ni hamma katalizator ham abadiy ishlamaydi. Vaqt o'tishi bilan katalizator aktivligining kamayishiga katalizatorning eskirishi deyiladi. Katalizatorni ko'p vaqtga chidamli qilish amaliy ahamiyatga ega, chunki bu jarayon katalizatorning zaharlanishi bilan ham uzviy bog'liq.



6-rasm. Katalizator aktivligini vaqtga bogliqligi.

Yuqoridagi chizmadan ko'rinib turibdiki, ma'lum vaqtdan (τ_2) so'ng, katalizator aktivligi kamaya borib, aktivligi butunlay yo'qoladi, ya'ni katalizator eskiradi.

Ma'ruzani o'zlashtirish uchun savollar

1. Geterogen aktalitik jarayonlarning bosqichlari.
2. Katalizator aktivligiga turli faktorlarning ta'siri.
3. Vant – Goff tenglamasi, katalizatorli reaksiyaning haroratiga ta'siri.
4. Katalizator aktivligining reaksiya haroratiga bog'liqligi.
5. Katalizatorning maydalanganlik darajasining ta'siri.
6. Katalizatorning eskirishi.

5. KATALIZATORLAR HAQIDA

Gomogen jarayonining katalizatorlari gazlar (HCl , NH_3 , BF_3 , azot oksidlari) yoki suyuq moddalar (mineral kislotalar, SO_2 , Cl_2 , organik asoslar va hokazo) dir. Ular tayyor holda olinadi va ma'lum miqdorda reaksiya sistemaga kirgiziladi.

Reaksiyalarni geterogen fazada olib borish uchun qattiq katalizatorlar kerak. Ular yuqori darajada aktiv bo'lishlari kerak, bu esa o'z navbatida katalizatorning yuzasiga bog'liq bo'ladi, ya'ni katalizatorni tayyorlash usullariga va ularni reaksiyada ishlatishdan oldin qayta ishlashga bog'liqdir. Qattiq katalizatorlarga qo'yiladigan asosiy talablar: uning aktivligi, barqarorligi (turg'unligi), tanlovchanligi (selektivligi), uzoq muddat ishlashi, zaharlarga va yuqori haroratiga chidamliligi, regenerirlashni osonligi. Katalizatorni ishga yaroqliligi uni tayyorlashda ishlatilgan materiallarga va ishlab chiqarish sharoitiga bog'liqdir.

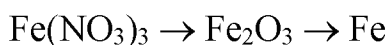
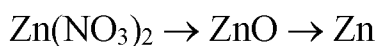
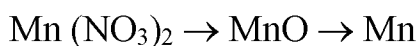
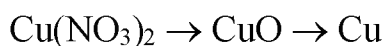
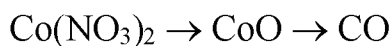
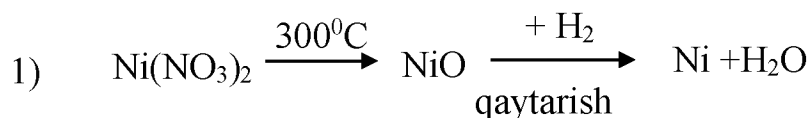
Katalizatorning uzoq muddat ishlashi, uni optimal ish sharoitini to'g'ri olib borishga bog'liqdir. Ishlash sharoitlariga rioya qilmaslik katalizatorni tezda ishdan chiqishiga olib keladi. Hozirgi zamon katalizatorlari murakkab va ko'p komponentli aralashmalar va birikmalardan tuzilgan bo'lib, ularning tarkibiga aktivlovchi qo'shimchalar kiritilgan bo'ladi. Bu katalizatorlar tarkibini atom-adsorbsiyalash usulida aniqlanadi.

Katalizatorni cho'ktirib tayyorlash uchun ko'pincha nitrat tuzlarining yoki organik karbon kislota tuzlarining eritmalaridan foydalaniladi. Sulfatlar va galogenidlarni ishlatish taklif qilinmaydi, chunki SO_4^{2-} va Cl^- ionlari gellarga adsorblanib tayyor katalizatorni aktivligini pasaytiradi.

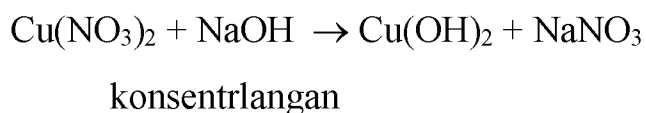
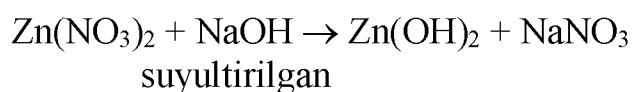
5.1. Katalizator tayyorlash usullari

- 1) Quruq usulda (yondirish, toblash).
- 2) Ho'l (nam) usulda (cho'ktirish bilan).
- 3) Qotishma (сплавы).
- 4) Kolloid metallar olish yo'li bilan.

Katalizator tayyorlashda, yoyuvchilar sifatida, aktivlangan ko‘mir, har xil loylar, kaolin, shamot, silikagel, sink oksidi, alyuminiy oksidi va boshqalar ishlatiladi.



2) Cho‘ktirish, ammiakni suvli eritmasini $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3]$ tuzlari bilan amalga oshiriladi. Cho‘ktirish jarayoni sovuq yoki issiq sharoitda, konsentrlangan va konsentrlanmagan eritmalarda olib borilishi mumkin. Cho‘ktirilayotgan vaqtda to‘la cho‘ktirishga erishish kerak, bu esa empirik usulida amalga oshiriladi. Cho‘ktirish tezligini, temperaturasini va eritmalar konsentratsiyasini keng miqyosda o‘zgartirish mumkin. Masalan, aktiv $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ni olish uchun suyultirilgan ishqorni rux nitrat tuziga ta’sir ettirilsa, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ni olish uchun esa ishqorni konsentrlangan eritmasidan foydalaniladi, bunda cho‘ktirish harorati $60-80^\circ\text{C}$ bo‘lishini taqazo etadi.



Aralash katalizatorlarni olish uchun aktiv komponentlar tuzlari eritmasini birgalikda cho‘ktirib olish maqsadga muvofiqdir. Hisoblarni metallar nisbatiga qarab olish kerak. Olingan cho‘kmalarni distillangan suv bilan OH^- yoki NO_3^- ionlari yo‘qolguncha yuvish kerak. Ko‘rsatilgan ionlar yuvilmaguncha katalizator aktivligi past bo‘ladi va u tez ishdan chiqadi. Cho‘kmada ortiqcha ishqorni bo‘lishi

kondensatsiya jarayonini tezlashtiradi. Buning natijasida yuzada kondensatsiya mahsulotlarining parchalanmaydigan birikmalar plyonkasi hosil bo‘ladi, bu esa adsorbsiyani qiyinlashtiradi, natijada katalizatorning aktivligi tez yo‘qolib, uning ishlash vaqti ancha qisqaradi.

Yuvilgan cho‘kmalar termostatlarda har xil haroratlarda quritiladi va ulardan katalizatorlar tayyorlanadi. Katalizatorlar tabletka, donador, simsimon va boshqa shakllarda tayyorlanadi va maxsus pechlarda qizdirilib me‘yoriga yetkaziladi.

Katalitik aktivlik yuza bilan chambarchas bog‘liqdir. Shuning uchun aktiv komponentlar neytral bo‘lgan g‘ovak materiallar yuzasiga cho‘ktiriladi. Bu materiallarni yoyuvchilar (nositel) yoki «tregerlar» deyiladi.

5.2. Katalizatorlarni qaytarilishi

Cho‘ktirish yoki shimdirish, qizdirish usullari bilan olingan katalizatorlarni aktiv komponentlari oksid xolida bo‘lganligi uchun ularni metall holigacha qaytarish mumkin. Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ThO_3 (toriy), shu kabilar vodorod ta’sirida umuman qaytarilmaydi yoki juda qiyin qaytariladi (yuqoridagi reaksiya asosida boradi).

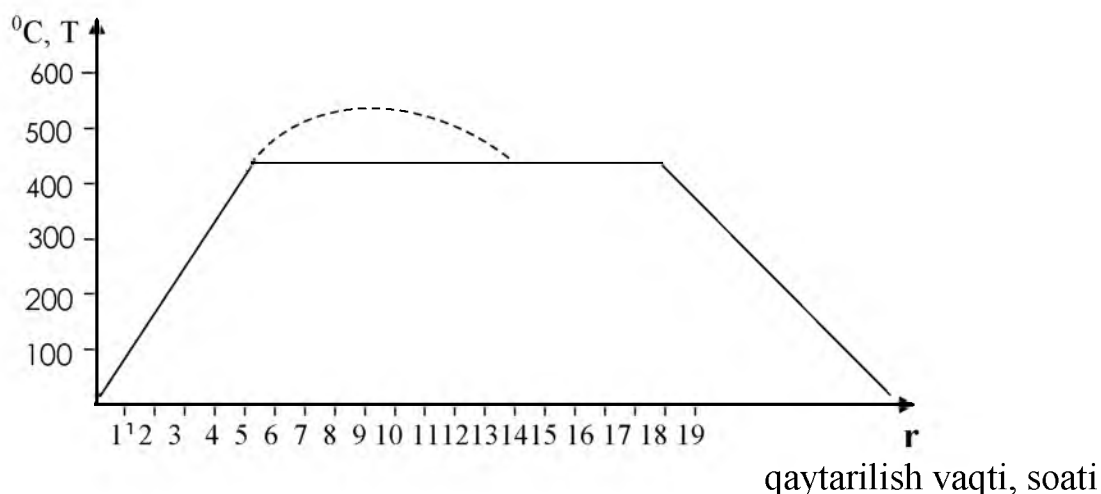
Qaytarilish (восстановление) – metall oksidlarini (gidrooksidlarini) vodorod ta’sirida metall holiga o‘tkazishga aytiladi.

Oksidlar (gidrooksidlar) + $\text{H}_2 \rightarrow$ metall

Qaytarilish jarayoni quyidagi grafikda ifodalangan (7-rasm).

SuO , NiO , CoO – vodorod ta’sirida oson qaytariladi. Qaytarilgan metall juda rivojlangan yuzaga ega bo‘ladi. Katalizatorning aktivligi, ya’ni uning yuzasini rivojlanganligi qaytarilish jarayonining parametrlariga bog‘liqdir.

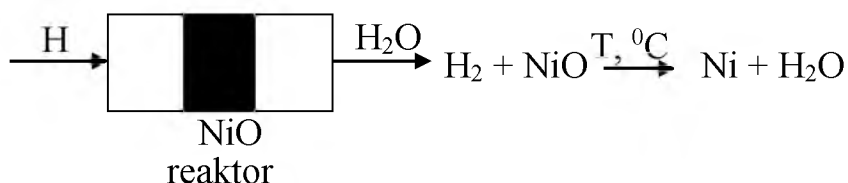
Bu parametrlar o‘zgarmas bo‘lib, katalizatorlarni qayta tayyorlaganda ham shu natija qaytarilishi kerak.



7-rasm. Katalizatorni qaytarilish egri chizig'i.

Odatda, qaytarilish jarayoni katalizator solingan reaktorda o'tkaziladi va keyin katalitik reaksiya boshlanadi.

Misol:



Har bir katalizator o'zini qaytarilish tartibiga ega bo'lganligi uchun bu jarayonni hamma katalizator uchun bir xil sharoitda o'tkazish mumkin emas. Mis katalizatorlari $180 - 200^{\circ}\text{C}$ da, nikel oksidi $250 - 300^{\circ}\text{C}$ da, kobalt oksidi esa 400°C da qaytariladi. Qaytarilish jarayoni asosan toza vodorod yordamida olib boriladi, lekin ba'zan bu maqsadda suv bug'i, azot-vodorod aralashmasi, toza uglerod oksidi, metanol yoki etanol bug'lari va h.k. qo'llaniladi.

Qaytarilish jarayonining usullari turlicha bo'lishiga qaramay, jarayonning umumiy qoidalariga rioya qilishi kerak. Katalizatorni qaytarilishi temperaturasiigacha qizdirish va qaytarilish jarayoni tugagandan so'ng uni sovutish sekin-asta, bir xil tezlikda olib borilishi kerak.

Qaytarilgan katalizatolar juda ko'p vodorod yutgan (adsorblangan) bo'ladi, shuning uchun ular piroforli bo'lib, sovutish vaqtida ba'zida yonib ketishi mumkin.

Piroforligini sababi yuzaga adsorblangan vodorodni kislorod (havo) yordamida yonishidir.

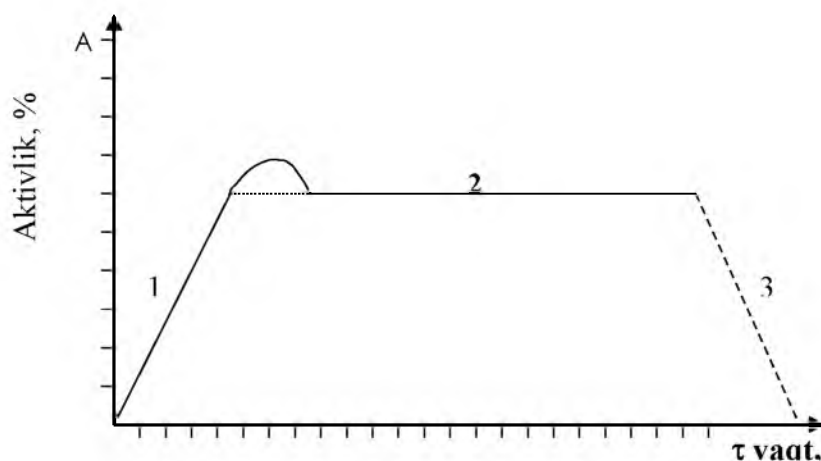
Qaytarilgan katalizatorlarni havoga olib chiqib bo'lmaydi, chunki ular o'z aktivligini yo'qotib qo'yadi, shuning uchun qaytarilgan katalizatorlar vodorod atmosferasida saqlanadi.

5.3. Katalizatorni xizmat vaqti

U yoki bu reaksiyani olib borishda ishlatilgan katalizator vaqt o'tishi bilan o'zgaradigan, ya'ni u o'zini aktivlik xususiyatini yo'qota boshlaydi, shuning uchun katalizatorni ishlashi uch davrga bo'linib, ular quyidagicha ifodalanadi:

1. «Созревание»- yetilish davri.
2. O'zgarmas aktivlik davri.
3. Ortib borayotgan charchoqlik (aktivligini pasayishi), rasmdagi mos egri chiziqlar.

Ko'p katalizatorlar uchun reaksiya birdan boshlanmaydi, balki biroz induksion (etilish) vaqtidan so'ng boshlanadi. Bu davrda katalizatorni aktivligi ortib boradi va maksimumga erishadi. Shundan so'ng aktivlik biroz pasayib barqarorlashadi va katalizator optimal ish sharoitiga rioya qilganda barqaror ishlaydi. Bu davr katalizator aktivligining eng sarmahsul foydali, davri hisoblanadi va uni xususiyatiga bog'liq bo'ladi. Bu davr bir necha soatdan bir necha yilgacha bo'lishi mumkin.



8-rasm. Katalizatorning xizmat vaqti.

Masalan, nikelli gidrirlash katalizatorlari bir necha hafta aktivligini yo'qotmaydi, alyumosilikat katalizatori esa kreking jarayonida 10 minutgina ishlaydi. (8-rasm)

Katalizatorning ishlash vaqti, reaksiyaning borish sharoitiga, uni aktivligiga va boshqa ko'plab parametrlarga bog'liq bo'lgan funksiya bo'lib, A – aktivligini belgilaydi.

$$A = f(C_{kat} \cdot S_a \cdot S_g \cdot C_g^2 \cdot C_n \cdot S_{qo'sh} \cdot T \cdot R \cdot S_{sol} \cdot d_{d.o'r} \cdot r_{ekv} \cdot \omega \cdot \mu \cdot \mu' \cdot \dots \cdot M_m)$$

C – katalizatorning, aktivatorning, dastlabki moddalarning, promotorning va qo'shimchalarning konsentratsiyasi; T – harorat $^{\circ}C$; R – bosim; S_{sol} – katalizatorning solishtirma yuzasi; $d_{d.o'r}$ – donachalarning o'rtacha o'lchami (diametr); r_{ekv} – g'ovaklar ekvivalent radiusi; ω – reagentlar oqimini to'g'ri tezligi; μ , μ' , M_m – dastlabki moddalarning va mahsulotning molekulyar massasi.

Ma'ruzani o'zlashtirish uchun savollar

1. Katalizatorlar haqida?
2. Katalizator tayyorlash usullari?
3. Katalizatorlarning qaytarilishini tushuntirib bering?
4. Katalizatorning xizmat vaqti nima?
5. Katalizatorni aktivligi A nimalarga bog'liq?

6. KATALIZATOR ZAHARLARI

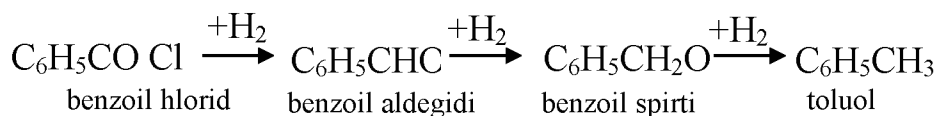
Ba'zi moddalar katalizator ishlashi jarayonida, uning aktivligini kamaytiradi yoki butunlay yo'qotadi. Bunday modda katalizator zahari yoki kontakt zahari, ba'zan esa antikatalizator deb aytiladi. Aniq zaharlarga Br birikmalari, HCN , As , PH_3 , AsH_3 , As_2O_3 , P_2O_5 , $Hg(CN)_2CO$, H_2S misol bo'ladi.

Katalizatorning zaharlanishi 4 xil bo'lishi mumkin.

1. Qaytar zaharlanish (sorbsion zaharlanish).
2. Qaytmas zaharlanish (kimyoviy zaharlanish).
3. Kumulyativ zaharlanish (asta-sekin yig'iladigan zaharlanish).
4. Qulay zaharlanish.

1. Qaytar zaharlanishda. 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.
2. Qaytmas zaharlanishda, zahar katalizatorning aktivligini yo'qotadi. Zaharlangan katalizatorning aktivligini tiklab bo'lmaydi. Masalan: N_2S , RN_3 gazlari ko'p katalizatorlarni qaytmas zaharlaydi.
3. Ba'zan reagentdagi oz miqdordagi zahar ta'sirida katalizator progressiv ravishda passivlanadi. Bu zaharlanish kumulyativ yoki yig'ilib boradigan zaharlanish deyiladi.
4. 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 zaharlanishi 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 jinslilikini ko'rsatadi.

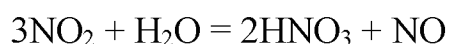
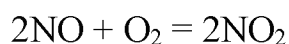
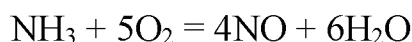
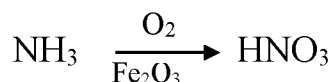
Kontakt zaharlarning o'ziga xos xususiyatlaridan biri, juda oz miqdorda bo'lganda ham katalizator aktivligini sezilarli kamaytirib yubora olishi va xatto

butunlay yo‘q qilishi mumkin. Masalan, nikelli katalizatorlarning aktivligi 0,000005g NSN ta’sirida 2 barobar kamaydi, 0,00003g HSN ta’sirida esa katalizator tamomila passivlashadi. Mis(Cu) katalizatori ishtirokida metil spirtini gidrogenlashda CS₂, CNCl₂, Br₂, HgI₂ lar zahardir. Bu reaksiyada I g – atom kataliztorning aktivligini tamomila yo‘qotish uchun quyidagi miqdorda (2-atom hisobida) zahar kifoya kiladi; CS₂ dan 0,0069g; Br₂ dan 0,016r, HgI₂ dan 0,00022g. Zaharning birinchi porsiyasi katalizatorni aktivligini 70-80% ga kamaytiradi. Bu chegarada aktivlik to‘g‘ri chiziqli qonuni bo‘yicha kamayadi.

$$\frac{A_3}{A_0} = 1 - \alpha G$$

A₀, A₃ – katalizatorni oldingi va zaharlanganidan keyingi aktivligi. α - zaharlanish koeffitsiyenti, G – zahar miqdori (konsentratsiyasi). Zaharning so‘nggi porsiyalarida aktivlik sekinlik bilan o‘zgaradi.

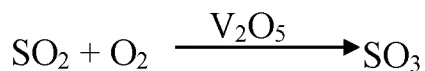
Zaharlarda ham katalizatorlar singari saylash xususiyati bor. Biror zahar ma’lum katalizator uchun birgina reaksiyaga zahar bo‘la olishi mumkin. Bir reaksiyada katalizatorning aktivligini kamaytiruvchi zahar, boshqa bir reaksiyada shu katalizator uchun zahar bo‘lmasligi ham mumkin. Masalan, temir gruppasi (So,Ni) katalizatorlari uchun gidrogenlash reaksiyasida vismut birikmalari (Bi₂O₃, BiS, BiSO₄) zahar hisoblansa, boshqa reaksiyalarda esa, masalan, Fe₂O₃ (temir III oksidi) katalizatori ishtirokida ammiakni nitrat kislotagacha oksidlanganda zahar emas, balki promotor (aktivlovchi) dir.



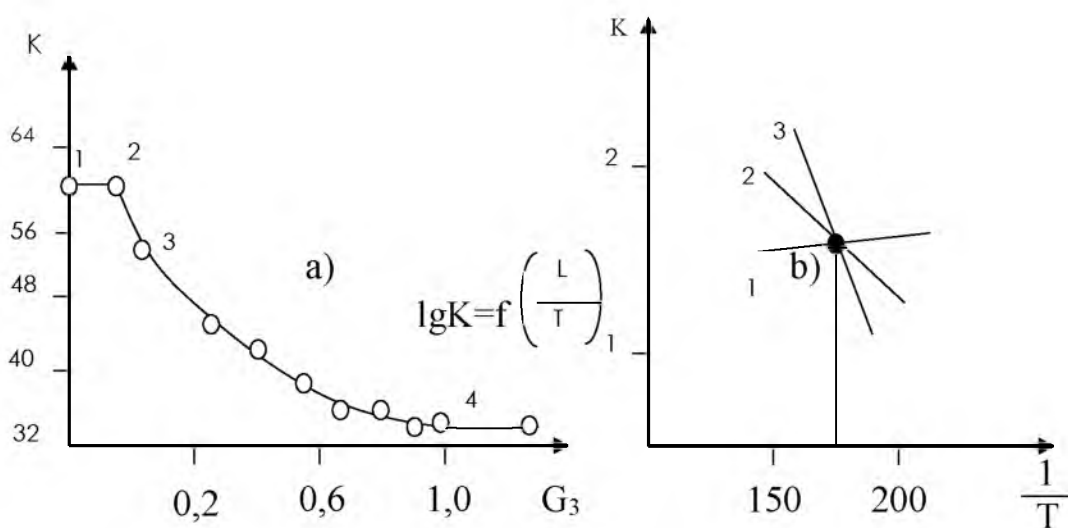
Harorat ko‘tarilishi bilan zaharning ta’siri kamayadi. Masalan, V₂O₅ katalizatori odatdagi Haroratda mish’yak birikmalari ta’siridan juda tez zaharlanadi, lekin 500°C

da As_2O_3 ta'siriga bardosh beradi. Umuman yuqori haroratda, masalan, $700-1000^\circ\text{C}$ dan yuqori haroratda zaharlanish hodisasi juda kam kuzatiladi.

Vannadiy katalizatori (V_2O_5) ishtirokida oksidlanish



$T > 500^\circ\text{C}$ da V_2O_5 – aktivligi oshadi, katalizator zaharni sezmaydi (9-rasm).



9-rasm. Katalizator zaharlarini haroratga bog'liqligi.

a) zaharlanish darajasi - $\gamma_0 = k_0/k_z$

b) 1-zaharsiz 2, 3 - zaharli

tezlik konstantasi, avvalgi – k_0

zaharlangandan keyingi – k_3

$$k_3/k_0 = I \quad k_0 = k_3$$

$$\underline{A_3/A_0 = I \quad A_0 = A_3}$$

1 – 2 qism uchun

katalizatorning avvalgi aktivligi – A_0

zharlangandan keyingi aktivligi – A_3

2 – 3 qism uchun

$$A_3/A_0 = 1 - \alpha G_3$$

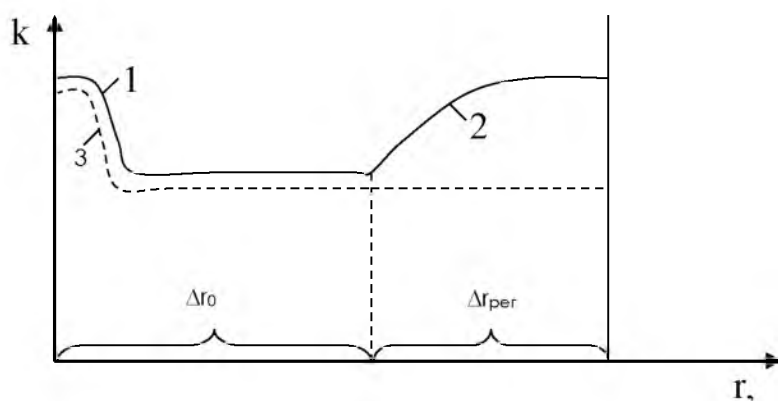
G_3 – katalizator yuzasiga adsorbsiyalangan zahar miqdori

α – zaharlanish koeffitsiyenti

Qilingan hisoblar shuni ko'rsatadiki, katalizatorning 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, keyin desorblanmaydi. Natijada reagentlar molekulasi zaharni siqib chiqarib, aktiv markazlarga o'tirishi juda qiyinlashadi. Masalan, zahar SO ning ko'pchilik metall katalizatorlarga juda mustahkam adsorblanishi aniqlangan. Platina g'ovagiga adsorblangan 5 sm³ SO dan 250⁰C da nasos yordamida atigi 0,3 sm³ SO ni bug'latib chiqarish mumkin bo'lgan (10-rasm).

Katalizatorning zaharlanishi oshib borgani sari, uning aktiv yuzasi kamayadi.



10-rasm. Katalizatorni zaharlanishi va regeneratsiyalash.

k – regeneratsiya tezlik konstantasi

1 – qaytar zaharlanish

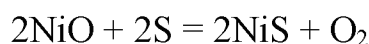
2 – regeneratsiyadan keyingi aktivlik

3 – qaytmas zaharlanish

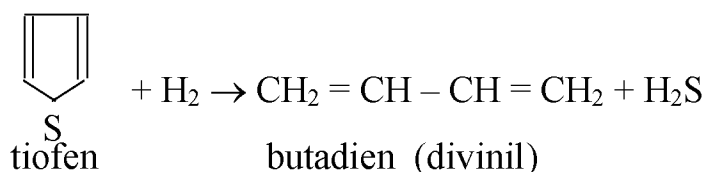
Δr_0 – zaharlanish davri

Δr_{reg} – regeneratsiya (aktivlash) qilish davri

Oltigugurt birikmalari bilan nikel katalizatorining zaharlanishi nikelsulfid (NiS) birikmasini hosil bo'lishidir, nikelning (Ni) oltigugurtga (S) moyilligi shu qadar kuchliki, nikel katalizatori oltigugurtini, uning istalgan birikmasidan ajratib o'ziga biriktirib oladi.



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



Katalizator tarkibidagi Pt va uning guruh uchun (Pd, Co, Ni, Ru (ruteniy)) oltigugurt birikmalari – zahar hisoblanadi.

E. Meksted tomonidan «yakor effekti» hodisasi ixtiro qilingan, bunda zahar bilan uni zaharlanish orasidagi bog'liqligi ko'rsatilgan, oltigugurtli birikma molekulasi kattalashgan sari, uning zaharliligi oshgan, chunki oltigugurt ioni aktiv markazni zaharlagach, uni qolgan qoldig'i katalizator yuzasini qoplab, aktivligini yo'qotgan (reagentlarni adsorbsiyalanishi yo'qolgan).

3-jadval

Katalizator yuzasini ayrim oltigugurtli birikmalari ta'sirida zaharlanishi.

Zaharlar	Molekulyar og'irligi	Zanjir uzunligi, Å	Nisbiy zaharlanish
1	2	3	4
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

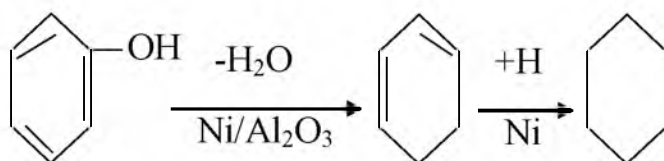
1	2	3	4
$(C_8H_{17})_2S$	258	11,12	25,8
$(C_{16}H_{33})_2S$	482	21,20	34,1
C_2H_5SH	62	3,50	3,9
C_4H_9SH	90	6,08	6,0
$C_8H_{17}SH$	146	11,12	10,10
$C_{16}H_{33}SH$	258	21,20	13,1

6.1. Promotorlar (aktivatorlar)

Ko‘pincha katalizator aktivligi turli qo‘shimchalar ta’sirida oshiriladi. Bu qo‘shimcha – aktivlovchi (yoki promotor) deyiladi.

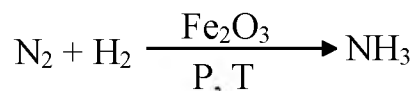
Ma’lum reaksiya uchun katalizator bo‘lmagan, shu reaksiyada katalizatorni aktivligini oshiruvchi qo‘shimchalar – promotorlar deb, promotor qo‘shish promotorlash deyiladi.

Promotorlar ikki guruhga; struktura hosil qiluvchilar va modifikatsiyalovchi promotorlarga bo‘linadi. Struktura hosil qiluvchi promotorlar katta konsentratsiyada bo‘lganda ta’sir qiladi. Masalan, nikel katalizatori mavjudligida fenol siklogeksanga aylanishi 20% li soda eritmasi qo‘shilgandagina yaxshi promotorlanib, aktivligi oshadi.



Struktura hosil qiluvchi promotorlar katalizatorlar tuzilishini yaxshilaydi, xususan katalizator struktura tuzilishini mustahkamlaydi, kristallning amorflanishiga to‘sqinlik qiladi, yuzani ko‘p jinslilikini saqlaydi, solishtirma yuzani ko‘paytiradi. Masalan, ammiak sintezida Fe_2O_3 katalizator, Al_2O_3 – promotordir, reaksiya o‘tgandan so‘ng, Fe_2O_3 g‘ovak-g‘ovak zarrachalardan iborat bo‘lib, kristallarining

bir-biriga birlashishiga yo‘l qo‘ymaydi, Al_2O_3 pardasi bilan qoplanganligi kuzatilgan. temir katalizatorlari uchun Al_2O_3 , K_2O , CaO , SiO_2 lar promotorlar hisoblanadi.



Promotorlar yuzani ko‘paytiradi (g‘ovaklar), kristallarni bir-biri bilan birlashishiga yo‘l qo‘ymaydi va katalizatorni:

- 1) aktivligini oshiradi.
- 2) turg‘unligini oshiradi.
- 3) zaharlarga qarshiligini oshiradi.

Arrhenius tenglamasiga muvofiq

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$A_G = A \cdot e^{-\alpha \cdot G}$$

A_G – promotorlangan katalizatorning aktivligi

A – toza katalizatorning aktivligi

G – qo‘shimcha (promotorni) miqdori

$$A_C = A_{\text{maks}} \cdot e^{-E/RT}$$

Masalan, (Ce) seriy va (Th) toriy metallari gidrogenlovchi katalizator emas, lekin ularning har biridan nikelga birdaniga 5% gacha qo‘shilganda, CO ni CH_4 konversiya katalizatorining aktivligi 10 marta oshiradi. Nikelga 14,5% Al_2O_3 qo‘shib tayyorlangan katalizator CO ni metangacha konversiya jarayonini 15 martagacha oshiradi.

Aktivlovchi qo‘shimchlar o‘z holiga, asosiy (aktivlanuvchi) katalizator ham bo‘lishi mumkin. Sanoatda, ko‘pincha, katalizator ma’lum nisbatda olingan moddalar aralashmasi ishlatiladi. Bunday aralashmadan tayyorlangan katalizator aralash katalizator deyiladi. Aralash katalizator aktivligi, uni tashkil qilgan katalizatorlar

aktivliklari yig'indisidan ortiq bo'ladi. Masalan, vodorodni NaCl bilan oksidlashda osmiy oksidi va palladiy o'z holiga katalizator bo'la oladi. Bu ikki katalizatorni birga qo'shib, aralash katalizator hosil qilinsa va ma'lum og'irlikdagi osmiy oksidi (OsO) aktivligini = 1 deb, va palladiy (Pd) (shu og'irlikdagi) ni aktivligini 3 deb olinsa, hosil bo'lgan aralash katalizatorni aktivligi esa 15 ga teng bo'ladi.

Modifikatsiyalovchi promotorlar juda kam miqdorda ta'sir qiladi.

S.Roginskiy fikricha, bu xil promotor ta'sirida yuzada kimyoviy va ko'p jinslilik yuza hosil bo'ladi va natijada, aktiv markazlar soni ortadi. Har qanday katalizator ham xech qachon sof bo'lmaydi, uning yuzasida ma'lum miqdorda boshqa moddalar hamma vaqt adsorblangan bo'ladi va u promotor (aktivlovchi) rolini o'ynaydi.

Katalizator aktivligining oshishi faqat qo'shimchalar xarakterigagina emas, uni miqdoriga ham bog'liq. Ko'pincha, asosiy katalizator aktivlanishi uchun qo'shimchalar konsentratsiyasi (miqdori) ma'lum minimumdan oshmasligi kerak.

Bu murakkab o'zgarishlarni – zaharlanish va promotorlanish kabi oddiy tushunchalar o'z ichiga ololmaydi. Shunga ko'ra bu hodisani S.Z. Roginskiy modifikatsiyalanish deb atadi.

Katalizator mavjudligida reaksiyaning tezlanishiga asosiy sabab aktivlanish energiyasining kamayishi deyilgan edi.

Katalizator aktivligini turli qo'shimchalar ta'sirida o'zgarishiga sabab, aktivlanish energiyasi bilan bir qatorda Arrhenius tenglamasidagi:

$$K = K_0 \cdot e^{-E/RT}$$

eksponensial oldidagi sonning (R_0) o'zgarishi ekanligini aniqlaydi.

Katalizator aktivligi o'zgarganda E ni qiymati kamayishi bilan bir qatorda R_0 qiymati ortadi, bir effekt ikkinchi effekt bilan qoplanadi. Bu hodisa kompensatsion (qoplanish) effekt deyiladi. Bu miqdor quyidagi tenglama bo'yicha o'zgaradi.

$$\Delta \lg R_0 = \frac{\Delta E}{const} = \frac{\Delta E}{RT_c}$$

Biror T haroratda E ni kamayishi R_0 ning ko'payishi bilan to'la qoplanadi va bunday katalizator aktivligi o'zgarmasdan qoladi. Aktivlik egri chiziqni minimumidan, maksimumidan o'tishiga sabab, E , R_0 ni qarama-qarshi tomoniga o'zgarishidir. $R_0 = f(T)$.

Ma'ruzani o'zlashtirish uchun savollar

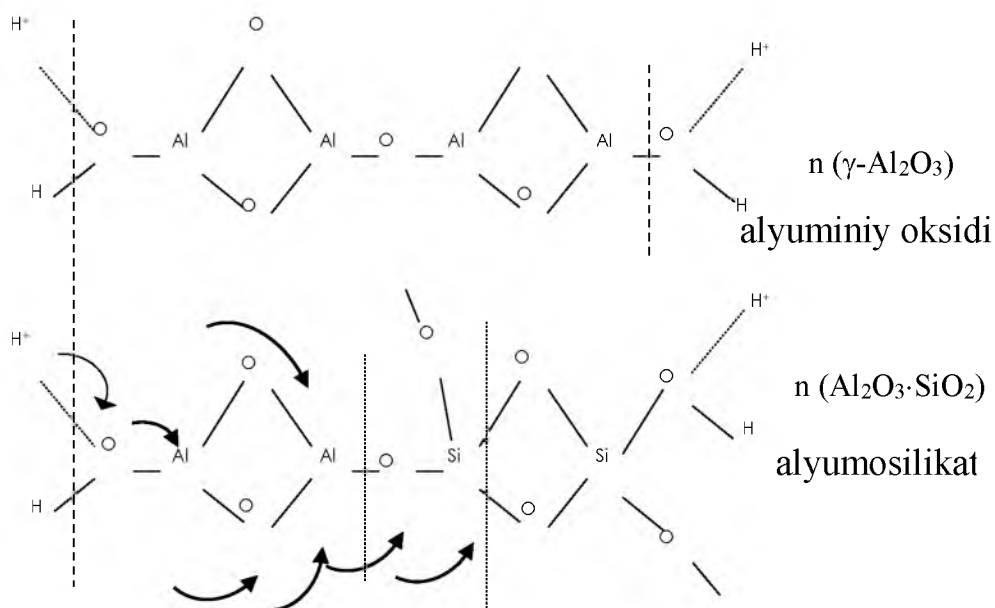
1. Katalizator zaharlari va ularning turlari.
2. Katalizator zaharlangani temperaturaga bog'liqligi.
3. Katalizatorning zaharlanishi va regeneratsiyalash.
4. E. Meksted tomonidan yaratilgan "yakor effekti" tushuntirib bering.
5. Promotorlar (aktivatorlar) haqida tushuncha bering.
6. Arrenius tenglamasini katalizator aktivligiga bog'lang.

7. YOYUVCHILAR (tashuvchilar)

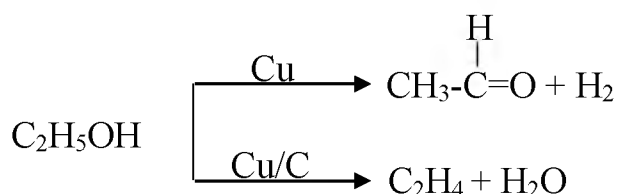
Ko'pincha katalizatorlar g'ovak materiallar (moddalar) yuzasiga surtilgan (yoyilgan) holda qo'llaniladi. Bunday g'ovak moddalar katalizator yoyuvchilari yoki tregerlar deyiladi. Yoyuvchilardan foydalanishni quyidagi afzalliklari bor.

1. Qimmatbaho metallar (Rt, Pd, Ag va boshqalar) tejaladi.
2. Katalizatorning aktiv markazlarini bir joyda to'planib qolishiga yo'l qo'ymay, ya'ni yoyilgan, tarqalgan holda saqlaydi, buning natijasida aktiv yuza ko'payadi.
3. Katalizator ishlash vaqtida aktivligini tez yo'qotmaydi.
4. Katalizatorni mexanik mustahkamligi ortadi va suyuqlanganda bir-biriga yopishishi qiyinlashadi.
5. Yoyilgan katalizatorlar zaharlanishga kamroq moyil bo'ladi.

Yoyuvchilar ma'lum reaksiyalar uchun inert yoki o'z holicha katalizator bo'lishi mumkin, yoyuvchi sifatida, ko'pincha tuproq, asbest, ko'mir, metallar, ularni oksidlari kabi g'ovak materiallar qo'llaniladi. Quyida ko'p ishlatiladigan alyuminiy oksidi va alyumosilikatni struktura tuzilishini ko'rib chiqamiz.



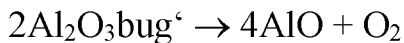
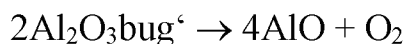
Ma'lum reaksiya va katalizator uchun yoyuvchi tanlashda uning tabiatini va xossasini hisobga olish kerak, chunki yoyuvchi katalizatorni faqat yoyadi degan faraz noto'g'ridir. Yoyuvchi katalizatorni fizik-kimyoviy xususiyatini o'zgartiradi va buning natijasida katalizatorni aktivligi ortadi. E.Abadurov fikricha yoyuvchi ta'sirida katalizatorlarni aktivligini oshishini sababi shundaki, yoyuvchi katalizatorni atom va molekulalarini deformatsiyalaydi, ularni qutblantiradi va tashqi maydon potensialini o'zgartiradi. Yoyuvchi ta'siradi katalizatorni tabiati o'zgarishi hamda jarayon yo'nalishi o'zgarishi mumkin. Masalan, mis katalizatori etil spirtidan vodorodni chiqarib sirka aldegidga aylantiradi. Xuddi shu mis ko'mirga yoyilganda spirtni etilen bilan suvga parchalaydi.



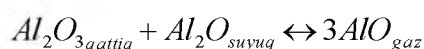
Sanoatda oksid katalizatorlarini tayyorlashda yoyuvchi sifatida alyuminiy oksidi keng qo'llaniladi. Alyuminiy oksidi toza holida yoki kremnezemni stabillashtirilgan holida ishlatiladi.

7.1. Alyuminiy sub'oksidlari

Alyuminiy kislorod bilan uchta birikma beradi. Al_2O , AlO va Al_2O_3 birinchi va ikkinchi suboksidlari sun'iy usulda yuqori haroratda olinadi.



Bu sub'oksidlar yuqori haroratda alyuminiyni korund bilan 1450°C da vakuum ostida qizdirib olish mumkin (10^{-3} mm. sim. ust.).



7.2. Glinazem va uni gidratlarining xossalari

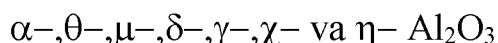
Alyuminiy oksidining barcha poliamorf ko'rinishidagi turlari ichida korund mustahkam strukturaga ega va kimyoviy barqarordir.

γ - Al_2O_3 alyuminiy oksidining kimyoviy aktiv formasidir.

Past haroratda olingan γ - Al_2O_3 ni kislota va ishqorlar bilan reaksiyaga kirishish tezligi, 3 mol suvli alyuminiy oksidi – gidrargillitga o'xshaydi. Shuni e'tirof etish kerakki, glinozemni va uni gidratlarini kimyoviy xususiyatlari, ularni hosil bo'lish sharoitiga bog'liq.

Alyuminiy gidrooksidini barqaror formalari – gidrargillit, bemit, diasporlar 500°C dan yuqori temperaturada γ - Al_2O_3 ga va α - Al_2O_3 ga aylanadi ($700 - 1000^\circ\text{C}$).

Keyingi paytlarda alyuminiy gidroksidini yuqori haroratdagi fazoviy o'zgarishlari o'rganilib α - Al_2O_3 dan tashqari yana 6 ta turi aniqlangan. Ilgari bu turdagi alyuminiy oksidini γ - Al_2O_3 deb kelinar edi.



Bu hosil bo'lgan har bir alyuminiy oksidni barqaror turining harorat chegarasi η - Al_2O_3 dan α - Al_2O_3 ga qarab o'zgaradi.

Alyuminiy eritmasidan cho'ktirib olingan gidrargillit, shu eritmada karbonizatsiya usuli bilan tez cho'ktirib olingan (40°C) bayerit, gidrargillitdan olingan bemitlarni qizdirilganda alyuminiy oksidni har xil turlari olingan.

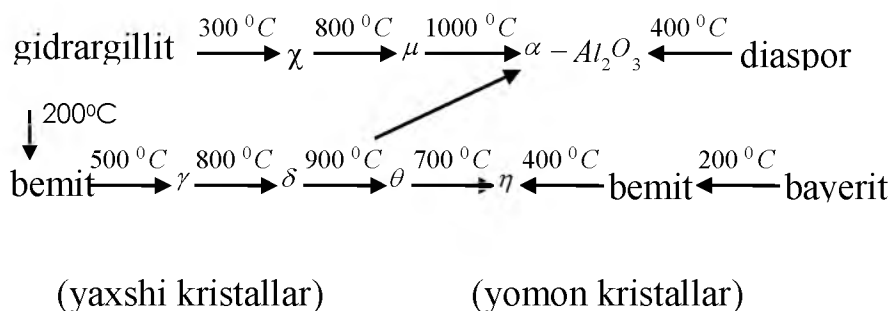
Gidrargillit $\rightarrow$ bemit $\rightarrow \chi \rightarrow \gamma \rightarrow \mu \rightarrow \theta \rightarrow \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$

Bayerit $\rightarrow$ bemit $\rightarrow \eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$

Bemit $\rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$

Diaspor $\rightarrow \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$

Braun, Klark, Elliot yuqorida keltirilgan o'zgarishlarni tasdiqlab, alyuminiy 4 xil gidratining parchalanishi umumiy chizmasini berdilar.

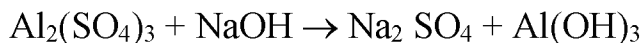
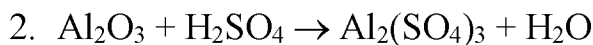
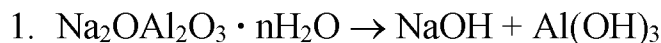
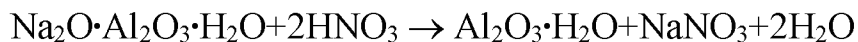
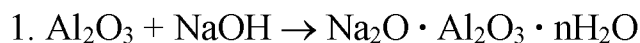


Boshlang'ich xom ashyoda ishqorni miqdori yuqori bo'lsa, hamma fazoviy o'zgarishlar sekinlashadi.

Alyuminiy oksidini tabiiy birikmalarini aktivligi gidrargillit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $d = 2,3 - 2,4 \text{ g/sm}^3$, boksitlar tarkibiga kiradi) $\rightarrow$ bemit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $d = 3,01 \text{ g/sm}^3$) va diasporga ($d - \text{Al}_2\text{O}_3$; $d = 3.5 \text{ g/sm}^3$) qarab pasayib boradi.

7.3. Alyuminiy oksidini olish usullari.

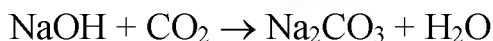
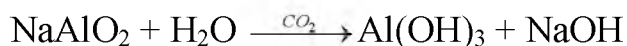
Sanoatda suvsiz glinozemni olishni eng rivojlangan usuli Bayer usulidir. Bu usulda boksitdan ishqor eritmasi bilan alyuminat natriy olinadi va alyuminat natriydan alyuminiy gidrooksidi cho'ktiriladi. 1200°C da qizdirilib undan suvsiz texnik glinozem olinadi, u asosan $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ dan tashkil topgan bo'ladi.



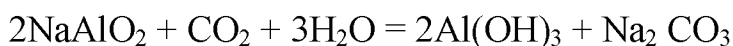
$$\text{pH} = 9.5 - 10.5$$

Tayyor glinozem sifatini olingan gidrat tozaligiga bog'liq bo'lib, har xil qo'shimchalarni, SiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O glinozemdagi miqdori bilan aniqlanadi. Gidrat sifatini esa alyuminat eritmalarini tozaligiga bog'liqdir. Alyuminiy eritmasi qancha toza bo'lsa, hosil bo'lgan gidrat shuncha toza bo'ladi. Gidratning karbonizatsiya usuli bilan olinganda yuqori sifatli gidrat olish mumkin.

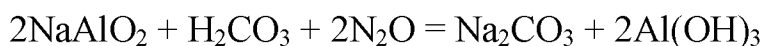
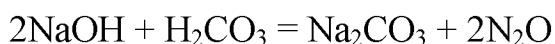
Alyuminat eritmasini karbonat angidrid gazi bilan to'yintirilganda, undan $\text{Al}(\text{OH})_3$ cho'kma tushadi.



yoki



Lilev fikricha:



Hozirda sanoatda seolitlar (yoyuvchi) asosida tayyorlangan katalizatorlar ko'plab ishlatiladi.

Seolitlar. $\text{Me}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{M} \cdot \text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ umumiy formula bilan ifodalanadi.

Me – n ta zaryadli kation.

M – $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ molekulalar nisbatining moduli.

SiO_2 va Al_2O_3 – tetraedrik guruhlarini o'zaro umumiy kislorod ionlari bilan bog'langan bo'ladi.

Kristall shakldagi glinozem va uni gidratlarini sinflanishi

Dastlabki birikma	Formulasi	Kristall shakli	Zichligi, g/sm ³	Qattiqligi, kg/taql.	Qizdirilganda α formaga o'tadi
γ - qator					
Gidrargillit (gibbsit)	Al ₂ O ₃ * 3H ₂ O	Monoklin	2,3-2,4	2,5-3,0	Bemit
Bemit	Al ₂ O ₃ H ₂ O	Rombik	3,0	3,5-4,0	γ - Al ₂ O ₃
γ - Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Kubik	3,42	-	α - Al ₂ O ₃
α - qator					
Diaspor	Al ₂ O ₃ H ₂ O	Rombik	3,3-3,5	6,5-7	α - Al ₂ O ₃
Korund	Al ₂ O ₃	Geksagonal	4,0	9,0	Erib ketadi

Alyuminiy oksidi cho'ktirilishi, uning fizik xususiyatiga ta'siri

Harorat, °C	Solishtir ma yuza, m ² /g	G'ovak hajmi, sm ³ /g	G'ovakning o'rtacha radiusi, Å	Mustaxka mlik koeff, kg/mm	Sochiluvchan zichlik, g/sm ³
20 - 40 ⁰	150	0,45	57	4,2	1,0
50 - 80 ⁰	180	0,6	68	1,7	0,7
90 - 102 ⁰	230	0,9	72	1,4	0,6

Ma'ruzani o'zlashtirish uchun savollar

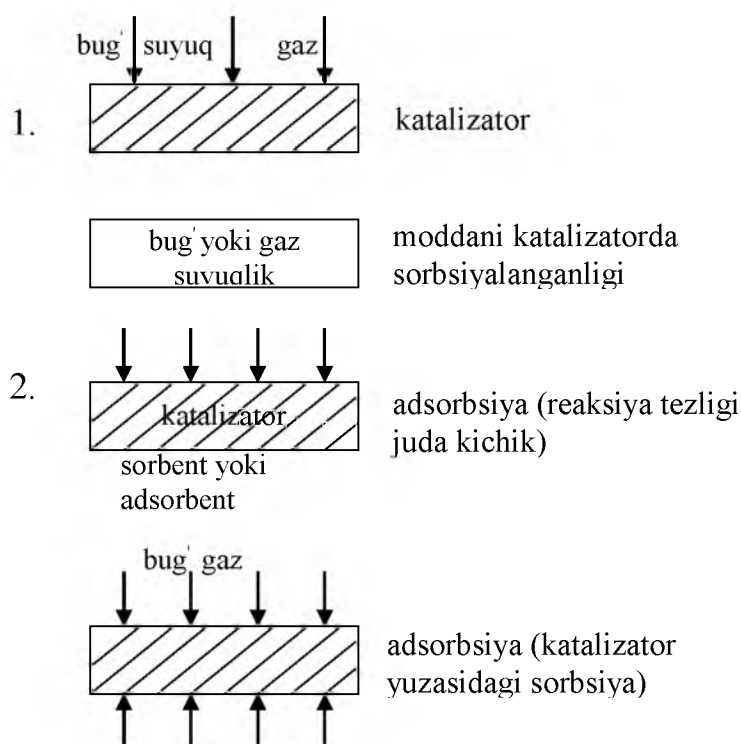
1. Yoyuvchilarni sanoatda shakllanishdan maqsad nima?
2. Alyuminiy oksidi va alyumosilikatlarning struktura formulasini yozib bering?
3. Alyuminiy suboksidlari nima?
4. Glinozem va uning gidratlarning xossalari tushuntirib bering.
5. Alyuminiy oksidini olish usullarini ko'rsating.

8. KATALIZNING ASOSIY NAZARIYALARI

Kataliz hozirda neft va gazni qayta ishlashda, biotexnologiyada va ekologiyada keng qo'llanilmoqda. Kataliz hodisasini keng tarqalganligi, uning katta amaliy ahamiyatga egaligi va sirtidan qaraganda tushunish qiyin bo'lgan o'zgarishlarni yuz berishi oqibatida, katalizning nazariyasini o'rganish zaruriyati tug'ildi. So'nggi vaqtlarda, ayniqsa, MDH olimlari tomonidan kataliz nazariyasini yaratishga keng miqyosda kirishildi. Hozirda katalizni to'la – to'kis tushuntirib beradigan yagona nazariya yo'q, lekin katalizning turli tomonlarini ayrim – ayrim tushuntirib beruvchi nazariyalar mavjud. Ammo bu nazariyalar hali mukammal emas. Ularni yaxlit nazariya qilib birlashtirish yo'lida intilishlar bo'lsa ham, bu sohada ishlar hanuzgacha bir to'plamga kelingan emas.

Kataliz nazariyasi tarixiy nuqtai nazardan ikki guruhga:

Kimyoviy nazariyaga (oraliq birikmalar nazariyasi) va fizikaviy nazariyaga bo'linadi. Kataliz jarayoni asosan katalizator bilan reagentlarni sorbsiyalanishda namoyon bo'ladi. Buni quyidagicha ifodalash mumkin:



Bunda Van – der – Waals tortish kuchlari hisobiga k ning miqdori katta bo'ladi.

3. Qoldiq valentlik bilan yuzaga sorbsiyalanish yoki xemosorbsiya (kimyoviy sorbsiya), bunda kimyoviy birikmalar hosil bo‘ladi. Aktiv adsorbsiya jarayoni ketadi.

4. Kapillyar kondensatsiya – bug‘ va gazlarni katalizator g‘ovaklarida kondensatsiyalanishi, bu ham tez boradi.

Oraliq birikmalar nazariyasi gomogen katalizini yaxshi tushuntirib bersada, geterogen katalizida kuzatilgan turli o‘zgarishlarni tushuntirib bera olmaydi. Masalan, katalizator yuzasini tuzilishini, uni reaksiyaga ta’sirini va zaharlanish hodisasi singari bir qancha faktorlarni tushuntirib beraolmaydi. Bundan tashqari, bu nazariya kataliz hodisasining kimyoviy tomonini hisobga olib, fizik tomonini e’tibordan chetda qoldiradi.

So‘nggi vaqtlarda bu nazariya katalizning fizik tomonini e’tiborga olinishi natijasida kataliz nazariyasini to‘laroq tushuntirish imkonini bermoqda.

8.1. Katalizning fizik nazariyasi

Bu nazariya adsorblanish jarayoniga asoslangan. Fizik adsorbsiya asosan Van–der–Vaals kuchlari tomonidan paydo bo‘ladi (dispersion yoki boshqa fizik bog‘liqliklar orqali amalga oshadi, bug‘ni kondensatsiyalanish energiyasiga teng qiymatga ega bo‘ladi).

$$\text{Va–der–Vaals tenglamasi } \left(P - \frac{a}{V_0^2}\right)(V_0 - b) = RT$$

a/V_0^2 – ichki bosim, molekulalar orasidagi o‘zaro kuch,

b – molekulani xususiy hajmi tuzatmasi,

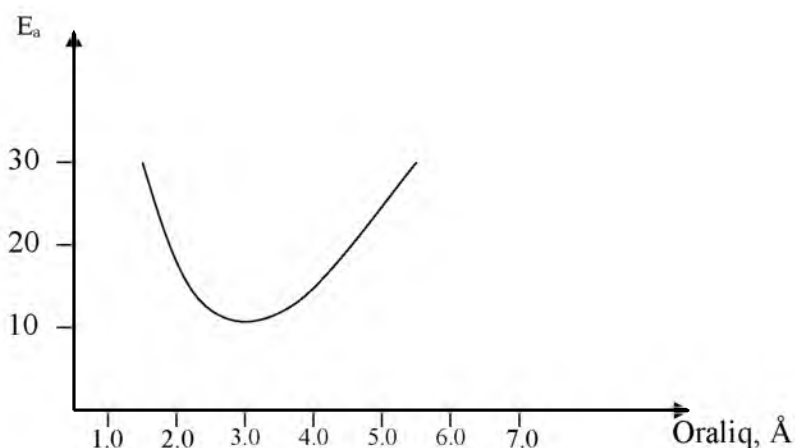
R – bosim,

$V_0 = V$ hajmdagi 1 mol gazning hajmi.

Fizik nazariya geterogen katalizdagi ko‘pgina kuzatishlar va tajribadan olingan natijalarni tushuntirib bera oladi. Shuning uchun adsorbsiya haqida qisqacha to‘xtalib o‘tamiz.

Gaz va bug‘larning qattiq moddalarga yutilishi murakkab jarayon bo‘lib, asosan uch xil ayrim jarayonlardan – adsorblanish, absorblanish va kapillyar suyuqlanish deb atalgan bosqichlardan iborat.

Adsorbktiv molekulalari qutblanmagan bo‘lsa, adsorbent yuzasidagi mavjud zarayadlar yoki dipol molekulalar ta’sirida induksion dipolga ega bo‘lishi mumkin. Bunday holda ular yuzaga induksion kuch ta’sirida tortiladi va nihoyat dispersion kuch bilan vodorod bog‘lanish vositasida tortiladi. Aktivlanish energiyasini bog‘lar masofasi bilan bog‘ligi quyidagi chizmada keltirilgan (11-rasm).



11-rasm. Aktivlanish energiyasini bog‘lar masofasi bilan bog‘liqligi.

E_a – aktivlanish energiyasi, kkal/mol

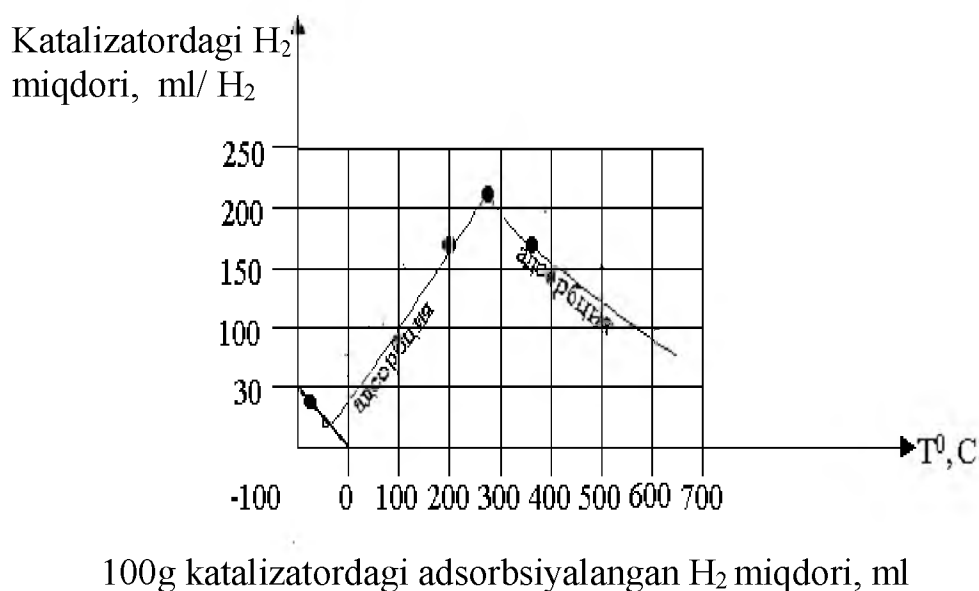
Å – angstrom, $1 \text{ Å} = 10^{-10}\text{m} = 10^{-8} \text{ sm}$

Masalan, benzol halqasidagi S-S bog‘lar masofasi -1.40 Å ga, S=S -1.32 Å ga, S – N bog‘ esa -1,1 Å ga teng.

Gazning biror modda ichida diffuziyalanib, uning butun massasi bo‘yicha yutilishi, umuman bir moddaning ikkinchi modda ichida erishi absorblanish deyiladi. Gazning qattiq modda yuzasiga zichlanishi va umuman, bir moddani ikkinchi modda yuzasida ushlanib qolishi adsorblanish deyiladi. Ko‘pincha adsorblanish va absorblanish jarayonlari bir vaqtda boradi. Bunday jarayon sorblanish deyiladi.

Yutuvchi modda adsorbent (sorbent), yutilayotgan modda esa adsorbktiv (sorbktiv) deb ataladi. Adsorblanish 2 xil bo‘ladi – fizikaviy va kimyoviy. Adsorblanishda – adsorbktiv adsorbent yuzasiga turli kuchlar vositasi bilan tortilishi mumkin. Bu ularni tabiatiga bog‘liq. Fizikaviy adsorblanishda adsorbktiv adsorbent yuzasiga kuchsiz bog‘langan bo‘lib, ular bir–biriga Van–Der–Vaals kuchi bilan tortilib turadi. Jumladan, agar adsorbktiv molekulalari qutblangan bo‘lsa, u yuzaga orientatsion kuch bilan tortiladi.

Vodorod (H_2) ko‘mirda absorbsiyalanishi C-C ga muvofiq fizik adsorbsiya tez ketadi. Bunda aktivlanish energiyasi $E = 0$ ga teng bo‘lib, past harorat va past bosimda boradi.



12-rasm. Vodorodning $MnO_2 \cdot Cr_2O_3$ katalizator yuzasidagi adsorbsiyalanish izobarasi ($V = \text{const}$).

Ma'ruzani o'zlashtirish uchun savollar

1. Kataliz nazariyasi tarixiy nuqtai nazardan tushuntirib bering.
2. Katalizning fizik nazariyasini tushuntirib bering.
3. Van-Der-Vaals tenglamasini adsorbsiyaga bog‘liqligi haqida.
4. Aktivlanish energiyasining boblar masofasi bilan bog‘liqligi.

9. KIMYOVIY ADSORBSIYA

Kimyoviy adsorblanishda valent kuchlari ta'sirida adsorbktiv molekulalari adsorbent yuzasiga kimyoviy bog'langan bo'ladi. Bunday adsorblanish, kimyoviy adsorblanish – xemosorbsiya deyiladi. Adsorbktiv adsorbent yuzasidagi molekula yoki ionlar kimyoviy reaksiyaga kirishib yoki bo'linmagan elektron juft hisobiga (Lyuis turidagi birikma holida) sirt birikma hosil qiladi.

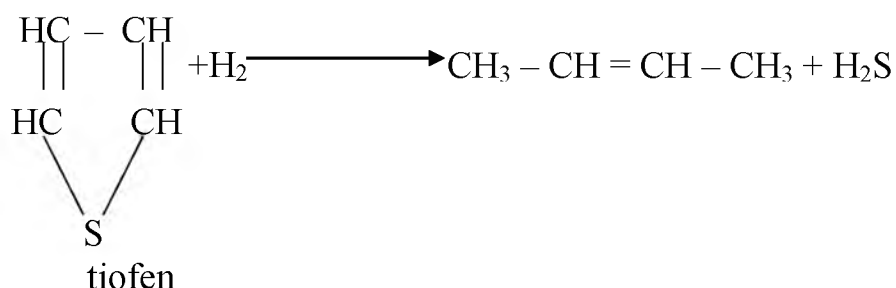
Masalan, kislorodni aktiv ko'mirga 0°C da adsorblab, so'ngra desorblansa, uning ko'p qismi shu haroratda qayta kislorod holida, bir qismi esa yuqori haroratda va kuchli tortish natijasida SO va SO₂ holida ajralib chiqqanligi kuzatilgan. Demak, bu tajribaga muvofiq, kislorodni ko'p qismi ko'mir bilan fizik adsorblangan bo'lsa, ozroq qismi ko'mir sirtidagi atomlar bilan juda mustahkam kimyoviy bog'langan bo'ladi. Xemosorbsiya va unda hosil bo'lgan sirtidagi birikmalar kimyoviy reaksiya va kimyoviy birikmalardan farq qiladi.

Geterogen katalizda birinchi jarayon reagentlarni katalizator yuzasiga adsorblanishdan iborat. Faradey fikricha, reaksiyaga kirishuvchi moddalar katalizator yuzasiga adsorblanganda, ular bir – biriga shu qadar yaqin masofada turadiki, natijada ular orasida kimyoviy ta'sirlanish vujudga kelib, reaksiya boshlanadi. hosil bo'lgan modda katalizator yuzasidan uchib chiqadi va uni o'rniga reaksiyaga kirishuvchi moddalarni yangi qismi adsorblanadi.

Ba'zi mualliflarning fikricha, reaksiyaga kirishuvchi moddalar adsorbsiyalanganda, ularni yuza birligidagi konsentratsiyasi ortadi va natijada massalar ta'siri qonuniga muvofiq, kimyoviy reaksiyalar tezligi ham ortadi.

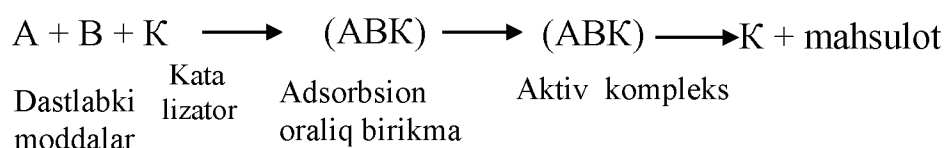
Katalizni kimyoviy nazariyasini D.I. Mendeleyev yaratdi. Bu nazariyaga ko'ra adsorblangan molekula ma'lum o'zgarishlarga uchraydi. Yuza ta'siri natijasida molekuladagi bog'lanishlar zaiflashadi va hatto uziladi. Buning natijasida reaksiya uchun kam aktivlanish energiyasi kerak bo'ladi va reaksiyaning borishi osonlashadi. Bu nazariya fanning so'nggi yutuqlaridan biri bo'lib, uni A.S. Sultonov mukammallashtirdi.

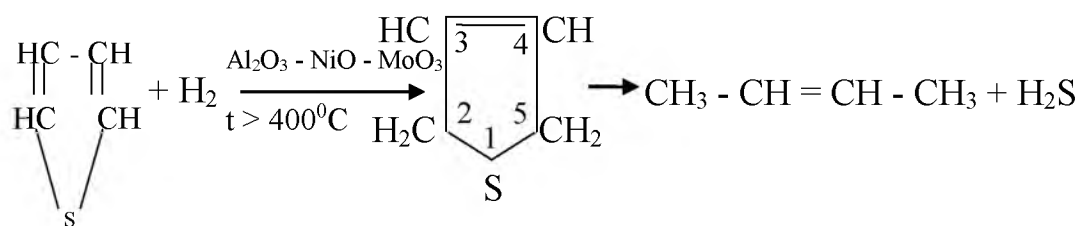
So‘nggi vaqtda olib borilgan tekshiruvlar haqiqatan ham katalizning birinchi bosqichi reagent bilan katalizator orasida kimyoviy birikmalar hosil bo‘lishidan iborat ekanini ko‘rsatadi. Shularni hisobga olganda kimyoviy va fizik nazariyalar orasida prinsipial farq yo‘q. Kimyoviy va fizik nazariyalar birgalikdagina kataliz hodisasini tushuntiradi. Kimyoviy adsorbsiyaning katalitik jarayondagi rolini tiofenni gidrirlash misolida ko‘rib o‘tamiz. Bu jarayonda katalizator sifatida $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NiO} - \text{MoO}_3$ olingan. $100 - 400^\circ\text{C}$ oralig‘ida olib borilgan tajribalarda tiofenni katalizatorga fizikaviy adsorblanganligi tegishli asboblardan, usullardan bilan tasdiqlangan va bu harorat oralig‘ida gidrogenlash jarayoni bormagan. 400°C dan yuqorida reaksiya borgan va reaksiya natijasida trans-buten – 2 va H_2S hosil bo‘lgan.



Hozirda optik usullar vositasida moddalarning absorblangan holatini aniqlash mumkin, yuqoridagi reaksiyada katalizator yuzasida yangi birikma hosil bo‘lishini, IR – spektr, UV – spektr vositasida tasdiqlangan.

Demak, yuzada Lyuis turidagi, ya’ni kovalent turdagi birikma hosil bo‘lgan, ikki qo‘sh bog‘ o‘rniga bitta qo‘sh bog‘ qolgan va bu qo‘sh bog‘ 3.4 holatga ko‘chgan. 2.5 holatdagi gidrogenlash Al_2O_3 tarkibidagi OH^- dagi vodorod hisobiga borgan. Reaksiyaning so‘nggi bosqichida dastlab 1 – 5, so‘ngra 1 – 2 bog‘lar uzilib m – buten–2 hosil bo‘lgan. Katalizator yuzasida reagent va katalizator atomlari aktiv kompleks hosil qilishi mumkin. Bu jarayon chizma ravishda quyidagicha ifodalanadi.





Yuzada hosil bo'lgan birikmalarni tabiati (tuzilishi va ulardagi bog'lanishlar xarakteri), asosan yuzada birikma hosil qilgan molekulalarning tuzilishi va kimyoviy xossalariga, katalizator yuzasining xususiyatlariga bog'liq.

1) Reagent molekulasi katalizator yuzasida kam deformatsiyalanmasa, vodorod bog'lanish yoki bo'linmagan elektron juft hisobiga, Lyuis turdagi kuchsiz bog'lanishlar hisobiga birikma hosil bo'ladi.

2) Molekula qisman deformatsiyalansa, geteropolyar bog'lanishli radikal yoki ion birikmalar hosil bo'ladi. Yuzada hosil bo'lgan birikmalar oraliq birikmalar bo'lishi mumkin. Bu holda kimyoviy nazariyada bayon etilgan fikr o'z kuchini saqlab qoladi. Shunday qilib, kataliz jarayoni adsorblanish jarayonida va yuzada birin – ketin boradigan bir qancha kimyoviy jarayonlardan iborat bo'ladi.

Aktiv markazlar tabiati, ularning kimyoviy tarkibi va fizik holati hali yaxshi tekshirib chiqilgan emas. Bu sohada G. Teylorning energetik nazariyasi, N.I. Kobozevning aktiv ansambllar nazariyasi, S.Z. Roginskiyning kimyoviy nazariyasi, A.A. Balandinni multipliet nazariyasi va boshqalar bilan tanishi kerak.

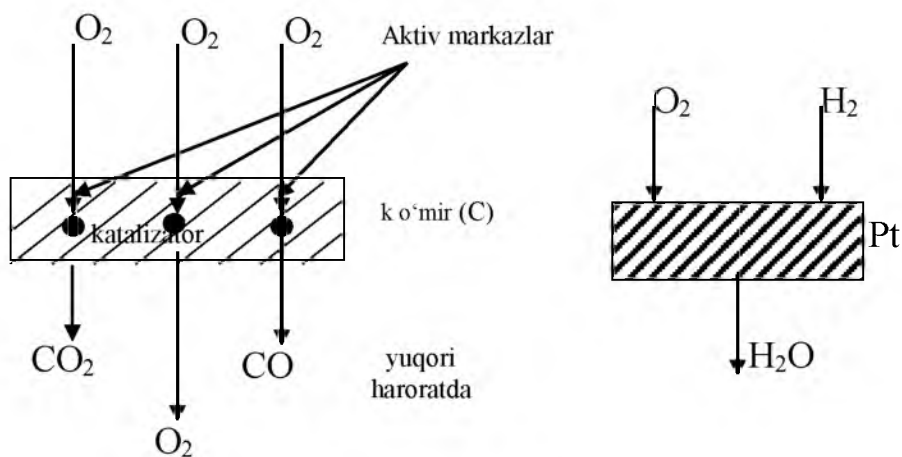
3) Reagent molekulasi katalizatorning yuzasi (S) ta'sirida dissotsiyalanganda radikal yoki ion birikmalar hosil bo'ladi. Masalan,

H^+ , OH^- Lyuis aktiv markazlari

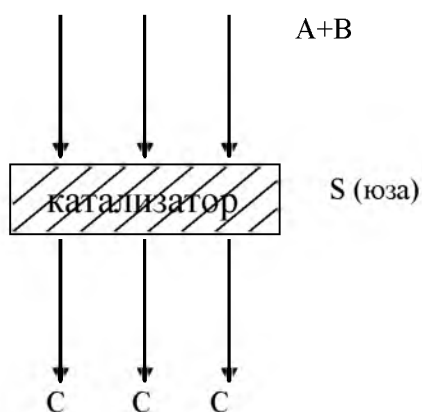
R^1 , $(\text{Al}_2\text{O}_3)^-$

$(\text{Al}_2\text{O}_3 * \text{SiO}_2)^-$

Geteropolyar bog'lanish, turli qutbli birikmalar (+,-) ($\text{K}^+ + \text{O}^-$)

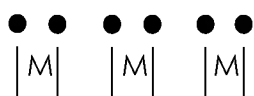
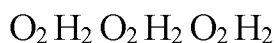


Faradey ta'limoti bo'yicha (massalar ta'siri qonuniga ko'ra) k – kimyoviy reaksiya tezligidir.



$$k = \frac{[A] \cdot [B]}{[C]}$$

Konsentratsiya (C) oshgan sari oraliq masofa (M) kamayadi.



Ma'ruzani o'zlashtirish uchun savollar

1. Xemosorbsiyalanish jarayoni nima?
2. Aktivlangan ko'mirda kislorodni adsorbsiyalanishni tushuntirib bering.
3. $A+V+K \rightarrow (AVK) \rightarrow (AVK) \rightarrow K+mahsulot (S)$ shu chizmani tushuntirib bering.
4. Reagentlarni katalizator yuzasidagi adsorbsiyalanishni aniqlang.

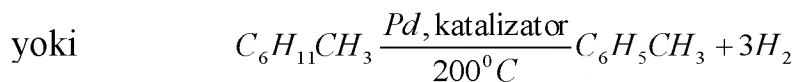
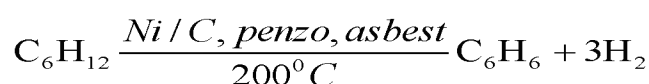
10. A.A. BALANDINNING MULTIPLET NAZARIYASI

Aktiv markazlar tabiatini o'rganish, o'tar holat nazariyasini katalizga tatbiq etish, yuzada hosil bo'lgan organik birikmalarning tabiatini va ularning hosil bo'lish mexanizmini o'rganish, katalizning ko'pgina hodisalarini tushunishga yordam beradi.

Yuzada ikki o'lchamda boradigan reaksiyalarning yo'nalishiga, saylash xususiyatiga va boshqa faktorlarga aktiv markazlarning tabiati, soni va aktivligidan tashqari, bir-biriga nisbatan qanday joylashganligi ham ta'sir qilsa kerak. Bu mulohazalarning dastlab A.A. Balandin e'tiborga olib, o'zining multiplet nazariyasida bu masalani yoritdi.

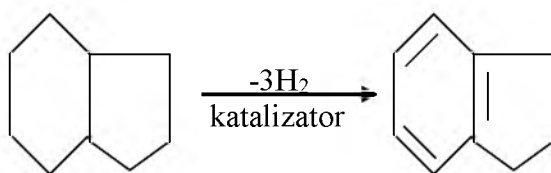
Multiplet nazariyasiga ko'ra adsorbsion aktiv markaz bilan katalitik aktiv markaz bir xil emas. Adsorbsion aktiv markazlarni ma'lum sondagi guruhi katalitik markazlarni hosil qiladi. Aktiv markazlar yuzada tartibsiz emas, balki geometrik jihatdan ma'lum tartibda joylashgan bo'ladi. Tartibli bunday joylashish kristall panjarada aks etadi. Katalizator yuzasida reaksiyaga kirishuvchi moddaning molekulasi birgina aktiv markaz bilan emas, balki, ikki (duplet), uch (triplet) va umuman bir qancha (multiplet) markazlar tomonidan tortilishi mumkin.

Pt yoki Pd (ko'mir)



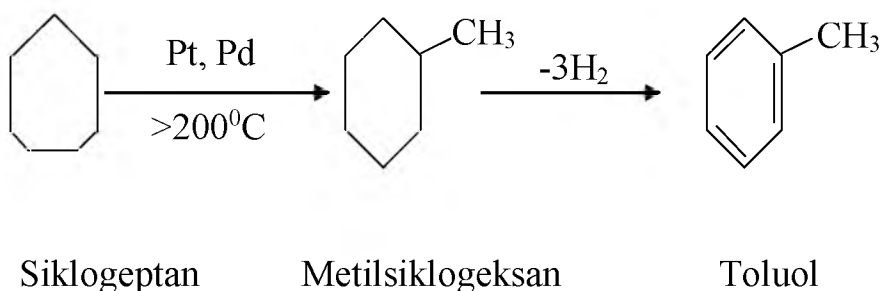
metilgeksan

toluol



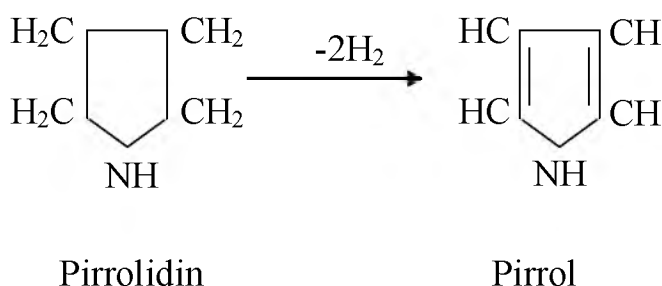
Gidroindolning faqat olti halqali yadrosi dehidrogenlanadi.

Zelinskiy va Turova – Polyaklar ishida ham ularni, siklo-parafinlarni degidrogenlash quyidagicha ko‘rsatilgan.



Bu qonuniyat faqatgina uglerod atomi bor, halqali parafin birikmalargagina xosdir.

M.Yurev va N.Zelinskiylar geterotsikllarni degidrogenlash mumkinligini ko‘rsatib o‘tdilar. Masalan.



Agar reaksiyaga kirishuvchi modda molekulasi birgina aktiv markazga tortilsa (bitta aktiv markaz ta’sirida bo‘lsa), u juda kam deformatsiyalanishi va natijada reaksiyaga kirishmasligi ham mumkin, aksincha reaksiyaga kirishuvchi moddaning molekulasi bir vaqtni o‘zida ikki yoki bir qancha aktiv markazlarning maydoni ta’sirida bo‘lsa, adsorblangan molekula kuchli deformatsiyalanadi va molekulaning bu aktiv markazlariga tortilish kuchi undagi bog‘lar kuchidan ortiq bo‘lib, molekula adsorbsiyalanadi.

10.1. Katalizni multiplet nazariyasining asosiy qoidalari

1. Katalitik va adsorbsion aktiv markazlarning tushunchalari bir xil yoki umumiy emas.
2. Reagent molekullari bir qancha adsorbsion aktiv markazlarga, bir nechitasi bo‘lak-bo‘lak qismlarga bo‘linib adsorbsiyalanadi, buning natijasida bog‘lar (molekuladagi) bo‘shashib, ushbu oraliqda qayta taqsimlanadi (tartibli joylashishi).
3. Reagent atomlari va katalizator molekullari katalitik aktiv markazlar va adsorbsion aktiv markazlarga geometrik joylanishi bilan bir to‘plamga mos keladi.

Shunday qilib, aktiv markazning geometrik tuzilishi reaksiyaga kirishayotgan molekulaga to‘g‘ridan-to‘g‘ri mos keladi, bu nazariyani geometrik o‘xshashligi bilan xarakterlanadi (aktiv markaz va katalizator molekulasini). Turli reaksiyalarda adsorbsiyalangan markazlar (molekulalar) soni aktiv katalizator markazlariga teng bo‘lib, 2-duplet, 4 – kvadruplet, 6 – sekstet va umuman multiplet deb nomlanadi.

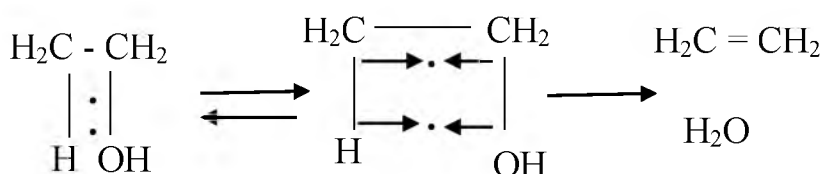
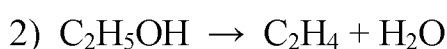
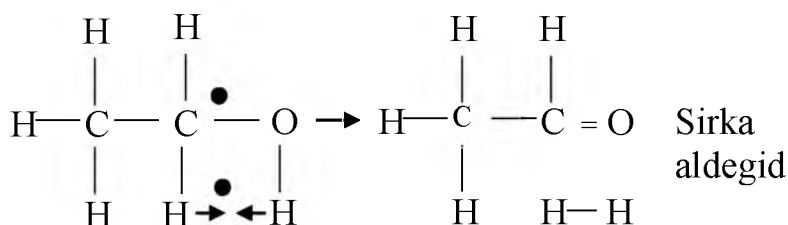
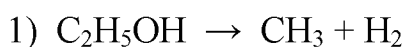
10.2. Geometrik muvofiqlik prinsipi

Kataliz jarayoni sodir bo‘lishi uchun reagentlar molekulasining tuzilishi bilan aktiv markazlarning tuzilishi orasida ma’lum geometrik muvofiqlik (moslashuv) bo‘lishi kerak. Masalan, vodorod (H_2) molekulasini deformatsiyalanishi yoki dissotsiyalanishi uchun H-H atomlar ikki aktiv markazga tortilishi, buning uchun esa aktiv markazlar orasidagi masofa H-H bog‘ uzunligiga taxminan teng bo‘lishi kerak. Agar shunday bo‘lmasa, vodorod atomlari ikki aktiv markaz ta’sirida bo‘lmaydi.

Ayrim misollarni ko‘rib chiqamiz.

Etil spirti, (C_2H_5OH) bu nazariyaga muvofiq dublet orqali degidrogenlanadi. Katalizatorning ma’lum aktiv markazlariga vodorod ionlari, boshqa xil katalizator markazlariga, uglerod (C) va kislorod (O) atomlari, tortiladi. Buning natijasida C-H va O-H bog‘lar uzilib, H-H va C-O bog‘lar hosil bo‘ladi, oxirgi mahsulot esa, sirka aldeidi va vodorod bo‘ladi.

Agar atomlar oralig'idagi masofa dubletlari boshqacha bo'lsa, unda H va O atomlari katalizatorning bir aktiv markaziga, C atomlari – boshqasiga tortiladi, oqibatda etilen va suv hosil bo'ladi.

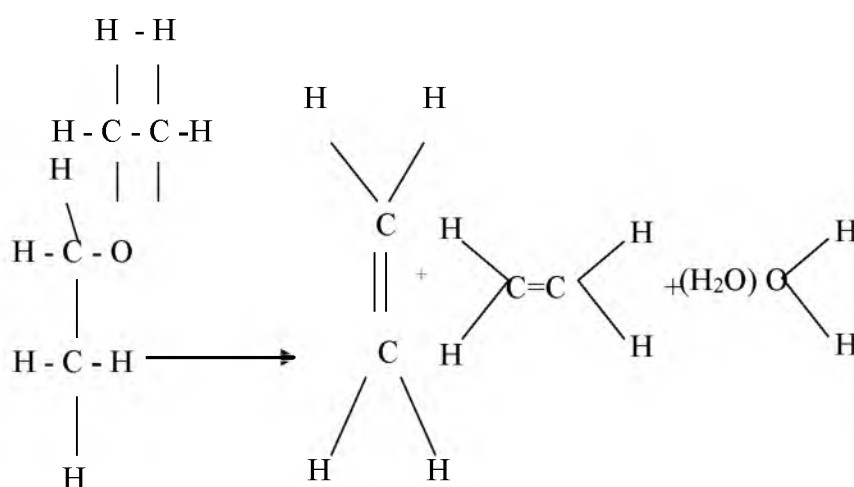


- -katalizatorning adsorbsion markazlari (aktiv markazlar)

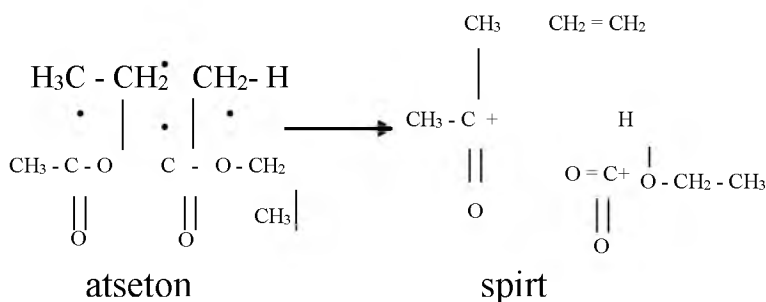
Aktiv markazlar tuzilishi bilan reagent molekulari tuzilishi orasida yuqorida aytilgan geometrik muvofiqlik bo'lsa, dastlab reagent katalizator bilan multiplet kompleks hosil qiladi. Natijada bog'lar yangidan taqsimlanib mahsulot hosil bo'ladi, bu kompleks o'tar holat nazariyasidagi aktiv kompleks emas. Kataliz jarayoni borishi uchun bu kompleks boshqacha yo'nalish bilan parchalanishi va hosil bo'lgan mahsulot desorblanishi kerak.

Aktiv markazlarning joylashishi kristall panjarani aks ettirgani sababli, metallarning katalizatorlik xossasi kristallarning shakliga bog'liq, bo'ladi. Shunga muvofiq gidrogonlash reaksiyalari uchun tekis markazlashgan kublar yoki geksoanal panjarali va atomlar orasidagi masofa $2,8 \text{ \AA} - 2,47 \text{ \AA}$ bo'lgan metallargina, katalizator bo'la olishi aniqlangan. Bunday metallar: Ni, Co, Fe, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Os bo'lib, ularning yuzalarida aktiv markazlar kvadratlar yoki teng yonli uch burchak to'r shaklida joylashadi.

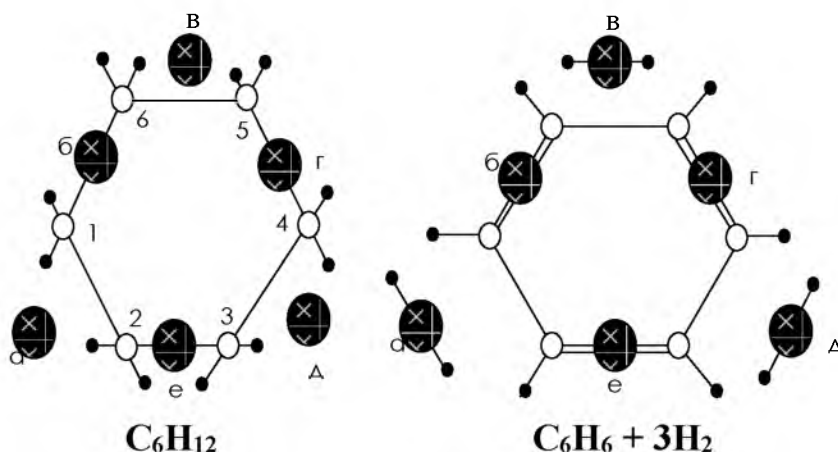
Dietil efirini degidrogenlashda etilen va suv hosil bo‘ladi.



Atseton sirkali efirining katalitik parchalanishi kvadruplet orqali amalga oshadi. Atseton, etilen, spirt va CO₂ hosil boʻladi.



Geometrik mos kelish qoidasining eng qiziqarli natijalari sikloparafinlarni degidrirlashda namoyon bo‘ladi. Balladinni e’tirof qilishicha, degidrirlashda qo‘llanilayotgan metall katalizatorlari (platina) geksagonal va qirrali markazga intiluvchan yoki chegaradan markazga intiluvchan panjaralarda kristallanadi.



Masalan; siklogeksanni degidrirlanishini katalizatorni sekstet markazlarida oktaedrik joylashishi (chegaranalishi) bilan amalga oshadi.

$$C - C = 1,53 \cdot 10^{-8} \text{ sm } (1,53 \cdot 10^{-10} \text{ m}) = 1,53 \text{ \AA}.$$

○ - C – atomi

● - H atomi C –H 6 ta bog‘ o‘rniga, C = H bog‘dan 3 ta va H-H bog‘idan ham uchta hosil bo‘ladi.

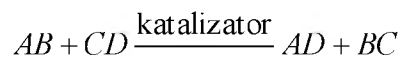
● - Pt atomi

6 - jadval

Ayrim metallarning aktivlanish energiyasi va kristall turdagi atomlararo masofalari

Metallar	Atomlararo masofa, 10^{-8}sm (Å)	Siklogeksanni degidrogenlashishda aktivlanish energiyasi, kal/mol
Pt	2.77	18000
Pd	2.74	15300
Ni	2.48	9700

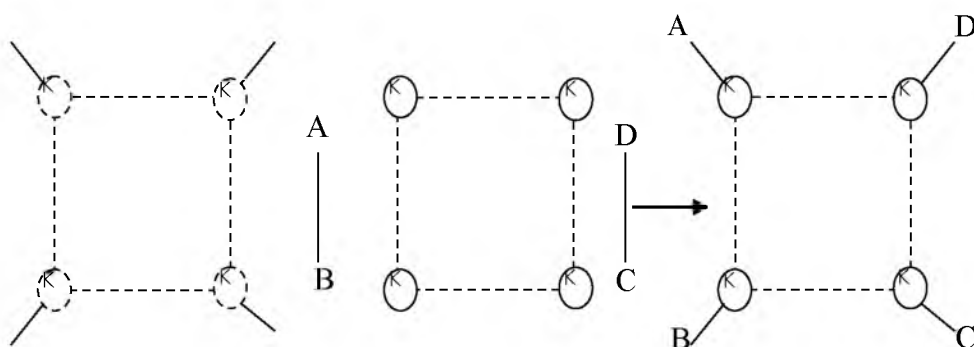
R.Polyani geterogen katalizni shunday izohlaydi.



Unga ko'ra katalizator yuzasida to'rtta atom mavjud bo'lib, bitta erkin (ozod) valentlikka egadir.

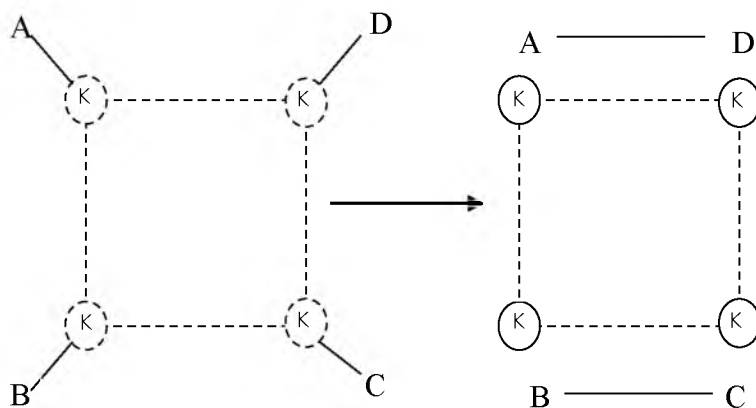
Birinchi bosqich.

Reagentlarning adsorblanishi



Ikkinchi bosqich.

Bog'larning qayta taqsimlanishi, mahsulotni hosil bo'lishi va uni desorbsiyalanishi.



Polyani bo'yicha kvadruplet markazlar orqali reaksiya amalga oshadi. Bu degani katalizator bir valentli bo'lishi shart emas. Masalan: adsorbsiyalangan Pt / yoyuvchi $5d^9 \bullet 6s^1$.

R Polyani chizmasiga ko'ra katalizator atom sonini aktiv markazga bog'liq bo'lmay, katalizator yuzasidagi valentlik soniga va atomlar oralig'ini yaqinlashish darajasiga bog'liqdir. Bunda oraliq moddalar hosil bo'lishiga erishiladi. Multiplet nazariyasi "saylash" mohiyatini yaxshi tushuntirib berdi. Bu nazariya aktivlanish va zaharlanish sabablarini quyidagicha tushuntiradi. Katalizator zaharlanganda ayrim aktiv markazlar ishdan chiqishga sabab, aktiv markazlar orasidagi masofani buzilishi natijasida reaksiyaning tezligi kamayishi yoki reaksiyaning to'xtashidir.

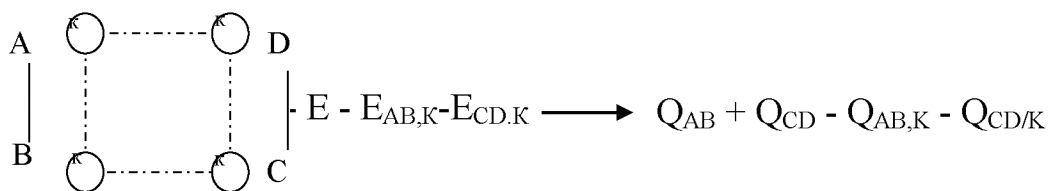
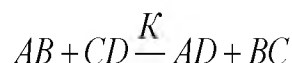
Promotrli va aralash katalizatorlarda, esa reaksiyaning borishini osonlashtiruvchi yangi aktiv markazlar vujudga keladi.

10.3. Energiyaviy muvofiqlik (mos kelish).

Yuzada boradigan reaksiyaning mexanizmiga aktiv markazlarni yuzadagi geometriyasi (joylanishi) bilan bir qatorda, ularning energiyasi ham ta'sir qilishi aniqlangan.

Multiplet kompleksini hosil bo'lishiga ham, ajralishiga ham energiya sarf bo'ladi. Balandin fikricha kimyoviy jarayon juda tez boradi, dastlabki moddalarni adsorblanishi va reaksiya mahsulotlarini desorblanishi sekin boradi. Demak jarayonni tezligi va aktivlanish energiyasi adsorblanish-desorblanish jarayonini borish tezligiga, bu jarayonlarni sodir bo'lgandagi energiyani o'zgarishiga bog'liq.

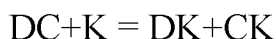
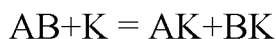
1. Reaksiya borishiga ko'ra issiqlik chiqishi bilan (-Q) ekzotermik deyiladi.
2. Yutilsa, endotermik (+Q) reaksiya bo'ladi.



Balandin tomonidan "Energiyaviy muvozanat" tamoyilini kiritdi.

Bu vaqtda reaksiyaga kirishayotgan moddalarning molekulasi bilan katalizatorning aktiv markazlari o‘zaro multiplet komplekslar hosil qiladi va bunda energiya ajraladi (-Q), shuningdek hosil bo‘lish uchun (yangi molekula) energiya sarflanadi (+Q).

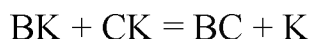
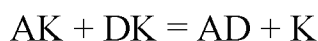
$$(-Q_{AB} - Q_{CD})(Q_{AK}, Q_{BK}, Q_{CK}, Q_{DK})$$



Bu reaksiyaning issiqlik energiyasi

$$E_1 = -Q_{AB} - Q_{CD} + (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) = -Q_{AB} - Q_{CD} - q$$

$$(Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) = q$$



Shunday qilib, oraliq multiplet kompleksining parchalanish issiqligi quyidagiga teng.

$$E_2 = Q_{AD} + Q_{BC} - (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) = Q_{AD} + Q_{BC} + q$$

bundan

$$E = E_1 + E_2 = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}$$

Ekzotermik reaksiyalar uchun $(Q-) \quad Q_{AB} + Q_{CD} < Q_{AD} + Q_{BC}$

Endotermik reaksiyalar uchun $(Q+) \quad Q_{AB} + Q_{CD} > Q_{AD} + Q_{BC}$

Agar dastlabki moddalar aktiv markazlarga kuchli tortilsa, ya'ni dastlabki moddalar bilan aktiv markaz o'rtasidagi bog'lanish energiyasi katta bo'lsa, adsorbsiya osonlashadi, lekin desorbsiya qiyinlashadi. Shunga ko'ra energiya ma'lum optimumda bo'lishi kerak.

Ma'ruzani o'zlashtirish uchun savollar

1. A.A. Balandinning multiplet nazariyasi nima haqida?
2. Reagentlarning katalizator yuzasida deformatsiyalanishini tushuntirib bering.

3. Kataliz multiplet nazariyasining asosiy qoidolari.
4. Geometrik muvofiqlik prinsipi nima?
5. Aktiv markazlarning joylashgan (kristallanish panjarasi nimalarga bog'liq?
6. Geometrik mos kelishish qoidasini siklogeksanning toluol degidririlanishini tushuntirib bering.
7. Energiyaviy muvofiqlik (mos kelish)ni tushuntirib bering.

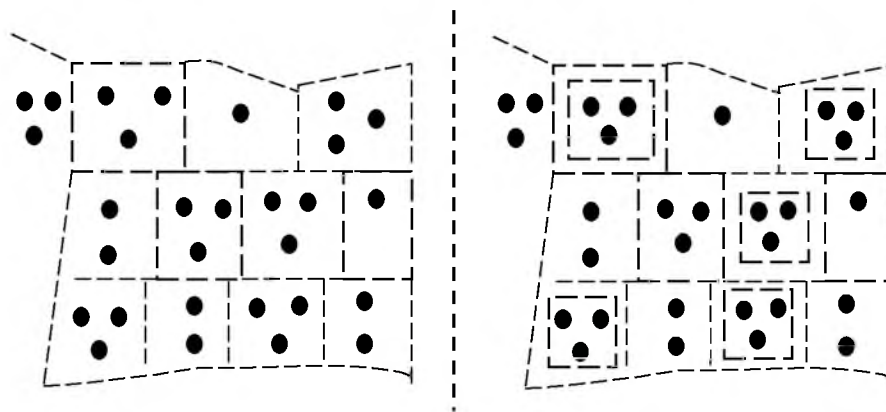
11. N. I. KOBOZEVNING ANSAMBLAR NAZARIYASI

N. I. Kobozev fikricha, aktiv markazlarning tabiatini kristall holat bilan bog'lash, katalizning asosiy turlarini bo'lishi gamogen, geterogen va mikrogeterogen (kolloid, ferment), katalizatorlarni bir nuqtai nazardan qarab izohlashga imkon bermaydi va bu katalizni umumiy nazariyasini yaratishga to'sqinlik qiladi. Demak, aktiv markazlarning tabiatini kristall holat bilan bog'lash noto'g'ri.

Bu nazariyaga ko'ra, aktiv markazlar ma'lum miqdordagi bir qancha atomlar ansamblidan iborat bo'ladi. Ansambl bir xil atomlardan (faqat katalizator atomlaridan) yoki har xil atomlardan iborat bo'lishi mumkin. U amorf holatda, ya'ni kristallanish oldi holatida bo'ladi. Bunday aktiv markazlar, yuzaning ma'lum joyiga adsorbsiya kuchi bilan bog'lanadi.

Amorf holatdagi ansamblarga nisbatan olganda kristall faza yoyuvchi vazifasini o'taydi. Kristall faza, har qanday real yuza singari, jivr-jivr (mozaik) tuzilishga ega bo'ladi. Uning yuzasi ayrim katakchalardan tuzilgan bo'lib, bu katakchalar siljish (migratsiya) katakchasi yoki siljish sohasi deb ataladi. Katakchalar bir-biridan geometrik va energetik g'ovaklar bilan to'silgan. Shuning uchun ma'lum temperaturada atomlarning guruhi, ma'lum katakcha ichidagina siljib yuradi, qo'shni katakchaga o'ta olmaydi.

Bu nazariyaning matematik ifodasidan A va α ma'lum bo'lsa, aktiv markazlarni hosil qilgan atomlarning sonini ma'lum haroratdagi siljish sohalarining o'rtacha yuzasini, bir aktiv markazning katalitik aktivligini va siljish sohalarining umumiy sonini hisoblab topish mumkin.

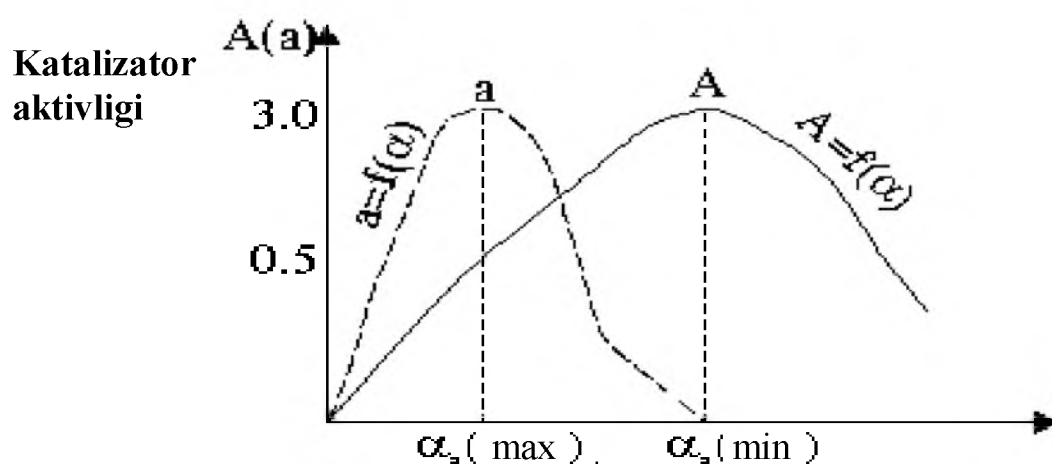


a) yoyuvchi yuzasidagi aktiv atolarni joylashish manzarasi – mozaik

b) ansamblidagi aktiv atomlarni assotsatsiyalanishi

13-rasm. Kobozevning ansamblari.

Yoyuvchidagi (tashuvchidagi) katalizatorning miqdori, odatda, uning yoyuvchini qoplash darajasi (α) bilan ifodalanadi. Yoyuvchiga sochilgan katalizatorning solishtirma aktivligi (a), umumiy aktivlik (A) ning qoplash darajasiga (α) bo'lgan nisbatiga teng, $a = \frac{A}{\alpha}$; bu miqdor juda kichik bo'lganda, ya'ni uning yoyuvchi yuzasiga juda kam miqdorda katalizator sochilgandagi qiymati, katalizatorning suyultirilgan qatlami deyiladi.



14-rasm. Katalitik aktivlikning yoyuvchidagi katalizator miqdoriga ekstremal bog'liqlik grafigi.

A – umumiy katalitik aktivlik

a – solishtirma aktivlik

α – qoplash darajasi

$n \geq 2$ (n – zarrachalar soni).

Katalizatorning juda suyultirilgan qatlamida olib borilgan tajribalar katalitik aktivlikning umumiy (A) va solishtirma (a) aktivligining sochilgan katalizator miqdoriga eksteremal bog‘langanligini (egri chiziqning maksimum yoki minimumdan o‘tishini) ko‘rsatadi. Bu grafikda ordinatalar o‘qiga katalizatorning aktivligi, absissa o‘qiga esa qoplanish darajasi qo‘yilgan. Chizmadan ko‘rinadiki, katalizatorni qoplanishi ma’lum darajasida maksimum qiymatiga ega bo‘ladi va bu maksimum juda kuchli suyultirishda (odatda, $\alpha = 0,01-0,001$ da) namoyon bo‘ladi. Bu tajriba natijalariga asoslanib Kobozev 1936 yilda o‘zining aktiv ansambllar nazariyasini yaratdi. Bu nazariya kataliz jarayonida ko‘tarilgan ko‘pgina fikrlarni sababini tushuntirib berdi, lekin bu nazariya hozirgacha takomillashtirilmoqda.

14-rasmdagi $\alpha_{a \text{ maks}}$ va $\alpha_{A \text{ maks}}$, A va a larning funksiyasini echilishini topib (maksimum va minimumlarni umumlashtirib) quyidagi tenglamani yozamiz.

$$\alpha_{A \text{ maks}} = \frac{n}{p}; \quad \alpha_{a \text{ maks}} = \frac{n-1}{p}$$

r – yacheykani o‘rtacha o‘lchami;

n – atomlar soni.

$$n = \frac{\alpha_{A \text{ maks}}}{\alpha_{A \text{ maks}} - \alpha_{a \text{ maks}}}; \quad p = \frac{1}{\alpha_{A \text{ maks}} - \alpha_{a \text{ maks}}};$$

Umumiy aktivlik $A = r \cdot a$

r – bir ansamblni aktivligi, $r = \frac{A}{a}$

a – to‘liq yacheykalar soni.

Katalizatorning aktivligi to‘liq yacheykalarining soniga bog‘liqlikni ko‘rsatadi.

Nazariyani matematik ifodasiga muvofiq katalizatoridagi aktiv markaz (ma’lum n sondagi atomlardan iborat ansambl uchun) A/A_{maks} , a/a_{maks} ning α ga qarab o‘zgarishi katalizatorning turiga, reaksiyani xiliga, yoyuvchiga, muhitga, haroratga

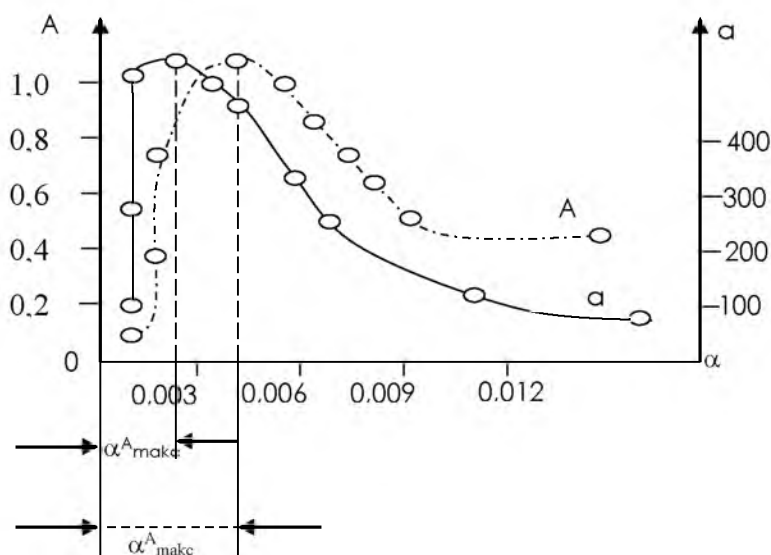
va boshqa faktorlarga bog'liq bo'lmaydi. Bir egri chiziq bu holatlarning hammasini o'z ichiga oladi. O'tkazilgan tajriba va ko'pgina katalitik jarayonlar nazariyani bu xulosasini tasdiqlaydi.

Bu nazariyaga muvofiq, katalizatorning aktivligi, siljishi, katakchalarning kattaligi 1g katalizatoridagi (yoki yuza birligidagi) siljish katakchalarining soniga bog'liq. Shuning uchun aktiv katalizator tayyorlash uchun siljish katakchalari sonini oshirish, masalan, mikrog'ovaklar va mikroyoriqlarni buzish yo'li bilan erishish mumkin, metall yoyuvchilarda siljish katakchalarning yuzasi metall oksidi (g'ovak) yoyuvchilardagi siljish katakchalarga nisbatan ancha kichik. Binobarin, metall yoyuvchida siljish katakchalarining soni, oksidli g'ovak yoyuvchilardagiga qaraganda ko'p bo'ladi, bu nazariyaga muvofiq, metall katalizator aktiv va zaharlanishga chidamli bo'ladi.

$$a_M = a_0 \cdot e^{3M}$$

a_M = M molekula og'irligidagi katalizator aktivligi.

a_0 – eng kichik molekula og'irligiga ega bo'lgan katalizatorning birligi deb qabul qilingan solishtirma aktivligi.



15-rasm. $\text{Fe}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatoridagi qoplanish darajasini aktiv ansambllarining ko'rinishi

Katalizatorlar qatori uchun taalluqli:

$$K_M = K_0 \cdot e^{3M}$$

K_M va K_0 – tezlik konstantasi.

Katalizatorning molekula og'irligi oshishi bilan katalitik aktivlik eksponensial ravishda oshadi.

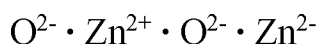
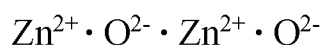
Katalizatorning aktiv zarrachalari reaksiyaga kirishi uchun 2 asosiy sababi bor.

- 1) Ion yoki atomlarning yoyuvchi zarrachalari bilan o'zaro ta'siri – adsorbsiyalanishi.
- 2) Katalizator zarrachalarini o'zaro ta'siri natijasida – aktiv ansamblarning hosil bo'lishi. Bu hodisa bir – biriga mutlaqo bog'liq bo'lmasligi mumkin.

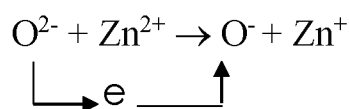
11.1. Katalizning elektron nazariyasi

Bu nazariya S.Z. Roginskiy va F.F. Volkenshteyn tomonidan ishlab chiqilib, bunda ko'pgina yarim o'tkazgichlarni (B, C, Si, Se, Te, Cs, CoO, ZnO, V_2O_5) katalizator sifatida ishlatilishi ko'rsatilgan. Bu nazariya asosan shu xil katalizatorlarga tegishli. Elektron nazariya 1948 yilda yaratilgan bo'lsa ham, hali takomillashtirish va mukammallashtirish davrini kechirayapti. Bu nazariya to'g'risidagi qisqa va soddalashtirilgan tasavvur quyidagicha:

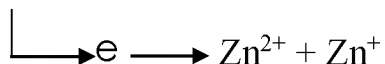
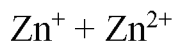
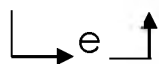
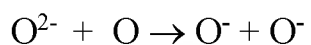
Idish devori ZnO bilan qoplangan bo'lsa, ZnO kristall va Zn^{2+} va O^{2-} ionlardan tashkil topgan bo'lib, ular bir yuza bo'ylab joylashgan deb faraz qilaylik:



Issiqlik harakati ta'sirida yoki kvant energiyasini yutish natijasida O^{2-} dan bitta elektron Zn^{2+} ga endotermik ravishda o'tishi mumkin (+Q),

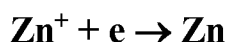


natijada 2 ion–radikal O^- va Zn^+ hosil bo'ladi, ya'ni yuzada erkin valentlik hosil bo'ladi. Quyidagicha elektron almashinish natijasida erkin valentlik kristall



yuzasi bo'yicha siljishi mumkin. Ion kristallida erkin valentlik stexiometrik tarkib buzilganda yoki juda oz miqdorda aralashma mavjudligida ham namoyon bo'ladi. Masalan, ZnO kristallida bir oz rux atomi aralashmasi mavjud bo'lsa, issiqlik harakati natijasida rux atomi dissotsiyanadi.

$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^+ + e$ hosil bo'lgan elektron bir iondan ikkinchi ionga o'tib turadi.

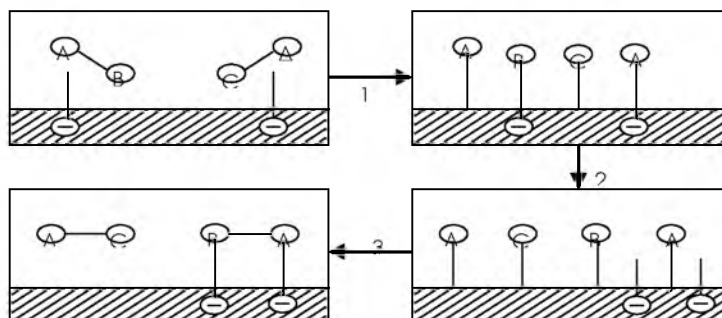


Shunday qilib, Zn^+ kristall panjaraning bo'g'inlari bo'ylab harakat qiladi. Bu jarayonlar natijasida ham yuzada erkin valentlik paydo bo'ladi, u dastlabki moddalarning (reagent) kristall yuzasiga adsorblanishga olib keladi. Agar bunday yuzaga biror atom yaqinlashsa, u yuza bilan uch xil bog'lanib, kimyoviy adsorblanishi mumkin: a) bir elektron orqali kuchsiz, gomopolyar bog'lanish. b) ikki elektron orqali bog'lanish, ya'ni kovalent bog'lanish – mustahkam gomopolyar bog'lanish va v) ion bog'lanish.

Katalizda kuchsiz bog'lanish – kuchsiz gomopolyar bog'lanish katta rol o'ynaydi. Faraz qilaylik quyidagi reaksiya borayotgan bo'lsin.

$\text{AB} + \text{CD} = \text{AC} + \text{BD}$ Bu reaksiyaning borishi quyidagi chizmada tasvirlangan.

1. Reaksiyaga kirishayotgan moddalar kristall yuzasidagi erkin valentlar bilan «kuchsiz» A va C hamda «mustahkam» B va D yuzada adsorblangan yuza radikallarini hosil qiladi.
2. «Mustahkam» bog'lanishlar «kuchsiz» bog'lanishlarga aylanadi.
3. «Kuchsiz» bog'langan radikallar mahsulot molekulalarini hosil qilib, yuzadan desorblanadi (chiqadi).



Ma'ruzani o'zlashtirish uchun savollar

1. N.I.Kobozev fikricha aktiv markazlar bir-biri bilan qanday holatda joylashgan bo'ladi?
2. Amorf holatdagi ansambllar kristall fazaga nisbatan qanday vazifani o'taydi?
3. Katalitik aktivlikni yoyuvchidagi aktiv komponentga bog'liqlik grafigini tuzing.
4. Katalizator aktivligini to'liq yayseklar soniga bog'liqligini izohlab bering.
5. Katalizatorning aktiv zarrachalari reaksiyaga kirishishi uchun ikki qanday asosiy sabab bor?
6. Katalizning elektron nazariyasini tushuntirib bering.
7. $AB+CD=AC+BD$ reaksiyasining borishini chizma yordamida izohlab bering.

12. G. TEYLORNING ENERGETIK NAZARIYASI

Bu nazariyaga ko'ra katalizator yuzasidagi atomlar o'z energiyasi bilan farq qiladi, ya'ni ular har xil qiymatga ega bo'ladi. Shuning uchun bu nazariya energetik nazariya deb ataladi. Katalizator ichidagi atomlarni boshqa atomlar bilan bir tekis qurshab olganligi uchun ularni valentliklari to'yingan, yuzadagi atomlarni valentliklari esa to'yinmagan bo'ladi. Shu sababli ularda ortiqcha erkin energiya bo'ladi. Yuzadagi atom, yuzani qayerida turishiga qarab, ularni energiyasi turlicha bo'lib, ular kristallning qirralarida joylashgan, atomlar valentliklaridan ko'ra kamroq to'yingan bo'ladi. Haqiqatan ham kristall qirralarining adsorbsiyalanish darajasi, tekis yuzalarinikiga qaraganda kuchliroq bo'ladi.

Katalizator (adsorbent) yuzasini bir xil bo'lmasligini adsorbsiyalanish butun yuza bo'ylab emas, faqat aktiv markazlarda borishini Lengmyur o'z nazariyasida ko'rsatib o'tgan edi.

Katalizatorni zaharlash uchun juda kam miqdordagi zahar kifoya qilishi va qulay zaharlanish hodisasi katalizatorning butun yuzasi emas, balki uning juda kichik qismi kataliz jarayonida ishtirok etishini, ularning turlicha tabiatda ekanini ko'rsatadi. Masalan: dipropil keton, nitrobenzol va piperonallarni platina (Pt)

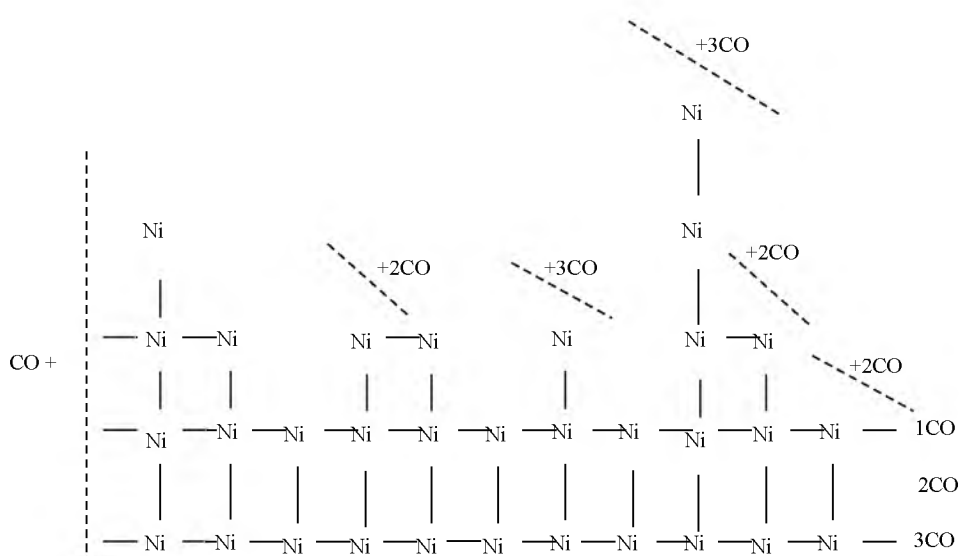
katalizatori ishtirokida bir vaqtda gidrogenlanganda CS₂ o'z miqdoriga ko'ra turli markazlarni zaharlaydi. Birinchi navbatda, katalizatorni zaharlanishi natijasida dipropil ketonni spirtgacha qaytarilishi to'xtaydi, nitrobenzol va piperonal gidridlanishi davom etadi.

Ko'pincha adsorblanishdan chiqqan issiqlik, adsorblangan gazni miqdoriga bog'liq bo'ladi, dastlab ko'p issiqlik chiqib, yuzani ko'p qismi gaz bilan qoplangan sari kam issiqlik chiqib boshlaydi, ya'ni differensial issiqlik har xil bo'ladi. Masalan: temir katalizatoriga NH₃ adsorblanganda quyidagi natijalar olingan (birinchi qatorda NH₃ ni adsorblangan miqdori, ikkinchi qatorda esa adsorblanganda chiqqan issiqlik miqdori ko'rsatilgan).

VNH ₃ , (cm ³)	2	4	6	8	10	12	14
Q _{Ag.} , (kkal)	8	16	14	12,5	11,3	10,5	9,9

Olingan natijalar temir katalizatorida bir necha xil aktiv markazlar borligini va adsorblanish dastlab, kuchli aktiv markazlarda, so'ngra kuchsizroq aktiv markazlarda sodir bo'lishini ko'rsatadi. Differensial issiqlik miqdoriga, adsorblangan gazning tabiati ham ta'sir qiladi. Bu ta'sir e'tiborga olinganda ham differensial issiqlik har xil bo'ladi.

Qaytarilgan Ni katalizatorini G. Teylor shunday chizma ravishda tushuntiradi.



Ni atomi katalizator qirrasida yoki burchagida joylashgan bo'lsa, u katalizator yuzasi bilan kam bog'langan bo'lib, uni to'yinmaganligi katta bo'ladi, bu esa adsorbsiyalanishni kuchaytiradi. Gaz holatda Ni bu yerda 4 valentlik masalan, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ holatida bo'ladi

Aktivlangan markazni adsorblanishda, aktivlanish energiyasining va adsorblanish issiqligining adsorblangan gaz miqdoriga bog'liqligi ham aktiv markazlarning turlicha bo'lishini ko'rsatadi. Kislorod aktivlangan ko'mirga adsorblanganda, uning uch holda – kislorod. SO , SO_2 holida qaytib chiqishini ko'rib o'tgan edik. Bu esa ko'mir yuzasida kamida uch xil aktiv markaz bo'lishini ko'rsatadi.

Katalizatorning sirt tabiatini o'rganishda S.Z. Roginskiy va uning shogirdlari yaratgan nazariyalari; katalizning statistik nazariyasi va ko'p jinsli sirtlarda adsorblanish nazariyasi alohida o'rin tutadi. Bu nazariyaga ko'ra, aktiv markazlar bir xil emas.

Aktiv markazlarning har xilligi tajribada tasdiqlangan. Shunday qilib, ko'pgina kuzatishlar va o'tkazilgan tajribalar katalizator sirtida bir xil jinsli bo'lmagan aktiv markazlarning mavjudligi, faqat shu aktiv markazlarga kataliz jarayonida ishtirok etishini tasdiqlaydi.

12.1. S.Z. Roginskiyning kimyoviy nazariyasi

S.Z. Roginskiy tomonidan ilgari surilgan nazariyaga muvofiq katalizatorning aktivligi, uning yuzasidagi energetik holatiga bog'liqligini tushuntirib, to'yinish nazariyasi deb nomladi. U har qanday sistemadagi bo'sh energiyani 1g molga yuksalishi (ko'payishi, to'yinishi), bo'sh energiyani ortib qolishiga olib keladi deb hisoblaydi. Aktiv katalizatorlarning hammasini to'yingan sistema deb qarash mumkin.

Uning 4 turi mavjud:

1. Davriy o'ta to'yinish – turg'un formadan ajralib turadi va energetik darajasi yuqori bo'ladi.

2. O'ta to'yinish, struktura (tuzilishining) buzilishi, ya'ni uni zichligi, kristallarini noto'g'ri o'sishi, panjaradagi atomlar sonining noto'g'ri joylashishi (ko'pligi yoki kamligi) hisobida.
3. O'ta to'yinish, qattiq fazadagi begona molekula yoki atomlar hisobiga yangi fazani hosil bo'lishi yoki kimyoviy faolligini oshishi natijasida.
4. O'ta to'yinishni oshishi, maydalangan qattiq moddani maydaligiga, ya'ni uni maydalanish darajasiga bog'liqligini ko'rsatadi.

O'ta to'yingan katalizator hosil qilish uchun, unga ma'lum ishlov berish bilan turg'un holatidan chiqariladi. Ortiqcha bo'sh energiyani - ΔF bilan ifodalab, uni shunday yozish mumkin.

$$\Delta F = F_{\text{akt}} - F_{\text{min.}}$$

F_{akt} – aktiv qattiq moddaning bo'sh energiyasi.

F_{min} – uning minimal bo'sh energiyasi, termodinamik turg'un holat sharoitda, qachonki $\Delta F = 0$ bo'lganda.

Balandin fikricha “katalitik aktiv markazlar” – bu atomlar guruhlaridan iborat ma'lum konfiguratsiyaga va ma'lum energetik xususiyatga ega markazlardir. Bu markazlar qo'shni atomlar ta'sirida deformatsiyalanish xususiyatiga ega bo'lib, uni tabiatiga, soniga, joylashishiga bog'liq. Deformatsiyalanish markazni katalizator panjarasi bilan bog'lanishini o'zgartiradi, buning natijasida boshqa molekulalarni tortishga va deformatsiyalashga moyil bo'ladi.

Misol tariqasida 4 atom, 2N va 2S atomlarini xemosorbsiyalanishini ko'rib chiqamiz. Bu atomlarni orasi juda yaqin yoki juda uzoq bo'lganda ularni reaksiyaga kirishi (xemosorbsiyalanishi) qiyin, chunki katta aktivlanish energiyasi talab etiladi, ma'lum oraliq masofada joylashgandagina (1,5 Å), bu energiya minimumga etib, jarayon ketadi. G.K. Boreskov fikricha, quruqlantirilgan (suvsizlantirilgan) kristall jismni (katalizatorni) yuzasi, normal holatda katalitik aktivligi, uning ayrim holatlariga ham, yuzadagi elementlarning tuzilishiga ham bog'liq emas.

Katalizatorning katalitik aktivligi, uning aktiv yuzasiga (S) to'g'ri proporsional bo'lib, solishtirma katalitik aktivligining ko'paytmasiga teng.

$$K = K_{\text{sol.}} \cdot S$$

S – aktiv yuza.

K – umumiy katalitik aktivligi.

$K_{\text{sol.}}$ – solishtirma katalitik aktivlik.

Katalizatorning solishtirma katalitik aktivligi bir xil tarkibdagi katalizatorlarda taxminan bir xil bo'ladi (mos ravishda teng).

Ni : Co : Fe 1: 1: 3

Al: Ni: Mo 7: 1: 1

Bunday yuzalarni (nuqtalarni) aktiv markazlar yoki cho'qqilar deyiladi. Bunday markazlar katalizator yuzasida juda kam bo'lib, masalan;

Ni – katalizatorida, vodorodni etilen bilan reaksiyaga kirish jarayonida atigi 0,1% Ni katalizator yuzasi ishtirok etadi.

$N_2 + N_2 \rightarrow NH_3$ da Fe katalizatorini 0,1% yuzasi ishtirok etadi.

7- jadval

Ayrim gazlarning slyudadagi adsorbsiyalanishi

№	Gaz	Yuzadagi qoplanish ulushi		Harorat, °K	Adsorbsiyalanish energiyasi, kal/g·mol
		90° da	155° da		
1	O ₂	0.11	0.03	155	985
2	Ar	0.17	0.06	153	695
3	CO	0.38	0.13	137	-
4	N ₂	0.24	0.08	127	1490
5	CH ₄	0.77	0.17	191	1610
6	CO ₂	-	0.44	304	-

Bu yerda gazlarni slyudaga adsorbsiyalanishi ko'rsatilgan, kritik haroratdan past haroratda qoplanishi, gazlarni adsorbsiyalanishini 80-90% tashkil etsa-da, u bir necha qatlamdan iborat bo'ladi.

Bu nazariyaga ko'ra, turli katalitik jarayonlarning mexanizmi bir-biridan prinsipial farq qilishiga asosiy sabab, turli aktiv markazlarni har xil bo'lishligidir. Aktiv markazlarni tabiatini yoki amorf holati bilangina bog'lash to'g'ri emas. Moddani bug'latib, so'ngra suyuq holga keltirish usuli bilan olib borilgan tekshirishlar, juda oz mikroqo'shimchalar ham katalizatorning kimyoviy tabiatiga va aktivligiga katta ta'sir qilishini ko'rsatadi.

Aktiv markazlar har qanday katalizatorida ma'lum miqdorda bo'lishi mumkin.

Katalizator tayyorlash vaqtida bunday aralashmani juda bo'lmaganda (oz) mikro qismi kirib qolishi tabiiy. Shunday qilib, bir jinsli bo'lmagan yuza hosil bo'ladi. Natijada, katalizatorning turli joylarida har xil mikrotuzilish va turlicha aktivlik bo'lishi mumkin, u o'z kimyoviy tarkibi jihatidan boshqa sohalardan farq qilgan soha va chegaralar yoki bu chegaralar bilan chegaralangan sohalarigina aktiv markaz bo'ladi. Haqiqatan ham, katalizator mikroqo'shimchalardan tozalansa, uning aktivligi kamayadi yoki butunlay yo'qoladi. Ko'pgina kuzatishlar va tajribalar katalizator yuzasida bir jinsli bo'lmagan aktiv markazlarni mavjudligini, faqat shu aktiv markazlarga kataliz jarayonida ishtirok etishini tasdiqlaydi.

Ma'ruzani o'zlashtirish uchun savollar

1. Katalizator (absorbent) yuzasini bir xil emasligi haqida tushuntiring.
2. Temir katalizatorga NH_3 ning adsorbsiyalanishida issiqlik (Q) ni chiqishini tushuntiring.
3. Katalizator sirtidagi aktiv markazlarni har xilligini G. Geylor bo'yicha tushuntiring.
4. S.Z.Roginskiyning kimyoviy nazariyasi nimani tushuntirib beradi?

13. KATALIZATORNING AYRIM XUSUSIYATLARI

13.1. Katalizatorning zichliklari

Amaliyotda katalizatorning o'ziga xos g'ovakli strukturasi va katalizator donalarini shaklini hisobga oladigan xususiyatlaridan biri, uning zichligidir. Ulardan keng qo'llaniladigan turlari; sochiluvchan, ehtimol (kajumayasya) va chin (haqiqiy) zichliklaridir.

Sochiluvchan zichlik $\rho_{soch} = m/V_{kat}$, g/sm³ (ml); m – katalizator massasi, g;

V_{kat} – katalizatorning umumiy hajmi, sm³ (ml). $V_{kat} = V_m + V_n + V_c$

Bunda quyidagilar nazarda tutiladi: katalizatorning umumiy hajmi katalizator materialining hajmi, katalizator donachalari orasidagi g'ovak va bo'shliqlar ham shularni hammasi birgalikda hisobga olinadi.

Ehtimol zichlikda, katalizator zarrachalari orasidagi bo'shliq hisobga olinmaydi (V_c)

$$\rho_{ehtimol} = m/(V_n + V_m)$$

bu yerda V_n – katalizator zarrachasidagi g'ovaklar hajmi, sm³.

V_m – katalizator hajmi, sm³

V_c – donachalar (katalizator) orasidagi bo'sh hajmi, sm³.

Haqiqiy zichlik – zichlashtirilgan moddani hajmi birligidagi massadir.

$$\rho_{chin} = \frac{m}{V_m}$$

Chin va ehtimol zichlikni topish

$$\alpha = \frac{V_n}{V_n + V_m} \text{ yoki } \alpha = 1 - \frac{\rho_{soch}}{\rho_{chin}};$$

α = katalizator g'ovakligi

Chin zichlik – qattiq material hajmining, g'ovaklar hajmini hisobga olinmagandagi massani xususiy zichligi.

Piknometr bilan zichlikni o'lchash – bunda benzol, etil spirti, suv va boshqa erituvchilardan foydalaniladi.

Benzol solingan piknometr termostatda ma'lum vaqt ushlab turiladi, so'ngra uni tarozida tortiladi (benzol bilan va benzolsiz). So'ngra ma'lum og'irlikdagi katalizatorni piknometrga solinib, benzol belgilangan yergacha solinadi va 80-90°C da qaynatiladi. (benzol $T_{\text{qay}} = 84,1^{\circ}\text{S}$). Bu vaqtda katalizator g'ovagidagi havo chiqib ketadi, o'z vaqtida uni o'rnini benzol egallaydi. So'ngra yana benzolni belgigacha solinib, uni yana termostatga qo'yiladi va tortiladi (og'irligi o'lchanadi). Katalizatorni chin (sof) zichligi quyidagicha hisoblanadi.

$$\rho_{\text{chin}} = \frac{0,879 * \alpha_{\text{kam}}}{A - (B - \alpha_{\text{kam}})}, (\text{g} / \text{cm}^3)$$

A- piknometrni benzol bilan massasi, g.

V – piknometrni katalizator bilan benzolni birgalikdagi massasi, g.

0,879 – benzolni 20°C dagi zichligi g/sm³.

α_{kam} – katalizator massasi, g.

Ehtimol zichlik – qattiq material hajmini, g'ovaklar hajmini birgalikda hisobga olgandagi massa birligi. Pribor yordamida o'lchanadi (simobli porometr).

$$\rho_{\text{ext}} = \frac{13,35 * \alpha_{\text{kat}}}{A - (B - \alpha_{\text{kat}})}, \text{g} / \text{sm}^3$$

A – priborni simob bilan birgalikdagi massasi, g.

V – priborni simob va katalizator bilan birgalikdagi massasi, g.

13,54 – simobni 20°C dagi zichligi, g/sm³.

α_{kat} – katalizator massasi, g.

Umumiy g'ovaklikni, katalizatorga (materialga) suvni yutdirish bilan ham topsa bo'ladi (W,%)

$$W = \frac{\alpha_{\text{kat}}^1 - \alpha_{\text{kat}}}{\alpha_{\text{kat}}} \bullet 100\%$$

α_{kam} va α_{kam}^1 – tekshirilayotgan namunani, avvalgi va suv bilan to‘yingandagi massasi, g.

Katalizator g‘ovaklar hajmini, ya’ni katalizator ichki g‘ovaklarini solishtirma hajmini (V_{sol}); topish uchun zarrachalarning umumiy g‘ovaklar hajmini – ($V_{g'ov}$) shu katalizator zarrachalari massasiga bo‘lish kerak (m_{kat}), unda quyidagi ifoda hosil bo‘ladi.

$$V_{sol} = \frac{V_{gov}}{m_{kat}}$$

Brunouer – Emmet – Teller (BET) orqali solishtirma yuzani hisoblash.

$$\frac{P}{\alpha(P_3 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_3}$$

A – normal sharoitda o‘lchangandagi adsorbatning massasi yoki hajmi, g yoki ml.

V_m – normal sharoitda monomolekulyar qavat hosil bo‘lishidagi adsorbatning massasi yoki hajmini izlanayotgan qiymati, g yoki ml.

R – adsorbirlangan moddaning miqdorini o‘lchanayotgan vaqtidagi bosim, mm, sim.ust.

R_3 – to‘yingan bug‘ bosimi. mm.sim.ust.

S – BET konstantasi.

Shunday qilib katalizator yuzasi – S

$$S = \frac{V_m}{22400} \cdot N \cdot Sm \cdot 10^{-20}$$

hajmi uchun

$$V = \frac{X \cdot V_m}{M} \cdot N \cdot Sm \cdot 10^{-20}$$

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

Umumiy yoki proton kislotalilik darajasi, (K)

$$K = \frac{T \cdot 1000 \cdot V_1 \cdot V_2}{40 \cdot m_k \cdot V_3}$$

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.

G'ovaklikni hisoblash – α

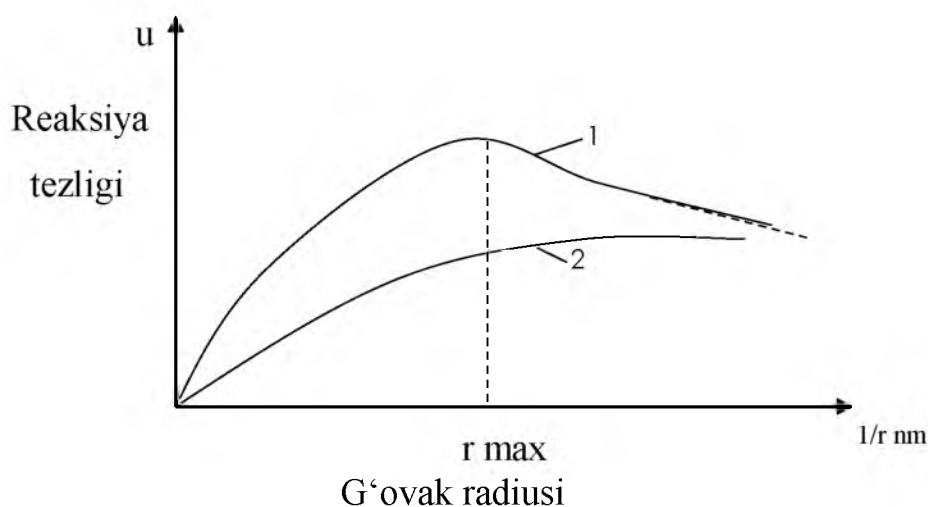
V_n – ichki g'ovaklar hajmi

V_n – zarracha namunalarining hajmi.

$$V_{yo} = \frac{V_n}{m_h}$$

$$\alpha = \frac{V_n}{V_h} = \frac{V_{col.} - m_h}{m_h / \rho_k} = V_{col.} \cdot \rho_k$$

$$r_{yp.} = \frac{2v3}{S} \cdot 10^4 (HM) \text{ g'ovakning o'rtacha radiusi.}$$



16-rasm. Reaksiya tezligini katalizatorning g'ovak radiusiga bog'liqligi.

1- multidispers katalizatorlarda 2-monodispers katalizatorlarda

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_2O_3 SiO_2	0,4-0,5	300-500	1,5-10
2	Alyuminiy oksidi, γ - Al_2O_3	0,4	150-200	2,0-10
3	Gidrirlash uchun (Ni)	0,3	300-250	1,5-20
4	NH_3 sintez uchun Fe li $\text{V}_2\text{O}_3/\text{Ba-Al}_2\text{O}_3$ * SiO_2	0,3	7-10	20-100
5	SO_2 ni oksidlash uchun $\text{V}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ * SiO_2	0,4-0,5	8-10	70-100
6	SO_2 oksidlash uchun «qaynagan qavatda» $\text{V}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{O}/$ alyumo silikat	0,35-0,45	8-15	50-80
7	Fe_2O_3 SO_2 ni oksidlash uchun	0,3-0,4	3-5	200-400

Katalizatorning g'ovakli tuzilishi: G'ovakni tuzilishini xarakterlash uchun umumiy g'ovak hajmini, ularni kattaligi bo'yicha tarqalishi, g'ovaklar orasidagi bog'liqligini bilish kerak. G'ovaklarning o'lchamlari bo'yicha mikrog'ovaklarga (ekvivalent radiusi 1,5 nm dan kam bo'lgan), mizog'ovaklarga (ekvivalent radiusi 1,5 – 100 nm), makrog'ovaklarga (100-5800 nm) va superg'ovaklarga (5800 nm dan yuqori) bo'linadi.

G'ovaklarni hajmini aniqlashni Kataliz instituti (RFA) quyidagicha usul bilan hisoblashni taklif etadi:

$$V_n = \frac{1}{\rho_{xm}} - \frac{1}{\rho_{cof}}$$

Simobli porometrlarda g'ovaklar hajmining radiusi – 2,6 nm dan 35000 nm gacha bo'lgan g'ovaklari aniqlanadi.

13.2. Katalizatorni aktiv komponentlarining yuzasi

Katalizatorlarda aktiv komponentni yuzasini aniqlash, katalizatorni solishtirma yuzasini aniqlashdan ko'ra muhimroqdir.

Shuning uchun, bu maqsadda xemosorbsiya, elektron – mikroskopik va rentgen usullaridan keng foydalaniladi.

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

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

$$S_{sol} = \frac{V}{m \cdot \sigma} (M^2 / \varepsilon)$$

V – tekshirilayotgan katalizator namunasidagi xemosorblangan gazning hajmi, ml; m³;

m – namunani massasi, g; σ - tekshirilayotgan komponentdagi gazning solishtirma xemosorbsiyalanishi, ml/m².

13.3. Katalizatorning mexanik qattiqligi

Turg'un «qaynab turgan qavatda» (psevdooksijen nom sloe) va xarakatdagi jarayonlarda ishlatiladigan katalizatorlar uchun mexanik sinovlar bir-biridan keskin farqlanadi. Turg'un sharoitda ishlaydigan katalizatorlar uchun asosiy ko'rsatkich, bu katalizatorni ezib – maydalashga mustahkamligidir.

«Qaynab turgan qavatda» ishlaydigan katalizator uchun, katalizatorni ezib-maydalash katta rol o'ynaydi, bu uning yemirilishga chidamligidir.

Ezib-maydalashga mustahkamligini tekshiradigan bir qancha usullari bor. Bu usullarni tanlab olish katalizator donalarini shakliga, olingan natijalarni takrorlash mumkinligiga bog'liq. Asosiysi, ko'p kuch sarflamasdan katalizator donalarini maydalashdir. Shar holdagi va noto'g'ri shakldagi katalizator donachalari ikki mustahkam sterjen orasida parchalanadi (eziladi), silindr holdagi tabletkalar, o'qiga perpendikulyar, ya'ni yonbosh tomonidan kuch tasir etiladi. Chervyak va vermeshel holdagi tabletkalar egiluvchanlikka ham sinab ko'riladi. Katalizator tabletkasini mustahkamligini sinashda eng oddiy usul qo'llaniladi. Tabletkaga gidravlik press stoliga qo'yilib, katalizatorni ezib yuborishga sarflangan kuchlanish (kuch) o'lchanadi va olingan qiymat tabletkalarni o'rtacha chidamliligi (qattiqligi) deyiladi. Katalizator tabletkalarini mustahkamlik xususiyatlarini universal qurilma MP – 2C da o'lchanadi.

Katalizatorni mexanik qattiqligini yemirilishga sinash uchun har xil; sharli, vibratsiyali (silkinishli), markazdan qochuvchi tegirmonlardan foydalaniladi. Katalizatorni maydalanib ketmasligini oldini olib, bu tegirmonlarda mayda sharlar ishlatilmaydi.

Katalizatorning mustahkamligi vaqt birligi ichida hosil bo'lgan mayda fraksiyaning miqdoriga qarab belgilanadi.

13.4. Katalizatorning fazoviy tarkibi

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

13.5. Katalizatorlarning kislotali-ishqorli xususiyatlari

Katalizatorni kislotali xususiyati, asosan uning aktivligini baholash uchun zarurdir. Chunki katalizatorning aktivligi va selektivligi; kreking, riforming, izomerizatsiya, polimerizatsiya, degidratatsiya jarayonlarida uning kislotali xususiyatiga bevosita bog'liqdir. Hozirgi vaqtda gamogen va geterogen katalizni kislotali mexanizmlari bir-biriga o'xshashdir. Shuning uchun geterogen katalizda, gamogen katalizdagidek quyidagi tushunchalar mavjud.

«Brensted kislotali», «Lyuis kislotali», Brensted va Lyuis kislota markazlari ishlatiladi.

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

13.6. Kislotali xususiyatga ega bo'lgan qattiq katalizatorlar

Bular asosan:

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 ; SiO_2 , MgO ; Al_2O_3 ; SiO_2 .
4. Kation almashinuvchi smolalar (kationitlar).

Ma'ruzaning o'zlashtirish savollari

1. Katalizatorlarning asosiy fizik xususiyatlariga nimalar kiradi.
2. Katalizator zichliklarining aniqlang va izohlang.
3. Katalizatorning g'ovakligi va uning aniqlash usullari.
4. Katalizator aktiv komponentlarining yuzasini aniqlash va uning bog'liqligi.

5. Katalizatorning mexanik qattiqligi nimalarga bog'liq.
6. Katalizatorning fazoviy tarkibini aniqlash.
7. Katalizatorlarning kislotali-ishqorli xususiyatlari nimalarga bog'liq.

14. KATALIZATOR STABILLIGI (TURG'UNLIGI)NI ANIQLASH

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

Amaliyotda aniqlangan sanoat normasiga 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 aktivligini tamoman yo'qotguncha yoki 40 – 60% aktivligini yo'qotguncha tekshiriladi. Sinov yuqori haroratda, katta konsentratsiyada (xom ashyoni 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 (срок службы), ekspluatatsiya qilishni xarakterlaydigan ko'rsatkichlardan biri bo'lib, uni regeneratsiyalanish oralig'idagi ishlash vaqti hisoblanadi.

14.1. Katalizatorning kokslanishi va regeneratsiya qilish

Xom ashyoning katalizator bilan kontaktlanishi natijasida, uning yuzasi smolasimon – koks mahsuloti bilan qoplanadi, natijada katalizatorni aktivligi pasayadi yoki butunlay yo'qoladi.

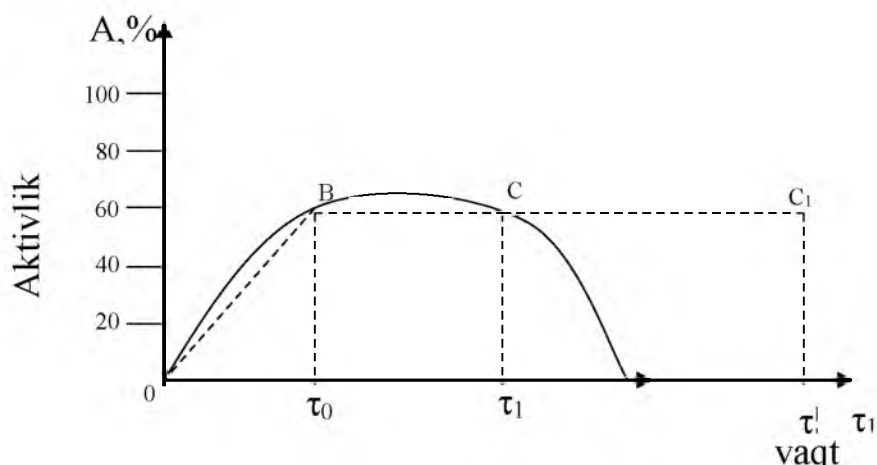
Katalizatorni yuzasida eng avval to'yinmagan va politsiklik aromatik uglevodorodlar adsorbsiyalanadi. Adsorbsiyalangan uglevodorodlardagi vodorodlarni xom ashyodagi ozod bog'larga beradi.

Buning natijasida katalizatorning yuzasidagi vodorodga to'yinmagan birikmalar hosil bo'ladi. Vodorodni berish hisobiga adsorbsiyalangan mahsulotlar zichlashib katalizatorni aktivligini kamaytirib, uni yuzasida quyidagicha reaksiya o'zgarishlarga olib keladi, uni quyidagicha yozish mumkin.

Uglevodorodlar → Smolalar → Asfaltenlar → Karboidlar

Regenerlash – (aktivlash, aktivligini qayta tiklash) – bu katalizatorni maxsus qayta ishlangandan (toblangandan) keyin o‘z aktivligini qayta tiklash jarayoniga aytiladi.

Quyida katalizatorni regenerlashni quyidagi grafik (17-rasm) orqali tushuntirib berilgan.



17-rasm. Katalizatorni regenerlash.

Shu bilan birga katalizatoridagi koksning miqdorini aniqlash keltirilgan

τ₁' – regeneratsiya oraligidagi vaqti, soat, yil.

A- aktivlik, %

VS – barqarorlik yoki turg'unlik oralig'idagi vaqti, soat, oy, yil

Koks miqdori (x), %

$$X = \frac{m \cdot 12}{44 \cdot m_k} \cdot 100\%$$

m – adsorbentli (askaritli) trubkani og'irligi, g (SO₂ ni yutgandagi).

m_k – katalizatorning og'irligi, g.

$$X = \frac{m_1 - m}{m} \cdot 100\%$$

m₁ – koksli katalizatorni og'irligi, g.

m – toza katalizatorni og'irligi, g.

Yuqorida keltirilganlardan ko‘rinib turibdiki, regenerlash jarayonini bir necha marotaba takrorlash mumkinligi, bu albatta katalizator turiga va jarayonni borishiga bog‘liq holda amalga oshiriladi. Shu bilan birga jarayonga muvofiq regenerlash agentini va regenerlash sharoitini tanlanadi.

Katalizatorni kislorod (yoki havo) va havoni suv bug‘i aralashmasi bilan regenerlash 400-500°C da olib boriladi. Regeneratsiyani yuqori harorat chegarasi, katalizatorni termik barqarorligini hisobga olinadi va odatda 700 – 750°C dan yuqori bo‘lmaydi. Katalizatoridagi kokssimon moddalarning tarkibi va katalizator strukturasiga bog‘liq holda regeneratsiya tezligi, oksidlanish reaksiyasini tezligi (kinetik chegarada) va kislorodni katalizator ichki g‘ovaklariga etkazish tezligi bilan (ichki diffuziya chegarasida) aniqlanadi.

Regenerlashni (koksni yonishi) kinetik chegarasi quyidagi formula bilan ifodalanadi.

$$\frac{dG_k}{d\tau} = k \cdot G_k \cdot P_{O_2}$$

Diffuziya oblastida koks qavatma-qavat yonadi. Oldin yuqori qismi, keyin pastki qismlari oksidlanadi.

$$\sqrt{G_k} = \sqrt{G_k^0} - a\sqrt{D \cdot \tau \cdot P_{O_2}}$$

τ - vaqt, K – reaksiya tezlik konstantasi, P_{O_2} – kislorodni parsial bosimi, G_k , G_k^0 – koksni reaksiya boshlanishidan oldingi va keyingi og‘irligi, a – proporsionallik koeffitsiyenti, D -g‘ovak donachadagi (katalizatoridagi) kislorodni diffuziya koeffitsiyenti.

Katalizator zarrachalarining tarkibi – (uni granulometrik tarkibi ham deyiladi) – katalizator zarrachalarini o‘lchamlari bilan xarakterlanadi. Tekshirilayotgan katalizatorni zarrachalarini katta-kichikligini aniqlash uchun elak yoki dispersiya usuli qo‘llaniladi.

Elak bilan aniqlash usulida katalizatorni ma’lum bir qismi o‘lchamlari kichiklashib boradigan elakni ustida qolgan katalizatorni massasi tortib olinadi. Katalizatorning olingan fraksiyalari sonlar bilan belgilanadi. Bu sonlar elakni tartib

raqamini bildiradi. Masalan, birinchi elakdan o'tib va 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.

9 – jadval

Elaklar sistemasi jadvali

MDH			AQSH			Germaniya		
Elak, raqami	Teshikning tomonlari o'lchami, mm	1sm ² dagi teshiklarni soni	Elak	Teshikning tomonlari o'lchami, mm	1dyuym dagi teshiklarni soni	Elak	Teshikning tomonlarini o'lchami, mm	1sm ² dagi teshiklarni soni
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

AQSH shkalasi (Teylor shkalasi) bo'yicha elakning raqami 1 dyuym chizig'iga nechta teshik to'g'ri kelsa, shu bilan belgilanadi. Teylor sistemasida ham (meshlar) shunday belgilanadi. Germaniya sistemasida elakni raqami 1sm² ga to'g'ri keladigan teshiklarning kvadrat ildizidan chiqarilgan songa teng.

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

$$d_{\text{экв}} = \frac{18\eta - V_{oc}}{(\rho_{\text{зам}} - \rho_c)g} \quad d^2 = \frac{18\eta - V_{oc}}{(\rho_{\text{зам}} - \rho_c)g}$$

bunda $d_{\text{экв}}$ – zarrachalarni ekvivalent diametri,

η, ρ - muhitni yopishqoqlik va zichligi,

V_{os} – cho'kish tezligi,

ρ_{kat} – qattiq zarrachani ehtimol zichligi,

g – erkin tushish tezlanishi, ρ_s – suyuqlikni ehtimol zichligi.

Katalizator ishlab chiqarishda materiallarni dispersligini oshirish uchun har xil texnologik usullar qo'llaniladi: cho'ktirish, maydalash va x.k.

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

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

bu yerda;

u – bo'linish darajasi. d – zarrachalarni diametri, τ_n – standart o'zgaruvchanlik, d^1 – hamma zarrachalarning o'rtacha arifmetik diametri.

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

bu yerda η_i / N - diametrlari tanlab olingan intervaldagi zarrachalar soni.

Mundarija

	Kirish	
1.	Katalizning ahamiyati va uning nazariy asoslari. Katalitik reaksiyalar va ularning ahamiyati	6
1.1.	Katalizning klassifikatsiyasi (sinflanishi)	7
1.2.	Katalizning umumiy xususiyatlari	
1.3.	Katalizatorlarni reaksiya muvozanatiga ta'siri	8
1.4.	Katalizator ta'sirida qaytar reaksiyaning tezlanishi	9
2.	Katalitik jarayonlarni sanoatda tutgan o'rni va vazifalari	9
2.1.	Katalizator to'g'risida umumiy tushunchalar	11
3.	Gomogen kataliz va uni borish mexanizmi	14
3.1.	Kislota-asos katalizi	18
4.	Geterogen kataliz	20
4.1.	Geterogen katalitik jarayonlarning bosqislari	20
4.2.	Katalizator aktivligiga turli faktorlarning ta'siri	21
4.3.	Katalizatorning maydalanganlik darajasining ta'siri	24
4.4.	Katalizatorni eskirishi	24
5.	Katalizatorlar haqida	25
5.1.	Katalizator tayyorlash usullari	26
5.2.	Katalizatorlarni qaytarilishi	28
5.3.	Katalizatorni xizmat vaqti	29
6.	Katalizator zaharlari	31
6.1.	Promotrlar (aktivatorlar)	37
7.	YOyuvchilar (tashuvchilar)	40
7.1.	Alyuminiy sub'oksidlari	41
7.2.	Glinazem va uni gidratlarining xossalari	42
7.3.	Alyuminiy oksidini olish usullari	43
8.	Katalizning asosiy nazariyalari	45
8.1.	Katalizning fizikaviy nazariyasi	47
9.	Kimyoviy adsorbsiya	50
10.	A.A.Balandinning multiplet nazariyasi	54
10.1.	Katalizni multiplet nazariyasining asosiy qoidalari	55
10.2.	Geometrik muvofiqlik prinsipi	56
10.3.	Energiyaviy muvofiqlik (mos kelishi)	61
11.	N.I.Kobozevning ansambllar nazariyasi	63
11.1.	Katalizning elektron nazariyasi	68
12.	G.Teylorning energetik nazariyasi	70
12.1.	S.Z.Roginskiyning kimyoviy nazariyasi	72
13.	Katalizatorning ayrim xususiyatlari	75
13.1.	Katalizatorning zichliklari	75
13.2.	Katalizatorni aktiv komponentlarining yuzasi	82
13.3.	Katalizatorni mexanik qattiqligi	82

13.4.	Katalizatorning fazoviy tarkibi	83
13.5.	Katalizatorni kislotali-ishqorli xususiyatlari	84
13.6.	Kislotali xususiyatga ega bo'lgan qattiq katalizatorlar	84
14.	Katalizatorni stabilligini (turg'unligini) aniqlash	84
	Adabiyotlar	90

Adabiyotlar

1. Бремер Г., Вендландт К.П. Введение в гетерогенный катализ. –М.: «Мир», 2006. –359 с
2. Turobjonov S.M. Neftkimyosintez asoslari –T.: ToshDTU, 2005. –162 b
3. Turobjonov S.M., Nazarbekov M.K.,yu Sanoat katalizi –T.: ToshDTU, 2006 - 92 b.
4. Крылов О.В. - Гетерогенный катализ в промышленности –М.: «Мир», 2006. –254 с
5. Turobjonov S.M. Kimyoning maxsus boblari O'quv uslubiy qo'llanma. –T.: ToshDTU, 2007 -116 b
6. Nazarbekov M.K., Yuldoshev R.X. Sanoat katalizi fanidan uslubiy ko'rsatmasi–T.: ToshDTU, 2010- 62 b.
7. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы –М.: «Мир», 2010. 176с.
- 8.
- 9.
10. Назарбеков М.К., Юлдашев Р.Х. Многофункциональная технология целевого термического расщепления криогена //Республиканская научно-техническая конференции -Ташкент: ТашГТУ, 2013.

<https://www.books.google.co.uz>

<http://www.infomine.ru>

www.Google.uz

www.Ziyo.net

