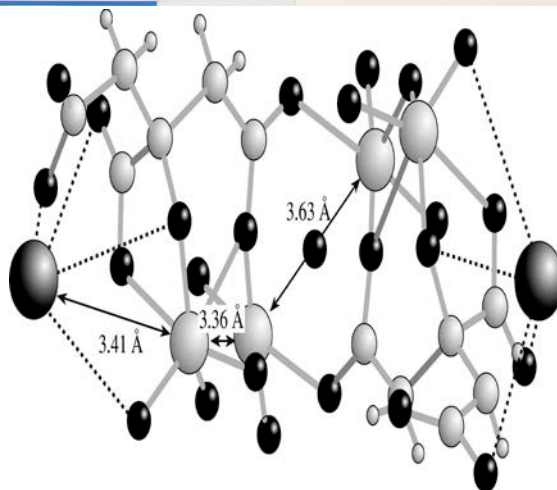
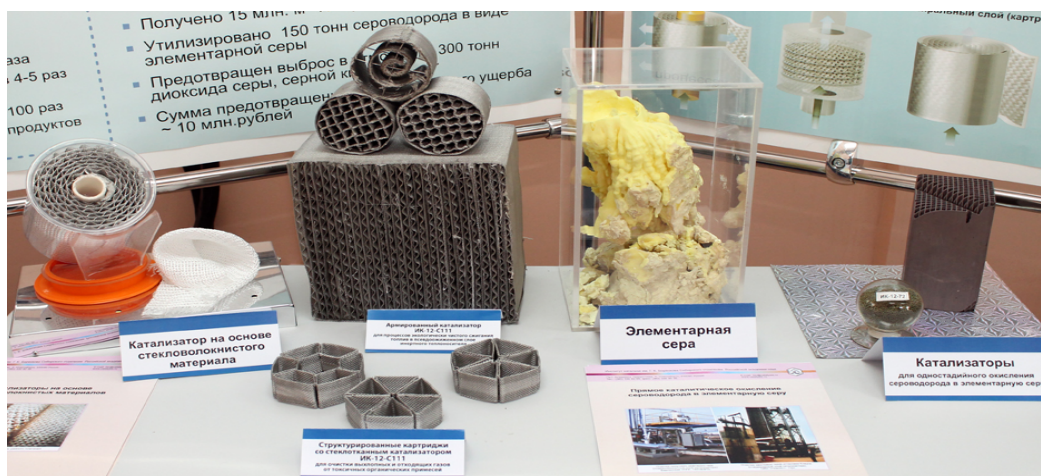


K.G.KARIMOV, M.B.UMAROVA

HEFT VA GAZ KIMYO SANOAT KATALIZI



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

K.G.KARIMOV, M.B.UMAROVA

HEFT VA GAZ KIMYO SANOAT KATALIZI

O‘zbekiston respublikasi oily va o‘rta maxsus ta‘lim vazirligi
tomonidan talabalar uchun darslik sifatida tavsiya etilgan

TOSHKENT - 2020

“Neft va gaz kimyo sanoati katalizi” darsligida katalizning maqsadi va vazifasi, neftni neft mahsulotlarini qayta ishlashda katalizatorlarni qo'llashning nazariy asoslari, katalizator tayyorlashda ishlatiladigan yoyuvchilar hamda ularning barqarorligini oshirish, aktivligini qayta tiklash va tayyorlash usullari kiritilgan. Shuningdek, hozirgi kunda ma'lum bo'lgan kataliz jarayoniga bag'ishlangan nazariyalar ham batafsil so'z yuritilgan.

Talabalarni bu fandan olgan bilimlarini yanada mustahkamlash va mavzularni qayta takrorlab xotirada saqlab qolishni osonlashtirish maqsadida bayon etilgan materiallarga tegishli ma'ruza matnlari, amaliyot va laboratoriya mashg'ulotlari hamda glossariylar berilgan.

Mualliflar: K.G.Karimov, M.B.Umarova

**Taqrizchilar: A.G.Mahsumov-TKTI “NGQIKT” kafedresi k.f.d.,
professor.**

**X.M.Mahkamov-O'ZKFIT O'zKFTI direktori,
k.f.d., professor.**

So‘z boshi

Kataliz hodisasi tabiatda juda ko‘p uchraydi. O‘simlik va hayvon organizmidagi ko‘pchilik jarayonlar biokatalizatorlar (fermentlar) ta‘sirida bo‘ladi. Bunday katalizatorlarning ba‘zilari qadim zamonlarda ham ma‘lum bo‘lib, ularni inson o‘z ehtiyoji uchun (masalan, hamiroshirish, uzum va mevalarni bijg‘itib spirtli ichimliklar va sirka olish uchun) foydalanganlar. Katalizator qo‘llanilganda texnologik jarayonlar soddalashtirilib, sanoat uskunalarning texnika iqtisodiy ko‘rsatkichlari anchagina ko‘tariladi. Kataliz hodisasini o‘rganishda olingan natijalar kimyo sanoatining kataliz hodisasi qiziqish uyg‘otdi va bu sohada anchagina muvaffaqiyatlarga erishildi.

Ushbu o‘quv darsligida katalizning maqsadi va vazifasi, neftni va neft mahsulotlarini qayta ishlashda katalizatorlarni qo‘llashning nazariy asoslari, katalizator tayyorlashda ishlatiladigan yoyuvchilar hamda ularning barqarorligini oshirish, aktivligini qayta tiklash va tayyorlash usullari keltirilgan. Kataliz nisbatan kam o‘rganilgan soxalardan xisoblanadi va shu sababli jaraenda sodir bo‘ladigan jaraenlarni nazariy jixatdan tushuntirish maqsadida xozirgi kunda ma‘lum bo‘lgan kataliz jaraeniga bag‘ishlangan nazariyalarga ham etarlicha ma‘lumotlar keltirilgan. Darslikda keltirilgan ma‘ruzalar ko‘p yillar davomida mualliflar tomonidan bakalavr va magistr larga o‘qib kelingan materiallar asosida shakllantirilgan bo‘lib kataliz jaraenining barcha jabxalarini yoritishga harakat qilingan. 1960 yillardan boshlab gomogen katalizatorlariga e‘tibor kuchaydi chunki bu turdagi katalizatorlar geterogen katalizatorlariga nisbatan qator afzalliklarga ega ekanliklarini ko‘rsatdi. SHu sababli elementlar davriy sistemasining VIII gurux vakillarining kompleks birikmalari ishtirokida olib boriladigan katalitik jaraenlar kimyoning tez rivojlanib boraetgan soxalaridan hisoblanadi.

Kompleks katalizatorlar olefin molekulalarini, atsetilenlarni, uglerod oksidini, azotni, to‘yingan uglevodorodlarni aktivlashtirish qobiliyatiga ega. Bu esa, yangi katalitik jaraenlar yaratishga imkon beradi.

Sanoat miqyosida kompleks katalizatorlari ishtirokida olefinlarni polimerlash, etilenni oksidlab atsetaldegid olish, tarkibida kislorod saqlagan turli moddalar sintez qilish va xokazo jaraenlarni amalga oshirish mumkin. Kompleks katalizatorlar qator hollarda jaraenni yumshoq sharoitda amalga oshiradi, geterogen katalizatorlarga qaraganda bir atomga hisoblaganda yuqori aktivlikka egadir. Bundan tashqari kompleks katalizatorlar tanlab ta‘sir qilish xususiyatiga ega va katalitik jaraenning mexanizmini o‘rganishda ham katta axamiyatga ega.

Mazkur darslik kataliz fanini o‘rganaetgan bakalavr va magistr larga bag‘ishlangan bo‘lib, turdosh sohalar mutaxassislari uchun ham foydali bo‘lishi mumkin.

KIRISH

NEFT VA GAZNI QAYTA ISHLASHDA KATALITIK REAKSIYALAR VA ULARNING AHAMIYATI

Kataliz soʻzi grekcha boʻlib, uning maʼnosi parchalanish yoki emirilish demakdir. Lekin katalizator tushunchasi butunlay boshqa maʼnoni bildiradi. Reaksiyani tezlatuvchi moddalar katalizatorlar deb, ular ishtirokida boruvchi reaksiyalar esa katalitik reaksiyalar va bunday reaksiyalarni borish hodisasini kataliz deb ataladi. Kataliz xodisasi 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 soxasida keng foydalaniladi. Kataliz yordamida yangi moddalar hosil qilishga muvaffaq boʻlindi. Katalizator qoʻllanilganda texnologik jarayonlar soddalashtirilib, sanoat uskunalarining texnika iqtisodiy koʻrsatkichlari anchagina koʻtariladi. Kataliz hodisasini tekshirishda, olingan natijalar kimyo sanoatini (talablariga bevosita javob bergani uchun) kataliz hodisasiga qiziqish juda koʻpaydi va bu sohada anchagina muvaffaqiyatlarga erishildi. Sunʼiy kauchuk olish, vodorod va azotdan ammiak olish, sunʼiy usullar bilan spirt, polimerlanish jarayonlari yordamida turli plastmassalar olishda, yoqilgʻi sanoatida, shuningdek, sanoatning boshqa tarmoqlarida keng ravishda katalizatorlardan foydalaniladi. Hozirgi kimyo sanoatining katalizator ishlatilmaydigan tarmogʻi juda kam. YAqingacha, asosan kataliz jarayonlar amaliyotigagina ahamiyat berib kelingan edi, faqat soʻnggi vaqtlardagina uning nazariyasiga alohida eʼtibor berila boshlandi. Kataliz nazariyasini yaratishda MDH olimlari A.A. Balandin, N.I. Kobozev, S.Z. Roginskiy, G.K. Boreskov, B.A. Kazanskiy, A.S. Sultanov va boshqalar muhim oʻrin tutganlar.

Respublikamizga neftni qayta ishlash sanoati yangi jarayonlarining kirib kelishi rangsiz neft mahsulotlarini (benzin, kerosin, dizel yoqilgʻisi) koʻplab ishlab chiqarishga olib kelmoqda. Neftni kompleks qayta ishlash sohasida, ayniqsa, yuqori sifatli neft mahsulotlari – benzin, kerosin, dizel yoqilgʻisi, moylar, spirtlar, plastifikatorlar, qattiq parafinlar va boshqa qimmatbaho kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarish uchun yangi katalitik jarayonlarni sanoatga tatbiq qilish bilan bir vaqtda (katalitik kreking, katalitik riforming, alkillash, polimerlash, gidrotozalash va hokazo jarayonlar uchun) yangi katalizatorlarni sintez qilish va sanoatga joriy qilish lozim. Bir reaktorda yuklangan polifunksional katalizator yordamida ikki-uch jarayonni olib borish yuqorida koʻrsatilgan kamchiliklarga barham berishga yordam beradi. Neftni qayta ishlash va neft kimyosi sanoatida hozirgi vaqtda sanoat miqyosida juda koʻp katalizatorlar ishlab chiqarilmoqda.. 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 bo'lishlari kerak, bu esa o'z navbatida katalizatorning yuzasiga bog'liq bo'lib, u 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 haroratga chidamliligi, regenerirlashning osonligi, tayyorlashning soddaligi va arzonligi. Katalizatorning ishga yaroqliligi (aktivligi) uni tayyorlashda ishlatilgan materiallarga va ishlab chiqarish sharoitiga bog'liqdir. Katalizatorning uzoq muddat ishlashi, uning optimal ish sharoitini to'g'ri olib borishga bog'liqdir. Ishlash sharoitlariga rioya qilmaslik katalizatorning tezda ishdan chiqishiga olib keladi. Hozirgi zamon katalizatorlari murakkab va ko'p komponentli aralashmalar va birikmalardan tuzilgan bo'lib, ularning tarkibiga aktivlovchi (promotor) qo'shimchalar kiritilgan bo'ladi. Katalizatorlarni tayyorlash uchun ko'pincha 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.

Katalitik reaksiyalar va ularning ahamiyati

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

E – aktivlanish energiyasi bo'lsin. Katalizator reaksiyaning aktivlanish energiyasini ma'lum sharoitda molekulalarni o'zaro kuchini 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 ko'rsatilgan (1 - jadval).

Ayrim moddalarni aktivlanish 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	-

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, efirlarni 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 ($3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$) da reagentlar gaz holatda, katalizator (Fe, Pt) esa qattiq holatda bo'ladi. Bu xilda sinflash faqat rasman bo'libgina qolmasdan, harakterlidir. 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.

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).

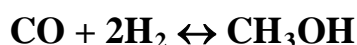
Etil spirtini turli katalizatorlar yordamida parchalash.

Katalizatorlar	Reaksiyaning yo‘nalishi
Maxsus Cu(200-250 ⁰ S)	CN ₃ COOC ₂ H ₅ + 2H ₂ etilatsetat efir
Al ₂ O ₃ (350 ⁰ S)	C ₂ H ₄ + H ₂ O etilen
Al ₂ O ₃ (250 ⁰ S)	(C ₂ H ₅) ₂ O + H ₂ O atseton (keton)
Aktivlangan Cu(200 ⁰ S)	CH ₃ CHO + H ₂ sirka aldegidi
ZpO·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.

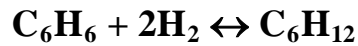
Katalizatorlarning reaksiya muvozanatiga ta‘siri

Katalizatorlar nazariy yo‘l bilan hisoblab topilganiga qaraganda ko‘p mahsulot hosil qilishga yordam bermaydi. YA’ni muvozanat konstantasining qiymatini o‘zgartirmaydi ($f(k) = \text{const}$). Katalizatorlar nazariy jihatdan hosil bo‘lishi kerak bo‘lgan mahsulot miqdorini qisqa vaqt ichida olishga imkon beradi xolos, masalan, $H_2 + J_2 = 2HJ$ reaksiyaning muvozanati katalizatorlarsiz va turli katalizatorlar ishtirokida mukammal tekshirilgan. 350⁰S da HJ ning dissotsiyalanish darajasi katalizatorlarsiz 0,186 ga, Pt katalizator ishtirokida esa 0,19 ga teng bo‘lgan. 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, CrO₃ 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, 200-240⁰C da benzol faqat siklogeksanga, 260-300⁰S da esa, siklogeksan deyarli to'la parchalanib, benzol va vodorodga aylanadi. Oraliq temperaturada 240-260⁰C da esa bu moddalarni hammasi mavjud bo'ladi.

KATALITIK JARAYONLARNING SANOATDA TUTGAN O'RNI VA VAZIFALARI

Katalitik jarayonlarning sanoatda tutgan o'rni va vazifalari

YAqin yillar ichida O'zbekiston neft, gaz va gazokondensat qazib olish bo'yicha nafaqat MXDda balki dunyoda 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 zahiralari juda ko'p. Bu esa gaz qazib olinganda chiqadigan (gaz bilan) gazokondensatni ishlab chiqarishni ko'paytiradi. SHuningdek neftning ham zahiralari katta, shuning uchun Buxoro neftni qayta ishlash zavodi 1997 yil ishga tushirildi (quvvati 5,5 mln. t/yil, gazokondensat bo'yicha). Gazokondensatlarni 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.

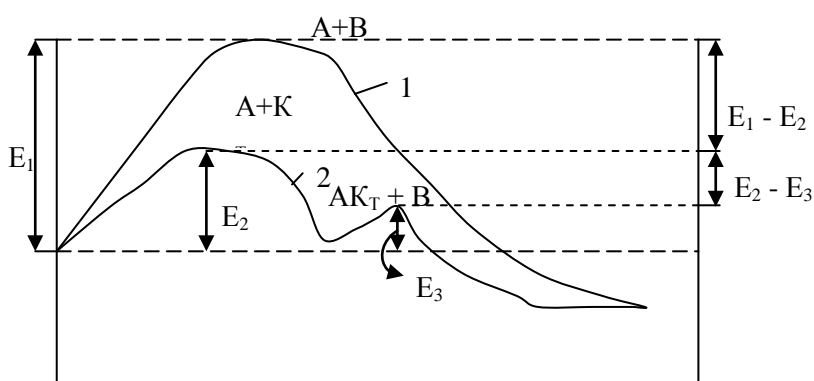
Neftni qayta ishlash sanoatiga yangi jarayonlarning kirib kelishi rangsiz (benzin, kerosin, dizel yoqilg'isi) neft mahsulotlarini ko'plab ishlab chiqarishga olib keldi. Respublikamizda xalq xo'jaligini neft mahsulotlariga bo'lgan ehtiyojini qondirib, hozirda, neft va neft mahsulotlari mustaqilligiga erishishga muvaffaq bo'lindi. Lekin neft qayta ishlash sanoatining va boshqa sohalarning yutuqlari qancha yuqori bo'lmasin – ularni rivojlanishini texnikaviy 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 harajatlarni ancha kamaytiradi. Bu erda 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.

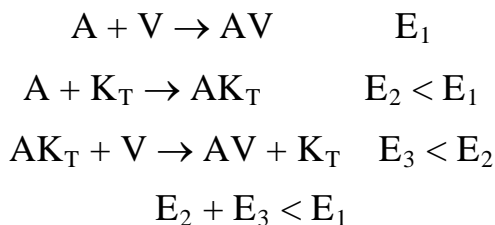
Katalizator to'g'risida umumiy tushunchalar

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 reaksiyani mexanizmiga bo'lgan ta'sirini quyidagi misolda ko'rish mumkin. Energiya aktivligi E_1 bo'lgan bir bosqichli reaksiya ketayotgan bo'lsin, $A + V = AV$

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

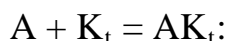


1 – rasm. Katalizator va katalizatorsiz reaksiyalar energiyasining o'zgarishi.

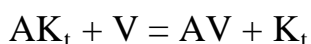


1 – egri chiziq – reaksiya katalizator ishtirokisiz borganda.

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.

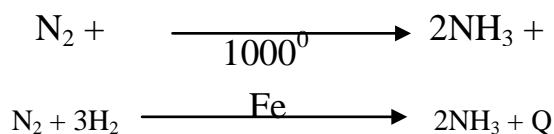


Keyingi bosqichda aktivlangan kompleks ikkinchi reagent bilan mahsulot hosil qiladi va katalizator yangi siklda ishtirok etishga tayyor bo'ladi.



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 tizimni) katalizator ishtirokida va katalizatorsiz bir xil bo'lib qoladi. Demak, katalizator kimyoviy muvozanatni o'zgartira olmaydi, chunki u reaksiya yo'nalishiga bog'liq emas. Katalizatorning vazifasi reaksiya muvozanati tezligini o'zgartirishdadir. Katalizator termodinamik mumkin bo'lgan reaksiyalarni tezligini oshiradi, termodinamik mumkin bo'lmagan reaksiyalarni tezligini o'zgartira olmaydi. Ba'zi bir kimyoviy reaksiyalar aktivlanish energiyasi katta bo'lganligi uchun katalizatorsiz umuman bormaydi. Yuqori energiya to'sig'ini temperaturani 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 1000⁰S dan yuqori darajaga ko'tarish kerak. Shunda ham reaksiya muvozanatida hosil bo'ladigan mahsulot juda oz miqdorda bo'ladi.

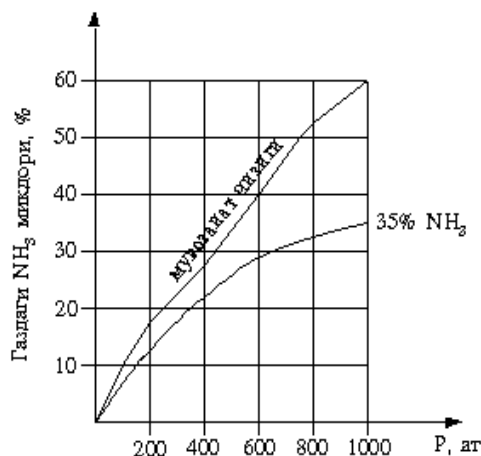


$$E_0 = 280 \text{ kJ/mol}$$

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

$$E_0 = E_1 - \text{aktivlanish energiyasi.}$$

$\text{N}_2 : \text{H}_2 =$ 1:3	P, at	$\text{NH}_3, \%$	E, kJ/mol
$T = 200^0\text{S}$	300	89,94	55,8
$T = 200^0\text{S}$	1000	98,29	66,8

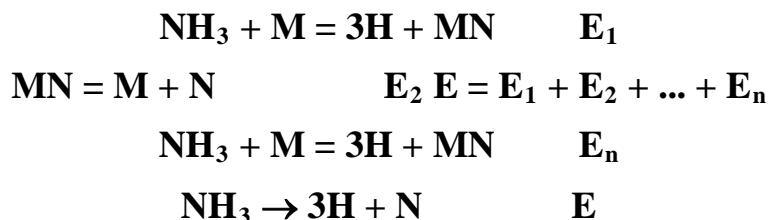


2-rasm. Ammiakni chiqishini bosimga bog'liqligi.

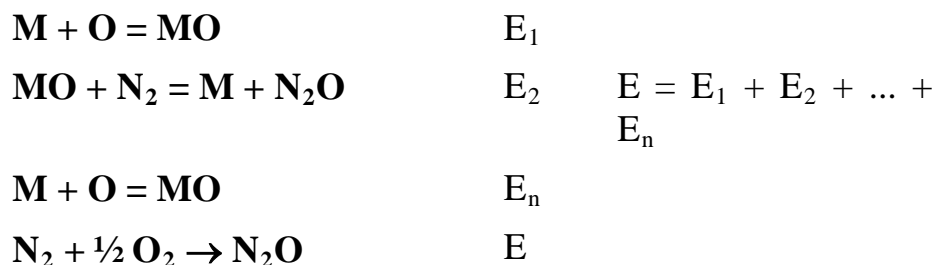
Ammiakning sintezi temir katalizatori ishtirokida, gazlarning hajmiy tezligi 30000 soat⁻¹ bilan boradi. Temperaturani oshishi bilan ammiakni hosil bo'lishi kamayadi. Temir asosida olingan katalizator ishtirokida ammiakni sintez qilish reaksiyasini energiya to'sig'i, aktivlanish energiyasi – 160 kJ/mol gacha pasayadi va jarayoni yuqori tezlikda, yuqori bosimda, 400-500⁰S da olib boriladi. Boshlang'ich moddalar bu sharoitda 20-35% gacha reaksiyaga kirishadi.

Katalizatorli reaksiyalarning borish mexanizmi.

Katalizatorli reaksiyalarning borish mexanizmi, katalizning kimyoviy nazariyasi bilan tushuntiriladi. Bu nazariya oraliq birikmalar nazariyasi deb ham aytiladi. Bu nazariyaga muvofiq, gomogen katalizda jarayonning tezlanishiga asosiy sabab aktivlanish energiyasining 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, ularning borligini turli usullar bilan aniqlash mumkin. Metall (M) katalizatorlar ishtirokida ammiakni parchalash uchun quyidagi mexanizm taklif qilingan:



Haqiqatdan, bu reaksiyada metall nitrid (MN) oraliq modda (birikma) hosil bo'lganligi tajribada tasdiqlangan. Maydalangan Cu, Pd, Fe, Co, Ni, Ag metallari (N₂ + O₂) aralashmasini suvga aylanish reaksiyasida katalizator bo'la oladi. Lekin bu metallarda katalizatorlik xossasi faqat ularni oksidlari, vodorod bilan qaytarilishi mumkin bo'lgan temperaturadan yuqori temperaturada namoyon bo'ladi. Bu kuzatishlardan (N₂ + O₂) aralashmaning metall katalizatorlar ishtirokida suv hosil qilish reaksiyasi birin-ketin boradigan oksidlanish – qaytarilish reaksiyalardan iborat degan xulosa chiqarilgan.



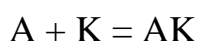
Metafosfit kislotaning kaliy persulfat bilan oksidlanish reaksiyasida NJ – kislotasi katalizator vazifasini bajaradi. Bu reaksiya katalizator mavjudligida quyidagi bosqichlar bilan boradi:



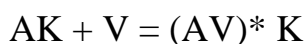


Bu birin-ketin boradigan (b, v) reaksiyalardan, har qaysisi – (a) reaksiya aktivlanish energiyasidan kichik bo‘ladi. $E_a = E_b + E_v$: SHunga ko‘ra, (b, v) reaksiyalar umumiy (a) reaksiyaga nisbatan tez boradi. Bu katalizni kimyoviy nazariyasidir, faraz qilaylik:

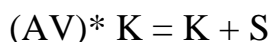
a) $A + V = S$ reaksiyasi K katalizator ishtirokida boradigan bo‘lsin, bu reaksiya quyidagi bosqichlar bilan boradi.



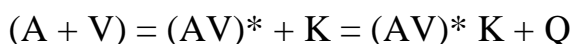
b) Bu AK oraliq birikma ikkinchi komponent bilan aktiv kompleks hosil qiladi:



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

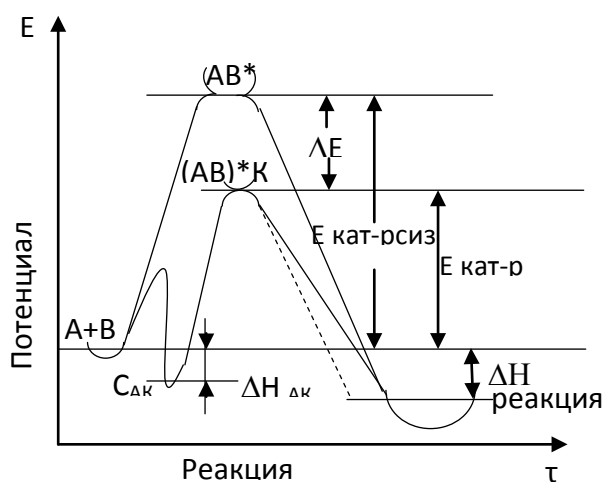


Agar katalizator ishtirokisiz hosil bo‘lgan aktiv kompleks, katalizator mavjudligida hosil bo‘lgan aktiv kompleksga o‘tganda issiqlik ajralsa, ya’ni,



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

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



3-rasm. Katalizatorli va katalizatorsiz reaksiyalarning borish grafigi. 1 – katalizatorsiz boruvchi reaksiya, 2 – katalizator ishtirokida boruvchi reaksiya, ya’ni katalitik reaksiya

Agar bunda, masalan, $T = 300^0K$ da, $\Delta E = 10000 \text{ kal/mol}$ bo‘lsa, reaksiya tezligi

$$W = e^{E/RT} \text{ bo‘lsa, unda}$$

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

katalizatorli katalizatorsiz

$$W = 1 - (E+10000)RT/1-E/RT = 1^{-10000/1.98 \cdot 300} = 2,5 \cdot 10^8$$

Reaksiya tezligi (W) katalizator ishtirokida katalizator bo'lmaganga nisbatan $2,5 \cdot 10^8$ marta tez boradi.

GOMOGEN KATALIZ VA UNING MEXANIZMI

Gomogen jarayonlarning xususiyatlari va asosiy qonuniyatlari

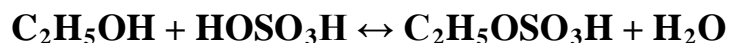
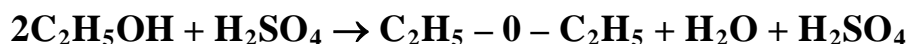
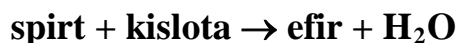
Bir xil fazada ketuvchi jarayonlar gomogen jarayonlar deyiladi. Bularga: gaz-gaz (G-G), suyuq-suyuq (S-S) va qattiq-qattiq (q-q) sistemalar kiradi. Sanoatda gomogen jarayonlar kam qo'llanadi. Chunki o'ta gomogen sistemalarni olish qiyindir. Masalan, 1 ml distrlangan suvda 20 000 dan 30 000 gacha chang zarrachalari bo'ladi. SHuning uchun shartli ravishda gaz yoki suyuq fazada boruvchi reaksiyalarga gomogen jarayonlar deb qaraladi. Gomogen jarayonlarni olib borishda barcha turdagi reaktorlar qo'llaniladi. Bular reaktorlarning aralashish rejimiga qarab siqib chiqaruvchi reaktorlar, to'liq aralashiruvchi, to'liq aralashiruvchi oqimli va reaktorlar kaskadi. Yana harorat rejimiga qarab adiabatik, politermik, va izotermik reaktorlar. Gomogen jarayonlarini olib boruvchi reaktorlar geterogen reaktorlarga qaraganda tuzilishi, ishlash prinsipi soddaroq va qulayroq bo'ladi. Barcha real apparatlar ideal siqib chiqaruvchi bilan to'liq aralashiruvchi apparatlarning o'rtasidagi oraliq holatini egallaydi. Real reaktorlarda jarayonning harakatlantiruvchi kuchi DS ideal reaktorlarga qaraganda kichik bo'ladi. Gomogen reaktorlarda aralashirish faqatgina jarayonning boshlanishida yaxshi samara beradi. Kinetik oblastda esa aralashirish reaksiya tezligini kamaytiradi. Ayrim hollarda qayta isitish paytida, isituvchi moslamadan chiqayotgan issiqlikni reaksion aralashmaga to'liq etkazib berishda aralashirish kinetik oblastda ham yaxshi samara beradi. Reaktor tuzilishi muhitning holatiga (gaz, suyuq), jarayon parametriga, moddalar xossasiga bog'liqdir. Deyarli barcha reaktorlarda ozmi, ko'pmi aralashish bo'ladi. U D S ni va jarayonning umumiy tezligini kamaytiradi. SHuning uchun, ideal aralashiruvchi model formulalarida to'g'rilovchi koeffitsientlar kiritiladi va chegaraviy sharoit ko'rsatiladi. Bu koeffitsientlar tajriba asosida topiladi. Tezlikka ko'proq ta'sir etadigan aralashirish bu reaktor uzunligi yoki balandligi bo'yicha aralashirishdir. Oqim bo'yicha va perpendikulyar aralashirish esa kam ta'sir etadi. Agar aralashirish DS ni keskin kamaytirsam va miqdoriy taxlil qilish uchun ma'lumot yo'q bo'lsa, u holda apparatning hisob – kitobi to'liq aralashiruvchi uchun qo'llaniladigan formuladan topiladi. Suyuq fazada xajm birligiga nisbatan jarayon tezligi gaz fazaga qaraganda ming marta ko'p bo'ladi. Molekulyar diffuziya koeffitsienti esa ming marta kichik bo'ladi. SHuning uchun suyuq fazada jarayon ko'pincha diffuziya oblastida ketadi. Suyuq jarayonlarni intensivlashda aralashirish hal qiluvchi

axamiyatga ega. Aralashtirish yana bir jinsli fizik aralashmani hosil qilib, issiqlik almashinishini tezlashtirib beradi.

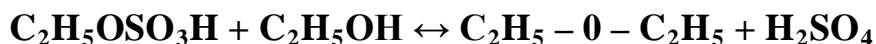
Gomogen kataliz.

Gomogen kataliz deb reaksiyaga kirishuvchi reagentlar bilan katalizatorlar bir xil fazada bo'lishiga va jarayon shu fazada ketishiga aytiladi. Bir jinsli fazalarda katalitik reaksiyalarni olib borish oson va qulaydir. Gomogen kataliz suyuq va gaz muhitida bo'lishi mumkin. Reaksiya mexanizimi oraliq mahsulotlarning olingan fazada hosil bo'lishiga asoslangan. Oraliq kompleks beqaror bo'lgani uchun parchalanib katalizator qayta tiklanadi. Gomogen kataliz jarayonida reagentlar bilan katalizatorlarning ta'sirlashuv turiga qarab quyidagicha klassifikatsiyalanadi (sinflanadi): oksidlovchi-qaytaruvchi va kislota-asosli. Fazoviy holatiga qarab: suyuq fazali eritmada va gazfazali. Eritmalarda katalizator sifatida kislotalar (kation N^+) asoslar (anion ON^-), metall ionlari (Me^+ , Me^{2+}) hamda erkin radikal hosil qiluvchi moddalar qo'llaniladi. Efirlarning gidrolizi, efirlanish, alkillash, suyuq fazada olefinlarni polimerlanishi gomogen katalizga misol bo'ladi.

a) efirlanish:

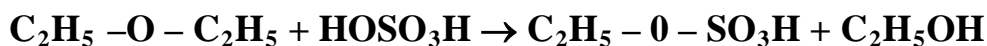


etilsulfat kislota



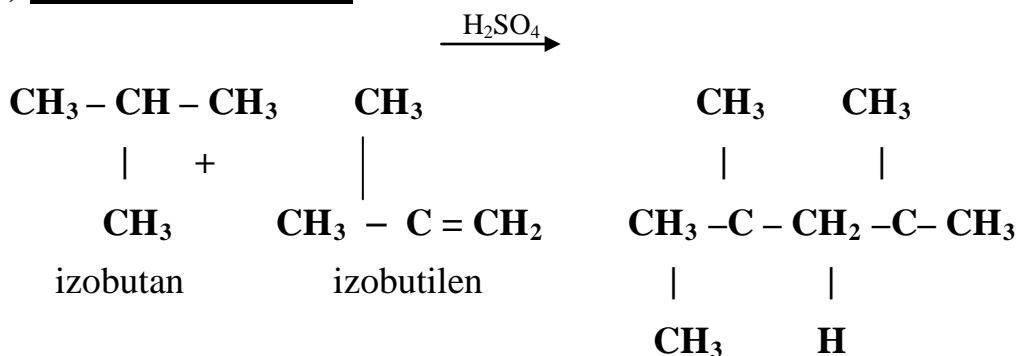
dietil efir

b) efirlarning gidrolizlanishi:

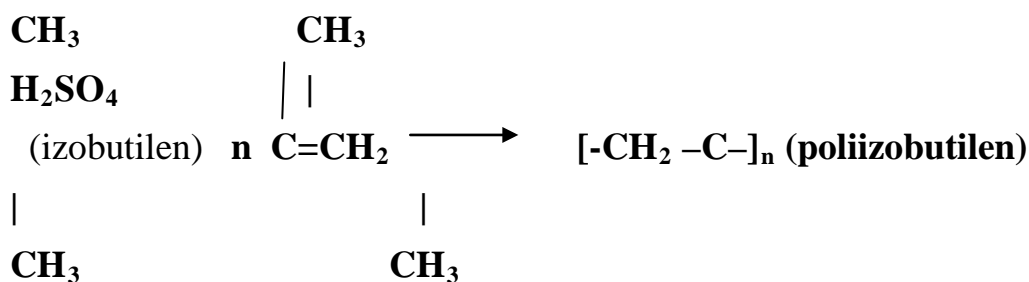


etilsulfat kislota

v) olefinlarni alkillash:



g) olefinlarni polimerlash:



Kislota – asos katalizi

Ko‘pchilik reaksiyalar uchun N_3O^+ va ON^- ionlari katalizatoridir. Demak, kuchsiz kislota va asoslar katalitik aktivligi

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

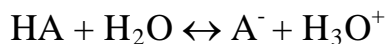
Kuchli kislota va asoslarda esa ularning katalitik aktivligi kislotalik funksiyasiga N_O (yoki asoslik funksiya) bog‘liq. N_O ba‘zan Hammet funksiyasi deb ham ataladi.

$$N_O = -\lg h_O; h_O = [(\text{AH}_3\text{O}^+)/(\text{AH}_2\text{O})] \cdot (\text{YA}/\text{YAH}^+)$$

YA, YAH^+ ionlanmagan va ionlangan asosning aktivlik koeffitsienti. Suyultirilgan eritmada $\text{AN}_2\text{O} = \text{YA} = \text{YAH}^+ \approx 1$ va demak, $\text{AN}_3\text{O}^+ \approx [\text{N}_3\text{O}^+]$ bo‘ladi. Ma‘lum kislota turli konsentratsiyada turlicha N_O qiymatga ega bo‘ladi. Turli kislota bir xil N_O qiymatida baravar katalitik aktivlikka ega bo‘ladi.

$$rK = A - H_O, A - \text{const (turg‘un son)}$$

Tajribalar ko‘rsatishicha, ma‘lum muhitda (kislota - ma‘lum konsentratsiyasida) (YA/YAH^+) nisbati - qiymati asos - A ning tabiatiga bog‘liq emas. SHunday qilib, h_O - qiymati asosan muhitning sharoitiga bog‘liq. h_O - qiymati qancha katta bo‘lsa, AN^+/A nisbat qiymati ham shunchalik katta bo‘ladi, ya‘ni ma‘lum asos protonlashgan bo‘ladi. SHunday qilib, h_O - qiymati muhitning proton berish qobiliyatini harakterlaydi, shunga ko‘ra h_O ni muhitni kislotaliligi deyiladi. Agar reaksiyon aralashmaga kislota bilan birga shu kislota tuzi qo‘shilsa, katalitik effekt ortadi. Vaxolanki, tuz ta‘sirida kislotali dissotsiyalanishi 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. Ikkinchi tuz effekti.

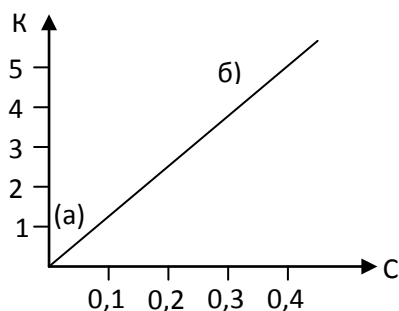


K_S – kuchsiz kislota elektrolitik dissotsiatsiyasi

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

bunga A_1^- tuz qo'shilsa, K_S katta bo'ladi, ya'ni

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



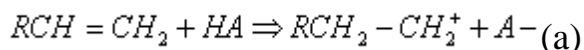
4-rasm. Dissotsiyanlanish koeffitsientining modda konsentratsiyasiga bog'liqligi.

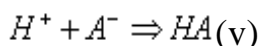
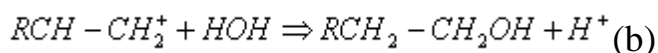
Reaksiyon aralashmaga kislota bilan bir qatorda boshqa kislota tuzi qo'shilganda ham katalitik effekt ortadi. Bu hodisa birlamchi tuz effekti deyiladi. Bu hodisaga sabab tuz qo'shilganda eritmaning ion kuchi ortadi. N_3O^+ ning termodinamik aktivligi ortadi, aktiv massalar qonuniga binoan tezlik oshadi.

Birinchi tuz effekti

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

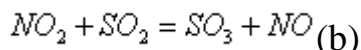
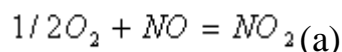
Kislota-asosli (ionli) katalizning eritmadagi mexanizmi quyidagicha boradi: katalizator bilan reaksiyaga kirishuvchi moddalar o'zaro protonlarni almashtiradilar. Kislotali katalizda proton (yoki musbat ion) avval katalizator dan reaksiyaga kirishuvchi molekulaga o'tadi. Asosli katalizda esa katalizator reagent molekulasiga nisbatan avval proton aseptori yoki anion donori bo'lib ishtirok etadi. Keyingi bosqichda proton qaytar yo'nalishda harakatlanadi va katalizator o'z xossasini tiklaydi. Katalizator aktivligi kislota-asosli ta'sirlashuvida protonni reagentga osonlik bilan berishiga bog'liq bo'ladi (kislotali kataliz) yoki protonni reagentdan osonlikcha uzib olishga (asosli kataliz) asoslangan. Katalizator aktivligi kislota va asoslarning dissotsiatsiya konstantasi oshishi bilan ortadi. Bunday turda gidratatsiya, degidratatsiya, gidroliz, eterifikatsiya, eritmadagi polikandensatsiya reaksiyalari ketadi. Eritmada boruvchi kislota-asosli katalizga olefinlarning gidratsiyasi misol bo'la oladi. Jarayonda katalizator sifatida kislotalar (NA) qo'llanadi.





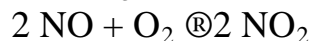
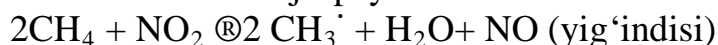
a) bosqichda katalizator donor sifatida ishtirok etadi, v) bosqichda katalizator regeneratsiyalanadi.

Ionliga eritmada ketuvchi oksidlovchi-qaytariluvchi katalitik reaksiyalar ham misol bo'ladi. Bunda jarayon o'zgaruvchan valentli metall ionlari bilan tezlashtiriladi: Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} . Masalan, SO_2 ning SO_3 ga gomogen sharoitda oksidlanishi Fe^{3+} ionlari ishtirokida $FeSO_4$ eritmasida olib boriladi. Gaz fazali gomogen katalizda reagent va katalizator gaz holatda bo'ladi. Bunday jarayonlar kam uchraydi. Misol: bug' holdagi trietil fosfat ishtirokida sirka kislotaning degidratatsiyasi, azot oksidlari ishtirokida metanning havo bilan oksidlanib formaldegidga aylanishi, suv bug'lari ishtirokida SO ning SO_2 ga oksidlanishi. Gaz fazali kataliz molekulyar va radikal zanjir mexanizmi bo'yicha ketadi. Katalitik reaksiyaning molekulyar mexanizmi katalizator va reagentlarning o'zaro atomlarini almashtirishga asoslangan. Molekulyar mexanizmida boruvchi gazli katalitik reaksiyaga misol qilib kislorod yoki xlor atomlarining ko'chib o'tishini olish mumkin. SHu holda SO_2 SO_3 ga oksidlanadi:



Gomogen katalizning radikal mexanizmi suyuq va gaz fazada ketishi mumkin. Katalizator reaksiyani zanjir mexanizimida yo'naltirib, o'zi initsiator rolini o'ynaydi. Reaksiya erkin radikallarning energiyasi xisobiga tezlashadi. Bunday mexanizm bo'yicha ayrim gaz holdagi oksidlanish reaksiyalari, suyuqlikda ketuvchi polimerizatsiya reaksiyasi boradi. Radikal mexanizmida gazfazali katalik reaksiyaga tipik misol qilib metanning formaldegidga azot oksidlari ishtirokida ketuvchi jarayonni olish mumkin. Metan azot oksidlari bilan ta'sirlashib zanjir reaksiyasini hosil qiladi va quyidagi sodda sxema ko'rinishida ketadi:

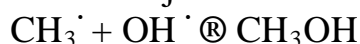
1. Zanjir paydo bo'lishi:



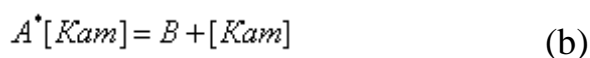
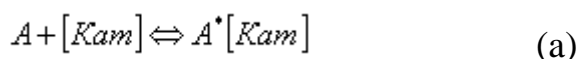
2. Zanjir o'sishi:



3. Zanjir uzilishi:



Reaksiya to‘liq va to‘g‘ri ketganda azot oksidlari formaldegid hosil bo‘lishini tezlashtiradi. Bundan tashqari oraliq reaksiyalar ham ketadi. Bunda CH_3OH , CH_2O , HCOOH , CO , va CO_2 hosil bo‘ladi. Gomogen kataliz gaz va suyuq muhitda borishi mumkin. Suyuq holatdagi katalizator bo‘lib kislotalar, ishqorlar, metall ionlari, gaz holatda-azot oksidlari va boshqalar xizmat qilishi mumkin. Gomogen katalitik jarayonlar tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyasiga, katalizator konsentratsiyasiga, harorat, bosim va h.k. ga bog‘liq. Jarayon tezligining reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator konsentratsiyasiga bog‘liqligi elementar bosqichlar tezligining nisbatidan va ularning muvozanat holatidan topiladi. Sodda holda $\text{A} \rightarrow \text{V} + \dots$ monomolekulyar katalitik jarayon ikki bosqichda ketadi:



Agar katalizning umumiy tezligi (a) bosqich bilan limitlansa, u holda kinetik tenglama quyidagi ko‘rinishda bo‘ladi:

$$\mathcal{S} = dC_B / d\tau = k_1 C_A C_{\text{Kat}}$$

agar limitlovchi bosqich (b) bo‘lsa, u holda

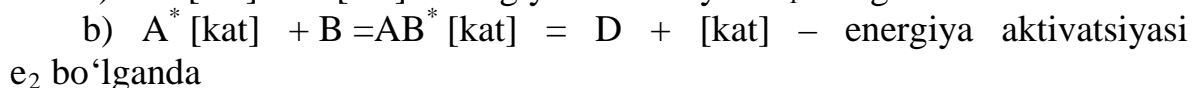
$$\mathcal{S} = dC_B / d\tau = k_2 K C_A C_{\text{Kat}}$$

bu erda: k_1 va k_2 – (a) va (b) bosqichlarning tezlik konstantalari; S_{kat} – katalizator konsentratsiyasi; K – qaytar (a) bosqichning muvozanat konstantasi.

Agar katalizator konsentratsiyasi (a) reaksiyada stexiometrik qiymatdan kichik bo‘lsa, yuqoridagilar to‘g‘ri keladi. Endi binar reaksiya uchun ko‘ramiz:



masalan, etilen gidrotatsiyasi), u quyidagi sxema bo‘yicha ketadi:



Agar a) limitlovchi (etakchi) bosqich bo‘lsa, ya’ni $e_1 \gg e_2$ bo‘lsa, u holda umumiy tezlik A reagent va katalizator (etilen gidrotatsiyasida N^+ ioniga) konsentratsiyasiga to‘g‘ri proporsional bo‘ladi. Bu holat katalizator konsentratsiyasi a) bosqichda stexiometrik qiymatidan kichik bo‘lguncha davom etadi.

$$U = dC_D / d\tau = k_1 C_A C_{\text{Kat}}$$

Agar b) bosqich limitlovchi bo‘lsa, ya’ni $e_1 \ll e_2$ bo‘lsa, u holda jarayoning umumiy tezligi $\text{A}^*[\text{kat}]$ aktiv kompleks va V reagentning konsentratsiyasini proporsional bo‘ladi.

$$U = dC_D / d\tau = k_2 C_{A^*} C_B$$

Bu erda k_2 -b) bosqichning tezlik konstantasi. $S_{A^*[\text{kat}]}$ kattalik a) qaytar reaksiyaning muvozanat konstantasi orqali topiladi:

$$K = C_{A^*} / C_A C_{\text{noz}}$$

Bundan kelib chiqib:

$$u = dC_D / d\tau = k_2 K C_A C_B C_{\text{noz}}$$

Gomogen–katalitik jarayonlarda harorat, bosim va aralashtirishning ta'siri xuddi gomogen jarayonlarning umumiy kinetik qonuniyatlariga o'xshaydi. Gomogen katalizatorlarning kamchiligi ularni tayyor mahsulot tarkibidan ajratib olish qiyin, natijada ularning yo'qolishiga olib keladi. Suyuqlik yoki gaz mahsulotlardan katalizatorlar ajratib olinayotgan vaqtda bir qismi yo'qotiladi yoki chiqayotgan mahsulot ular bilan ifloslanadi. Geterogen katalizda esa, qattiq katalizatorlarni chiqayotgan gaz yoki suyuq mahsulotdan ajratib olish osondir. Gomogen kataliz uchun asosan kamerali, minorali, issiqlik almashtirgichli trubkali, nasadkali minoralar va boshqalar qo'llaniladi. Suyuq holda bo'lsa turli aralashtirgichi bo'lgan reaktorlar qo'llaniladi.

GETEROGEN KATALIZ VA UNING MEXANIZMI

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;

Dastlabki moddalarni katalizator yuzasiga olib kelish.

Katalizator yuzasida molekullarni joylanishi va deformatsiyalanishi.

Katalizator yuzasiga adsorblanish.

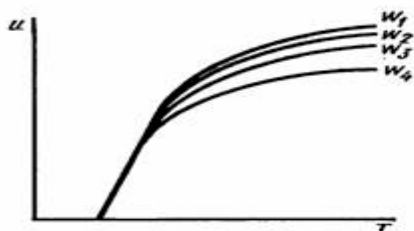
Katalizator yuzasidagi reaksiyalar.

Reaksiyada hosil bo'lgan moddani desorbsiyalanishi.

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.

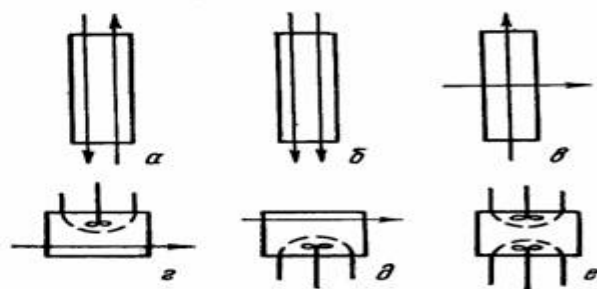
Geterogen jarayonlarning asosiy qonuniyatlari

Har xil fazada (muhitda) bo‘lgan reaksiyalarga kirishadigan moddalar orasida bo‘ladigan reaksiyalarga geterogen kimyo – texnologik jarayonlar deb ataladi. Geterogen jarayonlar mexanizmi gomogenga qaraganda murakkabdir. Chunki har xil muxitda bo‘lgan moddalar o‘zaro ta’sir qiladilar. Reaksiya fazalar orasidagi bog‘liqda boradi. Geterogen jarayonlar reaksiyasi massa almashinuvi kinetikasiga (diffuziya jarayoniga) va geterogen sistemasiga (S–Q, G – Q, G – S,) bo‘ladi. Ko‘pchilik geterogen jarayonlar kimyoviy reaksiya bilan bog‘liq bo‘lmay, faqat fizik – kimyoviy hodisalarga asoslangan. Bu jarayonlarga parlanish, haydash, ekstraksiya va boshqalar kiradi. Asosiy texnologik ko‘rsatkich sanoat jarayonlarida mahsulotni texnologiyada asosiy maqsad geterogen kimyoviy jarayonlarda muvozanatni o‘rganish va asosiy mahsulot chiqishini ko‘paytirish yo‘llarini, turlarini axtarishdir. Geterogen muvozanatga harorat, bosim, konsentratsiya ta’sir qiladi. Geterogen jarayonlar muvozanati kimyoviy reaksiya muvozanat konstantasi, komponentlarning fazalari orasida tarqalishi va fazalar qonuni bilan aniqlanadi. Kimyoviy reaksiyadagi mahsulot va xom ashyo orasidagi muvozanat biror bir fazada boradi va muvozanat konstantasi bilan aniqlanadi. Geterogen jarayonlar uchun diffuzion maydon xarakterli hisoblanadi. Ammo zamonaviy oqimlarni to‘xtovsiz ravishda aralashtirib turish va fazalarning ta’sirlashuv yuzasini oshirish ko‘pincha jarayonni diffuziondan kinetik maydonga o‘tishiga olib keladi. Ikkinchi tomondan, geterogen jarayonlarda harorat ko‘tarilishi bilan kinetikdan tashqi diffuzion maydonga o‘tish xodisasi ro‘y beradi. Ikki fazali geterogen sistemalarda oqim yo‘nalishi bir tomonlama, qarama – qarshi va kesishgan bo‘ladi .



5 -rasm. Harorat va gaz tezligining jarayon umumiy tezligiga ta’siri

$$u: \omega_1 > \omega_2 > \omega_3 > \omega_4$$



6 – rasm. Ideal rejimda ikkala fazaning ta’sirlashuv va xarakat ko‘rinishlari: a,b,v-ikkala faza ideal siqib chiqarish rejimida; a-qarama-qarshi oqim; b- bir tomonlama oqim; v- kesishgan oqim; g,d-birinchi faza ideal siqib chiqarish rejimida, ikkinchisi-to‘liq aralashtirish rejimida; e- ikkala faza to‘liq aralashtirish rejimida,

Geterogen jarayonlarni hisoblashda, moddalar muvozanatga yaqinlashish ko'rsatkichi muvozanat kriteriyasi bilan baholanadi;

$$Pa = \frac{1}{(1 - X_{amal})} \quad X_{amal} = \frac{C_{amal}}{C_{kys}}$$

bu erda: X_{amal} - massa uzatish qaytar reaksiyalarda amaliy mahsulot chiqishi; C_{amal}, C_{kys} - amaldagi va muvozanat holatdagi komponentlar konsentratsiyasi.

Geterogen jarayon tezligi mahsulotning asosiy miqdori yoki jarayon tezligi koeffitsienti bilan harakterlanadi. Mahsulotning asosiy (xaqiqiy) miqdori bir qancha sabablarga bog'liq:

- a) kimyoviy reaksiya tezligiga;
- b) modda almashinuv tezligiga;
- v) qurilma o'lchoviga.

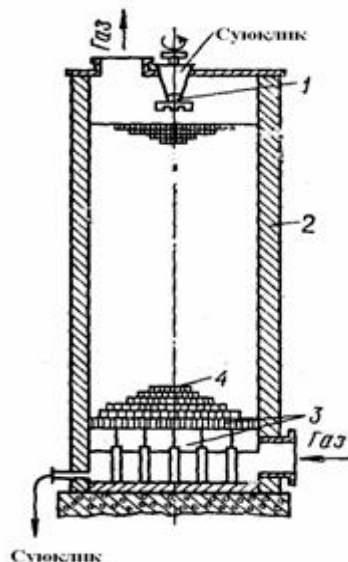
Kimyoviy reaksiya bilan bog'liq bo'lgan geterogen jarayonlar uch xil bo'lishi mumkin:

1. Reaksiya sirtlar ajralishi fazasida ketishi mumkin (Q – S, Q – G, G – S,);
2. Reaksiya biror faza xajmida, boshqa fazadan modda o'tgandan keyin ketishi mumkin (G – S, S – S, K – S va boshqa);
3. Reaksiya yangi paydo bo'lgan fazada ketishi mumkin;

Umumiy holda geterogen jarayon tezligi ushbu tenglama bilan ifodalanadi;

$$g = \frac{dG}{d\tau} = kF\Delta C \quad k = \frac{g}{F\Delta C}$$

Muhitga qarab (Q – G, G – S) harakatdagi kuch (S), F – to'qnashish sirti xarakteri o'zgaradi. S ni ko'paytirish reaksiyaga kiruvchi moddalar konsentratsiyasini oshirish bilan amalga oshiriladi. Fazalar orasidagi sirtini ko'patirish, apparatni takomillashtirish orqali erishiladi hamda suyuqlik harakati sharoitini o'zgartirib erishish mumkin. Konstantani ko'paytirish uchun ta'sir qiluvchi fazalar harakatini oshirish, hamda haroratni optimal qiymatiga oshirib erishiladi. Katalizator qo'llab ham oshirish mumkin.



7-rasm. Nasadkali minora:

1- suyuqlikni sochib beruvchi; 2-bino; 3-kolosnik panjarasi; 4-nasadka (halqalar)

Reaksiya tezligi reaksiyaga kiruvchi fazalarning aralashish harakteriga ham bog‘liq. Ikki fazali geterogen sistemalarda, har bir faza uning ikkita ideal sharoit aralashish bo‘lishi mumkin. Ideal siqib chiqarish, to‘la aralashishdir. Reaksiyaga kiruvchi moddalarning harakatini har xil bo‘lishi mumkin. Reaksiyaga kiruvchi moddalar bir tomonga qarama – qarshi tomonga, parallel, qarama-qarshi va kesishgan, bir – biri bilan kesishgan holda harakat qilishi mumkin.

Geterogen jarayonlar uchun qo‘llaniladigan reaktorlar

Geterogen katalizda reaksiya mahsulotlari qattiq katalizatorlardan oson ajratiladi. SHuning uchun sanoat geterogen katalizatorlar gomogen katalizatorlarga qaratilgan ko‘p qo‘llaniladi. Geterogen katalizda oraliq mahsulotlar katalizator sirtida hosil bo‘ladi, boshqa faza hosil qilmaydi. Kataliz jarayoni qattiq g‘ovakli katalizator ishtirokida quyidagi kichik bosqichlardan tashkil topadi:

1) Reaksiyaga kiruvchi moddalar oqim o‘zagidan katalizator sirtiga diffuziyasi.

2) Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning katalizator g‘ovaklariga diffuziyasi.

3) Katalizator yuzasida aktiv adsorbsiya (xemosorbsiya), bunda sirtqi kimyoviy birikma-aktiv kompleks hosil bo‘ladi.

4) Sirtqi kompleks hosil bo‘lgan atomlarning qayta joylashuvi. Bunda mahsulot-kompleks hosil bo‘ladi.

5) Katalizator yuzasidan oqim o‘zagiga mahsulotning diffuziyasi.

Geterogen katalitik jarayonning umumiy tezligi alohida bosqichlar tezligi bilan aniqlaniladi va eng kam tezlik bilan belgilanadi.

$$g = \frac{dC_M}{d\tau} = k C_A C_{\text{Katalizator}}$$

Katalitik jarayon-kinetik, tashqi diffuziya, ichki diffuziya oblastlarida bo'lishi mumkin. Kinetik oblastda katalitik jarayon tezligini oshirish asosan haroratni ko'paytirib amalga oshirish mumkin. Tashqi diffuziya oblastlarida tezlik reagentning diffuziya koeffitsenti va mahsulot konsentratsiyasi bilan aniqlanadi.

$$g = \frac{dG}{d\tau} = -D_e S \frac{dC}{dz}$$

bu erda: G-mahsulot miqdori; S-modda konsentratsiyasi; S-katalizator zarrachasining yuzasi; D_e -diffuziya koeffitsentining effekti; t- vaqt; z – yo'nalish.

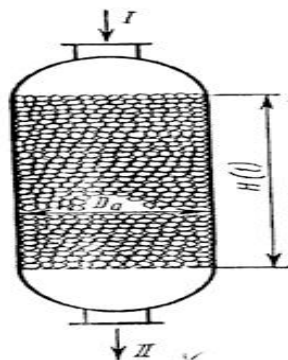
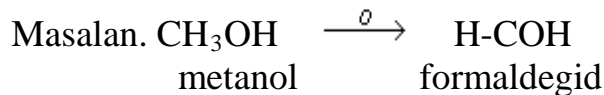
Jarayonni tezlatish uchun oqimni yaxshi aralashtirish kerak. Geterogen katalizli reaktorlar ko'pincha kontaktli apparatlarda olib boriladi. Bunda gaz qattiq holatdagi katalizator bilan ta'sirlashadi. Kontaktli apparatlar uzluksiz, intensiv ravishda ishlashi kerak. Ishlab chiqarishda G-[K]g, G-[K]s va S-[K]q fazali jarayonlar olib boriladi. Harorat rejimiga ko'ra geterogen-katalitik reaktorlar adiabatik, izotermik, politermikka bo'linadi. Olinadigan xom ashyo bilan xom ashyoning aralashish darajasiga qarab ideal siqib chiqaruvchan va to'liq aralashtiruvchi rejimda ishlaydigan katalitik reaktorlar bo'ladi. Yana to'liqmas aralashtiruvchi katalitik reaktorlar ham bor. Hidrodinamik rejimga ko'ra, ya'ni qattiq katalizator zarrachalarining gaz oqimi bilan ta'sirlashuviga qarab katalitik reaktorlar quyidagi guruhlarga bo'linadi:

- 1) ko'zg'almas qatlamli (filtrlovchi) katalizator bo'lgan;
- 2) Mavhum qaynovchi qatlamli katalizatori bo'lgan;
- 3) To'xtovsiz harakatlanuvchi katalizatorli reaktorlar (katalizator har tomonlama reaktor balandligi bo'yicha harakat qiladi);
- 4) YUza bo'yicha ta'sirlashuvda bo'ladigan kontaktli apparatlar—bu apparatlarda katalizator to'rsimon sifatida ishlanib yuqori aktiv katalizatorlardan (Su, Ag, palladiy-radiyli) foydalaniladi. Asosan tez ketadigan ekzotermik reaksiyalar uchun qo'llaniladi. Yana quti ko'rinishda bo'ladi.

Qo'zg'almas qatlamli katalizatori bo'lgan reaktorlar eng ko'p tarqalgan usuldir. Unda katalizatorlar panjaralarda yoki polkalariga qo'zg'almas holatda joylashtiriladi. Gazlar ular orqali o'tadi va ideal siqib chiqarish rejimida ishlovchi reaktorlarda qo'llaniladi. Katalizator shakli don, tabletka, granula ko'rinishida bo'ladi. O'lchovi 4-5 mm bo'ladi. Undan kichkina bo'lsa, katalizatorning gidravlik qarshiligi oshib ketib, harorat va nam ta'sirida katalizatorlar qotib qolishi mumkin. Katalizator solingan polkalar soni har xil bo'ladi. Filtrlovchi qatlamli apparatlar issiqlik almashinuvchan qurilmasi bilan va issiqlik almashinuvchan qurilmasiz

bo'ldi. Issiqlik almashinuvchan qurilmasiz ishlovchi kontaktli apparatlar adiabatik issiqlik rejimida ishlaydi, harorat rejimi tarkibining o'zgarishi va reaksiyaga olingan gazning haroratini o'zgartirish bilan boshqariladi. Bu apparatlarni quyidagi reaksiyalar uchun ishlatish mumkin:

a) ekzotermik qaytmas reaksiyalar uchun:



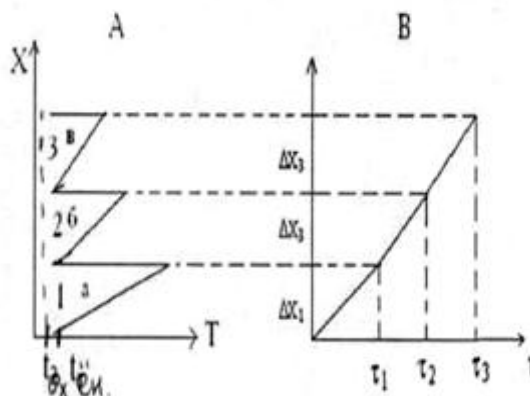
8-rasm. Issiqlik almashtirgich qurilmasiz kontaktli apparat.

1-korpus; 2-katalizator; 3-panjara; 4-dastlabki gaz aralashmasi; 5- reaksiya mahsuloti.

b)oz konsentratsiyalik reagentlarning reaksiyasi. Masalan: aralashmalarning oksidlanishi, gidrolanishi;

v) kam issiqlik effekti bo'lgan ekzotermik reaksiyalar uchun. Qaytar ekzotermik reaksiyalar uchun moslashgan.

Kirayotgan A modda chiqayotgan V moddaning issig'i hisobiga qiziydi. Aylanish darajasining X , T^0 va vaqtga bog'liqligini grafik ravishda quyidagicha tasvirlash mumkin: Umuman birinchi turdagi reaktorlarga ko'rib o'tilgan apparatlardan tashqari ichki issiqlik almashtiruvchi kontaktli apparatlar, tokchali kontaktli apparatlar (issiqlik almashgich katalizator qatlami bilan almashinib keladigan), quvurli kontakt apparatlar (endotermik va ekzotermik reaksiyalar uchun), ikkilamchi issiqlik almashtiruvchi quvurli kontaktli apparatlar kiradi.



9-rasm. a, b, v- issiqlik almashtirgichda gazning sovutilish chiziqlari; t_{ox} - oxirgi harorat, t_{yon} -yonish harorati

Barcha filtrlovchi qatlami bo'lgan kontaktli apparatlar yutug'i bo'lishi bilan birga bir necha kamchiliklari ham mavjud:

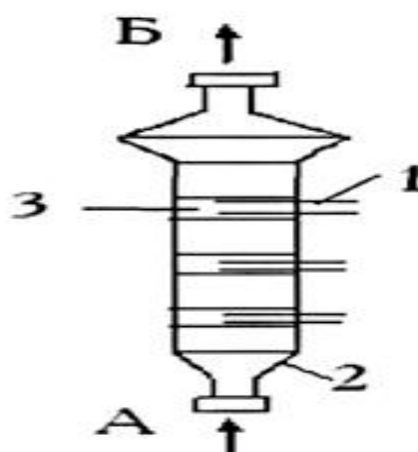
A) Katalizator zarrachalarining o'lchovi 4-6 mm dan (kesimi) kam bo'lmasligi kerak.

B) Qo'zg'almas katalizator zarrachalari issiqlik ta'sirida qotishma bo'lib qolishi mumkin, natijada apparatning gidravlik qarshiligi oshib ketadi, katalizatorning aktivligi kamayadi va gazning bir tekisda taqsimlanishi buziladi.

V) Katalizatorning g'ovakli zarrachalari issiqlikni kam, yomon o'tkazadi. Natijada qatlam orasida joylashgan sovutgich ta'sirida katalizator ta'siri so'nib qoladi, reaksiya to'xtaydi.

G) Haroratni boshqarish qat'iy bo'lmaydi va optimal harorat rejimini ushlab turish qiyin bo'ladi.

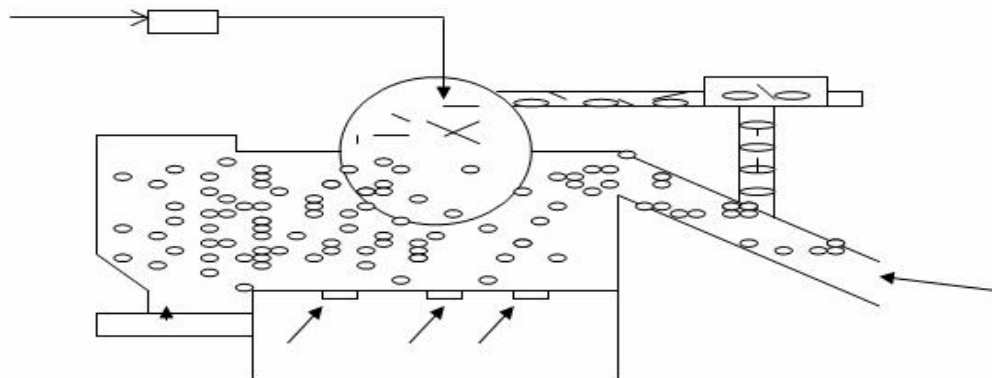
2) Mavhum qaynovchi qatlamli katalizatori bo'lgan apparatlar. Birinchi turdagi apparatlarning kamchiliklarini bartaraf qila oladi. Katalizator zarrasining diametri 0,2-2 mm bo'lishi kerak. Qaynash qatlami gaz va yaroqlik oqimini bosim ostida berish natijasida hosil bo'ladi, ya'ni pastdan tezlik bilan berilgan gaz oqimi natijasida panjara ustida joylashgan katalizator harakatga keladi va har xil harakatlar yuzaga kelib, xuddi qaynab turgan xolatni ko'rsatadi. Harorat rejimi – izotermik bo'ladi. Tuzilishi jihatdan sodda bo'lib, katta va murakkab issiqlik almashtirgichlar kerak bo'lmaydi. O'lchovi jihatdan kichkina bo'ladi. Oldindan kiritiladigan gazning qizdirilishi kerak bo'lmaydi. Harorat oson boshqariladi .



10-rasm Mavhum qaynovchi qatlamli reaktor.

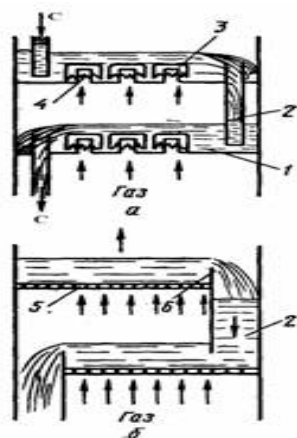
1 – suvli sovutgich, 2– gaz taqsimlovchi konus, 3 – katalizatorning mavhum qaynash qatlami.

Katalizator zarrachalari to‘xtovsiz harakatda bo‘lgan kontaktli apparatlar. Ko‘pincha neft mahsulotlarini bug‘fazali krekinglashda ishlatiladi. Katalizator zarrachalarining o‘lchovi 0,1 mm dan kichik bo‘ladi. Ular butun reaktor hajmi bo‘ylab to‘xtovsiz harakatda bo‘ladi. Bunday turdagi reaktorlarning kamchiligi: a) asosiy va qo‘shimcha mahsulotlardan katalizator zarrachalarini ajratib olish qiyin bo‘ladi; b) katalizator massasi yo‘qotiladi.



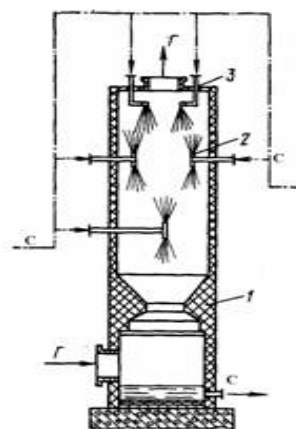
11- rasm. To‘xtovsiz qaynovchi qatlam usulida ishlovchi pech

Endi G – S va G – Q sistemalarini ko‘rib chiqamiz. Geterogen sistema gaz suyuq bo‘lganda G – S holdagi moddalar o‘zaro ta‘siri kimyo sanoatida ko‘p ishlatiladi. Bunday jarayonlarga gazlarning absorbsiyasi, desorbsiyasi, haydash, gaz fazasida polimerlanish va ularni suyuqlikka aylanish kabi holatlar kiradi. Geterogen G – S jarayonlarda reaksiya asosan suyuq fazada G – S sistemasida muvozanat faza qonuni bilan fazalarda komponentlarning taqsimlanish qonuni, kimyoviy reaksiya muvozanat konstantasi bilan harakatlanadi. Absorbsiya va desorbsiya jarayonlarini jadallashtirish usullari jarayonni qaysi maydonda diffuziya yoki kinetik chegarada borishiga bog‘liq bo‘ladi. Agarda absorbsiya kinetik oblastda borsa, ya‘ni kimyoviy reaksiya bilan bog‘liq bo‘lsa, tezlikni jadallashtirishning asosiy yo‘li, kimyoviy reaksiyaning tezligini oshirish oddiy usullar orqali amalga oshiriladi, haroratni oshirish, bosim, konsentratsiya, katalizator ishlatish. G-S sistemalar uchun qo‘llaniladigan reaktorlarga gaz va suyuq fazalarning o‘zaro yuza bo‘yicha ta‘sirlashuvini oshirish maqsadida nasadkalar o‘rnatiladi. Nasadkalar o‘lchovi, ko‘rinishi turlicha bo‘ladi: po‘lat yoki sopoldan tayyorlangan xalqachalar (uzunligi va diametri teng bo‘ladi: $h \times d = 100 \times 100$; 50×50 ; 25×25), spiralsimon, taqasimon, yassi parallel.



12-rasm. Barbotajli reaktor qurilmasining sxemasi:

(a) qalpoqchali tarelka va ichki oqimi bo'lgan; (b) elaksimon tarelkasi bo'lgan 1- qalpoqchali tarelka; 2-quyuluvchi quvur; 3-qalpoqcha; 4-gaz uchun quvur; 5-elaksimon tarelka(panjara); 6-oqim quyuluvchi to'sin



13 - Rasm. Suyuqlikni sochib beruvchi minora.

1-bino; 2-suyuqlikni ikki tomonlama sochuvchi; 3-suyuqlikni bir tomonlama sochuvchi

Gaz suyuq sistemalar uchun yana barbotajli, suyuqlikni sachratib beruvchi, ko'pikli va boshqa reaktorlar qo'llaniladi. Geterogen jarayonlar tezligini ko'pincha fizik diffuzion bosqichlar aniqlaydi. Diffuzion maydondagi jarayonlar uchun kinetik tenglama quyidagicha ifodalanadi:

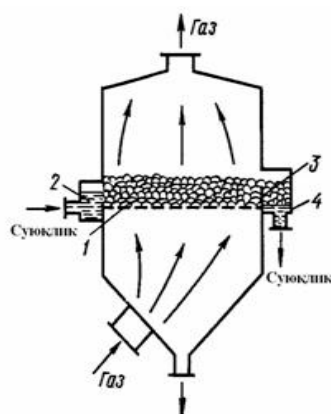
$$\mathcal{G} = k_{gaz} F (P - P^*)$$

R – yutilgan bug'ning porsial bosimi.

yoki

$$\mathcal{G} = k_c F (C - C^*)$$

bu erda: R – yutilayotgan komponentning par porsial bosimi ; Pa; R* - suyuqlik bilan muvozanatda bo'lgan parning porsial bosimi; S – erigan gaz konsentratsiyasi; S* - muvozanatdagi erigan gaz konsentratsiyasi; k_{gaz} , k_s - massa uzatish koeffitsentlari.



14-rasm. Ko‘pikli apparat:1-panjara; 2-yig‘gich quti 3-quyuluvchi to‘sin;4-ko‘pikni yo‘qotuvchi quti

Diffuziya va o‘tish maydonlarida absorbsiya jarayonining tezlanishi uchun sirt to‘qnashuv fazasi oshiriladi. Suyuq va gaz oqimlarini jadal aralastiriladi, harorat pasaytiriladi, yuzasi katta bo‘lgan apparatlar ishlatiladi. Desorbsiya tezligi haroratni oshirib, bosimini kamaytirib ko‘paytiriladi. Apparatlar qurilmasini barpo qilish $S - G$ sistemasi uchun ularning to‘qnashishi yuzasini oshirish yo‘li bilan amalga oshiriladi. Apparat minoradan, nasadka va purkagichlardan tashkil topgan. Geterogen sistema $G - Q$ bo‘lganda, bu sistemalar ham kimyo sanoatida keng qo‘llaniladi. Misol tariqasida, gazlarni qattiq moddalarda yutilishi va desorbsiyalanishi, gazlarning qattiq katalizator yuzasidagi reaksiyalari, qattiq yoqilg‘ilarni quruq haydash, yoqilg‘ini gazga aylantirish kiradi. YUtilish yutuvchi moddaning solishtirma yuzasi, adsorbent – gaz chegarasidagi sirt tarangligi, molekulalarning harakat yo‘nalishi bilan bog‘liq. Fizik va kimyoviy yutilish sodir bo‘lishi mumkin. Adsorbsiya jarayonlari gazlarni zaharli chiqindilardan tozalashda ekologik muammolarni echishda katta ahamiyatga ega. Gaz va qattiq fazalar o‘zaro ta’sirida jarayon qattiq modda yuzasida boradi. SHu munosabat bilan muvozanat qattiq yuza va gaz faza orasidagi tarqalish qonuni bilan karakterlanadi, hamda qattiq moddaning yutish qobiliyatiga ham bog‘liqdir. Agarda fizikaviy yutilishda muvozanat past haroratda tez borsa, xemosorbsiya ko‘proq energiya aktivligini talab qiladi. Arrenius qonuniga binoan:

$$G_a = f(P^*)$$

Lyungmer

izotermasi:

$$G_a = \frac{ABp^*}{1 + Ap^*}$$

bu erda: G_a - adsorbent yutgan modda miqdori. P^* – muvozanat bosimi; A , V – yutuvchi va yutilayotgan moddalar xossasiga bog‘liq bo‘lgan konstantalar.

Fizikaviy yutilishdagi muvozanatli va amaldagi (xaqiqiy) mahsulot chiqishini yutiladigan moddaning konsentratsiyasini yoki bosimini oshirib, ko‘paytirish mumkin, bunda nisbatan past harorat bo‘lishi lozim. Kimyoviy yutilishda

(xemosorbsiya) haqiqiy mahsulot miqdorini ko‘paytirish uchun haroratni ko‘tarish kerak bo‘ladi. Jarayonning umumiy tezligi eng kichik tezlikka ega bo‘lgan bosqich bilan belgilanadi. Gaz -qattiq moddalar orasidagi o‘zaro ta‘sir quyidagi bosqichlardan iborat:

1. Gazsimon reagentning gaz oqimidan qattiq modda yuzasiga diffuziyasi.;
2. Gazsimon reagentning qattiq holdagi reaksiya mahsulotlari qatlami orqali diffuziyasi;
3. Qattiq reagent yuzasida kimyoviy reaksiya ;
4. Gazsimon mahsulotning qattiq holdagi reaksiya mahsulotlari qatlami orqali diffuziyasi;
5. Gazsimon mahsulotning gaz oqimi yadrosiga diffuziyasi.

Jarayon bosqichlarini taxlil qilib, uni tezlatuvchi sharoitlar yaratib mahsulot chiqarishni oshirish mumkin. Agar reaksiya qaytmas bo‘lsa 4 - va 5 - bosqich bo‘lmaydi. G – Q sistema uchun apparat yaratishda quyidagi ma‘lumotlar zarur:

- A) Kinetika qonuniyatlari, ya‘ni qattiq modda sirtidagi reaksiya tezligi tenglamasi.
- B) Apparatdagi ikkala fazaning harakat (gidrodinamik) sharoiti.
- V) Haroratning taqsimlanish ma‘lumotlari.

Ko‘pchilik katalizatorsiz jarayonlar G – Q sistemada yuqori haroratda ketadi. Geterogen sistema S – Q sanoatda ko‘p qo‘llanadigan sistema xisoblanadi.. Bunday jarayonlarga qattiq moddalarning erishi, suyuqlikdan kristallga tushishi, polimerlanishi kiradi. Qattiq moddalarning erishi – bu fizik hamda kimyoviy jarayondir. S– Q sistemalarda muvozanat fazalar qoidasiga asoslangan va fazoviy holat diagrammasi yordamida ifodalanadi. Muvozanat holatidagi mahsulot miqdorini ko‘paytirishga eritmadan qattiq erigan moddaning konsentratsiyasini oshirib, erituvchini bug‘latib yoki eritmani sovutib erishish mumkin. Fizikaviy erish tezligi diffuziya qonuni, fazalar to‘qnashuvi sirti orqali aniqlanadi.

$$G = k \cdot F(C_{\text{max}} - C)$$

bu erda: k – erish tezligi koeffitsienti bo‘lib, kristal panjaraning buzilishi va diffuziya tezligiga bog‘liq. Fizik erish tezligi koeffitsienti ayrim hollarda quyidagicha ifodalanadi:

$$k = \frac{D}{\delta}$$

bu erda: D – erigan moddaning diffuziya koeffitsienti; d - chegaraviy diffuzion qatlamning shartli qalinligi.

Erish tezligi erigan modda konsentratsiyasining oshishi bilan kamayadi.S-Q sistemalar uchun sanoatda fizik va kimyoviy jarayonlar amalga oshiriladigan reaktorlar qo‘llanadi. Ko‘pchilik kimyoviy reaksiyalar S-Q sistemada diffuzion maydonda ketadi. SHuning uchun turli ko‘rinishdagi aralashtirgichlardan foydalaniladi. Sanoatda bunday sistemalar uchun filtrlovchi qatlamli, mavhum qaynovchi, aralashtirgichli, sirkulyasion – oqimli, quvurli va boshqa reaktorlar ishlatiladi.

KATALIZATORLARNI TAYYORLASH USULLARI

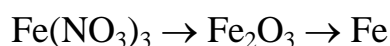
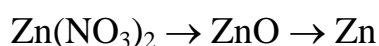
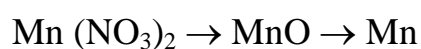
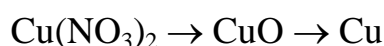
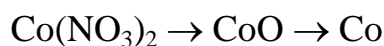
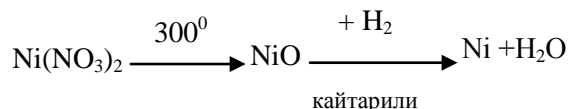
Gomogen jarayonining katalizatorlari gazlar (NSl , NH_3 , BF_3 , azot oksidlari) yoki suyuq moddalar (mineral kislotalar, SO_2Cl_2 , organik asoslar va hokazo) dir. Ular tayyor holda olinadi va ma'lum miqdorda reaksiya sistemaga kiritiladi. Reaksiyalarni geterogen fazada olib borish uchun qattiq katalizatorlar kerak. Ular yuqori darajada aktiv bo'lishlari kerak, bu esa o'z navbatida katalizatorni 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 temperaturaga chidamliligi, regenerirlashning 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 katalizatorlarni tarkibini atom-adsorbsiyalash usulida aniqlanadi. Katalizatorni cho'ktirib tayyorlash uchun ko'pincha nitrat tuzlarining yoki organik karbon kislota tuzlarini eritmalaridan foydalaniladi. Sulfatlar va galogenidlarni ishlatish taklif qilinmaydi, chunki SO_4^{2-} va Cl^- ionlari gellarga adsorblanib tayyor katalizatorni aktivligini pasaytiradi.

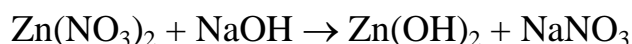
Katalizator tayyorlash usullari

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

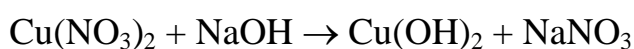
Katalizator tayyorlashda, yoyuvchilar sifatida, aktivlangan ko'mir, har xil loylar, kaolin, shamot, silikagel, sink oksidi, alyuminiy oksidi va boshqalar ishlatiladi.



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 eritmalarida 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 $60-80^\circ\text{S}$ bo'lishini taqazo etadi.



suyultirilgan



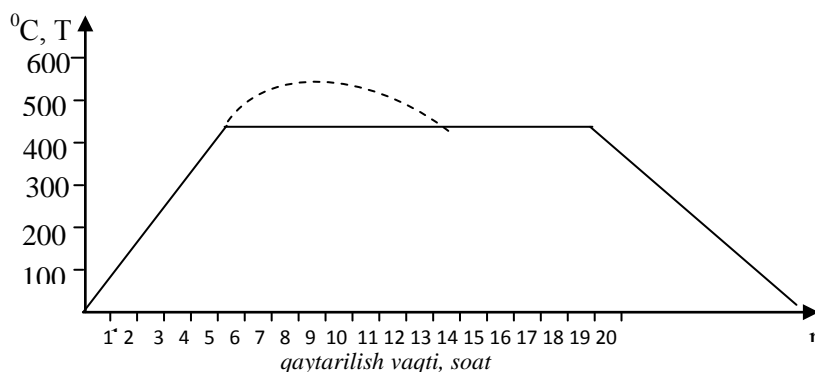
konsentrlangan

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 ON^- 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 temperaturalarda quritiladi va ulardan katalizatorlar tayyorlanadi. Katalizatorlar tabletka, donador, simsimon va boshqa shakllarda tayyorlanadi va maxsus pechlarda qizdirilib me'yoriga etkaziladi. 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.

Katalizatorlarning 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 (vosstanovlenie) – metall oksidlarini (gidrooksidlarini) vodorod ta'sirida metall holiga o'tkazishga aytiladi.

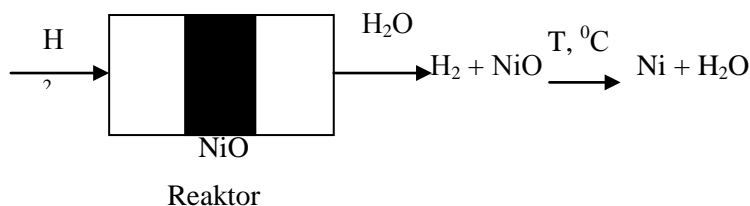




15-rasm. Katalizatorning kaytarilish egri chizigi.

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

Misol:



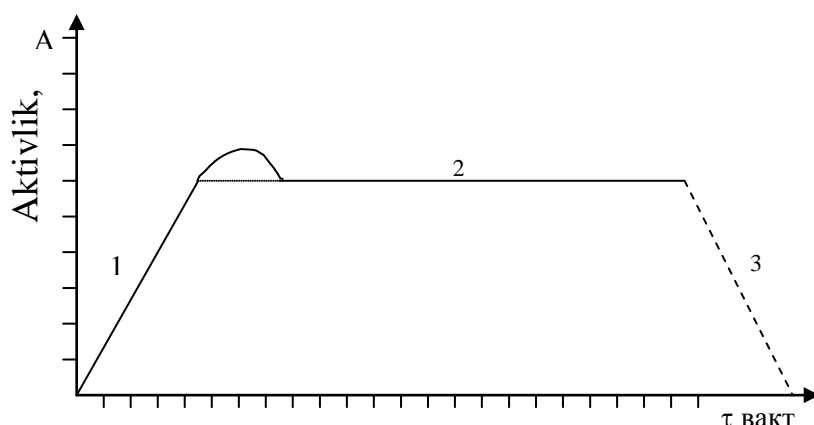
Har bir katalizator o'zining qaytarilish tartibiga ega bo'lganligi uchun bu jarayonni hamma katalizator uchun bir xil sharoitda o'tkazish mumkin emas. Mis katalizatorlari 180 – 200⁰S da, nikel oksidi 250 – 300⁰S da, kobalt oksidi esa 400⁰S da qaytariladi. Qaytarilish jarayoni asosan toza vodorod yordamida olib boriladi, lekin ba'zan bu maqsadda suv bug'i, azot-vodorod aralashmasi, toza uglerod oksidi, metanol yoki etanol bug'lari va x.k. qo'llaniladi. Qaytarilish jarayonining usullari turlicha bo'lishiga qaramay, jarayonni umumiy qoidalariga rioya qilishi kerak. Katalizatorning qaytarilishi temperaturasi qizdirish va qaytarilish jarayoni tugagandan so'ng uni sovutish sekin-asta, bir xil tezlikda olib borilishi kerak. Qaytarilgan katalizatorlar juda ko'p vodorod yutgan (adsorblangan) bo'ladi, shuning uchun ular piroforli bo'lib, sovutish vaqtida ba'zida yonib ketishi mumkin. Piroforligining 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.

Katalizatorning 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'linadi. Ular quyidagicha:

1. «Sozrevanie»- etilish 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) vaqtdan 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 sermaxsul foydali, davri hisoblanadi va uni xususiyatiga bog'liq bo'ladi. Bu davr bir necha soatdan bir necha yilgacha bo'lishi mumkin. masalan, nikelli gidrirlash katalizatorlari bir necha hafta aktivligini yo'qotmaydi, alyumosilikat katalizatori esa kreking jarayonida 10 minutgina ishlaydi.



16-rasm. Katalizatorning xizmat vaqti.

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

$$A = f(C_{\text{kat}} \cdot S_a \cdot S_g \cdot C_g' \cdot C_n \cdot S_{\text{qo'sh}} \cdot T \cdot R \cdot S_{\text{sol.}} \cdot d_{\text{d.o'r}} \cdot r_{\text{ekv}} \cdot \omega \cdot \text{Mu} \cdot \text{Mu}' \cdot \text{Mm}).$$

S – katalizatorning, aktivatorning, dastlabki moddalarning, promotoring va qo'shimchalarning konsentratsiyasi; T – temperatura, °S; R – bosim; $S_{\text{sol.}}$ – katalizatorning solishtirma yuzasi; $d_{\text{d.o'r}}$ – donachalarning o'rtacha o'lchami (diametr); r_{ekv} – g'ovaklar ekvivalent radiusi; ω – reagentlar oqimini to'g'ri tezligi; Mu, Mu', Mm – dastlabki moddalarning va mahsulotning molekulyar massasi.

KATALIZATOR ZAHARLARI

Zaharlanish turlari.

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 Vr birikmalari, HCN, As, RH₃, AsN₃, As₂O₃, R₂O₅, Ng(SN)₂CO, H₂S 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.

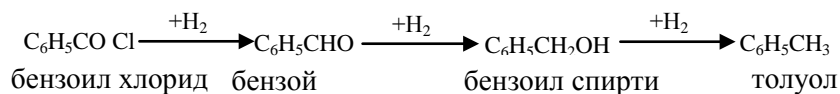
1..Kaytar zaharlanishda. Zaharlanib aktivligini yo'qotgan katalizatorni turli usul bilan yana aktiv holga keltirish mumkin. Bu usullardan biri katalizator yuzasidagi zaharni gaz yoki suyuqlik bilan desorbsiyalab yo'qotishdir. Ikkinchi usul, zahar boshqa modda bilan kimyoviy reaksiyaga kiritilib zahar mas yoki yomon adsorbsiyalanuvchi moddaga aylantiriladi.

2. Qaytmas zaharlanishda, zahar katalizatorning aktivligini yo'qotadi. Zaharlangan katalizatorning aktivligini tiklab bo'lmaydi. Masalan: H₂S, RN₃ 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 zaharlanishini qulay zaharlanish deyiladi. Masalan, benzol eritmasida benzol xlorid platina katalizatori ishtirokida gidrogenlanganda toluol hosil bo'ladi. Lekin bu reaksiya bir necha bosqichda boradi.

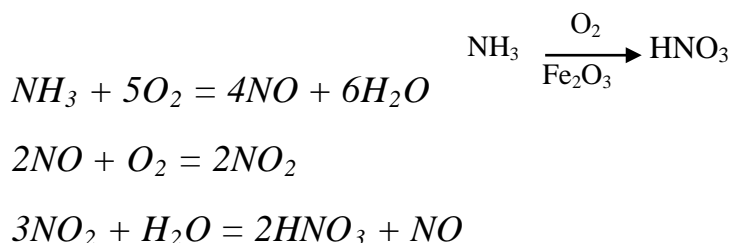


Agar toza benzol o'rniga iflosroq benzol yoki xinolin aralashgan benzol ishlatilsa, katalizatorning aktivligi kamayadi va jarayon aldegid hosil bo'lish bosqichida to'xtab qoladi. Bu esa katalizator yuzasini bir jinsli bo'lmasdan, turlicha aktivlikka ega bo'lgan aktiv markazlar mavjudligini, yuzani ko'p jinsligini ko'rsatadi. Kontakt zaharlarning o'ziga xos xususiyatlaridan biri, juda oz miqdorda bo'lganda ham katalizator aktivligini sezilarli kamaytirib yuboraolishi va xatto butunlay yo'q qilishi mumkin. Masalan, nikelli katalizatorlarning aktivligi 0,000005g NSN ta'sirida 2 barobar kamaydi, 0,00003g NSN ta'sirida esa katalizator tamomila passivlashadi. Mis katalizatori ishtirokida metil spirtini gidrogenlashda SS₂, SNSI₂, Vg₂, NgI₂ lar zahardir. Bu reaksiyada I g – atom katalizatorning aktivligini tamomila yo'qotish uchun quyidagi miqdorda (2-atom hisobida) zahar kifoya kiladi; SS₂ dan 0,0069r; Vg₂ dan 0,016r, NgI₂ dan 0,00022r. Zaharning

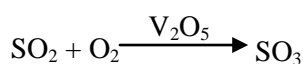
birinchi porsiyasi katalizatorni aktivligini 70-80% ga kamaytiradi. Bu chegarada aktivlik to'g'ri chiziq qonuni bo'yicha kamayadi.

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

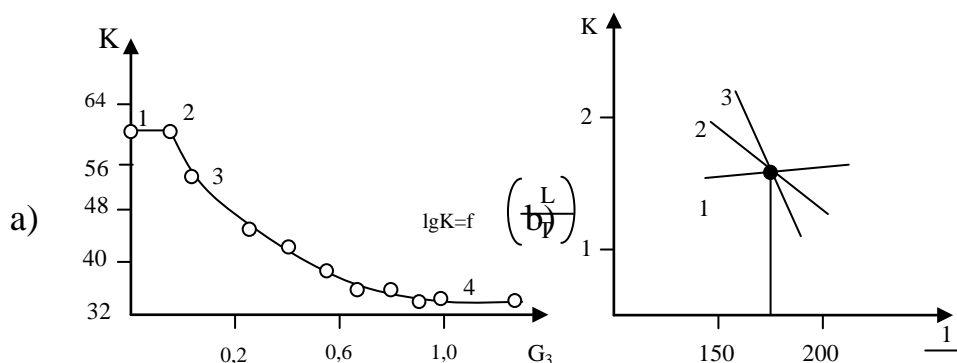
A_0, A_3 – katalizatorni oldingi va zaharlanganidan keyingi aktivligi. α - zaharlanish koeffitsienti, G – zahar miqdori (konsentratsiyasi). Zaharning so'nggi porsiyalarida aktivlik sekinlik bilan o'zgaradi. Zaharlarda ham katalizatorlar singari saylash xususiyati bor. Biror zahar ma'lum katalizator uchun birgina reaksiyaga zahar bo'laolishi 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 ($Bi_2O_3, BiS, BiSO_4$) zahar hisoblansa, boshqa reaksiyalarda esa, masalan, temir (III) oksidi katalizatori ishtirokida ammiakni nitrat kislotagacha oksidlanganda zahar emas, balki promotor (aktivlovchi) dir.



Temperatura ko'tarilishi bilan zaharning ta'siri kamayadi. Masalan, V_2O_5 katalizatori odatdagi temperaturada mish'yak birikmalari ta'siridan juda tez zaharlanadi, lekin 500^0S da As_2O_3 ta'siriga bardosh beradi. Umuman yuqori temperaturada, masalan, $700-1000^0S$ dan yuqori temperaturada zaharlanish hodisasi juda kam kuzatiladi. Vannadiy katalizatori (V_2O_5) ishtirokida oksidlanish



$T > 500^0S$ da V_2O_5 – aktivligi oshadi, katalizator zaharni sezmaydi .



17-rasm. Katalizator zaharlarini temperaturaga bogliqligi.

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 zaharlangandan keyingi aktivligi – A_3

2 – 3 qism uchun

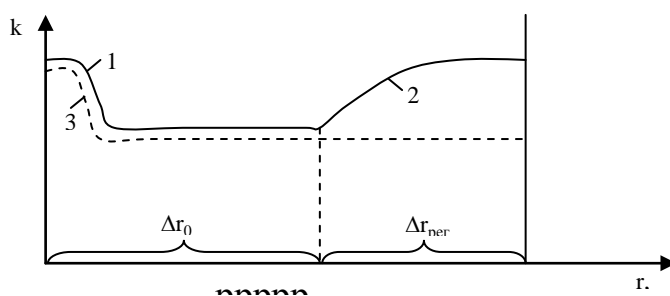
$$A_3/A_0 = 1 - \alpha G_3$$

G_3 – katalizator yuzasiga adsorbsiyalangan zahar miqdori

α – zaharlanish koeffitsienti

Qilingan hisoblar shuni ko'rsatadiki, katalizatorni aktivligini tamomila yo'q qiluvchi zaharlarning miqdori, ba'zan yuzada monomolekulyar qavat hosil qilishga ham etmaydi, ya'ni zahar juda kam bo'ladi. Aktiv markazlar nazariyasiga muvofiq, zaharlanishning asosiy sababi, zaharning katalizatoridagi aktiv markazlarga mustahkam adsorblanib, ularni qoplab qo'yishi va katalizator bilan kimyoviy birikmalar hosil qilishidir. SHunday ekan, zahar bilan katalizator orasida kimyoviy moyillik bor va shuning uchun zahar katalizatorning aktiv markazlariga mahkam adsorblanadi, keyin desorblanmaydi. Natijada reagentlar molekulasi zaharni siqib chiqarib, aktiv markazlarga o'tirishi juda qiyinlashadi.

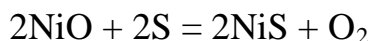
Masalan, zahar SO ning ko'pchilik metall katalizatorlarga juda mustahkam adsorblanishi aniqlangan. Platina g'ovagiga adsorblangan 5 sm^3 SO dan 250^0S da nasos yordamida atigi $0,3 \text{ sm}^3$ SO ni bug'latib chiqarish mumkin bo'lgan. Katalizatorni zaharlanishi oshib borgani sari, uni aktiv yuzasi kamayadi.



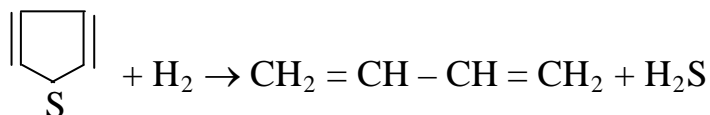
18-rasm. Katalizatorning zaharlanishi va regeneratsiyalash.

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 NiS birikmasini hosil bo‘lishidir, Ni ning S ga moyilligi shu qadar kuchliki, nikel katalizatori oltigugurtni, uning istalgan birikmasidan ajratib o‘ziga biriktirib oladi.



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



butadien (divinil) tiofen

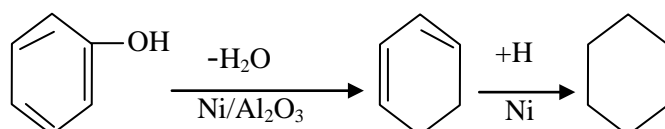
Katalizator tarkibidagi Pt va uning gruppasi uchun (Pd, Co, Ni, Ru (ruteniy)) oltigugurt birikmalari – zahar hisoblanadi. E. Meksted tomonidan «yakor effekti» hodisasi ixtiro qilingan, bunda zahar bilan uni zaharlanish orasidagi bog‘liqligi ko‘rsatilgan, oltigugurtli birikma molekulasi kattalashgan sari, 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.

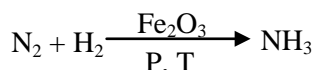
Zaharlar	Molekulyar og‘irligi	Zanjir uzunligi, Å	Nisbiy zaharlanish
H ₂ S	34	-	1,0
(CH ₃) ₂ S	64	2,58	7,1
(C ₂ H ₅) ₂ S	90	3,00	10,1
(C ₄ H ₉) ₂ S	146	6,08	15,1
(C ₈ H ₁₇) ₂ S	258	11,12	25,8
(C ₁₆ H ₃₃) ₂ S	482	21,20	34,1
C ₂ H ₅ SH	62	3,50	3,9
C ₄ H ₉ SH	90	6,08	6,0
C ₈ H ₁₇ SH	146	11,12	10,10
C ₁₆ H ₃₃ SH	258	21,20	13,1

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'lmasdan, shu reaksiyada katalizatorni aktivligini oshiruvchi qo'shimchalar – promotorlar deb, promotor qo'shish promotorlash deyiladi. Promotorlar ikki gruppaga; 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, kristallni 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, kristallarini 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.

Arrenius 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'shimchanning (promotorning) miqdori

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

Masalan, (Se) seriy va (Th) toriy metallari gidrogenlovchi katalizator emas, lekin ularning har biridan nikelga birdaniga 5% gacha qo‘shilganda, SO ni SN_4 konversiya katalizatorining aktivligini 10 marta oshiradi. Nikelga 14,5% Al_2O_3 qo‘shib tayyorlangan katalizator SO ni metangacha konversiya jarayonini 15 martagacha oshiradi. Aktivlovchi qo‘shimchalar 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 aktivliklarini 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 (Rd) (shu og‘irlikdagi) ni aktivligini 3 deb olinsa, hosil bo‘lgan aralash katalizatorni aktivligi esa 15ga teng bo‘ladi. Modifikatsiyalovchi promotorlar juda kam miqdorda ta‘sir qiladi. S.Z. 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 aktivligini oshishi faqat qo‘shimchalar harakterigagina 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 Arrenius 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 temperaturada 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. $R_0 = f(T)$.

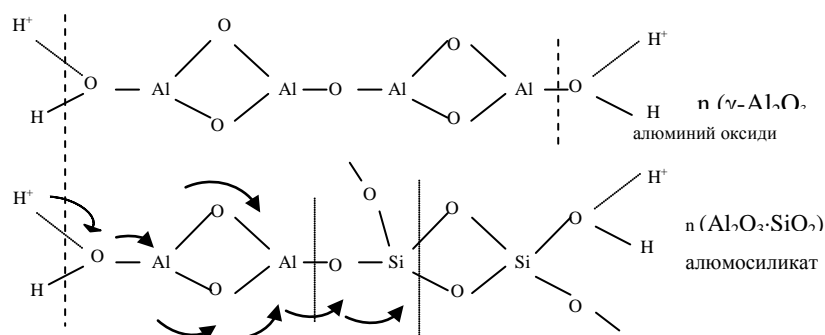
YOYUVCHILAR (Tashuvchilar)

YOyuvchilar to'g'risida umumiy tushunchalar

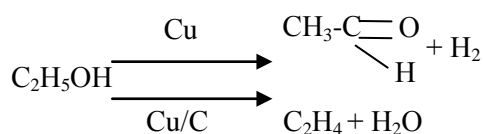
Ko'pincha katalizatorlar g'ovak materiallar (moddalar) yuzasiga surtilgan (yoyilgan) holda qo'llaniladi. Bunday g'ovak moddalar katalizator yoyuvchilari yoki tregerlar deyiladi. YOyuvchilardan foydalanishning quyidagi afzalliklari bor.

1. Qimmatbaho metallar (Rt, Pd, Ag va boshqalar) tejaladi.
2. Katalizatorni 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 zaharlanshga 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, ularning 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. I.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'sirida katalizatorlarning 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 holda yoki kremnezemni stabillashirilgan holda ishlatiladi.

Katalizator tayyorlashda ishlatiladigan asosiy yoyuvchilar haqida

Katalizatorlarni kichik nisbiy yuzaga (diatomit, pemza, asbest) yoki yuqori takomillashgan yuzaga (γ - Al_2O_3 , MgO , silikagel, loylar (kaolin, bentonit) alyumosilikatlar ega bo'lgan yoyuvchilardan tayyorlash mumkin. Quyida sanoatda eng ko'p ishlatiladigan yoyuvchilarni ko'rib chiqamiz.

Pemza – tabiiy material, g'ovakli, vulqondan keyin hosil bo'ladigan shishasimon modda. U natriy, kaliy, alyuminiy, magniy, temir silikatlar aralashmasidan iborat bo'lib, quyidagicha xususiyatga va tarkibga ega.

Tarkibi, % (miq)

SiO_2	60-70
Al_2O_3	15-20
K_2O	3-4
CaO	2-3
Fe_2O_3	1-3
G'ovakligi, %.....	60
Nisbiy zichligi, m^2/g	10

Pemzani ishlatishdan avval kislotalar bilan yuvilib, undagi temir va alyuminiy kabi qo'shimchalardan tozalanadi. U yirik bo'laklardan tashkil topgan bo'lib (2-8 mm), mustahkam emas, shu bilan birgalikda engil.

Asbest– bu guruh minerallar ipsimon tuzilishga ega bo'ladi. Kimyoviy tarkibiga ko'ra bu minerallar har hil magniy, temir, kalsiy va natriyning suvli silikatlarini ko'rishida bo'ladi. Kam gidratlangan (ko'k rangli) asbest yuqori issiqqa chidamli, qayta ishlash oson, kimyoviy ta'sirlarga chidamli, rivojlangan yuzaga ega ($150 \text{ m}^2/\text{g}$ gacha) bo'ladi. Ishlatilishidan avval uni kislotalar bilan yuviladi, bunda har hil ortiqcha qo'shimchalardan tozalanadi. U nisbatan kam ishlatiladi.

Diatomit (kizelgur, infuzorli tuproq) – tog' jinsi bo'lib, asosan diatomit pansirlari suv o'tlaridan tashkil topgan bo'ladi. Diatomitning asosiy xususiyatlari:

Tarkibi, % (miq.)

SiO_2	70-80
Fe_2O_3	2-10
$\text{CaO} + \text{MgO}$	4
G'ovakligi, %	60-80
Nisbiy yuzasi, m^2/g	10-50

Diatomit mexanik mustahkam bo‘lib, uning yirik donachalari ishlatiladi. Metalli sopol (metallokeramika) – mikrosferik sharsimon, yuqori bosimda presslangan metalli sopol bo‘lib, u yuqori issiqlik o‘tkazuvchanlikka ega. Uning g‘ovakligini va o‘lchamlarini mikroshariklarni presslash davomida boshqariladi. G‘ovakligi 40 % ga etadi, yuzasi uncha yuqori bo‘lmaydi. Asosiy kamchiligi – uni aktiv komponentlar bilan shimdirish qiyin boradi. SHunga qaramay metalli sopolning qattiqligi tufayli uni sanoatda «qaynash qatlamida» katalizator sifatida keng qo‘llaniladi.

Aktivlangan ko‘mir. Sanoatning turli sohalarida sorbentlar, katalizatorlar, yoyuvchilar sifatida qo‘llanilishiga asosiy sabab, uning yuqori g‘ovakligi (60-70% atrofida), elektr o‘tkazuvchanligi va yuzaning tabiiy xususiyatidir. Texnik aktivlangan ko‘mirda uning xom ashyosiga hamda tayyorlash sharoitiga qarab uglerodning miqdori 88-98 % gacha etadi.

Aktivlanagan ko‘mir olinishiga qarab uch xil bo‘ladi.

- 1- tozalovchi (oqartiruvchi),
- 2- g‘ovaklari to‘yuvchi (rekupirlangan),
- 3- gaz holidagi ko‘mir (juda mayda).

Ko‘proq yoyuvchi katalizator sifatida uch xildagi ko‘mirdan foydalaniladi. Uning asosiy ko‘rsatkichlari 4-jadvalda keltirilgan. Umumiy holatda ko‘mir multidispers g‘ovakligi tuzilishga ega bo‘lib, u umumiy yog‘ochsimonlar sistemasini hosil qiluvchi g‘ovaklarning turli xillaridan iborat bo‘ladi. Aktivlangan ko‘mirni har xil xom ashyodan, qattiq yoqilg‘idan (torf, antratsit, qo‘ng‘ir va toshko‘mir), yog‘ochdan, teri sanoati chiqindisidan, yong‘oq po‘chog‘idan, suyakdan, lignindan va boshqalardan olinadi.

Katalizator tayyorlashda ishlatiladigan asosiy yoyuvchilar haqida

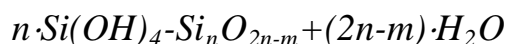
4-jadval

Asosiy yoyuvchilarning xususiyatlari

Aktivlan-gan ko‘mir markalari	Og‘irligi, g.	Solishtirma g‘ovak hajmi, sm ³ /g				O‘tuvchi g‘o-vaklarning solishtir-ma yuzasi, m ² /g
		Umumiy	Mikro-g‘ovak	O‘tuvchi g‘ovaklar	Makro-g‘ovak	
AG-2	600	0,60	0,30	0,05	0,25	33
SKT	420	0,98	0,51	0,20	0,27	108
SKT-2B	490	0,75	0,45	0,09	0,21	60
KD-yodli	380	1,00	0,34	0,15	0,51	110
VAU	260	1,50	0,23	0,08	1,19	57

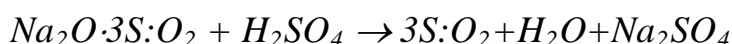
Aktivlangan ko‘mir olish uchun xom ashyoga havosiz joyda avval issiqlik bilan, undan keyin suv bug‘i bilan ishlov beriladi, bunda suv bug‘idan tashqari uglerod (II) oksidi (karbonatlar, sulfatlar, ayrim vaqtlarda ruh xlorid bilan ham aktivlanadi). Uglerod (II) oksid bilan ko‘mirni aktivlash 900°S atrofida olib boriladi, bunda uning bir qismi yonib ketadi. Bunday aktivlashda yonib ketgan ko‘mirning qismini «yonish darajasi» deyiladi.

Silikagellar – qattiq shishasimon, shaffof yoki xira, g‘ovak tuzilishga ega bo‘lgan donador materialdir. Zarrachalarning shakliga qarab silikagellar har xil bo‘lishi mumkin. Sanoatda silikagel tor g‘ovakli ($d \approx 3$ nm) va yirik g‘ovakli ($d \approx 10$ nm) shakllarda ishlab chiqariladi. G‘ovakligi, uning turiga qarab 20-60 % gacha tashkil etib, nisbiy (solishtirma) yuzasi esa, 200-800 m²/g ni tashkil qiladi. Silikagelga qo‘yiladigan talabga qarab va ishlatish sohasiga (sharoitiga) ko‘ra, uning tozaligi, o‘lchamlari, nisbiy yuzasi, g‘ovakning tuzilishi va qattiqligini tartibga solish mumkin. Kimyoviy tabiatiga ko‘ra silikagel gidratlangan amorf kremniy kislotasi ($\text{SiO}_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$) bo‘lib, reaksiyaga kirishish qobiliyatiga ega bo‘lgan o‘zgaruvchi tarkibli birikmadan iborat. **Gel** hosil bo‘lish mexanizmi, polikondensatsiyalanish bilan boradi.

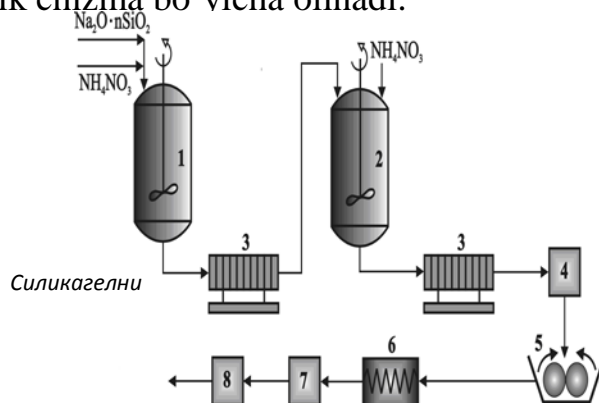


Gellarning polikondensatsiyalanishi (2-20 nm) o‘lchamdagi sferik (yumaloq) shakldagi kolloid zarrachalarning hosil bo‘lishiga olib keladi. Quritish jarayonida gellar o‘z shakl tuzilishini, o‘zaro sferik zarrachalarining bog‘liqligini saqlab qoladi. Zarrachalarning ko‘payishi kremniyda kislorodli, karkasi mustahkam o‘zaro bog‘lanishlar paydo bo‘lishiga olib keladi. Zarrachalar orlig‘idagi g‘ovaklar uning o‘lchamlari va hajmini belgilab, zarrachalarning o‘lchami va zichligini aniqlaydi.

Sanoatda silikagelning quyidagi markalari: KSM, SHSM, MSM, ASM, KSK, SHSK, MSK, ASK ishlab chiqarilmoqda, ularni ishqoriy silikatlariga sulfat kislotasini ta’sir ettirib olinadi.



Hosil bo‘lgan zol qotib, gelga o‘tadi va uni yuvib, quritib keyin toblanadi. SHunday usul bilan sanoatda silikagelni olish va unga shakl berish quyidagi -rasmda keltirilgan texnologik chizma bo‘vicha olinadi.

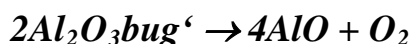


19-rasm. SHaklga solingan silikagelni ishlab chiqarish chizmasi.

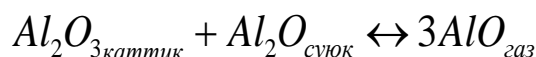
1, 2 – aralashtirgichli va isitgichli reaktorlar; 3 – filtr-press; 4 – press; 5 – vallar yoki aralashtirgich; 6 – shaklga soluvchi moslama; 7 – quritgich; 8 – toblash pechi.

Alyuminiy suboksidlari

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



Bu suboksidlar yuqori temperaturada alyuminiy korund bilan 1450^0S da vakuum ostida qizdirib olish mumkin (10^{-3} mm. sim. ust.).

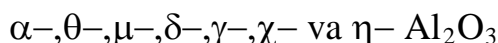


Glinozem va uni gidratlarining xossalari

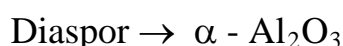
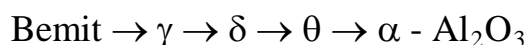
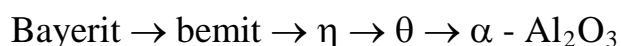
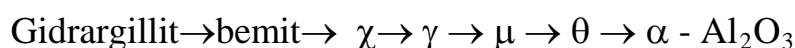
Alyuminiy oksidining barcha poliamorf ko'rinishidagi turlari ichida korund mustahkam strukturaga ega va kimyoviy barqarordir.

γ - Al_2O_3 alyuminiy oksidining kimyoviy aktiv formasidir.

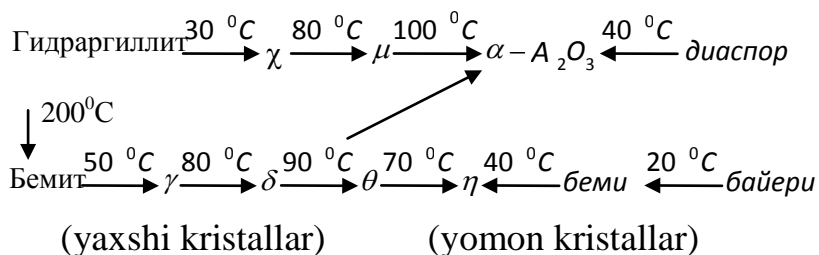
Past temperaturada olingan γ - Al_2O_3 ni kislota va ishqorlar bilan reaksiyaga kirishish tezligi, 3 mol suvli alyuminiy oksidi – gidrargillitga o'xshaydi. SHuni e'tirof etish kerakki, glinozemni va uni gidratlarini kimyoviy xususiyatlari, ularni hosil bo'lish sharoitiga bog'liq. Alyuminiy gidrooksidining barqaror formallari – gidrargillit, bemit, diasporlar 500^0S dan yuqori temperaturada γ - Al_2O_3 ga va α - Al_2O_3 ga aylanadi ($700 - 1000^0S$). Keyingi paytlarda alyuminiy gidrooksidini yuqori temperaturadagi 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 temperatura chegarasi η - Al_2O_3 dan α - Al_2O_3 ga qarab o'zgaradi. Alyuminiy eritmasidan cho'ktirib olingan gidrargillit, shu eritmadan karbonizatsiya usuli bilan tez cho'ktirib olingan (40^0S) bayerit, gidrargillitdan olingan bemitlarni qizdirilganda alyuminiy oksidni har xil turlari olingan.



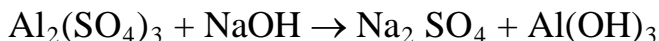
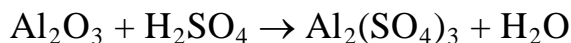
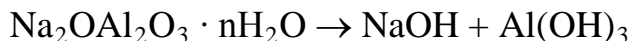
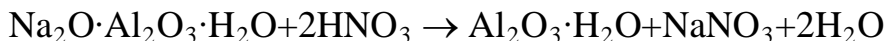
Braun, Klark, Elliot yuqorida keltirilgan o'zgarishlarni tasdiqlab, alyuminiy 4 xil gidratining parchalanishini umumiy chizmasini berdilar.



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.

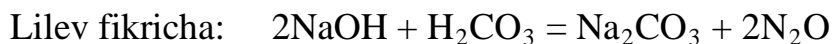
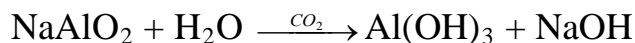
Alyuminiy oksidini olish usullari.

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



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

Tayyor glinazemni sifati olingan gidratni tozaligiga bog'liq bo'lib, har xil qo'shimchalarni, SiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O glinazemdagi miqdori bilan aniqlanadi. Gidratni sifati esa alyuminat eritmalarini tozaligiga bog'liqdir. Alyuminiy eritmasi qancha toza bo'lsa, hosil bo'lgan gidrat shuncha toza bo'ladi. Gidratni 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.



5-jadval. Kristall shakldagi glinozem, uning gidratlarini sinflanishi

Dastlabki birikma	Formulasi	Kristall shakli	Zichligi, g/sm ³	Qattiqligi, kg/tahl.	Qizdirilganda α formaga o'tadi
γ - qator					
Gidrargillit (gibbsit)	Al ₂ O ₃ * 3H ₂ O	<i>Monoklin</i>	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 2O	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

6-jadval. Alyuminiy oksidini cho'ktirilishi, uning fizik xususiyatiga ta'siri

Temperatura, °S	Solishtirish yuzasi, m ² /g	G'ovak hajmi, sm ³ /g	G'ovakning o'rtacha radiusi, Å	Mustaxkamlik 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

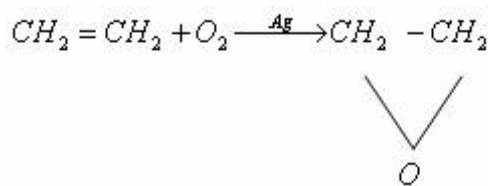
Hozirda sanoatda seolitlar (yoyuvchi) asosida tayyorlangan katalizatorlar ko'plab ishlatiladi. Seolitlar. Me_{2/n}O * Al₂O₃ * M * SiO₂ · pH₂O umumiy formula bilan ifodalanadi. Me – n ta zaryadli kation. M – SiO₂ /Al₂O₃ molekular nisbatining moduli. SiO₂ va Al₂O₃ – tetraedrik guruhlari o'zaro umumiy kislorod ionlari bilan bog'langan bo'ladi.

KATALIZATOR VA ULARNING TURLARI.

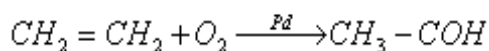
Kimyoviy reaksiyalarni tezlatuvchi qulay yo'llardan biri katalizator qo'llashdir. SHuning uchun oxirgi yillarda o'zlashtirilayotgan kimyo sanoatdagi ko'pgina yangi

ishlab chiqarishlar (90%) katalizator ishtirokida boradi. Katalizator ishtirokida kimyoviy reaksiyalar ming va million marta tezlashadi, ancha past haroratda ketadi va iqtisodiy foydalidir. Bir qator sanoat jarayonlarni katalizatorni qo'llash oqibatida amalga oshirishga muyassar bo'lindi. Vodorodni, ammiakni, azod va sulfat kislotalarni va boshqa birikmalarni olishda kataliz qo'llaniladi. Katalizatorlar ishtirokida yuqori birikmali moddalar olinadi, neft mahsulotlari parchalanadi (kreking). Katalizatorlarning mohiyati shuki, u kimyoviy reaksiyalar tezligini oshiradi, reaksiyada qatnashadi, moddalar bilan oraliq kimyoviy o'zaro munosabati bo'ladi. Lekin reaksiya oxirida o'zining kimyoviy strukturasi tiklaydi. Har xil moddalar katalizator bo'lishi mumkin, masalan: gazlar (NO), suyuqliklar, qattiq moddalar. Katalizatorlar moddalar va katalizator fazoviy sharoitiga qarab gomogen va geterogen yoki mikroheterogen bo'lishi mumkin. Suyuq muhitda kolloid zarrachalar mikroheterogen katalizator bo'lib xizmat qiladi. Katalizatorlarning reaksiyaga ta'siri boshqa sabablar ta'siridan o'laroq farq qiladi (harorat, bosim).

Misol: Haroratning oshishi o'zaro ta'sir qiluvchi moddalarning molekulyar aktivligi oshishi natijasida reaksiyani tezlatadi, ya'ni energetik satxi oshadi. Katalizator qo'llash natijasida asosiy reaksiyalar tezlashib, boshqa reaksiyalarning ketishiga to'sqinlik qiladi. Olinadigan mahsulot qo'llaniladigan katalizatorlar turiga ham bog'liq bo'ladi. Agarda etilenni kumush katalizator ishtirokida oksidlasak etilen oksidi hosil bo'ladi:



Agarda oksidlanish palladiy ishtirokida borsa atsetat aldegidni hosil bo'ladi.



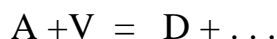
Reaksiya tezligiga katalizatorlarning ta'siri shundaki, u reaksiya tezligining konstantasini oshiradi.

$$k = k_0 \cdot \Delta C$$

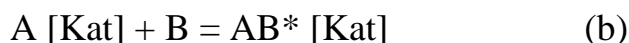
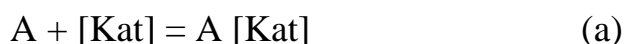
Katalizatorning reaksiya tezligini oshirishining sababi shundaki, u kimyoviy reaksiyaning aktivlanish energiyasini kamaytiradi. Katalizator qatnashganda reaksiya yo'nalishi o'zgaradi. Bunda reaksiya bir qator elementar bosqichlarda boradi va kam energiya aktivligini talab qiladi (katalizatorsiz boradigan to'g'ri reaksiyaga qaraganda). SHunday qilib, biz ko'rdikki, aktivlanish energiyasi qancha kam bo'lsa, reaksiya tezligi shuncha ko'p bo'ladi.

$$k = k_0 e^{-(E/RT)}$$

Umumiy holda katalizatorsiz va katalizator ishtirokida boradigan reaksiyalarni ko‘rib chiqamiz. Katalizatorsiz:



Mahsulot hosil bo‘lishi aktiv kompleks orqali amalga oshadi. Katalizator ishtirokida reaksiya bir nechta elementar bosqichda boradi :



-rasmida katalitik (I) va nokatalitik (II) reaksiyada sistema energiyasining o‘zgarishi ifodalangan. E_K va E reaksiyaning energiya aktivatsiyasi, e_1 va e_2 oraliq bosqichlar (a) va (b) ning energiya aktivatsiyasi bo‘lib, agar $E_k < E$ bo‘lsa kataliz jarayoni ijobiy xisoblanadi.

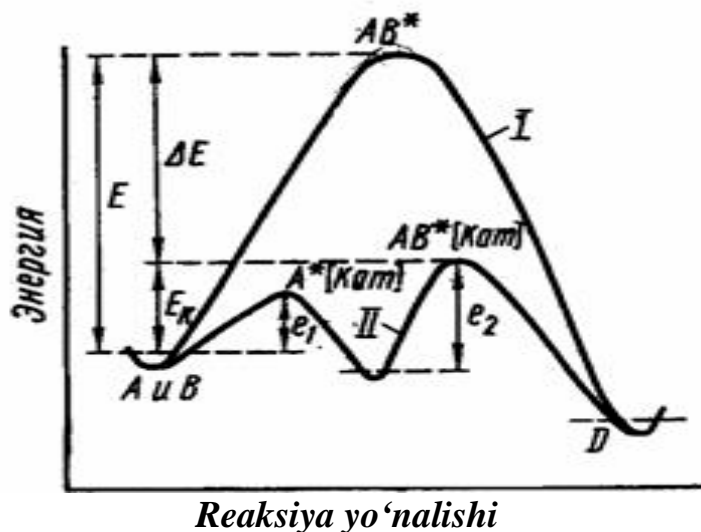
Katalizator aktivligi reaksiya katalizator ishtirokidagi tezlik konstantasining k_{kat} katalizatorsiz k ga nisbati bilan aniqlanadi.

$$A = \frac{k_{\text{kam}}}{k} = \frac{e^{-(E_{\text{kam}} / RT)}}{e^{-(E / RT)}} = e^{\Delta E / RT}$$

bu erda: A – katalizator faolligi;

k_{kat} , k – katalizator ishtirokida va katalizatorsiz reaksiyaning tezlik konstantasi;

ΔE – katalitik jarayonda aktivlanish energiyasining pasayish quvvati



20-rasm. Nokatalitik (I) va katalitik(II) reaksiyalarda ta'sirlashuvchi sistemalar energiyasining o'zgarishi.

yoki katalitik reaksiyaning nokatalitik reaksiyaga nisbatan aktivlanish energiyasining kamayishi; E_{kat} , E – katalizatorli va katalizatorsiz reaksiyaning aktivlanish energiyasi .

$$\Delta E = E - E_{kat}$$

Agarda $E = 41800 \text{ Dj/mol}$, $T = 600 \text{ K}$ bo'lsa, u holda katalizli reaksiya tezligi katalizatorsiz reaksiya tezligidan necha marta ko'pligini bilish mumkin.

$$A = e^{\frac{41800}{8,3600}} = 4 \cdot 10^3 \text{ marotaba.}$$

Sanoat katalizatorlari quyidagi texnologik xususiyatga ega: faollik (aktivlik), yondirish harorati, tanlash ta'siri, zaharlanish, ishqalanishga chidamligi va boshq. Katalizatorlarning asosiy xususiyatlaridan biri bu uning faolligidir (A). Jarayonning harakatlantiruvchi kuchi doimiy bo'lganda katalizator faolligi quyidagi formula orqali topiladi:

$$A = \varphi_{kat} - \varphi(1 - \varphi_{kat})$$

J_{kat} va J - katalizatorli va katalizatorsiz kimyoviy reaksiya tezligi.

φ_{kat} - katalizator egallagan reaksiya hajm qismi.

Katalizator faolligini solishtirish uchun faollikni katalitik jarayon intensivligi orqali ifodalash mumkin:

$$A = G_{max} / v\tau$$

G_{mah} - vaqt birligidagi mahsulot miqdori.

Umumiy holda, katalizator aktivligi bir nechta texnologik rejim parametrlarining funksiyasi bo'la oladi:

$$A = f(C_{kat}, S_a, S_{bosh}, S_{max}, S_{ar}, T, R, S_{sol}, d_{zar}, CH_{e\ govak}, M_{bosh}, M_{max}...)$$

Katalizator qancha aktiv bo'lsa, shuncha past haroratda jarayon ketishi mumkin, bu iqtisodiy va texnologik avzallikka olib keladi.

Gomogen va geterogen katalizda boradigan katalitik reaksiyalar katalizator va moddaning ta'siriga qarab 2 ta asosiy sinfga bo'linadi:

1) oksidlanish va qaytarilish (gomolitik);

2) kislota-asosli (geterolitik).

Katalizning oksidlanish-qaytarilish elektronli mexanizmi katalizator bilan reagent orasidagi elektronlar almashinishi bilan ifodalanadi. Bu reaksiyaga kiruvchi molekulada elektronlar o'tishini engillashtiradi. Kislota-asosli kataliz mexanizm-reaksiyaga kiruvchi molekula va katalizator orasida proton yoki ion almashinuvi bilan belgilanadi. Hosil bo'lgan oraliq zaryadlangan kompleks barqaror bo'lmay, parchalanadi va boshqa molekula bilan reaksiyaga kirishadi. Oksidlanish va qaytarilish reaksiyasida katalizatorlar sifatida o'zgaruvchan metallar qo'llaniladi (ularning oksidlari, sulfatlari ham). Kislota va asosli katalitik reaksiyalarda – kislota va asos katalizatorlar qo'llaniladi. Tanlangan (selektivli) kataliz - bu kataliz bir nechta reaksiyalardan faqat bitta reaksiyani tezlashtiradi u organik mahsulotlar sanoati uchun juda katta ahamiyatga ega. Katalizatorni tanlash T_{kat} kattaligi butun mahsulot chiqish tezligining asosiy dastlabki reagentlarning barcha yo'nalish bo'yicha aylanishi tezligining yig'indisiga nisbatan topiladi:

$$T_{\text{uzun}} = \frac{G_b}{G_b + G_{\text{qo'sh}}}$$

bu erda: G_b butun mahsulotga aylanuvchi dastlabki xom ashyo, mol;
 $G_{\text{qo'sh}}$ - qo'shimcha mahsulotga aylanuvchi dastlabki xom ashyo .

Katalizator sifatida reaksiya davomida biror oraliq mahsulot xizmat qilsa, bunday reaksiya avtokatalitik reaksiya deyiladi.

Qattiq katalizatorlarning xossalari va ularni tayyorlash.

Sanoat qattiq katalizatorlari individual moddalar emas, ya'ni bitta moddadan iborat emas. Katalizatorlar alohida qo'llanilmaydi. Ta'sir qiluvchi uyushma tarkibida bo'ladi. Bu uyushma katalizator, aktivator va ko'tarib yuruvchilar (tashuvchi)dan iborat bo'ladi. Ular murakkab arlashmadan iborat bo'lib, kontakli massa deb ataladi. Kontakli massada katalizator asosiy reagent hisoblanib, qolgani aktivator (modifikatorlar) va tashuvchilardan iborat. Aktivator katalizator aktivligini oshiradi. Misol: V_2O_5 ga ishqoriy metallar oksidi qo'shiladi. Tashuvchi bo'lib, issiqqa chidamli, shisha, g'ovak modda xizmat qiladi. Alyuminiy oksidi, silikat, kaolin, asbest, aktivlangan ko'mir va h.k. Katalizator quyidagi usullarda tayyorlanadi:

1. Hidroksid yoki korbanatlarni tashuvchi yoki (tashuvchisiz) ularning tuz eritmalaridan cho'kmaga tushirilishi. Cho'kmaga tushirilgan kontak massa formaga keltirilib, toblanadi. Kislota –asosli reaksiya katalizatorlari yuqorida aytib o'tilganidek komponentlari cho'kmaga birgalikda tushirilib tayyorlanadi, masalan gellar (alyumosilikatorlar, silikagellar) bilan birgalikda koagulyasiyalanadi. Kontakt massa tabletka, granula, donsimon shaklda formalanadi.

2. Katalizatorlar aktivator va tashuvchilar bilan bog'lovchi moddalar qo'shib aralashtiriladi. Hosil bo'lgan poroshok presslanadi.

3. Bir necha moddalarning (metallar, oksidlar) suyuqlantirilishi, so'ngra vodorod bilan qaytarilishi (masalan amiak sintezida temir katalizatori), ayrim hollarda metallarning biri ishqorsizlantirilishi. Masalan: gidrolizlashda qo'llanadigan skeletli nikel katalizatorini tayyorlash uchun avval alyuminiy ishqorsizlantiriladi, so'ng nikel bilan suyultirilib tayyorlanadi. Ayrim paytlarda turli metall qotishmalaridan tayyorlangan katalizator ingichka to'rsimon ko'rinishda tayyorlanadi. Ammiak oksidlanishi uchun platino – palladiy – rodiy turi qo'llanadi.

4. O'zida katalizator va aktivator tutgan eritmani g'ovaksimom tashuvchiga shimdirish, so'ngra uni quritib toblash. Bunday turdagi katalizatorlarga metalli, oksidli, tuzli, kislota va asosilari kiradi. Katalizator sifatida yana ayrim mineral va ularning aralashmasi masalan alyumosilikatlar, temir oksidi, boksitlar va boshqalar qo'llaniladi. Aktivator yoki promotorlar deb katalizator aktivligini oshiruvchi moddalarga aytiladi. Masalan, sulfat kislota ishlab chiqarishda qo'llaniladigan vannadiyli kontak massada $V_2 O_5$ ning aktivligini oshirish uchun ishqoriy metall oksidlari qo'shiladi. Bu erda katalizator aktivatsiyasi qo'shimchalar bilan katalizator o'rtasidagi qandaydir kimyoviy o'zaro ta'sirlashuv natijasida yuzaga keladi. Qo'shimchalar katalizator bilan yana qattiq eritma hosil qilishi mumkin, ayrim paytda aktivator aktiv katalizator yuzasini oshirib berib, yana zaharlovchi moddalardan himoya qiladi. Tashuvchi yoki tregerlar deb, issiqqa chidamli, mustahkam, g'ovakli moddalar bo'lib, katalizator eritmadan cho'ktirilib yoki boshqa usullar bilan tashuvchilarga kiritiladi. G'ovakli tashuvchilarga katalizatorlarni kiritish orqali, ularning solishtirma sirt tarangichini, issiqqa chidamliligini oshirish mumkin. Katalizator pishib qolishining oldi olinadi. Bundan tashqari nodir metallar tejaladi. Pt, Pa, Ag va boshqalar issiqlik bosimi ta'sirida massasini yo'qotishi mumkin. Tashuvchilarga kiritilganda ular g'ovaklar ichiga joylashtirilganda massa yuqotishlar metallarning to'rsimon holatiga qaraganda deyarli sodir bo'lmaydi. Tashuvchi katalizator aktivligiga odatda, aktivator sifatida ta'sir ko'rsatadi. Tashuvchilar sifatida alyuminiy oksidi, silikagel, sintetik alyumosilikatlar, kaolin, asbest, turli tuzlar va aktivlangan ko'mir ishlatiladi.

SANOATDA KATALITIK KREKING JARAYONIDA ISHLATILADIGAN KATALIZATORLAR

Neftni qayta ishlash sanoatida neftdan olinadigan benzin va dizel yoqilg'isi miqdorini oshirish, neftni qayta ishlashni chuqurlashtirish uchun katalitik kreking jarayoni keng qo'llaniladi. Ko'pgina mamlakatlarda neftni qayta ishlashda katalitik kreking jarayoni ulushi, umumiy qayta ishlanadigan qismiga qaraganda 30-36%

tashkil etadi. Katalitik kreking jarayoni 1946 yildan boshlangan. Katalitik kreking jarayonidan maqsad yuqori oktanli benzin olishdir. Katalitik kreking jarayonida benzin bilan butan-butilen fraksiyasi bo'lgan gaz ham hosil bo'lib, u benzin alkilat olish uchun xom-ashyo hisoblanadi. Katalitik kreking qurilmalari kimyo sanoati uchun xom-ashyo beradi. Katalitik kreking jarayonida gazoyldan qurum, naftalin olinadi. Og'ir gazoyl yuqori sifatli koks olish sanoati uchun xom-ashyo hisoblanadi. Katalitik kreking uchun xom-ashyo sifatida qaynash harorati 200°S dan oshiq bo'lgan kerosin-gazoyl va vakuum gazoyl fraksiyasi ishlatiladi. Katalitik kreking jarayonini asosiy ko'rsatgichlari jarayonda ishlatiladigan katalizatorlarning sifati bilan belgilanadi. Sanoatda katalitik kreking jarayonini o'sishi, asosan jarayonda alyumosilikat katalizatorlarini qo'llanishi natijasidir. Sanoatda alyumosilikat katalizatorlarning qo'llanishi 1930 yillardan boshlangan.

Tabiiy va sun'iy alyumosilikatlar yuqori g'ovakli bo'lib, uning solishtirma yuzasi 400 dan 600 m²/g etadi. Sanoat miqyosida katalitik kreking jarayoni qo'llanilganda katalizator sifatida tabiiy faol monomorillonit ko'rinishidagi ($H_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O$) minerali va kaolit ishlatilgan. Bu ko'rinishdagi minerallar kremniy oksidini alyuminiy oksidiga nisbati bilan farq qiladi. Tabiiy mineral sulfat kislota bilan yuvilib, uning yuzasidagi qo'shimcha moddalardan tozalanadi. Tabiiy alyumosilikatni tozalash natijasida alyumosilikat tarkibidan natriy, kaliy, kalsiy va temir elementlaridan tozalanadi. Bu metallar kerakmas komponentlar bo'lib, ma'lum alyumosilikat tarkibida temirni bo'lishi, xom-ashyoni chuqur degidridlab, vodorod va katalizator yuzasida koksni miqdorini ko'paytirib yuboradi.

1950 yildan boshlab kreking uchun kerak bo'lgan kimyoviy tarkib va tuzilishiga ega bo'lgan katalizatorlarni sintez qilish mumkin bo'lib, qolgandan keyin, ko'pgina sanoat qurilmalarda sintetik alyumosilikat katalizatorlar ishlatila boshlandi. Sintetik alyumosilikatlarni suyuq shishaga $Na_2O \cdot 2SiO_2$, alyuminiy sulfat ta'sir ettirib $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ natriy alyumosilikatni gidrozoli va keyinchalik u gidrogelga o'tadi. Alyumosilikatni sintez qilish vaqtida aralashmani rN muhitini nazorat qilib turish uchun va koagulyasiyani tezlashtirish uchun sulfat kislota va alyuminiy sulfat aralashiriladi. Koagulyasiya tezligi alyumosilikatni tuzilishini hosil bo'lishiga ta'sir etadi. Alyumosilikatni mikrosferik holda olinib, uni ma'lum haroratgacha qizdiriladi, faollashtiriladi va yuviladi. Katalizatorni faollashtirishda u alyuminiy sulfat bilan yuvilib, uni tarkibidagi natriy ioni alyuminiy ioniga almashtiriladi. Katalizator faollashtirilgandan so'ng, u yuviladi va quritiladi va 700°S da qizdiriladi. Qizdirish natijasida katalizator termik mustahkam va mexanik qattiqligi oshadi. Katalizatorning faolligi uning yuzasida joylashgan kislota faol markazlarga bog'liqdir. Katalizatorning kislotali xossalari yuqori bo'lsa, uning faolligi yuqori bo'lishi aniqlangan.

Katalitik kreking sanoatini rivojlanishi bilan yangi tipdagi seolit asosida katalizatorlar yaratildi. Katalitik kreking jarayonida seolit bo'lgan katalizatorlarni ishlatilishi natijasida kreking jarayonida chiqadigan benzinni miqdori oshdi. Hozirgi vaqtda tarkibida seolit bo'lgan katalizatorlarni bir necha turi bo'lib, u X va U ko'rinishdagi seolitlar asosida, sharik ko'rinishida redkozemel elementlar qo'shilgan,

ASHNS-3, ASHNS-4, Seokar-2 turdagi katalizator katalitik kreking jarayonida ishlatilmoqda. Katalizatorlarni faolligi jarayonidan chiqadigan benzinni miqsori bilan belgilanadi. Katalitik kreking jarayoni xom-ashyo tarkibidagi uglevodorodlarni chuqur o'zgarishi, asosiy mahsulotni miqdori va sifatini yaxshilanishi bilan aniqlanadi. Uglevodorod birikmalarni chuqur o'zgarishi deb, gaz, benzin va koksning katalitik kreking natijasida chiqadigan miqdoriga aytiladi. Katalitik kreking jarayonining asosiy omillarga katalizatorning xossasi, xom-ashyoning sifati, harorat, katalizatorning xom-ashyo bilan ta'sirlanish vaqti va katalizatorning reaksiya zonasida aylanishi kiradi. Katalitik kreking jarayonida tarkibida seolit bo'lgan katalizatorini ishlatilishi natijasida benzinni chiqish miqdori ko'paydi, gaz tarkibida olefin Sz-S₄ miqdori va hosil bo'ladigan umumiy gazning miqdor»kamaydi.

Katalitik kreking jarayonini muvaffaqiyatli olib borishni xom-ashyoning kimyoviy va fraksiyalarning tarkibidagi uglevodorodlarning tuzilishiga bog'liq. Katalitik kreking jarayonining asosiy xom-ashyosi keng vakuum fraksiyasi bo'lib, u 350-500°S qaynovchi uglevodorod birikmalaridan iborat. Bu xom-ashyoning tarkibida asosan parafinlar, politsiklik aromatik uglevodorodlar, smolalar, oltingugurtli va azotli birikmalar bo'ladi. Katalitik kreking jarayonini muvaffaqiyatli olib borish uchun, azotli birikmalar katalizatorning faolligini pasayishiga olib kelishi aniqlandi. Xom-ashyo tarkibida azotli birikma 0,117% mass bo'lganda benzinni sifati yomonlashgan, to'yinmagan uglevodorodlarni miqdori oshgan. Bu esa katalizatorni azotli birikmalar zaharlab, katalizatorni faolligini pasayishiga olib kelgan, - degan xulosaga kelish mumkin. Ayniqsa, asos xossaga ega bo'lgan va molekulyar massasi yuqori bo'lgan azotli birikmalarni katalizator uchun kuchli zaharlovchi hisoblanadi. Tarkibida seolit bo'lgan katalizatorlar azotli birikmalar ta'siriga chidamli bo'lib, ularni regeneratsiya qilinganda, dastlabki faollikga qaytishi kuzatilgan. Oltingugurtli birikmalar sintetik katalizatorlarning faolligiga uncha ta'sir etmasa ham, yuqori oltingugurtli xom-ashyoda og'ir metall organik birikmalari (vanadiy, kobalt, nikel) bo'lishi kuzatilgan. Bu og'ir metall organik birikmalari katalizatorning g'ovaklariga o'tirib qoladi va uning aktivligini pasaytiradi. Xom-ashyo tarkibida nikelni bo'lishi degidridlash jarayonini tezlashtirib, gaz tarkibida vodorodni miqdorini oshirib yuboradi. Qo'shimcha koks hosil bo'lishini boshqa metallar ham vujudga keltiradi. Katalitik kreking uchun xom-ashyo sifatida kokslash va gidrokreking gazoyllari ishlatilishi mumkin. Kokslash va gidrokoeking gazoyllarining tarkibida to'yinmagan va aromatik uglevodorodlar, oltingugurt va azot birikmalari, to'g'ridan-to'g'ri haydash usuli bilan olingan gazoyllar tarkibida uchraydigan yuqori ko'rsatilgan birikmalar ortiqcha bo'ladi. Gidrokreking qilingan gazoyllar katalitik kreking uchun yaxshi xom-ashyo hisoblanib, uning tarkibida kam miqdorda oltingugurt, azot va koks hosil qiluvchi uglevodorodlar kam bo'ladi. Gidrokreking qilingan 351-456°S haroratda qaynovchi vakuum gazoyli tarkibidagi 2% oltingugurt va 0,1% azot. 0,1% oltingugurt va 0,03% azot, koks hosil bo'lishi 0,06% gacha pasayadi. Qoldiq xom-ashyo cheklangan miqdorda ishlatiladi, chunki uning tarkibida smolalar va og'ir metallar, uning tarkibida ko'p bo'lganligi uchun katalizatorni yuzasida ko'p koks hosil bo'lishiga va katalizatorning faolligini tezda kamayishiga olib keladi. Qoldiq xom-ashyo propan yordamida deasfaltizatsiya qilinib, uni gidrotozalash natijasida uning tarkibidagi oltingugurtli, azotli va

metaloorganik birikmalardan tozalanadi. Hidrotozalangan xom-ashyo tarkibida oltingugurt 3-3,1% dan 0,3-0,36% gacha, kokslanish 0,04-0,06% dan 0,018% ga kamaygan. Hidrotozalagan xom-ashyo katalitik kreking qilingan vaqtda benzinni chiqish miqdori 2,7%ga oshgan. Katalitik kreking jarayonini ko'rsatgichlarini oshishi, gidrotozalagan xom-ashyoni alyumokobalt va alyumonikelmolibden katalizatorlardan o'tkazilishi natijasida og'ir metallar ushlab qolingani, azotli oltingugurtli birikmalar vodorod ishtirokida serovodorod va ammiakka aylangan. Natijada xom-ashyo tarkibida kimyoviy va fraksiyani tarkibi o'zgargan. Politsiklik aromatik uglevodorodlar kamaygan, parafin-naften uglevodorodlarni va ozgina engil fraksiyalarini miqdorini oshganligi kuzatilgan. Katalitik kreking jarayonini sanoatda o'tkazish usullari

Sanoatda katalitik kreking jarayonida xom-ashyoni katalizator bilan uchrashishi turli usullar bilan o'tkaziladi.

- 1) Xom-ashyo astalik bilan granul holdagi katalizator ustidan sekin o'tkaziladi;
- 2) Xom-ashyo mayda kukun holdagi katalizator bilan qaynab turuvchi qatlamga beriladi;
- 3) Bu holdagi xom-ashyo katalizator bilan birgalikda reaktor ichidan o'tadi.

Katalitik kreking jarayonida harakatlanmaydigan katalizator ustidan xom-ashyo o'tganda harorat 450°S, harakatlanuvchi katalizator ustidan 500°S da, qaynab turuvchi katalizator qatlamidan xom-ashyo o'tkazilgan vaqtda 525-550°S haroratda olib boriladi. Katalitik kreking jarayonida harorat xom-ashyo tarkibidagi uglevodorodlarni chuqur o'zgarishiga olib keladi. Masalan, haroratni oshishi bilan og'ir gazoylni alyumosilikat katalizatorida kreking qilinganda benzinni chiqish miqdori kamayadi. Hosil bo'lgan gazlarni miqdori oshadi. Haroratni oshishi bilan zichligi oshishi, katalizatorida aromatik uglevodorodlarni miqdorini oshishini ko'rsatadi. Temperaturani oshishi bilan koksni chiqishini kamayishi, katalizator yuzasida uglevodorod birikmalarini parchalanishini yaxshilanishi va zichlanuvchi oraliq mahsulotlarni desorbsiya qilinishi tezlashib, katalizat tarkibiga o'tishiga olib keladi. Alyumosilikat va tarkibida seolit bo'lgan katalizatorida temperaturaning kreking jarayoni ko'rsatgichlariga ta'siri bir xil bo'ladi. Katalitik kreking jarayonida koksni chiqishini kamayishi natijasida benzin miqdorini chiqishi ko'payadi. Katalitik kreking jarayonida qo'llaniladigan xom-ashyo va katalizatorga qarab, qaysi haroratda jarayonni olib borish tanlanadi. Kreking vaqtda aromatik uglevodorodlari ko'p bo'lgan og'ir fraksiyalar ishlatilsa, albatta harorat yuqori bo'ladi. Masalan, dizel yoqilg'isi kreking qilinganda harorat 400°S da, vakuum gazoylda esa jarayon 500°S olib boriladi. Katalitik kreking jarayonida katalizator reaktorga issiqlik tashuvchi hisoblanib, kreking jarayoni uchun u xom-ashyoni isitib beradi. Katalizatorni reaktorga kirish harorati qancha yuqori bo'lsa, uni sirkulyasiya soni kam bo'ladi. Sirkulyasiya soni ko'p bo'lsa, katalizatorni reaktorda aylanishi tezlashadi va o'rtacha faolligi yuqori bo'ladi, natijada kokslanish darajasi kam bo'ladi. Ayrim jarayonlarda katalizator reaktorning reaksiya olib borilayotgan joyida 30 minutgacha bo'ladi. Jarayonni mavhum qaynab turuvchi qavatda olib borishga

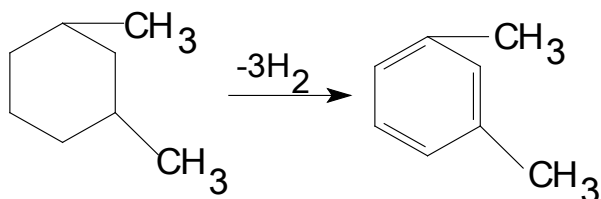
o'tgandan keyin katalizatorning reaksiya olib borayotgan joyda bo'lishishi 1,5-6 minutgacha kamaydi. Katalitik kreking jarayonida tarkibida seolit bo'lgan katalizatorlarni qo'llanishi natijasida katalizator bilan xom-ashyoni uchrashish vaqti 2-6 sekundgacha kamaydi. Katalitik kreking jarayonida katalizatorning sirkulyasiya sonini 1,25 dan 10 kg/kg oshishi natijasida, katalizatorning faolligi oshib benzin, gaz va koksni chiqishi oshdi, ammo katalizator yuzasida o'tiradigan koksni miqdori kamaydi. Ko'pchilik katalitik kreking qurilmalaridan vakuum gazoyl va og'ir xom-ashyodan yuqori oktan sonli avtobenzin yoki ularni komponentlarini olish uchun qayta ishlanadi. Neftni qayta ishlash zavodlarida aviabenzin olish uchun engil xom-ashyo (fraksiya 200-350°S) ikki bosqichda kreking qilinadi (xom-ashyo tarkibida naften uglevodorodlar va yuqori parafinli neftlar bo'lishi mumkin). 200-350°S engil fraksiyani kreking qilinganda, motobenzin (qaynash harorati 240°S tugallangan) olinadi. Kreking natijasida motobenzindan tashqari gaz va katalizatorning yuzasida koks qoldig'i hosil bo'ladi. Xom-ashyoni tarkibi engillashsa ham koksni miqdori xom-ashyo miqdoriga hisoblanganda (1,5-2% mass) oshmaydi. Motobenzin ikkinchi bosqichda katalitik kreking qilinganda, xom-ashyoga katalizatorning ta'siri natijasida aviabenzinni komponentlari olinib, uning tarkibida to'yinmagan uglevodorodlarni kamayishi va aromatik uglevodorodlarni konsentratsiyasini oshadi. Katalizator sifatida ASHNS-1 katalizatori ishlatilganda harorat birinchi bosqichda 465°S, hajmiy tezlik 0,67s⁻¹. Ikkinchi bosqichda harorat 468°S, hajmiy tezlik 0,46s⁻¹ olib boriladi. Dastlabki xom-ashyoning qaynash harorati 350°S bo'lsa, birinchi bosqichdan keyin 240°S pasayadi. Ikkinchi bosqich qayta kreking qilingandan so'ng 465°S pasayadi. Oktan soni ikkinchi bosqichdan keyin TES qo'shilgandan keyin 62,3 dan 100 ga etadi. Aviabenzinning tarkibidagi tuyinmagan uglevodorodlar 11 dan 2,6% ga kamayadi. Aromatik uglevodorodlar 28,5 dan 40,3% ga oshadi. Naften va parafin uglevodorodlarni miqdori kamayadi.

Katalitik kreking jarayonida uglevodorod, gaz asosan S₄, izobutan va butilenlar, suyuq mahsulotlar va katalizator yuzasiga o'tirgan koks hosil bo'ladi. Suyuq mahsulot rektifikatsiya qurilmalarida rektifikatsiya qilinib benzin, engil va og'ir gazoyl ajratib olinadi. Katalitik kreking jarayonida tarkibida seolit (10-20%) bo'lgan katalizatorlarni qo'llanilishi natijasida chiqayotgan benzinni miqdori oshib, shuningdek, gaz va gazoylni miqdori kamaydi. Benzinni tarkibida to'yinmagan uglevodorodlarni oshishi, reaktorda haroratni oshishi bilan kuzatildi. Katalitik kreking jarayonida reaktorda katalizatorni mavhum qaynab turuvchi qavatda ishlatilishi natijasida benzinni tarkibida (yuqori oltingugurtli neftlardan olingan fraksiya) tuyinmagan uglevodorodlarni miqdori kamayishi, aromatik uglevodorodlarni miqdori oshishi, shuningdek, oktan soni ham oshdi. Katalitik kreking katalizatidagi qoldiq og'ir vakuum gazoyli tarkibida aromatik uglevodorodlar ko'p bo'ladi. Uni elektrod koksi olish uchun xom-ashyo sifatida ishlatilishi mumkin.

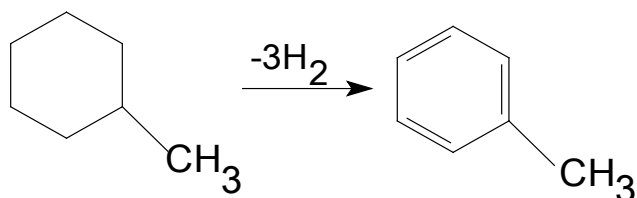
va azot regeneratordan atmosferaga chiqarib yuboriladi. Regeneratorning bo'limlariga katalizatorning regeneratsiya vaqtida qizib ketmasligi uchun regeneratordan bo'limlariga sovitish uchun quvurlar o'tkazib qo'yilgan. SHu quvurlar orqali 10 nasosdan sovuq suv berib sovitilib turiladi. Regeneratsiya qilingan katalizator 14 dozatoridan 8 isitilib, havo orqali qizdirilib, 4 separatorga yuboriladi. Separatoridan yana 1 reaktorga yuboriladi.

Katalitik riforming jarayonlari ishlatiladigan katalizatorlar

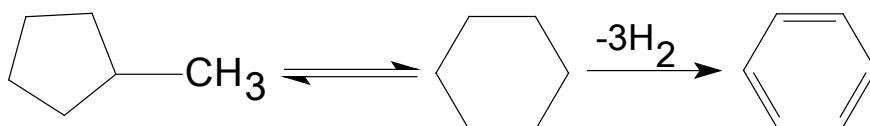
Katalitik riforming jarayoni neftni qayta ishlash zavodlarining asosiy jarayonlaridan biri bo'lib, neft tarkibidan olinadigan benzin fraksiyasini oktan soni kam bo'lganligi uchun, uni ichki yonar dvigatellarida ishlatilib bo'lmasligi natijasida tarkibidagi naften uglevodorodlarni aromatik uglevodorodlarga o'tkazish uchun riforming qilinadi. Neftni haydab benzin fraksiyasi olinganda uning oktan soni 45-50 gacha bo'ladi. Hozirgi ichki yonar dvigatellarida 76-93 oktan sonli benzin ishlatiladi. Benzinni katalitik riforming qilinganda uning oktan soni 80-90 ga etadi. Katalitik riforming uchun xom-ashyo sifatida to'g'ri haydab olingan benzindan tashqari, ikkilamchi benzinlar termik va gidrokreking va kokslash jarayonidan chiqqan benzinlar ishlatiladi. Ikkinchi tomondan katalitik kreking jarayonida ajralib chiqqan, tarkibida 84% vodorod bo'lgan gaz gidrogenzatsiya jarayonlari uchun arzon xom-ashyo hisoblanadi. Katalitik riforming jarayonida olti halqali naften uglevodorodlar degidrogenzatsiya (vodorodsizlantirilib) parafin uglevodorodlar degidrotsiklizatsiya qilinadi. Katalitik riforming jarayonida olti halqali naften uglevodorodlar vodorodsizlantirilib aromatik uglevodorodlar hosil bo'ladi. Masalan, dimetilsillageksan degidridlanib ksilol olinadi:



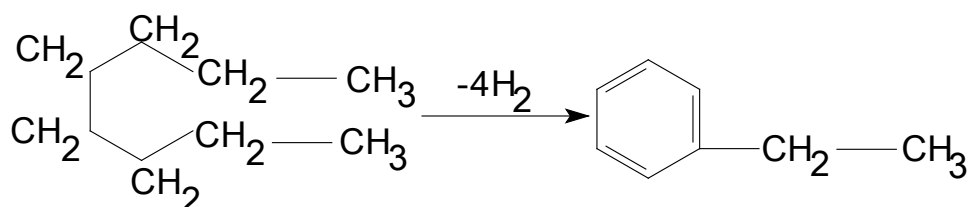
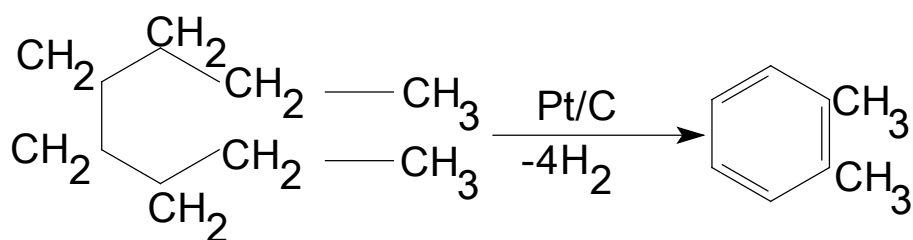
Metil siklogeksandan toluol olinadi:



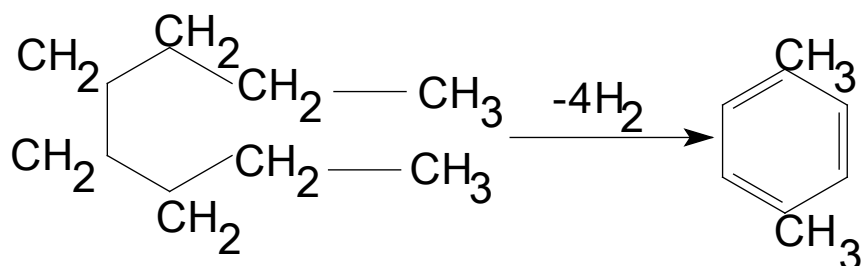
Benzin tarkibida besh halqali alkil guruhi bo'lgan naften uglevodorodlar platina, platina – reniy katalizatorlari ishtirokida olti halqali naften uglevodorodlariga izomerlanib, keyinchalik u degidrogenzatsiyalanib aromatik uglevodorodga o'tadi. Masalan:



Katalitik riforming jarayonida ketadigan ikkinchi asosiy reaksiyalardan parafin uglevodorodlarni degidrotsillizatsiya reaksiyasidir. Benzin qayta ishlaganda uning tarkibidagi parafin uglevodorodlar 500-550°S da katalizator ishtirokida aromatik uglevodorodlarga aylanganligi V.I. Kuchiner tomonidan aniqlangan. Platina katalizatori ishtirokida 300-310°S da n-oktan, o-ksilol va etilbenzolga aylanishini B.A. Kazanskiy, A.F. Plate aniqlagan.



2,5-dimetilgeksandan p-ksilol olinadi.



Aromatik uglevodorodlar parafinlardan tashqari, asosiy zanjirda 6 uglerod atomidan kam bo'lgan izoparafinlardan, masalan, 2,2-4 uchmetilpentandan hosil bo'ladi. Bu reaksiyani mexanizmini quyidagicha bo'lishi mumkin. Reaksiya bosimda besh a'zoli naften, u izomerlanib olti a'zoli naftenga o'tadi va u degidridlanib aromatik uglevodorodga aylanadi.

Katalitik riforming jarayonida sanoat sharoitida alkilsiklopentan parafinga nisbatan engil aromatik birikmaga aylanadi. Normal parafinlarni molekulasida uglerod atomlarini soni o'ntadan oshiq bo'lsa, izoparafinlarni degidrotsiklanishi tezligi yuqori bo'ladi. Molekulasida uglerod atomlarini soni 6tadan kam bo'lmasa, parafinlarni degidrotsikllanishi vaqtida oldin olefinga aylanadi. Naften degidridlanib

aromatik uglevodorodga aylanadi. Riforing sharoitida parafinlarni degidrotsiklanishi, naftenlarni degidridlanishiga nisbatan sekin borib, gidrokreking ketib, olefin hosil bo'ladi va u keyinchalik vodorod bilan tuyinadi. Hosil bo'lgan engil parafinlar S_5 - S_6 ma'lum miqdorda izomerlanadi. Ammo bu reaksiyalarni ketishi uchun pastroq harorat bo'lishi kerak. Riforing jarayonida xom-ashyo tarkibidagi va riforing natijasida hosil bo'lgan alkil aromatik uglevodorodlar izomerlanishi va dealkillanishi mumkin. Aromatik uglevodorodlar kondensatlanib, politsiklik aromatik uglevodorodlar hosil qiladi. Riforing qilingan benzin fraksiyasini tarkibida 1,1% gacha kondensatlangan aromatik uglevodorodlar alkilnaftalin va alkilindollar borligi mass – spektrial analiz qilib aniqlangan. Riforing jarayonida xrom va molibden va alyumomolibden katalizatorlari ishlatilib, ular unga selektiv va faol bo'lmagan. Haroratni 540°S ko'tarilganda kreking reaksiyalari tezlashgan. Naften uglevodorodlarni degidrogenzatsiya reaksiyasi haroratning oshishi bilan tezlashadi, shuning uchun reaksiyaga kirishuvchi moddani katalizator yuzasiga diffuziyasi muhim rol o'ynadi. Naften uglevodorodlarni degidrogenzatsiyasini katalizatorning katta va o'rta g'ovaklarida yaxshi ketishi aniqlandi.

Katalitik riforing jarayonlarining rivojlanishi yuqori faollikka ega bo'lgan va selektiv katalizatorlarni ishlab chiqish bilan bog'liqdir. Yuqori faollikka ega bo'lgan katalizatorlarni ishlab chiqishi natijasida tizimda bosimni pasaytirishga shu bilan birgalikda gidrokreking reaksiyalarni kamaytirishga, parafin uglevodorodlarni chuqur uglevodorodlarga aylantirishga erishildi. Katalitik riforing jarayonini chuqur o'zgarishi molibden oksid katalizatorlaridan platina katalizatorlariga o'tishdan boshlandi. Platina katalizatori bifunksional katalizator bo'lib, u platinani faol tashuvchi o'tkazish orqali sintez qilinadi. Faol tashuvchi sifatida γ -oksid alyuminiy ishlatiladi. Faol tashuvchida proton va aproton kislotali markazlari bo'lib, u markazlarda karboniy ion reaksiyasi naften halqalarning izomerlash, parafinlarni gidrokreking, past molekullari parafin va olefinlari izomerlanish va keyinchalik olefinlarni to'yinish reaksiyalari ketadi. Platina tashuvchi yuzasida tarqalib joylashgan bo'lganligi uchun u gidridlovchi degidrollovchi xossaga ega. Faol platina katalizatori jarayonini bir muncha yumshoq sharoitda olib borishga 480 - 530°S , hajmiy tezlik 1 - 4s^{-1} da, ammo sistemada yuqoriroq 3 - 4MPa bosimda olibborilib, katalizatorni bir necha oylab regeneratsiya qilmasdan ishlatishga erishildi. Katalitik riforing jarayonida tarkibida platina bor bo'lgan katalizatorlarni ishlatilishi uchun bu jarayon platforming jarayoni deb ataladi. Katalitik riforing jarayonini rivojlanishi yo'nalishi yanada faol bi- va polimetall katalizatorlar yaratish bilan boshlandi. Riforing jarayonida plptina – reniy katalizatorlari (tarkibida $0,4\%$ platina va shunga yaqin reniy metali) qo'llanildi. Katalizatorni tarkibida ikkinchi metallni bo'lishi platinani rekristalizatsiya bo'lishiga, ya'ni platina kristallarini kattalashishiga, natijada faol markazni kamayishiga yo'l qo'ymaydi. Platina – reniy katalizatori qo'llanilgan jarayonni reniy forming deb ataldi. Platina – reniy katalizatorlarni qo'llanilishi natijasida jarayonni haroratini 470 - 500°S va bosimini $1,4$ - 2MPa gacha pasaytirishga erishildi. Ikkinchi metall sifatida reniydan tashqari

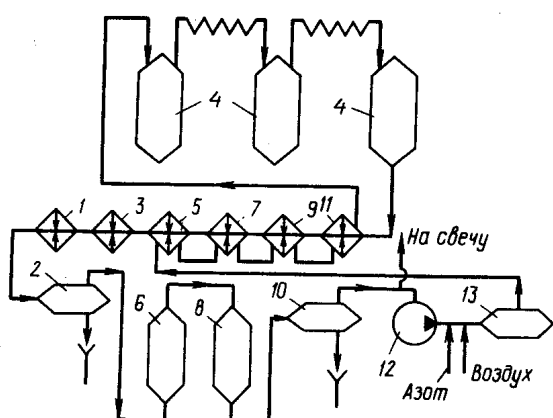
germaniy, iridiy, rodiy, qo'rg'oshin kabi metallar ham ishlatildi. Faol komponentlardan tashqari yuqori g'ovaklikka va zichligi past tashuvchilar qo'llanilib uglevodorodlarni katalizatorning ichki yuzasiga kirishi o'ng'aylashtirildi. KR tipidagi polimetall katalizatorlarni qo'llanishi parafinlarni degidrotsiklizatsiya jarayonini yanada chuqurlashtirdi. Natijada bosimni pasayishi hisobiga katalizatning tarkibida aromatik uglevodorodlarni miqdorini 50% dan oshishiga erishildi. KR-2 va KR-4 katalizatorlari AP-64 katalizatoriga nisbatan ma'lum miqdorda stabil bo'lib, KR-4 katalizatorini jarayonda ishlatilganda bosim 9MPa xom-ashyo benzin tarkibida oltingugurtning miqdori 0,0001%, katalizatorida xlorning miqdori 0,8-0,9% bo'lishi kerak. Yuqori oktan sonli benzinni olish uchun riforming jarayoni past bosimda olib boriladi. Chunki past bosimda reaksiya yo'nalishiga siljiydi. Benzin tarkibida aromatik uglevodorodlarga aylanmagan sikloalkanlarni miqdori kamayadi. Past bosimda ishlaydigan qurilmalarda harorat 480-520°S, bosim 1,3-2MPa xom-ashyoning hadmiy tezligi 1-3s⁻¹, vodorodning sirkulyasiyasi 2-5 mol, 1mol xom-ashyoga nisbatida olib boriladi. Katalizatorning faolligi kamayishi hisobiga sekin-astalik bilan harorat 480°S dan 520°S gacha ko'tarilib boriladi. Yuqori bosimda riforming jarayoni 470-530°S da, 1,5-4MPa bosimda, hajmiy tezlik 1-3s⁻¹ da va vodorodning jarayonda aylanishi 3-10mol 1mol xom-ashyoga nisbatda olib boriladi. Jarayon ketma-ket o'rnatilgan 3 ta reaktorda olib borilib, katalizator reaktorlarda muallaq joylashtirilgan bo'lib, har bir reaktorni oldida xom-ashyoni kerakli haroratga qizdirib beruvchi isitgichlar joylashtirilgan. Reaktorlarning hajmi bir-biridan farq qiladi. Birinchi reaktor kichkina, oxirgi uchinchi reaktorning hajmi oldingi ikki reaktorning hajmiga teng. Birinchi reaktorda hajmiy tezlik 18, ikkinchisida 10, uchinchi reaktorda esa 1 ga teng. Birinchi reaktorda uglevodorodlarni degidrogenzatsiya jarayoni tugaydi. Uchinchi reaktorda esa degidrogenzatsiya reaksiyasi qaraganda sekin boradigan izomerizatsiya va aromatizatsiya reaksiyalari ketadi. Yangi katalizator qo'llanilganda harorat past 470°S, katalizatorning faolligini pasayishiga qarab 530°S gacha ko'tarilib boradi. Faolligi bir necha oy ishlagandan so'ng susaydi va katalizator regeneratsiya qilinadi. Regeneratsiya qilingan katalizator faolligi yangi katalizatorning faolligidan farq qiladi, ya'ni kamaydi. Faolligini yo'qotgan katalizator yangisiga almashtiriladi. Katalizatorning ishlatish vaqti 70000-140000 litr, benzinni 1kg katalizatorida qayta ishlash hisobida belgilanadi.

Katalizatorning faolligini kamayishi sabablari. Katalizatorni uzoq ishlatish vaqtida uning tarkibidagi alyuminiy oksidini yuzasi va katalitik faolligi qisqaradi. Katalizatorni uzoq ishlatish vaqtida faol komponentni platinani mayda kristallari birlashib, katta kristallar hosil qilishi natijasida platinaning solishtirma faolligi, gidro- va degidrogenzatsiyalash funksiyasi pasayadi. Katalizatorning degidridlash faolligi tezda sodir bo'lib, uning degidridlash reaksiya tezligi tezda pasayib, kislota markazlarida ketadigan reaksiyalar kuchayadi. Oqibatda katalizator yuzasida koksni hosil bo'lishi ko'payadi, natijada benzinni chiqishi kamayib, gaz hosil bo'lishi oshadi. Jarayon yuqori haroratda olib borilsa, platinaning kristallarini kattalashuvi koksni namoyon bo'ladi. Platinaning kristallarini kattalashuvini oldini olish uchun, unga reny qo'shildi. Chunki reny platina bilan qotishma hosil qilib, qotishma toza

platinaga qaraganda mo‘‘tadil ishlaydi. YUqori faolligidagi katalizatorlarni ishlatish bir qancha afzalliklarga ega. Masalan, yuqori bosimda riforming jarayonida katalizatorlarni regeneratsiya oralig‘i vaqti uzayadi. Undan tashqari jarayonni yuqori harorat va bosimda olib borilib, benzinni oktan sonini oshirish mumkin. Bosimni 1,5MPa gacha pasaytirib, katalizatorni regeneratsiya oralig‘ini 6-9 oygacha cho‘zish mumkin.

Alyumoplatina katalizatorlarini regeneratsiyasi

Sanoatda koksni katalizator yuzasiga o‘tirishi natijasida faolligini yo‘qotgan katalizatorlarni koksni oksidlash orqali regeneratsiya qilinadi. Koksni oksidlash orqali regeneratsiya qilish usulini bir qancha yo‘llari bor. Ayrim katalizator reaktorni o‘zida, xom-ashyoni o‘rniga tarkibida kislorod bo‘lgan gazlar berish orqali amalga oshiriladi. Hamma riforming qurilmalarida katalizator reaktor turg‘un joylashtirilgan bo‘lib, oksidlash orqali regeneratsiya qilinadi. Riforming katalizatorlari 11-12 oy ishlashi natijasida katalizatorida koksni miqdori 3-5% mass etadi. Riforming katalizatorlarini regeneratsiyasi quyidagi bosqichlardan iborat: tizimni regeneratsiyaga tayyorlash, koksni oksidlash, katalizatorni xlorlash, vodorod bilan qayta ishlash va sulfidlash. Qurilmani regeneratsiyaga tayyorlash uchun tizim suyuq va gaz holatdagi uglevodorodlardan tozalash kerak. Buning uchun katalizatorni yuzasida adsorbsiya qilingan uglevodorodlarni riforming haroratida tarkibida vodorod bo‘lgan gaz bilan 2-3 soat davomida tizim yuviladi. Suyuq uglevodorodlar tizimdan chiqarib yuboriladi. Gazlar vakuum nasos orqali tizimdan ko‘rib olinadi. Katalizator tarkibida vodorod bo‘lgan gaz bilan yuvilganda koks va oltingugurtli birikmalar katalizator yuzasidan chiqib ketadi. Koksni oksidlanishini 300-500°S inert gazga havo qo‘shib berilib olib boriladi. Regeneratsiyani boshida inert gazni tarkibida kislorodni miqdori 0,5% hajmdan, SO₂ va SO miqdori 1 va 0,5 (hajmdan), suv bug‘ining miqdori 0,2g/m³ oshmasligi kerak. Chunki ular miqdorini oshishi katalizatorning faolligini kamayishiga olib kelishi mumkin. Katalizatorni regeneratsiya qilish sxemasi quyida keltirilgan:



Расм-22. Алюмоплатина катализаторларини регенерация қилиш схемаси

1,3-совутгич; 2,10,13-сепараторлар;
5,7,9,11-иситгичлар; 4-реакторлар;
6-колонна; 8-адсорбер; 12-компрессор;

Havo va inert gaz **13** separatorada berishdan oldin aralashtiriladi. Aralashma isitgich **5,7,9** truba oralaridan o‘tib va **11** pechdan o‘tib, qizigan holda reaktorga beriladi. Undan so‘ng gaz **5,7,9** isitgichning trubasi ichidan va **1,3** sovutgichlardan 35°S o‘tib, **12** separatorga kiradi. Aralashma **6** kolonnadan **8** adsorberga (adsorber alyuminiy oksidi bilan to‘ldirilgan) va **10** separatoridan **12** kompressorga beriladi. Koksni oksidlash orqali regeneratsiya qilish $0,5\text{MPa}$ bosimda 6 kun davom etadi. Inert gaz tarkibidagi kislorodni miqdori koksni to‘la yonib ketishi uchun 1,5-2% (hajmda) ushlab turiladi. Inert gazni sirkulyasiyasi $40-50\text{ m}^3/\text{g}$. Oksidlovchi gaz birinchi reaktorga berilib, yonishi mahsulotlari uchinchi reaktordan chiqarib yuboriladi. Regeneratsiyaning davom etishi I, II, va III reaktorlarda katalizatorning miqdori 1:2:6 nisbatda bo‘lganligi uchun regeneratsiya uchala reaktorda 3,48 va 84 soat davom etadi. Katalizatoridan suvni desorbsiya qilish uchun harorat 510°S gacha ko‘tarilib, inert gaz tarkibida kislorodning tarkibi 5% (hajmda) ushlab turiladi. SHu vaqtda II va III reaktorda ozgina haroratni ko‘tarilishi kuzatiladi. Katalizatoridan koksni yoqib bo‘lgandan so‘ng, uning kislotali xususiyatini ta‘minlash va platinaning dispersligini oshirish uchun u galogenlanadi. Galogenlash uchun dixloretan, xlorid kislota yoki 0,4% (mass) SSl_4 ishlatiladi. Galogenlash regeneratsiya tugatilishi va katalizatorni yuqori haroratda qizdirish tugatilgandan so‘ng qilinadi. Galogenlash 480°S haroratda, $0,5\text{MPa}$ bosimda tarkibida 2% (hajm) kislorod bo‘lgan inert gaz bilan qilinadi.

KATALIZATORLARNING ASOSIY XOSSALARI

Katalizatorlarning asosiy xususiyatlari.

Katalizatorlarning asosiy xususiyatlariga quyidagilar kiradi :

1. Katalizatorning aktivligi
2. YOnish harorati.

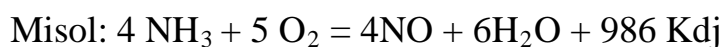
Ta‘sirlashayotgan moddalarning minimal harorati jarayon ketishini va tezligini amaliy jihatdan ta‘minlasa, bu harorat katalizatorning yonish harorati deyiladi. Katalitik jarayon qanchalik past haroratda ketsa, shu reaksiyadagi katalizator aktiv hisoblanadi.

3. Katalizator selektivligi yoki tanlanishi.

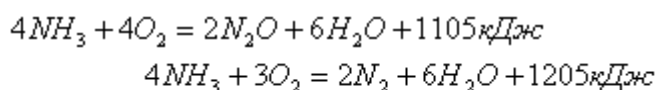
Ko‘pincha asosiy reaksiya bilan bir vaqtda parallel reaksiyalar sodir bo‘ladi. Katalizator esa shu reaksiyalarning faqat bittasini tezlashtirib, qolganiga ta‘sir etmasligi mumkin, organik sintezlarda bunday kataliz muhim ahamiyatga ega.

$$S'_{\text{kam}} = \frac{G_{\text{ac.max}}}{C_{\text{y.m.b.o.m}}} = \frac{G_{\text{ac.max}}}{G_{\text{ac}} + G_{\text{q'vsh}}}$$

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



Bu reaksiya platina katalizatori ishtirokida boradi. Bu reaksiyadan tashqari yana ikkita parallel reaksiya ham ketadi.



Bu reaksiya o‘zidan juda ko‘p issiqlik ajratib chiqazgani uchun ahamiyatga ega. Lekin bu reaksiya platina katalizatori ishtirok etganda amalga oshmaydi. Katalizator ishtiroki ularning reaksiya tezligini kamaytiradi.

Katalizator 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.

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

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

Katalizatorning mexanik qattiqligi

Turg‘un «qaynab turgan qavatda» (psevdooksijenom sloe) va harakatdagi 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 emirilishga 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 holiday 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 vermshel 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 pribor MP – 2S da o'lchanadi. Katalizatorni mexanik qattiqligini emirilishga sinash uchun har xil; sharli, vibratsiyali (silkinishli), markazdan qochuvchi tegirmonlardan foydalaniladi. Katalizatorni maydalanib ketmasligini oldini olib, bu tegirmonlarda mayda sharlar ishlatilmaydi. Katalizatorni mustahkamligi vaqt birligi ichida hosil bo'lgan mayda fraksiyani miqdoriga qarab belgilanadi.

Katalizatorning fazoviy tarkibi

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

Katalizatorlarning kislotali-ishqorli xususiyatlari

Katalizatorni kislotali xususiyati, asosan uni aktivligini baholash uchun zarurdir. CHunki katalizatorni 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» va Brensted, Lyuis kislotali 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.

Kislotali xususiyatga ega bo'lgan qattiq katalizatorlar. Bular asosan:

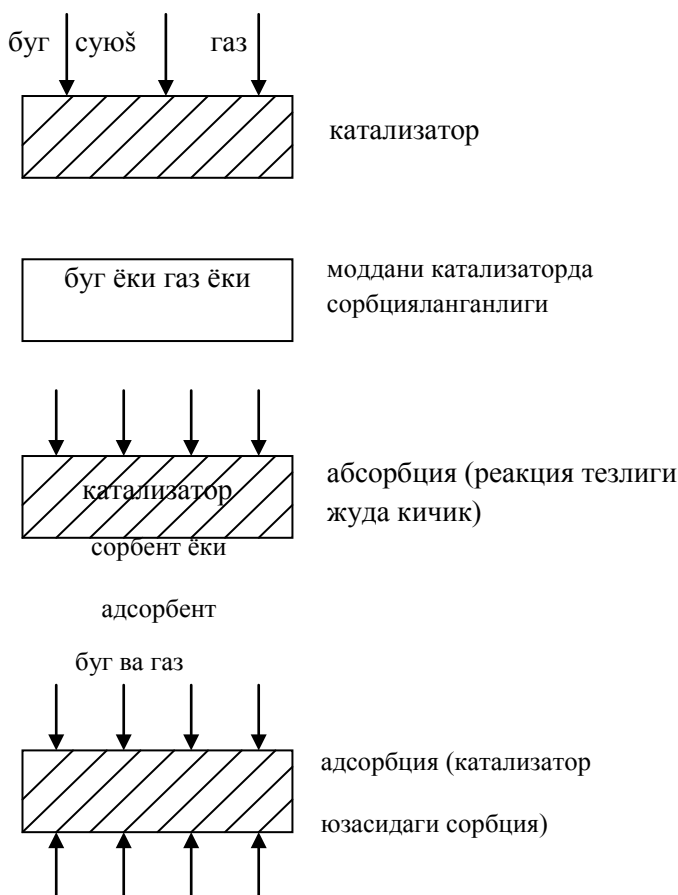
1. Tabiiy loylar: kaolin, bentonit, seolitar, montmorillonit.
2. Silikogel, kvars, alyuminiy oksidi va diatomitga yutdirilgan H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_3BO_3 va boshqa mineral kislotalar.
3. Aralash oksidlar; SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 : SiO_2 , MgO : Al_2O_3 : SiO_2 .
4. Kation almashinuvchi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

KATALIZ NAZARIYALARI. FIZIKAVIY NAZARIYA

Adsorbsiyalanish jarayonining katalizdagi ahamiyati.

Kataliz hozirda neft va gazni qayta ishlashda, biotexnologiyada va ekologiyada keng qo'llanilmoqda. Kataliz hodisasini keng tarqalganligi, uning katta

amaliy ahamiyatga egaligi va sirdan qaraganda tushunish qiyin bo'lgan o'zgarishlarni yuz berishi oqibatida, katalizning nazariyasini o'rganish zaruriyati tug'ildi. So'nggi vaqtlarda, ayniqsa, MDX 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 guruxga: 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. Qoldiq valentlik bilan yuzaga sorbsiyalanish yoki xemosorbsiya (kimyoviy sorbsiya), bunda kimyoviy birikmalar hosil bo'ladi. Aktiv adsorbsiya jarayoni ketadi. Kapillyar kondensatsiya – bug' va gazlarni katalizator g'ovaklarida kondensatsiyalanishi, bu ham tez boradi.

Oraliq birikmalar nazariyasi gamogen 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 bera olmaydi. Bundan tashqari, bu nazariya kataliz hodisasini kimyoviy tomonini hisobga olib, fizikaviy tomonini e'tibordan chetda qoldiradi. So'nggi vaqtlarda bu nazariya katalizni fizikaviy

tomonini e'tiborga olinishi natijasida kataliz nazariyasini to'laroq tushuntirish imkonini bermoqda.

Katalizning fizikaviy nazariyasi

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

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

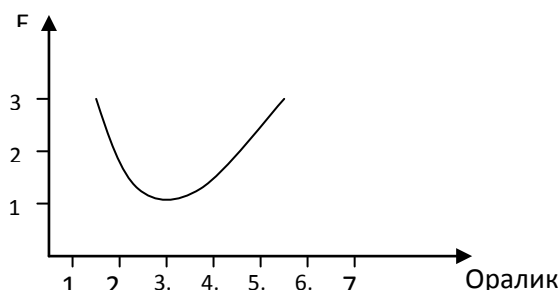
a/V_0^2 - ichki bosim, molekulalar orasidagi o'zaro kuch,

b – molekulani xususiy hajmini tuzatmasi,

R – bosim,

$V_0 = V$ hajmdagi 1 mol gazning hajmi.

Fizikaviy 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. 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. 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 .

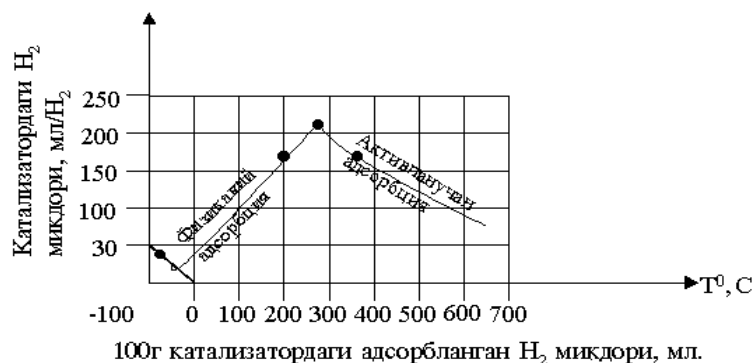


23-rasm. Aktivlanish energiyasini boglar masofasi bilan boglikligi.

E_a – aktivlanish energiyasi, kkal/mol

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

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. N_2 ko‘mirda adsorbsiyalanishi S-S ga muvofiq fizik adsorbsiya tez ketadi. Bunda aktivlanish energiyasi $E = 0$ ga teng bo‘lib, past temperatura va past bosimda boradi.



24-rasm. Vodorodni $\text{MnO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ katalizator yuzasidagi adsorbsiyalanish izobarisi ($V = \text{const}$).

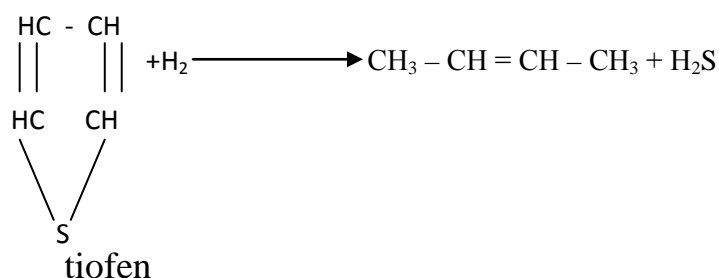
KIMYOVIY ADSORBSIYA

Kimyoviy adsorblanishda valent kuchlari ta'sirida adsorbtiiv molekulari adsorbent yuzasiga kimyoviy bog‘langan bo‘ladi. Bunday adsorblanish, kimyoviy adsorblanish – xemosorbsiya deyiladi. Adsorbtiiv adsorbent yuzasidagi molekula yoki ionlar kimyoviy reaksiyaga kirishib yoki bo‘linmagan elektron juft hisobiga (Lyuis turidagi birikma hoida) sirt birikma hosil qiladi. Masalan, kislorodni aktiv ko‘mirga 0°S da adsorblab, so‘ngra desorblansa, uning ko‘p qismi shu temperaturada qayta kislorod hoida, bir qismi esa yuqori temperaturada va kuchli tortish natijasida SO va SO_2 hoida ajralib chiqqanligi kuzatilgan. Demak, bu tajribaga muvofiq, kislorodni ko‘p qismi ko‘mir bilan fizikaviy 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 mualliflarni fikricha, reaksiyaga kirishuvchi moddalar adsorbsiyalanganda, ularni yuz birligidagi konsentratsiyasi

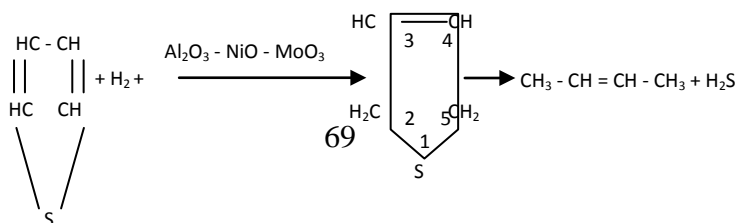
ortadi va natijada massalar ta'siri qonuniga muvofiq, kimyoviy reaksiyalarni tezligi ham ortadi.

Katalizning kimyoviy nazariyasini D.I. Mendeleev 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 reaksiyani borishi osonlashadi. Bu nazariya fanning so'nggi yutuqlaridan biri bo'lib, uni A.S. Sultonov mukammallashtirdi. So'nggi vaqtda olib borilgan tekshiruvlar haqiqatdan ham katalizning birinchi bosqichi reagent bilan katalizator orasida kimyoviy birikmalar hosil bo'lishidan iborat ekanini ko'rsatadi. SHularni hisobga olganda kimyoviy va fizikaviy nazariyalar orasida prinsipial farq yo'q. Kimyoviy va fizikaviy nazariyalar birgalikdagina kataliz hodisasini tushuntiradi.

Kimyoviy adsorbsiyaning katalitik jarayondagi rolini tiofenni gidrirlash misolida ko'rib o'tamiz. Bu jarayonda katalizator sifatida $Al_2O_3 - NiO - MoO_3$ olingan. $100 - 400^0S$ oralig'ida olib borilgan tajribalarda tiofenni katalizatorga fizikaviy adsorblanganligi tegishli asboblardan, usullar bilan tasdiqlangan va bu temperatura oralig'ida gidrogenlash jarayoni bormagan. 400^0S dan yuqorida reaksiya borgan va reaksiya natijasida trans-buten - 2 va H_2S hosil bo'lgan.



Hozirda optik usullar vositasida moddalarni adsorblangan holatini aniqlash mumkin, yuqoridagi reaksiyada katalizatorni yuzasida yangi birikma hosil bo'lishini, IK - spektr, UF - 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 ON^- dagi vodorod hisobiga borgan. Reaksiyani 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 harakteri), asosan yuzada birikma hosil qilgan molekullarni tuzilishi va kimyoviy xossalariga, katalizator yuzasini xususiyatlariga bog'liq.

1.Reagent molekulasini 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 markazlarni tabiati, ularning kimyoviy tarkibi va fizikaviy holati hali yaxshi tekshirib chiqilgan emas. Bu sohada G. Teylorning energetik nazariyasi, N.I. Kobozevning aktiv anshanblar nazariyasi, S.Z. Roginnskiyni kimyoviy nazariyasi, A.A. Balandinni multiplet nazariyasi va boshqalar bilan tanishi kerak.

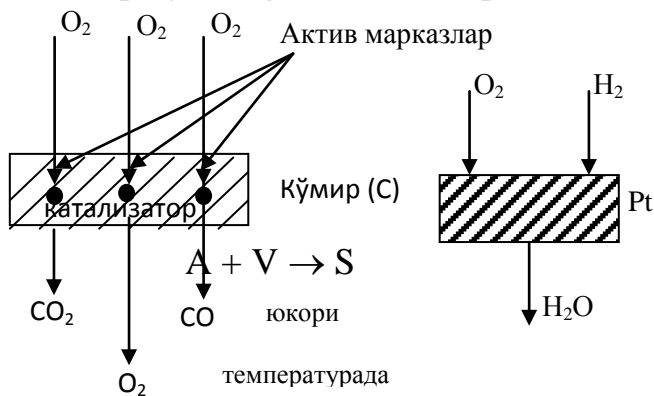
3.Reagent molekulasini katalizatorning yuzasi (S) ta'sirida dissotsiyalanganda radikal yoki ion birikmalar hosil bo'ladi. Masalan,

N^+ , ON^- Lyuis aktiv markazlari

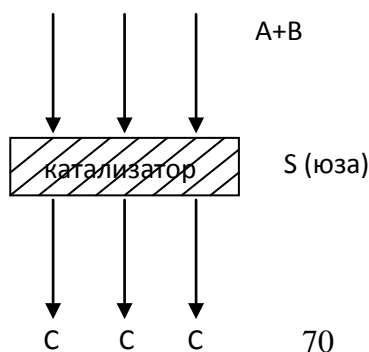
R^1 , $(Al_2O_3)^-$

$(Al_2O_3 * SiO_2)^-$

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

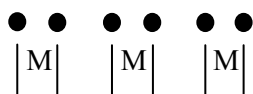
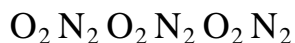


Faradey ta'limoti bo'yicha (massalar ta'siri qonuniga ko'ra) k – kimyoviy reaksiya tezligidir.



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

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



NEFTNI QAYTA ISHLASH TEXNOLOGIYASIDA ASOSIY GIDROGENIZATSIYA JARAYONLARI.

Neftni qayta ishlash zavodlarida gidrotozalash asosiy jarayonlardan hisoblanadi. Gidrotozalash jarayonida ishlatiladigan katalizatorlar 70 yil davomida mavjud. Hozirgi vaqtda sanoatda gidrotozalash qurilmalarida alyumonikilmolibden va alyumokobaltmolibden katalizatorlari ishlatiladi.

Sanoat katalizatorlariga quyidagi talablar quyiladi:

- 1) ulevodorodlarni parchalamasdan oltingugurtli va azotli birikmalarni gidrogenaliz yuqori faolligiga ega bo'lishi;
- 2) yuqori tanlovga (selektivnost) ega bo'lishi va maksimum mahsulotni chiqishiga imkoniyat yaratishi;
- 3) vodorod kam sarflab, uzoq vaqt ishlashi;
- 4) og'ir neft mahsulotlari gidrotozalanganda xom-ashyo tarkibidagi metallar bilan zaharlanmasligi;
- 5) yuqori mustahkamlikka va past solishtirma og'irligiga ega bo'lishi;
- 6) xom-ashyo kerasin va moy fraksiyalari tarkibidagi aromatik ulevodorodlar va alkenlarni ma'lum miqdorda gidridlashi talab qilinadi.

AKM va ANM katalizatorlar gidrotozalanadigan mahsulotni og'ir va engilligiga qarab, 1-2 yildan 5-8 yilgacha ishlatish mumkin. SHu davrda 2-4 marta regeneratsiya qilinishi mumkin.

Gidrotozalash katalizatorlarini AQSH va Rossiya firmalari tayyorlab beradi. Masalan, American cyanamid va Harshaue chemical va boshqa firmalar.

Neftdan haydab olingan va ikkilamchi benzin xom-ashyosini

Gidrotozalash

Gidrotozalash neftni qayta ishlashda asosiy jarayonlaridan biridir. Neft mahsulotlarini gidrotozalash natijasida uning tarkibidan organik birikmalarni katalitik gidridlash orqali uning tarkibidan oltingugurt va azotli birikmalar yo'qotiladi. Gidrotozalash sxemasi, jarayonning olib borish sharoiti, xom-ashyoning xillari, uning fraksiya, kimyoviy va gurux tarkibi, xom-ashyo tarkibidagi oltingugurtli, azotli, metalloorganik va asfaltenlarni bo'lishiga va olinadigan mahsulotni sifatiga qarab tanlanadi. Neft fraksiyalari tarkibida oltingugurtli va azotli organik birikmalar har xil miqdorda va ko'rinishda tarqalgan. Benzin

fraksiyasida (qaynashi 180-200°S da tugallangan) 0,5% oltingugurtli birikmalar, asosan merkaptanlar, sulfidlar va tiofenlar, kerosin fraksiyasida(q.t. 180-240°S) merkaptanlar va alifatik sulfidlar, dizel yoqilg'isida (q.t. 180-350°S) 1,5-2,2% oltingugurtli birikmalar bo'lib, undan 98% ni sulfidlar va tiofen birikmalari tashkil etadi. Moy fraksiyalarida oltingugurtli birikmalar 0,5-155 tashkil etib, uning tarkibida sulfidlar, asosan mono- va bitsiklik oltingugurtli birikmalar va tiofenlar (benzo va dibenzotiofenlar) bor. Vakuum distillyatlarida oltingugurt 1,5-2% va undan yuqori foizni tashkil etib, asosan siklik birikmalar, tiofen bilan kondensatlangan uglevodorodlardan (tionaften, dibenzotiofen, naftotiofen, benzonaftotiofenlar) iborat bo'lib, merkaptanlar va sulfidlar umumiy oltingugurtli birikmalarni 10-20% tashkil etadi.

Oltingugurtli birikmalarni katalitik gidrogenolizi

Neft mahsulotlari tarkibidagi oltingugurtli birikmalarni gidrogenolizi va **katalizatorlarni faolligini** yo'qotishi gidrotozalash jarayonining asosiy muammolaridan biridir. Neft mahsulotlarida oltingugurt har xil birikma holda uchraydi: merkaptan, sulfid, disulfid, teofen va boshqalar. Ayrim neftda oltingugurt holda uchraydi. Oltingugurtli birikmalarni vodorod bilan katalizator ishtirokida ta'sirlashuvi natijasida uglevodorod va vodorod sulfid hosil bo'ladi. Alyumokobaltmolibden katalizatori ishtirokida sulfidlarni gidrogenoliini o'rganish sanoat ahamiyatiga ega bo'lib, oraliq mahsulot sifatida merkaptanlar hosil bo'lishi aniqlangan.

1930 yilda Elgin, Uaylder va Teylor merkaptanlar va sulfidlar tiofenga qaraganda yumshoq sharoitda uglevodorod va serovodorodga parchalanishi aniqlangan. Moldavskiy va Kumari tiofen va sulfidlarni katalitik gidridlash orqali har xil tuzilishdagi oltingugurtli birikmalarni gidridlash sharoitidagi bog'larni mustahkamligini, uning tuzilishiga bog'liqligini o'rganish va quyidagi qatorni berganlar:

1) oltingugurtli birikmalarni mustahkamligi oshishi quyidagi qatorda ko'rsatilgan;

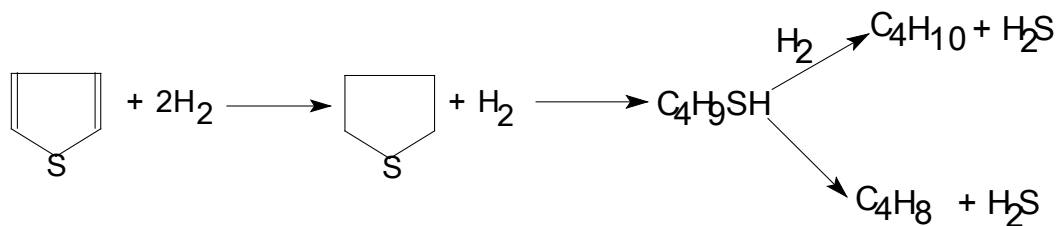
merkaptan < disulfid < tioefir < tiofen

2) uglevodorod radikalini oltingugurt bilan birikmasining mustahkamligi quyidagiga o'zgaradi:

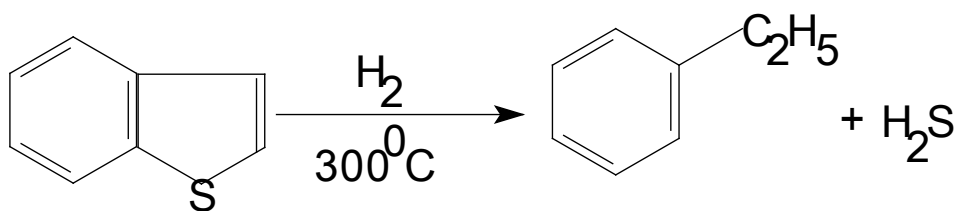
- C₅H₁₁ > - C₃H₇ > - CH₃ > CH₂=CH - CH₂ > - SN₂ - S₆N₆

Neft tarkibida siklik oltingugurtli birikmalar tiofen ko'rinishda bo'lib, tiofen boshqa birikmalarga nisbatan o'ta mustahkam va uni katalizator yuzasidan chiqarish boshqa birikmalarga nisbatan qiyin bo'lganligi uchun ko'pchilik ilmiy ishlar tiofenni gidrogenalizni o'rganishga bag'ishlangan. Tiofenni katalitik gidridlash

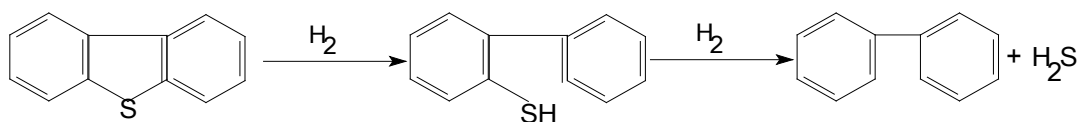
jarayonini B.A. Moldavskiy va N. Prokapchuk o'rganib, reaksiya natijasida hosil bo'lgan oraliq moddalarni ajratib olib, quyidagi sxemani berdilar:



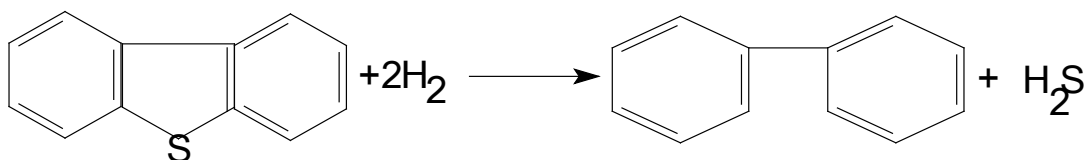
Benzotiofen katalizator (molibdat kobalt) ishtirokida, 300°S haroratda etilbenzolga aylanadi:



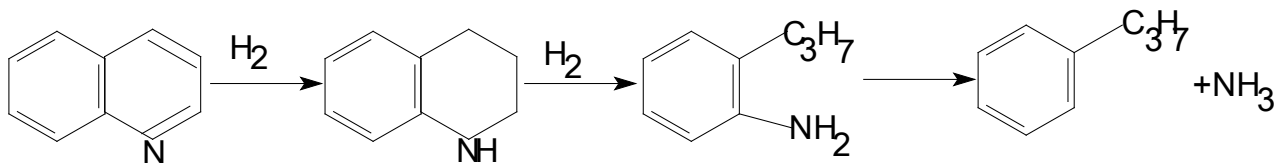
Dibenzotiofen quyidagi mexanizm bo'yicha uglevodorod va serovodorodga aylanadi.



Alyumokobaltmolibden katalizatori ishtirokida dibenzotiofenni gidrogenalizi o'rganilganda, reaksiya mahsulotlari ichida difenil va vodorodsulfid aniqlangan:



Neft mahsulotlari ichida oltingugurtli birikmalardan tasho'ari azotli birikmalar ham bor. Azotli birikmalardan xinolin, izoxinolin va anilinli gidridlash alyumokobalt katalizatori ishtirokida 350-400°S, 8 MPa bosimda, erituvchi sifatida geksan, geksan-benzol qo'llanilib olib borilganda, xinolin quyidagi mexanizm bo'yicha gidridlanadi:



Oltinugurtli, azotli birikmalarni gidrogenaliz va gidridlash sharoitlari har xil katalizatorlarda o'rganib, har xil distillyatlarni gidrotozalash 350-400°S dan, 3-5 Mpa bosim ostida olib borilishi aniqlandi.

Benzin fraksiyasini gidrotozalashda qo'llaniladigan katalizatorlar

Benzinni oktan sonini oshirish uchun u platina – reniy katalizatori ishtirokida riforming qilinadi. Reniy oltingugurtli birikmalar ta'sirida tezda faolligini yo'qotgani uchun, uni miqdori gidrotozalangan benzinda 1rrm. 0,0001% oshmasligi kerak. SHuning uchun benzin gidrotozalanadi. Neftdan haydab olingan benzin fraksiyasi sanoatda alyumokobaltmolibden (AKM) va alyumonikelmolibden (ANM) katalizatorlari ishtirokida 320-360°S, bosim 3-5 MPa, benzinning hajmiy tezligi 5-10 s⁻¹da va tarkibida vodorod bo'lgan gazning jarayonda aylanish tezligi 200-500 m³/s olib boriladi. Sanoatda ishlab turgan gidrotozalash qurilmalari riforming jarayoni uchun yuqori sifatli benzin xom-ashyo etkazib berish quvvatiga ega. Benzininga qo'yilgan talablari oshishi, gidrotozalash jarayoni uchun, yuqori faollikka ega bo'lgan yangi katalizatorlar ishlab chiqish va uning ishlash vaqtini uzaytirishga bog'liq. Yuqori faollikka ega katalizatorlar jarayonning past haroratda, bosimda olib borish va gazni sirkulyasiya koeffitsientini kamaytiradi. Katalitik kreking, kokslash va termik kreking jarayonlardan olingan benzinlarni gidrotozalash jarayoni murakkab bo'lib, uning miqdori neftni qayta ishlash chuqurlashgan sari oshib bormoqda. Katalitik kreking jarayonidan olinadigan benzin tarkibida aromatik uglevodorodlarni 30-45%, alkenlar 16-40%, oltingugurtli birikmalarni miqdori 0,15-0,6% tashkil etadi. Katalitik kreking benzinlarini gidrotozalashdan maqsad, birinchidan, alkenlar, oltingugurtli va azotli birikmalardan, ayniqsa, dian birikmalarni tozalash bo'lib, ikkinchidan, aromatik uglevodorodlarni miqdorini o'zgartirmaslikdir. Model aralashmalarni olefinlar va tiofen, benzol-tiofen gidridlash jarayonlarini o'rganish natijasida gidrillash sharoitida tiofenni gidridlashga erishilib, benzol o'zgarmadi. Tiofen to'liq gidrogenolizga uchraganda, benzin tarkibidagi olefinlar ham gidridlanib ketadi. Kreking benzinlari gidrotozalanganda uning tarkibidagi oltingugurtli birikmalar 60% yo'qotilganda, uning oktan soni pasaymagan. Oltingugurtli birikmalar 80% yo'qotilganda, uning oktan soni 89,7 dan 85 ga kamayganligi kuzatilgan. Olefinlarni gidridlash uning tuzilishiga, katalizatoriga, bosimiga va benzinni katalizator bilan uchrashish vaqtiga bog'liqdir. Olefinlarni gidridlash reaktorda joylashgan katalizatorning yuqori qavatida sodir bo'lib, oltingugurtli birikmalar katalizatorning butun hajmida gidrogenolizga uchrashish aniqlandi. Tuymazin, romashkin va arlan neftlarining vakuum gazoylini kreking qilish natijasida olingan benzinni AKM katalizatori ishtirokida 340-360°S, 2MPa bosimda, hajmiy tezlik 5 s⁻¹, vodorodli gazni sirkulyasiya miqdori 300 m³/m³ sharoitda olib borilganda 74-78 oktan sonli va benzinni chiqish miqdori 98,5-98,7% ga teng bo'ldi. Termik jarayonlardan chiqqan benzindan riforming jarayoni uchun xom-ashyo olish uchun gidrotozalash jarayonning sharoitlari: harorat 400°S, bosim 4MPa, hajmiy tezlik 0,5s⁻¹ va vodorodli gazni aylanish miqdori 600 m³/m³ qabul qilindi. Gidrotozalash jarayonini texnik-iqtisodiy samaradorligini oshirish uchun ikkilamchi benzin bilan va og'ir fraksiyalar bilan gidrotozalash olib borildi va yuqori natijalarga erishildi.

Kerosin fraksiyalarini gidrotozalashda qo'llaniladigan katalizatorlar

Reaktiv dvigatellarga xom – ashyo olish uchun birlamchi va ikkilamchi kerosin fraksiyalari gidrotozalanadi. Reaktiv yoqilg'ining tarkibida oltingugurtli birikmalar 0,1% dan, yorug'lik berish uchun ishlatiladigan kerosin tarkibida 0,05-0,1% dan oshmasligi kerak. Reaktiv yoqilg'ilarni gidrotozalash AKM va ANM katalizatorlari ishtirokida olib borilib, harorat 350-380°Sda, bosim 2-4MPa da, hajmiy tezlik 10s⁻¹ da olib boriladi. Oltingugurtli birikmalarni yo'qotish darajasi 90-95% ni tashkil etadi.

Gidrotozalangan kerosin fraksiyasi aromatik uglevodorodlarni yo'qotish uchun u katalitik dearomatiziya jarayoniga yuboriladi.

Dizel fraksiyasini gidrotozalashda qo'llaniladigan katalizatorlar

Transportda dizel dvigatellarini ishlatish kengayganligi munosabati bilan dizel yoqilg'isiga talab ancha kuchaydi. Yuqori sifatga ega bo'lgan dizel yoqilg'isi gidrotozalash jarayonlarida olinadi. Oxirgi yillarda oltingugurtli va yuqori oltingugurtli neftlarni qayta ishlash hajmi ko'payganligi uchun o'rta distillyatlarni gidrotozalash hajmi oshdi. Dizel fraksiyasini gidrotozalash 350-400°Sda, 3-4MPa bosimda, hajmiy tezlik 2-5s⁻¹ da va tarkibida vodorod bo'lgan aylanuvchi gaz 300-600 m³/m³ sharoitda borilganda fraksiyaning guruh va fraksiya tarkibi o'zgarasdan, oltingugurtsizlantirish darajasi 85-95% ni tashkil etadi. Dizel yoqilg'isi tarkibidagi merkaptanlar (86%)ga, sulfidlar (86%)ga va disulfidlar 88% yo'qotildi. Gidrotozalash vaqtida ishlatiladigan xom-ashyoning xiliga va katalizatoriga qarab vodorodning sarf bo'lishi 0,16-0,45% tashkil etadi. Sarf bo'lgan vodorodning 50%i oltingugurtli birikmalarni gidridlash reaksiyasining tezligi va chuqurligiga harorat, bosim va vodorodning xom-ashyoga nisbati katta ta'sir ko'rsatadi. Tizimda vodorodning parsial bosimini 3,0 MPa gacha kamaytirilganda oltingugurtli birikmalarni va alkenlarni dizel fraksiyasi tarkibidan yo'qotilishi kamayadi va shuningdek, katalizatorning yuzasida koksni ko'payishi natijasida ishlash vaqti ham kamayadi. Jarayonda haroratni ko'tarish natijasida gidrooltingugurtsizlantirish kuchayadi, ammo tanlash kamayadi. Gazning ajralib chiqishi va benzinning chiqishi va vodorodning sarf bo'lishi ko'payib, umumiy katalizatorning ishlash vaqti kamayadi. Jarayon vaqtida xom-ashyo bilan katalizatorni uchrashish vaqtida va uning parlanishiga vodorodni xom-ashyoga nisbati katta ta'sir ko'rsatadi. Dizel yoqilg'isiga talabni kuchayishi, ikkilamchi jarayonlar katalitik kreking, gidrokreking, kokslash va visbreking jarayonlaridan olingan dizel fraksiyasidan olingan yuqori sifatli dizel yoqilg'isini olish katta muammo bo'lib qoldi. Dizel fraksiyasi tarkibida oltingugurtli, azotli birikmalar, smolalar, alkenlar va aromatik birikmalar neftdan olingan fraksiyalarga qaraganda ko'proq bo'ladi. Ikkilamchi dizel fraksiyalaridan dizel yoqilg'ilari olish uchun, uni qayta ishlash vaqtida undan oltingugurtli va azotli birikmalarni smolalarni yo'qotish va shuningdek, aromatik uglevodorodlarni va alkenlarni bir qismini gidridlash kerak. Og'ir fraksiyalarni kokslash jarayonidan olingan dizel fraksiyasini gidrotozalash natijasida yozgi dizel yoqilg'isi olinib, uning setan soni 57 ga teng. Gidrotozalash uchun xom-ashyo sifatida 160-338°S va 200-350°S fraksiyalar 350°S haroratda, 5MPa bosimda, hajmiy tezlik 1s⁻¹ olib borildi. Vodorodli gazni aylanish hajmi 400 m³/m³ xom-ashyoga nisbatan olindi. Dizel fraksiyalarni gidrotozalash jarayonlarini omilini oshirish uchun

birlamchi va ikkilamchi dizel fraksiyalarga ma'lum foizga qo'shib tayyorlash orqali amalga oshiriladi. Sanoat sharoitida 360-380°S, bosimi 3-4MPa, hajmiy tezlik 4s⁻¹ va vodorodli gazni aylanish hajmi xom-ashyoga nisbatan 300 m³/m³ da kokslash gazoyli fraksiyasidan (30%) va birlamchi dizel fraksiyasi aralashmasi gidrotozalanganda, katalizator sifatida AKM qo'llanilganda gidrooltingugurtsizlantirish darajasi 95% bosim 8MPa ga ko'tarilganda 98% etadi.

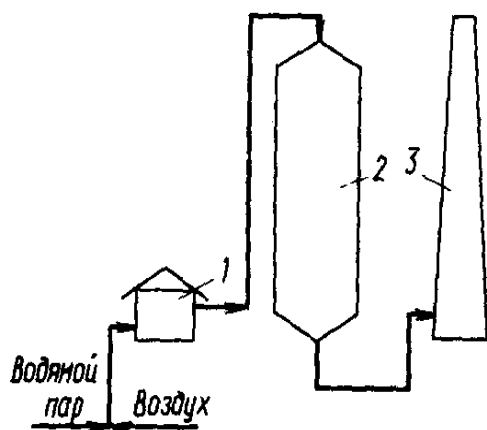
Vakuum gazoylni gidrotozalashda qo'llaniladigan katalizatorlar

Katalitik kreking, gidrokreking, elektrod kokslarini olish jarayonlarining asosiy xom-ashyosi vakuum distillyatlari (gazoyli) hisoblanadi. YUqorida ko'rsatilgan jarayonlar uchun xom-ashyoni sifatini yaxshilash, atrof-muhitni oltingugurt bilan ifloslanishini oldini olish uchun qayta ishlanadigan vakuum distillyatlar gidrotozalanadi. Vakuum gazoyli mazutni rektifikatsiya qilib olinadi. Qaynash harorati 500°S tugallangan vakuum gazoyli tarkibida metalloorganik birikmalar va asfaltenlar bo'ladi. Koks hosil bo'lishi 0,2% ni tashkil etadi. Qaynash harorati tugallanishi 540-560°S etganda metalloorganik birikmalar 3-4 marta oshib ketadi. Koks hosil bo'lishi 4-10 marotaba, og'ir uglevodorodlar 1,5-4 marta, oltingugurt 20-45% ortadi. Xom-ashyoda metallarni azotli va oltingugurtli birikmalarini ko'pligi, koksni katalizator yuzasiga o'tirib qolishi natijasida katalizatorning faolligini kamayishiga va katalizatorni butunlay zaharlanishiga olib keladi. Qaynash haroratitini tugallanishi 500°S bo'lgan vakuum gazoylni gidrotozalash ancha qiyin bo'lib, u 4-5MPa bosimda, 360-410°S haroratda, hajmiy tezlik 1-1,5 s⁻¹ olib borilib, oltingugurtsizlantirish darajasi 75-85% tashkil etadi. Katalizatda azotni miqdori 20-35%, metalni 75-85%, aromatik uglevodorodlar 10-12%, kokslanish 65-70% qisqaradi.

Gidrotozalash katalizatorlarining regeneratsiyasi.

Gidrotozalash katalizatorlari engil va og'ir fraksiyalarni tozalashda qo'llanilganligiga qarab 1-4 marotaba regeneratsiya qilinadi. AKM va ANM katalizatorlari inert gaz yoki par havo yuborish usuli bilan regeneratsiya qilinadi. Katalizatorni gaz-havo ishtirokida regeneratsiya qilish 3-4MPa bosimda 500-550°S da, gaz tarkibida kislorodning miqdori 2% oshmasligi kerak. Regeneratsiya 100-120s davom etadi. Oxirgi yillarda katalizatorlarni par va havo aralashmasida regeneratsiya qilish keng tarqaldi. Regeneratsiya jarayoni qizdirilgan par va havo 500-550°S haroratda va 0,3MPa bosimda olib boriladi. Quyida par va havo ishtirokida gidrotozalash katalizatorlarini regeneratsiya qilish sxemasi keltirilgan.

**25-Расм. Гидротозалаш
катализаторларини регенерация
схемаси**



Regeneratsiya jarayoni 55-550°S, 0,3MPa bosimda olib borilib, regeneratsiya uchun suv pari zavod tizimidan olinadi. Suv pari va havo 1 pechda isitilib 2 reaktorga beriladi. Reaktorda harorat 550°S dan oshmasligi kerak. Koksni yonishi natijasida hosil bo‘lgan SO₂ va suv bug‘i 3 quvur orqali atmosferaga tashlanadi. Regeneratsiya 100-120s davom etadi.

Gidrokreking jarayonlari katalizatorlari

Gidrokreking jarayonida yuqori sifatli motor va reaktiv yoqilg‘i, surkov moylari olish uchun gidridlash izomerlash, oltingugurtsizlovchi va parchalovchi faolligi yuqori bo‘lgan katalizatorlar ishlatiladi.

Gidrokreking katalizatorlari asosan quyidagi komponentlardan iborat:

- 1) katalizatorga kislotali xususiyat beruvchi amorf yoki alyumosilikat komponentlar bo‘lib, katalizator parchalovchi va xossalarni ko‘rsatadi;
- 2) metall yoki uning metallar birikmasi qaytarilgan holda, u katalizatorga izomerlovchi va gidridlovchi xususiyatni beradi;
- 3) bog‘lovchi, mexanik mustahkamlik beruvchi va g‘ovak tuzilishni hosil qiluvchi komponentlardir.

Sanoat miqyosida gidrokreking jarayonida tarkibida seolit bo‘lgan va oksinosulfid katalizatorlar ishlatiladi. Katalizator tarkibiga seolitning har xil kation formada va tuzilishga ega bo‘lgan va uni katalitik tizimga qo‘shish usullari bilan qo‘shib katalizatorning faolligini va talabchanligini o‘zgartirish mumkin. Hidrokreking katalizatorlari polifunksional bo‘lib gidridlash va parchalash xususiyatiga ega bo‘lishi kerak. Benzinni gidrokreking qilish yo‘nalishi bo‘yicha katalizator yuqori parchalovchi politsiklik aromatik uglevodorodlarni vodorod bilan gidridlashi va oltingugurtli, azotli birikmalar bilan zaharlanishiga barqaror bo‘lishi kerak. Og‘ir neft mahsulotlaridan benzin olishda katalizator tarkibida seolitning fojazit turi ishlatiladi. Katalizatorlarni sintez qilishda gidridlovchi xossasini vujudga keltirish uchun uning tarkibida Ni (Co) – Mo fazasi bo‘lishi kerak. SHuning uchun seolitning Y tarkibiga ion almashish usuli bilan Co yoki Ni kiritiladi. Katalizatorning parchalash xususiyatini oshirish uchun katalizatorning tarkibiga

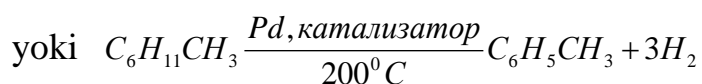
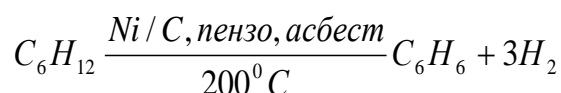
galogen kiritiladi yoki seolit tarkibidan alyuminiy ionlarini chiqarib yuboriladi. Hidrokreking katalizatorlarini gidridlash komponentlar sifatida platina guruhining metallari 0,5-3%, 2-10% Ni yoki 2,5-5% Ni (Co) va 5-10% Mo(W) sulfid ko‘rinishidagi xillari ishlatiladi. Tashuvchilar sifatida alyuminiy oksidi, alyumosilikatlar SiO₂, MgO, AlPO₄ ishlatiladi. Katalizator tarkibida seolitning miqdori 10-90% oralig‘ida bo‘ladi. Hidrokreking jarayonida qo‘llaniladigan tarkibida metall seolit bo‘lgan katalizatorlar ishlatilganda, ular oldin yuqori haroratda qizdiriladi va vodorod ishtirokida qaytariladi. Tarkibida Mo yoki W bo‘lgan katalizatorlar odatda sulfidlanadi. Og‘ir neft fraksiyalarini gidrokreking qilish va yuqori sifatli reaktiv va dizel yoqilg‘isi, yuqori qovushqoqlikka ega bo‘lgan va past haroratda qotuvchi moy olish uchun katalizatorning tarkibida CoO, MoO₃ 0,1-5% P va tarkibida bor (V) bo‘lgan seolit ishlatiladi. Hidrokreking jarayonida ishlatiladigan xom-ashyoni xiliga va katalizatorning faolligiga qarab, harorat 400-450°S, bosim 4-7MPa, hajmiy tezlik 0,5-1s⁻¹ da va tarkibida vodorod bo‘lgan gaz aralashmasining aylanishi 1000-1500 m³/m³ xom-ashyoga nisbatda olib boriladi.

A.A.BALANDINNING MULTIPLET NAZARIYASI

Katalizda faol markaz tushunchasi.

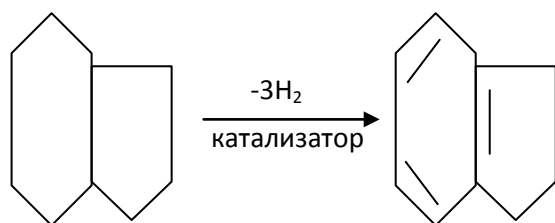
Aktiv markazlarni tabiatini o‘rganish, o‘tar holat nazariyasini katalizga tadbiq etish, yuzada hosil bo‘lgan organik birikmalarning tabiatini va ularning hosil bo‘lish mexanizmini o‘rganish, katalizning ko‘pgina hodisalarini tushunishga yordam beradi. Yuzada ikki o‘lchamda boradigan reaksiyalarning yo‘nalishiga, saylash hususiyatiga 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 guruxi 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 molekulasini birgina aktiv markaz bilan emas, balki, ikki (duplet), uch (triplet) va umuman bir qancha (multiplet) markazlar tomonidan tortilishi mumkin.

Pt yoki Pd (ko‘mir)



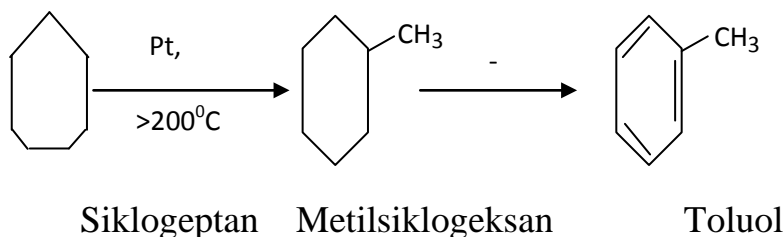
metilgeksan

toluol

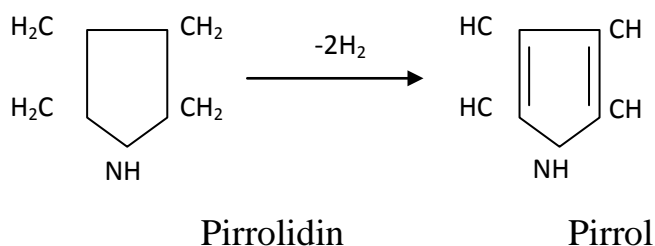


Gidroindolning faqat olti halqali yadrosi degidrogenlanadi.

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



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

Katalizning multiplet nazariyasini asosiy qoidalari

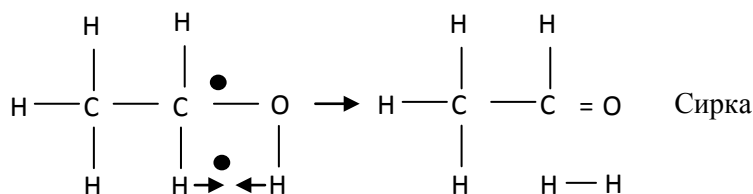
1. Katalitik va adsorbsion aktiv markazlarning tushunchalari bir xil yoki umumiy emas.

2. Reagent molekulari bir qancha adsorbsion aktiv markazlarga, bir nechta bo‘lak-bo‘lak qismlarga bo‘linib adsorbsiyalanadi, buning natijasida bog‘lar (molekuladagi) bo‘shashib, ushbu oraliqda qayta taqsimlanadi (tartibli joylashishi).

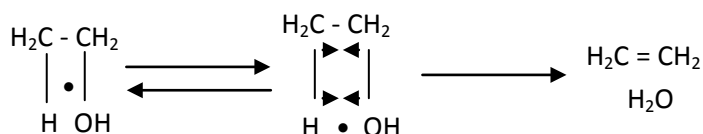
3. Reagent atomlari va katalizator molekulari katalitik aktiv markazlar va adsorbsion aktiv markazlarga geometrik joylanishi bilan bir to'plamga mos keladi. SHunday qilib, aktiv markazning geometrik tuzilishi reaksiyaga kirishayotgan molekulaga to'g'ridan-to'g'ri mos keladi, bu nazariyani geometrik o'xshashligi bilan harakterlanadi (aktiv markaz va katalizator molekulasini). Turli reaksiyalarda adsorbsiyalangan markazlar (molekular) soni aktiv katalizator markazlariga teng bo'lib, 2-duplet, 4 – kvadruplet, 6 – sekstet va umuman multipllet deb nomlanadi.

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, N₂ molekulasini deformatsiyalanishi yoki dissotsiyalanishi uchun N-N atomlar ikki aktiv markazga tortilishi, buning uchun esa aktiv markazlar orasidagi masofa N-N 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, bu nazariyaga muvofiq dublet orqali degidrogenlanadi. Katalizatorning ma'lum aktiv markazlariga vodorod ionlari, boshqa xil katalizator markazlariga, S va O atomlari, tortiladi. Buning natijasida S-N va O-N bog'lar uzilib, N-N va S-O bog'lar hosil bo'ladi, oxirgi mahsulot esa, sirka aldegid va vodorod bo'ladi. Agar atomlar oralig'idagi masofa dubletlari boshqacha bo'lsa, unda N va O atomlari katalizatorning bir aktiv markaziga, S atomlari – boshqasiga tortiladi, oqibatda etilen va suv hosil bo'ladi.



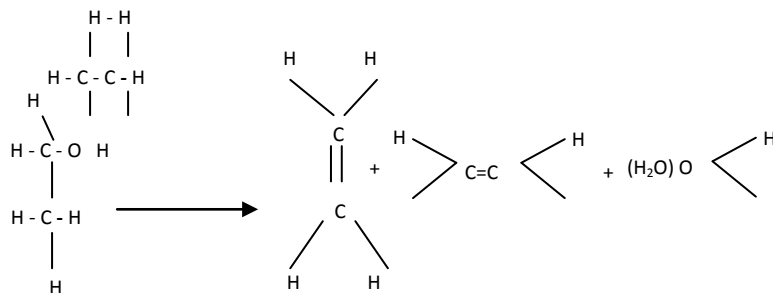
- -katalizatorni adsorbsion markazlari (aktiv markazlar)



Aktiv markazlar tuzilishi bilan reagent molekulari tuzilishi orasida yuqorida aytilgan geometrik muvofiqlik bo'lsa, dastlab reagent katalizator bilan multipllet 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, metallarni katalizatorlik xossasi kristallarni shakliga bog'liq, bo'ladi. SHunga muvofiq gidrogonlash reaksiyalari uchun tekis markazlashgan kublar yoki geksogonal panjarali va atomlar orasidagi masofa 2,8 Å – 2,47 Å 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

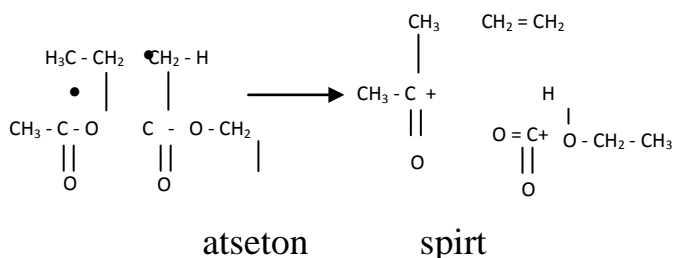
yoki teng yonli uch burchak to'ra shaklida joylashadi. SHunday qilib, hamma metallar ham katalizator rolini bajaravermaydi, atomlar markazini oralig'i $2,77 \frac{3}{4} 10^{-8}$ sm ($2,77 \text{ \AA}$ (Pt)) dan $2,48 \cdot 10^{-8}$ sm ($2,48 \text{ \AA}$) Ni gacha bo'lganlarigina aktiv katalizator hisoblanadi. Masalan, Pd – $2,74 \cdot 10^{-8}$ sm, (Ir iridiy) $2,70 \cdot 10^{-8}$ sm, (Rh rodiy) $2,68 \cdot 10^{-8}$ sm, (Su) $2,56 \cdot 10^{-8}$ sm Ni, Co, Fe, Cu, Ru ruteniy, Rh rodiy, Pd palladiy, Ir iridiy Os osmiy, kristallografik o'xshash metallar (Th toriy) $3,60 \cdot 10^{-8}$ sm (Rb qo'rg'oshin) $3,50 \cdot 10^{-8}$ sm, Au va Ag ($2,88 \cdot 10^{-8}$ sm) sikloparafinlarni degidridlash jarayoniga ta'sir etmaydi.

Dietil efirini degidrogenlashda etilen va suv hosil bo'ladi.



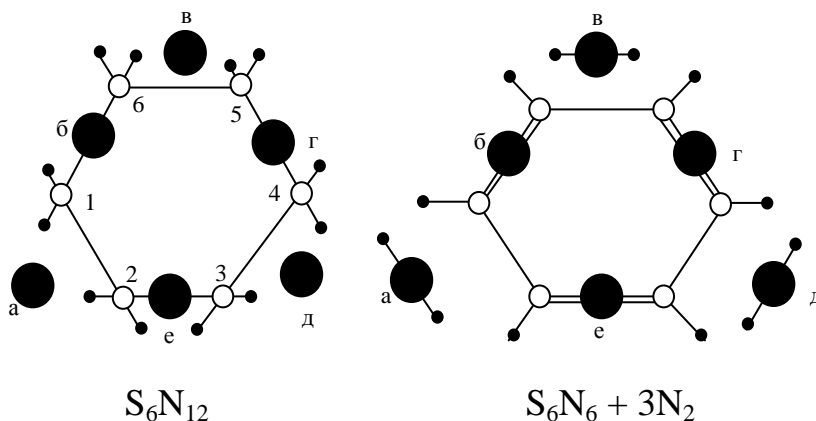
$S_2N_5 - O - S_2N_5$ dietil efir

Atsetonni sirkali efirining katalitik parchalanishi kvadruplet orqali amalga oshadi va atseton, etilen, spirt va SO_2 hosil bo'ladi.



atseton spirt

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



Masalan; siklogeksanni degidriirlanishini katalizatorni sekstet markazlarida oktaedrik joylashishi (chegaralanishi) bilan amalga oshadi.

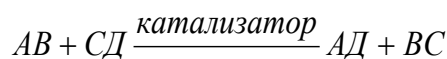
$$S - S = 1,53 \cdot 10^{-8} \text{ sm } (1,53 \cdot 10^{-10} \text{ m}) = 1,53 \text{ \AA}.$$

- ○ S – atomi
- ● N atomi S –N 6 ta bog‘ o‘rniga, S = N bog‘dan 3 ta va N-N bog‘idan ham uchta hosil bo‘ladi.
- ● Pt atomi

7-Jadval. Ayrim metallarni aktivlanish energiyasi va kristall turdagi atomlararo masofalari

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

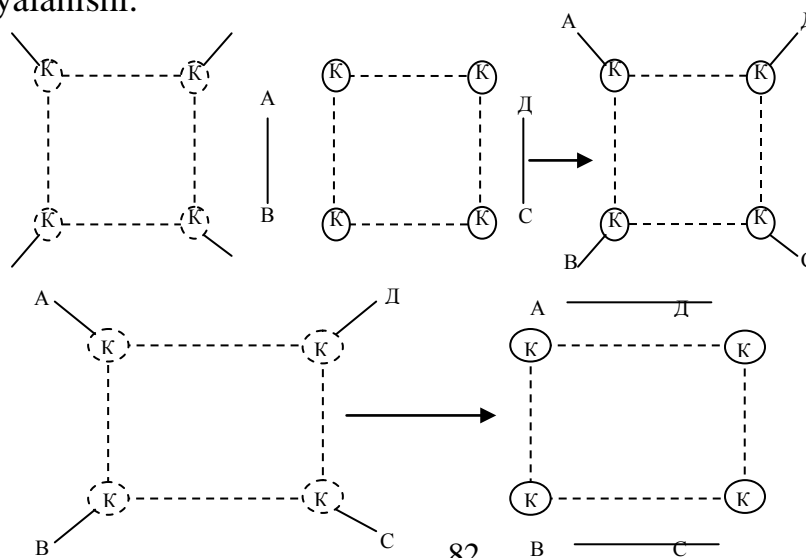
Polyani geterogen katalizni shunday izohlaydi.



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

Birinchi bosqich. Reagentlarning adsorblanishi.

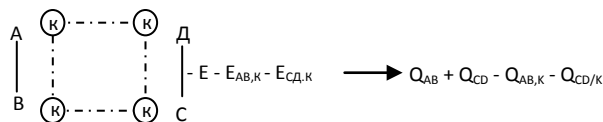
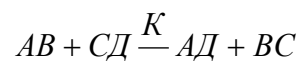
Ikkinchi bosqich. Bog‘larning qayta taqsimlanishi, mahsulotni hosil bo‘lishi va uni desorbsiyalanishi.



Polyani bo'yicha kvadruplet markazlar orqali reaksiya amalga oshadi. Bu degani katalizator bir valentli bo'lishi shart emas. Masalan: adsorbsiyalangan Pt / yoyuvchi $5d^9 \cdot 6s^1$. Polyani chizmasiga ko'ra katalizator atom sonini aktiv markazga bog'liq bo'lmay, katalizator yuzasidagi valentlik soniga va atomlar oraliq'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.

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



Balandin tomonidan "Energiyaviy muvozanat" tamoyilini kiritdi. Bu vaqtda reaksiyaga kirishayotgan moddalarning molekulasini 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).

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

$$AV + K = AK + VS$$

$$DS + K = DK + SK$$

Bu reaksiyaning issiqlik energiyasi.

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

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

$$AK + DK = AD + K$$

$$VK + SK = VS + K$$

SHunday qilib, oraliq multiplet kompleksini parchalanish issiqligi quyidagiga teng.

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

bundan

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

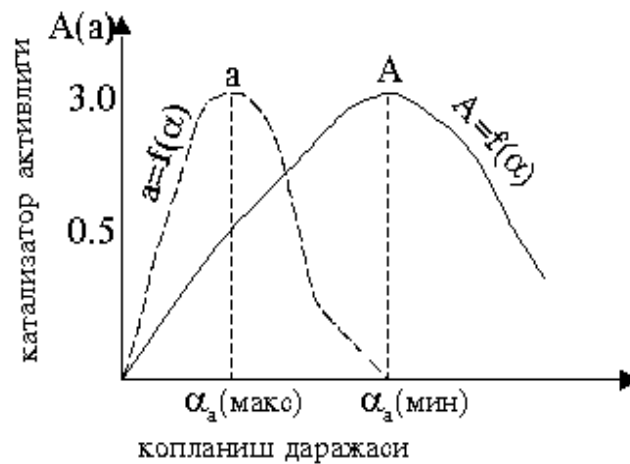
Ekzotermik reaksiyalar uchun (Q-) $Q_{AB} + Q_{CD} < Q_{AD} + Q_{BC}$

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

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.

N.I.KOBOZEVNING AKTIV 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 guruxi, ma'lum katakcha ichidagina siljib yuradi, qo'shni katakchaga o'ta olmaydi. Bu nazariyani matematik ifodasidan A va α ma'lum bo'lsa, aktiv markazlarni hosil qilgan atomlarning sonini ma'lum temperaturadagi siljish sohalarining o'rtacha yuzasini, bir aktiv markazning katalitik aktivligini va siljish sohalarining umumiy sonini hisoblab topish mumkin. 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.



26-rasm. Katalitik aktivlikning yoyuvchidagi katalizator miqdoriga ekstrimal 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 aktivligining sochilgan katalizator miqdoriga ekstrimal 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 ansamblar nazariyasini yaratdi. Bu nazariya kataliz jarayonida ko‘tarilgan ko‘pgina fikrlarni sababini tushuntirib berdi, lekin bu nazariya hozirgacha takomillashtirilmoqda.

-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. Nazariyaning matematik ifodasiga muvofiq katalizatoridagi aktiv markaz (ma‘lum n sondagi atomlardan iborat ansambl uchun) A/A_{\max} , a/a_{\max} ning α ga qarab o‘zgarishi katalizatorning turiga, reaksiyani xiliga, yoyuvchiga, muhitga, temperaturaga 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, katakchalarining kattaligi lg katalizatoridagi (yoki yuza birligidagi) siljish katakchalarining soniga bog‘liq. SHuning uchun aktiv katalizator tayyorlash uchun siljish katakchalarini sonini oshirish, masalan, mikrog‘ovaklar va mikroyoriqlarni buzish yo‘li bilan erishish mumkin, metall yoyuvchilarda siljish katakchalarining 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.

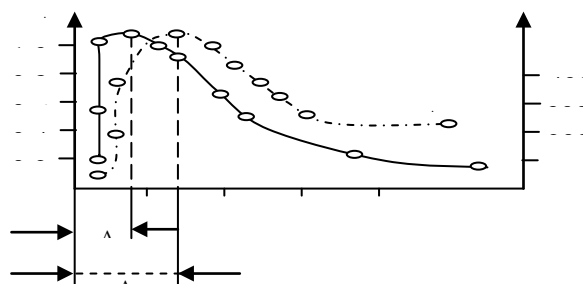
Katalizatorlar qatori uchun taalluqli:

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

K_M va K_0 – tezlik konstantasi.

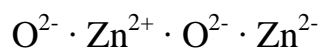
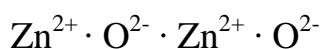
Katalizatorning molekula og‘irligi oshishi bilan katalitik aktivlik eksponensial ravishda oshadi. Katalizatorni aktiv zarrachalari reaksiyaga kirishi uchun 2 asosiy sababi bor.

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

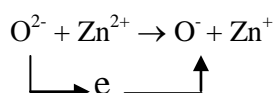


Katalizning elektron nazariyasi

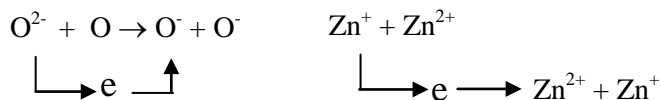
Bu nazariya S.Z. Roginskiy va F.F. Volkenshteyn tomonidan ishlab chiqilib, bunda ko'pgina yarim o'tkazgichlarni (B, C, Si, Se, Te, Cs, CoO, ZnO, V₂O₅) katalizator sifatida ishlatilishi ko'rsatilgan. Bu nazariya asosan shu xil katalizatorlarga tegishli. Elektron nazariya 1948 yilda yaratilgan bo'lsa ham, 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 Zn²⁺ va O²⁻ ionlardan tashkil topgan bo'lib, ular bir yuza bo'ylab joylashgan deb faraz qilaylik:



Issqlik harakati ta'sirida yoki kvant energiyasini yutish natijasida O²⁻ dan bitta elektron Zn²⁺ ga endotermik ravishda o'tishi mumkin (+Q),

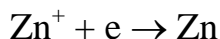


natijada 2 ion-radikal O⁻ va Zn⁺ hosil bo'ladi, ya'ni yuzada erkin valentlik hosil bo'ladi. Quyidagicha elektron almashinish natijasida erkin valentlik kristall

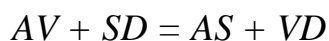


yuzasi bo'yicha siljishi mumkin. Ion kristallida erkin valentlik stexiometrik tarkib buzilganda yoki juda oz miqdorda aralashma mavjudligida ham namoyon bo'ladi. Masalan, ZnO kristallida bir oz rux atomi aralashmasi mavjud bo'lsa, issiqlik harakati natijasida rux atomi dissotsiyalanadi.

Zn → Zn⁺ + e hosil bo'lgan elektron bir iondan ikkinchi ionga o'tib turadi.

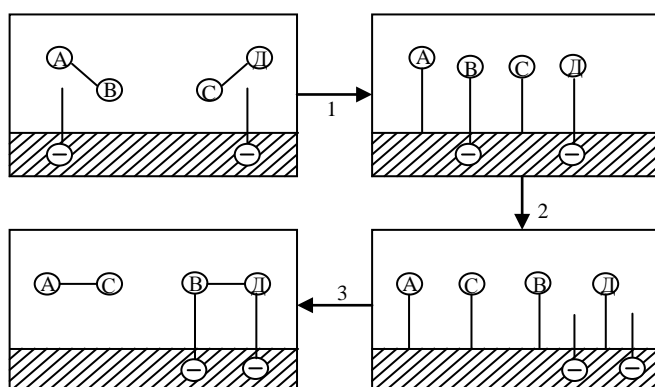


SHunday qilib, Zn⁺ kristall panjaraning bo'g'inlari bo'ylab harakat qiladi. Bu jarayonlar natijasida ham yuzada erkin valentlik paydo bo'ladi, u dastlabki moddalarning (reagent) kristall yuzasiga adsorblanishga olib keladi. Agar bunday yuzaga biror atom yaqinlashsa, u yuza bilan uch xil bog'lanib, kimyoviy 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.



Bu reaksiyaning borishi quyidagi chizmada tasvirlangan.

1. Reaksiyaga kirishayotgan moddalar kristall yuzasidagi erkin valentlar bilan «kuchsiz» A va S hamda «mustahkam» V va D yuzada adsorblangan yuza radikallarini hosil qiladi.
2. «Mustahkam» bog‘lanishlar «kuchsiz» bog‘lanishlarga aylanadi.
3. «Kuchsiz» bog‘langan radikallar mahsulot molekularini hosil qilib, yuzadan desorblanadi (chiqadi).
- 4.



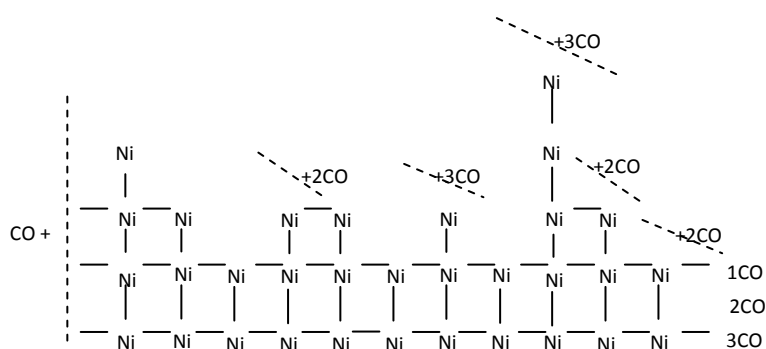
G. TEYLORNING ENERGETIK NAZARIYASI

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 qaerida turishiga qarab, ularni energiyasi turlicha bo‘lib, ular kristallning qirralarida joylashgan, atomlarni valentliklaridan ko‘ra kamroq to‘yingan bo‘ladi. Haqiqatdan 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 zaharni kifoya qilishi va qulay zaharlanish hodisasi katalizatorni 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 CS_2 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

chiqa boshlaydi, ya'ni differensial issiqlik har xil bo'ladi. Masalan: temir katalizatoriga NH_3 adsorblanganda quyidagi natijalar olingan (birinchi qatorda NH_3 ni adsorblangan miqdori, ikkinchi qatorda esa adsorblanganda chiqqan issiqlik miqdori ko'rsatilgan).

$\text{VNH}_3, (\text{cm}^3)$	2	4	6	8	10	12	14
$Q_{\text{Ag}}, (\text{kkal})$	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 issiqlikni miqdoriga, adsorblangan gazning tabiati ham ta'sir qiladi. Bu ta'sir e'tiborga olinganda ham differensial issiqlik har xil bo'ladi. Aktivlangan markazni adsorblanishda, aktivlanish energiyasining va adsorblanish issiqligining adsorblangan gaz miqdoriga bog'liqligi ham aktiv markazlarni 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. 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 erda 4 valentlik masalan, $\text{Ni}(\text{SO})_4$ holatida bo'ladi.

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, strukturani (tuzilishini) buzilishi, ya'ni uni zichligi, kristallarini noto'g'ri o'sishi, panjaradagi atomlarni sonini 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.

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

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 molekullarni 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 aktivligini ko'paytmasiga teng.

$$K = K_{sol.} * S$$

S – aktiv yuza, K – umumiy katalitik aktivligi, K_{sol} – solishtirma katalitik aktivlik.

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

1. Ni : Co : Fe 1: 1: 3

2. 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 katalizatorining 0,1% yuzasi ishtirok etadi.

8- Jadval. **Ayrim gazlarni slyudadagi adsorbsiyalanishi**

№	Gaz	YUzadagi qoplanish ulushi		Temperatura, °K	Adsorbsiyalanish energiyasi, kal/g·mol
		90 ⁰ da	155 ⁰ 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 erda gazlarni slyudaga adsorbsiyalanishi ko‘rsatilgan, kritik temperaturadan past temperaturada 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 sohalorigina aktiv markaz bo‘ladi. Haqiqatdan 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.

KATALIZATORNING FIZIK KURSATKICHLARINI UNING KATALITIK XOSSASIGA TA'SIRI

Katalizatorning fizik kursatkichlari

Katalizatorning fizik kursatkichlari geterogen-katalitik reaksiyalarning barcha tiplari uchun nixoyatda axamiyatlidir. Katalizator asosan g'ovaksimom xususiyatga ega bulishi maksimal darajada mustaxkam bulishi lozim.

Neft va gazni kayta ishlash sanoatida vakt utgan sayin katalizatorlarning fizik xususiyatlari pasayib, ularning aktivlik kobilyati tushib ketadi. Buning natijasida uglevodorodlar tarkibida metalloorganik birikmalar koks xosil kiladi. Natijada korroziyalanish jarayoni sodir buladi. Katalizatorlarni termik kayta ishlashning davomiylygi oshirish tashuvchi, promotorlar xamda turli kushimchalarni kushish ularning fizik kursatkichlarining yaxshilanishiga olib keladi. Katalizatorlarning mustaxkamliligi bir necha yillar davomida yukori mustaxkamlik darajasini saklab kolishiga sabab buladi. YAxshi katalizator 5 yildan kam bulmagan muddatda ishlashi kerak.

Ishlab chiqarish katalizatorlariga qo'yiladigan talablar

1. Etarli yuqori aktivlik
2. Zaxarlovchi moddalar ta'siriga chidamliligi
3. Tanlanganlik
4. Ishda barqarorligi
5. Etarlicha issiqlikni o'tkazish
6. Mexanik mustahkamligi
7. Arzonligi

Mavxum qaynash reaktorida qo'llanadigan katalizatorlarga qo'shimcha yana talab qo'yiladi. Granula va donsimon katalizatorlarning bir biri bilan, reaktor devoriga, isitish moslamalariga urilishi va ishqalanishiga chidamliligi. Sanoat katalizatori ishining intensivligi (aktivligi) quyidagi formula orqali aniqlanadi.

$$S = V_{ox} C_{max} S_{max}$$
$$S = V_{bosh} C_{bosh} X S_{max} \beta$$

bu erda: V_{ox} , V_{bosh} - $1m^3$ katalizator yuzasidan o'tgan gazning boshlang'ich va oxirgi hajmiy tezligi, m^3/s ; S_{max} va S_{bosh} - boshlang'ich va oxirgi mahsulot konsentratsiyasi, hajmiy ulush; X - dastlabki moddaning aylanish darajasi, ulush birligida; S_{max} - toza mahsulot zichligi, kg/m^3 ; β - reaksiyon aralashmaning hajmi o'zgarishini hisobga olishda to'g'irlovchi koeffitsient.

Katalizatorning g'ovakliligi, ularning hajmini aniqlash

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

Sochiluvchan zichlik. 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)

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

bu erda V_n – katalizator zarrachasidagi g'ovaklar hajmi, sm^3 .

V_m – katalizator hajmi, sm^3

V_c – donachalar (katalizator) orasidagi bo'sh hajmi, sm^3 .

Haqiqiy zichlik – zichlashtirilgan moddani hajmi birligidagi massadir.

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

CHin va ehtimol zichlikni topish

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

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 piknometrda solinib, benzolni belgilangan ergacha solinadi va 80-90⁰S da qaynatiladi. (benzol $T_{\text{qay}} = 84,1^0\text{S}$). 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.

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

A- piknometrni benzol bilan massasi, g.

V – piknometrni katalizator bilan benzolni birgalikdagi massasi, g.

0,879 – benzolni 20⁰S dagi zichligi g/sm^3 .

α_{kam} – katalizator massasi, g.

Ehtimol zichlik – qattiq material hajmini, g‘ovaklar hajmini birgalikda hisobga olgandagi massa birligi. Laboratorya uskunasi simobli parometr yordamida o‘lchanadi.

$$\rho_{\text{oxm}} = \frac{13,35 * \alpha_{kam}}{A - (B - \alpha_{akm})}, \text{ g / cm}^3$$

A – priborni simob bilan birgalikdagi massasi, g.

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

13,54 – simobni 20⁰S dagi zichligi, g/sm³.

α_{kam} – katalizator massasi, g.

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

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

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.

$$V_{sol} = \frac{V_{zov}}{m_{kam}}$$

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

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

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

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

hajmi uchun

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

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

3. G‘ovaklikni hisoblash – α

V_n – ichki g‘ovaklar hajmi

V_n – zarracha namunalarining hajmi.

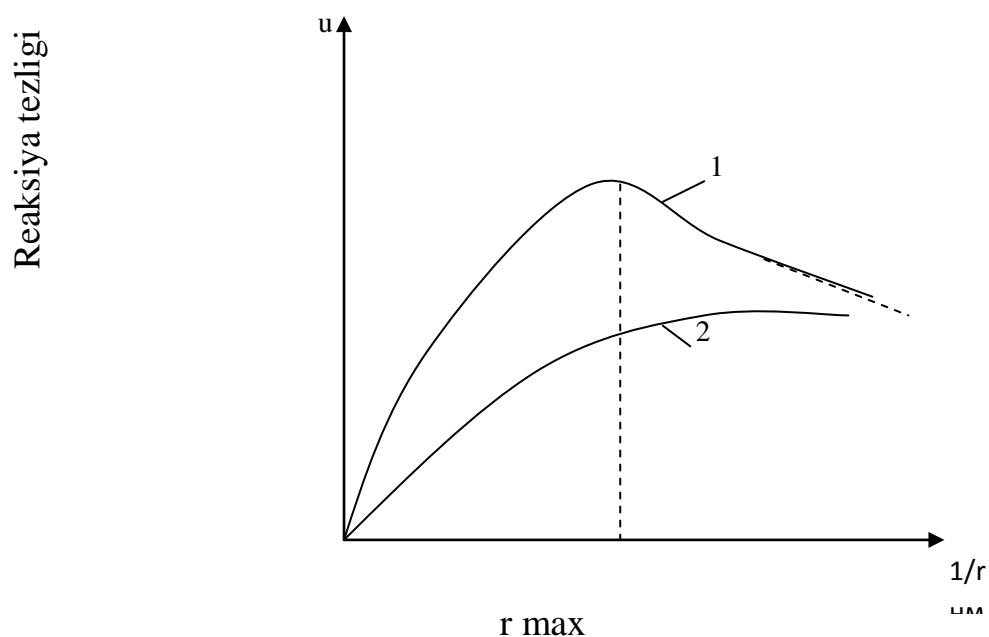
$$V_{y\delta} = \frac{V_n}{m_h}$$

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

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

Ayrim katalizatorlarning g'ovakliligi

No	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



G'ovak radiusi

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

1- multispers katalizatorlarda 2-monodispers katalizatorlarda

Katalizatorning g'ovakli tuzilishi:

G'ovakni tuzilishini harakterlash uchun umumiy g'ovak hajmini, ularni kattaligi bo'yicha tarqalishi, g'ovaklar orasidagi bog'liqligini bilish kerak. G'ovaklarni o'lchamlari bo'yicha mikrog'ovaklarga (ekvivalent radiusi 1,5 nm dan kam bo'lgan), mizog'ovaklarga (ekvivalent radiusi 1,5 – 100 nm), makrog'ovaklarga (100-5800 nm) va superg'ovaklarga (5800 nm dan yuqori) bo'linadi. G'ovaklarning hajmini aniqlashni Kataliz instituti (RFA) quyidagicha usul bilan hisoblashni taklif etadi:

$$V_n = \frac{1}{\rho_{\text{xim}}} - \frac{1}{\rho_{\text{cof}}}$$

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

KATALIZATORLARNING ZICHLIGINI VA TURGUNLIGINI ANIKLASH

Katalizatorning zichliklari

Katalizatorning asosiy xususiyatlaridan biri, uning zichligidir. Ulardan keng qo'llaniladigan turlari; sochiluvchan, ehtimol xamda chin (haqiqiy) zichliklaridir.

Sochiluvchan zichlik

$$\rho_{\text{soch}} = m/v_{\text{kat}}, \text{ g/sm}^3 \text{ (ml)};$$

m – katalizator massasi, g; V_{kat} – katalizatorning umumiy hajmi, sm^3 (ml). $V_{\text{kat}} = V_m + V_n + V_c$

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.

Haqiqiy zichlik – zichlashtirilgan moddaning hajmi birligidagi massa xisoblanadi.

$$\rho_{\text{chin}} = \frac{m}{Vm}$$

CHin zichlik – qattiq material hajmining, g'ovaklar hajmini hisobga olinmagandagi massaning xususiy zichligi aytiladi.

Piknometr bilan zichlikni o'lchash

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 piknometrda solinib, benzolni belgilangan ergacha solinadi va 80-90⁰S da qaynatiladi. (benzol $T_{qay} = 84,1^0S$). 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.

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

A- piknometrni benzol bilan massasi, g.

V – piknometrni katalizator bilan benzolni birgalikdagi massasi, g.

0,879 – benzolni 20⁰S 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 parametrlar).

$$\rho_{\text{sim}} = \frac{13,35 * \alpha_{\text{kam}}}{A - (B - \alpha_{\text{kam}})}, g / \text{cm}^3$$

A – priborni simob bilan birgalikdagi massasi, g.

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

13,35 – simobni 20⁰S dagi zichligi, g/sm³.

α_{kam} – katalizator massasi, g.

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

$$W = \frac{\alpha_{\text{kam}}^1 - \alpha_{\text{kam}}}{\alpha_{\text{kam}}} \cdot 100\%$$

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 – ($V_{\text{g'ov}}$) shu katalizator zarrachalari massasiga bo'lish kerak (m_{kat}), unda quyidagi ifoda hosil bo'ladi.

$$V_{\text{cor}} = \frac{V_{\text{zob}}}{m_{\text{kam}}}$$

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

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

hajmi uchun

$$V = \frac{Xv_m}{M} \cdot N \cdot S_m \cdot 10^{-20}$$

M – adsorbatning molekulyar og‘irligi, g, N – Avagadro soni, $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, S_m – 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.

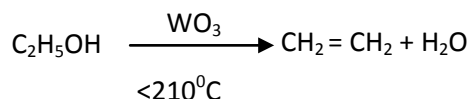
Katalizatorlarning turg'unligini aniqlash

Stabillik (turg'unlik)– deb katalizatorlarni 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. Xozirgi 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 temperaturada, katta konsentratsiyada (xom ashyoning hajmiy tezligi), sanoatda ishlatiladigan katalizator bilan parallel olib boriladi. Standart katalizatorni parametrlari o'zgarimas ko'rsatkich sifatida foydalaniladi. SHu asosda gidrotozalash va riforming katalizatorlarni turg'unligini aniqlashda foydalaniladi. Turg'unlikdan tashqari katalizatorni ishlash davri (srok slujby), ekspluatatsiya qilishni harakterlaydigan ko'rsatkichlardan biri bo'lib, uni regeneratsiyalanish oralig'idagi ishlash vaqti hisoblanadi.

KATALIZATORLAR AKTIVLIGINI TIKLASH USULLARI

Katalizator aktivligiga turli faktorlarning ta'siri va ularni tiklash

Temperaturaning ta'siri. Katalitik reaksiyani unumiga nisbatan Vant-Goff izoxora – izobara tenglamasi, bu tenglamadan chiqadigan xulosalar o'z kuchini saqlab qoladi. Lekin temperatura katalizatorni aktivligiga ta'sir ko'rsatadi. Har bir katalizator tarkibi va tayyorlanish sharoitiga qarab, ma'lum reaksiya uchun ma'lum temperatura chegarasida eng katta aktivlikka ega bo'ladi. Odatda, katalizator qancha aktiv bo'lsa, uni past temperaturadagi aktivligi shuncha katta bo'ladi va temperaturani katalizator aktivligiga ta'siri keskinroq seziladi. Temperaturani katalizator normal ishlaydigan ish temperaturasidan 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 temperaturani 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 temperaturadan pastda uncha aktivlik ko'rsatmaydi. Masalan: ko'k tusli volfram oksidi 210⁰S dan past temperaturada etil spirtidan etilen hosil bo'lish reaksiyasini uncha tezlatmaydi.



Vant-Goff tenglamasi:

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

bo'lsa, izoxora, ya'ni hajm o'zgarmay boradigan reaksiyalar uchun T_{ga} bog'liq bo'ladi.

R_{osm} = osmatik bosim,

n - V hajmdagi moddaning devorga uriladigan molekular soni.

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

T = absolyut temperatura, $^{\circ}K$

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

$$P_i = \frac{M_i RT}{\mu_i V}$$

V va T – aralashmaning hajmi va temperaturasi.

μ_i – i-ninchi gazning molekulyar og'irligi.

M_i – gazning massasi.

R – Bolsman doimiyligi.

Ba'zan temperatura minimum ish temperaturasidan oshgan sari katalizatorning aktivligi uzluksiz oshavermaydi, lekin ma'lum temperaturadan so'ng katalizator aktivligi o'zgarmas bo'lib qoladi. Bu hol gidrogenlash, gidrokreking, gidrotozalash, gidroizomerizatsiya reaksiyalarida ko'p uchraydi.



28– rasm. Katalizator aktivligini reaksiya temperaturasiga bog'likligi.

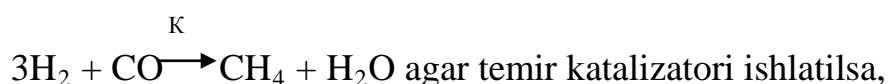
Katalizatorlarni aktivligi namoyon bo'ladigan minimum temperaturaga, katalizatorni qanday usulda tayyorlanganligiga va reaksiyani mexanizmiga bog'liq.

Bosimning ta'siri

Katalitik jarayonlar ko'pincha haroratdan tashqari bosim ta'siri ostida ham olib boriladi. Bosim ta'sirida vaqt o'tishi bilan katalizatorlar turlari yoki panjaralari murtlasha boshlaydi. Katalizator turlari uzilib ketib asta-sekin uqalanib keta

boshlaydi. SHuning uchun ham ko‘pincha nodir metallardan yasalgan panjaralar metalmas, yoki oddiy metall qotishmalaridan tayyorlangan panjaralar bilan ustma – ust xolda joylashtiriladi.

Bosim o‘zgarishi bilan katalitik reaksiyalarning 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 ularni katalizatorlarga adsorbsiyalangan konsentratsiyasiga teng bo‘lgani va adsorbsiyalanish to‘yinguncha bu konsentratsiya oshib borgani sababli, to‘yinish, bosim oshishi bilan reaksiyani tezligi ham osha boradi. SHuning uchun bosimni o‘zgarishi faqat molekular sonini o‘zgarishi bilan boradigan reaksiyani (masalan, $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$) tezligini emas, hatto molekula soni o‘zgarmasdan boradigan reaksiyalarni 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 harakteri turlicha bo‘lishi mumkin. Ba‘zan, to‘g‘ri chiziq qonuni asosida, lekin ko‘pincha o‘ziga xos ravishda o‘zgaradi. Ba‘zan bosimni o‘zgarishi reaksiyani 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 molekularli spirtlar hosil bo‘ladi.



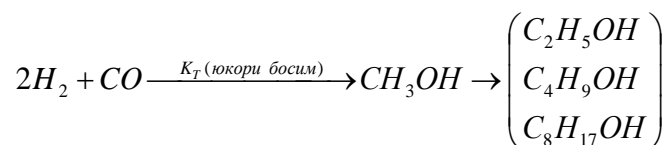
$CH_4 + CO_2$ hosil bo‘ladi.

$2H_2 + SO \xrightarrow{SN_3ON} \text{ agar nikel va kobalt katalizatorlari ishlatilganda.}$

→

Katalizatorlarning maydalanganlik darajasining ta’siri

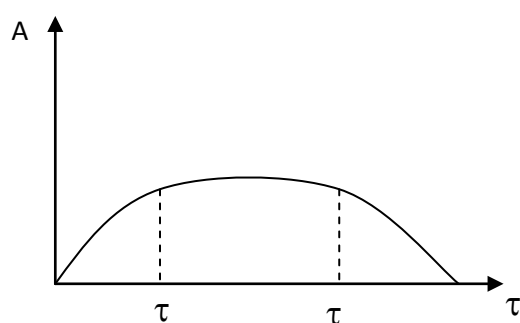
Ma’lum miqdorda katalizator donachalarini o‘lchami maydalashgan sari uning yuzasi ortib boradi, natijada uni aktivligi ham ortadi. Ikkinchi tomondan donachalar kichiklashtirilgan sari reagentlarini diffuziyalanishi kamaya boradi, bu esa katalizator aktivligini kamayishiga olib keladi. Kolloid holda katalizatorlar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



Katalizator sifatida ZnO va $ZnO \cdot CuO \cdot Cr_2O_3$ ishlatiladi. Bunda temperaturaga bardoshligi ortadi. $(8ZnO \cdot Cr_2O_3 \cdot CrO_3)$ katalizatori turg'un ishlaydi. Hozirda Ag/ yoyuvchi (penza, alyumosilikat va boshqa) yuqori temperaturaga chidamli katalizatorlar qo'llaniladi.

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.

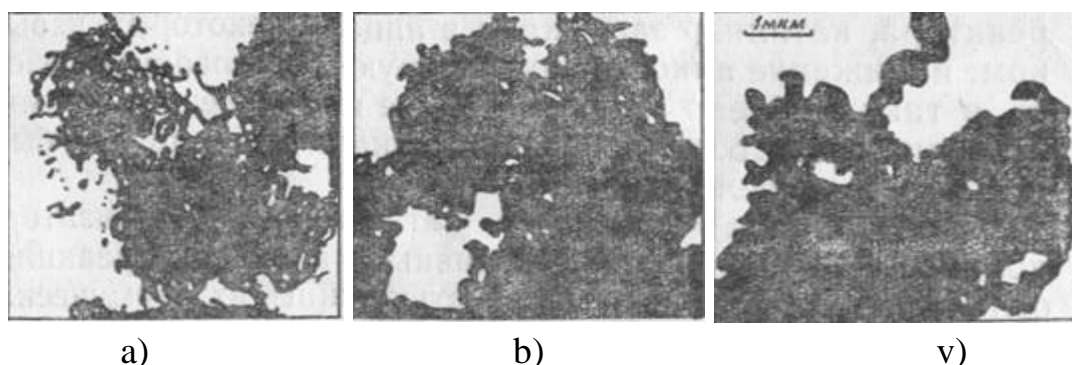


29-rasm. Katalizator aktivligining vaktga bog'liqligi.

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

Katalizatorga harorat ta'siri

Harorat ta'sirida katalizator strukturasi o'z ko'rinishini o'zgartiradi. Bunda tashqi aktiv markazlar yuqori harorat ta'sirida yo'qolib boradi.



a)

b)

v)

Harorat ta'sir
etilmaganda

O'rtacha harorat
ta'sirida

YUqori harorat
ta'sirida

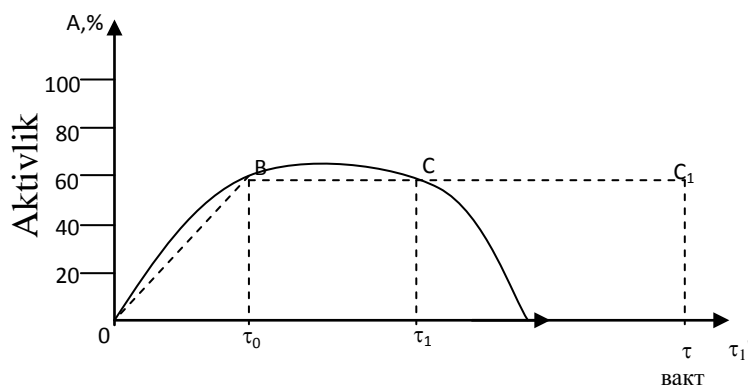
30-rasm. Harorat ta'sirida katalizator kristall panjaralarining o'zgarishi.

Katalizatorning kokslanishi va uni 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 katalizatorni yuzasidagi vodorodga to‘yinmagan birikmalar hosil bo‘ladi. Vodorodni berish hisobiga adsorbsiyalangan mahsulotlar zichlashib katalizatorni aktivligini kamaytirib, uni yuzasida quyidagicha reaksiyon o‘zgarishlarga olib keladi, uni quyidagicha yozish mumkin.

Uglevodorodlar → Smolalar → Asfaltenlar → Karboidlar

Regenirlash – (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.



Katalizatorni regenerirlash.

SHu bilan birga katalizatoridagi koks miqdorini aniqlash keltirilgan τ_1' – 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 (SO_2 ni yutgandagi),

m_k – katalizatorning og‘irligi, g.

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

m_1 – koksli katalizatorni og‘irligi, g., m – toza katalizatorni og‘irligi, g.

YUqorida keltirilganlardan ko‘rinib turibdiki, regenerirlash 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 400-500⁰S da olib boriladi. Regeneratsiyani yuqori temperatura chegarasi, katalizatorni termik barqarorligini hisobga olinadi va odatda 700 – 750⁰S dan yuqori bo‘lmaydi. Katalizatoridagi kokssimon moddalarning tarkibi va katalizatorni strukturasi bog‘liq holda regeneratsiyani 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.

$$\sqrt{G_k} = \sqrt[3]{G_k^0} - a\sqrt{D \cdot \tau \cdot P_{O_2}}$$

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 koeffitsienti, D – g‘ovak donachadagi (katalizatoridagi) kislorodni diffuziya koeffitsienti.

Katalizator zarrachalarining tarkibi – (uni granulometrik tarkibi ham deyiladi) – katalizator zarrachalarini o‘lchamlari bilan harakterlanadi. 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 tartib olinadi. Katalizatorni 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. MDX da qabul qilingan sistemaga ko‘ra, elakni raqami, elak teshigini yorug‘likka qarab, yorug‘lik o‘tkazilayotgan vaqtidagi uzunligi bilan belgilash qabul qilingan.

Elaklar sistemasining jadvali

MDX			AQSH			Germaniya		
Elak, raqami	Teshikni tomonlarini o'lchami, mm	1sm ² dagi teshiklar soni	Elak	Teshikni tomonlarini o'lchami, mm	1dyuym dagi teshiklarni soni	Elak	Teshikni 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 elakni 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'kishga asoslangan. Buni Stoks formulasi bilan aniqlanadi.

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

bunda $d_{\text{экв}}$ – zarrachalarni ekvivalent diametri, η, ρ - muhitni yopishqoqlik va zichligi, V_{os} – cho'kish tezligi, $\rho_{\text{кат}}$ – qattiq zarrachaning ehtimol zichligi, g – erkin tushish tezlanishi, ρ_s – suyuqlikni ehtimol zichligi.

Katalizator ishlab chiqarishda materiallarning 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:

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

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

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

bu erda η_i/N - diametrlari tanlab olingan intervaldagi zarrachalarni soni.

«Sanoat katalizi» fanidan amaliy mashg'ulotlarning asosiy shartli belgilari

A – katalizator aktivligi;

a_{kat} – katalizator ogirligi;

V – aralashmaning har xillik koeffitsienti;

S – moddaning konsentratsiyasi;

s – issiklik sig'imi;

ΔS – jarayonni harakatga keltiruvchi kuch;

D – diffuziya koeffitsienti;

d – diametr, donalarni o'lchami;

E – aktivlanish energiyasi;

e – natural logarifmlar asosi;

F – cho'kmaning yuzasi;

f – ishqalanish koeffitsienti;

G – moddaning miqdori;

g – erkin tushish tezlanishi;

N, h – balandlik;

I – katalizatorni ishlash intensivligi, katalizatorni ta'siri;

i – sovutish koeffitsienti, maydalanganlik darajasi;

K – muvozanat konstanti;

k – reaksiya muvozanat konstantasi, issiqlik uzatish koeffitsienti;

L – uzunlik suyuqlik miqdori;

l – donaning markazdan qirrasigacha bo'lgan uzunligini, qatlamni qalinligi;

M – molekula massasi;

m – massa ulushi;

N – Avagadro soni, tajribalar soni, materialdagi teshiklar soni;

n – zarrachalar orasidagi kontaktlar soni, reaksiya tartibi, aylanish chastotasi, reaktorlar soni;

R – bosim;

r – parsial bosim;

Q – issiqlik effekti;

q – adsorbsiya potentsiali, solishtirma sarf, 1 mol moddaning issiqlik effekti;

R – gaz doimiyligi (1,987 kal/mol, grad), qarshilik;

r – radius;

S – yuza;

T – absolyut temperatura, K;

t – temperatura, °S;

U – qattiq va suyuq fazalar nisbati;

u – jarayonning (reaksiyaning) tezligi;

V – hajmiy tezlik, reaksiyon aralashmalarning sarfi;

v – hajm, mol hajmi;

W – namliri;

ω – tug‘ri tezlik;

x – o‘zgarishlik darajasi, mahsulotning chiqishi;

z – multidisperslik darajasi;

α – mahsulotni reaksiya zonasidan (muhitdan) chiqarish ulishi, katalizatorning zaharlanish darajasi;

β – kapillyarning faktori, modda almashilish koeffitsienti, reaktordagi mahsulotning ulushi, hajm o‘zgarish koeffitsienti;

δ – doimiy kristallik panjarasi, diffuznoy qatlamning qalinligi;

ε – qatlamning g‘ovakligi;

ξ – zahira koeffitsienti;

η – yuzaning foydalanish koeffitsienti;

θ – adsorbsiyalangan molekulalar bilan qoplangan yuzani ulushi, ho‘llanish qiyshiq burchagi;

λ – molekulani ozod o‘tish uzunligi, erish issikligi, reaksiyon aralashmani adiabatik isish koeffitsienti;

μ – dinamik qovushqoqlik koeffitsienti;

π – adsorbsiyalangan molekularlar soni;

ρ – zichlik;

σ – sirt taranglik;

τ – vaqt;

f_{kat} – katalizatorning donalarini egallagan hajm;

f_{sv} – to‘ldirilgan reaktordagi erkin hajm koeffitsienti;

ψ – Tile moduli.

1-Amaliy mashg‘ulot

Kontakt massalarini tayyorlash

Katalizatorni ishlab chiqarish asosan quyidagi bosqichlardan tashkil topadi.

1. Katalizator (qattiq, material) ishlatiladigan xom ashyo va oxirgi-tayyor xoldagi mahsulotni-katalizatorni tarkibida qolishi mumkin bo‘lgan qo‘shimcha moddalarni chiqarib tashlash maqsadga muvofiqdir. Bunday boshlang‘ich qattiq moddalar bo‘lib Al_2O_3 ni olish mumkin, uni $\text{Al}(\text{ON})_3$ gel eritmasidan ajratib olinadi. Oksid va metall katalizatorlar olish uchun ularning uchuvchan tuzlaridan yoki kislotali eritmalaridan (nitratlar, karbonatlar, atsetatlar, xromatlar va boshqa) foydalaniladi.

2. Ajratilgan birikmalar o‘z xolida katalizator bo‘lib qolishi mumkin. Boshlang‘ich materialdan termik yul bilan yoki ishkorlash bilan va boshqa usullar bilan keraksiz moddalardan (qo‘shimchalardan) ozod qilish mumkin. Bu faqatgina katalizatorning xususiy xajmiy fazasini shakllanishiga sabab bo‘ladi. Cr, Al, Zn tuzlarini parchalanishidan qiyin qaytariladigan oksidlar hosil bo‘ladi, aksiiicha Co, Ni, Fe va boshqa metall tuzlarini issiq (termik) ishlov berilganda tez va oson qaytariladigan oksidlar hosil bo‘ladi.

3. Katalizator tarkibining o‘zgarishi, reagentlarning reaksiya sharoitida bir-birini ta’siri ostida boradi.

Katalizatorni sinflash, uni ishlab chiqarishdagi tayyorlash usuliga va kimyoviy xususiyatlariga (tabiatiga) qarab farklanadi. SHunga qarab katalizator tayyorlash shartli ravishda quyidagicha bo‘linadi. YOyuvchilarda cho‘ktirish (yutdirish), komponentlarni mexanik yul bilan aralashtirish, eritish bilan skeletli, tabiiy, organik, seolitli va kolloidli usullari mavjud. Quyida katalizator tayyorlashdagi umumiy xolatlarni ko‘rib chikamiz. Xom ashyo: katalizator tayyorlash uchun olingan xom ashyoni katalizator tayyorlashda ishlatish mumkinligini, talabni qondira olishi va doimiy kimyoviy va fazoviy tarkibi, zararli qo‘shimchalarni yo‘qligi

(kamligi). talab qilingan o'lchamdagi zarrachalarni soni, namligi, arzonligi va ko'pligi hamda maxalliyligiga e'tibor beriladi.

Katalizatorning fazasini tarkibi uning g'ovaklar tuzilishini shakllanishiga tasir etadi. Masalan: Al_2O_3 olishda, uni bayeritdan olinganda katta solishtirma yuzaga ega bo'lsa, bemitdan olinganda esa, g'ovaklarning diametri ancha kichik bo'lib, solishtirma yuzani kamayishiga olib keladi. Ayrim zararli qo'shimchalarni katalizator tarkibida qolishi (oz miqdorda bo'lsa ham) katalizatorning aktivligi va tanlashini (selektivligini) juda ham kamaytirib yuboradi. SHuning uchun bu moddalarni xom ashyodan turli usullar bilan chiqarib yuborish kerak. YUvish, termik ishlov berish va xokazo. Bu talablarni xom ashyo qo'yishda uni narxi hisobga olinadi. Odatda, amaliyotda bu ko'rsatgich katta chegara orasida bo'ladi, chunki katalizatorni narxi, xom ashyoga bog'liqdir. Masalan: etilenni oksidlab etilen oksidi olishda ishlatiladigan kumush katalizatori oltingugurtga juda sezgir bo'lsa, yani u zahar hisoblansa, aromatik uglevodorodlarini oksidlashda ishlatiladigan vannadiyli katalizatorlar uchun amalda u (oltingugurt) xech tasir qilmaydi. Umuman katalizator ishlab chiqarish sanoatida xaddan tashqari toza xom ashyo ishlatish tavsiya qilinmaydi, chunki u juda ham qimmat va hamma erda ham topilavermaydi, shuning uchun ishlatiladigan xom ashyoning shartli ravishda tozalanib, uni mumkin bo'lgan darajadagi spetsifik tarkibi, aynan u yoki bu katalizator tayyorlash uchun zaharlarni ta'siri va zararsizligi hisobga olinadi. Qo'shimchalarning bo'lishi mumkin bo'lgan manba bu texnik suvdur, qaysiki eritish, suyultirish va yuvish jarayonlarida juda ko'p ishlatiladi. SHuning uchun katalizator tayyorlashniig asosiy jarayonlarida tozalangan va hattoki distillangan suv ishlatiladi. Katalizator tayyorlashda ishlatiladigan jihozlarni materialini tanlash kattaahamiyatga egadir, chunki bu jarayonlarda har xil kislota va ishqorlar ishlatiladi, shuning uchun uning materiali korroziyaga bardoshlilikini hisobga olinadi.

Katalizator tayyorlashning asosiy jarayonlariga: gidrodinamik, termik (issiqlik), diffuzion, mexanik, kimyoviy turlari kiradi.

Gidrodinamik jarayonlar: asosan suyuqliklarni aralashtirish, suspenziyalarni ajratish va aralashtirishlardan iboratdir.

Suyuq reagentlarni va oraliq mahsulotlarni aralashtirish uchun nasosni har xil turlari asosan, porshenli, markazdan qochuvchi, quyiluvchi va boshqalar ishlatiladi. Suspenziyalarni ajratish uchun cho'ktirish, filtrlash uskunalaridan foydalaniladi. Aralashtirishda (massa va pastalarni) har xil konstruksiyali aralashtirgichlaridan foydalaniladi: parrakli, trubali, kurakli, ramkali, langarli (yakorli) va boshqalardan.

Issiqlik jarayonlariga: isitish, sovutish, bug'latish, bug'larni kondensatsiyalash (sovutish bilan suyuq xolatga o'tkazish). Isitish uchun asosan o'tkir bug' (gluxoy), ya'ni jihozlarga (rubashkalarga beriladigan bug') beriladigan bug'lar, issiq suyuqliklar, pechdan chiqayotgan gazlar va elektr tokidan foydalaniladi.

Kattiq modda gellari Al_2O_3 kaolin, alyumosilikat va boshqalar yordamida (orqali) ekstraksiyalash, eritish, kristallash, adsorbsiyalash va quritish kabi jarayonlar, katalizator tayyorlashda qo'llaniladigan modda almashinish (diffuznoy) jarayonlari

hisoblanadi. Asosan amaliyotda butun texnologik chizma bo'yicha har xil bosqichlarda quritish jarayonidan foydalaniladi.

Mexanik jarayonlar o'z ichiga qattiq zarrachalarni aralashtirish, maydalash, saralash (klassifikatsiyalash), shaklga solish (formovka) va boshqa operatsiyalarni oladi. Qattiq moddalarni aralashtirish, transporter, shnek, elevator, pnevmotransportyorlar orqali amalga oshiriladi. Maydalash uchun (bo'lish, urish, ishqalash, qizdirish) bo'luvchi jihoz va tegirmonlardan foydalaniladi. Xom ashyoni va tayyor mahsulotni saralashda asosan (urib-groxotoy) gidravlik klassifikatorlar, saralovchi, havo separatorlari yordamida olib boriladi.

Kimyoviy jarayonlar- katalizator tayyorlashda turli tuman bo'ladi. Ular gomogen-suyuq yoki gaz fazalarida, hamda getorogen sistemalarda boradi. Odatda, kimyoviy reaksiyalar getorogen jarayonlarda borib, diffuziyalanishga bog'liq bo'lib, u orqali komponentlar bir fazadan ikkinchi fazaga o'tadilar.

Gaz-suyuqlik fazasida odatda, gaz komponentlarini xemosorbsiya jarayoni qo'llaniladi va qaytar desorbsiyalanish jarayoni suyuq faza molekulasini parchalanishi kuzatiladi.

Gaz qattiq moddada ham xemosorbsiyalanish va desorbsiyalanish jarayonlari boradi, suyuq-qattiq modda va suyuq-suyuq sistemalarida saylanish (tanlash) bilan ekstraksiyalanib, ekstragentda yangi moddalar hosil bo'ladi. Katalizatorni termik ishlov berishda ko'p fazali murakkab jarayonlar ketib, yangi moddalar hosil bo'lishi kuzatiladi. Bunda, qoida bo'yicha umumiy jarayonlar qattiq fazada borib, isitishda hosil bo'ladigan evtektik suyuq faza yoki gaz fazasining komponentlari ishtirokida boradi.

2- Amaliy mashg'ulot

Katalizatorlar va yoyuvchilarga shakl berish

Katalizator va yoyuvchilarga shakl berish operatsiyasining asosiy (prinsiplari) negizlari: tomchilatib koagulyasiyalash, ekstruziya, tabletkalash, granulyatorda granulyasiyalash (donadorlash), mayda zarrachalarni quritgichda quritish, materialni maydalash.

Katalizatorni cho'ktirib tayyorlashda, materiallarga shakl berish uchun tomchilatib koagulyasiyalash va mayda zarrachalarni quritgichida quritish usullaridan keng foydalaniladi, ularni keyinroq ko'rib chiqamiz. Pastalarni ekstruziyalash va tabletkalash eng ko'p ko'llaniladigan universal (ananaviy) usullar hisoblanadi. Nam (xo'l) cho'kmani (ko'proq bog'lovchilar bilan) to'xtovsiz harakatlanuvchi shnek yoki gidravlik presslarda shnurga (vermishelga) o'xshab ekstruziyalanadi, uning shakli va o'lchovlarini (granulni) press boshida shaklga keltiruvchi teshiklar bilan aniqlanadi. Uni press boshida o'rnatilgan aylanuvchi-kesuvchi pichoq yoki tortilgan sim (qil) bilan kesib, lentali transporter yordamida boshqa erga chiqarib turiladi.

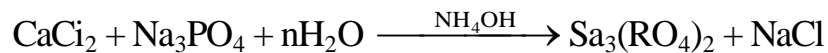
Tabletkalash, tabletka qiluvchi mashinalar yordamida 30 MPa (300 kg/sm²) gacha bosim ostida olib boriladi. Tabletka qilish mashinasi matritsa (qolip) va puanson (sterjen) larining shakliga qarab; silindrlar, halkalar, yulduzchalar va boshqa xil shakllardagi tabletka (granul) lar olinadi. Bog'lovchi moddalar sifatida talk, grafit, suyuq shisha, ayrim organik kislotalar va boshqa moddalar qo'llaniladi. Tarekali granulyatorda granulyasiyalash, asosan, komponentlarni texnik aralastirgichlar yordamida bajariladi. Kontakt massasiga shakl berish, g'ovak strukturasi va solishtirma yuzasi hamda uning mexanik kattiqligini namoyon qilib, tomchilatib koagulyasiyalash, mayda zarrachalarni quritgichda quritib olingan granulalarni kattiqligi yuqori bo'ladi va aksincha, tabletkalab, ekstruziyalab va maydalab (tolkonlab) olingan materiallarning qattiqligi kamroq bo'ladi. Katalizatorni tayyorlash usuli asosan, uning xususiy donadorlik darajasiga, shakliga, strukturani g'ovakligiga, shuningdek kontakt massasini aktivligiga bog'liq. Katalizator tayyorlashda uning tabiatiga bog'liq bo'lgan holda oldindan kerakli bo'lgan g'ovakni tuzilishini va solishtirma yuzani hosil qilish mumkin. Cho'ktirish yo'li bilan tayyorlangan kontakt massalari, yuqorida keltirilgan ko'rsatgichlar ko'p jihatdan, uning cho'ktirish sharoitlariga (rN muhitiga), olingan (boshlang'ich eritmalarning konsentratsiyasiga, temperaturaga, cho'ktirish tezligiga, cho'kmani etilish vaqtiga) yuvishga va termik qayta ishlashga bog'liq. Katalizatorni yutdirish yo'li bilan tayyorlanganda g'ovakli yoyuvchiga aktiv komponentlari yutdirilganda, asosan, uning ikkilamchi tuzilishi saqlanib qoladi. Komponentlarni quruq aralastirish yo'li bilan tayyorlangan katalizatorni g'ovakligi ko'p jihatdan shakl berish usullariga, boshlang'ich moddalarning maydalanish (maydaligi) darajasiga, maxsus (bog'lovchi) moddalar qo'shilishiga bog'liq bo'lib, uni hususiyatlarini aniqlaydi. Kontakt massalarini tayyorlashda, uni optimal o'lchamlari umuman olganda, komponentlarni kam sarf qilish, massani gidravlik qarshiligini eng olish (yoki kamaytirish) va boshqalar bilan belgilanadi yoki baxolanadi (aniqlanadi). Granulani mexanik kattiqligiga, to'g'ri tanlangan shakl turlariga, termo qayta ishlash sharoitlariga bog'liq. Masalan, katalizator kattiqligini oshishi birlamchi kristallararo diffuziyalanish mexanizmga, zarrachalarni sementatsiyalanishi, komponentlarni bir-biri ichiga kirib (spekanie) maxsus qo'shimchalar (uprochniteley) mustahkamligini oshiradi, qaysiki, shixtaga (massaga qo'shilsa, yoyuvchini tez edirilishini, maydalanishini) oldini oladi (ekspulatsion harakteristikasini yaxshilaydi). «Qaynash qatlamida» ishlatiladigan katalizatorlar asosan, mustaxkam yoyuvchilarga yoki qotishmalarga aktiv komponentlarni yutdirish yo'li bilan tayyorlanadi. Cho'ktirilgan katalizatorlar, qaysiki, muallaq sharoitida ishlatiladigan, ko'pincha alyumosilat, alyumogel, silikagel, tayyorlash jarayonida gelni koagulyasiyalanishida mustaxkam makrosilliq sferik granulalar va bo'laklarni hosil bo'lishiga erishiladi. Quyida har bir kontakt massasi uchun aloxida texnologik guruxlarga ishlatiladigan katalizatorni tayyorlashni ko'rib chiqamiz.

Cho'ktirilgan kontakt massalari

Komponent eritmalarini birgalikda cho'ktirish usuli bilan 80% ga yaqin katalizator va yoyuvchilar olinadi. Bu usul bilan katalizator va yoyuvchilarning

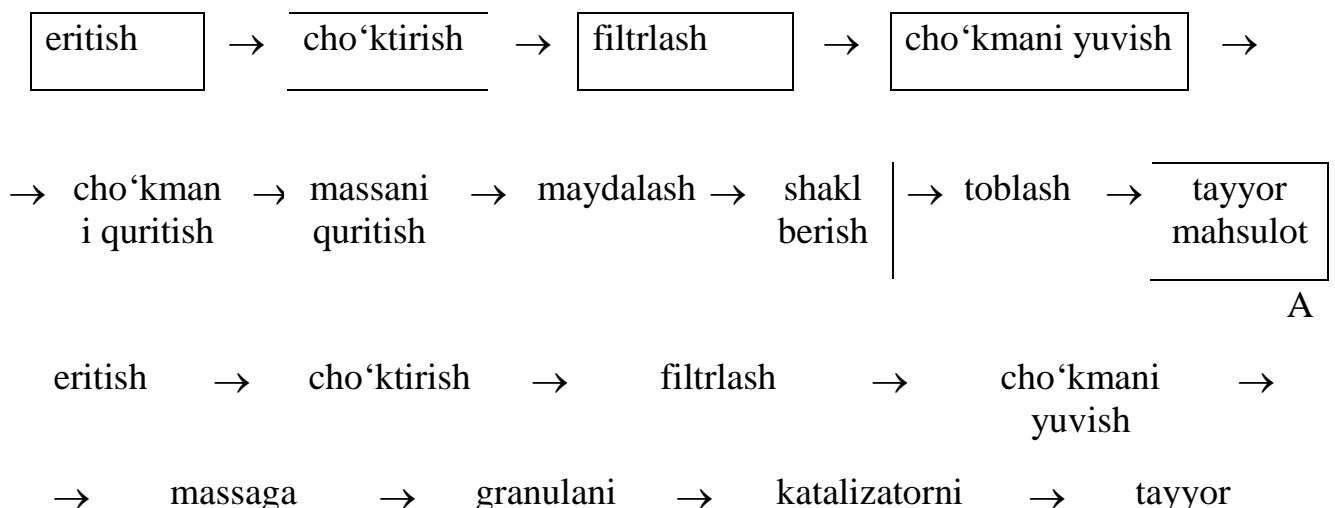
avvaldan belgilangan ichki yuzasi va g'ovak tuzilishini keng intervalda o'zgartirish mumkin. Bu usulni kamchiligi texnologik jihatdan ko'p reaktivlar sarf qilinishi va ko'p miqdorda oqava suvlarni hosil bo'lishidir. Cho'kmani tabiatiga ko'ra bu kontakt massalarni shartli ravishda tuzli, kislotali va oksidli deb qarash mumkin. Cho'ktirilgan oksidli katalizatorga temir oksidli kontaktlar misol bo'la oladi, ularga har xil promotorlar qo'shib uglerod oksidini suv bug'i bilan konversiya qilishda qo'llaniladi. Bunda cho'kma amorf holida bo'lib, temir gidrooksidi (xrom, vismut va boshqa) promotorlarning gidrooksidi bilan aralashgan holda bo'ladi. Termik ishlov berilganda bu gidrooksidlar ma'lum metallarning mos oksidlari shakliga o'tadilar. Turli xil silikagellar, alyumogellar, alyumosilikatlar va boshqalarni uglsvodorodlarni kreking jarayonida, gidratatsiyalashda, degidratatsiyalashda, alkilashda, izomerizatsiyalashda, ularning yuzasini kislotalik (nordon) bo'lishligini ta'minlaydi. Ularni olish jarayonida cho'ktirishda ishlatiladigan eritmalarni munosib cho'kmalari, kremniy yoki alyumokremniy kislotalari, alyumiy oksidlarini $\text{SiO}_2 \cdot n\text{N}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{N}_2\text{O}$ xosil qiladi. $\text{Me}_{2p}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot u\text{N}_2\text{O}$ seolitning umumiy formulasi; p - valentlik, x-SiO₂ : AlO₃ ni mollar nisbati, u-N₂O ni mollar soni, 3SiO₂ - gel, silikogel, mSiO₂ - pAl₂O₃ alyumosilikat.

Katalizator tayyorlashda aktiv komponentlar tuzlarining cho'ktirishda hosil bo'lgan tuz cho'kmalarini keyingi texnologik operatsiyalarida uning tarkibini o'zgarishiga olib kelishi mumkin. SHunday qilib, fenol olishda xlorbenzolni bug' fazasida gidrolizlashda, cho'ktirilgan uchkaliy fosfat katalizatoridan foydalaniladi. Uni CaSi_2 va $\text{Na}_3[\text{PO}_4]$ larni eritmasini ammiakli suv bilan cho'ktirib olinadi.



Katalizator tayyorlashdagi umumiy texnologik: chizmalar

CHizmada cho'ktirilgan kontakt massasini olish ko'rsatilgan. Berilgan katalizatorni tayyorlash tartibi, har bir konkret holatda ayrim operatsiyalari o'zgarishi mumkin.



CHo'ktirish yo'li bilan katalizatorni quruq (A) va ho'l (nam) shakl berish usuli (V).

Eritish- bu jarayon qattiq fazadagi moddalarni erituvchilar yordamida suyuq fazaga o'tishidir. Modda molekulalarini erigan va dissotsiyalangan holatda uning harakati anchagina ko'paygan va kimyoviy aktivligi oshgan bo'ladi. Sanoatda asosan katalizatorlarni cho'ktirish yo'li bilan tayyorlanganda, toza qattiq birikmalari (tuzlarni suvda eritiladi) ishlatiladi, bu eritmalar keyingi kimyoviy reaksiyalarni borishini tezlashtiradi. Eritish jarayonini o'rtacha tezligi, modda miqdorini - Gp , erish uchun ketgan vaqt $-\tau_p$ bilan aniqlanadi.

$$\frac{Gp}{\tau_p} = \frac{D}{\delta} \cdot F_{cp}(Cp - Co) = \beta F_{cp}(Cp - Co)$$

Aralashtirish δ -diffuziyalanish qatlamini qalinligini kamayishiga olib kelib, qattiq fazadagi zarrachalarni suyuq fazada bir xilda tarqalishiga imkon yaratib, erishini tezlashtiradi.

Eritish jarayonini tezlashtiruvchi yana bir faktor, u temperaturadir. Temperaturani oshishi bilan D - diffuziyalanish koeffitsientini ahamiyati ko'payadi, suyuq fazani kovushqoqligi (yopishqoqligi) kamayib, massa almashish munosib ravishda ko'payadi. Ko'p xolatlarda temperatura oshishi bilan moddalarni suvdagi erishi (Sr) ko'payadi, bu esa erish tezligini oshiradi. Ammo shunday ayrim tuzlar borki, Na_2SO_4 , $MgSO_4$, K_2SO_4 , Na_2CO_3 , $NaRO_4$ temperatura oshishi bilan avvaliga erishi yaxshi borib, keyin esa kamayadi va xattoki, ma'lum temperaturaga etgach amalda to'xtaydi va erishi nolga teng bo'ladi. Xom ashyoni dastlabki maydalash, uni erishini tezlashtirib, F_{cp} - cho'kmani o'rtacha yuzasini ko'paytiradi.

Eritish jarayoni mexanik yoki pnevmatik aralashtirgichi bor reaktorlarda olib boriladi. Ayrim hollarda qattiq modda bilan erituvchini qarama-qarshi yo'nalishda berilib, mexanik aralashtirgichli reaktorlarda ham eritiladi. Bunda $Sr - S_0$ ahamiyati oshib, qattiq moddani erituvchida erishi tezlashadi.

CHo'ktirish- bu boshlang'ich komponentlar eritmalarini birga quyishda, kimyoviy jarayon natijasida, qattiq fazani hosil bo'lishiga aytiladi. Erigan moddani cho'kmaga o'tishi (tushishi) ikki jarayonni o'z ichiga olib, bunda birinchi-boshlang'ich qattiq fazani (zarodish) hosil bo'lishi va ikkinchisi-kristallarni o'sishini o'z ichiga oladi yoki yirik gel zarrachalar hosil bo'lishini ta'minlaydi. Moddaning termodinamik turg'un bo'lmagan xolatini katalitik aktiv formasi deb hisoblanadi, qachonki jarayon muvozanat holatdan uzoq sharoitda olib borilganda temperaturani pasayishi kristallanishni tezlashtiradi, p - zarodish (boshlang'ich) soni (kristallanish markazlari), So/Sr nisbatlarining to'yinishi darajasiga bog'liq.

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

A-proporsiyalanish koeffitsienti;

So- eritma konsentratsiyasi.

Filtrlash - jarayon tezligi harakatga keltiruvchi kuchga to'g'ri proporsional bo'lib, qarshilikka teskari proporsionaldir. Odatda cho'kma katlamini filtrlashda uning mayda g'ovakligi suyuqliq (cho'kma)ni kichik tezlikda harakatlanishi, filtrlashni laminar qatlamda borishiga majbur etadi. Unda filtrlash tezligi har doim bosimlar farqi - ΔR ga to'g'ri proporsional bo'lib, qovushqoqlik - μ ga, suyuq suspenziya fazasiga shu bilan birga cho'kma qatlamini, $R_{f.p}$ - umumiy gidravlik karshilikka va filtr to'siqlariga R_{fn} ga teskari proporsionaldir.

$$\frac{dv_{\phi}}{d \cdot \tau_{\phi}} = \frac{S_{\phi} \cdot \Delta_p}{\mu_{\kappa} (R_{oc} + R_{\phi\phi})}$$

v_f - filtrat xajmi

τ_f - filtrlash davomiyligi

S_f - filtrlash yuzasi.

Cho'kmani asosiy karakteristikalaridan biri, uni g'ovakligi - ε bo'lib, u suspenziyani filtrlashda hosil bo'lgan v_{sv} - suyuqlikni filtrlash vaqtidagi zarrachalar orasidagi kanallarini xajmini, umumiy cho'kma v_{oc} xajmiga nisbatidir.

$$\varepsilon \frac{V}{V_{oc}} = \varepsilon \frac{(v_{cb} - v_{m\kappa})}{v_{oc}} = 1 - \frac{v_{m\kappa}}{v_{oc}} = 1 - \frac{G_{m\kappa}}{\rho_{m\kappa} \cdot v_{oc}}$$

bunda, v_{tb} - cho'kmadagi donachalarni xajmi;

G - tv qattiq fazani miqdori.

YUvish. Filtrdagi cho'kmani oz miqdordagi filtrat (yuvish) eritmasi bilan yuvilganda undagi qoldiq eritmalarini chiqarib yuboriladi. SHu bilan birga cho'kmani filtrda bir xil joylashmaganligi, cho'kmadagi kanallarni bir xil xosil bo'lmasligi sababli yuvish jarayoni tez susayadi. YUvishni ishonchlirog'i, lekin og'ir mexnat talab kiluvchisi filtrlash-repulpalash usulidir.

YUvish vaqtini quyidagi tenglama bilan aniqlanadi.

$$\tau_{\kappa p} \frac{M_{np} \cdot R_{oc} \cdot \sigma_{np}^2 \cdot \sigma_{oc}}{\Delta P_{o\delta u} \cdot F_{o\delta u}^2}$$

bunda, M_{pr} - yuvishga ishlatiladigan suvning qovushqoqligi;

R_{oc} – cho‘kmani solishtirma qarshiligi;

v_{os} – filtrat xajm birligiga mos keluvchi cho‘kmani xajmi;

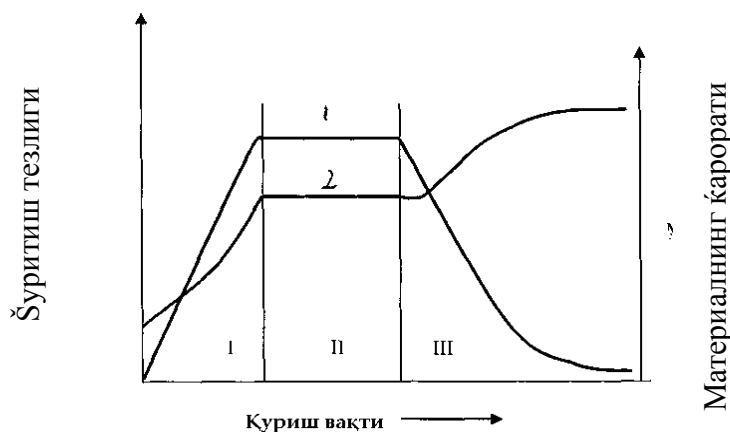
v_{np} - yuvishga ishlatiladigan suvni hajmi;

ΔR_{obsh} – filtrlashda umumiy bosimni yuqolishi (eritmani bosimi);

F_{obsh} - filtrning umumiy yuzasi.

Reagentlar ishlatilganda, hosil bo‘lgan qo‘shimcha mahsulotlar issiqqa bardosh berolmaydigan tuzlar - masalan ammoniy nitrat tuzi (NH_4NO_3) hosil bo‘lsa, unda umuman yuvish jarayonini qo‘llamasa ham bo‘ladi yoki qisman yuviladi. Filtrlangan va yuvilgan cho‘kma odatda 10-60% gacha namlikka (ko‘pipcha 25-30%) ega bo‘ladi, uni quritish yo‘li bilan yo‘qotiladi.

Quritish. Quritishda issiqlikni materialga berilishiga qarab, kontaktli tug‘ridan-to‘g‘richo‘kmani qurituvchi agent yordamida quritish va konvektiv quritish, bunda qurituvchi agent devor orqali cho‘kmani quritadi. Materialga issiqlik berish, elektr yordamida, yuqori chastotali tok yordamida yoki joul issiqligi orqali amalga oshiriladi. Quritgichni har xil turlari bor: shkafli, aerofontanli, lentali, changlatib quritish. Bunda suspenziya yoki eritmani quritish- namlikni bug‘latish bilan mayda kristall zarrachalarini (kukuy) hosil qilishga moslashtirilgan. Bu usul bilan filtrlash, quritish va maydalash jarayonlari birgina «CHangitib quritish» jihazida olib borilib, konvektiv quritish qurilmasi misol bo‘ladi, lekin juda katta energiya sarf qilinadi. «CHanglatib quritish» (eritmani bug‘latish)ni «qaynash qatlamida» quritgichlar bilan birga ishlatsa bo‘ladi. Materialni qurish tezligi, undagi namlikni bog‘lanishiga bog‘liq bo‘lib, yuzadagi namlikni bug‘lanishi (cho‘kmani qurishi) asosan g‘ovaklikni ε aniqlaydi. Quritish jarayonini kinetik chizmasi (egrisi) ikki qismga bo‘linadi, doimiy davr va qurish tezligini kamayishi davriga. Materialning o‘rtacha namligi birinchi davrda bir xil kamayib, asosan u material qatlamini ichidagi namlikni bug‘lanishi (yo‘qolishi) hisobiga boradi. Ikkinchi davr qurish tezligini kamayishi esa, material yuzasidan namlikni chiqishi, cho‘kma qatlami yuzasidagi bug‘lanishni tezligi yuqoriligini ko‘rsatadi.



1-rasm. Katalizatorning qurish tezligini (1) va materialning temperaturasi (2) quritish vaqtiga bog'liqligi.

I – isitish; II- doimiy tezlik; III- tezlikni kamayish davrlari.

Umuman olganda, quritish tezligi- u , qisqa $d\tau$ vaqt ichida materialning namligini kamayishi - dW bilan aniqlanadi.

$$i = dW/d\tau$$

Toblash- kontakt massasini tayyorlashdagi eng asosiy operatsiyalardan biri hisoblanadi. Bu jarayon natijasida kontakt massani aktiv formasi olinadi. Toblash sharoitga (temperatura, vaqt va boshqa sharoitlarga) bog'liq bo'lib, u kontakt massasini g'ovakligini, qattiqligini (mustaxkamligini) va boshqa morfologik xususiyatlarini belgilaydi. Odatda kontaktni toblash temperaturasi, u ishtirok etayotgan jarayon temperaturasidan yuqorida olib boriladi, shu bilan birga kontaktdagi aktiv komponentning tuzi o'rniga, o'ziga mos ravishda oksid holatiga o'tishga imkon yaratiladi. Toblash mufel pechlarda elektr toki yordamida olib boriladi.

Skeletli katalizatorlar

Ko'p yadroli xinonlar, furfurool, yog'lar, glyukozalar va boshqalarni gidridlash jarayonida skeletli katalizatorlar qo'llaniladi. Bundan tashqari, ular kimyoviy energiyani elektr energiyaga aylantirishda, past temperaturali yoqilg'ini elementlarining elektrodini asosiy qismini tashkil qiladi. Skeletli katalizatorlarni tayyorlash uchun katalitik aktiv metallarning ikki va undan ko'p komponentli, qachonki, kuchli elektrolit eritmasi bilan ishlov berilganda, vakuumda xaydashda va boshqa operatsiyalar yordamida qisman yoki butunlay erigan moddalarni chiqarib, kimsviy-fizikaviy o'zgarishlarga olib keladi. Buning natijasida qolgan metallar atomlari gruppalanib kristall panjara xususiyatini o'zgartiradi. *Ni-Al* qotishmasini ishqorlash yo'li bilan *Al* ni chiqarilganda (yuvilganda) nikel kub chegara panjara bo'yicha qayta taqsimlanadi. Ishqorlash yo'li bilan erigan moddalardan ozod bo'lgan aktiv metall maydalangan poroshokka (kukun) aylanadi. Katalitik aktivmetallarga o'zgaruvchan valentlikka ega bo'lgan elementlar kirsa, aktiv bo'lmagan elementlarga oltingugurt, fosfor, alyuminiy, kremniy, magniy, rux va boshqa moddalar kiradi. Eng ko'p tarqalgan katalizator-nikel va alyuminiy qotishmasidan iborat. Ular yuqori aktivligi, tayyorlanish yo'lini oddiyligi, yaxshi issiqlik o'tkazish va yuqori mexanik mustaxkamligi bilan ajralib turadi. Bu katalizatorlar piroforlar (ochiq havoda oksidlanib, yonib ketadi), shuning uchun ularni tashish, saqlash va ishlatish uchun suyuqlik ichida saqlanadi (suv, spirt, metilsiklogeksan va boshqalar).

Sanoatda ikki xil nikel katalizatori mavjud bo'lib, biri katalizator Baga va nikel Reneyadir, ularni bir-biridan farqi, nikel Reneya mayda dispers poroshok bo'lib, asosan nikeldan tashkil topgan. Baga katalizatori nikel-alyuminiy qotishmasidan (65-75 % *Ni*) va (25-35% *Al*) iborat bo'lib, bo'laklardan tashkil topgan. Qotishmalarni ko'pincha pirometallurgiya usuli bilan-komponentlarni qotishma yoki

alyumotermiyalash yo‘li bilan, ya’ni alyuminitda eritish usuli bilan tayyorlanadi. Oxirgi vaqtda poroshokli metallurgiya usuli bilan qotishmalar olish, bunda ular komponentlarni yuqori bosimda siqish bilan tayyorlanadi, bu jarayon qaytarilish yoki inert atmosferada, 660-700°S temperaturada olib boriladi, natijada ikki qattiq fazadan yangi tuzilishga ega bo‘lgan qattiq faza hosil bo‘lishga olib keladi, chunki bunda diffuziya jarayoni borib, moddalar reaksiya mahsulotlariga ajraladi. Reaksiyaga kirishayotgan mahsulotlar o‘zgarimas aktivlikka ega bo‘lib, ikkala tomon yuzasi fazalar chizigidan bir-biri tomon materialning o‘tish tezligi, mahsulot qalinligini diffuziyalanish qatlami quyidagi formula bilan belgilanadi

$$\frac{d\delta}{d\tau} = \frac{BD}{\delta}$$

bunda, δ -mahsulot qatlamini diffuziya qalinligi; τ -vakt; D-diffuziya koeffitsienti; V-doimiylik.

Avtomatik aralashtirgichli yuqori chastotali pechlarda qotishmalarni olish eng effektiv chiqadi, bunda komponentlarni yaxshi aralashishi va sifatli chiqishiga erishiladi, natijada olingan katalizator yuqori aktivlikka ega bo‘ladi. Buning uchun qotishma tarkibi va tayyorlash usuli katta ahamiyatga ega. Nikelli qotishma katalizatorlarning eng muqobili 40% dan 60% massagacha aktiv metallni bo‘lishidir. Undan ko‘p aktiv metallning bo‘lishi, ishqorlash jarayonini yomon ketishiga, ya’ni qotishma tarkibidagi alyuminiy ishqorda erib chiqishi qiyinlashadi.

Nikel Reneya va Baga katalizatorlarini tayyorlashda alyuminiyning eritish 660°S dan boshlanib 900-1200°S gacha ko‘tariladi va shu temperaturada birmuncha vaqt ushlab turiladi, bu bilan undagi gaz va tuzlarni chiqarib yuborishga erishiladi. SHundan keyin alyuminiyga nikel qo‘shiladi, bu vaqtda temperatura 1900°S gacha ko‘tariladi, bu sharoitda qotishma hosil bo‘ladi. Eritish jarayonida metallarning tashqi elektron sathlarini aralashishi, qo‘shilayotgan qo‘shimcha (Al) ni promotorlik effektini oshiradi. Bunda qotishmani sovutish jarayoniga katta ahamiyat berish kerak. Sekin-asta sovutish mayda kristall tuzilishli qotishmani hosil bo‘lishiga olib kelsa, Al ni chiqarib yuborilgandan keyin yuqori dispers holatdagi katalizator xosil bo‘lib, metallning katalitik aktivligi yuqori bo‘ladi, aksincha tez sovutishda yirik kristall tuzilishdagi qotishmaning hosil bo‘lishiga qarshilik qiladi. Olingan qotishmalar quyidagi tarkibda bo‘ladi. $Ni_3Al, NiAl, Ni_2Al_3, NiAl_3$, bulardan eng akxivlari $Ni_2Al_3, NiAl_3$.

Katalizatorning shakllanishi Ni_2Al_3 «skeleti» deb ataluvchi bosqichi orqali boradi. Skeletni bir qismi nikel zarrachalari hoida maydalanib ketadi. $NiAl_3$ katalizatori esa eritma-cho‘kish mexanizmi orqali shakllanadi. Bunda Ni ning bidispers konglomeratini xosil bo‘lishi bilan birga parchalanmagan Ni_2Al_3 ni turli xildagi diametrdagi o‘lchovli zarrachalari paydo bo‘ladi. Ni va Alning bir xil miqdoridagi qotishmasi mo‘rt bo‘lib, oson maydalanadi. Ni miqdorini oshishi bilan qotishmani qattiqqligi (mustaxkamligi) oshib, maydalanishi qiyinlashadi. Baga katalizatorini (qotishmasini) 3-5 mm o‘lchamda bo‘laklarga maydalanadi, nikel reniy esa mayda

poroshok xoligacha maydalanadi. Nikel reny katalizatorini sanoatda ochiq jihozlarda olinadi, unga aralashtirgich o'rnatilgan bo'lib, isitish uchun jihozga «ko'ylak» kiydirilgan bo'ladi. Jihozga nazariy hisoblangandan ko'ra ko'proq 20-30 % $NaOH$ solinadi va uni ustiga maydalangan qotishma solinib, aralashtirgichni aylantiriladi. Ishqorlash jarayoni $120^{\circ}S$ da o'tkaziladi, bu vaqtda reagentlarning xajmi doimiy bir xilda ushlab turiladi.

Ishqorlash temperaturasini $160^{\circ}S$ gacha ko'tarish, nikel Reneyaning disperslik darajasini oshiradi. Ishqorlash temperaturasining yuqori bo'lishi katalizator solishtirma yuzasi $NiAl_3$ da bir tekis kamayadi, Ni_2Al_3 da esa aksincha bo'lib, eng ko'p solishtirma yuza $100^{\circ}S$ da hosil bo'ladi. Alyuminiyning ishqorlanishi darajasini ajralib chiqayotgan vodorod xajmiga qarab belgilanadi.



Normal sharoitda quruq gazni quyidagi formula bilan aniqlanadi.

$$v_0 = \frac{v_t \cdot 273 + (P - P_{H_2O})}{760(273 + t)}$$

bunda, v_0 va v_t - quruq vodorod hajmi, normal sharoitdagi va tajribadagi; P_{H_2O} - t temperaturadagi suv bug'ini bosimi.

Ishqorlangan alyuminiyning miqdorini quyidagi formula bilan aniqlanadi.

$$G = 0.288 \frac{P - P_{H_2O}}{273 + t}$$

Agar qotishmada $S\%$ alyuminiy bo'lsa, unda ishqorlanish darajasi $x(\%)$ quyidagiga teng bo'ladi.

$$x = \frac{2.88v_t(P - P_{H_2O})}{C \cdot G_{cn}(273 + t)}$$

bunda, G_{sn} - ishqorlash uchun olingan qotishma miqdori, g.

Skelet katalizatorlarning aktivligi, fizik adsorbirlangan va erigan bor vodorodning holatiga bog'liq. Vodorod miqdorini ishqorlash temperaturasiga bog'liqligi.

Ishqorlash temperaturasi, $^{\circ}C$ 50 80 100

1 g katalizatoridagi N_2 miqdori, cm^3 470 160-170 140

Katalizatorlarning aktivligi va tanlovchanligi, unga adsorbtsiyalangan vodorodning miqdoriga bog'liq bo'lib, bunda oson oksidlanadigan katalizatorlarning quritish usuli asosiy rol o'ynaydi, masalan nikel Reneya katalizator tayyorlash jarayonida suvni metanol yoki alifatik qator spirtlari bilan tozalab yuvish ham katta ahamiyatga ega. Katalizatorni suvdan quritishni eng afzali, past bosim va temperatura

sharoitida o'tkazishdir. Ishqorlanish tugagach, eritmani asosiy qismini to'kib tashlanadi va qolganini ustiga suv quyib yuviladi va hosil bo'lgan suspenziyani boshqa idishga quyiladi, uning ustiga mineral moy quyilib, suvdan butunlay xolos etiladi va vakuumda qizdirish bilan suvdan quritiladi. Nikel Reneya katalizatori regeneratsiyasiz ishlaydi, chunki uni ishlash vaqti juda qisqa, u tezda kislorodli, azotli, oltingugurtli birikmalar bilan zaharlanadi. Baga katalizatorini A1 qayta ishqorlash bilan regeneratsiyalash mumkin. Skeletli nikel katalizatorlarida jarayonlarni taxminan 100-120°S da, bosim esa 2,0 dan 8.0 MPa gacha suyuq fazada olib boriladi.

3- Amaliy mashg'ulot

Tabiiy katalizatorlar va ularni aktivlash

Tabiiy katalizator sifatida sanoatda turli jarayonlar uchun (kreking) eterifikatsiya, polimerizatsiya, oltingugurtli oltingugurtli gazlardan olish va boshqalar) boksit, kizelgur, temir rudasi, har xil loylarni ishlatiladi. Tabiiy katalizatorlar arzon, ularni olish texnologiyasi sodda, ularni maydalash, shaklga solish va uni aktivatsiyalashdan iborat. SHakl berishni turli usullari (ekstruziyalash, tabletkalash, tarelkali granulyatorda granulyasiyalash) poroshoklarni bog'lovchilar qo'shib namlab olinadi. Aktivatsiyalash deb dastlabki, tabiiy xom ashyodan ishqoriy va nordon moddalarni, kislota yoki ishqor bilan yuvish orqali chiqarib yuborishga aytiladi, bunda yuqori temperatura yaxshi effekt beradi. Aktivatsiya natijasida kontakt massasini aktiv yuzasi ko'payadi.

Sanoat katalizida tabiiy loylar: montmorillonit, kaolinit, beydellit, bentonitlar va boshqalar keng ko'lamda qo'llaniladi. U asosan alyumosilikatlarning izomorf holiga almashgan mahsulotlardan iborat bo'lib, shu bilan birga ularda qum, oxak, temir oksidlari, slyuda, dala shpati va boshqa qo'shimchalar ham bo'ladi. Ayrim tabiiy alyumosilikatlar, masalan, kaolin, yuvib, quritilib, toblangandan keyin kislota - asos katalizida yuqori katalitik aktivlikka ega bo'ladi. Ko'pincha boshqa tabiiy loylarni kislota bilan optimal sharoitda ishlov berilgandan keyin (temperatura, kislota konsentratsiyasi, ishlov vaqti), uni katalitik aktivligi namoyon bo'ladi. Aktivlangan moddalarda SiO_2 ni miqdori ko'payib, Na_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 , lar esa kamayadi. Ayrim hollarda alyuminiyni miqdorini tiklash uchun, aktivatsiya eritmasiga alyuminiy tuzi qo'shiladi. Kimyoviy aktivatsiya natijasida, loylarning kislotaligi oshadi, qo'shimcha g'ovaklar hosil bo'ladi, umumiy g'ovaklik va solishtirma yuzasi ko'payadi. Sintetik alyumosilikatlarga qaraganda tabiiy loylarni tez aktivligini yo'qotishini asosiy sabablaridan biri, undagi qoldiq ishqoriy metallarning ta'siri bo'lib, ular yuqori temperaturada erib, aktiv yuzani qoplab oladi va zaharlaydi. Bu jarayon nast temperaturada boradigan reaksiyalar (polimerlash, alkillash va boshqalar) ga uncha tasir etmaydi.

Tabiiy aktivlangan katalizatorni bentonitdan (bentonit loyidan) tayyorlanadi, uning tarkibi, % mass:

<i>SiO₂</i>	64.8
<i>Al₂O₃</i>	24.7
<i>SaO</i>	2.4
<i>Fe₂O₃</i>	2.7
<i>MgO</i>	5.3
<i>SO₃</i>	0.2
<i>Na₂O</i>	0.5

Bentonit loyini sulfat kislota (H_2SO_4) bilan aktivlanadi, so'ngra bir necha marotaba toza suv bilan yuvilib, filtrlanib, granullab, quritib, so'ngra toblanadi. 10-15% namlikka ega bo'lgan loyni maydalanib, 13%li H_2SO_4 eritmasi bilan yuviladi. Bu jarayon 100-120°S da olib boriladi, yuvish 6 soat davom etadi, yuvish reaktori parrakli aralashtirgich bilan jihozlangan bo'ladi. Aktivlash tugagach 12-16 soat davomida dekontatsiyalash usuli bilan yuviladi. Bunda SO_4^{-2} ionini miqdorini minimal darajada kamaytirish kerak, uni quyidagi formula bilan aniqlash mumkin.

$$C_k = \frac{C_H}{(1 + N)^n}$$

bunda,

S_n va S_k -loydagi boshlang'ich va ohirgi SO_4^{-2} konsentratsiyalari; g/l.

N - bir marotaba dekontatsiya qilingan suvni hajmini, loyni (pulpani) hajmiga nisbati.

p - dekontatsiya qilish soni.

YUvilgan loyni 55-58% namlik bilan quritishga yuboriladi va granullanadi. Granullangan loyni 47-49% li namlik bilan tabletkalash mumkin. Olingan tabletkalarni quritib (10-14% namlikkacha), so'ngra shaxtasimon pechlarda 630-650°S da 20-22 soat davomida toblanadi, bunda uni namligi 0,6-0,8% gacha kamayadi. Tayyor katalizatorni tarkibi, quyidagicha bo'lib, uni og'ir xom ashyoni (mazut, qoldiq moylar) krekinglashda ishlatiladi.

<i>Al₂O₃</i>	18,5
<i>SiO₂</i>	74,6
<i>Fe₂O₃</i>	21,0
<i>CaO</i>	11,0
<i>MgO</i>	2,5

SO_4^{-2} 0,5

Na_2O0,4

To'kiluvchan zichligi-0,763 g/sm³;

distillyatning chiqishi-80,4% miq benzin 28,7% miq;

gaz-13,1% mik; kokc-5,0% mik. tashkil etadi.

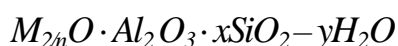
4- Amaliy mashg'ulot

Seolitli katalizatorlar

Seolit katalizatorlari polivalentli kationli (yoki dekatyonlangan) shaklda neorganik va organik reaksiyalarda: kreking, gidrokreking, izomerizatsiya, alkillash, gidridlash, degidratsiyalash, oksidlash va boshqalarda ishlatiladi. Ayrim hollarda ular promotorlarsiz va boshqa hollarda aktiv komponentlarni yutdirilgan shaklda ishlatiladi. Seolitli katalizatorlar issiqlikka turg'un va ular zaharlar: oltingugurtli va azotli birikmalariga chidamli, undagi metallar jihozlarni korroziyaga uchratmaydi, chunki undagi metallar yuvilib chiqmaydi. Seolitlarning rivojlangan yuzasi (800 m²/g gacha), kation almashishga bo'lgan xususiyati, yuqori mexanik mustaxkamligi, uni aktiv katalizator tayyorlashda yoyuvchi sifatida keng qo'llanishiga imkon beradi. Hamma tabiiy va sintetik seolitlar, asosan, alyumosilikatlardan iborat bo'lib, tarkibida ishqoriy va ishqoriy-er metallarining oksidlaridan tashkil topib, ularning asosiy farqi, undagi g'ovakli tuzilishi bo'lib, oddiy sharoitda suv molekullari bilan to'lgan bo'ladi. Extiyot bo'lib seolitni qizdirilganda suv bug'lari chiqib ketadi, lekin seolitni holati buzilmaydi. Bu bilan seolit so'zini grekcha ma'nosi kelib chiqadi. "seo" va "lit", ya'ni qaynayotgan tosh.

Seolit skeletlarini tuzilishi karkasi, undagi ko'plab bo'shliq uyalardan iborat bo'lib, o'zaro kichik teshikchalar bilan bog'lanadi. 1 g seolitda $3 \cdot 10^{20}$ ta bo'shliqlar bo'ladi, shuning uchun ularni avvallari «Molekulyar elak» deb atashgan.

Katalizda eng ahamiyatli seolitlar-kristall alyumosilikatlarning A,X,U turlari bo'lib, u uch tomonlama skeletli mustaxkamdir. Seolitni umumiy formula bilan yozsak



bunda, p - M-metallning (kationning) valentligi, - x-SiO₂:Al₂O₃ -mollar nisbati, u-suvni mollar soni, x ning qiymati seolitning tuzilishi va xossalarini belgilaydi. A-turdagi seolitlarda x=2 bo'lsa, X-turdagi seolitlarda x = 2,2:3 va U-seolitlarida x-3,1:5,0 bo'lib, sintetik seolitlarda x=10 gacha bo'lishi mumkin. Katalitik jarayonlarida x=2,8 :6,0 bo'lgan seolitlar ishlatiladi. Seolit sintezi jarayonida uning fizik-kimyoviy xususiyatlarini (kristallanish parametrlarini, kationlar tabiati va kimyoviy tarkibini) x ni keng interval orasida o'zgartirish mumkin. Masalan kam kremniyli seolitni sintezi uchun (x=1, 9:2,8) yuqori ishqoriy muhitda, natriy silikat asosida olingan kremnezem

ishlatiladi. YUqori kremniyli seolitlar olish uchun past ishqoriy muhitda kremniy kislotasini reaksiyaga kirishish xususiyati yaxshi zollari yoki gellari ishlatiladi. Odatda, sintezda Na^+ formali seolit olinib, uni kation almashtirish yo‘li bilan, kerakli katalitik jarayon uchun ishlatiladigan kation (metall) o‘tkaziladi. Har bir turdagi seolit uchun g‘ovakni kesma o‘lchami va kirish teshiklari (derazalari), molekula o‘lchamlari doimiy bo‘lishi shart. Bu esa katalizatorning tanlovchanligini oshiradi. Quyida ayrim seolitlarning xususiyatlari keltirilgan.

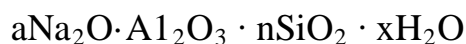
Seolitlar	LiA	NaAKACaANaX (NaY)	CaX (CaY)
Bo‘shliq diametri, nm	1,2	1,1-1,2	1,1 1,11,1-1,3 1,1-1,3
Derezalar o‘lchami, nm	0,4	0,4	0,3 0,5 ~0,9 ~0,8

Granulalangan (donadorlangan) seolitni tayyorlash

prinsipial chizmasi

Seolit tayyorlash quyidagi operatsiyalardan iborat bo‘lib, quydagilarni o‘z ichiga oladi: ishchi eritmalarini tayyorlash (kremnezemni, Na alyuminatni, NaON, KON va boshqalar), alyumosilikagidrogelni cho‘ktirish, ishqoriy sharoitda gidrogellarni kristallash, yuvish, shakl berish, termoishlov berish. Xom ashyo sifatida silikat-gliba (silikat toshi) $\text{Al}(\text{OH})_3$ va NaOH ishlatiladi. Alyuminiy gidrooksidini qaynab turgan NaON eritmasida eritilib natriy alyuminat olinadi va uni ishchi eritmasigacha suyultiriladi. Silikat-glibani avtoklavda o‘tkir suv bug‘i bilan eritiladi, uni ham ishchi eritmasini suv bilan suyultirilib tayyorlanadi. Natriy alyuminat va silikat eritmalarini birin-ketin aralashtirgichga quyiladi va uni alyumosilikagidrogel xolidagi yumshoq gel hosil bo‘lguncha yaxshilab to‘xtovsiz aralashtirib koagulyasiyalanadi.

Olingan gidrogel kristallizatorda ishqor yordamida kristallarga aylantiriladi. A-seolitni olish uchun temperatura kristallizatorda $80-90^\circ\text{S}$ da 6 soatni, X-turdagi seolitni olish uchun esa temperatura $95-100^\circ\text{S}$ da 12 soatni tashkil etishi kerak. Kristallizator suv bug‘i bilan isitiladi, Na seoliti olishda asosiy faktor ishqor (NaOH yoki KON) larni konsentratsiyasi bo‘lib, uni tarkibini komponentlarning mol nisbatdagi birikishi ko‘rsatib, quyidagi formula bilan ifodalanadi. Ortiqcha ishqorni suv bilan yuvib, 1 dan 15 mkm o‘lchamdagi zarrachalarni olish mumkin.

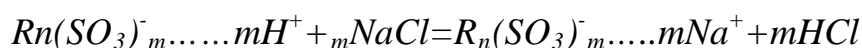
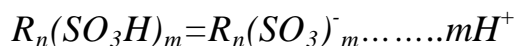


Organik katalitik massalari

Sanoatda hozirda birgina organik katalitik massasi qattiq holdagi ionalmashuvchi smolalar (ionitlar) qo‘llaniladi. Bular kislota-ionshqor mexanizmi bilan

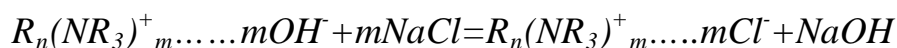
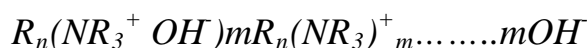
boradigan reaksiya jarayonlarida: eterifikatsiya, alkilash, degidriqlash, polimerlash va boshqalarda ishlatiladi.

Ionitlar polimerlarni to'kib yoki tikib qo'yganga o'xshab, mahsus funksional gruppasi bo'lib, eritmada kation yoki anion chiqarish xususiyatiga ega, shunga qarab ularni kislotalik (kationit) yoki asoslik (anionitlar) ionlashuvchi smolalar deyiladi. Ularni quyidagicha chizma bilan yozish mumkin (kationit) kation almashtirish reaksiyasi.



bunda, R-yuqori molekulyar organik radikal

Anionitlar ular quyidagicha reaksiyani yozish mumkin.



Katalizda ko'p ishlatiladigan N-kationit KU-2 bo'lib, uning tarkibi va xususiyati quyidagicha:

Element tarkibi, % miq.

S.....50,6

N.....5,5

S.....16,0

O.....27,75

Zichligi, g/sm³;

sochilgandagi.....0,75

chin.....1,3

Kul, % miq.....0,15

Anionit AV-17 esa asosan organik sintezda katalizator sifatida ko'p ishlatiladi. U sariq shaffof sferik mexanik mustahkam donachalardan iborat bo'lib, 0,4-1,2 mm o'lchamda, sochiluvchan zichligi 0,74 t/sm³ ni tashkil etadi. YUqorida keltirilgan katalizator tayyorlash texnologiyalari to'la-to'kis bo'lmay, u takomillashtirish va yangi katalizator sintez qilish yo'lida rivojlantirilmoqda.

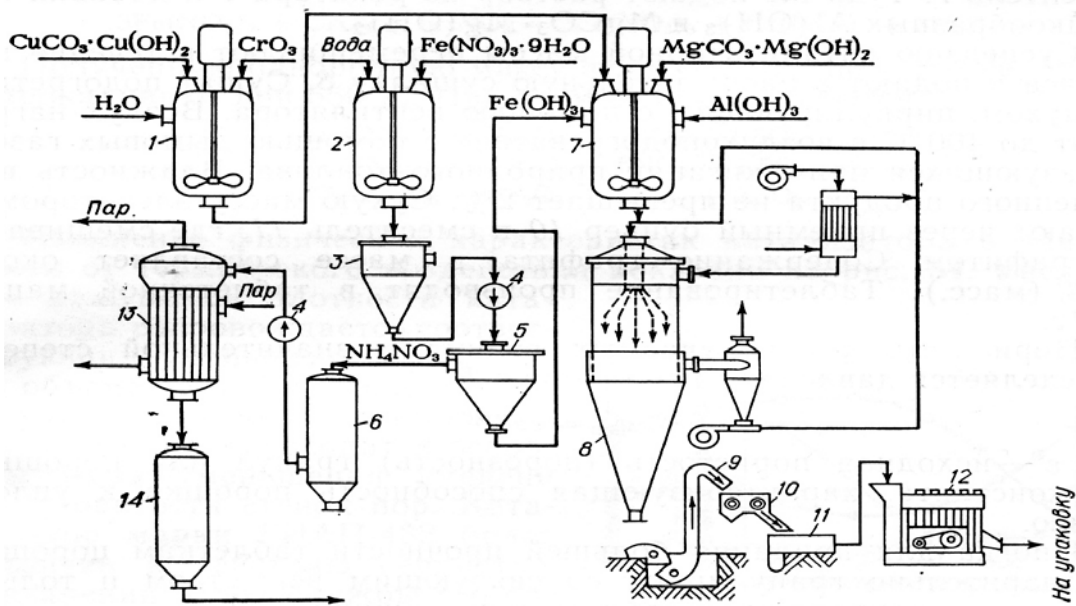
Sanoatda ko'plab ishlatiladigan ayrim katalizatorlarning tayyorlash texnologiyalari va ularning xususiyatlari

Uglerod oksidining konversiyalash katalizatorini ishlab chiqarish

Uglerod oksidining konversiyasida vodorod ishlab chiqarib, uni ammiak sintezi uchun va organik birikmalarni gidrirlash jarayonida ishlatiladi. SO ni suv bug'i bilan konversiyasi quyidagi reaksiya bo'yicha boradi.



Uglerod oksidining konversiyasida temir, xrom, mis, kobalt, ruh, magniy va boshqa metallar oksidlar asosida tayyorlangan katalizatorlar ishlatiladi. Ularni sanoatda ishlab chiqarishdagi asosiy turlarini STK-1 (o'rta haroratda ishlaydigan katalizator) va GIAP-482 (azot sanoatini davlat instituti) markadagi kontaktlarni tayyorlashni texnologik chizmasi 2-rasmda keltirilgan.



2-rasm. STK-1 katalizatorining ishlab chiqarish chizmasi.

1, 2 – aralashtirgichli reaktorlar; 3 – cho'ktirish uchun reaktor; 4 – nasoslar; 5 – dekantator (suvni cho'kmadan ajratish); 6, 14 – NH_4NO_3 eritmasini yig'uvchi idish; 7 – reaktor aralashtirgich; 8 – changlatib qurituvchi moslama; 9 – elevator; 10 – bunker (tushiruvchi moslama); 11 – qattiq fazani aralashtirgichi; 12 – tabletkalovchi mashina; 13 – bug'latgich:

Mahalliy sanoatdagi STK-1 va GIAP-482 markalaridagi kontakt massalarini tayyorlash imkoniyatlari va xususiyatlarini ko'rib chiqamiz. STK-1 markali katalizatorni diametri 5 mm, balandligi 5 mm va $1,3 \text{ g/sm}^3$ zichlikka ega bo'lgan tabletko'rinishida tayyorlanadi.

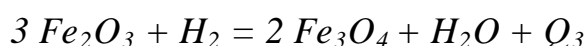
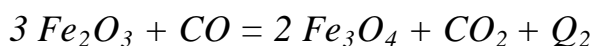
Katalizatorning tarkibi, % (og'ir.):

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 75

Cr_2O_3 11

CuO	3
Al ₂ O ₃	5
MgO	6

Katalizatorning aktiv qismi magnetit (Fe₃O₄) dir. Massaning boshlang'ich asosiy tarkibi aktiv magnetit α-Fe₂O₃ bo'lib, temir oksidining kristallik strukturasi romboedrikdir. α-Fe₂O₃ ning aktiv magnetitga qaytarilishda uglerod oksidi, vodorod, karbonat anhidrid va suv bug'i aralashmasidan foydalaniladi. Bu jarayon odatda katalizatorlar ishlatiladigan sexlarda (reaktorda) olib boriladi. Jarayon 500 °S va atmosfera bosimida quyidagi reaksiya bo'yicha boradi:



Katalizatorni qaytarilishshartlarinishundaytanlashkerakki, unda Fe₂O₃, Fe₃O₄gacha qaytarilib, temirmetaligacha qaytarilmasligikerak. Fe₂O₃ va Fe₃O₄ fazalararo muvozanatni N₂:N₂O; va SO:SO₂ nisbatlari bo'yicha aniqlanadi.

Katalizatorni tayyorlash jarayoni quyidagi asosiy bosqichlardan iborat:

- 1) ishchi eritmalarini tayyorlash;
- 2) gidroksidni cho'ktirish;
- 3) dastlabki tashkil qiluvchilarni aralashtirish;
- 4) quritish;
- 5) tabletka holiga keltirish.

IAP-482 markali katalizator ham suv bug'i bilan uglerod oksidining konversiyasi uchun o'rta haroratli katalizator hisoblanib, 380-520⁰S da ishlatiladi. Katalizator quyidagi xususiyatlarga ega:

Zichlik, g/sm³:

sochiluvchan..... 1,15

ehtimol..... 6

haqiqiy..... 4,4

Solishtirma yuza, m²/g. ... 21-22

G'ovakligi, %..... ~ 48

Katalizator tarkibi, % (miq.):

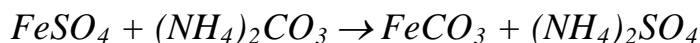
α-Fe₂O₃..... ~ 88

Cr₂O₃..... .6,3

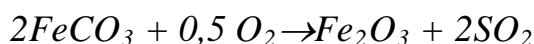
SrO₃. ~ 1,7

K₂O. 1,2

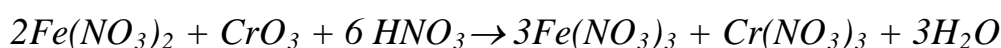
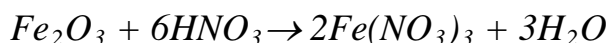
Bunda temir karbonat (FeCO₃) tuzi ammoniy karbonat (NH₄)₂CO₃ tuzi yordamida 60-68⁰S da temir sulfat tuzi eritmasi ishtirokida olinadi:



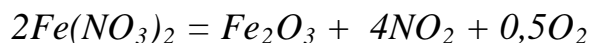
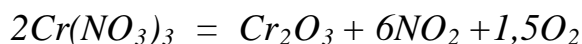
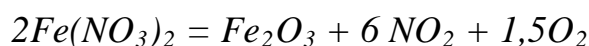
Temir karbonatni dekantatsiya usuli bilan yuviladi, filtrlanadi, quritiladi va 600⁰S da toblanadi. Temir oksidlari quyidagi reaksiyalar bo'yicha olinadi:



Temir oksidlarini xrom (VI) oksidi va nitrat kislota bilan aralashtirish natijasida quyidagi reaksiya ketadi:



Olingan bir jinsli massaga shnek-pressda shakl beriladi, quritiladi va 550⁰S da toblanadi. Bunda tuzlar quyidagicha parchalanadi:



Past haroratli katalizatorlarni tayyorlashni 52-1 markali kontakt misolida ko'rib chiqamiz. Bu katalizator kobalt, nikel, mis, ruh va boshqa aktiv metall oksidlari asosida tayyorlanadi. Ularning aktivligi 250⁰S dayoq namoyon bo'ladi. YUqori aktivlikka ega katalizatorlarning qo'llanilishi past temperaturalarda ham konversiyalanish imkonini beradi, bu esa bug' sarfini kamaytirish va uglerod oksidini konversiyasining darajasini oshirish imkonini beradi. Aktiv faza katalizatorning qaytarilish jarayonida namoyon bo'ladi. SHunday qilib, past haroratli 52-1 markali katalizatorga quyidagi tarkib mos keladi, % (mass.):

CuO – 30;

ZnO – 45;

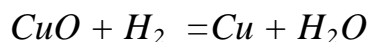
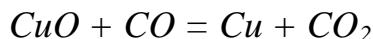
Al₂O₃ – 13;

solishtirma yuza – ~ 60 m²/g;

solishtirma hajm g'ovakligi - ~ 0,4 sm³/g

Vodorod yoki uglerod oksidi ishtirokida 250 °S dan ortiq bo‘lmagan haroratda mis oksidi aktiv misga qaytariladi:

Birinchisi struktura hosil bo‘lish funksiyasini bajarsa, ikkinchisi aktiv komponentlarning turg‘unligini saqlaydi, ya’ni metallar mis va ruh panjaralarining bir-biri bilan qoplanishining oldini oladi.

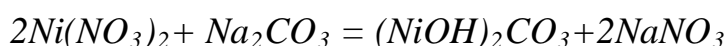


Ruh va alyuminiy oksidlari bu sharoitlarda metallgacha qaytarilmaydi.

Aromatik uglevodorodlarni gidrirlashda ishlatiladigan nikel-volframli katalizator

Aromatik uglevodorodlarni gidrirlash nikel-volframli katalizatorini sulfid shaklida ishlatiladi. Odatda bu kontakt massasining tarkibi: 2 mol nikel sulfid (NiS) ga 1 mol volfram sulfid (WS₂) to‘g‘ri keladi. Tarkibida 40-50% og‘irlikda Al₂O₃ bo‘lgan katalizator arzon hisoblanadi. Lekin Al₂O₃ qo‘shilishi kontakt massaning gidrirlanish xususiyatini pasaytirib, uning selektivligini o‘zgartiradi, hamda izomerlanish xususiyatini oshiradi.

Katalizator tayyorlash texnologiyasi sodda bo‘lib, har bir komponentni ayrim tayyorlashga asoslangan. Tayyorlangan komponentlarni keyin birga aralashtirib, termoshlov beriladi. Komponentlarni ayrim cho‘ktirish katalizator sifatini yaxshilaydi va toza komponentli katalizator olishni ta’minlaydi. Nikel nitrat (Ni(NO₃)₂)_{va} natriy karbonat (Na₂CO₃) tuzlar eritmalari birga quyilib, 20-25⁰S haroratda va pN=8÷8,5 da cho‘ktiriladi. Bunda nikel gidroksikarbonat tuzi cho‘kmaga tushadi.



Filtrlangan cho‘kma yuviladi, quritiladi va tolqon qilib maydalanadi. Aralashtirgichda volfram kislotasi va nikel gidroksikarbonat kukunlari bilan aralashtiriladi. Aralashtirish jarayonida nikelvolfram oksidli massa hosil bo‘lib, uni H₂S va vodorodli muhitda 425-450⁰S da termik qayta ishlanadi. Bunda nikelvolfram oksidi sulfid nikelvolframga o‘tadi. Sulfidli nikel-volfram massasi maydalanib, shakl beriladi.

Katalizatorida gidrirlash jarayoni 220-370⁰S da olib boriladi. Katalizatoridagi Al₂O₃ miqdorining oshishi benzolni gidrirlashda jarayonning harorati 15-20⁰S gacha oshirishga olib keladi. Ishchi harorat sharoitida 10-27 MPa bosimda va hajmiy tezlik 0,3-0,5 soat⁻¹ da benzoldan siklogeksanning hosil bo‘lishi 99% ni tashkil etadi.

1. Uglevodorod gazlarini suv bug‘i bilan konversiyalash katalizatori

Bu katalizator nikel, alyuminiy, kalsiy va boshqa metall oksidlaridan tashkil topgan bo‘ladi. Konversiya 5 MPa bosimgacha bo‘lgan sharoitda boradi. A markali

katalizatorlar uchun alyuminiy oksidi xom ashyo hisoblanadi va B markali uchun esa – alyuminiy gidroksidi $\text{Al}(\text{OH})_3$ kerak bo‘ladi. GIAP-16 katalizatori silindrik halqa ko‘rinishida bo‘lib, uning rangi kulrang, u quyidagi xususiyatlarga egadir:

Xalqa o‘lchami, mm.	15×6
Tarkibi, % (miq)	
NiO.	23-26
Al_2O_3	44-52
MgO.	13-17
BaO.	0,6-1,2
CaO.	6-13
Sochiluvchanzichligi, g/sm^3	1
G‘ovaklar yig‘indisi, %	15-40
Solishtirma yuzasi, m^2/g	40

Uglevodorod xom ashyosining suv bug‘i bilan konversiyasida gazdagi metanning miqdori 90% (hajm) ni tashkil etib, u oltingugurtli birikmalirdan tozalangan bo‘lishi shart. Jarayon quyidagi sharoitda boradi: bug‘ning gazga bo‘lgan nisbati 9,0÷2,2:1; aralashmaning hajmiy tezligi 4000 soat⁻¹ atrofida; quruq konvertirlangan gazda metanning miqdori 500°S da 40%, 700°S da esa 4% ni tashkil etadi. Katalizator quyidagicha tayyorlanadi. Issiq bug‘ kondensatida harorati taxminan 70÷90°C da 30 daqiqa davomida nikel nitrat tuzi va bariy oksidi eritiladi. SHnekli aralashtirgichda 15-20 daqiqa nikel gidroksikarbonatni, toblangan magniy oksidi yoki alyuminiy oksidi bilan quruq aralashtiriladi. So‘ngra aralashtirgichda nikel nitrat tuzi va bariy oksidlarining eritmasi quyiladi va komponentlar 50-60 daqiqa davomida yaxshilab aralashtiriladi. Katalizator massasidagi ortiqcha namlikni quritish yo‘li bilan yo‘qotiladi, bunda massa quyuc qaymoq holiga kelib, namligi 30-35% ni tashkil etadi. Undan keyin massani lentali quritgichda 100-120°S da qoldiq namlik 5% ni tashkil qilguncha 4-5 soat quritiladi. So‘ngra massani 380°S da, taxminan 12-15 soat davomida toblanadi, bunda tuzlar parchalanib ketadi. Oksidlar aralashmasini aralashtirgichga solib, unga bug‘ kondensatidan quyiladi (massaga nisbatan 70% hisobida). Namlangan massani valslar orasidan o‘tkazib, plastinkalar shakliga keltirilib, maydalaniladi (1mm atrofida), so‘ngra halqa shakli beriladi. Chunki namlangan massaga 1,5 soat ichida shakl berilmasa, hosil bo‘lgan kalsiy alyuminat faol komponentlarni qurshab olib, katalizatorning aktivligini kamaytirib yuboradi. Presslangan halqalarni 2-3 sutka ochiq havoda shamollatib quritiladi, so‘ngra 90°S da 8-12 soat va 100-120°S da 4-5 soat davomida quritiladi. Undan keyin 380°S da 5 soat davomida toblanadi (har soatda haroratni 50°S ga ko‘tarib boriladi). Umumiy

termoishlovga ketgan vaqt 15-16 soatni tashkil etadi. Olingan katalizatorni elab, undagi mayda bo‘lak va changlar tozalanadi.

Ammiakni oksidlashdagi to‘rsimon platina katalizatori

Ammiakni oksidlashda platina guruhidagi (Pd, Rh) metallar bilan platinali qotishma katalizatorlari tayyorlanadi. Ular azot oksidini va ammiakni tanlab oksidlash jarayonida ishlatiladi. Ular turli o‘lchamlardagi to‘r ko‘rinishida tayyorlanadi, buning natijasida katalizator konvektorda (reaktor) katta yuzaga ega bo‘ladi. To‘rning diametri 0,045-0,09 mm dan iborat bo‘lib, platinani iqtisod qilishga olib keladi. To‘r yuzasi umumiy yuzaning 50-60% ini tashkil qiladi. Boshqa diametrli simlardan to‘rlarni tayyorlashda, to‘qimalar soni shunday o‘zgartirilishi kerakki, bunda to‘rning bo‘sh yuzasi ko‘rsatilgan chegarada qolishi shart.

Platinali katalizatorlar nisbatan katta ishchi yuzaga ega bo‘lib, katalizator to‘rlari yuza birliklariga nisbatan olingan bo‘ladi. Platinali sim to‘r teshiklari diametri 0,09 mm bo‘lib, 1m^2 yuzada teshiklar soni 1024 bo‘lganda, boshlang‘ich yuza $2\cdot 3,14\cdot 0,009 \sqrt{1024} = 1,809 \text{ m}^2$ ga to‘g‘ri keladi. Kontakt jihozidagi katalizatorni ishlash jarayonida to‘r yuzasi bir necha o‘n marta oshadi, lekin hisob boshlang‘ich yuza bo‘yicha olinadi. 12-jadvalda sanoatda ishlatiladigan ba‘zi platinali to‘r katalizatorlarning xususiyatlari keltirilgan.

12-jadval. Platinali to‘r katalizatorlarning ayrim xususiyatlari

Sim diametri, Mm	1m^2 to‘rdagi to‘qimalar soni	1 m^2 to‘r massasi, g	1 m^2 to‘rdagi iplar yuzasi, m^2	Bo‘sh yuza, %	Bo‘sh hajm, %
0,05	3600	505	1,884	49,0	72,9
0,06	1024	389	1,206	65,3	69,8
0,07	1024	529	1,407	60,2	64,8
0,09	1024	876	1,810	50,7	54,8

Katalizator tayyorlash uchun mo‘ljallangan platina tarkibida temir bo‘lmasligi kerak, chunki temirning 0,2% i ham hatto azot oksidi (NO) chiqishini sezilarli pasaytiradi. Toza platina yuqori haroratda tez parchalanadi va uning kichik zarrachalari gaz oqimlari bilan chiqib ketadi. Rodiy metalining qo‘shilishi bilan platina katalizatorini ishlatish vaqtidagi haroratni ko‘tarilishiga chidamliligi ortadi. Palladiyning qo‘shilishi katalizatorning mexanik mustahkamligini pasaytiradi, lekin uning aktivligi pastroq haroratlarda ham namoyon bo‘ladi. Respublikamizda to‘rli katalizatorlarning quyidagi tarkibdagi tarqalgan, % (miq):

a) atmosfera bosimida ishlatish uchun;

Pt 92,5

Pd 4

Rh 3,5

b) yuqori bosimda ishlatish uchun;

Pt 92,5

Rh 7,5

Bu platina to'rlarining aktivligi, tanlovchanligi va qisqa vaqtda regeneratsiyaga beriluvchanlik xususiyatlariga ega. Platina katalizatorlari xom ashyo gazlaridagi ba'zi bir qo'shimchalarga ta'sirchanligi yuqori bo'lib, ular katalizatorning aktivligini tez pasaytiradi, shuning uchun gazlardagi qo'shimchalarni iloji boricha yo'qotish kerak. Agar gazdagi RN_3 ning miqdori 0,0002% bo'lsa, konversiya darajasini 80% gacha pasaytiradi. Kamroq kuchdagi zaharlar; vodorod sulfid, atsetilen bug'lari, surkov moylari, temir oksidlari va boshqa moddalar ham platinali katalizatorlarga o'z ta'sirini ko'rsatadi. Platini to'rlarini 2 soat davomida 60-70⁰S da 10-15% li xlorid kislotasi bilan ishlov berib, so'ngra yaxshilab distillangan suv bilan yuviladi, quritiladi va vodorod alangasida toblanadi. Ish jarayonida to'rlarning fizik tuzilishi o'zgaradi va mexanik mustahkamligi kamayishi natijasida platina metalining yo'qolishi ortib, katalizatorning xizmat muddati kamayadi.

Ammiak sintezining temirli katalizatorlari

Sanoatda ammiakning sintezi uchun ishlatiladigan katalizatorlar sifatida, odatda temir oksidlari ishlatiladi. Hozirgi paytda ko'proq tarqalgan uchta (Al_2O_3 , CaO, K_2O), to'rtta (Al_2O_3 , SiO_2 , CaO, K_2O) va beshta (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO, CaO, K_2O) promotorlangan katalizatorlar mavjud. Katalizatoridagi promotorlarning soni oshishi bilan uning aktivligi ko'payib, mustahkamligi ham ortadi, shuningdek katalizatorning ishlash vaqti ko'payadi. SA-1 markali katalizator. Bu katalizator qaytarilmagan holda quyidagi xususiyatlarga ega:

Tarkibi,	% (og'ir)
Fe_2O_3	64-54
FeO	29-36
K_2O	0,7-1
Al_2O_3	3-4
CaO	2-3
MgO	0,7 gacha
SiO_2	0,7 gacha

2. Donachalarning o'lchami, mm	
granulalangan	3-5
bo'laklangan	7-10 va 10-15
Haqiqiy zichligi, g/sm ²	4,8
G'ovakligi, %	10-30
Hosil bo'lgan g'ovak radiusi, mm	11-13
Solishtirma yuzasi, m ² /g	10-15

Katalizator ishlab chiqarish quyidagi bosqichlardan iborat:

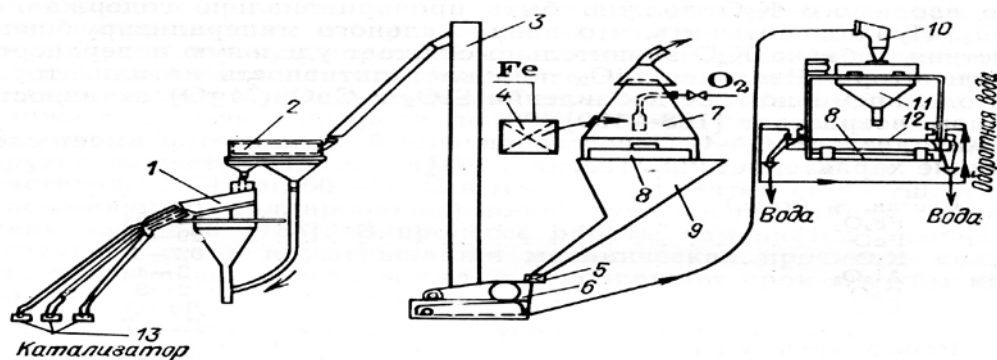
Temirni eritib olish va promotorlash;

CHo'kmani sovitish;

Maydalash (bo'laklash) va uni (massani) elash;

Azot-vodorodli aralashma bilan qaytarish.

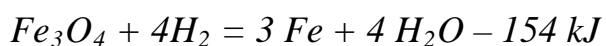
Katalizator tayyorlash uchun maxsus texnik toza, kam uglerodli temirdan foydalaniladi, u bir necha marta kam chiqindilarga ega (kam uglerodli po'lat markalariga nisbatan) bo'ladi. Ammiakni sintezida ishlatiladigan (SA-1) temirli katalizatorini sanoatda ishlab chiqarish 3-rasmda keltirilgan.



3-rasm. SA-1 ammiak sintezida qo'llaniladigan katalizatorni ishlab chiqarish chizmasi.

1 – elak; 2 – aylanma baraban; 3 – elevator; 4 – induksion pech; 5 – qo'l bilan yuklash; 6 – murakkab maydalagich; 7 – oksidlash tigeli; 8 – sovutish padnosi; 9 – to'kgich; 10 – siklon; 11 – katalizator maydasini to'kgichi; 12 – elektryoyli pech; 13 – tayyor katalizator uchun idish.

Ammiak sintezi uchun ishlatiladigan qaytarilmagan katalizatorning asosiy qismini magnetit (Fe_3O_4) dan (90% atrofida), qolgan qismini ortiqcha miqdordagi temir (II) oksidi tashkil qiladi. Uning aktivligini, tuzilishini va yuza tarkibini katalizatorning qaytarish darajasi belgilaydi.



Katalizatorni qaytarish odatda, azot - vodorod aralash-masi bilan sintez kolonnasida yoki maxsus jihozda olib boriladi. Doimiy qizdirish bilan qaytarilish jarayoni yangi faza hosil qilishi bilan birga, sekin o'tadigan induksion davri boshlanadi. Avtokatalitik davr 415-425⁰S da boshlanib, 450-460⁰S da oxiriga etadi (tugaydi). U yangi faza (α -G'e) hosil bo'lishi bilan harakterlanadi, bunda ko'p miqdorda suv bug'i chiqadi. Oxirgi davrda qolib ketgan oz miqdordagi temir oksidlari qaytariladi va promotorlardan xemosorbsiyalangan va konstitutsion suv ajralib chiqadi. 500-520⁰S da katalizatorning qaytarilishi tugaydi. Ammiak sintezida katalizatorni 30 MPa bosimda, 450-550⁰S, hajmiy tezligi 10000 – 30000 soat⁻¹ sharoitlarda ishlatiladi. Azot-vodorod aralashmasining reaksiyaga kirishish darajasi bu sharoitlarda 10-16% ni tashkil qiladi. Katalizoldi kolonnasida katalizatorning ishlash vaqti 4-8 oy, sintez kolonnasida 2-4 yilni tashkil etadi. Katalizator regeneratsiyalanmaydi.

Alyuminiy oksididagi kobaltmolibdenli katalizator

Alyumokobaltmolibden katalizatori oltingugurtli neft fraksiyalarini tozalash uchun ishlatiladi. Ular – silindrik shaklda bo'lib, o'lchamlari 4,5x5,5 mm, sochiluvchan zichligi esa 0,64 – 0,74 g/sm³ bo'ladi. Katalizatorning g'ovakli aktiv qismining umumiy miqdorini Al₂O₃ – 82% tashkil qilib, qolgan qismi esa SoO (\approx 4,5%) va MoO₃ (\approx 13,5%) oksidlaridan iborat bo'ladi. Aralashtirgichli reaktorda Al(OH)₃ ni natriy alyuminat (moduli 2,1 ÷ 2,3) va 15% sulfat kislotasi eritmasi bilan cho'ktiriladi. Bunda pH = 9,2 ÷ 9,5 bo'lib, jarayon 2-2,5 soat davom etadi. Cho'ktirish tugagandan so'ng quyqa 1 soat davomida 140⁰S da qaynatiladi va filtr pressda filtrlanadi va sulfat ionlari qolmaguncha bug' kondensati bilan yuviladi. Ramkali aralashtirgich bilan jihozlangan reaktorda 80⁰S gacha qizdiriladi va Al(OH)₃ quyqasi 1,5-2 soat davomida ammoniy molibdat va kobalt nitrat eritmalari bilan aralashiriladi. So'ng siqish (suvni yo'qotish) uchun filtrga yuboriladi. Forma beruvchi filtr pressdan o'tgandan keyin, massa 65% namlik bilan lentali quritgichda uni 3 soat davomida 100-120⁰S da qoldiq namlik 10% qolguncha quritiladi va 630-650⁰S gacha haroratda elektropechda toblanadi. Yuqori haroratlarda ishlov 2-3 soat davom etadi. SHundan so'ng katalizatorida 3,5% namlik qolishi kerak. Alyumokobaltmolibden katalizatorlarida oltingugurt va organik birikmalarni gidrotozalash darajasi 99% ni tashkil qilishi kerak. Bu katalizatorni sanoatda ishlab chiqarish texnologik chizmasi yuqorida 21-rasmda keltirilgan bo'lib, bu erda qaytarishni lozim topmadik.

Riforming katalizatorlari

Riforming bu past oktanli benzin yoki ligroinlarni krekinglab, yuqori oktanli benzin – karbyurator yoqilg'ilari yoki organik sintezda ishlatiladigan aromatik uglevodorodlar; benzol, toluol, ksilol kabilarni olish mumkin bo'lgan jarayondir. Sanoatda riforming jarayoni turli xil bo'lib, ular bir-biridan ishlatiladigan katalizatorlari, harorati, bosimi, regeneratsiya usuli va katalizatorning holati bilan farq qiladi. Bulardan eng keng tarqalgani platforming jarayoni, u vodorod ishtirokida

platina katalizatori bilan to'g'ri haydalgan benzin, ligroin fraksiyasini qayta ishlashga mo'ljallangan katalitik jarayondir. Platforming katalizatorlari alyuminiy oksidiga (tashuvchiga) platina vodorod xlorid kislotasining suvdagi eritmasi bilan yutdirish usuli orqali olinadi. Tashuvchilar sifatida γ - Al_2O_3 2,8x5 mm o'lchamdagi tabletkalaridan yoki granularlaridan foydalaniladi. Bunday katalizatorlar ikki xil aktiv markazga ega bo'ladi:

- 1) Tashuvchiga yutdirilgan mayda dispersli platinani miqdori 0,3-1% bo'lgan markazlar degidriqlash reaksiyalariga;
- 2) Bu markazlar izomerizatsiyalash reaksiyalariga oid bo'lib kislotaga – asos guruhi bo'yicha borib, reaksiya aromatik hosil bo'lish tomoniga siljiydi.

Katalizator tayyorlashda (yoyuvchi sifatida) ftorlangan yoki xlorlangan γ - Al_2O_3 dan foydalaniladi. Katalizatorni yuqorida keltirilgan ikki funksiyasi bir-biriga bog'liq bo'lmagan holda bo'lsada, ularning birgalikda ta'sirini kontakt yuzasiga koksning o'tirishi bilan bog'lash mumkin. Koks, asosan, alyuminiy oksid yuzasiga o'tiradi. Platina esa koksni gidrogenizatsiyalaydi. Katalizator regeneratsiyalanmagan holda bir necha oy ishlaydi. Ish davomida katalizatorning yuzasi va katalitik aktivligi kamayadi. Bundan tashqari platina mayda kristallarining yiriklashishi, (jipslanishi) metall solishtirma yuzasining kamayishiga, oxir-oqibatda katalizator aktivligining kamayishiga olib keladi. Platina kristallari yiriklashishining oldini olish maqsadida katalizatorga reny qo'shiladi. Bunda platina bilan renyning qotishmasi hosil bo'lib, toza platinaga nisbatan turg'unligi yuqori bo'ladi. Renyning miqdori platina miqdoriga ekvivalent nisbatda qo'shiladi. Katalizatorning kislotali xususiyatini ma'lum darajaga etkazish uchun, unga xlor yoki ftor ionlari kiritiladi. SHu maqsad uchun tabletkalangan (granulalangan) γ - Al_2O_3 ni gaz holdidagi xlor bilan to'yintiriladi yoki xlorid kislotaga eritmasi bilan ishlov beriladi, yutdirish jarayoni 20⁰S da olib borilib, 2 soat davom etadi, shundan keyin haroratni 70-80⁰S gacha ko'tarib, tabletkaga (granular) 1 soat davomida eritmada ushlab turiladi. Katalizator tayyorlashda platina kiritish uchun platina vodorod xlorid kislotasidan, reny uchun esa ammoniy perrenat yoki reny kislotasidan foydalaniladi, Bunda katalizator 0,45 (miq.) platina va 0,4 (miq.) reny saqlashi kerak, eritmaning tashuvchiga nisbati 1,5-1 bo'lishi kerak. Sanoatda riforming katalizatorlarini ishlab chiqarish ham xuddi 21-rasmda keltirilgan chizma asosida tayyorlanadi.

APK-2 katalizatorini tayyorlash

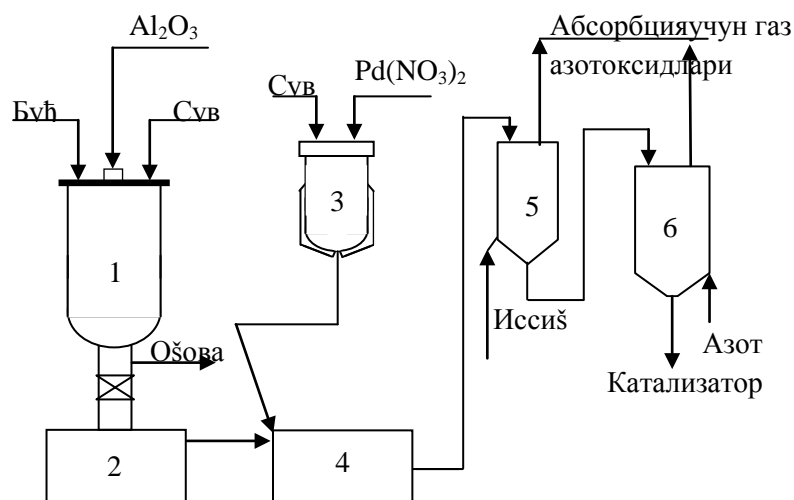
APK - 2 katalizator suyultirilgan azot kislotasi tayyorlashdagi azot oksidlarini, shuningdek boshqa oksidlanish jarayonidagi qoldiq gazlardan tozalashda ishlatiladi. Katalizator tarkibi $2 \pm 0,2\%$ Pd va $98 \pm 2\%$ γ - Al_2O_3 dan iborat. Palladiy katalizatorida mayda dispers holatida bo'ladi. Uning kam (2% atrofida) konsentratsiyasi yoyuvchi yuzasini qoplab, o'rtacha monoatomni hosil qiladi. Katalizator APK-2 katalizatorining xususiyatlari:

Granularlar o'lchami, mm	12X12
Sochiluvchan zichligi,	1,1-1,2

g/sm²

Granulalarni har oydagi yo‘qolishi, %... ~ 0,5

Katalizator quyidagi texnologik chizma orqali tayyorlanadi (4-rasm).



4-rasm. APK-2 katalizatorini ishlab chiqarish chizmasi.

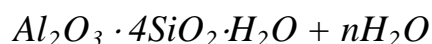
1 – jihozga tayyor tabletkalangan (granulalangan) alyuminiy oksidi solinadi, avvaldan idishning 1/3 qismigacha tuzsizlantirilgan suv solib qo‘yilgan bo‘ladi, shu erda oltingugurtsizlantirish o‘tkaziladi. Keyin reaktor suv bilan to‘latiladi, shundan keyin o‘tkir bug‘ berib qizdiriladi va aralashtiriladi. SHu usulda 1 soat γ - Al_2O_3 ga ishlov beriladi. Jihozda alyuminiy oksididagi oltingugurt tamom bo‘lguncha suv bilan yuviladi, keyin 2-quritgichda quritiladi (280-300⁰S). Palladiy eritmasini olish uchun 3-reaktorga palladiy “pastasi”ni tozalangan suv bilan konsentratsiyasi 80 ± 2 g/l (palladiy hisobida) bo‘lguncha eritiladi, bunda palladiy nitrat tuzi ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) hosil bo‘ladi. To‘g‘ri nuqtali baraban 4-aralashtirgichga oltingugurtdan tozalangan Al_2O_3 solinadi va $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ eritmasi quyiladi. Tayyor katalizatoridagi palladiyning miqdoriga qarab, palladiyli eritma bilan ishlov beriladi. Palladiyini yutdirish 1 soat davom etib, hamma suyuqlik yoyuvchiga singib ketadi. YUtdirilgan yoyuvchini 5 – jihozda issiq havo bilan 40 soat davomida 200-220⁰S da quritiladi. Quritilgan katalizator 6 – mufel pechida 380-400⁰S da azot atmosferasida toblanadi. Bunda tuz quyidagicha parchalanadi:



Toblash tugaganligini azot oksidlarining chiqishi to‘xtaganligidan bilinadi. O‘rtacha toblash vaqti 60 soatni tashkil etadi. Toblangan katalizatorni 50-60⁰S gacha azot gazi ostida sovutiladi va uni quruk, yopiladigan idishda saqlanadi. Olingan katalizatorning aktivligi gazlardagi azot oksidini tozalash jarayonida qolgan NO miqdoriga qarab belgilanadi, uning miqdori 0,006% dan oshmasligi kerak.

Katalitik kreking jarayonida ishlatiladigan katalizator (yoyuvchi) alyumosilikatni tayyorlash

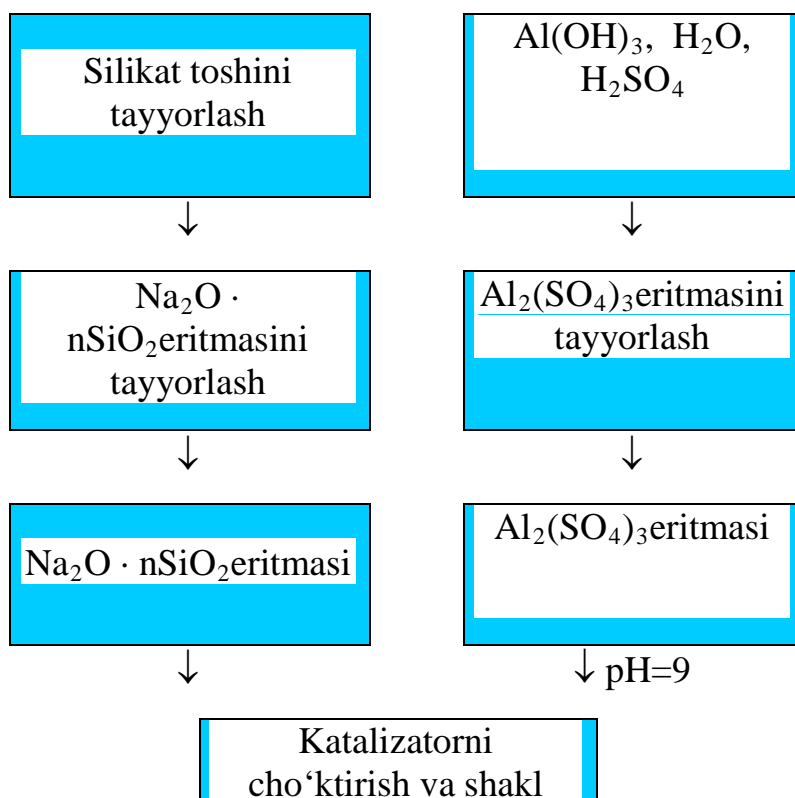
Hozirgi zamon neftni qayta ishlash sanoatida aktiv va oltingugurtga chidamli bo'lgan katalizatorlar ishlatiladi. Sintetik katalizatorlarning afzal tomoni shundaki, ularni xohlagan retsept bo'yicha tayyorlash mumkin. Sintetik alyumosilikat katalizatorlaridan tashqari, magniy – alyumosilikatli, magniy silikatli, alyuminiy oksidining miqdori yuqori alyumosilikatli katalizatorlar ham ma'lum. Katalitik kreking jarayonida birinchi bo'lib tabiiy bentonit qo'llanilgan. Bentonitlarning asosiy tarkibini montmorillonit tashkil qiladi.

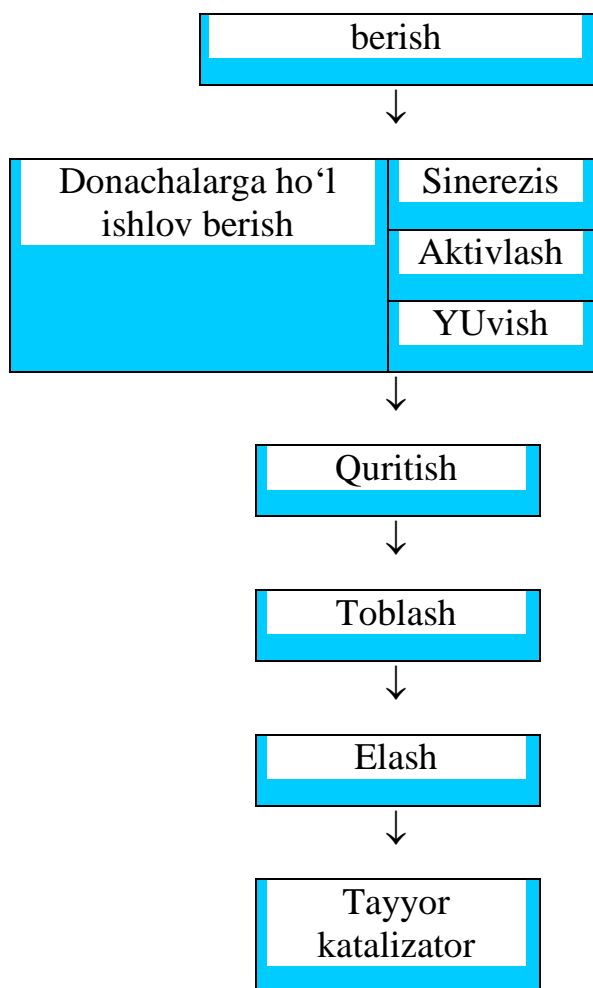


Alyumosilikat katalizatorlarining (tabiiy va sun'iy) xarakterli xususiyatlaridan biri ularning kislotali xususiyatlaridir. SHu narsa aniqlanganki, bu katalizatorlarning kislotali xususiyati oshirilsa, aktivligi ham oshar ekan.

Tabiiy katalizatorlardan keraksiz (zararli) qo'shimchalarni chiqarib yuborish uchun ularni sulfat yoki nitrat kislotasi eritmalari bilan yuviladi. Natijada tabiiy katalizator (yoyuvchi) tarkibidagi natriy, kaliy, kalsiy va temir elementlarining ionlari yuvilgach, ular aktiv holga o'tadi. Sintetik alyumosilikat katalizatorlari amorf tuzilishga ega. Alyumosilikat katalizatorini tayyorlash uchun suyuq shishani alyuminiy sulfatning suvdagi eritmasi bilan aralashtirib olinadi. Olinayotgan eritmalarning hisobi avvaldan belgilangan konsentratsiya va zichligi bo'yicha olib boriladi. Bunda gidrozol hosil bo'ladi.

5-rasmda alyumosilikat katalizatorini olish chizmasi keltirilgan.





5-rasm. Alyumosilikat katalizatorini olish chizmasi.

Tayyor katalizatorning kimyoviy tarkibi, % miq.

$\text{SiO}_2=65\div 75$; $\text{CaO}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{MgO}$ % yig'indisi 1 atrofida;

$\text{Al}_2\text{O}_3 25\div 33$; Fe (Fe_2O_3 holda)-0,2% dan oshmasligi kerak.

Katalizatorning xususiyati

Sochilgandagi zichligi, g/sm^3 0,7÷0,8

Solishtirma yuza, m^2/g 500 atrofida

G'ovakning o'rtacha diametri, nm ~4

Silikat moduli, ya'ni $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ molyar nisbati ... 2÷3

Ishchi eritma tayyorlash uchun kerakli suvning miqdorini (L) topish uchun

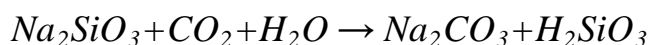
$$L = V_p \frac{N - N^1}{N_1}$$

V_r – eritma hajmi, l

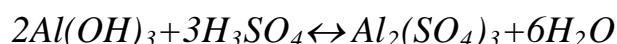
N - eritma konsentratsiyasi, n

N_1 – berilgan texnologik rejimdagi eritma konsentratsiyasi, n

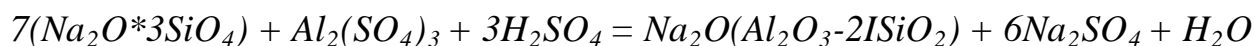
Olingan suyuq shisha eritmasi havodagi SO_2 bilan reaksiyaga kirishib, jelatinga o‘xshash modda hosil qilgani uchun, uni tezda ishlatish yoki idishning og‘zini yaxshilab berkitish kerak.



Alyuminiy sulfatni olish reaksiyasi



Katalizator tayyorlashda alyumosilikat tarkibidagi Fe ionii va SiO_2 ning miqdori tekshirilganda, SiO_2 ko‘pligi $Al_2(SO_4)_3$ ning turg‘unligini kamaytirsa, temir ionining ko‘pligi kreking jarayonida koks hosil bo‘lishini tezlashtiradi, ya’ni uglevodorodlarni elementlargacha parchalanishga olib keladi.



Ishchi eritma tayyor katalizatorida Al_2O_3 ni kerakli miqdorda bo‘lishini ta’minlash kerak, aks holda bu sharoitda olingan granular bo‘sh, yirik g‘ovakli va kichik sochiluvchan zichlikka ega bo‘ladi, shuning uchun alyuminiy sulfatga sulfat kislotasi qo‘shiladi. Kislotaning miqdori etarli bo‘lishi kerak, aks holda mikrosferik donachalar sifatsiz bo‘ladi.

Kislotaning miqdori – L_k

$$L_k = \frac{V_p \cdot C_k}{\rho_k}$$

V_R - eritma hajmi, m^3 (ml, l).

C_k - tayyor eritmadagi kislota konsentratsiyasi, kg/m^3

ρ - Culfat kislotaning (H_2SO_4) zichligi, kg/m^3

Stoks qonuni bo‘yicha

$$f = 6\pi \cdot \mu_m \cdot \Gamma_9 \cdot \omega_{os}$$

bunda;

$$\omega_{oc} = \frac{2r_3^2 \cdot g(\rho_3 - \rho_m)}{9\mu_m}; \quad d_3^2 = \frac{18 \cdot \mu_m \cdot \omega_{oc}}{(\rho_3 - \rho_m)g}$$

f - harakat qarshiligi

ω_{os} - moydan gel zarrachalarining o‘tish tezligi.

μ_m - moyning yopishqoqligi

r_3 -zarrachalar radiusi

ρ_e, ρ_m - eritma (gel) va moyning zichligi.

g –erkin tushish tezlanishi.

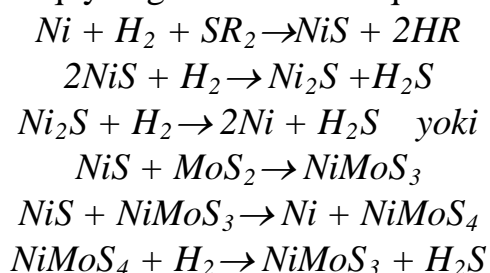
d_3 – zarrachalar diametri

Gidrozol keyin gidrogel holiga o'tadi. Buning uchun $Al_2(SO_4)_3$ ga N_2SO_4 qo'shiladi. Bu esa aralashmaning rN ni va koagulyasiya tezligini oshirishga yordam beradi. Koagulyasiya cho'kish tezligi hosil bo'layotgan alyumosilikagel tizimiga katta ta'sir ko'rsatadi. Katalitik kreking qurilmalarida mikrosferik alyumosilikat katalizatorlari keng qo'llaniladi. Katalizator donalari ko'pchiligining o'lchami 0,2-1,5 mm dan iborat bo'ladi. Katalizatorning sferik shaklda bo'lishi uning ishqalanib emirilishini, maydalanishini kamaytiradi. Sferik shakldagi katalizatorni olish uchun katalizator suyuq massasi havo yordamida (purkab) maydalaniladi, va transformator moyi qatlamidan o'tkaziladi. Sferik shaklda olingan katalizator yuqori haroratda qizdiriladi, aktivlanadi va yuviladi. YUqori haroratda qizdirilganda katalizator tarkibidagi suv chiqib ketib, sferalarning o'lchami kichiklashadi. Katalizatorni aktivlash uchun u sulfat alyuminiyning kuchsiz eritmasi bilan qayta ishlanadi. Buning natijasida katalizator tarkibidagi Na^+ ioni o'rnini Al^{+3} ioni egallab, katalizator aktivligini oshiradi. Katalizator donalari aktivlanib, yuvilgandan keyin quritiladi. Bunda katalizator tarkibidagi suv 92% dan 8-10% gacha kamayadi, bunda sferalarning hajmi 7-8 marta kichrayadi. Katalizator $700-750^0S$ da toblanadi, natijada katalizatorning mexanik mustahkamligi ortadi va namligi 0,5-1,0 % gacha kamayadi. Katalizatorning solishtirma yuzasi $100-600 m^2/g$ bo'ladi, bu uning yuqori aktiv katalizator ekanligini bildiradi. YUqorida keltirilganlardan shunday xulosa chiqarish mumkinki, tayyor retseptlar asosida va texnologik tartibini (rejim) tanlab, avvaldan ma'lum bo'lgan xususiyatlarga ega katalizatorni sintez qilib olish mumkinligini ko'rsatadi. Katalizator aktivligi uning yuzasidagi kislotali markazlarning mavjudligi bilan belgilanadi. Bu markazlarning tarkibiga metall atomlari ham kiradi. Agar katalizatorni ishqoriy metallar yoki asosli azot birikmalari bilan ta'sir ettirilsa, ularning aktivligi kamayadi, ya'ni kislotalik markazlari yo'qoladi (zaharlanadi). Hozirda katalitik kreking jarayonini rivojlantirishda seolitli katalizatorlarni o'rganish etish katta hissa qo'shyapti. Kreking jarayonida ularni qo'llash benzin fraksiyasini chiqishini ko'paytirdi va katalitik kreking jarayonini mukammallashtirishga erishiladi. SHu maqsadda katalitik kreking qurilmalarida hozirda ASHNS-3, ASHNS-4, Siokar-2 va boshqa seolitli katalizator ishlatilmoqda.

Katalizatorlarni laboratoriya sharoitida tayyorlash
(laboratoriya ishlari)
Tajriba ishi - 1
Alyumonikelmolibden katalizatorini tayyorlash texnologiyasi

(ho'l, ekstruziya usuli bilan tayyorlash)

Sanoatda katalizatorlar, jumladan alyumokobaltmolibden katalizatori neftni qayta ishlashda benzin, kerosin, dizel yoqilg'isi va boshqa fraksiyalarni oltingugurt birikmalaridan vodorod yordamida tozalash jarayonida qo'llaniladi. Lekin bu katalizator tarkibida qimmatbaho kobalt bor. Katalizatorni arzonlashtirish va barqarorlashtirish maqsadida kobaltning o'rniga arzon bo'lgan komponent nikel bilan almashtirish kerak. SHu bilan birga nikel katalizatorlarni tanlash kimyoviy nazariyasiga muvofiq, nikel katalizatoriga vodorod sulfid oson kelib o'tiradi va vodorod ishtirokida tezda qaytarilib, yana yangi uglevodorod birikmasidagi oltingugurtni tortib olish xususiyatiga egadir. Molibden ham oltingugurt bilan reaksiyaga kirishib, uch molibden sulfid hosil qilib, osongina disulfidgacha qaytariladi. Umuman olganda reaksiyalar quyidagi mexanizm orqali boradi.



YUqoridagimexanizmgaasoslanibkatalizator tarkibigaikkimolekulaniceloksidi va bir molekulamolibden oksid kiritildi. Katalizatorning kimyoviy formulasi quyidagicha bo'lis

hilozim (tayyor holda) $Al_2O_3 \cdot 2NiO \cdot MoO_3$.

Kerakli reaktivlar, idishlar va jihozlar:

3. Alyuminiy gidrat oksidi $[Al(OH)_3]$.
4. Nikel nitrat tuzi $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$.
5. Ammoniy molibdenning nordon tuzi $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$.
6. 25%li ammoniy gidroksidi $[(NH_4OH)$, ammiakli suv].
7. Distillangan suv.
8. SHisha tayoqcha va 0,5l o'lchov stakani.
9. CHinni likopcha.
10. Elektroplitka.
11. Termometr (0-250°S).
12. Quritish shkafi.
13. Potensiometr orqali ulangan mufel pechi.
14. SHnek press.

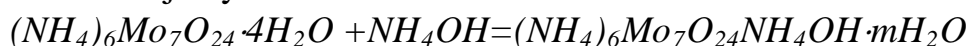
Alyumonikelmolibden katalizatorini tayyorlash jarayoni quyidagi asosiy bosqichlardan iborat:

1. Ishchi eritmalarni tayyorlash.

2. Komponentlarni yoyuvchi bilan aralashtirish.
3. Olingan massaga shakl berish (granulalar olish).
4. Tayyor granulalarni quritish.
5. Quritilgan granulalarni toblash.

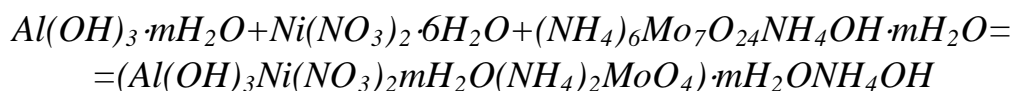
Ishchi eritmalarini tayyorlash

Hajmi 0,5l bo'lgan mexanik aralashtirgich bilan jihozlangan stakanga 50 ml 25 % li ammiakli suv va 200 ml distillangan suv quyiladi. Aralashma 70°S gacha qizdiriladi va unga 113 g molibden tuzi solinadi, uni 10-15 daqiqa davomida yuqoridagi haroratda aralashtirib turiladi. Bunda tuz butunlay erib ketishi kerak. Molibden tuzining ammiakli suvda erish jarayoni:



Komponentlarni yoyuvchi bilan aralashtirish

Komponentlarni aralashtirish chinni idishda olib boriladi. CHinni idishga 333 g alyuminiy gidrat oksidi va 334 g nikel nitrat tuzidan solinib aralashtiriladi. Bu aralashmaga molibden tuzining eritilgan ishchi eritmasi quyiladi va 30 daqiqa davomida yaxshilab aralashtiriladi. Hosil bo'lgan massa hamirga o'xshash bo'lishi kerak. Agar massa quruq bo'lib qolsa, unga suv qo'shib me'yoriga etkaziladi, agar suyuq bo'lsa, uni 80-90°S da quritilib, normal holga keltiriladi. Reaksiya tenglamasi:

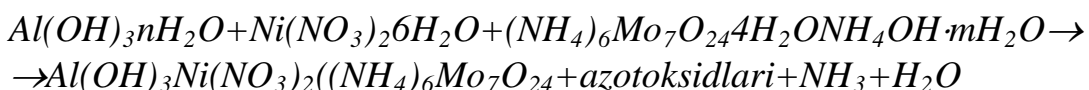


Olingan massaga shakl berish

Tayyor bo'lgan massaga shakl berish uchun maxsus shne pressdan foydalaniladi. SHakl berish katalizator massasini fileradan o'tkazib, unga «makaron» shaklini berishdir. Olingan «makaronlar» 1-2 soat havoda quritiladi, so'ngra 4-5 mm uzunlikda qirqiladi (granulalanadi). Agar bu jarayon yarim sanoat sharoitida olib borilsa, unda kesish ham mexanizmlar yordamida bajariladi.

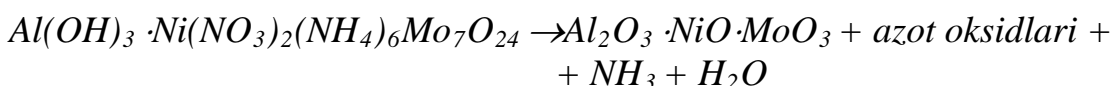
Tayyor granulalarni quritish

Olingan granulalar chinni likopchalarga 4-5mm qalinlikda joylab elektr quritgich pechlariga qo'yiladi va u erda quritiladi. Pechning harorati 1 soat davomida 120-130°S gacha ko'tariladi, so'ngra haroratni soatiga 25°S dan oshirib 260°S gacha ko'tariladi va shu haroratda 6 soat ushlab turiladi. Bu sharoitda katalizator tarkibidagi namlik va gazlar qisman uchib ketadi va katalizator quriydi. Bunda quyidagicha o'zgarishlar bo'lishi mumkin.

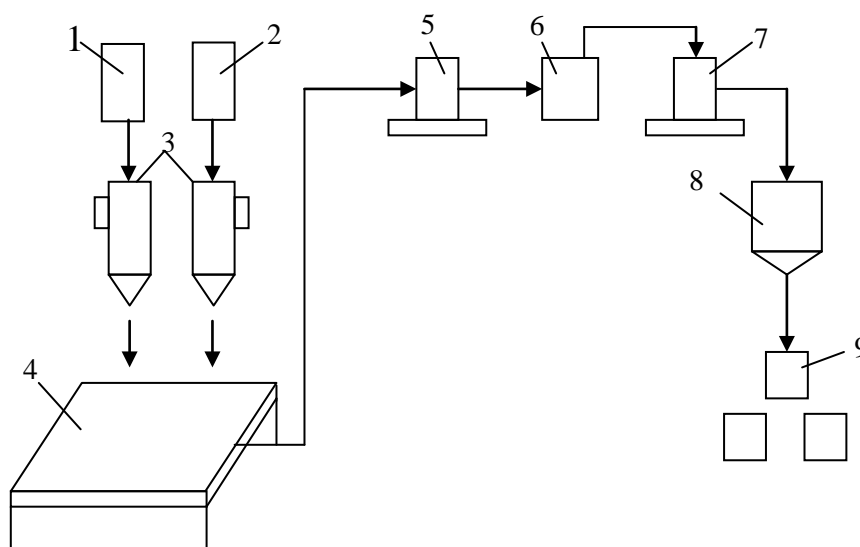


Qurilgan granulalarni toblash

Qurilgan katalizatorni oksid shakliga o'tkazish uchun, ya'ni tuzlarni parchalab, azot oksidlari va boshqa gazlardan holi qilish uchun uni potensiometr bilan ulangan mufel pechida yuqori haroratda qizdiriladi (toblanadi). Qizdirish harorati 600°S, davomiyligi 6-8 soat bo'lib, so'ngra katalizator 50-60°S gacha sovitilgach, maxsus idishlarga solib qo'yiladi. Toblash natijasida katalizatorida quyidagi o'zgarishlar bo'lishi mumkin.



Alyumonikelmolibden katalizatorini ho'l usulda tayyorlash chizmasi 1-rasmda keltirilgan bo'lib, u respublikamizda mavjud bo'lgan katalizator fabrikalaridagi texnologik tizimga mos keladi.



1-rasm. Alyumonikelmolibden katalizatorini ho'l usul bilan tayyorlash chizmasi.

1-nikel tuzini eritish uchun reaktor; 2-molibden tuzini eritish uchun reaktor; 3-o'lchagichlar; 4-aralash tirgich; 5-quritish (havo yordamida); 6-shnek press; 7-toblash pechi; 8-elak; 9-idishlar.

Tajriba ishi - 2

Alyumonikelmolibden katalizatorini quruq usul bilan tayyorlash

Odatda ishlatilayotgan katalizatorlarning ko'pchiligi quruq usul bilan olinadi. Bunga sabab bu texnologiyaning keng tarqalganligi va oddiyligidir. Neftni qayta ishlash korxonalarida ishlatilayotgan katalizatorlarning ko'pchiligini yuqorida keltirilgan usul bilan olinadi, jumladan alyumokobaltmolibden, alyumonikelmolibden

katalizatorlari va boshqalar. Ular asosan neft fraksiyalarini gidrotozalash jarayonlarida ishlatiladi.

Biz yuqorida qimmatbaho kobaltni nikelga almashtirish haqida axborot berib o'tgan edik, shuning uchun bu to'g'rida batafsil to'xtalib o'tmaymiz. Quruq usulda katalizator tayyorlash uchun kerakli reaktivlar, idishlar va jihozlar:

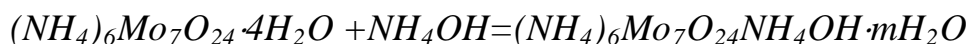
1. Alyuminiy gidrat oksidi $[Al(OH)_3]$.
2. Nikel nitrat tuzi $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$.
3. Ammoniy molibdenning nordon tuzi $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$.
4. 25%li ammoniy gidroksidi $[(NH_4OH)$, ammiakli suv].
5. Distillangan suv.
6. SHisha tayoqcha va 0,5l o'lchov stakani.
7. CHinni likopcha.
8. Elektroplitka.
9. Termometr (0-250°S).
10. Quritish shkafi.
11. Potensiometr orqali ulangan mufel pechi.
12. Tabletk qilish mashinasi.
13. Elak.
14. CHinni hovoncha.

Alyumonikelmolibden katalizatorini quruq usulda tayyorlash jarayoni quyidagi asosiy bosqichlardan iborat:

1. Ishchi eritmalarini tayyorlash.
2. Komponentlarni yoyuvchi bilan aralashtirish.
3. Olingan massani quritish.
4. Qurigan massani maydalash va tabletkalash.
5. Olingan tabletkalarni toblash va saralash.

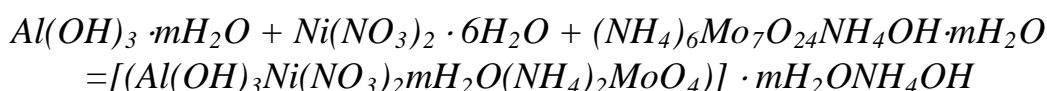
Ishchi eritmalarini tayyorlash

Hajmi 0,5l bo'lgan mexanik aralashtirgich bilan jihozlangan stakanga 50 ml 25% li ammiakli suv va 200 ml distillangan suv quyiladi. Aralashma 70°S gacha qizdiriladi va unga 113 g molibden tuzi solinadi, so'ngra 10-15 daqiqa davomida yuqoridagi haroratda aralashtirib turiladi. Bunda tuz tamoman erib ketishi kerak. Molibden tuzining ammiakli suvda erish jarayoni:



Komponentlarni yoyuvchi bilan aralashtirish

Komponentlarni aralashtirish chinni ndishda olib boriladi. CHinni idishga 333g alyuminiy gidrat oksidi va 334g nikel nitrat tuzidan solinib aralashtiriladi. Bu aralashmaga molibden tuzining eritilgan ishchi eritmasi quyiladi va 30 daqiqa davomida yaxshilab aralashtiriladi. Hosil bo'lgan massa hamirga o'xshash bo'lishi kerak. Reaksiya tenglamasi:



Olingan massani quritish

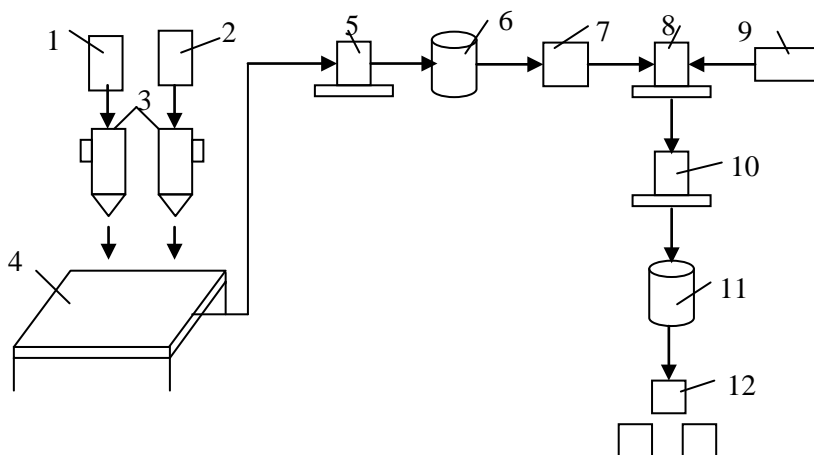
Yaxshilab aralashtirilgan katalizator massasini (hamirga o'xshagan) chini likopchalarga solib quritishpechiga qo'yamiz va asta-sekinlik bilan haroratni ko'taramiz, bunda temperatura 120-130°S gacha chiqqanda 2 soat ushlab turiladi va uning haroratini 330-350°S gacha ko'tarib yana 2 soat ushlab turiladi. Bu sharoitda katalizator massasidagi suv bug'lari, azot oksidlari va ammiakning ko'p qismi uchib chiqib ketadi va massada 2-5% gacha umumiy namlik saqlanib qoladi.

Qurigan massani maydalash va tabletkalash

Qurigan katalizator massasini olib chinni hovoncha yordamida maydalanadi. Maydalangan massani elakdan (teshiklar diametri 60 mesh) o'tkaziladi va unga 4-5% kolloid holdagi grafit kukuni qo'shib, yaxshilab aralashtiriladi. Tayyor bo'lgan katalizator massasini tabletk qiladigan mashinalarda tabletkalanadi, uning o'lchamlari avvaldan berilgan buyurtma bo'yicha bo'ladi (odatda 5x5mm).

Olingan tabletkalarni toblash va saralash

Tayyor tabletkalarni chinni idishlarga solinib, elektr tokiga potensimetr orqali ulangan mufel pechiga joylanadi. Haroratni sekin-astalik bilan soatiga 50°S dan ko'tarib katalizatorni toblashni boshlaymiz, pechning temperaturasi 580°S ga etgach uni shu temperaturada 6 soat ushlab turamiz. So'ngra temperaturani soatiga 50°S dan kamaytirib borib, toblangan katalizatorlarni sovitamiz. Mufel pechining harorati xona haroratiga tenglashgach, katalizator tabletkalarini olib, uni elaymiz va butun tabletkalarni idishga joylab og'zini berkitib qo'yamiz.



2-rasm. Alyumonikelmolibden katalizatorini quruq usul bilan tayyorlash chizmasi.

1-nikel tuzini eritish uchun reaktor; 2-molibden tuzini eritish uchun reaktor; 3-o'lchagichlar; 4-aralashtirgich; 5-quritish kamerasi; 6-tegirmon(maydalash); 7-elak; 8-grafit bilan aralashtirgich; 9-grafit uchun idish; 10-tabletka qiladigan mashina; 11-elak; 12-idishlar.

Tajriba ishi - 3

SHimdirish (yutdirish) usuli bilan katalizator tayyorlash

Sanoatda keyingi vaqtda shimdirish usuli bilan katalizator tayyorlash keng avj oldi. Bu usulning afzalligishundan iboratki, unda:

1. Xom ashyo tejaladi (qimmatbaho komponentlar).
2. Katalizatorni tayyorlash vaqti qisqaradi.
3. Katalizatorning tannarxi arzonlashadi.
4. Katalizatorni tayyorlash uchun ko'p jihozlar va asbob-uskunalar talab etilmaydi.

Katalizatorni tayyorlash uchun kerakli yoyuvchi avvaldan tayyor bo'lib, donador (granula, tabletka va sharsimon) holda olinadi. Kerakli katalizatorni tayyorlash uchun ishlatiladigan aktiv komponentlar oldindan tayyorlab qo'yiladi (eritilgan holda). Biz laboratoriyada tajriba sifatida alyumonikel-molibden katalizatorini tayyorlashning yutdirish usulini ko'rib chiqamiz.

Katalizator tayyorlash uchun quyidagi reaktivlar va idish-jihozlar kerak bo'ladi:

1. Granulalangan yoki tabletka holdagi alyuminiy oksidi (Al_2O_3).
2. Nikel nitrat tuzi ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
3. Ammoniy molibdenning nordon tuzi [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$].
4. 25% li ammoniy gidroksidi (NH_4OH ammiakli suv).
5. Distillangan suv.
6. SHisha tayoqcha va 0,5 l stakan o'lchov silindri.
7. CHinni likopcha.
8. Elektroplitka.
9. Termometr ($0-250^\circ\text{S}$).
10. Quritish shkafi.
11. Potensiometr orqali ulangan mufel pechi.

Katalizatorni tayyorlash asosan quyidagi bosqichlardan iborat:

1. Aktiv komponent eritmalarini tayyorlash.
2. YOyuvchi granula yoki tabletkalarni elash.
3. YOyuvchiga aktiv komponent eritmalarini shimdirish.
4. Quritish.
5. Toblash.
6. Elash.

Katalizatorni shimdirish usuli bilan tayyorlash texnologiyasi 23-rasmda keltirilgan bo'lib, u asosan quyidagi bosqichlardan iborat bo'ladi.

Aktiv komponent eritmalarini tayyorlash

Oldindan hisoblab olingan nikel nitrat tuzi ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ni tarozida o'lchab olib, uni stakanga solamiz va uning ustiga oz miqdordan distillangan suv quyamiz, tuz to'liq eriguncha. Erish jarayonida eritmani shisha tayoqcha bilan aralashtirib turamiz. Hisoblab olingan ammoniy molibdenning nordon tuzi ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)ni stakanga solib, uning ustiga ham ma'lum miqdorda distillangan suv solamiz

va uni elektroplitka ustiga qo'yib, sekin-astalik bilan qizdiramiz, so'ngra uning ustiga tomchilatib 25%li ammoniy gidroksidi (NH_4OH)dan solamiz. Molibden tuzi to'liq eriguncha eritmani shisha tayoqcha bilan aralashtirib turamiz.

YOyuvchi granula yoki tabletkalarni elash

Avvaldan tayyorlab qo'yilgan alyuminiy oksidi (Al_2O_3) granulalarini yoki tabletkalarini maydalangan qismidan ajratish uchun uni elaymiz va undan avvaldan hisoblab qo'yilgan miqdorda alyuminiy oksidini butun granula yoki tabletkalarini olamiz.

YOyuvchiga aktiv komponent eritmalarini shimdirish

Avvaldan o'lchab olingan yoyuvchi (Al_2O_3) ga aktiv komponent eritmalarini shimdirish uchun uni chinni likopchaga solib elektroplitka ustiga qo'yamiz va sekin-astalik bilan qizdiramiz. Bunda alyuminiy oksididagi g'ovaklar ichidagi har xil gazlar va namlik chiqib ketadi. Hosil bo'lgan bo'shliqlarga aktiv komponent eritmalarining kirishi (yutilishi) osonlashadi.

SHimdirish jarayoni bir yoki ikki marotaba bo'lishi mumkin, bu yoyuvchiga shimdirilgan aktiv komponentning miqdoriga bog'liq. SHimdirish jarayonida aktiv komponentlarning eritmasini ketma-ket yoki birga solish mumkin va jarayon davomida shisha tayoqcha bilan yaxshilab aralashtirib turish kerak bo'ladi.

Quritish

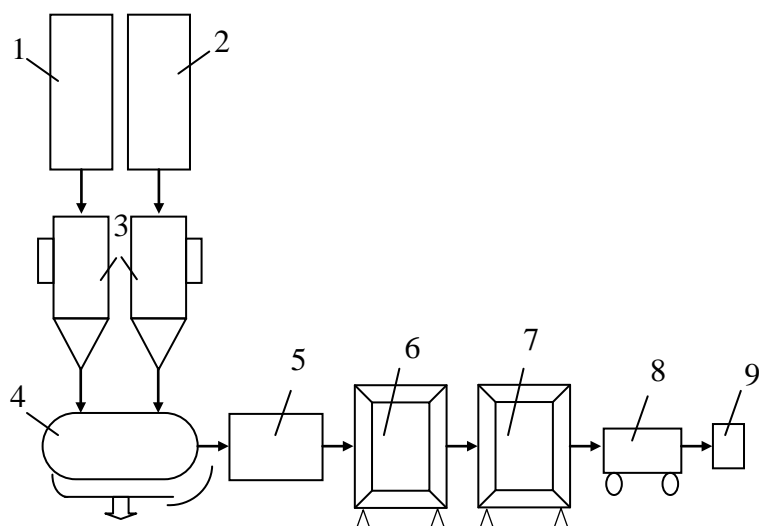
Aktiv komponent eritmaları shimdirilgan granula yoki tabletkalarni chinni likopchalarga solib elektr quritgichga joylashtiramiz va asta-sekinlik bilan soatiga 25°S dan oshirib, $120-130^{\circ}\text{S}$ gacha ko'tarib boriladi va bu haroratda 2 soat ushlab turamiz. So'ngra quritgichning haroratni soatiga 25°S dan oshirilib, 260°S gacha ko'tariladi va shu haroratda 5-6 soat ushlab turiladi. Bu sharoitda katalizator tarkibidagi namlik uchib ketadi va katalizator quruq holatga o'tadi.

Toblash

Qurigan katalizatoridagi aktiv komponentlarni va yoyuvchini oksid holiga o'tkazish uchun, ya'ni tuzlarni parchalash uchun uni toblash pechiga joylashtirib, yuqori haroratda qizdiriladi (toblanadi). Buning uchun pechning haroratini soatiga 50°S dan oshirilib 600°S gacha etkaziladi (bunda nikel va molibden tuzlari parchalanadi) va shu haroratda 6-8 soat ushlab turiladi. Ko'rsatilgan vaqt tugagandan keyin harorat soatiga $50-60^{\circ}\text{S}$ dan kamaytirilib, pech sovitiladi.

Elash

Katalizatorlarni toblash bosqichida ulardan ayrimlari yuqori harorat ta'sirida maydalanadi. Bu maydalangan bo'laklarni butun granula yoki tabletka shaklidagi katalizatorlar orasidan ajratib olish uchun ularni elaymiz. Elangan tayyor katalizatorlarni idishga solib, og'zini yaxshilab berkitib qo'yiladi.



3-rasm. Alyumonikelmolibden katalizatorini shimdirish usuli bilan tayyorlash chizmasi.

1 – nikel tuzini eritish uchun reaktor; 2 – molibden tuzini eritish uchun reaktor; 3 – o‘lchagichlar; 4 – shimdirgich; 5 – shamollatib quritish; 6 – quritish pechi; 7 – toblash pechi; 8 – elash; 9 – tayyor mahsulot (katalizator).

Tajriba ishi – 4

Temir bilan promotorlangan nikel-alyuminiy qotishma, panjarali katalizatorlarni tayyorlash

Keyingi yillarda skeletli katalizatorlar sanoat miqyosida keng qo‘llanilmoqda, xususan, organik birikmalarni gidratlash va gidridlash jarayonlarida. Skeletli katalizatorlarni tayyorlash uchun xom ashyo sifatida aktiv metallar va ko‘p komponentli qotishmalar kuchli elektrolitlar bilan qayta ishlanganda to‘liq yoki qisman erib, chiqib ketadigan komponentlar aralashmalari ishlatiladi. Qotishmani ishqor bilan qayta ishlanganda alyuminiy metali erib, g‘ovaklar hosil qiladi. Katalizator tayyorlash uchun kerakli materiallar, reaktivlar, idishlar va jihozlar:

1. Loy (shamot kukuni).
2. Asbest.
3. Nikel metali.
4. Alyuminiy metali.
5. Temir metali.
6. 3% va 20% li ishqor eritmasi (NaOH).
7. Quritish shkafi.
8. Mufel pechi.
9. SHaxtali pech.
10. Protiven.
11. Tigel.
12. Elak 0,5-1mm.
13. Hovoncha.

14. Kolba va temir tayoqcha.

15. Suv hammomi.

Skeletli katalizatorlarni laboratoriya sharoitida tayyorlash quyidagi bosqichlardan iborat:

1. O'tga chidamli tigelni tayyorlash.
2. Qotishma komponentlarini (nikel va alyuminiy metallari, promotor) tayyorlash.
3. Qotishmani olish.
4. Qotishmani maydalash va kerakli fraksiyani ajratib olish.
5. Maydalangan qotishmani ishqor bilan qayta ishlash.

O'tga chidamli tigelni tayyorlash

Hamirga o'xshash massa olish uchun maydalangan shamot, kaolinli loy va asbest qo'shib aralashtiriladi. Massani tayyorlash uchun ular quyidagi nisbatda olinadi: shamot 45%; kaolin loyi 50%; asbest 5%. Konussimon stakan yordamida sig'imi 0,2-0,25l bo'lgan tigel yasaladi. Tayyor bo'lgan tigel quritish shkafida 150°S quritiladi va 500-600°S da mufel pechida toblanadi.

Qotishma komponentlarini tayyorlash

Qotishmani tayyorlash uchun komponentlar quyidagi nisbatda olinadi: Ni-47%; Al-52%; Fe-1%. nikel metali ma'lum o'lchamda maydalanadi, yuviladi, quritiladi va kerakli miqdori tortib olinadi. Xuddi shu usulda alyuminiy metali va temir metali ham tayyorlanadi.

Qotishmani olish

Toblangan va sovutilgan tigelga 3-10 sm kattalikdagi alyuminiy metali bo'lakchalari solinadi va 1000-1200°S gacha qizdirilgan pechga qo'yiladi. Alyuminiy metali erigandan so'ng uning shlaki olib tashlanadi va unga nikel metali qirindilari 2,0-2,5mm solinadi. Tigeldagi aralashmani vaqti-vaqti bilan temir tayoqcha bilan aralashtirib turiladi. Promotor sifatida 1% temir metali olinadi, temir metali solinayotgan paytda, pech harorati 1400-1500°C ga etgan bo'ladi. Bu haroratda temir tayoqcha erib qotishma tarkibiga kiradi. Nikel va alyuminiy aralashma (qotishma) pechdan olinadi, shlaklar yuzasidan olib tashlanadi. Toza qotishma oldindan tayyorlab qo'yilgan, zanglamaydigan metallardan yasalgan qolipga quyiladi.

Qotishmani maydalash va kerakli fraksiyalarga ajratish

Qotishma normal haroratgacha sovutilganidan so'ng qoliplardan olinadi va maydalagich yoki valikli tegirmonda maydalanadi va elanib idishga solinadi. Tayyor mahsulot kulrang holdagi qotishma bo'lib, juda mustahkam, yaxshi issiq o'tkazuvchan bo'ladi. Qotishma donachalari laboratoriya ishlari uchun 0,5-1,0 mm, sanoatda ishlatish uchun 8-15 mm o'lchamda olinadi.

Qotishmani ishqor bilan qayta ishlash

Maydalangan qotishma katalizatorining 0,5-1,0 mm maydalangan fraksiyasidan 0,5 l olib, hajmi 1,5-2,0 l bo'lgan tagi silliq kolbaga solinadi va uning ustiga 500 ml 3% li NaOH eritmasi quyiladi. Bunda shuni e'tiborga olish kerakki 1 l katalizatorga ishqorning 3% suvli eritmasidan 6 l sarflanishi kerak. Kolbadagi reaksiya xona

haroratida yaxshi borishi uchun har 15 minutda aralastirib turish kerak. Ma'lum vaqtdan so'ng (reaksiya tugagach) yana ishqorning 3% li eritmasidan solinadi. Bu jarayon uch marotaba qaytariladi va 80-90°S darajagacha ko'tariladi. So'ngra katalizator NaOH ning 20% li eritmasi bilan bir marta qayta ishlanadi (30 daqiqa davomida).

Aktivlangan katalizator distillangan suv bilan pH=7 bo'lguncha yuviladi. Tayyor katalizator suv ostida saqlanadi, chunki ochiq aktivlangan metallar havoda kislorod bilan reaksiyaga kirishib, yana oksid holiga o'tadi. 2-jadvalda 100 g qotishma katalizatori tayyorlashni material balansi keltirilgan

2-jadval.Qotishma katalizatorini olishning material balansi

Berilgan			Olingan		
Komponentlar	Miqdor		Komponentlar	Miqdor	
	g	%		g	%
Nikel	14,1	47,0	Katalizator	26,5	88,3
Alyuminiy	15,6	52,0	SHlak	3,0	10,0
Temir	0,3	1,0	Yo'qotish	0,5	1,7
Jami:	30,0	100,0	Jami:	30,0	100,0

Ilova

Asosiy katalitik reaksiyalar va katalizatorlar

Reaksiya chizmasi	Mahsulot	Asosiy qattiq katalizatorlar
Oksidlanish qaytarilish reaksiyalari		
1	2	3
1.Oksidlanish $SO_2 \xrightarrow{O_2} SO_3$	Sulfat kislota	Pt, V ₂ O ₅ ishqoriy metal-lar sulfatlari bilan, Fe ₂ O ₃
$CO \xrightarrow{O_2} CO_2$	Gazlar va havoni CO dan tozalash	(Mn, Cu, Co, Ag oksid-lari aralashmasi), Pt, Pd Pt, Pd, CoO, CuO, V ₂ O ₅ ,

$H_2, CH_4 \xrightarrow{O_2} CO_2 \text{ va } H_2O$	Gazlar va xavoni tozalash	NiO
$NH_3 \xrightarrow{O_2} NO$	Nitrat kislotasi	Pt, Pd, Rh qotishmasida; Co ₃ O ₄ birga Fe ₂ O ₃ + Cr ₂ O ₃
$HCl \xrightarrow{O_2} H_2O + Cl_2$	Xlor	CuSO ₄ ; CrCl ₃
$CH_3OH \xrightarrow{O_2} HCHO$	Formaldegid	Ag; Cu; temir molibdat
$CH_4 \xrightarrow{O_2} HCHO$	>>	Alyumosilikatlar, modifitsirlangan magniy oksidi; qalay oksidi
$CH_2 = CH_2 \xrightarrow{O_2} \begin{array}{c} O \\ / \quad \backslash \\ CH_2 - CH_2 \end{array}$	Etelen oksidi	Ag
$CH_2 = CH_2 \xrightarrow{O_2} CH_3CHO$	Atsetaldegid	Pd va Cu tuzlari
$CH_3CHO \xrightarrow{O_2} CH_3COOH$	Sirka kislotasi	Mn va Co tuzlari (suyuq fazada)
$C_{10}H_8 \xrightarrow{O_2} C_8H_4O_3$	Ftal anhidridi	V ₂ O ₅ + K ₂ SO ₄
$C_6H_4(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} C_8H_4O_3$	>>	V ₂ O ₅
$C_6H_6 \xrightarrow{O_2} C_4H_4O_3$	Malein anhidridi	V ₂ O ₅ + MoO ₃
$C_6H_6CH_3 \xrightarrow{O_2} C_6H_5CHO$	>>	V ₂ O ₅ ; WO ₂ + MoO ₂ ; CuSO ₄
$CH_2 = CH - CH_3 \xrightarrow{O_2} CH_2 = CH - CHO$	Benzaldegid	CuO; SnO ₂ + Sb ₂ O ₃ ; vismutning molibdati va

$CH_2 = CH - CH_3 + NH_3 + 1,5O_2 \rightarrow CH_2 = CH - CN + 3H_2O$ $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ <p style="text-align: center;">2. Hidridlash</p> $N_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$ $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ $nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n-1)H_2O$ $nCO + 2nH_2 \rightarrow nH_{2n}$ $C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$ $\begin{array}{ccc} CH_2OCOR & & CH_2OCOR_1 \\ & & \\ CHOCOR + 3H_2 \rightarrow & & CH_2OCOR_1 \\ & & \\ CH_2OCOR & & CH_2OCOR_1 \end{array}$	<p style="text-align: center;">Akrolein</p> <p style="text-align: center;">Akrilonitril</p> <p style="text-align: center;">Sintez-gaz</p> <p style="text-align: center;">Vodorod</p> <p style="text-align: center;">Ammiak</p> <p style="text-align: center;">Metanol YUqori spirtlar</p> <p style="text-align: center;">Sintez uchun uglevodorodlar</p>	<p style="text-align: center;">volframati</p> <p style="text-align: center;">Vismutning molibdati; qalay va surma oksidlari</p> <p style="text-align: center;">Ni</p> <p style="text-align: center;">Fe₂O₃+Cr₂O₃; ZnO+Cr₂O₃ + + CuO; Cu(CrO₂)₂</p> <p style="text-align: center;">Promatorlangan Fe(K₂O, Al₂O₃, SiO₂, CaO vabosh- qalar)</p> <p style="text-align: center;">ZnO + Cr₂O₃ (CuO + K₂O)Fe; promatorlangan karbid</p> <p style="text-align: center;">Co+ThO₂+MgO; Fe+Cu, promatorlangan Fe; Ni;</p> <p style="text-align: center;">Cr₂O₃ + ZnO</p> <p style="text-align: center;">Ni, Ni — Al</p>
--	--	--

<p>R- radikallar $C_{17}H_{33}$- to‘yin-magan uglevodorodlar, $C_{17}H_{35}$- to‘yingan uglevodorodlar</p> <p>Toshko‘mir (4% atrofida H_2) (12-17% H_2) suyuq uglevodorod-lar</p> $CO \xrightarrow{H_2} CH_4 + H_2O$ $CH_2 = CH_2 \xrightarrow{H_2} \rightarrow CH_3 - CH_3$ $RS \xrightarrow{H_2} RH_2 + H_2S$ $C_6H_5 \xrightarrow{H_2} C_6H_{12}$ $C_6H_5NO_2 \xrightarrow{H_2} C_6H_5NH_2$ <p>bug‘lari</p> <p>3. Degidriirlash</p> $C_6H_{10} \rightarrow H_2 + C_6H_8 \rightarrow \rightarrow H_2 + C_4H_6$ $C_6H_5C_2H_5 \rightarrow H_2 + + C_6H_5CH = CH_2$ $C_6H_{14} \rightarrow 4H_2 + C_6H_5$	<p>Qattiq yog‘lar</p> <p>Motor yoqilgisi</p> <p>Gazlarni tozalash</p> <p>To‘yinmagan uglevodorodlardan gazlarni tozalash</p> <p>Neft mahsulotlarini oltingu-gurtli birikmalardan tozalash</p> <p>Aromatik uglevodorodlarni gidridlash</p> <p>Butadien</p> <p>Stirol</p>	<p>Fe, Mo va W sulfidlarivaoksidlari</p> <p>Ni + Cr_2O_3</p> <p>Pt, Ni</p> <p>Co va Mo oksidlari va sulfidlari</p> <p>Ni, Co, Pd, Pt</p> <p>Ni</p> <p>Cr_2O_3; Ni fosfat + Cr_2O_3</p> <p>Fe, Cr, K, Mg, Ca, Cu birikmalari Pt, Ni</p>
---	---	---

<p>5. Uglevodorodlar krekingi ugevodorodlar $C_{10} - C_{15} \rightarrow C_6 - C_{12}$</p> <p>6. Izomerizatsiya Butan \rightarrow izobutan</p> <p>7. Uglevodorodlarni alkillash $C_6H_6 + CH_2 = CH - CH_3 \rightarrow$ $\begin{matrix} CH & CH & CH \\ & & \\ C_6H_6 \end{matrix}$</p> <p>8. Polikondensatsiya</p> <p>1. Riforing</p> <p>2. Hidrokreking</p> <p>3. $C_2H_5OH \rightarrow CH_2 = CH -$ $-CH = CH_2 + H_2 + 2H_2O$</p>	<p>Poliizobutelen</p> <p>Motor yoqilg'isi</p> <p>Izobutan</p> <p>Fenol olish uchun kumol</p> <p>Fenol ishlab chiqarish uchun kumol.</p> <p>Bifunksional katalizatorlarda boradigan murakab jarayonlar.</p> <p>YUqori oktanli benzin, aromatik uglevodorodlar</p> <p>Dizel yoqilg'isi va benzin</p> <p>Butadien</p>	<p>Amorf va kristall alyumosilikatlar</p> <p>Alyumosilikatlar; $AlCl_3$; fosfat</p> <p>YOyuvchilarda H_3PO_4</p> <p>Ftorlangan Al_2O_3 dagi Pt molibden oksididagi Al_2O_3; Al_2O_3;dagi Cr_2O_3;</p> <p>Seolitdagi Pt Ni; alyumokobaltmolibden katalizatori</p> <p>ZnO, Al_2O_3, MgO va bosh-qa oksidlar aralashmasi</p>
---	--	--

GLOSSARIY

-A-

Absorbent	absorbent(so‘radigan, shimadigan)	Абсорбент (рассасывающий, поглощающий)
absorbent carbon Absorber	aktivlanganko‘mir yutuvchi, yutgich, amortizator, zarbyumshatgich	активированный уголь Поглотитель, амортизатор,
absorption absorption factor	Yutish yutish(singdirish) koeffitsiyenti	Поглощение Коэффициент поглощения
absorptive power Additives Adsorbent	Yutishqobiliyati qo‘shilmalar adsorbent, siriyutuvchi, yutuvchi modda	погложительная Присадки адсорбент, адсорбирующее вещество
Adsorber	adsorber, yutuvchi, singdiruvchi	адсорбер, поглотитель
Adsorption	adsorbsiya, yuzaki singish, shimilish, yutilish: yutish, singdirish	Адсорбция, поглощаются, поглотить
aromatic oil Asphalt	aromatli(xushbo‘y)neft asfalt, bitum(uglevodoroddan iborat smolali moddlarning, mas.,neft, gudron, asfalt va sh.k.ning umumiy nomi)	ароматическая нефть Асфальт, битум

-B-

back reaktion back run	qaytariluvchi reaksiya qaytariluvchi(tiklovchi)jaray on	обратная реакция обратный процесс
batch fractionating	davriy tozlash	Периодическая ректификация
Bitumen	bitum(uglevodoroddan iborat smolali moddalarning, mas., neft gudron,asfalt va sh.k.larning umumiy nomi); asphalt	битум, асфальт

-C-

Calorifier	kalorifer(issiq suv, bug‘ yoki issiq havo o‘tadigan quvurlardan iborat isitish	Калорифер
-------------------	--	-----------

calorimeter	qurilmasi) kalorimetr(issiqlik o'Ichaydigan asbob)	Калориметр
Catalysis	kataliz(katalizator tufayli kimyoviy reaksiyaning tezlashuvi yoki sekinlashuvi)	Катализ
Catalyst	katalizator(kimyoviy reaksiyani tezlashtiruvchi yoki sekinlashtiruvchi modda)	Катализатор
Catalytic	katalizga oid, katalitik, kataliz	каталитический
coiled tube	zmeyevik, burama(spiral)naycha	Змеевик
Coking	koksga aylantirish	коксование; спекание
compressed air concentration	siqilgan havo konsentratsiya (quyuqlik, to'yinganlik, boyiganlik darajasi)	сжатый воздух Концентрация
Concise condensate	qisilgan, siqilgan Kondensat	Сжатый конденсат; конденсировать сгущать; сжижат конденсированный, сгущённый; сжиженный
-E-		
Emulgator	Emulgator	Эмульгатор
Emulsify	emulsiyaga aylanuvchi	эмульгировать
Emulsion	Emulsiya	Эмульсия
endothermic	Endotermik	эндотермический
evaporating column	bug'lanish ustuni	выпарная колонна
exit gas	ishlatilgan gaz	отработанный газ
exothermal	Exotermik	экзотермический
-F-		
Faraday	faradey(1 faradey=96587 kulon)	Фарадей
Filter	tozalamoq, suzmoq; filtr	Фильтроват; фильтр
Filtration	Filtrlash	Фильтрование
fractional crystallization	fraksiyalarga ajralib kristallanish	фракционная кристаллизация
fractional distillation	fraksion haydash	фракционная перегонка

fractionating agent	rektifikatsiyalovchi omil	ректификационный агент
fractionating column	rektifikatsiyalovchi kolonnasi	колонна ректификации
furnace coke	temirli havosiz qizdirilgan ko'mir – koks	металлургический кокс
-G-		
Gaseous Gasoline	Gazsimon benzin; gazolin	Газообразный бензин; газолин
gas oil	gazli neft	газовая нефть
gas well	gaz qudug'i	газовая скважина
graphitic carbon	grafit ko'rinishdagi uglerod	углерод в виде графита
Guns	o'simlik shirasi; kaushuk; rezina(qatron)	смола; каучук; резина
-H-		
heat exchanger	issiqlik almashtiruvchi , uzatuvchi	Теплообменник
heat of(dis)solution	suyuqlanish issiqligi	теплота плавления
hess's law	gess qonuni	закон Гесса
homogeneity	bir jinslik, bir navlik; gomogenlik(bir jinslilik)	Гомогенность
homogeneous hydrofining	gomogen(bir jinslik) tozalash, gidrogenlash(biror moddaga vodorod birikishi gidrogenlanish, ba'zan qaytarilish ham deyiladi)	Гомогенный очистка
-I-		
Initiator	initsiator; tashabbuskor	Инициатор
-K-		
Kelvin	kelvin(mutlaq harorat shkalasi)	кельвин(шкала абсолютной температуры)
Kernel	mag'iz o'zak	Керосин
Kettle	qozon; reactor	котел; реактор
Kiln	pech; quritgich	печь; сушилка
kipp;s apparatus	kipp apparati	аппарат (прибор) киппа
Knocing	yonuvchan qarishmaning detonatsiyasi(juda tez portlashi, yonishi)	детонация горючей смеси

	-L-	
lean gas	ozgan gaz	тощий газ
le-chatelier's principle	le shatele tamoyili	Принцип Ле-Шателье
liquid oil	suyuq yoqilg'i	жидкое топливо
Lixiviation	singobga solish, ishqorga solib qaynatish	выщелачивание
Lubricant	moylashga tegishli material	смазочный материал
lubricating oil	surkaydigan(moylaydigan) moy	смазочные масла
	-N-	
Naphtha	ligroin(neft fraksiyasi, benzindan og'ir, kerosindan yengil)	Лигроин
	-O-	
Octane	oktan C_8H_{18} (suvda erimaydi, spirta oz eriydi, efirda eriydi)	Октан
octane level	oktan soni(ichki yonuv dvigatellarda ishlatiladigan benzinlarning yonilg'ilik sifatini belgilash uchun xizmat qiladigan kattalik)	октановое число
oil additives	moyga qo'shilmalar	присадки к маслам
oil coke	neft koksi	нефтяной кокс
	-P-	
Paraffin	parafin(asosan neftdan olinadigan mumsimon mahsulot)	Парафин
paraffinaceous	parafinlangan (parafinli)	Парафинистый
Parameter	Parameter	Параметр
partial pressure	qisman bosim	парциальное давление
pit-kiln	kokslaydigan pech	коксовальная печь
polyethylene(polythene)	polietilen($-CH_2-CH_2-$) _n (oq modda, odatdagi temperaturada hech qanday erituvchida erimaydi, suvda bo'kmaydi, gazlarni o'zidan o'tkazmaydi)	Полиэтилен
polypropylene	Polipropilen	Полипропилен
Porous	(CH_2-CH_2) ilma-teshik, g'ovak, g'alvirak, serkovak	Пористый

Precious precipitation column propionic acid	Qommatbaho cho'kadigan colonna propen kislota $C_3H_4O_2$ yoki $CH=CH-COOH$ (yoki akril kislota; suyuq modda, akroleinning oksidlanishidan hosil bo'ladi)	Осадок осадительная колонна пропионовая кислота (или акриловая кислота)
	-R-	
rare gas	inert(asl)gaz(geliy, argon, ksenon va sh.k.)	инертный (благородный) газ
Rectify	rektifikatsiya qilmoq; tozalamoq	Ректифицировать, очищать
recuperation recuperator	Rekuperatsiya rekuperator(qaytaruvchi)	Рекуперация Рекуператор
Refine	Tozalamoq	очищать, рефинировать; перерабатывать
reflux condenser	vertical(teskari)sovitgich	Вертикальный (обратный) конденсатор
Regenerate regeneration	tiklamoq, tiklanmoq tiklash, tiklanish	регенерировать Регенерация
Regulation	rostlash, stabillash, stabillashtirish	регулирование;стабилизаци ия
	-S-	
Saturation Scrubber	to'yintirish shlak, skrubber, gaz tozalagich	Насыщение скруббер, газоочиститель
Seasoning	havoda quritish; ushlab turish	сушка на воздухе; выдерживание
Separator smoke-black Sorbent	Separator qurum, qorakuya yutuvchi, singdiruvchi, sorbent	Сепаратор Сажа Сорбент
	-T-	
Tenacious	egiluvchan, qayishqoq; yopishqoq, yopishadigan	вязкий, липкий
Tenacity thermostat	Qovushqoqlik Thermostat	Вязкость термостат, стабилизатор температуры; терморегулятор
	-Z-	
Zeolite	seolit(umumiy formulasi $Me_xE_yO_{2y} \cdot nH_2O$)	Цеолит
zeolite process	seolitda qayta ishlash	обработка в цеолите

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М. МГУ.2001, 551с.
2. Каталитическая переработка углеводородного сырья А.С. Султанов, А.К. Хасанов, А.С. Сафаев и др./ вып. 2, М. 1995 с.3-14.
3. Бреслоу Р. Механизмы органических реакций. М. Мир. 2008. 280с.
4. И.И. КУЛАКОВА, Г.В. ЛИСИЧКИН. Каталитическая химия.
5. Ройтер В.А. Голодец Г.И. Введение в теории кинетики и катализа. Киев. 2001.
6. Методы исследования катализаторов и каталитических реакций. Новосибирск, «Наука» 2001. 152с.
7. Галимов Ж.Ф., Дубинина Г.Г., Масагутов Р.М. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. М. «Химия», 1993, 191с.
8. Бремер Г., Вендландт К.-П. Введение в гетерогенный катализ. М. «Мир», 1991, 359с.
9. Гельбштейн А.И., Аветисов А.К. Катализ в технологии органических производств. Хим. пром-сть. 1989. 11, с. 653.
10. Слинько М.М. Кинетика и катализ. 1995. т. 36. №6 с. 930.
11. Андреев Л.С., Хаджиев С. Химия и технология топлив и масел. 1991. №12. С. 25.
12. Уильям Л. Леффлер. Переработка нефти. ЗАО «Олимп – бизнес». М., 2001. 416с.
13. Страны мира, цифры и факты. Справочник. 2000. 206с.
14. Щелкачев В.Н. Отечественная и мировая нефтедобыча – история, современное состояние и прогнозы. М.-И. 2002. 132с.
15. Крылов О.В. // Кинетика и катализ. 1989. том. 40, №5. с. 752.
16. Мухленов И.П. и др. Технология катализаторов Под. ред. проф И.П. Мухленова. Л.: Химия, 1979. -328с.
17. Бремер Г., Вендландт К.П. Введение в гетерогенный катализ. -М.Мир,1991. 359с.
18. Успехи гетерогенного катализа в химии гетероциклических соединений. Сб. трудов. - Рига: Занятие, 1984. -175с.
19. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М.: Мир. 1973. -383с.
20. Рудин М.Г., Драбкин А.Е. Краткий справочник нефтепереработчика. – Л.: Химия, 1980. – 328 с.
21. Берг Г.А., Хабибуллин С.Г. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных остатков. – Л.: Химия, 1986 – 192 с.
22. Гейте Б., Кетцир Дж., Химия каталитических процессов. М.: Мир. 1991. 551с.

23. Страны мира, цифры и факты. -М.: Мир.Справочник. 2000. -206с.
24. Туробжонов С.М., Юлдашев Р.Х., Назарбеков М.К. Получение и исследование катализатора для облагораживание нефтяных дистиллятов -Т., 2002, №3, С. 87-90.
25. Сеньков Г.М., Козлов Н.С. Промышленные катализаторы риформинга. - Минск. «Наука и техника» 1986. -264с.
26. Мастрс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир. 1993.
27. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир. 1994.
28. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука 1986.
29. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования упорядоченной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск. Изд-во СО РАН, 2-ое изд. 2004. 442 с.
30. Дизисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск. Наука 1993. 380 с.
31. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. М.: Химия. 1991. 240 с.
32. Промышленный катализ в лекциях. №1, №2 2005 / Под ред. проф. А.С. Носкова. М.: Колвис. 2005 №1-136с, №2-128 с.
33. Основы химической технологии: Учеб. для студентов / Под. ред. проф. И.П. Мухленова М.: Высш. шк. 1991. 463 с.
34. Промышленный катализ в лекциях №1 и №2 //Под. ред. проф. А.С.Носкова. М.Колвис. 2005. №1-136с. №2-128с.
- 35.<http://www.chem.msu.su.ru>

MUNDARIJA

So'z boshi	3
Neft va gazni qayta ishlashda katalitik reaksiyalar va ularning ahamiyati.....	4
Katalitik jarayonlarning sanoatda tutgan o'rni va vazifalari.....	8
Gomogen kataliz va uning mexanizmi.....	13
Geterojen kataliz va uning mexanizmi	17
Katalizatorlarni tayyorlash usullari.....	30
Katalizatorlar zaharlari.....	34
Yoyuvchilar (tashuvchilar)	40
Katalizator va ularning turlari.	46
Sanoatda katalitik kreking jarayonida ishlatiladigan katalizatorlar.....	51
Katalizatorlarning asosiy xossalari.	62
Kataliz nazariyalari. Fizikaviy nazariya.....	64
Kimyoviy adsorbsiya.....	67
Neftni qayta ishlash texnologiyasida asosiy gidrogenizatsiya jarayonlari.	70
A.a.balandinning multiplet nazariyasi.....	77
N.i.kobozevning aktiv ansambllar nazariyasi.	83
G. Teylorning energetik nazariyasi.	87
Katalizatorning fizik kursatkichlarini uning katalitik xossasiga ta'siri...	91
Katalizatorlarning zichligini va turgunligini aniqlash katalizatorlar aktivligini tiklash usullari.....	96
Katalizatorlar aktivligini tiklash usullari.....	99
«Sanoat katalizi» fanidan amaliy mashg'ulotlarning asosiy shartli belgilari	107
1-Amaliy mashg'ulot . Kontakt massalarini tayyorlash.....	109
2- Amaliy mashg'ulot. Katalizatorlar va yoyuvchilarga shakl berish....	111

3- Amaliy mashg‘ulot. Tabiiy katalizatorlar va ularni aktivlash.....	120
4- Amaliy mashg‘ulot. Seolitli katalizatorlar.....	122
Aromatik uglevodorodlarni gidrirlashda ishlatiladigan nikel-volframli katalizatorlar.....	128
Uglevodorod gazlarini suv bug‘i bilan konversiyalash katalizatori.....	128
Ammiakni oksidlashdagi to‘rsimon platina katalizatori.....	130
Ammiak sintezining temirli katalizatorlari.....	131
Riforming katalizatorlari.....	133
Katalitik kreking jarayonida ishlatiladigan katalizator (yoyuvchi) alyumosilikatni tayyorlash.....	136
Katalizatorlarni laboratoriya sharoitida tayyorlash. (laboratoriya ishlari) Tajriba ishi – 1. Alyumonikelmolibden katalizatorini tayyorlash texnologiyasi.....	140
Tajriba ishi –2. Alyumonikelmolibden katalizatorini quruq usul bilan tayyorlash.....	142
Tajriba ishi – 3. Shimdirish (yutdirish) usuli bilan katalizator tayyorlash.....	145
Tajriba ishi – 4. Temir bilan promotorlangan nikel-aluminiy qotishma, panjarali katalizatorlarni tayyorlash	147
Glossariy.....	156
Foydalanilgan adabiyotlar.....	161