

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА
МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

ҚАРШИ МУҲАНДИСЛИК - ИҚТИСОДИЁТ ИНСТИТУТИ

САНОАТ КАТАЛИЗИ ФАНИДАН

**МАЪРУЗА МАТНЛАРИ
ТЎПЛАМИ**

ҚАРШИ – 2013 йил

Тузувчилар:

асс. Ф.Ф.Даватов

Такризчилар:

т.ф.н.дос. С.Лутфуллаев

т.ф.н.дос. З.Рўзиева

Ушбу маъруза матнлар тўплами Б5320400 «Кимёвий технология» ёъналиши талабалари фойдаланиш учун тайёрланган. Маърузалар матни кўрсатилган ихтисосликка оид ўқув дастури асосида ёзилган.

Маърузалар матни “Кимёвий технология” кафедрасининг 20__ йил ____ ____ даги ____-сонли, Саноат технологияси факультети Услубий комиссиясининг 20__ йил ____ ____ даги ____ - сонли, институт Услубий Кенгашининг 20__ йил ____ ____ даги ____ - сонли йиғилишларида кўриб чиқилиб тасдиқланган.

МУНДАРИЖА

- 1 Кириш
- 2 1-Маъруза. «Катализнинг аҳамияти ва унинг назарий асослари»
- 3 2- Маъруза. «Каталитик жараёнларни саноатда тутган ўрни ва вазифалари»
- 4 3- Маъруза. «Гомоген катализ ва уни бориш механизми»
- 5 4- Маъруза. «Гетероген катал»
- 6 5- Маъруза. «Каталлизаторлар ҳақида»
- 7 6- Маъруза. «Каталлизатор заҳарлари»
- 8 7- Маъруза. «Ёювчилар (ташувчилар)»
- 9 8- Маъруза. «Каталлиз назарияси»
- 10 9- Маъруза. «Кимёвий адсорбция»
- 11 10- Маъруза. «А.А. Баландиннинг мультиплет назарияси»
- 12 11- Маъруза. «Н.И. Кобозевнинг ансамбллар назарияси»
- 13 12- Маъруза. «Г.Тейлорнинг энергетик назарияси»
- 14 13- Маъруза. «Каталлизаторнинг айрим физик хусусиятлари»
- 15 14- Маъруза. «Каталлизаторнинг стабиллигини (турғунлигини) аниқлаш»
- 16 15- Маъруза. «Каталлизатор тайёрлашда ишлатиладиган асосий ёювчилар»
- 17 16- Маъруза. «Алюминий оксидини тайёрлаш»

КИРИШ

Катализ сўзи грекча бўлиб, унинг маъноси парчаланиш ёки емирилиш демакдир. Лекин катализатор тушунчаси бутунлай бошқа маънони билдиради. Реакцияни тезлатувчи моддалар катализаторлар деб, улар иштирокида борувчи реакциялар эса каталитик реакциялар ва бундай реакцияларни бориш ҳодисасини катализ деб аталади.

Катализ шодисаси табиатда жуда кўп учрайди. Ўсимлик ва ҳайвон организмидаги кўпчилик жараёнлар биокатализаторлар (ферментлар) таъсирида бўлади. Бундай катализаторларнинг баъзилари қадим замонларда ҳам маълум бўлиб, уларни инсон ўз эҳтиёжи учун (масалан, ҳамир ошириш, узум ва меваларни бижғитиб спиртли ичимликлар ва сирка олиш учун) фойдаланганлар.

XVII асрда кимё фани тараққий этиши натижасида саноат мақсадлари учун сунъий катализаторлар яратилди.

Ҳозирги вақтда катализдан кимё саноатининг деярли ҳамма соҳасида кенг фойдаланилади. Катализ ёрдамида янги моддалар ҳосил қилишга муваффақ бўлинди.

Катализатор қўлланилганда технологик жараёнлар соддалаштирилиб, саноат ускуналарининг техника иқтисодий кўрсаткичлари анчагина кўтарилади. Катализ ҳодисасини текширишда, олинган натижалар кимё саноатини (талабларига бевосита жавоб бергани учун) катализ ҳодисасига қизиқиш жуда кўпайди ва бу соҳада анчагина муваффақиятларга эришилди. Сунъий каучук олиш, водород ва азотдан аммиак олиш, сунъий усуллар билан спирт, полимерланиш жараёнлари ёрдамида турли пластмассалар олишда, ёқилғи саноатида, шунингдек, саноатнинг бошқа тармоқларида кенг равишда катализаторлардан фойдаланилади. Ҳозирги кимё саноатининг катализатор ишлатилмайдиган тармоғи жуда кам.

Яқингача, асосан катализ жараёнлар амалиётигагина аҳамият бериб келинган эди, фақат сўнгги вақтлардагина унинг назариясига алоҳида эътибор берилди бошланди. Катализ назариясини яратишда МДХ олимлари А.А. Баландин, Н.И. Кобозев, С.З. Рогинский, Г.К. Боресков, Б.А. Казанский, А.С. Султанов ва бошқалар муҳим ўрин тутганлар.

Республикамызга нефтни қайта ишлаш саноати янги жараёнларининг кириб келиши рангсиз нефть маҳсулотларини (бензин, керосин, дизель ёқилғиси) кўплаб ишлаб чиқаришга олиб келмоқда.

Нефтни комплекс қайта ишлаш соҳасида, айниқса, юқори сифатли нефть маҳсулотлари – бензин, керосин, дизель ёқилғиси, мойлар, спиртлар, пластификаторлар, қаттик

парафинлар ва бошқа қимматбаҳо қимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқариш учун янги каталитик жараёнларни саноатга татбиқ қилиш билан бир вақтда (каталитик крекинг, каталитик риформинг, алкиллаш, полимерлаш, гидротозалаш ва ҳоказо жараёнлар учун) янги катализаторларни синтез қилиш ва саноатга жорий қилиш лозим. Бир реакторда юкланган полифункционал катализатор ёрдамида икки-уч жараённи олиб бориш юқорида кўрсатилган камчиликларга барҳам беришга ёрдам беради.

Нефтни қайта ишлаш ва нефтқимёси саноатида ҳозирги вақтда саноат миқёсида жуда кўп катализаторлар ишлаб чиқарилмоқда, улар асосан Россия Федерациясида ва бошқа мамлакатларда амалга оширилмоқда.

Реакцияларни гетероген фазада олиб бориш учун қаттиқ катализаторлар керак. Саноатда ишлатиладиган катализаторларнинг асосини қаттиқ катализаторлар ташкил қилиб, улар хиссасига 80% тўғри келади. Ишлаб чиқаришга тавсия қилинаётган катализаторлар юқори даражада актив бўлишлари керак, бу эса ўз навбатида катализаторнинг юзасига боғлиқ бўлиб, у катализаторни тайёрлаш усуллари ва уларни реакцияда ишлатишдан олдин қайта ишлашга боғлиқдир. Қаттиқ катализаторларга қўйиладиган асосий талаблар: унинг активлиги, барқарорлиги (турғунлиги), танловчанлиги (селективлиги), узоқ муддат ишлаши, заҳарларга ва юқори ҳароратга чидамлилиги, регенерирлашнинг осонлиги, тайёрлашнинг соддалиги ва арзонлиги. Катализаторнинг ишга яроқлилиги (активлиги) уни тайёрлашда ишлатилган материалларга ва ишлаб чиқариш шароитига боғлиқдир.

Катализаторнинг узоқ муддат ишлаши, унинг оптимал иш шароитини тўғри олиб боришга боғлиқдир. Ишлаш шароитларига риоя қилмаслик катализаторнинг тезда ишдан чиқишига олиб келади. Ҳозирги замон катализаторлари мураккаб ва кўп компонентли аралашмалар ва бирикмалардан тузилган бўлиб, уларнинг таркибига активловчи (промотор) қўшимчалар киритилган бўлади.

Катализаторларни тайёрлаш учун кўпинча нитрат тузларининг ёки органик карбон кислота тузларининг эритмаларидан фойдаланилади, чунки уларни ҳарорат билан ишлов берилганда тезда парчаланиб, газлар учуиб кетади. Сульфатлар ва галогенидларни ишлатиш таклиф қилинмайди, чунки SO_4^{2-} ва Cl^- ионлари гелларга (ёювчи) адсорбцияланиб, тайёр катализаторнинг активлигини пасайтиради.

1-МАЪРУЗА.

КАТАЛИЗНИНГ АҲАМИЯТИ ВА УНИНГ НАЗАРИЙ АСОСЛАРИ

Режа:

1. Катализнинг классификацияси (таснифи).
2. Катализнинг умумий хусусиятлари.
3. Катализаторларнинг реакция мувозанатига таъсири.
4. Катализатор таъсирида қайтар реакцияларининг тезланиши.

1. Каталитик реакциялар ва уларнинг аҳамияти

Катализаторлар реакциянинг активланиш энергиясини камайтиради. Реакцияни тезлиги активланиш энергиясига тескари пропорционал эканлигини биламиз. Қандай бўлмасин бирор реакция катализаторсиз сезиларли тезлик билан борса, бу ҳол реакциянинг активланиш энергияси, ҳатто катта энергия захирасига эга бўлган молекулаларнинг энергиясидан ҳам юқори эканлигини кўрсатади.

W , W_k – реакция тезлиги, катализаторсиз ва катализатор иштирокида

E – активланиш энергияси бўлсин.

Катализатор реакциянинг активланиш энергиясини маълум шароитда молекулаларни ўзаро кучини енга оладиган даражага қадар камайтиради, натижада реакция тезлиги ошади ($W_k > W$). Демак катализаторларнинг реакциялар тезлигини оширишига асосий сабаб, катализатор иштирокида реакцияни активланиш энергиясини камайишидир ёки унинг парчланишидир ($E \rightarrow E_1 + E_2 + E_3$). Турли катализаторлар реакцияни активланиш энергиясини турли даражагача камайтиради.

Қуйидаги жадвалда айрим моддаларни гидрогенлаш реакциясини активланиш энергиясининг, турли катализаторлар иштирокида қандай камайиши кўрсатилган (1 - жадвал).

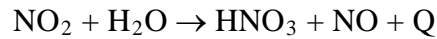
1 – жадвал

Айрим моддаларни активланиш энергияси.

Катализатор/ Моддалар	Активланиш энергияси (кал/моль)			
	Pt/ Асбест	Pt/ кўмир	Pd	Ni
<i>Гексагидробензол</i>	18040	18040	15300	9170
<i>Декагидронафталин</i>	18990	18890	-	-
Пиперидин	1930	-	16250	-

1.1. Катализнинг классификацияси (синфланиши)

Катализ реакцияни бориш шароитига ва реакция механизмига қараб икки хил классификацияланади, яъни гамоген ва гетероген катализга бўлинади. Гамоген катализда реагентлар ва катализатор бир мухитда, бир хил агрегат ҳолатда бўлади. Масалан, эфирларни ишқорланиш реакциясида, реагент эфир-суюқлик, катализатор кислота-суюқлик, нитроз усули билан HNO_3 олишда эса, реагент ҳам катализатор ҳам газдир.



Гетероген катализда реагентлар ва катализаторлар турли мухитда, турли агрегат ҳолатда бўлади. Масалан, аммиакни синтез реакцияси ($3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$) да реагентлар газ ҳолатда, катализатор (Fe, Pt) эса қаттиқ ҳолатда бўлади. Бу хилда синфлаш фақат расман бўлибгина қолмасдан, характерлидир.

Амалда кенг тарқалган катализ – гетероген катализ бўлиб, кимё саноатида 80% маҳсулот шу катализ ёрдамида олинади. Катализ реакциянинг механизмига қараб, кислота – асос катализи билан оксидланиш-қайтарилиш катализига бўлинади.

Кўпчилик гамоген катализлар кислота – асос катализи механизми билан, гетероген катализ эса, асосан оксидланиш – қайтарилиш катализи – алмашиш механизми билан боради.

1.2. Катализнинг умумий хусусиятлари

Катализаторлар сайлаш (селективлик) хоссасига эга

Ҳамма кимёвий реакциялар учун умумий катализатор бўлмайди. Маълум реакцияни ёки реакциялар гуруҳини, айрим катализаторгина тезлатади. Бирор реакцияни тезлатадиган катализатор бошқа реакция учун катализатор бўла олмаслиги мумкин. Реакция бир нечта йўналишда бориш мумкин бўлса, маълум катализатор, маълум йўналишнигина тезлатади. Масалан, этил спиртини турли катализаторлар ёрдамида парчалаб, бир қанча йўналишда олиб бориши мумкин (2 – жадвал).

2 – жадвал.

Этил спиртини турли катализаторлар ёрдамида парчалаш.

Катализаторлар	Реакциянинг йўналиши
Махсус Cu(200-	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2$

250 ⁰ C)	этилацетат эфир
Al ₂ O ₃ (350 ⁰ C)	C ₂ H ₄ + H ₂ O этилен
Al ₂ O ₃ (250 ⁰ C)	(C ₂ H ₅) ₂ O + H ₂ O ацетон (кетон)
Активланган Cu(200 ⁰ C)	CH ₃ CHO + H ₂ сирка алдегиди
ZnO·Cr ₂ O ₃	CH ₂ =CH·CH=CH ₂ 1,3- бутадиен (дивинил)
NaC ₂ H ₅ O	C ₄ H ₉ OH + H ₂ O бутанол

Катализаторларнинг селективлигидан, катализаторнинг маълум реакцияни йўналишини тезлатишидан саноатда кенг фойдаланилади. Катализаторнинг бу хоссаси керакли реакция йўналишинигина тезлатиши ҳамда қўшимча реакцияларни боришига йўл қўймайди.

1.3. Катализаторларни реакция мувозанатига таъсири

Катализаторлар назарий йўл билан ҳисоблаб топилганига қараганда кўп маҳсулот ҳосил қилишга ёрдам бермайди. Яъни мувозанат константасининг қийматини ўзгартирмайди ($f(k) = \text{const}$). Катализаторлар назарий жиҳатдан ҳосил бўлиши керак бўлган маҳсулот миқдорини қисқа вақт ичида олишга имкон беради холос, масалан, $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$ реакциянинг мувозанати катализаторларсиз ва турли катализаторлар иштирокида мукамал текширилган. 350⁰C да HJ нинг диссоцияланиш даражаси катализаторларсиз 0,186 га, Pt катализатор иштирокида эса 0,19 га тенг бўлган.

1.4. Катализатор таъсирида қайтар реакциянинг тезланиши

Катализаторнинг реакция мувозанатини силжитмаслигидан, улар тўғри ва тесқари реакциялар тезлигини бир хилда оширади деган хулоса келиб чиқади. Масалан,



Бу реакция босим остида турли катализаторлар (ZnO, CrO₃ ва бошқалар) иштирокида олиб борилади. Улар юқори босимда реакцияни чапдан ўнгга, паст босимда эса ўнгдан чап томонга тезлатади. Яна бир мисол: Бу реакция



Pt, Pd, Ni катализаторларида тезлашиб $200-240^{\circ}\text{C}$ да бензол фақат циклогексанга, $260-300^{\circ}\text{C}$ да эса циклогексан деярли тўла парчаланиб, бензол ва водородга айланади. Оралиқ температурада $240-260^{\circ}\text{C}$ да эса бу моддаларни ҳаммаси мавжуд бўлади.

2.МАЪРУЗА.

КАТАЛИТИК ЖАРАЁНЛАРНИ САНОАТДА ТУТГАН ўРНИ ВА ВАЗИФАЛАРИ

РЕЖА:

1. Катализатор тўғрисида умумий тушунчалар.

2. Катализаторли реакцияларни бориш механизми.
3. Реакцияларнинг активланиш энергияси.

Яқин йиллар ичида ўзбекистон нефть, газ ва газоконденсат қазиб олиш бўйича МДХда етакчи ўринлардан бирини эгаллади. Бу эса республикада юқори сифатли ёқилғи ишлаб чиқаришга ва келгусида кимё саноати учун маҳсулотлар етказиб берадиган хом ашё базасини ташкил этишга ёрдам беради. ўзбекистонда табиий газ конлари ва уларнинг захиралари жуда кўп. Бу эса газ қазиб олинганда чиқадиган (газ билан) газоконденсатни ишлаб чиқаришни кўпайтиради. Шунингдек нефтнинг ҳам захиралари катта, шунинг учун Бухоро нефтни қайта ишлаш заводи 1997 йил ишга туширилди (қуввати 5,5 млн. т/йил, газоконденсат бўйича).

Газоконденсатларни юқори сифатли эканлиги – уларни таркибида нафтен ва ароматик углеводородларнинг кўплиги (70% гача) ва ундаги смола – асфальтенли бирикмаларни деярли йўқлиги, олтингугуртли органик бирикмаларни камлиги, улардан нефткимё саноати учун ва бошқа кимёвий маҳсулотлар олиш учун қимматбаҳо хом ашё эканлигини кўрсатиб турибди.

Нефтни қайта ишлаш саноатига янги жараёнларнинг кириб келиши рангсиз (бензин, керосин, дизель ёқилғиси) нефть маҳсулотларини кўплаб ишлаб чиқаришга олиб келди. Республикада халқ хўжалигини нефть маҳсулотларига бўлган эҳтиёжини қондириб, ҳозирда, нефть ва нефть маҳсулотлари мустақиллигига эришишга муваффақ бўлинди.

Лекин нефть қайта ишлаш саноатининг ва бошқа соҳаларнинг ютуқлари қанча юқори бўлмасин – уларни ривожланишини техникавий даражаси жаҳон техника даражасидан, маҳсулотларни комплекс қайта ишлаш соҳасида, айниқса, юқори сифатли нефть маҳсулотлари – бензин, керосин, дизель ёқилғиси, мойлар, спиртлар, пластификаторлар, қаттиқ парафинлар ва бошқа қимматбаҳо кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқаришда орқада қолмоқда.

Бу масалаларни ҳал қилиш учун янги каталитик жараёнларни саноатга тадбиқ қилиш билан бир пайтда (каталитик крекинг, каталитик риформинг, алкиллаш, полимерлаш, гидротозалаш ва ҳоказо жараёнлар учун) янги катализаторларни синтез қилиш ва саноатга жорий қилиш керак. Бир реакторда, полифункционал катализатор ёрдамида икки-уч жараённи олиб бориш юқорида кўрсатилган камчиликларга барҳам беришга ёрдам беради.

Янги катализаторларни яратиш, саноат миқёсида синаб кўриш кўп вақт талаб қилади, шунинг учун илмий текширув ишларини олиб бориш учун янги ускуналарни қўллаш керак бўлади. Бу эса илмий-тадқиқот ишларни бажариш учун кетадиган вақт ва харажатларни анча камайтиради. Бу ерда аналитик таҳлилда қўлланиладиган хроматограф ва физик-кимёвий анжомлар, уларни тадқиқ қилиш масаласи туради.

Нефтни қайта ишлаш ва нефткимёси саноатида ҳозирги вақтда саноат миқёсида жуда кўп катализаторлар ишлаб чиқарилмоқда. Лекин бу катализаторларни кўпчилиги 20-30 йил аввал яратилиб саноатга тадбиқ этилган. Янги назариялар асосида тайёрланган ва тадбиқ этилган катализаторлар деярли йўқ.

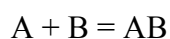
2.1. Катализатор тўғрисида умумий тушунчалар

Катализаторлар – булар шундай моддаларки, реакцияга киришаётган реагентлар билан кўплаб оралиқ реакцияларга киришиб, реакцияни механизмини ўзгартириб, уни тезлигини оширади.

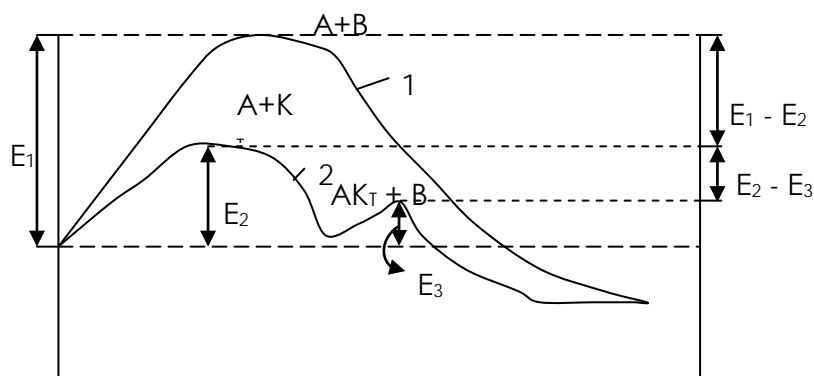
Оралиқ реакцияларда иштирок этиб бўлгандан кейин (ҳар циклдан) улар ўзларининг кимёвий таркибларини қайта тиклайди, яъни бошланғич ҳолатга қайтади.

Катализаторни кимёвий реакцияни механизмига бўлган таъсирини қуйидаги мисолда кўриш мумкин.

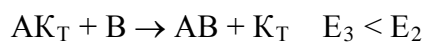
Энергия активлиги E_1 бўлган бир босқичли реакция кетаётган бўлсин,



Реакциянинг бориши диаграммада келтирилган (1-расм), (1-чизик).



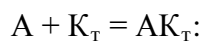
1 – расм. Катализатор ва катализаторсиз реакцияларнинг энергиясини ўзгариши.



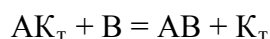
$$E_2 + E_3 < E_1$$

1 – эгри чизик – реакция катализатор иштирокисиз борганда.

2 – эгри чизик шуни кўрсатадики, катализатор иштирокида реакция бир нечта кетма-кет босқичда боради. Масалан, биринчи босқичда активланган оралик комплекс (AK_T) ҳосил бўлиши мумкин.



Кейинги босқичда активланган комплекс иккинчи реагент билан маҳсулот ҳосил қилади ва катализатор янги циклда иштирок этишга тайёр бўлади.



Ҳар бир босқич реакцияси ўзининг активланиш энергиясига эга бўлади. (E_2 , E_3 , 2-чизик). Бу потенциал тўсиқларнинг баландлиги, катализаторсиз бораётган реакцияни активланиш энергиясидан E_1 дан кичикдир.

Шундай қилиб, катализатор иштирокида реакция энергетик қулай йўналишда боради ва реакцияни катта тезликда олиб боришга ёрдам беради.

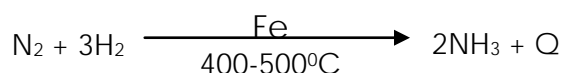
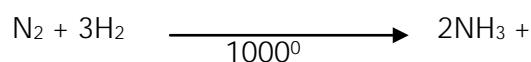
Бошланғич (1) ва (2) энергетик ҳолат (реакцион системани) катализатор иштирокида ва катализаторсиз бир хил бўлиб қолади. Демак, катализатор кимёвий мувозанатни ўзгартира олмайди, чунки у реакция йўналишига боғлиқ эмас.

Катализаторнинг вазифаси реакция мувозанати тезлигини ўзгартиришдадир. Катализатор термодинамик мумкин бўлган реакцияларни тезлигини оширади, термодинамик мумкин бўлмаган реакцияларни тезлигини ўзгартира олмайди.

Баъзи бир кимёвий реакциялар активланиш энергияси катта бўлганлиги учун катализаторсиз умуман бормайди.

Юқори энергия тўсиғини температуранинг кўтариши билан реакцияни олиб бориш мумкиндек бўлиб кўринади. Лекин кўпгина қайтар реакциялар учун температуранинг юқори кўтариши мувозанатни тескари томонга буриб юборади. Бундай ҳолларда

катализаторларни қўллаш муҳим аҳамиятга эгадир. Масалан, аммиакни синтез қилиш реакциясини кўрсак, бу реакцияни активланиш энергияси 280 кж/моль. Шундай энергия тўсиғини енгиб ўтиш учун реагентларни 1000⁰С дан юқори даражага кўтариш керак. Шунда ҳам реакция мувозанатида ҳосил бўладиган маҳсулот жуда оз миқдорда бўлади.

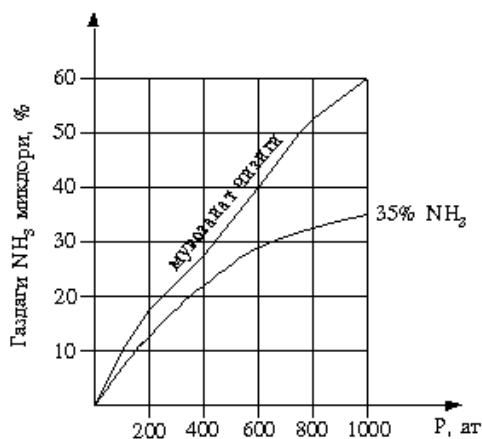


$$E_0 = 280 \text{ кж/моль}$$

$$E_1 = 160 \text{ кж/моль}$$

$E_0 = E_1$ – активланиш энергияси.

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



2-расм. Аммиакни чиқишини босимга боғлиқлиги.

Аммиакни синтези темир катализатори иштирокида, газларнинг ҳажмий тезлиги 30000 соат⁻¹ билан боради. Температурани ошиши билан аммиакни ҳосил бўлиши камаяди.

Темир асосида олинган катализатор иштирокида аммиакни синтез қилиш реакциясини энергия тўсиғи, активланиш энергияси – 160 кж/моль гача пасаяди ва жараёни юқори тезликда, юқори босимда, 400-500⁰С да олиб борилади. Бошланғич моддалар бу шароитда 20-35% гача реакцияга киришади.

3.МАЪРУЗА.

ГОМОГЕН КАТАЛИЗ ВА УНИ БОРИШ МЕХАНИЗМИ

РЕЖА:

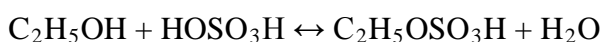
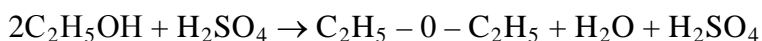
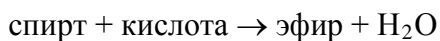
1. Кислота – асос катализи.

2. Катализаторли реакцияларни бориш механизми.

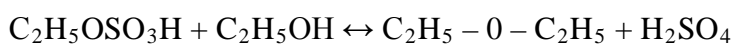
3. Реакцияларнинг активланиш энергияси.

Реагент ва катализатор бир хил агрегат ҳолатида бўлган катализ гамоген катализ дейилади. Эфирларни гидролизи, эфирланиш, алкиллаш, суюқ фазада олефинларни полимерланиши гамоген катализга мисол бўлади.

а) эфирланиш:

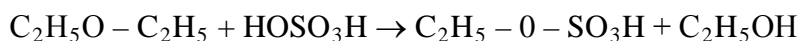


этилсульфат кислота



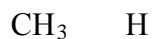
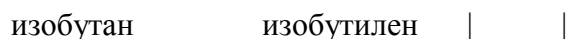
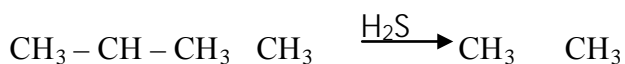
диэтил эфир

б) эфирларни гидролизланиши:



этилсульфат кислота

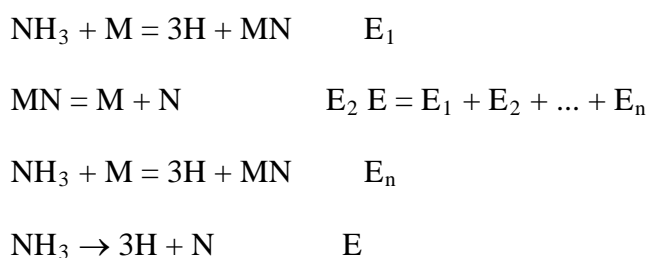
в) олефинларни алкиллаш:



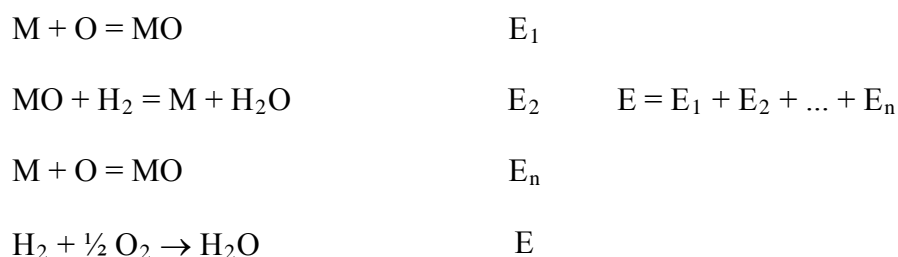
г) олефинларни полимерлаш:



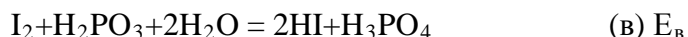
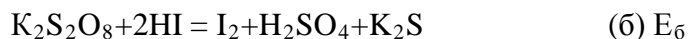
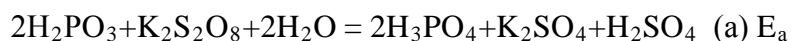
Гамоген катализни сабабини (механизмини), катализнинг кимёвий назарияси билан тушунтирилади. Бу назария оралик бирикмалар назарияси деб ҳам айтилади. Бу назарияга мувофиқ, гамоген катализда жараённинг тезланишига асосий сабаб активланиш энергиясини бўлинишидир (парчаланишидар). Жараён бирин-кетин борадиган қатор реакциялардан иборат бўлиб, бунда беқарор бир нечта оралик моддалар ҳосил бўлади. Бу оралик моддаларни ҳамма вақт ажратиб олиб бўлмаса ҳам, уларни борлигини турли усуллар билан аниқлаш мумкин. Металл (М) катализаторлар иштирокида аммиакни парчалаш учун қуйидаги механизм таклиф қилинган:



Ҳақиқатдан, бу реакцияда металл нитрид (MN) оралик модда (бирикма) ҳосил бўлганлиги тажрибада тасдиқланган. Майдаланган Cu, Pd, Fe, Co, Ni, Ag металлари ($\text{H}_2 + \text{O}_2$) аралашмасини сувга айланиш реакциясида катализатор бўла олади. Лекин бу металлларда катализаторлик хоссаси фақат уларни оксидлари, водород билан қайтарилиши мумкин бўлган температурадан юқори температурада намоён бўлади. Бу кузатишлардан ($\text{H}_2 + \text{O}_2$) аралашманинг металл катализаторлар иштирокида сув ҳосил қилиш реакцияси бирин-кетин борадиган оксидланиш – қайтарилиш реакциялардан иборат деган хулоса чиқарилган.

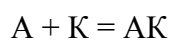


Метафосфит кислотанинг калий персульфат билан оксидланиш реакциясида HJ – кислотаси катализатор вазифасини бажаради. Бу реакция катализатор мавжудлигида қуйидаги босқичлар билан боради:

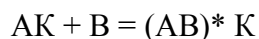


Бу бирин-кетин борадиган (б, в) реакциялардан, ҳар қайсиси – (а) реакция активланиш энергиясидан кичик бўлади. $E_a = E_b + E_b$: Шунга кўра, (б, в) реакциялар умумий (а) реакцияга нисбатан тез боради. Бу катализни кимёвий назариясидир, фараз қилайлик:

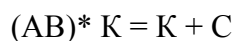
а) $A + B = C$ реакцияси K катализатор иштирокида борадиган бўлсин, бу реакция куйидаги босқичлар билан боради.



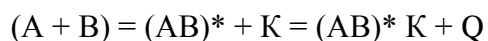
б) Бу AK оралиқ бирикма иккинчи компонент билан актив комплекс ҳосил қилади:



в) Актив комплекс парчаланиб (C) маҳсулотни ҳосил қилади:

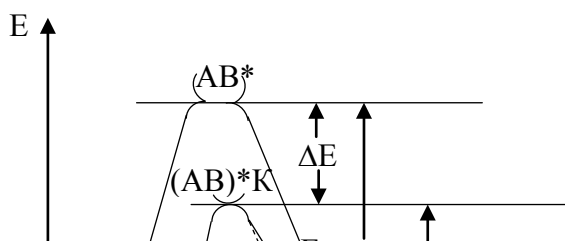


Агар катализатор иштирокисиз ҳосил бўлган актив комплекс, катализатор мавжудлигида ҳосил бўлган актив комплексга ўтганда иссиқлик ажралса, яъни,



экзотермик бўлса, катализатор мавжудлигида активланиш энергияси $-\Delta E$ га камаяди эндотермик бўлса $+\Delta E$ га ошади (3-расм).

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



3-расм. Катализатор ва катализаторсиз реакцияларни бориш графиги.

1 – катализаторсиз боровчи реакция

2 – катализатор иштирокида боровчи реакция, яъни каталитик реакция

Агар бунда, масалан, $T = 300^{\circ}\text{K}$ да, $\Delta E = 10000$ кал/моль бўлса, реакция тезлиги, $W = e^{E/RT}$ бўлса, унда

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

катализаторли катализаторсиз

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

Реакция тезлиги (W) катализатор иштирокида катализатор бўлмаганга нисбатан $2.5 \cdot 10^8$ марта тез боради.

3.1. Кислота – асос катализи

Кўпчилик реакциялар учун H_3O^+ ва OH^- ионлари катализатордир. Демак, кучсиз кислота ва асослар каталитик активлиги

$$pH = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ қийматига пропорционал.}$$

Кучли кислота ва асосларда эса уларнинг каталитик активлиги кислоталик функциясига H_0 (ёки асослик функция) боғлиқ. H_0 баъзан Ҳаммет функцияси деб ҳам аталади.

$$\text{H}_0 = -\lg h_0; h_0 = [(\text{АН}_3\text{O}^+)/(\text{АН}_2\text{O})] \cdot (\text{YA}/\text{YАН}^+)$$

YA , YАН^+ ионланмаган ва ионланган асоснинг активлик коэффициенти. Суюлтирилган эритмада $\text{АН}_2\text{O} = \text{YA} = \text{YАН}^+ \approx 1$ ва демак, $\text{АН}_3\text{O}^+ \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$ бўлади. Маълум кислота

турли концентрацияда турлича H_0 қийматга эга бўлади. Турли кислота бир хил H_0 қийматида барабар каталитик активликка эга бўлади.

$$pK = A - H_0, A - \text{const (турғун сон)}$$

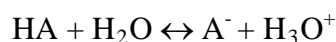
Тажирибалар кўрсатишича, маълум муҳитда (кислота - маълум концентрациясида) (YA/YAH^+) нисбати - қиймати асос - А нинг табиатига боғлиқ эмас.

Шундай қилиб, h_0 - қиймати асосан муҳитнинг шароитига боғлиқ. h_0 - қиймати канча катта бўлса, AH^+/A нисбат қиймати ҳам шунчалик катта бўлади, яъни маълум асос протонлашган бўлади. Шундай қилиб, h_0 - қиймати муҳитнинг протон бериш қобилиятини ҳарактерлайди, шунга кўра h_0 ни муҳитни кислоталилиги дейилади.

Агар реакцион аралашмага кислота билан бирга шу кислота тузи қўшилса, каталитик эффект ортади. Вахоланки, туз таъсирида кислотани диссоцияланиши камайиши натижасида водород ионлари ҳам камайиб, пировардида каталитик активлик камайиши керак.

Бу ҳодиса иккиламчи туз эффекти дейилади. Кислотага шу кислота тузи қўшилганда анион кўпаяди, демак кислота аниони ҳам катализатордир.

Иккинчи туз эффекти.

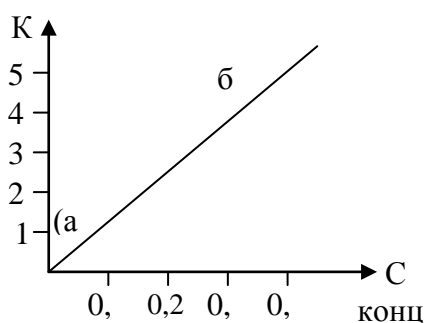


K_C – кучсиз кислота электролитик диссоциацияси

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

б) бунга A_1^- туз қўшилса, K_C катта бўлади, яъни

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



4-расм. Диссоциацияланиш коэффициентини модда концентрациясига боғликлиги.

Реакцион аралашмага кислота билан бир қаторда бошқа кислота тузи қўшилганда ҳам каталитик эффект ортади. Бу ҳодиса бирламчи туз эффекти дейилади. Бу ҳодисага сабаб туз қўшилганда эритманинг ион кучи ортади. H_3O^+ нинг термодинамик активлиги ортади, актив массалар қонунига биноан тезлик ошади.

Биринчи туз эффекти

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

4. МАЪРУЗА.

ГЕТЕРОГЕН КАТАЛИЗ

РЕЖА:

1. Гетероген каталитик жараёнининг босқичлари.
2. Катализатор активлигига турли факторларнинг таъсири.

3. Катализаторнинг майдаланганлик даражасининг таъсири.

4. Катализаторнинг эскириши.

4.1. Гетероген каталитик жараёнларнинг босқичлари

Бу хил жараёнларда кўпинча катализатор қаттиқ модда, реагентлар эса суюқ ёки газ (буғ) ҳолида бўлади. Жараён фазалар чегарасида боради, шунга кўра катализ асосан бирин-кетин борадиган жараёнлардан иборат бўлиб, улар;

Дастлабки моддаларни катализатор юзасига олиб келиш.

Катализатор юзасида молекулаларни жойланиши ва деформацияланиши.

Катализатор юзасига адсорбланиш.

Катализатор юзасидаги реакциялар.

Реакцияда ҳосил бўлган моддани десорбцияланиши.

Ҳосил бўлган моддани катализатор юзасидан олиб кетилиши ва актив марказларни бўш қолиши.

Бу жараёнларни қайси бири секин борса, умумий жараён тезлиги шу босқични тезлигига тенг бўлади. Бу босқичга чегараловчи (лимитловчи) босқич дейилади. Одатда, иккинчи босқич (кинетик соҳа) чегараловчи бўлишга интилади. Қайси босқични чегараловчи бўлиши, катализаторнинг хоссасига (активлигига) ва реакция шароитига боғлиқ.

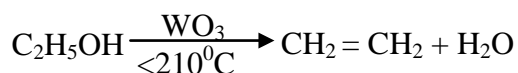
4.2. Катализатор активлигига турли факторларнинг таъсири

Температуранинг таъсири. Каталитик реакцияни унумига нисбатан Вант-Гофф изохора – изобара тенгламаси, бу тенгламадан чиқадиган хулосалар ўз кучини сақлаб қолади. Лекин температура катализаторни активлигига таъсир кўрсатади. Ҳар бир катализатор таркиби ва тайёрланиш шароитига қараб, маълум реакция учун маълум температура чегарасида энг катта активликка эга бўлади.

Одатда, катализатор қанча актив бўлса, уни паст температурадаги активлиги шунча катта бўлади ва температурани катализатор активлигига таъсири кескинроқ сезилади. Температурани катализатор нормал ишлайдиган иш температурасидан ошиши уни активлигини камайтиради ва ҳатто, уни пассив қилиб қўяди. Катализатор юзасида кокс ва смолалар ҳосил бўлиб, уни захарлайди. Шунинг учун каталитик реакцияларда температурани ўзгариб туриши ва айниқса, ҳаддан ташқари ошиб кетиши катализатор

учун зарардир. Шунга кўра, реакция натижасида, айниқса, экзотермик реакцияларда чиқаётган иссиқликни кераксиз қисмини реакция муҳитидан четлатиш керак бўлади.

Кўпинча, катализатор маълум температурадан пастда унча активлик кўрсатмайди. Масалан: кўк тусли вольфрам оксиди 210°C дан паст температурада этил спиртидан этилен ҳосил бўлиш реакциясини унча тезлатмайди.



Вант-Гофф тенгламаси:

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

бўлса, изохора, яъни ҳажм ўзгармай

борадиган реакциялар учун $T_{\text{га}}$ боғлиқ бўлади.

$P_{\text{осм}}$ = осматик босим,

$n \cdot V$ ҳажмдаги модданинг деворга уриладиган молекулалар сони.

R = универсаль газ доимийлиги, 1,987 кал/моль град.

T = абсолют температура, $^{\circ}\text{K}$

Газнинг парциал босими – P деб, газ аралашмасида газлардан фақат бирини колдириб, бошқасини чиқариб олинганда, ўзгариб қоладиган газ босимига айтилади ва куйидагича ёзилади:

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

V ва T – аралашманинг ҳажми ва температураси.

μ_i – i -нинчи газнинг молекуляр оғирлиги.

M_i – газнинг массаси.

R – Больцман доимийлиги.

Баъзан температура минимум иш температурасидан ошган сари катализаторнинг активлиги узлуксиз ошавермайди, лекин маълум температурадан сўнг катализатор

$^{\circ}\text{C}, T \uparrow$

активлиги ўзгармас бўлиб қолади. Бу ҳол гидрогенлаш, гидрокрекинг, гидротозалаш, гидроизомеризация реакцияларида кўп учрайди.

5 – расм. Катализатор активлигини реакция температурасига боғликлиги.

Катализаторларни активлиги намоён бўладиган минимум температурага, катализаторни қандай усулда тайёрланганлигига ва реакцияни механизмига боғлиқ.

Босимнинг таъсири

Босим ўзгариши билан каталитик реакцияларни унуми, умуман, Ле-Шателье принципига бўйсунди. Лекин гетероген каталитик реакцияларда жараёни биринчи босқичи адсорбцияланиш бўлганлиги учун босим ўзгариши билан реакция тезлиги, бинобарин, катализаторни активлиги ҳам ўзига хос равишда ўзгаради.

Гетероген каталитик реакциялар эффектив концентрация муҳитдаги газларни парциал босимга эмас, балки уларни катализаторларга адсорбцияланган концентрациясига тенг бўлгани ва адсорбцияланиш тўйингунча бу концентрация ошиб боргани сабабли, тўйиниш, босим ошиши билан реакцияни тезлиги ҳам оша боради. Шунинг учун босимни ўзгариши фақат молекулалар сонини ўзгариши билан борадиган реакцияни (масалан, $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$) тезлигини эмас, ҳатто молекула сони ўзгармасдан борадиган реакцияларни тезлигини ҳам ўзгартиради. Адсорбцияланиш, тўйиниш босимдан сўнг юзадаги концентрация ўзгармаганлиги учун юқори босимда реакция тезлигини ўзгартирмайди.

Босим ўзгариши билан реакция тезлиги ўзгаришини характери турлича бўлиши мумкин. Баъзан, тўғри чизиқ қонуни асосида, лекин кўпинча ўзига хос равишда ўзгаради.

Баъзан босимни ўзгариши реакцияни йўналишини ҳам ўзгартириши мумкин. Водород билан углерод (II) оксид орасида борадиган реакция бунга мисол бўлади. Нормал босимда реакциянинг асосий маҳсули метан бўлади. Реакция оксид катализатор (Ni ёки Co) иштирокида юқори босимда олиб борилса, метил спирт, жуда юқори босимда эса юқори молекулали спиртлар ҳосил бўлади.

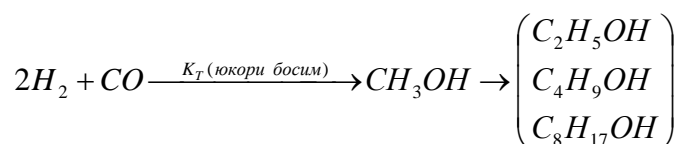


1. $3H_2 + CO \rightarrow CH_4 + H_2O$ агар темир катализатори ишлатилса, $CH_4 + CO_2$ ҳосил бўлади.

2. $2H_2 + CO \xrightarrow{K} CH_3OH$ агар никель ва кобальт катализаторлари ишлатилганда.

4.3. Катализаторнинг майдаланганлик даражасининг таъсири

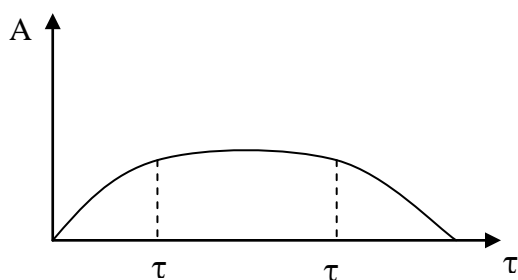
Маълум миқдорда катализатор доначаларини ўлчами майдалашган сари унинг юзаси ортиб боради, натижада уни активлиги ҳам ортади. Иккинчи томондан доначалар кичиклаштирилган сари реагентларини диффузияланиши камая боради, бу эса катализатор активлигини камайишига олиб келади. Коллоид ҳолда катализаторлар бу жиҳатдан олганда оптимал майдаланган бўлади.



Катализатор сифатида ZnO ва $ZnO \cdot CuO \cdot Cr_2O_3$ ишлатилади. Бунда температурага бардошлиги ортади. $(8ZnO \cdot Cr_2O_3 \cdot CrO_3)$ катализатори турғун ишлайди. Ҳозирда $Ag/$ ёювчи (пенза, алюмосиликат ва бошқа) юқори температурага чидамли катализаторлар қўлланилади.

4.4. Катализаторни эскириши

Реакция давомида ҳар қандай катализаторни активлиги ўзгаради, баъзан активлиги ошади, лекин кўпинча камаяди ва бора-бора бутунлай активсизланади, яъни ҳамма катализатор ҳам абадий ишламайди. Вақт ўтиши билан катализатор активлигининг камайишига катализаторни эскириши дейилади. Катализаторни кўп вақтга чидамли қилиш амалий аҳамиятга эга, чунки бу жараён катализаторнинг заҳарланиши билан ҳам узвий боғлиқ.



6-расм. Катализатор активлигини вақтга боғликлиги.

Юқоридаги чизмадан кўриниб турибдики, маълум вақтдан (τ_2) сўнг, катализатор активлиги камая бориб, активлиги бутунлай йўқолади, яъни катализатор эскиради.

5.МАЪРУЗА.

КАТАЛИЗАТОРЛАР ҲАҚИДА

РЕЖА:

1. Катализатор тайёрлаш усуллари.
2. Катализаторларнинг кайтарилиши.
3. Катализаторнинг хизмат вақти .

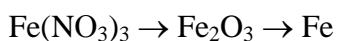
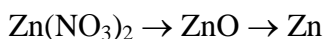
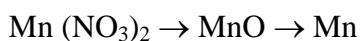
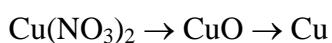
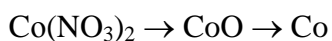
Гомоген жараёнининг катализаторлари газлар (HCl , NH_3 , BF_3 , азот оксидлари) ёки суюқ моддалар (минерал кислоталар, SO_2Cl_2 , органик асослар ва ҳоказо) дир. Улар тайёр ҳолда олинади ва маълум миқдорда реакцион системага киргизилади.

Реакцияларни гетероген фазада олиб бориш учун қаттиқ катализаторлар керак. Улар юқори даражада актив бўлишлари керак, бу эса ўз навбатида катализаторни юзасига боғлиқ бўлади, яъни катализаторни тайёрлаш усуллари ва уларни реакцияда ишлатишдан олдин қайта ишлашга боғлиқдир. Қаттиқ катализаторларга қўйиладиган асосий талаблар: унинг активлиги, барқарорлиги (турғунлиги), танловчанлиги (селективлиги), узок муддат ишлаши, захарларга ва юқори температурага чидамлиги, регенерирлашни осонлиги. Катализаторни ишга яроқлилиги уни тайёрлашда ишлатилган материалларга ва ишлаб чиқариш шароитига боғлиқдир. Катализаторни узок муддат ишлаши, уни оптимал иш шароитини тўғри олиб боришга боғлиқдир. Ишлаш шароитларига риоя қилмаслик катализаторни тезда ишдан чиқишига олиб келади. Ҳозирги замон катализаторлари мураккаб ва кўп компонентли аралашмалар ва бирикмалардан тузилган бўлиб, уларнинг таркибига активловчи қўшимчалар киритилган бўлади. Бу катализаторларни таркибини атом-адсорбциялаш усулида аниқланади. Катализаторни чўктириб тайёрлаш учун кўпинча нитрат тузларининг ёки органик карбон кислота тузларини эритмаларидан фойдаланилади. Сульфатлар ва галогенидларни ишлатиш таклиф қилинмайди, чунки SO_4^{2-} ва Cl^- ионлари гелларга адсорбланиб тайёр катализаторни активлигини пасайтиради.

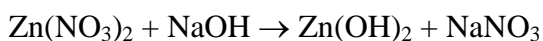
5.1. Катализатор тайёрлаш усуллари

- 1) Қурук усулда (ёндириш, тоблаш).
- 2) Хўл (нам) усулда (чўктириш билан).
- 3) Қотишма (сплавы).
- 4) Коллоид металллар олиш йўли билан.

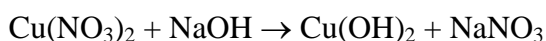
Катализатор тайёрлашда, ёювчилар сифатида, активланган кўмир, ҳар хил лойлар, каолин, шамот, силикагель, цинк оксиди, алюминий оксиди ва бошқалар ишлатилади.



Чўктириш, аммиакни сувли эритмасини $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3]$ тузлари билан амалга оширилади. Чўктириш жараёни совуқ ёки иссиқ шароитда, концентрланган ва концентрланмаган эритмаларда олиб борилиши мумкин. Чўктирилаётган вақтда тўла чўктиришга эришиш керак, бу эса эмпирик усулида амалга оширилади. Чўктириш тезлигини, температурасини ва эритмалар концентрациясини кенг миқёсда ўзгартириш мумкин. Масалан, актив $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ни олиш учун суюлтирилган ишқорни рух нитрат тузига таъсир эттирилса, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ни олиш учун эса ишқорни концентрланган эритмасидан фойдаланилади, бунда чўктириш ҳарорати $60-80^\circ\text{C}$ бўлишини тақазо этади.



суюлтирилган



концентрланган

Аралаш катализаторларни олиш учун актив компонентлар тузлари эритмасини биргаликда чўктириб олиш мақсадга мувофиқдир. Ҳисобларни металллар нисбатига қараб олиш керак. Олинган чўкмаларни дистилланган сув билан OH^- ёки NO_3^- ионлари

йўқолгунча ювиш керак. Кўрсатилган ионлар ювилмагунча катализатор активлиги паст бўлади ва у тез ишдан чиқади. Чўкмада ортиқча ишқорни бўлиши конденсация жараёнини тезлаштиради. Бунинг натижасида юзада конденсация маҳсулотларининг парчаланмайдиган бирикмалар плёнкаси ҳосил бўлади, бу эса адсорбцияни қийинлаштиради, натижада катализаторнинг активлиги тез йўқолиб, унинг ишлаш вақти анча қисқаради.

Ювилган чўкмалар термостатларда ҳар хил температураларда қуритилади ва улардан катализаторлар тайёрланади. Катализаторлар таблетка, донадор, симсимон ва бошқа шаклларда тайёрланади ва махсус печларда қиздирилиб меъёрига етказилади.

Каталитик активлик юза билан чамбарчас боғлиқдир. Шунинг учун актив компонентлар нейтрал бўлган ғовак материаллар юзасига чўктирилади. Бу материалларни ёювчилар (носитель) ёки «трегерлар» дейилади.

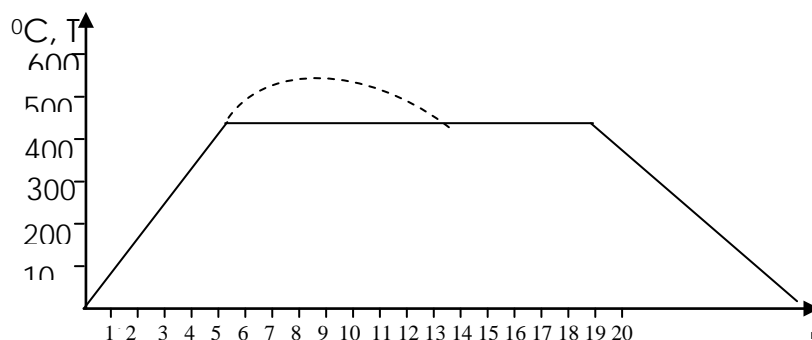
5.2. Катализаторларни қайтарилиши

Чўктириш ёки шимдириш, қиздириш усуллари билан олинган катализаторларни актив компонентлари оксид холида бўлганлиги учун уларни металл ҳолигача қайтариш мумкин. Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ThO_3 (торий), шу кабилар водород таъсирида умуман қайтарилмайди ёки жуда қийин қайтарилади (юқоридаги реакция асосида боради).

Қайтарилиш (восстановление) – металл оксидларини (гидрооксидларини) водород таъсирида металл ҳолига ўтказишга айтилади.

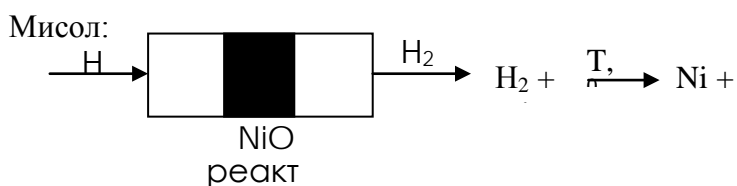
Оксидлар (гидрооксидлар) + $H_2 \rightarrow$ металл

Қайтарилиш жараёни куйидаги графикда ифодаланган (7-расм).



7-расм. Катализаторни қайтарилиш эгри чизиги.

CuO , NiO , CoO – водород таъсирида осон қайтарилади. Қайтарилган металл жуда ривожланган юзага эга бўлади. Катализаторнинг активлиги, яъни унинг юзасини ривожланганлиги қайтарилиш жараёнининг параметрларига боғлиқдир. Бу параметрлар ўзгармас бўлиб, катализаторларни қайта тайёрлаганда ҳам шу натижа қайтарилиши керак. Одатда, қайтарилиш жараёни катализатор солинган реакторда ўтказилади ва кейин каталитик реакция бошланади.



Ҳар бир катализатор ўзини қайтарилиш тартибига эга бўлганлиги учун бу жараённи ҳамма катализатор учун бир хил шароитда ўтказиш мумкин эмас. Мис катализаторлари $180 - 200^\circ\text{C}$ да, никель оксиди $250 - 300^\circ\text{C}$ да, кобальт оксиди эса 400°C да қайтарилади. Қайтарилиш жараёни асосан тоза водород ёрдамида олиб борилади, лекин баъзан бу мақсадда сув буғи, азот-водород аралашмаси, тоза углерод оксиди, метанол ёки этанол буғлари ва х.к. қўлланилади.

Қайтарилиш жараёнининг усуллари турлича бўлишига қарамай, жараённи умумий қоидаларига риоя қилиши керак. Катализаторни қайтарилиши температурасигача киздириш ва қайтарилиш жараёни тугагандан сўнг уни совутиш секин-аста, бир хил тезликда олиб борилиши керак.

Қайтарилган катализаторлар жуда кўп водород ютган (адсорбланган) бўлади, шунинг учун улар пирофорли бўлиб, совутиш вақтида баъзида ёниб кетиши мумкин. Пирофорлигини сабаби юзага адсорбланган водородни кислород (ҳаво) ёрдамида ёнишидир.

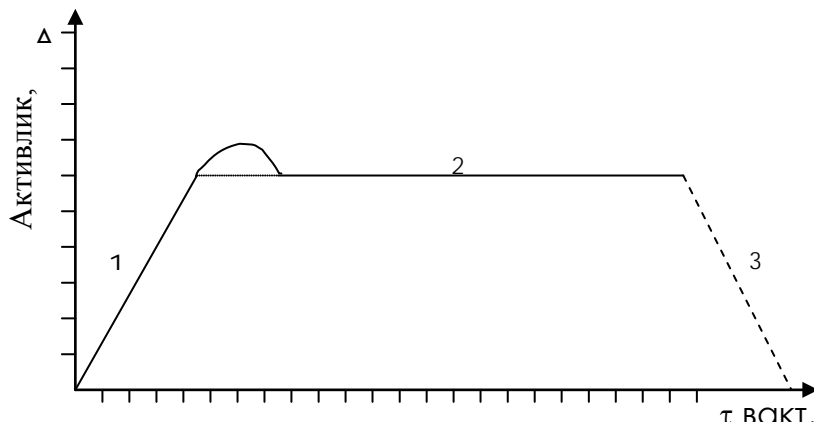
Қайтарилган катализаторларни ҳавога олиб чиқиб бўлмайди, чунки улар ўз активлигини йўқотиб қўяди, шунинг учун қайтарилган катализаторлар водород атмосферасида сақланади.

5.3. Катализаторни хизмат вақти

У ёки бу реакцияни олиб боришда ишлатилган катализатор вақт ўтиши билан ўзгарадиган, яъни у ўзини активлик хусусиятини йўқота бошлайди, шунинг учун катализаторни ишлаши уч даврга бўлинади (8-расм) Улар қуйидагича:

1. «Созревание»- етилиш даври.
2. Ўзгармас активлик даври.
3. Ортиб бораётган чарчоқлик (активлигини пасайиши), расмдаги мос эгри чизиклар.

Кўп катализаторлар учун реакция бирдан бошланмайди, балки бироз индукцион (етилиш) вақтидан сўнг бошланади. Бу даврда катализаторни активлиги ортиб боради ва максимумга эришади. Шундан сўнг активлик бироз пасайиб барқарорлашади ва катализатор оптимал иш шароитига риоя қилганда барқарор ишлайди. Бу давр катализатор активлигининг энг сермахсул фойдали, даври ҳисобланади ва уни хусусиятига боғлиқ бўлади. Бу давр бир неча соатдан бир неча йилгача бўлиши мумкин. масалан, никелли гидририлаш катализаторлари бир неча ҳафта активлигини йўқотмайди, алюмосиликат катализатори эса крекинг жараёнида 10 минутгина ишлайди.



8-расм. Катализаторни хизмат вақти.

Катализаторни ишлаш вақти, реакцияни бориш шароитига, уни активлигига ва бошқа кўплаб параметрларга боғлиқ бўлган функция бўлиб, А – активлигини белгилайди.

$$A = f(C_{\text{кат}} \cdot C_a \cdot C_g \cdot C_{g\text{Б}} \cdot C_n \cdot C_{\text{кўш}} \cdot T \cdot P \cdot S_{\text{сол.}} \cdot d_{\text{д.ўр}} \cdot r_{\text{экв}} \cdot \omega \cdot \mu_u \cdot \mu_{u\text{Б}} \cdot \mu_m).$$

C – катализаторнинг, активаторнинг, дастлабки моддаларнинг, промоторнинг ва кўшимчаларнинг концентрацияси; T – температура, °C; P – босим; S_{сол.} – катализаторнинг солиштирма юзаси; d_{д.ўр} – доначаларнинг ўртача ўлчами (диаметр); r_{экв} – ғоваклар эквивалент радиуси; ω – реагентлар оқимини тўғри тезлиги; M_и, M_иЎ, M_м – дастлабки моддаларнинг ва маҳсулотнинг молекуляр массаси.

6. МАЪРУЗА.

КАТАЛИЗАТОР ЗАҲАРЛАРИ

РЕЖА:

1. Заҳарланиш турлари.
2. Промоторлар (активаторлар).
3. Заҳарланишда E. Мекстед усули.

Баъзи моддалар катализатор ишлаши жараёнида, унинг активлигини камайтиради ёки бутунлай йўқотади. Бундай модда катализатор заҳари ёки контакт заҳари, баъзан эса антикатализатор деб айтилади. Аниқ заҳарларга Br бирикмалари, HCN, As, PH₃, AsH₃, As₂O₃, P₂O₅, Hg(CN)₂CO, H₂S мисол бўлади.

Катализаторнинг заҳарланиши 4 хил бўлиши мумкин.

1. Қайтар заҳарланиш (сорбцион заҳарланиш).
2. Қайтмас заҳарланиш (кимёвий заҳарланиш).
3. Кумулятив заҳарланиш (аста-секин йиғиладиган заҳарланиш).
4. Қулай заҳарланиш.

1. Қайтар заҳарланишда. Заҳарланиб активлигини йўқотган катализаторни турли усул билан яна актив ҳолга келтириш мумкин. Бу усуллардан бири катализатор юзасидаги заҳарни газ ёки суюқлик билан десорбциялаб йўқотишдир. Иккинчи усул, заҳар бошқа модда билан кимёвий реакцияга киритилиб заҳармас ёки ёмон адсорбцияланувчи моддага айлантирилади.

2. Қайтмас заҳарланишда, заҳар катализаторнинг активлигини йўқотади.

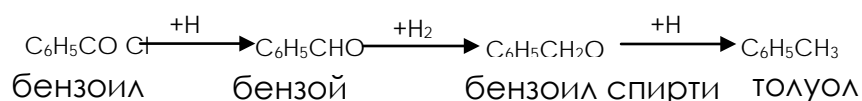
Заҳарланган катализаторнинг активлигини тиклаб бўлмайди. Масалан:

H_2S , PH_3 газлари кўп катализаторларни қайтмас заҳарлайди.

3. Баъзан реагентдаги оз миқдордаги заҳар таъсирида катализатор прогрессив равишда пассивланади. Бу заҳарланиш кумулятив ёки йиғилиб борадиган заҳарланиш дейилади.

4 Баъзан катализаторнинг активлигини камайтирувчи қўшимча катализатор активлигини камайтириш билан бирга, ўз хусусиятини ва баъзан функциясини ўзгартиради. Натижада кўп босқич билан борадиган жараён, бирор оралик босқичда тўхтаб қолади. Катализаторнинг бундай заҳарланишини қулай заҳарланиш дейилади.

Масалан, бензол эритмасида бензол хлорид платина катализатори иштирокида гидрогенланганда толуол ҳосил бўлади. Лекин бу реакция бир неча босқичда боради.



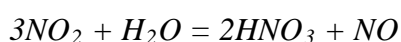
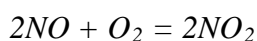
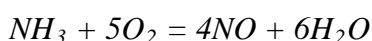
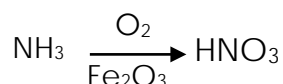
Агар тоза бензол ўрнига ифлосроқ бензол ёки хинолин аралашган бензол ишлатилса, катализаторнинг активлиги камаяди ва жараён альдегид ҳосил бўлиш босқичида тўхтаб қолади. Бу эса катализатор юзасини бир жинсли бўлмасдан, турлича активликка эга бўлган актив марказлар мавжудлигини, юзани кўп жинслигини кўрсатади.

Контакт заҳарларнинг ўзига хос хусусиятларидан бири, жуда оз миқдорда бўлганда ҳам катализатор активлигини сезиларли камайтириб юбораолиши ва хатто бутунлай йўқ қилиши мумкин. Масалан, никелли катализаторларнинг активлиги 0,000005г HCN таъсирида 2 баробар камайди, 0,00003г HCN таъсирида эса катализатор тамомила пассивлашади. Мис катализатори иштирокида метил спиртини гидрогенлашда CS_2 , CHCl_2 , Br_2 , HgI_2 лар заҳардир. Бу реакцияда 1 г – атом катализаторнинг активлигини тамомила йўқотиш учун қуйидаги миқдорда (2-атом ҳисобида) заҳар кифоя қилади; CS_2 дан 0,0069г; Br_2 дан 0,016г, HgI_2 дан 0,00022г. Заҳарнинг биринчи порцияси катализаторни активлигини 70-80% га камайтиради. Бу чегарада активлик тўғри чизик қонуни бўйича камаяди.

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

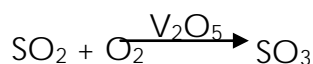
A_0 , A_3 – катализаторни олдинги ва заҳарланганидан кейинги активлиги. α - заҳарланиш коэффиценти, G – заҳар миқдори (концентрацияси). Заҳарнинг сўнгги порцияларида активлик секинлик билан ўзгаради.

Заҳарларда ҳам катализаторлар сингари сайлаш хусусияти бор. Бирор заҳар маълум катализатор учун биргина реакцияга заҳар бўлаолиши мумкин. Бир реакцияда катализаторнинг активлигини камайтирувчи заҳар, бошқа бир реакцияда шу катализатор учун заҳар бўлмаслиги ҳам мумкин. Масалан, темир группаси (Co, Ni) катализаторлари учун гидрогенлаш реакциясида висмут бирикмалари (Bi_2O_3 , BiS , BiSO_4) заҳар ҳисобланса, бошқа реакцияларда эса, масалан, темир (III) оксиди катализатори иштирокида аммиакни нитрат кислотагача оксидланганда заҳар эмас, балки промотор (активловчи) дир.

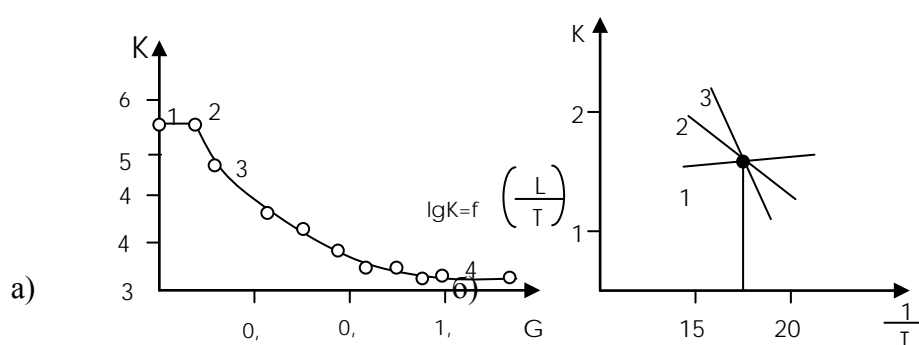


Температура кўтарилиши билан заҳарнинг таъсири камаяди. Масалан, V_2O_5 катализатори одатдаги температурада мишъяк бирикмалари таъсиридан жуда тез заҳарланади, лекин 500°C да As_2O_3 таъсирига бардош беради. Умуман юқори температурада, масалан, $700\text{-}1000^\circ\text{C}$ дан юқори температурада заҳарланиш ҳодисаси жуда кам кузатилади.

Ваннадий катализатори (V_2O_5) иштирокида оксидланиш



$T > 500^\circ\text{C}$ да V_2O_5 – активлиги ошади, катализатор заҳарни сезмайди (9-расм).



9-расм. Катализатор заҳарларини температурага боғлиқлиги.

а) заҳарланиш даражаси - $\gamma_0 = k_0/k_3$

б) 1-заҳарсиз 2, 3 - заҳарли

тезлик константаси, аввалги - k_0

заҳарлангандан кейинги - k_3

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

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

1 – 2 қисм учун

катализаторнинг аввалги активлиги – A_0

заҳарлангандан кейинги активлиги – A_3

2 – 3 қисм учун

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

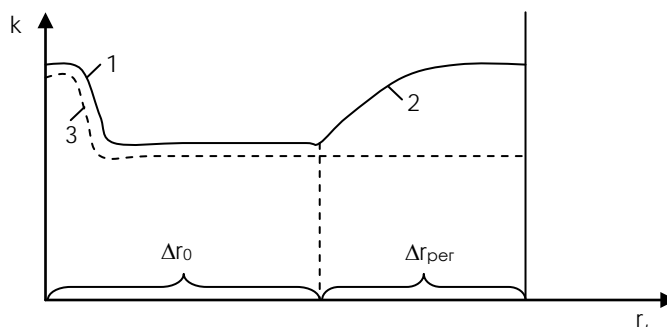
G_3 – катализатор юзасига адсорбцияланган заҳар миқдори

α – заҳарланиш коэффициенти

Қилинган ҳисоблар шуни кўрсатадики, катализаторни активлигини тамомила йўқ қилувчи заҳарларнинг миқдори, баъзан юзада мономолекуляр қават ҳосил қилишга ҳам етмайди, яъни заҳар жуда кам бўлади.

Актив марказлар назариясига мувофиқ, заҳарланишнинг асосий сабаби, заҳарнинг катализатордаги актив марказларга мустаҳкам адсорбланиб, уларни қоплаб қўйиши ва катализатор билан кимёвий бирикмалар ҳосил қилишидир. Шундай экан, заҳар билан катализатор орасида кимёвий мойиллик бор ва шунинг учун заҳар катализаторнинг актив марказларига маҳкам адсорбланади, кейин десорбланмайди. Натижада реагентлар молекуласи заҳарни сиқиб чиқариб, актив марказларга ўтириши жуда қийинлашади. Масалан, заҳар СО нинг кўпчилиги металл катализаторларга жуда мустаҳкам адсорбланиши аниқланган. Платина ғовагига адсорбланган 5 см^3 СО дан 250°C да насос ёрдамида атиги $0,3 \text{ см}^3$ СО ни буғлатиб чиқариш мумкин бўлган.

Катализаторни заҳарланиши ошиб боргани сари, уни актив юзаси камаяди.



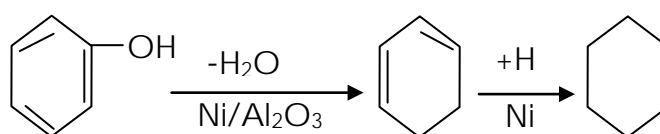
10-расм. Катализаторни заҳарланиши ва регенерациялаш.

k – регенерация тезлик константаси, 1 – қайтар заҳарланиши, 2 – регенерациядан кейинги активлик, 3 – қайтмас заҳарланиши, Δt_0 – заҳарланиши даври, $\Delta t_{рег}$ – регенерация (активлаш) қилиши даври.

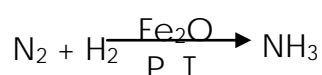
Кўпинча катализатор активлиги турли қўшимчалар таъсирида оширилади. Бу қўшимча – активловчи (ёки промотор) дейилади.

Маълум реакция учун катализатор бўлмасдан, шу реакцияда катализаторни активлигини оширувчи қўшимчалар – промоторлар деб, промотор қўшиш промоторлаш дейилади.

Промоторлар икки гурпуага; структура ҳосил қилувчилар ва модификацияловчи промоторларга бўлинади. Структура ҳосил қилувчи промоторлар катта концентрацияда бўлганда таъсир қилади. Масалан, никель катализатори мавжудлигида фенол циклогексанга айланиши 20% ли сода эритмаси қўшилгандагина яхши промоторланиб, активлиги ошади.



Структура ҳосил қилувчи промоторлар катализаторлар тузилишини яхшилади, хусусан катализатор структура тузилишини мустаҳкамлайди, кристаллни аморфланишига тўсқинлик қилади, юзани кўп жинслилигини сақлайди, солиштирма юзани кўпайтиради. Масалан, аммиак синтезида Fe_2O_3 катализатор, Al_2O_3 – промотордир, реакция ўтгандан сўнг, Fe_2O_3 ғовак-ғовак заррачалардан иборат бўлиб, кристалларини бир-бирига бирлашишига йўл қўймайди, Al_2O_3 пардаси билан қопланганлиги кузатилган. темир катализаторлари учун Al_2O_3 , K_2O , CaO , SiO_2 лар промоторлар ҳисобланади.



Промоторлар юзани кўпайтиради (ғоваклар), кристалларни бир-бири билан бирлашишига йўл қўймайди ва катализаторни:

- 1) активлигини оширади.
- 2) турғунлигини оширади.
- 3) заҳарларга қаршилигини оширади.

Аррениус тенгламасига мувофик

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

$$A_{\Gamma} = A \cdot e^{-\alpha \cdot \Gamma}$$

A_{Γ} – промоторланган катализаторнинг активлиги

A – тоза катализаторнинг активлиги

Γ – қўшимчани (промоторни) миқдори

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

Масалан, (Ce) церий ва (Th) торий металлари гидрогенловчи катализатор эмас, лекин уларнинг ҳар бирдан никелга бирданига 5% гача қўшилганда, CO ни CH₄ конверсия катализаторининг активлигини 10 марта оширади. Никелга 14,5% Al₂O₃ қўшиб тайёрланган катализатор CO ни метангача конверсия жараёнини 15 мартагача оширади.

Активловчи қўшимчлар ўз ҳолига, асосий (активланувчи) катализатор ҳам бўлиши мумкин. Саноатда, кўпинча, катализатор маълум нисбатда олинган моддалар аралашмаси ишлатилади. Бундай аралашмадан тайёрланган катализатор аралаш катализатор дейилади. Аралаш катализатор активлиги, уни ташкил қилган катализаторлар активликларини йиғиндисидан ортиқ бўлади. Масалан, водородни NaCl билан оксидлашда осмий оксиди ва палладий ўз ҳолига катализатор бўла олади. Бу икки катализаторни бирга қўшиб, аралаш катализатор ҳосил қилинса ва маълум оғирликдаги осмий оксиди (OsO) активлигини = 1 деб, ва палладий (Pd) (шу оғирликдаги) ни активлигини 3 деб олинса, ҳосил бўлган аралаш катализаторни активлиги эса 15 га тенг бўлади.

Модификацияловчи промоторлар жуда кам миқдорда таъсир қилади. С.З. Рогинский фикрича, бу хил промотор таъсирида юзада кимёвий ва кўп жинслилик юза ҳосил бўлади ва натижада, актив марказлар сони ортади. Ҳар қандай катализатор ҳам ҳеч қачон соф бўлмайди, унинг юзасида маълум миқдорда бошқа моддалар ҳамма вақт адсорбланган бўлади ва у промотор (активловчи) ролини ўйнайди.

Катализатор активлигини ошиши фақат қўшимчалар ҳарактеригагина эмас, уни миқдорига ҳам боғлиқ. Кўпинча, асосий катализатор активланиши учун қўшимчалар концентрацияси (миқдори) маълум минимумдан ошмаслиги керак.

Бу мураккаб ўзгаришларни – захарланиш ва промоторланиш каби оддий тушунчалар ўз ичига ололмайди. Шунга кўра бу ҳодисани С.З. Рогинский модификацияланиш деб атади.

Катализатор мавжудлигида реакциянинг тезланишига асосий сабаб активланиш энергиясининг камайиши дейилган эди.

Катализатор активлигини турли қўшимчалар таъсирида ўзгаришига сабаб, активланиш энергияси билан бир қаторда Аррениус тенгламасидаги:

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

экспоненциал олдидаги соннинг (R_0) ўзгариши эканлигини аниқлайди.

Катализатор активлиги ўзгарганда E ни қиймати камайиши билан бир қаторда R_0 қиймати ортади, бир эффект иккинчи эффект билан қопланади. Бу ҳодиса компенсацион (қопланиш) эффект дейилади. Бу миқдор қуйидаги тенглама бўйича ўзгаради.

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

Бирор T температурада E ни камайиши R_0 нинг кўпайиши билан тўла қопланади ва бундай катализатор активлиги ўзгармасдан қолади. Активлик эгри чизикни минимумидан, максимумидан ўтишига сабаб, E , R_0 ни қарама-қарши томонига ўзгаришидир. $R_0 = f(T)$.

7.МАЪРУЗА.

ЁЮВЧИЛАР (Ташувчилар)

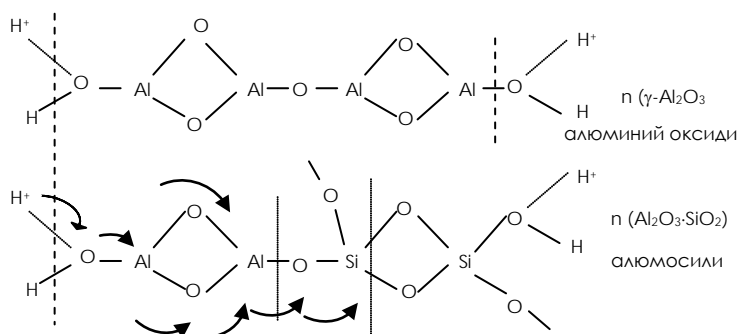
РЕЖА:

1. Ёювчилар тўғрисида умумий тушунчалар.
2. Алюминий субоксидлари.
3. Глинозем ва унинг гидратларининг хоссалари.
4. Алюминий оксидини олиш усуллари.

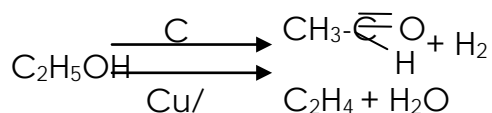
Кўпинча катализаторлар ғовак материаллар (моддалар) юзасига суртилган (ёйилган) ҳолда қўлланилади. Бундай ғовак моддалар катализатор ёювчилари ёки трегерлар дейилади. Ёювчилардан фойдаланишни қуйидаги афзалликлари бор.

1. Қимматбаҳо металллар (Pt, Pd, Ag ва бошқалар) тежалади.
2. Катализаторни актив марказларини бир жойда тўпланиб қолишига йўл қўймай, яъни ёйилган, тарқалган ҳолда сақлайди, бунинг натижасида актив юза кўпаяди.
3. Катализатор ишлаш вақтида активлигини тез йўқотмайди.
4. Катализаторни механик мустаҳкамлиги ортади ва суюқланганда бир-бирига ёпишиши қийинлашади.
5. Ёйилган катализаторлар заҳарланшга камроқ мойил бўлади.

Ёвчилар маълум реакциялар учун инерт ёки ўз ҳолича катализатор бўлиши мумкин, ёвчи сифатида, кўпинча тупроқ, асбест, кўмир, металллар, уларни оксидлари каби ғовак материаллар қўлланилади. Қуйида кўп ишлатиладиган алюминий оксиди ва алюмосиликатни структура тузилишини кўриб чиқамиз.



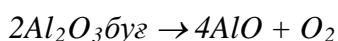
Маълум реакция ва катализатор учун ёвчи танлашда унинг табиатини ва хоссасини ҳисобга олиш керак, чунки ёвчи катализаторни фақат ёйди деган фараз нотўғридир. Ёвчи катализаторни физик-кимёвий хусусиятини ўзгартиради ва бунинг натижасида катализаторни активлиги ортади. И.Е Абадуров фикрича ёвчи таъсирида катализаторларни активлигини ошишини сабаби шундаки, ёвчи катализаторни атом ва молекулаларини деформациялайди, уларни кутблантиради ва ташқи майдон потенциалини ўзгартиради. Ёвчи таъсирида катализаторни табиати ўзгариши ҳамда жараён йўналиши ўзгариши мумкин. Масалан, мис катализатори этил спиртидан водородни чиқариб сирка альдегидга айлантиради. Худди шу мис кўмирга ёйилганда спиртни этилен билан сувга парчалайди.



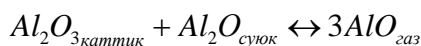
Саноатда оксид катализаторларини тайёрлашда ёвчи сифатида алюминий оксиди кенг қўлланилади. Алюминий оксиди тоза ҳолида ёки кремнеземни стабиллаштирилган ҳолида ишлатилади.

7.1. Алюминий субъоксидлари

Алюминий кислород билан учта бирикма беради. Al_2O , AlO ва Al_2O_3 биринчи ва иккинчи субъоксидлари сунъий усулда юқори температурада олинади.



Бу субъоксидлар юқори температурада алюминийни корунд билан 1450°C да вакуум остида қиздириб олиш мумкин (10^{-3} мм. сим. уст.).



7.2. Глиназем ва уни гидратларининг хоссалари

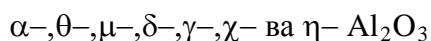
Алюминий оксидининг барча полиаморф кўринишидаги турлари ичида корунд мустаҳкам структурага эга ва кимёвий барқарордир.

γ - Al_2O_3 алюминий оксидининг кимёвий актив формасидир.

Паст температурада олинган γ - Al_2O_3 ни кислота ва ишқорлар билан реакцияга киришиш тезлиги, 3 моль сувли алюминий оксиди – гидраргиллитга ўхшайди. Шунини эътироф этиш керакки, глиноземни ва уни гидратларини кимёвий хусусиятлари, уларни ҳосил бўлиш шароитига боғлиқ.

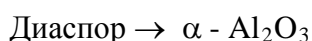
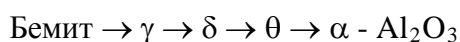
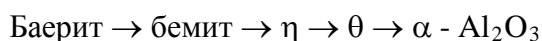
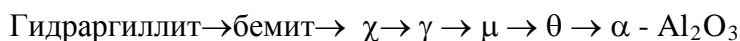
Алюминий гидрооксидини барқарор формалари – гидраргиллит, бемит, диаспорлар 500°C дан юқори температурада γ - Al_2O_3 га ва α - Al_2O_3 га айланади ($700 - 1000^{\circ}\text{C}$).

Кейинги пайтларда алюминий гидрооксидини юқори температурадаги фазовий ўзгаришлари ўрганилиб α - Al_2O_3 дан ташқари яна 6 та тури аниқланган. Илгари бу турдаги алюминий оксидини γ - Al_2O_3 деб келинар эди.

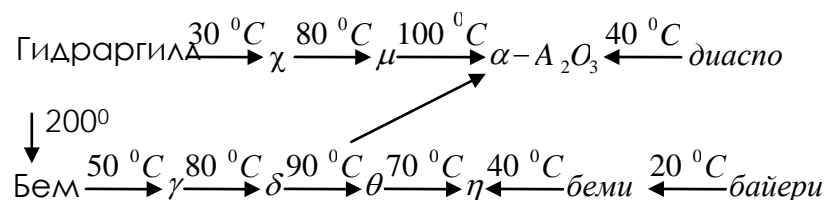


Бу ҳосил бўлган ҳар бир алюминий оксидни барқарор турининг температура чегараси η - Al_2O_3 дан α - Al_2O_3 га қараб ўзгаради.

Алюминий эритмасидан чўктириб олинган гидраргиллит, шу эритмадан карбонизация усули билан тез чўктириб олинган (40°C) баерит, гидраргиллитдан олинган бемитларни қиздирилганда алюминий оксидни ҳар хил турлари олинган.



Браун, Кларк, Эллиот юқорида келтирилган ўзгаришларни тасдиқлаб, алюминий 4 хил гидратининг парчаланишини умумий чизмасини бердилар.



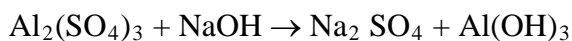
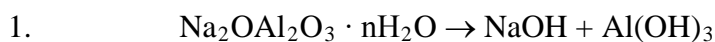
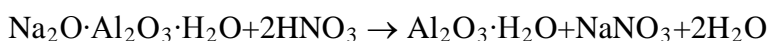
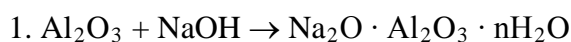
(яхши кристаллар) (ёмон кристаллар)

Бошланғич хом ашёда ишқорни миқдори юқори бўлса, ҳамма фазовий ўзгаришлар секинлашади.

Алюминий оксидини табиий бирикмаларини активлиги гидраргиллит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $d = 2,3 - 2,4 \text{ г/см}^3$, бокситлар таркибига киради) \rightarrow бемит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $d = 3,01 \text{ г/см}^3$) ва диаспорга ($d - \text{Al}_2\text{O}_3$; $d = 3.5 \text{ г/см}^3$) қараб пасайиб боради.

7.3. Алюминий оксидини олиш усуллари.

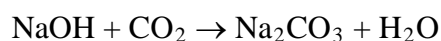
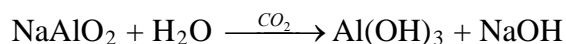
Саноатда сувсиз глиназемни олишни энг ривожланган усули Баер усулидир. Бу усулда бокситдан ишқор эритмаси билан алюминат натрий олинади ва алюминат натрийдан алюминий гидроксиди чўктирилади. 1200°C да қиздирилиб ундан сувсиз техник глиназем олинади, у асосан $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ дан ташкил топган бўлади.



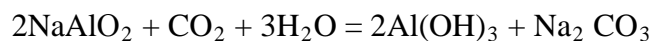
$$\text{pH} = 9.5-10.5$$

Тайёр глиназемни сифати олинган гидратни тозалигига боғлиқ бўлиб, ҳар хил қўшимчаларни, SiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O глиназемдаги миқдори билан аниқланади. Гидратни сифати эса алюминат эритмаларини тозалигига боғлиқдир. Алюминий эритмаси қанча тоза бўлса, ҳосил бўлган гидрат шунча тоза бўлади. Гидратни карбонизация усули билан олинганда юқори сифатли гидрат олиш мумкин.

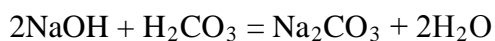
Алюминат эритмасини карбонат ангидрид гази билан тўйинтирилганда, ундан $\text{Al}(\text{OH})_3$ чўкма тушади.



ёки



Лилев фикрича:



4-жадвал

Кристалл шаклдаги глинозем ва уни гидратларини синфланиши

Дастлабки бирикма	Формуласи	Кристалл шакли	Зичлиги, г/см ³	Қаттиқлиги, кг/табл.	Қиздирилганда α
γ - қатор					
Гидраргиллит(гиббсит)	Al ₂ O ₃ * 3H ₂ O	Моноклин	2,3-2,4	2,5-3,0	Бемит
Бемит	Al ₂ O ₃ H ₂ O	Ромбик	3,0	3,5-4,0	γ - Al ₂ O ₃
γ - Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Кубик	3,42	-	α - Al ₂ O ₃
α - қатор					
Диаспор	Al ₂ O ₃ H ₂ O	Ромбик	3,3-3,5	6,5-7	α - Al ₂ O ₃
Корунд	Al ₂ O ₃	Гексагонал	4,0	9,0	Эриб кетади

5-жадвал.

Алюминий оксидини чўктирилиши, уни физик хусусиятига таъсири

Температура, °C	Солиштирма юза, м ² /г	Ғовак хажми, см ³ /г	Ғовакнинг ўртача радиуси, Å	Мустаҳкамлик коэфф., кг/мм	Сочилувчан зичлик, г/см 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

Ҳозирда саноатда цеолитлар (ёювчи) асосида тайёрланган катализаторлар кўплаб ишлатилади.

Цеолитлар. $Me_{2/n}O * Al_2O_3 * M * SiO_2 \cdot pH_2O$ умумий формула билан ифодаланади.

Me – n та зарядли катион.

M – SiO_2 / Al_2O_3 молекулалар нисбатининг модули.

SiO_2 ва Al_2O_3 – тетраэдрик гуруҳлари ўзаро умумий кислород ионлари билан боғланган бўлади.

8. МАЪРУЗА

КАТАЛИЗНИНГ АСОСИЙ НАЗАРИЯЛАРИ

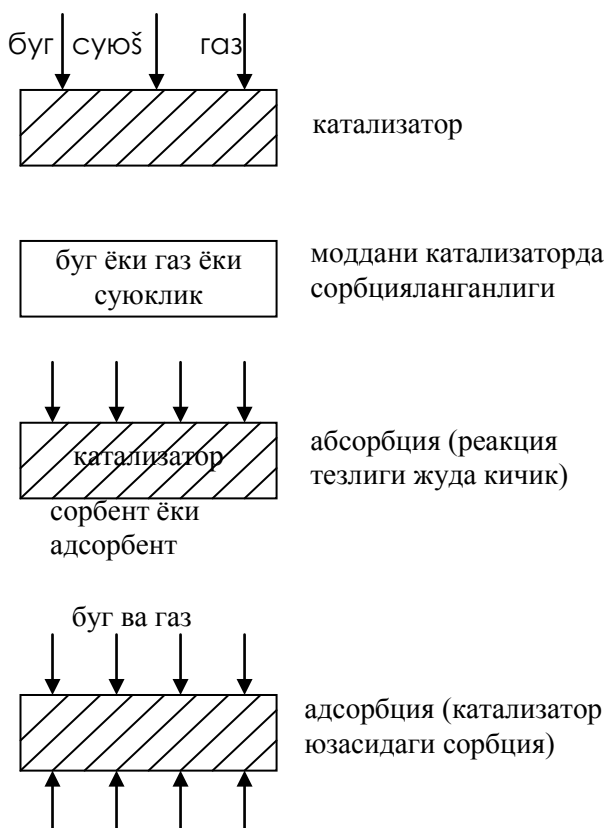
РЕЖА:

1. Адсорбцияланиш жараёнини катализдаги аҳамияти.
2. Катализнинг физикавий назарияси.

Катализ ҳозирда нефть ва газни қайта ишлашда, биотехнологияда ва экологияда кенг қўлланилмоқда. Катализ ҳодисасини кенг тарқалганлиги, унинг катта амалий аҳамиятга эгаллиги ва сиртдан қараганда тушуниш қийин бўлган ўзгаришларни юз бериши оқибатида, катализнинг назариясини ўрганиш зарурияти туғилди. Сўнгги вақтларда, айниқса, МДХ олимлари томонидан катализ назариясини яратишга кенг миқёсда киришилди. Ҳозирда катализни тўла – тўқис тушунтириб берадиган ягона назария йўқ, лекин катализнинг турли томонларини айрим – айрим тушунтириб берувчи назариялар мавжуд. Аммо бу назариялар ҳали мукамал эмас. Уларни яхлит назария қилиб бирлаштириш йўлида интилишлар бўлса ҳам, бу соҳада ишлар ханузгача бир тўпламга келинган эмас.

Катализ назарияси тарихий нуқтаи назардан икки гуруҳга:

Кимёвий назарияга (оралиқ бирикмалар назарияси) ва физикавий назарияга бўлинади. Катализ жараёни асосан катализатор билан реагентларни сорбцияланишда намоён бўлади. Буни қуйидагича ифодалаш мумкин:



Бунда Ван – дер – Ваальс тортиш кучлари ҳисобига к нинг миқдори катта бўлади.

3. Қолдиқ валентлик билан юзага сорбцияланиш ёки хемосорбция (кимёвий сорбция), бунда кимёвий бирикмалар ҳосил бўлади. Актив адсорбция жараёни кетади.

4. Капилляр конденсация – буғ ва газларни катализатор ғовақларида конденсацияланиши, бу ҳам тез боради.

Оралиқ бирикмалар назарияси гамоген катализини яхши тушунтириб берсада, гетероген катализида кузатилган турли ўзгаришларни тушунтириб бера олмайди. Масалан, катализатор юзасини тузилишини, уни реакцияга таъсирини ва захарланиш ҳодисаси сингари бир қанча факторларни тушунтириб бераолмайди. Бундан ташқари, бу назария катализ ҳодисасини кимёвий томонини ҳисобга олиб, физикавий томонини эътибордан четда қолдиради.

Сўнги вақтларда бу назария катализни физикавий томонини эътиборга олиниши натижасида катализ назариясини тўлароқ тушунтириш имконини бермоқда.

8.1. Катализнинг физикавий назарияси

Бу назария адсорбланиш жараёнига асосланган. Физикавий адсорбция асосан Ван–дер–Ваальс кучлари томонидан пайдо бўлади (дисперсион ёки бошқа физикавий

боғлиқликлар орқали амалга ошади, буғни конденцияланиш энергиясига тенг қийматга эга бўлади).

$$P - \frac{a}{V_0^2} (V_0 - v) = RT$$

a/V_0^2 -ички босим, молекулалар орасидаги ўзаро куч,

v – молекулани хусусий ҳажмини тузатмаси,

P – босим,

$V_0 = V$ ҳажмдаги 1 моль газнинг ҳажми.

Физикавий назария гетероген катализдаги кўпгина кузатишлар ва тажрибадан олинган натижаларни тушунтириб бера олади. Шунинг учун адсорбция ҳақида қисқача тўхталиб ўтамиз.

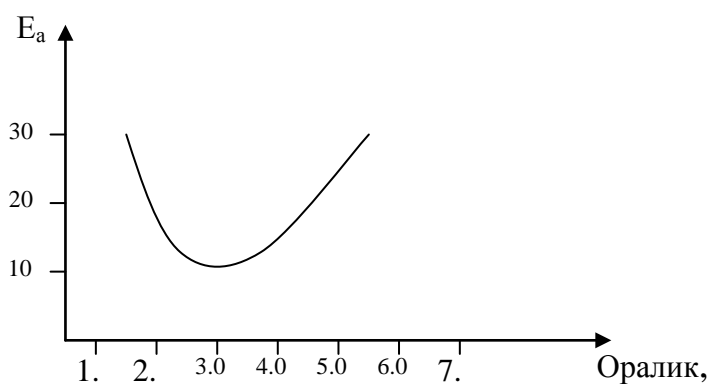
Газ ва буғларнинг қаттиқ моддаларга ютилиши мураккаб жараён бўлиб, асосан уч хил айрим жараёнлардан – адсорбланиш, абсорбланиш ва капилляр суюқланиш деб аталган босқичлардан иборат.

Газнинг бирор модда ичида диффузияланиб, унинг бутун массаси бўйича ютилиши, умуман бир модданинг иккинчи модда ичида эриши абсорбланиш дейилади. Газнинг қаттиқ модда юзасига зичланиши ва умуман, бир моддани иккинчи модда юзасида ушланиб қолиши адсорбланиш дейилади. Кўпинча адсорбланиш ва абсорбланиш жараёнлари бир вақтда боради. Бундай жараён сорбланиш дейилади.

Ютувчи модда адсорбент (сорбент), ютилаётган модда эса адсорбтив (сорбтив) деб аталади.

Адсорбланиш 2 хил бўлади – физикавий ва кимёвий. Адсорбланишда – адсорбтив адсорбент юзасига турли кучлар воситаси билан тортилиши мумкин. Бу уларни табиатига боғлиқ.

Физикавий адсорбланишда адсорбтив адсорбент юзасига кучсиз боғланган бўлиб, улар бир–бирига Ван–Дер–Ваальс кучи билан тортилиб туради. Жумладан, агар адсорбтив молекулалари кутбланган бўлса, у юзага ориентацион куч билан тортилади. Адсорбтив молекулалари кутбланмаган бўлса, адсорбент юзасидаги мавжуд зарядлар ёки диполь молекулалар таъсирида индукцион диполга эга бўлиши мумкин. Бундай ҳолда улар юзага индукцион куч таъсирида тортилади ва ниҳоят дисперсион куч билан водород боғланиш воситасида тортилади. Активланиш энергиясини боғлар масофаси билан боғлиги қуйидаги чизмада келтирилган (11-расм).



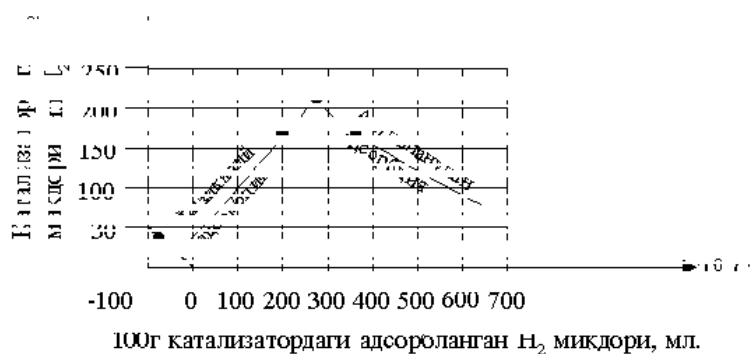
11-расм. Активланиш энергиясини боғлар масофаси билан боғликлиги.

E_a – активланиш энергияси, ккал/моль

Å – ангстрем, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м} = 10^{-8} \text{ см}$

Масалан, бензол ҳалқасидаги С-С боғлар масофаси 1.40 Å га, $\text{C}=\text{C}$ 1.32 Å га, $\text{C}-\text{H}$ боғ эса 1.1 Å га тенг.

H_2 кўмирда абсорбцияланиши С-С га мувофиқ физик адсорбция тез кетади. Бунда активланиш энергияси $E = 0$ га тенг бўлиб, паст температура ва паст босимда боради.



12-расм. Водородни $\text{MnO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ катализатор юзасидаги адсорбцияланиш изобариси ($V = \text{const}$).

9.МАЪРУЗА.

КИМЁВИЙ АДСОРБЦИЯ

РЕЖА:

1. Кимёвий адсорбланишда валент кучлари таъсири.
2. Д.И. Менделеев ва А.С.Султоновларнинг кимёвий адсорбцияланиш назариясига қўшган хиссалари.
3. Реакцияда актив комплексни ҳосил бўлиши.

Кимёвий адсорбланишда валент кучлари таъсирида адсорбтив молекулалари адсорбент юзасига кимёвий боғланган бўлади. Бундай адсорбланиш, кимёвий адсорбланиш – хемосорбция дейилади. Адсорбтив адсорбент юзасидаги молекула ёки ионлар кимёвий реакцияга киришиб ёки бўлинмаган электрон жуфт ҳисобига (Льюис туридаги бирикма холида) сирт бирикма ҳосил қилади.

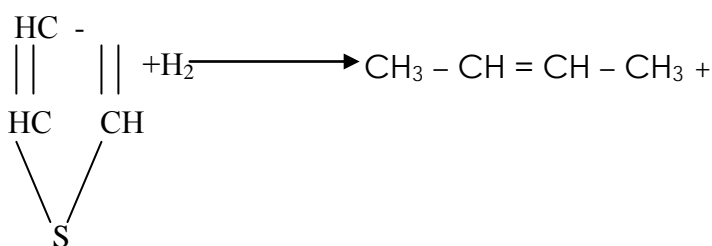
Масалан, кислородни актив кўмирга 0°C да адсорблаб, сўнгра десорбланса, унинг кўп қисми шу температурада қайта кислород холида, бир қисми эса юқори температурада ва кучли тортиш натижасида CO ва CO_2 холида ажралиб чиққанлиги кузатилган. Демак, бу тажрибага мувофиқ, кислородни кўп қисми кўмир билан физикавий адсорбланган бўлса, озроқ қисми кўмир сиртидаги атомлар билан жуда мустаҳкам кимёвий боғланган бўлади. Хемосорбция ва унда ҳосил бўлган сиртдаги бирикмалар кимёвий реакция ва кимёвий бирикмалардан фарқ қилади.

Гетероген катализда биринчи жараён реагентларни катализатор юзасига адсорбланишдан иборат. Фарадей фикрича, реакцияга киришувчи моддалар катализатор юзасига адсорбланганда, улар бир – бирига шу қадар яқин масофада турадики, натижада улар орасида кимёвий таъсирланиш вужудга келиб, реакция бошланади. ҳосил бўлган модда катализатор юзасидан учиб чиқади ва уни ўрнига реакцияга киришувчи моддаларни янги қисми адсорбланади.

Баъзи муаллифларни фикрича, реакцияга киришувчи моддалар адсорбцияланганда, уларни юза бирлигидаги концентрацияси ортади ва натижада массалар таъсири қонунига мувофиқ, кимёвий реакцияларни тезлиги ҳам ортади.

Катализни кимёвий назариясини Д.И. Менделеев яратди. Бу назарияга кўра адсорбланган молекула маълум ўзгаришларга учрайди. Юза таъсири натижасида молекуладаги боғланишлар заифлашади ва ҳатто узилади. Бунинг натижасида реакция учун кам активланиш энергияси керак бўлади ва реакцияни бориши осонлашади. Бу назария фаннинг сўнгги ютуқларидан бири бўлиб, уни А.С. Султонов мукаммаллаштирди.

Сўнги вақтда олиб борилган текширувлар ҳақиқатдан ҳам катализнинг биринчи босқичи реагент билан катализатор орасида кимёвий бирикмалар ҳосил бўлишидан иборат эканини кўрсатади. Шуларни ҳисобга олганда кимёвий ва физикавий назариялар орасида принципиал фарқ йўқ. Кимёвий ва физикавий назариялар биргаликдагина катализ ходисасини тушунтиради. Кимёвий адсорбциянинг каталитик жараёндаги ролини тиофенни гидрирлаш мисолида кўриб ўтаемиз. Бу жараёнда катализатор сифатида $Al_2O_3 - NiO - MoO_3$ олинган. $100 - 400^{\circ}C$ оралиғида олиб борилган тажрибаларда тиофенни катализаторга физикавий адсорбланганлиги тегишли асбоблар, усуллар билан тасдиқланган ва бу температура оралиғида гидрогенлаш жараёни бормаган. $400^{\circ}C$ дан юқорида реакция борган ва реакция натижасида транс-бутен – 2 ва H_2S ҳосил бўлган.

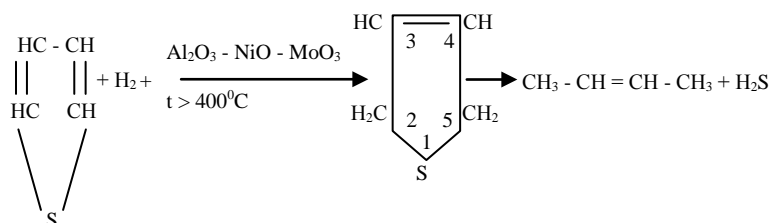


тиофен

Ҳозирда оптик усуллар воситасида моддаларни абсорбланган ҳолатини аниқлаш мумкин, юқоридаги реакцияда катализаторни юзасида янги бирикма ҳосил бўлишини, ИК – спектр, УФ – спектр воситасида тасдиқланган.

Демак, юзада Льюис туридаги, яъни ковалент турдаги бирикма ҳосил бўлган, икки қўш боғ ўрнига битта қўш боғ қолган ва бу қўш боғ 3.4 ҳолатга кўчган . 2.5 ҳолатдаги гидоргенлаш Al_2O_3 таркибидаги OH^- даги водород ҳисобига борган.

Реакцияни сўнги босқичида дастлаб 1 – 5, сўнгра 1 – 2 боғлар узилиб m – бутен – 2 ҳосил бўлган. Катализатор юзасида реагент ва катализатор атомлари актив комплекс ҳосил қилиши мумкин. Бу жараён чизма равишда қуйидагича ифодаланади.



Юзада ҳосил бўлган бирикмаларни табиати (тузилиши ва улардаги боғланишлар характери), асосан юзада бирикма ҳосил қилган молекулаларни тузилиши ва кимёвий хоссаларига, катализатор юзасини хусусиятларига боғлиқ.

1). Реагент молекуласи катализатор юзасида кам деформацияланмаса, водород боғланиш ёки бўлинмаган электрон жуфт ҳисобига, Льюис турдаги кучсиз боғланишлар ҳисобига бирикма ҳосил бўлади.

2). Молекула қисман деформацияланса, гетерополяр боғланишли радикал ёки ион бирикмалар ҳосил бўлади. Юзада ҳосил бўлган бирикмалар оралиқ бирикмалар бўлиши мумкин. Бу ҳолда кимёвий назарияда баён этилган фикр ўз кучини сақлаб қолади. Шундай қилиб, катализ жараёни адсорбланиш жараёнида ва юзада бирин – кетин борадиган бир канча кимёвий жараёнлардан иборат бўлади.

Актив марказларни табиати, уларнинг кимёвий таркиби ва физикавий ҳолати ҳали яхши текшириб чиқилган эмас. Бу соҳада Г. Тейлорнинг энергетик назарияси, Н.И. Кобозевнинг актив ансамбллар назарияси, С.З. Рогинскийни кимёвий назарияси, А.А. Баландинни мультиплет назарияси ва бошқалар билан таниши керак.

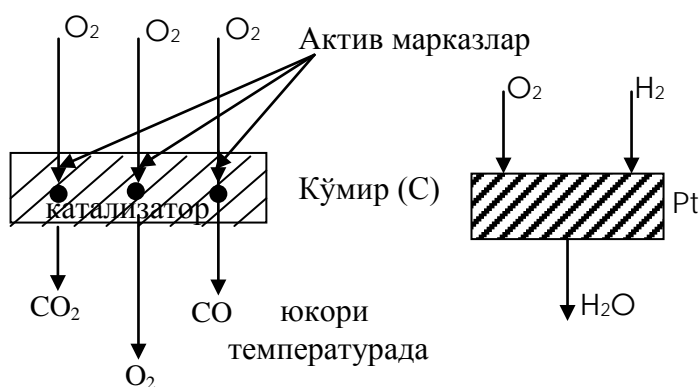
3). Реагент молекуласи катализаторнинг юзаси (S) таъсирида диссоцияланганда радикал ёки ион бирикмалар ҳосил бўлади. Масалан,

H^+ , OH^- Льюис актив марказлари

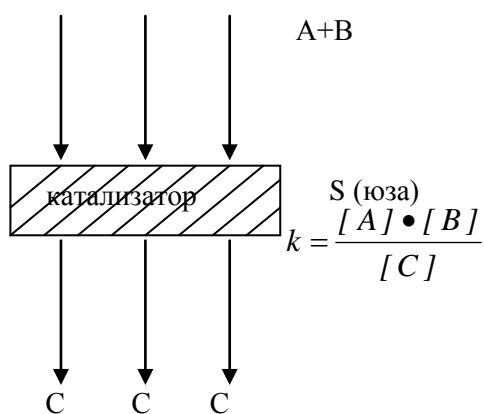
R^1 , $(Al_2O_3)^-$

$(Al_2O_3 * SiO_2)^-$

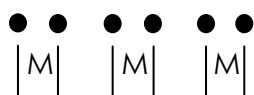
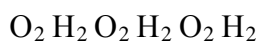
Гетерополяр боғланиш, турли қутбли бирикмалар (+,-) ($K^+ + O^-$)



Фарадей таълимоти бўйича (массалар таъсири қонунига кўра) k – кимёвий реакция тезлигидир.



Концентрация (С) ошган сари оралиқ масофа (М) камаяди.



10. МАЪРУЗА.

А.А. БАЛАНДИННИНГ МУЛЬТИПЛЕТ НАЗАРИЯСИ

РЕЖА:

1. Катализда фаол марказ тушунчаси.
2. Катализ мультиплет назариясини асосий қоидалари.
3. Геометрик мувофиқлик принципи.
4. Энергиявий мувофиқлик (мос келиш).

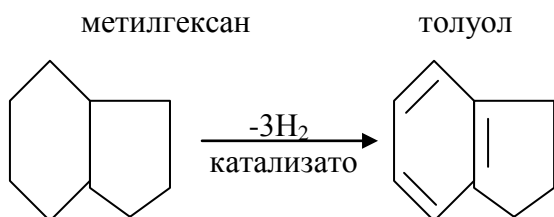
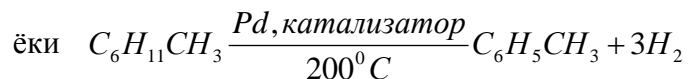
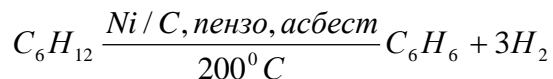
Актив марказларни табиатини ўрганиш, ўтар ҳолат назариясини катализга тадбиқ этиш, юзада ҳосил бўлган органик бирикмаларнинг табиатини ва уларнинг ҳосил бўлиш механизмини ўрганиш, катализнинг кўпгина ҳодисаларини тушунишга ёрдам беради.

Юзада икки ўлчамда борадиган реакцияларнинг йўналишига, сайлаш ҳусусиятига ва бошқа факторларга актив марказларнинг табиати, сони ва активлигидан ташқари, бири-бирига нисбатан қандай жойлашганлиги ҳам таъсир қилса керак. Бу мулоҳазаларнинг дастлаб А.А. Баландин эътиборга олиб, ўзининг мультиплет назариясида бу масалани ёритди.

Мультиплет назариясига кўра адсорбцион актив марказ билан каталитик актив марказ бир хил эмас. Адсорбцион актив марказларни маълум сондаги гуруҳи каталитик марказларни ҳосил қилади. Актив марказлар юзада тартибсиз эмас, балки геометрик жиҳатдан маълум тартибда жойлашган бўлади. Тартибли бундай жойлашиш кристалл

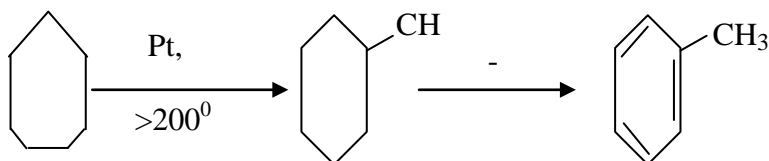
панжарада акс этади. Катализатор юзасида реакцияга киришувчи модданинг молекуласи биргина актив марказ билан эмас, балки, икки (дуپлет), уч (триплет) ва умуман бир қанча (мультиплет) марказлар томонидан тортилиши мумкин.

Pt ёки Pd (кўмир)



Гидроиндолнинг фақат олти ҳалқали ядроси дегидрогенланади.

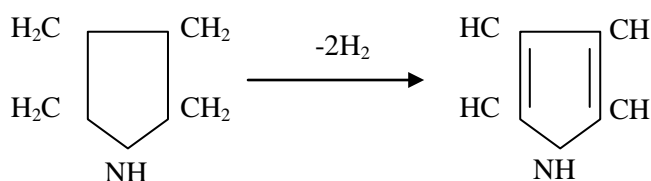
Зелинский ва Турова – Поляклар ишида ҳам буларни, цикло-парафинларни дегидрогенлаш қуйидагича кўрсатилган.



Циклогептан Метилциклогексан Толуол

Бу қонуният фақатгина углерод атоми бор, ҳалқали парафин бирикмаларгагина хосдир.

Юрьев ва Зелинскийлар гетероциклларни дегидрогенлаш мумкинлигини кўрсатиб ўтдилар. Масалан.



Пирролидин

Пиррол

Агар реакцияга киришувчи модда молекуласи биргина актив марказга тортилса (битта актив марказ таъсирида бўлса), у жуда кам деформацияланиши ва натижада реакцияга киришмаслиги ҳам мумкин, аксинча реакцияга киришувчи модданинг молекуласи бир вақтни ўзида икки ёки бир қанча актив марказларнинг майдони таъсирида бўлса, адсорбланган молекула кучли деформацияланади ва молекуланинг бу актив марказларига тортилиш кучи ундаги боғлар кучидан ортиқ бўлиб, молекула адсорбцияланади.

10.1. Катализни мультиплет назариясининг асосий қоидалари

1. Каталитик ва адсорбцион актив марказларнинг тушунчалари бир хил ёки умумий эмас.

2. Реагент молекулалари бир қанча адсорбцион актив марказларга, бир нечтаси бўлак-бўлак қисмларга бўлиниб адсорбцияланади, бунинг натижасида боғлар (молекуладаги) бўшашиб, ушбу оралиқда қайта тақсимланади (тартибли жойлашиши).

3. Реагент атомлари ва катализатор молекулалари каталитик актив марказлар ва адсорбцион актив марказларга геометрик жойланиши билан бир тўпламга мос келади.

Шундай қилиб, актив марказнинг геометрик тузилиши реакцияга киришаётган молекулага тўғридан-тўғри мос келади, бу назарияни геометрик ўхшашлиги билан характерланади (актив марказ ва катализатор молекуласини). Турли реакцияларда адсорбцияланган марказлар (молекулалар) сони актив катализатор марказларига тенг бўлиб, 2-дуплет, 4 – квадруплет, 6 – секстет ва умуман мультиплет деб номланади.

10.2. Геометрик мувофиқлик принципи

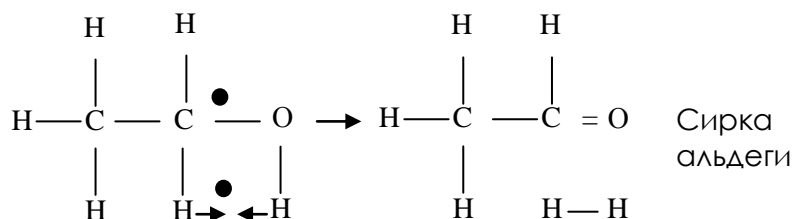
Катализ жараёни содир бўлиши учун реагентлар молекуласининг тузилиши билан актив марказларнинг тузилиши орасида маълум геометрик мувофиқлик (мослашув) бўлиши керак. Масалан, H_2 молекуласини деформацияланиши ёки диссоцияланиши учун Н-Н атомлар икки актив марказга тортилиши, бунинг учун эса актив марказлар орасидаги масофа Н-Н боғ узунлигига тахминан тенг бўлиши керак. Агар шундай бўлмаса, водород атомлари икки актив марказ таъсирида бўлмайди.

Айрим мисолларни кўриб чиқамиз.

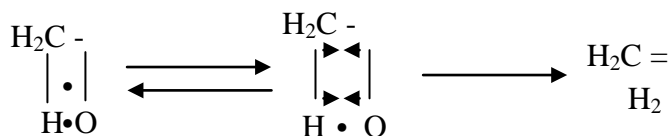
Этил спирти, бу назарияга мувофиқ дублет орқали дегидрогенланади. Катализаторнинг маълум актив марказларига водород ионлари, бошқа хил катализатор марказларига, С ва О атомлари, тортилади. Бунинг натижасида С-Н ва О-Н боғлар узилиб,

H-H ва C-O боғлар ҳосил бўлади, охириги маҳсулот эса, сирка альдегиди ва водород бўлади.

Агар атомлар оралиғидаги масофа дублетлари бошқача бўлса, унда H ва O атомлари катализаторнинг бир актив марказига, C атомлари – бошқасига тортилади, оқибатда этилен ва сув ҳосил бўлади.



- -катализаторни адсорбцион марказлари (актив марказлар)



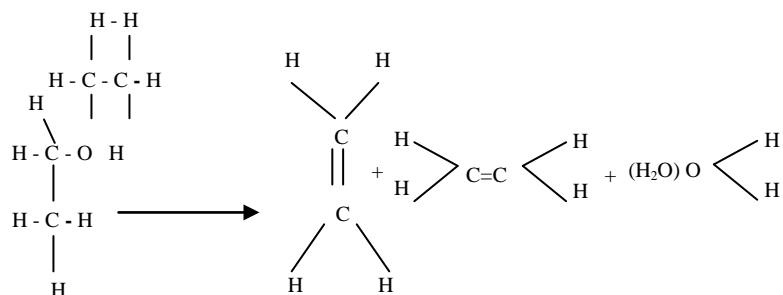
Актив марказлар тузилиши билан реагент молекулалари тузилиши орасида юқорида айтилган геометрик мувофиқлик бўлса, дастлаб реагент катализатор билан мультиплет комплекс ҳосил қилади. Натижада боғлар янгидан тақсимланиб маҳсулот ҳосил бўлади, бу комплекс ўтар ҳолат назариясидаги актив комплекс эмас. Катализ жараёни бориши учун бу комплекс бошқача йўналиш билан парчаланиши ва ҳосил бўлган маҳсулот десорбланиши керак.

Актив марказларнинг жойлашиши кристалл панжарани акс эттиргани сабабли, металлларни катализаторлик хоссаси кристаллларни шаклига боғлиқ, бўлади. Шунга мувофиқ гидрогонлаш реакциялари учун текис марказлашган кублар ёки гексоганал панжарали ва атомлар орасидаги масофа 2,8 Å – 2,47 Å бўлган металлларгина, катализатор бўла олиши аниқланган. Бундай металллар: Ni, Co, Fe, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Os бўлиб, уларнинг юзаларида актив марказлар квадратлар ёки тенг ёнли уч бурчак тўр шаклида жойлашади.

Шундай қилиб, ҳамма металллар ҳам катализатор ролини бажаравермайди, атомлар марказини оралиғи $2,77 \frac{3}{4} 10^{-8}$ см (2,77 Å (Pt)) дан $2,48 \cdot 10^{-8}$ см (2,48 Å) Ni гача бўлганларигина актив катализатор ҳисобланади. Масалан, Pd – $2,74 \cdot 10^{-8}$ см, (Ir иридий) $2,70 \cdot 10^{-8}$ см, (Rh родий) $2,68 \cdot 10^{-8}$ см, (Cu) $2,56 \cdot 10^{-8}$ см Ni, Co, Fe, Cu, Ru рутений, Rh родий, Pd палладий, Ir иридий Os осмий, кристаллографик ўхшаш металллар (Th торий)

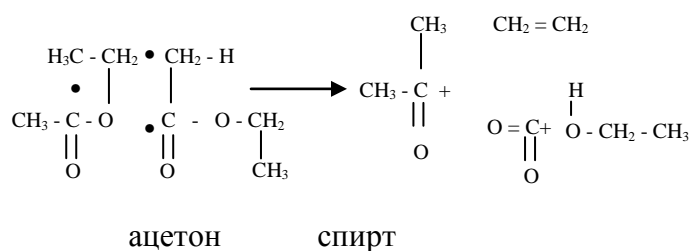
$3,60 \cdot 10^{-8}$ см (Pb кўрғошин) $3,50 \cdot 10^{-8}$ см, Au ва Ag ($2,88 \cdot 10^{-8}$ см) циклопарафинларни дегидрирлаш жараёнига таъсир этмайди.

Диэтил эфирини дегидрогенлашда этилен ва сув ҳосил бўлади.



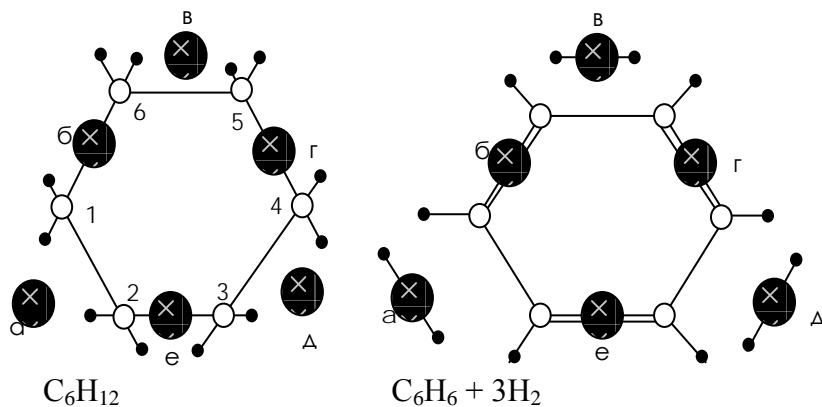
$C_2H_5 - O - C_2H_5$ диэтил эфир

Ацетонни сиркали эфирининг каталитик парчаланиши квадруплет орқали амалга ошади ва ацетон, этилен, спирт ва CO_2 ҳосил бўлади.



ацетон спирт

Геометрик мос келиш қоидасининг энг қизиқарли натижалари циклопарафинларни дегидрирлашда намоён бўлади. Балладинни этироф қилишича, дегидрирлашда қўлланилаётган металл катализаторлари (платина) гексагонал ва қиррали марказга интилувчан (гранцентиревание) ёки чегарадан марказга интилувчан панжараларда кристалланади.



Масалан; циклогексанни дегидрирланишини катализаторни секстет марказларида октаэдрик жойлашиши (чегараланиши) билан амалга ошади.

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

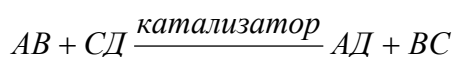
- ○ C – атоми
- ● Н атоми C –Н 6 та боғ ўрнига, C = Н боғдан 3 та ва Н-Н боғидан хам учта ҳосил бўлади.
- ● Pt атоми

6 - Жадвал

Айрим металлларни активланиш энергияси ва кристалл турдаги атомлараро масофалари

Металлар	Атомлараро масофа, $10^{-8} \text{ см} (\text{ \AA})$	Циклогексанни дегидрогенлашишда активланиш энергияси, кал/моль
Pt	2.77	18000
Pd	2.74	15300
Ni	2.48	9700

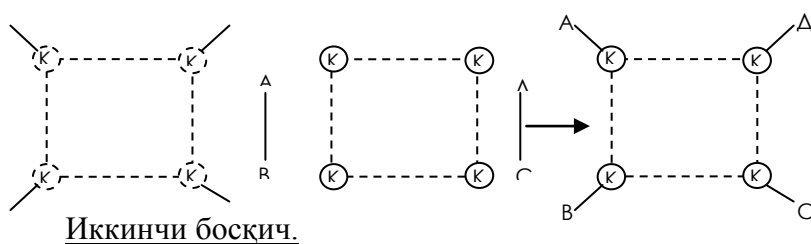
Поляни гетероген катализни шундай изоҳлайди.



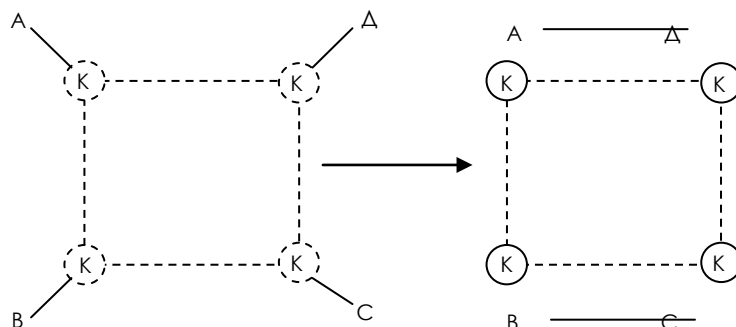
Унга кўра катализатор юзасида тўртта атом мавжуд бўлиб, битта эркин (озод) валентликка эгадир.

Биринчи босқич.

Реагентларни адсорбланиши.



Боғларни қайта тақсимланиши, маҳсулотни ҳосил бўлиши ва уни десорбцияланиши.



Поляни бўйича квадруплет марказлар орқали реакция амалга ошади. Бу дегани катализатор бир валентли бўлиши шарт эмас. Масалан: адсорбцияланган Pt / ёювчи $5d^9 \bullet 6s^1$.

Поляни чизмасига кўра катализатор атом сонини актив марказга боғлиқ бўлмай, катализатор юзасидаги валентлик сонига ва атомлар оралиғини яқинлашиш даражасига боғлиқдир. Бунда оралиқ моддалар ҳосил бўлишига эришилади. Мультиплет назарияси “сайлаш” моҳиятини яхши тушунтириб берди. Бу назария активланиш ва захарланиш сабабларини қуйидагича тушунтиради. Катализатор захарланганда айрим актив марказлар ишдан чиқишга сабаб, актив марказлар орасидаги масофани бузилиши натижасида реакциянинг тезлиги камайиши ёки реакциянинг тўхташидир.

Промотрли ва аралаш катализаторларда, эса реакциянинг боришини осонлаштирувчи янги актив марказлар вужудга келади.

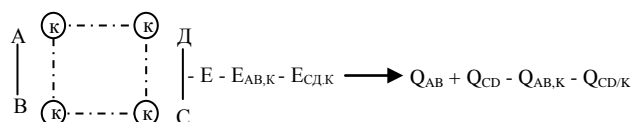
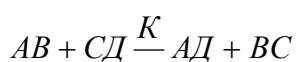
10.3. Энергиявий мувофиқлик (мос келиш).

Юзада борадиган реакциянинг механизмига актив марказларни юзадаги геометрияси (жойланиши) билан бир қаторда, уларнинг энергияси ҳам таъсир қилиши аниқланган.

Мультиплет комплексини ҳосил бўлишига ҳам, ажралишига ҳам энергия сарф бўлади. Баландин фикрича кимёвий жараён жуда тез боради, дастлабки моддаларни адсорбланиши ва реакция маҳсулотларини десорбланиши секин боради. Демак жараённи тезлиги ва активланиш энергияси адсорбланиш-десорбланиш жараёнини бориш тезлигига, бу жараёнларни содир бўлгандаги энергияни ўзгаришига боғлиқ.

Реакция боришига кўра иссиқлик чиқиши билан (-Q) экзотермик дейилади.

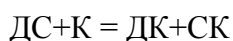
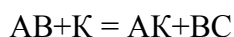
Ютилса, эндотермик (+Q) реакция бўлади.



Баландин томонидан “Энергиявий мувозанат” тамойилини киритди.

Бу вақтда реакцияга киришаётган моддаларнинг молекуласи билан катализаторнинг актив марказлари ўзаро мультиплет комплекслар ҳосил қилади ва бунда энергия ажралади (-Q), шунингдек ҳосил бўлиш учун (янги молекула) энергия сарфланади (+Q).

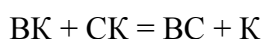
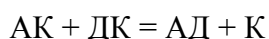
$$(-Q_{AB} - Q_{CD})(Q_{AK}, Q_{BK}, Q_{CK}, Q_{DK})$$



Бу реакцияни иссиқлик энергияси.

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

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



Шундай қилиб, оралиқ мультиплет комплексини парчаланиш иссиқлиги қуйидагига тенг.

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

бундан

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

Экзотермик реакциялар учун (Q-) $Q_{AB} + Q_{CD} < Q_{AD} + Q_{BC}$

Эндотермик реакциялар учун (Q+) $Q_{AB} + Q_{CD} > Q_{AD} + Q_{BC}$

Агар дастлабки моддалар актив марказларга кучли тортилса, яъни дастлабки моддалар билан актив марказ ўртасидаги боғланиш энергияси катта бўлса, адсорбция осонлашади, лекин десорбция қийинлашади. Шунга кўра энергия маълум оптимумда бўлиши керак.

11. МАЪРУЗА.

Н. И. КОБОЗЕВНИНГ АНСАМБЛЛАР НАЗАРИЯСИ

РЕЖА:

1. Катализатор юзасидаги актив марказларни жойлашиши.
2. Катализнинг электрон назарияси.

Н. И. Кобозев фикрича, актив марказларнинг табиатини кристалл ҳолат билан боғлаш, катализнинг асосий турларини бўлиши гамоген, гетероген ва микрогетероген (коллоид, фермент), катализаторларни бир нуқтаи назардан қараб изоҳлашга имкон бермайди ва бу катализни умумий назариясини яратишга тўсқинлик қилади. Демак, актив марказларнинг табиатини кристалл ҳолат билан боғлаш нотўғри.

Бу назарияга кўра, актив марказлар маълум миқдордаги бир қанча атомлар ансамблидан иборат бўлади. Ансамбль бир хил атомлардан (фақат катализатор атомларидан) ёки ҳар хил атомлардан иборат бўлиши мумкин. У аморф ҳолатда, яъни кристалланиш олди ҳолатида бўлади. Бундай актив марказлар, юзанинг маълум жойига адсорбция кучи билан боғланади.

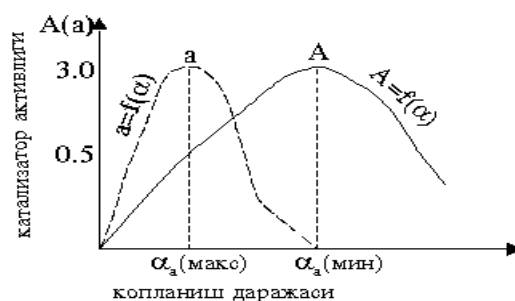
Аморф ҳолатдаги ансамблларга нисбатан олганда кристалл фаза ёювчи вазифасини ўтайди. Кристалл фаза, ҳар қандай реал юза сингари, живр-живр (мозаик) тузилишга эга бўлади. Унинг юзаси айрим катакчалардан тузилган бўлиб, бу катакчалар силжиш (миграция) катакчаси ёки силжиш соҳаси деб аталади. Катакчалар бир-биридан геометрик ва энергетик ғоваклар билан тўсилган. Шунинг учун маълум температурада атомларнинг гуруҳи, маълум катакча ичидагина силжиб юради, қўшни катакчага ўта олмайди.

Бу назарияни математик ифодасидан A ва α маълум бўлса, актив марказларни ҳосил қилган атомларнинг сонини маълум температурадаги силжиш соҳаларининг ўртача юзасини, бир актив марказнинг каталитик активлигини ва силжиш соҳаларининг умумий сонини ҳисоблаб топиш мумкин.

а) ёювчи юзасидаги актив атоларни б) ансамблдаги актив атомларни жойлашиш манзараси – мозаик ассоциацияланиши :

13-расм. Кобозевнинг ансамбллари.

Ёювчидаги (ташувчидаги) катализаторнинг миқдори, одатда, унинг ёювчини қоплаш даражаси (α) билан ифодаланadi. Ёювчига сочилган катализаторнинг солиштирма активлиги (a), умумий активлик (A) нинг қоплаш даражасига (α) бўлган нисбатига тенг, $a = \frac{A}{\alpha}$; бу миқдор жуда кичик бўлганда, яъни унинг ёювчи юзасига жуда кам миқдорда катализатор сочилгандаги қиймати, катализаторнинг суюлтирилган қатлами дейилади.



14-расм. Каталитик активликнинг ёювчидаги катализатор миқдorigа экстримал боғлиқлик графиги.

A – умумий каталитик активлик

a – солиштирма активлик

α – қоплаш даражаси

$n \geq 2$ (n – заррачалар сони).

Катализаторнинг жуда суюлтирилган қатламида олиб борилган тажрибалар каталитик активликнинг умумий (A) ва солиштирма (a) гининг сочилган катализатор миқдorigа экстеримал боғланганлигини (эгри чизикнинг максимум ёки минимумдан ўтишини) кўрсатади. Бу графикда ординаталар ўқига катализаторнинг активлиги, абцисса ўқига эса қопланиш даражаси қўйилган. Чизмадан кўринадики, катализаторни қопланиши маълум даражасида максимум қийматига эга бўлади ва бу максимум жуда кучли суюлтиришда (одатда, $\alpha = 0,01-0,001$ да) намоён бўлади. Бу тажриба натижаларига асосланиб Кобозев 1936 йилда ўзининг актив ансамбллар назариясини яратди. Бу назария катализ жараёнида кўтарилган кўпгина фикрларни сабабини тушунтириб берди, лекин бу назария ҳозиргача такомиллаштирилмоқда.

14-расмдаги $\alpha_{a \text{ макс}}$ ва $\alpha_{A \text{ макс}}$, A ва a ларнинг функциясини ечилишини топиб (максимум ва минимумларни умумлаштириб) қуйидаги тенгламани ёзамиз.

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

p – ячейкани ўртача ўлчами;

n – атомлар сони.

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

Умумий активлик $A = r \cdot a$

r – бир ансамблни активлиги, $r = \frac{A}{a}$

a – тўлиқ ячейкалар сони.

Катализаторнинг активлиги тўлиқ ячейкаларнинг сонига боғлиқликни кўрсатади.

Назарияни математик ифодасига мувофиқ катализатордаги актив марказ (маълум n сондаги атомлардан иборат ансамбль учун) $A/A_{\text{макс}}$, $a/a_{\text{макс}}$ нинг α га қараб ўзгариши катализаторнинг турига, реакцияни хилига, ёювчига, муҳитга, температурага ва бошқа факторларга боғлиқ бўлмайди. Бир эгри чизик бу ҳолатларнинг ҳаммасини ўз ичига олади. Ўтказилган тажриба ва кўпгина каталитик жараёнлар назарияни бу хулосасини тасдиқлайди.

Бу назарияга мувофиқ, катализаторнинг активлиги, силжиши, катакчаларнинг катталиги $1g$ катализатордаги (ёки юза бирлигидаги) силжиш катакчаларининг сонига боғлиқ. Шунинг учун актив катализатор тайёрлаш учун силжиш катакчаларини сонини ошириш, масалан, микроғоваклар ва микроёриқларни бузиш йўли билан эришиш мумкин, металл ёювчиларда силжиш катакчаларнинг юзаси металл оксиди (ғовак) ёювчилардаги силжиш катакчаларга нисбатан анча кичик. Бинобарин, металл ёювчида силжиш катакчаларининг сони, оксидли ғовак ёювчилардагига қараганда кўп бўлади, бу назарияга мувофиқ, металл катализатор актив ва заҳарланишга чидамли бўлади.

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

a_M = M молекула оғирлигидаги катализатор активлиги.

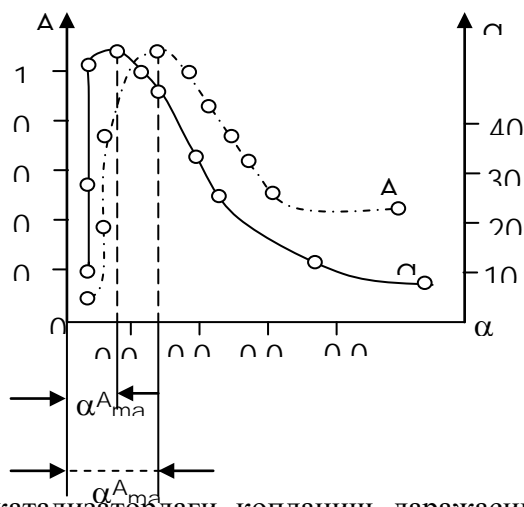
a_0 – энг кичик молекула оғирлигига эга бўлган катализаторнинг бирлиги деб қабул қилинган солиштирма активлиги.

Катализаторлар қатори учун тааллуқли:

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

K_M ва K_0 – тезлик константаси.

Катализаторнинг молекула оғирлиги ошиши билан каталитик активлик экспоненциал равишда ошади.



15-расм. Fe_3/Al_2O_3 катализатордаги қопланиш даражасини актив ансамбллари кўриниши

Катализаторни актив заррачалари реакцияга кириши учун 2 асосий сабаби бор.

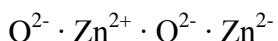
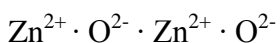
1) Ион ёки атомларнинг ёювчи заррачалари билан ўзаро таъсири – адсорбцияланиши.

2) Катализатор заррачаларини ўзаро таъсири натижасида – актив ансамбллари ҳосил бўлиши. Бу ҳодиса бир – бирига мутлақо боғлиқ бўлмаслиги мумкин.

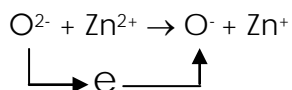
11.1. Катализнинг электрон назарияси

Бу назария С.З. Рогинский ва Ф.Ф. Волькенштейн томонидан ишлаб чиқилиб, бунда кўпгина ярим ўтказгичларни (В, С, Si, Se, Te, Cs, CoO, ZnO, V_2O_5) катализатор сифатида ишлатилиши кўрсатилган. Бу назария асосан шу хил катализаторларга тегишли. Электрон назария 1948 йилда яратилган бўлса ҳам, ҳали такомиллаштириш ва мукамаллаштириш даврини кечираяпти. Бу назария тўғрисидаги қисқа ва соддалаштирилган тасаввур куйидагича:

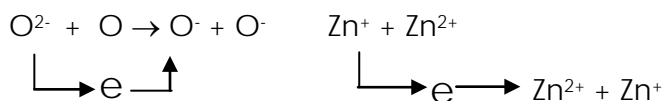
Идиш девори ZnO билан қопланган бўлса, ZnO кристалл ва Zn^{2+} ва O^{2-} ионлардан ташкил топган бўлиб, улар бир юза бўйлаб жойлашган деб фараз қилайлик:



Иссиқлик ҳаракати таъсирида ёки квант энергиясини ютиш натижасида O^{2-} дан битта электрон Zn^{2+} га эндотермик равишда ўтиши мумкин (+Q),

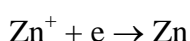


натижада 2 ион–радикал O^{\cdot} ва Zn^+ ҳосил бўлади, яъни юзада эркин валентлик ҳосил бўлади. Қуйидагича электрон алмашиниш натижасида эркин валентлик кристалл



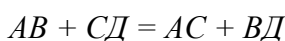
юзаси бўйича силжиши мумкин. Ион кристаллида эркин валентлик стехиометрик таркиб бузилганда ёки жуда оз миқдорда аралашма мавжудлигида ҳам намоён бўлади. Масалан, ZnO кристаллида бир оз рух атоми аралашмаси мавжуд бўлса, иссиқлик ҳаракати натижасида рух атоми диссоцияланади.

$Zn \rightarrow Zn^+ + e$ ҳосил бўлган электрон бир иондан иккинчи ионга ўтиб туради.



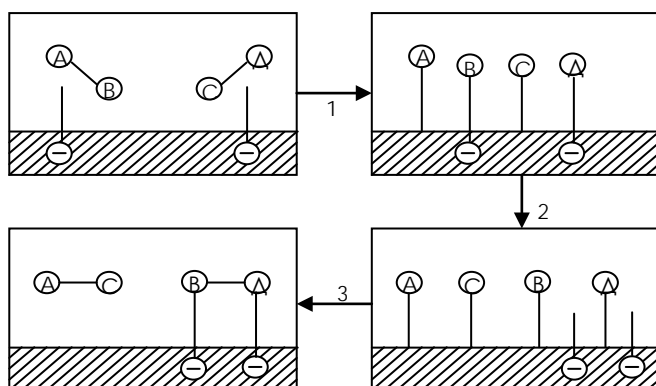
Шундай қилиб, Zn^+ кристалл панжаранинг бўғинлари бўйлаб ҳаракат қилади. Бу жараёнлар натижасида ҳам юзада эркин валентлик пайдо бўлади, у дастлабки моддаларнинг (реагент) кристалл юзасига адсорбланишга олиб келади. Агар бундай юзага бирор атом яқинлашса, у юза билан уч хил боғланиб, кимёвий адсорбланиши мумкин: а) бир электрон орқали кучсиз, гомополяр боғланиш. б) икки электрон орқали боғланиш, яъни ковалент боғланиш – мустаҳкам гомополяр боғланиш ва в) ион боғланиш.

Катализда кучсиз боғланиш – кучсиз гомополяр боғланиш катта роль ўйнайди. Фараз қилайлик қуйидаги реакция бораётган бўлсин.



Бу реакциянинг бориши қуйидаги чизмада тасвирланган.

1. Реакцияга киришаётган моддалар кристалл юзасидаги эркин валентлар билан «кучсиз» А ва С ҳамда «мустаҳкам» В ва Д юзада адсорбланган юза радикаллари ҳосил қилади.
2. «Мустаҳкам» боғланишлар «кучсиз» боғланишларга айланади.
3. «Кучсиз» боғланган радикаллар маҳсулот молекулаларини ҳосил қилиб, юзадан десорбланади (чиқади).



12. МАЪРУЗА.

Г. ТЕЙЛОРНИНГ ЭНЕРГЕТИК НАЗАРИЯСИ

РЕЖА:

1. Катализатор юзасидаги атомларни энергиясини фарқланиши.
2. С.З.Рогинскийнинг кимёвий назарияси.
3. Катализаторларнинг солиштирма каталитик активлиги.

Бу назарияга кўра катализатор юзасидаги атомлар ўз энергияси билан фарқ қилади, яъни улар ҳар хил қийматга эга бўлади. Шунинг учун бу назария энергетик назария деб аталади. Катализатор ичидаги атомларни бошқа атомлар билан бир текис қуршаб олганлиги учун уларни валентликлари тўйинган, юзадаги атомларни валентликлари эса тўйинмаган бўлади. Шу сабабли уларда ортиқча эркин энергия бўлади. Юзадаги атом, юзани қаерида туришига қараб, уларни энергияси турлича бўлиб, улар кристаллнинг қирраларида жойлашган, атомларни валентликларидан кўра камроқ тўйинган бўлади. Ҳақиқатдан ҳам кристалл қирраларининг адсорбцияланиш даражаси, текис юзалариникига қараганда кучлироқ бўлади.

Катализатор (адсорбент) юзасини бир хил бўлмаслигини адсорбцияланиш бутун юза бўйлаб эмас, фақат актив марказларда боришини Ленгмюр ўз назариясида кўрсатиб ўтган эди.

Катализаторни заҳарлаш учун жуда кам миқдордаги заҳарни кифоя қилиши ва қулай заҳарланиш ҳодисаси катализаторни бутун юзаси эмас, балки унинг жуда кичик қисми катализ жараёнида иштирок этишини, уларнинг турлича табиатда эканини кўрсатади. Масалан: дипропил кетон, нитробензол ва пипероналларни платина (Pt) катализатори иштирокида бир вақтда гидрогенланганда CS_2 ўз миқдорига кўра турли марказларни заҳарлайди. Биринчи навбатда, катализаторни заҳарланиши натижасида дипропил кетонни спиртгача қайтарилиши тўхтайтиди, нитробензол ва пиперонал гидридланиши давом этади.

Кўпинча адсорбланишдан чиққан иссиқлик, адсорбланган газни миқдорига боғлиқ бўлади, дастлаб кўп иссиқлик чиқиб, юзани кўп қисми газ билан қопланган сари кам иссиқлик чиқа бошлайди, яъни дифференциал иссиқлик ҳар хил бўлади. Масалан: темир катализаторига NH_3 адсорбланганда қуйидаги натижалар олинган (биринчи қаторда NH_3 ни адсорбланган миқдори, иккинчи қаторда эса адсорбланганда чиққан иссиқлик миқдори кўрсатилган).

$V_{NH_3}, (cm^3)$	2	4	6	8	10	12	14
$Q_{Ag.}, (ккал)$	8	16	14	12,5	11,3	10,5	9,9

Олинган натижалар темир катализаторида бир неча хил актив марказлар борлигини ва адсорбланиш дастлаб, кучли актив марказларда, сўнгра кучсизроқ актив марказларда содир бўлишини кўрсатади.

Дифференциал иссиқликни миқдорига, адсорбланган газнинг табиати ҳам таъсир қилади. Бу таъсир эътиборга олинганда ҳам дифференциал иссиқлик ҳар хил бўлади.

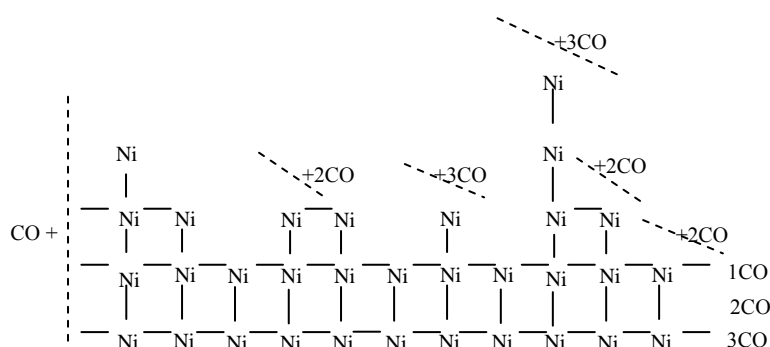
Активланган марказни адсорбланишда, активланиш энергиясининг ва адсорбланиш иссиқлигининг адсорбланган газ миқдорига боғлиқлиги ҳам актив марказларни турлича бўлишини кўрсатади. Кислород активланган кўмирга адсорбланганда, унинг уч ҳолда – кислород, CO, CO₂ ҳолида қайтиб чиқишини кўриб ўтган эдик. Бу эса кўмир юзасида камида уч хил актив марказ бўлишини кўрсатади.

Катализаторнинг сирт табиатини ўрганишда С.З. Рогинский ва унинг шогирдлари яратган назариялари; катализнинг статистик назарияси ва кўп жинсли сиртларда адсорбланиш назарияси алоҳида ўрин тутди. Бу назарияга кўра, актив марказлар бир хил эмас.

Актив марказларнинг ҳар хиллиги тажрибада тасдиқланган.

Шундай қилиб, кўпгина кузатишлар ва ўтказилган тажрибалар катализатор сиртида бир хил жинсли бўлмаган актив марказларнинг мавжудлиги, фақат шу актив марказларгина катализ жараёнида иштирок этишини тасдиқлайди.

Қайтарилган Ni катализаторини Г. Тейлор шундай чизма равишда тушунтиради.



Ni атоми катализатор қиррасида ёки бурчагида жойлашган бўлса, у катализатор юзаси билан кам боғланган бўлиб, уни тўйинмаганлиги катта бўлади, бу эса адсорбцияланишни кучайтиради. Газ ҳолатда Ni бу ерда 4 валентлик масалан, Ni (CO)₄ ҳолатида бўлади.

12.1. С.3. Рогинскийнинг кимёвий назарияси

С.3. Рогинский томонидан илгари сурилган назарияга мувофиқ катализаторнинг активлиги, унинг юзасидаги энергетик ҳолатига боғлиқлигини тушунтириб, тўйиниш назарияси деб номлади. У ҳар қандай системадаги бўш энергияни 1г молга юксалиши (кўпайиши, тўйиниши), бўш энергияни ортиб қолишига олиб келади деб ҳисоблайди. Актив катализаторларнинг ҳаммасини тўйинган система деб қараш мумкин.

Унинг 4 тури мавжуд:

1. Даврий ўта тўйиниш – турғун формадан ажралиб туради ва энергетик даражаси юқори бўлади.

2. Ўта тўйиниш, структурани (тузилишини) бузилиши, яъни уни зичлиги, кристалларини нотўғри ўсиши, панжарадаги атомларни сонини нотўғри жойлашиши (кўплиги ёки камлиги) ҳисобида.

3. Ўта тўйиниш, қаттиқ фазадаги бегона молекула ёки атомлар ҳисобига янги фазани ҳосил бўлиши ёки кимёвий фаоллигини ошиши натижасида.

4. Ўта тўйинишни ошиши, майдаланган қаттиқ моддани майдалигига, яъни уни майдаланиш даражасига боғлиқлигини кўрсатади.

Ўта тўйинган катализатор ҳосил қилиш учун, унга маълум ишлов бериш билан турғун ҳолатидан чиқарилади. Ортиқча бўш энергияни - $\Delta \Phi$ билан ифодалаб, уни шундай ёзиш мумкин.

$$\Delta \Phi = \Phi_{\text{акт}} - \Phi_{\text{мин}}$$

$\Phi_{\text{акт}}$ – актив қаттиқ модданинг бўш энергияси.

$\Phi_{\text{мин}}$ – унинг минимал бўш энергияси, термодинамик турғун ҳолат шароитда, қачонки $\Delta \Phi = 0$ бўлганда.

Баландин фикрича “каталитик актив марказлар” – бу атомлар гуруҳларидан иборат маълум конфигурацияга ва маълум энергетик хусусиятга эга марказлардир. Бу марказлар кўшни атомлар таъсирида деформацияланиш хусусиятига эга бўлиб, уни табиатига, сонига, жойлашишига боғлиқ. Деформацияланиш марказни катализатор панжараси билан боғланишини ўзгартиради, бунинг натижасида бошқа молекулаларни тортишга ва деформациялашга мойил бўлади.

Мисол тариқасида 4 атом, 2Н ва 2С атомларини хемосорбцияланишини кўриб чиқамиз. Бу атомларни ораси жуда яқин ёки жуда узоқ бўлганда уларни реакцияга кириши (хемосорбцияланиши) қийин, чунки катта активланиш энергияси талаб этилади, маълум оралик масофада жойлашгандагина (1,5 Å), бу энергия минимумга етиб, жараён кетади. Г.К. Боресков фикрича, қуруқлантирилган (сувсизлантирилган) кристалл жисмни

(катализаторни) юзаси, нормал ҳолатда каталитик активлиги, унинг айрим ҳолатларига ҳам, юзадаги элементларнинг тузилишига ҳам боғлиқ эмас.

Катализаторнинг каталитик активлиги, унинг актив юзасига (S) тўғри пропорционал бўлиб, солиштирма каталитик активлигини кўпайтмасига тенг.

$$K = K_{\text{сол.}} * S$$

S – актив юза.

K – умумий каталитик активлиги.

$K_{\text{сол.}}$ – солиштирма каталитик активлик.

Катализаторни солиштирма каталитик активлиги бир хил таркибдаги катализаторларда тахминан бир хил бўлади (мос равишда тенг).

$Ni : Co : Fe \quad 1 : 1 : 3$

$Al : Ni : Mo \quad 7 : 1 : 1$

Бундай юзаларни (нуқталарни) актив марказлар ёки чўққилар дейилади. Бундай марказлар катализатор юзасида жуда кам бўлиб, масалан;

Ni – катализаторида, водородни этилен билан реакцияга кириш жараёнида атиги 0,1% Ni катализатор юзаси иштирок этади.

$N_2 + H_2 \rightarrow NH_3$ да Fe катализаторини 0,1% юзаси иштирок этади.

7- Жадвал

Айрим газларни слюдадаги адсорбцияланиши

№	Газ	Юзадаги қопланиш улуши		Температура, °К	Адсорбцияланиш энергияси, кал/г·моль
		90° да	155° да		
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	-

Бу ерда газларни слюдага адсорбцияланиши кўрсатилган, критик температурадан паст температурада қопланиши, газларни адсорбцияланишини 80-90% ташкил этса-да, у бир неча қатламдан иборат бўлади.

Бу назарияга кўра, турли каталитик жараёнларнинг механизми бир-биридан принципиал фарқ қилишига асосий сабаб, турли актив марказларни ҳар хил бўлишидир. Актив марказларни табиатини ёки аморф ҳолати билангина боғлаш тўғри эмас. Моддани бўғлатиб, сўнгра суяқ ҳолга келтириш усули билан олиб борилган текширишлар, жуда оз микроқўшимчалар ҳам катализаторнинг кимёвий табиатига ва активлигига катта таъсир қилишини кўрсатади.

Актив марказлар ҳар қандай катализаторда маълум миқдорда бўлиши мумкин.

Катализатор тайёрлаш вақтида бундай аралашмани жуда бўлмаганда (оз) микро қисми кириб қолиши табиий. Шундай қилиб, бир жинсли бўлмаган юза ҳосил бўлади. Натижада, катализаторнинг турли жойларида ҳар хил микротузилиш ва турлича активлик бўлиши мумкин, у ўз кимёвий таркиби жиҳатидан бошқа соҳалардан фарқ қилган соҳа ва чегаралар ёки бу чегаралар билан чегараланган соҳаларига актив марказ бўлади. Ҳақиқатдан ҳам, катализатор микроқўшимчалардан тозаланса, унинг активлиги камаяди ёки бутунлай йўқолади. Кўпгина кузатишлар ва тажрибалар катализатор юзасида бир жинсли бўлмаган актив марказларни мавжудлигини, фақат шу актив марказларига катализ жараёнида иштирок этишини тасдиқлайди.

13.МАЪРУЗА

КАТАЛИЗАТОРНИНГ АЙРИМ ФИЗИК ХУСУСИЯТЛАРИ

РЕЖА:

1. Катализаторнинг зичликлари.
2. Катализатор актив компонентларининг юзаси.
3. Катализаторнинг механик қаттиқлиги.
4. Катализаторнинг фазовий таркиби.
5. Катализаторнинг кислотали ишқорли хусусиятлари.
6. Кислотали хусусиятга эга бўлган қаттиқ катализаторлар.

13.1. Катализаторнинг зичликлари

Амалиётда катализаторни ўзига хос ғовакли структурасини ва катализатор доналарини шаклини ҳисобга оладиган хусусиятларидан бири, унинг зичлигидир. Улардан кенг қўлланиладиган турлари; сочилувчан, эҳтимол (кажущаяся) ва чин (ҳақиқий) зичликларидир.

Сочилувчан зичлик $\rho_{\text{соч}} = m/V_{\text{кат}}$, г/см³ (мл); m – катализатор массаси, г; $V_{\text{кат}}$ – катализаторнинг умумий ҳажми, см³ (мл). $V_{\text{кат}} = V_m + V_n + V_c$

Бунда қуйидагилар назарда тутилади: катализаторнинг умумий ҳажми катализатор материалининг ҳажми, катализатор доначалари орасидаги ғовак ва бўшлиқлар ҳам шуларни ҳаммаси биргаликда ҳисобга олинади.

Эҳтимол зичликда, катализатор заррачалари орасидаги бўшлиқ, ҳисобга олинмайди (V_c)

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

бу ерда V_n – катализатор заррачасидаги ғоваклар ҳажми, см³.

V_m – катализатор ҳажми, см³

V_c – доначалар (катализатор) орасидаги бўш ҳажми, см³.

Ҳақиқий зичлик – зичлаштирилган моддани ҳажми бирлигидаги масса дир.

$$\rho_{\text{чин}} = \frac{m}{V_m}$$

Чин ва эҳтимол зичликни топиш

$$\alpha = \frac{V_n}{V_n + V_m} \text{ ёки } \alpha = 1 - \frac{\rho_{\text{этим}}}{\rho_{\text{чин}}};$$

α = катализатор ғоваклиги

Чин зичлик – қаттиқ материал ҳажмининг, ғоваклар ҳажмини ҳисобга олинмагандаги массани хусусий зичлиги.

Пикнометр билан зичликни ўлчаш – бунда бензол, этил спирти, сув ва бошқа эритувчилардан фойдаланилади.

Бензол солинган пикнометр термостатда маълум вақт ушлаб турилади, сўнгра уни тарозида тортилади (бензол билан ва бензолсиз). Сўнгра маълум оғирликдаги катализаторни пикнометрга солиниб, бензолни белгиланган ергача солинади ва 80-90⁰С да қайнатилади. (бензол $T_{\text{кай}} = 84,1^{\circ}\text{C}$). Бу вақтда катализатор ғовагидаги ҳаво чиқиб кетади, ўз вақтида уни ўрнини бензол эгаллайди. Сўнгра яна бензолни белгигача солиниб, уни яна термостатга қўйилади ва тортилади (оғирлиги ўлчанади). Катализаторни чин (соф) зичлиги қуйидагича ҳисобланади.

$$\rho_{\text{чин}} = \frac{0,879 * a_{\text{кат}}}{A - (B - a_{\text{кат}})}, (\text{г} / \text{см}^3)$$

A- пикнометрни бензол билан массаси, г.

B – пикнометрни катализатор билан бензолни биргаликдаги массаси, г.

0,879 – бензолни 20⁰С даги зичлиги г/см³.

$a_{\text{кат}}$ – катализатор массаси, г.

Эҳтимол зичлик – қаттиқ материал ҳажмини, ғовақлар ҳажмини биргаликда ҳисобга олгандаги масса бирлиги. Прибор ёрдамида ўлчанади (симобли порометр).

$$\rho_{\text{энт}} = \frac{13,35 * \alpha_{\text{кат}}}{A - (B - \alpha_{\text{кат}})}, \text{г} / \text{см}^3$$

A – приборни симоб билан биргаликдаги массаси, г.

B – приборни симоб ва катализатор билан биргаликдаги массаси, г.

13,35 – симобни 20⁰С даги зичлиги, г/см³.

$\alpha_{\text{кат}}$ – катализатор массаси, г.

Умумий ғовақликни, катализаторга (материалга) сувни ютдириш билан ҳам топса бўлади (W,%)

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

$\alpha_{\text{кат}}$ ва $\alpha_{\text{кат}}^1$ – текширилаётган намунани, аввалги ва сув билан тўйингандаги массаси, г.

Катализатор ғовақлар ҳажмини, яъни катализатор ички ғовақларини солиштирма ҳажмини ($V_{\text{сол}}$); топиш учун заррачаларнинг умумий ғовақлар ҳажмини – ($V_{\text{ғов}}$) шу катализатор заррачалари массасига бўлиш керак ($m_{\text{кат}}$), унда қуйидаги ифода ҳосил бўлади.

$$V_{\text{сол}} = \frac{V_{\text{зоб}}}{m_{\text{кат}}}$$

Бруноуэр – Эммет – Теллер (БЕТ) орқали солиштирма юзани ҳисоблаш.

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

A – нормал шароитда ўлчангандаги адсорбатнинг массаси ёки ҳажми, г ёки мл.

V_m – нормал шароитда мономолекуляр қават ҳосил бўлишидаги адсорбатнинг массаси ёки ҳажмини изланаётган қиймати, г ёки мл.

P – адсорбирланган модданинг миқдорини ўлчанаётган вақтидаги босим, мм, сим.уст.

P_3 – тўйинган буғ босими. мм.сим.уст.

C – БЕТ константаси.

Шундай қилиб катализатор юзаси – S

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

ҳажми учун

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

M – адсорбатнинг молекуляр оғирлиги, г, N – Авагадро сони, $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, Sm – адсорбат молекуласининг кўндаланг кесим юзаси, V_m – адсорбатнинг 1г қаттиқ жисмдаги моноқаватининг миқдори, г.

Умумий ёки протон кислоталилик даражаси, (K)

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

T – ишқор титри, г/мл.

V_1 – ишлатилган ишқор ҳажми, мл.

V_2 – титрлаш учун олинган эритма ҳажми, мл.

V_3 – катализатли эритмани ҳажми, мл.

m_k – катализатор миқдори,г.

Ғовакликни ҳисоблаш – α

V_n – ички ғоваклар ҳажми

V_n – заррача намуналарининг ҳажми.

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

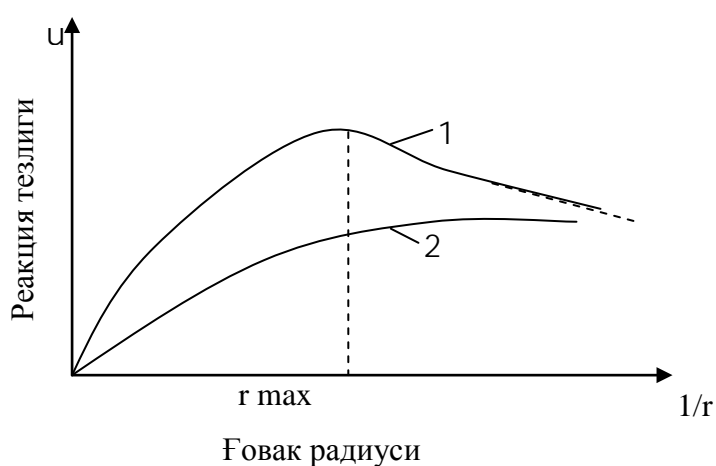
$$\alpha = \frac{V_n}{V_h} = \frac{V_{col.} - m_h}{m_h / \rho_k} = V_{col.} \cdot \rho_k$$

$$r_{yp.} = \frac{2v_3}{S} \cdot 10^4 \text{ (нм) } \text{ ғовакни ўртача радиуси.}$$

8 - жадвал

Айрим катализаторларнинг ғоваклилиги

№	Катализатор	Солиштира ғовак ҳажми, см ³ /Г	Солиштира ғовак юзаси, м ² /Г	Ғовак радиуси, нм (10 ⁻⁹ м)
1	2	3	4	5
1	Крекинг жараёни учун, алюмосиликат Al ₂ O ₃ SiO ₂	0,4-0,5	300-500	1,5-10
2	Алюминий оксиди, γ - Al ₂ O ₃	0,4	150-200	2,0-10
3	Гидрирлаш учун (Ni)	0,3	300-250	1,5-20
4	NH ₃ синтез учун Fe ли V ₂ O ₃ /Ba-Al ₂ O ₃ * SiO ₂	0,3	7-10	20-100
5	SO ₂ ни оксидлаш учун V ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ * SiO ₂	0,4-0,5	8-10	70-100
1	2	3	4	5
6	SO ₂ оксидлаш учун «қайнаган қаватда» V ₂ O ₅ /K ₂ O/ алюмо силикат	0,35-0,45	8-15	50-80
7	Fe ₂ O ₃ SO ₂ ни оксидлаш учун	0,3-0,4	3-5	200-400



16-расм. Реакция тезлигини катализаторнинг ғовак радиусига боғлиқлиги.

1- мультдисперс катализаторларда 2-монодисперс катализаторларда

Катализаторни ғовакли тузилиши: Ғовакни тузилишини ҳарактерлаш учун умумий ғовак ҳажмини, уларни катталиги бўйича тарқалиши, ғоваклар орасидаги боғлиқлигини билиш керак. Ғовакларни ўлчамлари бўйича микроғовакларга (эквивалент радиуси 1,5 нм дан кам бўлган), мизоғовакларга (эквивалент радиуси 1,5 – 100 нм), макроғовакларга (100-5800 нм) ва суперғовакларга (5800 нм дан юқори) бўлинади.

Ғовакларни ҳажмини аниқлашни Катализ институти (РФА) қуйидагича усул билан ҳисоблашни таклиф этади:

$$V_n = \frac{1}{\rho_{\text{энт}}} - \frac{1}{\rho_{\text{соф}}}$$

Симобли порометрларда ғоваклар ҳажмининг радиуси – 2,6 нм дан 35000 нм гача бўлган ғоваклари аниқланади.

13.2. Катализаторни актив компонентларининг юзаси

Катализаторларда актив компонентни юзасини аниқлаш, катализаторни солиштирма юзасини аниқлашдан кўра муҳимроқдир.

Шунинг учун, бу мақсадда хемосорбция, электрон – микроскопик ва рентген усулларида кенг фойдаланилади.

Актив компонентларни юзасини алоҳида-алоҳида хемосорбция билан аниқлаш, металлларни моддаларга селектив сорбцияланиш хусусиятига асосланган.

Текширилаётган актив компонентни солиштирма юзаси – $S_{\text{сол}}$ қуйидаги формула билан ҳисобланади.

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

V – текширилаётган катализатор намунасидаги хемосорбланган газнинг ҳажми, мл; m^3 ;
 m – намунани массаси, г; σ - текширилаётган компонентдаги газнинг солиштирма хемосорбцияланиши, мл/ m^2 .

13.3. Катализаторни механик қаттиқлиги

Турғун «қайнаб турган қаватда» (псевдооксигенном слое) ва ҳаракатдаги жараёнларда ишлатиладиган катализаторлар учун механик синовлар бир-биридан кескин фарқланади. Турғун шароитда ишлайдиган катализаторлар учун асосий кўрсаткич, бу катализаторни эзиб – майдалашга мустаҳкамлигидир.

«Қайнаб турган қаватда» ишлайдиган катализатор учун, катализаторни эзиб-майдалаш катта роль ўйнайди, бу унинг емирилишга чидамлигидир.

Эзиб-майдалашга мустаҳкамлигини текширадиган бир қанча усуллари бор. Бу усулларни танлаб олиш катализатор доналарини шаклига, олинган натижаларни такрорлаш мумкинлигига боғлиқ. Асосийси, кўп куч сарфламасдан катализатор доналарини майдалашдир. Шар ҳолидаги ва нотўғри шаклдаги катализатор доначалари икки мустаҳкам стержень орасида парчаланadi (эзилади), цилиндр ҳолидаги таблеткалар, ўқига перпендикуляр, яъни ёнбош томонидан куч таъсир этилади. Червяк ва вермешель ҳолидаги таблеткалар эгилувчанликка ҳам синаб кўрилади. Катализатор таблеткасини мустаҳкамлигини синашда энг оддий усул қўлланилади. Таблетка гидравлик пресс столига қўйилиб, катализаторни эзиб юборишга сарфланган кучланиш (куч) ўлчанади ва олинган қиймат таблеткаларни ўртача чидамлилиги (қаттиқлиги) дейилади.

Катализатор таблеткаларини мустаҳкамлик хусусиятларини универсал прибор МП – 2С да ўлчанади.

Катализаторни механик қаттиқлигини емирилишга синаш учун ҳар хил; шарли, вибрацияли (силкинишли), марказдан қочувчи тегирмонлардан фойдаланилади. Катализаторни майдаланиб кетмаслигини олдини олиб, бу тегирмонларда майда шарлар ишлатилмайди.

Катализаторни мустаҳкамлиги вақт бирлиги ичида ҳосил бўлган майда фракцияни миқдорига қараб белгиланади.

13.4. Катализаторнинг фазовий таркиби

Катализаторни умумий фазовий таҳлили учун асосан 2 усул қўлланилади; 1 – рентгенография, 2 – электрон дифракцияси (электроннография). Баъзи бир муҳим масалаларни ечиш учун бошқа физик усуллар: термография, магнитни қабул қилиш ёки магнитланиш, ЭПР ва спектроскопик усуллар қўлланилиши мумкин.

13.5. Катализаторларни кислотали-ишқорли хусусиятлари

Катализаторни кислотали хусусияти, асосан уни активлигини баҳолаш учун зарурдир. Чунки катализаторни активлиги ва селективлиги; крекинг, риформинг, изомеризация, полимеризация, дегидратация жараёнларида унинг кислотали хусусиятига бевосита

боғлиқдир. Ҳозирги вақтда гамоген ва гетероген катализни кислотали механизмлари бир-бирига ўхшашдир. Шунинг учун гетероген катализда, гамоген катализдагидек куйидаги тушунчалар мавжуд.

«Бренстед кислотаси», «Льюис кислотаси» ва Бренстед, Льюис кислота марказлари ишлатилади.

Лекин кислотали марказларни катализатор юзасидаги структураси, бир турдаги кислотали марказни иккинчи турдагига ўтиши ва уларни жараёнда катализаторга таъсири ҳамон мунозарали бўлиб қолмоқда.

13.6. Кислотали хусусиятга эга бўлган қаттиқ катализаторлар

Булар асосан:

1. Табиий лойлар: каолин, бентонит, цеолитлар, монтмориллонит.
2. Силикогель, кварц, алюминий оксиди ва диатомитга ютдирилган H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_3BO_3 ва бошқа минерал кислоталар.
3. Аралаш оксидлар; SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , Cr_2O_3 , $Al_2O_3: SiO_2$, $MgO: Al_2O_3: SiO_2$.
4. Катион алмашинувчи смолалар (катионитлар).

14. МАЪРУЗА.

КАТАЛИЗАТОРНИ СТАБИЛЛИГИНИ (ТУРҒУНЛИГИНИ)

АНИҚЛАШ

РЕЖА:

1. Катализаторнинг коксуланиши ва реагенерация қилиш.
2. Катализатор заррачаларининг таркиби

Турғунлик – деб катализаторни саноат шароитида ишлатилганда узок вақт ўз активлигини ва селективлигини сақлаб қолиш хусусиятига айтилади.

Амалиётда аниқланган саноат нормасига кўра турғунликни пастки даражаси кўпгина жараёнлар учун 700 – 750 соат ҳисобланади. Ҳозирги вақтда турғунликни умумий ва илмий асосланган аниқлаш усуллари йўқ. Лаборатория қурилмасида катализатор саноат шароитига яқин шароитда активлигини тамоман йўқотгунча ёки 40 – 60% активлигини йўқотгунча текширилади. Синов юқори температурада, катта концентрацияда (хом ашёни ҳажмий тезлиги), саноатда ишлатиладиган катализатор билан параллел олиб борилади. Стандарт катализаторни параметрлари ўзгармас кўрсаткич сифатида фойдаланилади. Шу

асосда гидротозалаш ва риформинг катализаторларни турғунлигини аниқлашда фойдаланилади.

Турғунликдан ташқари катализаторни ишлаш даври (срок службы), эксплуатация қилишни ҳарактерлайдиган кўрсаткичлардан бири бўлиб, уни регенирацияланиш оралиғидаги ишлаш вақти ҳисобланади.

14.1. Катализаторни коксланиши ва регенирация қилиш

Хом ашёнинг катализатор билан контактланиши натижасида, унинг юзаси смоласимон – кокс маҳсулоти билан қопланади, натижада катализаторни активлиги пасаяди ёки бутунлай йўқолади.

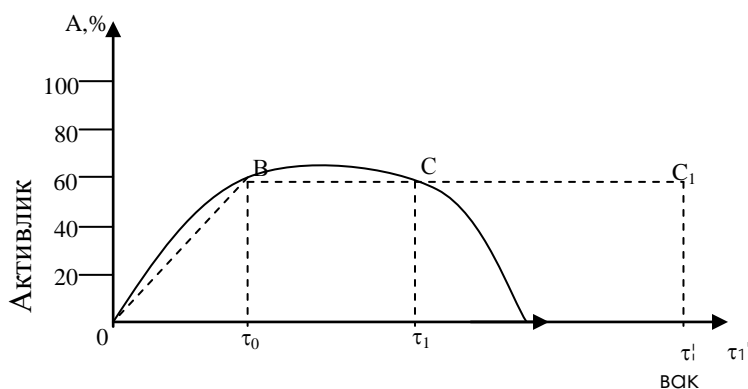
Катализаторни юзасида энг аввал тўйинмаган ва полициклик ароматик углеводородлар адсорбцияланади. Адсорбцияланган углеводородлардаги водородларни хом ашёдаги озод боғларга беради.

Бунинг натижасида катализаторни юзасидаги водородга тўйинмаган бирикмалар ҳосил бўлади. Водородни бериш ҳисобига адсорбцияланган маҳсулотлар зичлашиб катализаторни активлигини камайтириб, уни юзасида қуйидагича реакцияон ўзгаришларга олиб келади, уни қуйидагича ёзиш мумкин.

Углеводородлар → Смолалар → Асфальтенлар → Карбоидлар

Регенерлаш – (активлаш, активлигини қайта тиклаш) – бу катализаторни махсус қайта ишлангандан (тоблангандан) кейин ўз активлигини қайта тиклаш жараёнига айтилади.

Қуйида катализаторни регенерлашни қуйидаги график (17-расм) орқали тушунтириб берилган.



17-расм. Катализаторни регенерлаш.

Шу билан бирга катализатордаги коксни миқдорини аниқлаш келтирилган

τ_1 Ё – регенерация оралигидаги вақти, соат, йил.

A- активлик, %

BC – барқарорлик ёки турғунлик оралигидаги вақти, соат, ой, йил

Кокс миқдори (x),%

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

m – адсорбентли (аскаритли) трубкани оғирлиги, г (CO₂ ни ютгандаги).

m_k – катализаторнинг оғирлиги, г.

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

m₁ – коксли катализаторни оғирлиги, г.

m – тоза катализаторни оғирлиги, г.

Юқорида келтирилганлардан кўриниб турибдики, регенерлаш жараёни бир неча маротаба такрорлаш мумкинлиги, бу албатта катализатор турига ва жараёни боришига боғлиқ ҳолда амалга оширилади. Шу билан бирга жараёнга мувофиқ регенерлаш агентини ва регенерлаш шароитини танланади.

Катализаторни кислород (ёки ҳаво) ва ҳавони сув буғи аралашмаси билан регенерлаш 400-500⁰С да олиб борилади. Регенерацияни юқори температура чегараси, катализаторни термик барқарорлигини ҳисобга олинади ва одатда 700 – 750⁰С дан юқори бўлмайди. Катализатордаги коксимон моддаларнинг таркиби ва катализаторни структурасига боғлиқ ҳолда регенерацияни тезлиги, оксидланиш реакциясини тезлиги (кинетик чегарада) ва кислородни катализатор ички ғовакларига етказиш тезлиги билан (ички диффузия чегарасида) аниқланади.

Регенерлашни (коксни ёниши) кинетик чегараси қуйидаги формула билан ифодаланади.

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

Диффузия областида кокс қаватма-қават ёнади. Олдин юқори қисми, кейин пастки қисмлари оксидланади.

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

τ - вақт, K – реакция тезлик константаси, P_{O₂} – кислородни парциал босими, G_k, G_k⁰ – коксни реакция бошланишидан олдинги ва кейинги оғирлиги, a – пропорционаллик коэффициенти, D – ғовак доначадаги (катализатордаги) кислородни диффузия коэффициенти.

Катализаторни заррачаларининг таркиби – (уни грануламетриқ таркиби ҳам дейилади) – катализатор заррачаларини ўлчамлари билан ҳарактерланади. Текшириляётган катализаторни заррачаларини катта-кичиклигини аниқлаш учун элак ёки дисперсия усули қўлланилади.

Элак билан аниқлаш усулида катализаторни маълум бир қисми ўлчамлари кичиклашиб борадиган элакни устида қолган катализаторни массаси тортиб олинади. Катализаторни олинган фракциялари сонлар билан белгиланади. Бу сонлар элакни тартиб рақамини билдиради. Масалан, биринчи элақдан ўтиб ва 0,5 элақда қолган катализаторни фракция 1 – 0,5 мм, ёки фракция $0,5 < d < 1,0$ деб белгиланади, яна бошқача қилиб 0,5-сонли элақда қолган фракция дейилади.

МДХ да қабул қилинган системага кўра, элакни рақами, элак тешигини ёруғликка қараб, ёруғлик ўтказиляётган вақтидаги узунлиги билан белгилаш қабул қилинган.

9 – жадвал

Элаклар системаси жадвали

МДХ			АҚШ			Германия		
Элак, рақами	Тешикни томонларини ўлчами, мм	1см ² даги тешикларни сони	Элак	Тешикни томонларини ўлчами, мм	1дюймдаги тешикларни сони	Элак	Тешикни томонларини ўлчами, мм	1см ² даги тешикларни сони
1	2	3	4	5	6	7	8	9
2,5	2,5	11,2	4	4,760	4/4	4	1,500	16
2	2,0	16	6	3,360	6/6	5	1,200	16
1,6	1,6	23,8	7	2,830	7/7	6	1,020	36
1,25	1,250	34,6	8	2,380	8/8	8	0,750	64
1	1,000	54,9	12	1,680	12/10	10	0,600	100
0,7	0,700	98,0	16	1,190	16/14	12	0,490	144
0,5	0,500	193	30	0,590	35/32	16	0,490	144
0,4	0,400	330	35	0,500	35/32	16	0,385	256
0,355	0,355	400	40	0,420	40/35	20	0,300	400
0,2	0,200	918	50	0,297	50/48	24	0,250	576
016	0,016	1480	60	0,250	60/60	30	0,200	900
01	0,100	3460	140	0,105	140/150	40	0,150	1600
0071	0,071	6400	200	0,074	200/200	60	0,102	3600
005	0,050	13900	270	0,053	270/270	80	0,075	6400
004	0,040	20450	325	0,044	300/300	100	0,060	10,000

АҚШ шкаласи (Тейлор шкаласи) бўйича элакни рақами 1 дюйм чизигига нечта тешик тўғри келса, шу билан белгиланади. Тейлор системасида ҳам (мешлар) шундай белгиланади. Германия системасида элакни рақами 1см² га тўғри келадиган тешикларнинг квадрат илдизидан чиқарилган сонга тенг.

Элакда таҳлил қилиб ўлчамлари 40-60 мкм дан юқори бўлган заррачаларни аниқлаш мумкин. Порошокларни (кукунларни) 0,5-1 мкм бўлган заррачаларни аниқлаш учун седиментация таҳлили қўлланилади. Бу таҳлилда оғирлиги ва ўлчамлари ҳар хил бўлган заррачалар суспензияда (суюқликда) ҳар хил тезлик билан чўкишига асосланган. Буни Стокс формуласи билан аниқланади.

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

бунда $d_{\text{экв}}$ – заррачаларни эквивалент диаметри,

η, ρ - муҳитни ёпишқоқлик ва зичлиги,

V_{oc} – чўкиш тезлиги,

$\rho_{\text{кат}}$ – қаттиқ заррачани эҳтимол зичлиги,

g – эркин тушиш тезланиши, ρ_c – суюқликни эҳтимол зичлиги.

Катализатор ишлаб чиқаришда материалларни дисперслигини ошириш учун ҳар хил технологик усуллар қўлланилади: чўктириш, майдалаш ва х.к.

Чўктириш усули билан олинadиган катализатор учун унинг заррачаларини ўлчамлари бўйича бўлишини Гаусс формуласи билан аниқланади:

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

бу ерда;

Y – бўлиниш даражаси. d – заррачаларни диаметри, τ_n – стандарт ўзгарувчанлик, d^1 – ҳамма заррачаларни ўртача арифметик диаметри.

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

бу ерда η_i/N - диаметрлари танлаб олинган интервалдаги заррачаларни сони.

15.МАЪРУЗА.

КАТАЛИЗАТОР ТАЙЁРЛАШДА ИШЛАТИЛАДИГАН АСОСИЙ ЁЮВЧИЛАР.

РЕЖА:

1. Катализатор тайёрлашда ишлатиладиган асосий ёювчилар ҳақида
2. Асосий ёювчиларни айримларининг физик-кимёвий хусусиятлари.

15.1. Катализатор тайёрлашда ишлатиладиган асосий ёювчилар ҳақида

Катализаторларни кичик нисбий юзага (диатомит, пемза, асбест) ёки юқори такомиллашган юзага (γ - Al_2O_3 , MgO , силикагель, лойлар (каолин, бентонит) алюмосиликатлар эга бўлган ёювчилардан тайёрлаш мумкин.

Қуйида саноатда энг кўп ишлатиладиган ёювчиларни кўриб чиқамиз.

Пемза – табиий материал, ғовакли, вулқондан кейин ҳосил бўладиган шишасимон модда. У натрий, калий, алюминий, магний, темир силикатлар аралашмасидан иборат бўлиб, қуйидагича хусусиятга ва таркибга эга.

Таркиби, % (миқ)	
SiO_2	60-70
Al_2O_3	15-20
K_2O	3-4
CaO	2-3
Fe_2O_3	1-3
Ғоваклиги, %.....	60
Нисбий зичлиги, m^2/g	10

Пемзани ишлатишдан аввал кислоталар билан ювилиб, ундаги темир ва алюминий каби қўшимчалардан тозаланади. У йирик бўлақлардан ташкил топган бўлиб (2-8 мм), мустаҳкам эмас, шу билан биргаликда енгил.

Асбест – бу гуруҳ минераллар ипсимон тузилишга эга бўлади. Кимёвий таркибига кўра бу минераллар ҳар ҳил магний, темир, кальций ва натрийнинг сувли силикатлари кўринишида бўлади.

Кам гидратланган (кўк рангли) асбест юқори иссиққа чидамли, қайта ишлаш осон, кимёвий таъсирларга чидамли, ривожланган юзага эга ($150 m^2/g$ гача) бўлади. Ишлатилишидан аввал уни кислоталар билан ювилади, бунда ҳар ҳил ортиқча қўшимчалардан тозаланади. У нисбатан кам ишлатилади.

Диатомит (кизельгур, инфузори тупрок) – тоғ жинси бўлиб, асосан диатомит панцирлари сув ўтларидан ташкил топган бўлади.

Диатомитнинг асосий хусусиятлари:

Таркиби, % (миқ.)	
SiO ₂	70-80
Fe ₂ O ₃	2-10
CaO + MgO	4
Ғоваклиги, %	60-80
Нисбий юзаси, м ² /г.....	10-50

Диатомит механик мустаҳкам бўлиб, унинг йирик доначалари ишлатилади.

Металли сопол (металлокерамика) – микросферик шарсимон, юқори босимда прессланган металл сопол бўлиб, у юқори иссиқлик ўтказувчанликка эга.

Унинг ғоваклигини ва ўлчамларини микрошарикларни пресслаш давомида бошқарилади. Ғоваклиги 40 % га етади, юзаси унча юқори бўлмайди. Асосий камчилиги – уни актив компонентлар билан шимдириш қийин боради. Шунга карамай металл сополнинг қаттиқлиги туфайли уни саноатда «қайнаш қатламида» катализатор сифатида кенг қўлланилади.

Активланган кўмир. Саноатнинг турли соҳаларида сорбентлар, катализаторлар, ёювчилар сифатида қўлланилишига асосий сабаб, унинг юқори ғоваклиги (60-70% атрофида), электр ўтказувчанлиги ва юзанинг табиий хусусиятидир.

Техник активланган кўмирда унинг хом ашёсига ҳамда тайёрлаш шароитига қараб углероднинг миқдори 88-98 %гача етади.

Активланаган кўмир олинисига қараб уч хил бўлади.

- 1- тозаловчи (оқартирувчи),
- 2- ғоваклари тўювчи (рекупирланган),
- 3- газ ҳолидаги кўмир (жуда майда).

Кўпроқ ёювчи катализатор сифатида уч хилдаги кўмирдан фойдаланилади. Унинг асосий кўрсаткичлари 10-жадвалда келтирилган.

Умумий ҳолатда кўмир мультидисперс ғоваклиги тузилишга эга бўлиб, у умумий ёғочсимонлар системасини ҳосил қилувчи ғовакларнинг турли хилларидан иборат бўлади. Активланган кўмирни ҳар хил хом ашёдан, қаттиқ ёқилғидан (торф антрацит, кўнғир ва тошкўмир), ёғочдан, тери саноати чиқиндисидан, ёнғоқ пўчоғидан, суякдан, лигниндан ва бошқалардан олинади.

15.2. Катализатор тайёрлашда ишлатиладиган асосий ёювчилар ҳақида

10-жадвал

Асосий ёювчиларнинг хусусиятлари

Активланган кўмир маркалари	Оғир-лиги, г.	Солиштирма Умумий ғовак ҳажми, см ³ /г	Микро-ғовак	Ўтувчи ғоваклар	Макро-ғовак	Ўтувчи ғовакларнинг солиштирма юзаси, м ² /г
АГ-2	600	0,60	0,30	0,05	0,25	33
СКТ	420	0,98	0,51	0,20	0,27	108

СКТ-2Б	490	0,75	0,45	0,09	0,21	60
КД-ёдли	380	1,00	0,34	0,15	0,51	110
ВАУ	260	1,50	0,23	0,08	1,19	57

Активланган кўмир олиш учун хом ашёга ҳавосиз жойда аввал иссиқлик билан, ундан кейин сув буғи билан ишлов берилади, бунда сув буғидан ташқари углерод (II) оксиди (карбонатлар, сульфатлар, айрим вақтларда рух хлорид билан ҳам активланади).

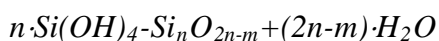
Углерод (II) оксид билан кўмирни активлаш 900°C атрофида олиб борилади, бунда унинг бир қисми ёниб кетади. Бундай активлашда ёниб кетган кўмирнинг қисмини «ёниш даражаси» дейилади.

Силикагеллар – қаттиқ шишасимон, шаффоф ёки хира, ғовак тузилишга эга бўлган донадор материалдир. Заррачаларнинг шаклига қараб силикагеллар ҳар хил бўлиши мумкин. Саноатда силикагель тор ғовакли ($d \approx 3$ нм) ва йирик ғовакли ($d \approx 10$ нм) шаклларда ишлаб чиқарилади. Ғоваклиги, унинг турига қараб 20-60 %гача ташкил этиб, нисбий (солиштирма) юзаси эса, 200-800 м²/г ни ташкил қилади.

Силикагелга қўйиладиган талабга қараб ва ишлатиш соҳасига (шароитига) кўра, унинг тозалиги, ўлчамлари, нисбий юзаси, ғовакнинг тузилиши ва қаттиқлигини тартибга солиш мумкин.

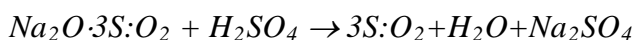
Кимёвий табиатига кўра силикагель гидратланган аморф кремний кислотаси ($\text{SiO}_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$) бўлиб, реакцияга киришиш қобилиятига эга бўлган ўзгарувчи таркибли бирикмадан иборат.

Гель ҳосил бўлиш механизми, поликонденсацияланиш билан боради.

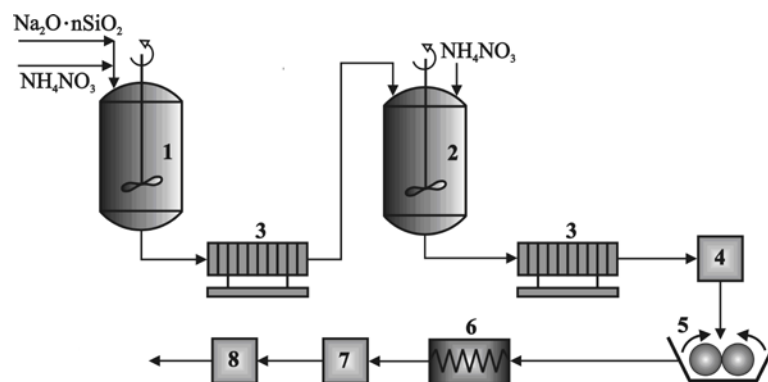


Гелларнинг поликонденсацияланиши (2-20 нм) ўлчамдаги сферик (юмалоқ) шаклдаги коллоид заррачаларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Қуритиш жараёнида геллар ўз шакл тузилишини, ўзаро сферик заррачаларининг боғлиқлигини сақлаб қолади. Заррачаларнинг кўпайиши кремнийда кислородли, каркаси мустаҳкам ўзаро боғланишлар пайдо бўлишига олиб келади. Заррачалар орлиғидаги ғоваклар унинг ўлчамлари ва ҳажмини белгилаб, заррачаларнинг ўлчами ва зичлигини аниқлайди.

Саноатда силикагелнинг қуйидаги маркалари: КСМ, ШСМ, МСМ, АСМ, КСК, ШСК, МСК, АСК ишлаб чиқарилмоқда, уларни ишқорий силикатларга сульфат кислотасини таъсир эттириб олинади.



Ҳосил бўлган золь қотиб, гелга ўтади ва уни ювиб, қуритиб кейин тобланади. Шундай усул билан саноатда силикагелни олиш ва унга шакл бериш қуйидаги 18-расмда келтирилган технологик чизма бўйича олинади.



18-расм. Шаклга солинган силикагелни ишлаб чиқариш чизмаси.

1, 2 – аралаштиргичли ва иситгичли реакторлар; 3 – фильтр-пресс;
4 – пресс; 5 – вальслар ёки аралаштиргич; 6 – шаклга солувчи мослама;
7 – қуритгич; 8 – тоблаш печи.

16.МАЪРУЗА

АЛЮМИНИЙ ОКСИДИНИ ТАЙЁРЛАШ

РЕЖА:

1. Алюминий оксидини турлари.
2. Фаол алюминий оксидини ишлатилиши
3. γ - Al_2O_3 олиниш технологияси

Алюминий оксидларининг бир неча турлари бўлиб, биз бу ерда энг асосийлари билан танишиб чиқамиз.

Корунд α - Al_2O_3 . Корунд алюминий оксидининг энг турғун шакли бўлиб, у 99% Al_2O_3 дан иборат. Унинг таркибида титан ва кремний оксидларининг озгина қолдиғи бўлади.

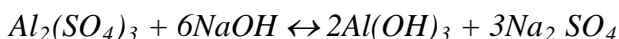
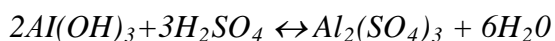
α - Al_2O_3 алюминий гидроксидини $1200^{\circ}C$ даражагача қиздириб олинади. $2000^{\circ}C$ гача қиздирилганда, яъни эриш ҳароратигача кўтарилганда ҳам алюминий оксиди ўзгаришсиз қолади. Корунд-механик мустаҳкам, иссиқ ўтказувчи ёювчи бўлиб, кислота ва ишқорлар таъсирига чидамли. Унинг ғоваклиги 5-20% ни ташкил этади, солиштирма юзаси эса – $1 \text{ м}^2/\text{г}$ атрофида бўлади.

Фаол (актив) алюминий оксиди (γ Al_2O_3) Алюминий оксидининг бу шакли нефтни қайта ишлаш саноатида кенг қўлланилади, айниқса риформинг, гидротозалаш, гидрокрекинг жараёнларида ишлатиладиган катализаторларнинг 80-99% ини γ - Al_2O_3 ташкил этади.

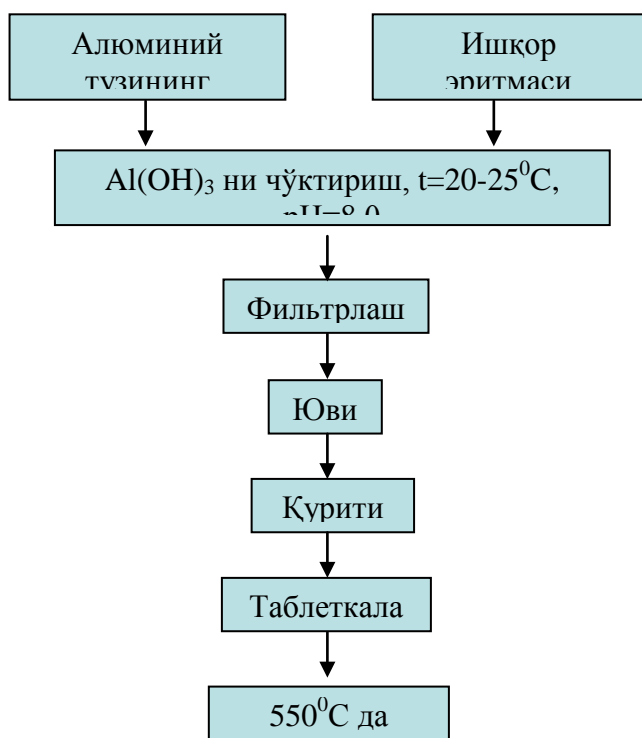
Фаол алюминий оксидини олиш учун алюминий гидроксидни 500⁰С да қиздириб (гиббситнинг, баеритнинг, нордстрандитнинг) учгидратли ёки (диаспорнинг, кристалланган бемитнинг, псевдобемитнинг) моногидратли шаклларини олиш мумкин.

Алюминий гидроксидга берилаётган термик ишлов шароитига қараб, ҳосил бўлаётган оксиднинг юзаси, ғоваклиги, ҳажми ва ўлчамлари, ундаги қолдиқ сув ва ишқорий ер металлларининг миқдори ўзгаради.

γ - Al₂O₃ корундга нисбатан анча механик жиҳатдан бўшроқ, оддий материал бўлиб, ғовак ҳажми 50-70% ни, солиштирма юзаси 120-150 м²/г ни ташкил этади. γ Al₂O₃ олиш технологияси алюминий гидроксиднинг глинозем гидратини қайта чўктириб олишга асосланган. Қайта чўктиришнинг асосий жараёни глиноземни сульфат кислотаси ёки нитрат кислотасида эритиб (ёки ишқорларда), кейин нейтраллаб (кислота ёки ишқор билан) олинади. Қайта чўктириш жараёни ўрта туз ҳосил бўлиш реакцияси билан боради.

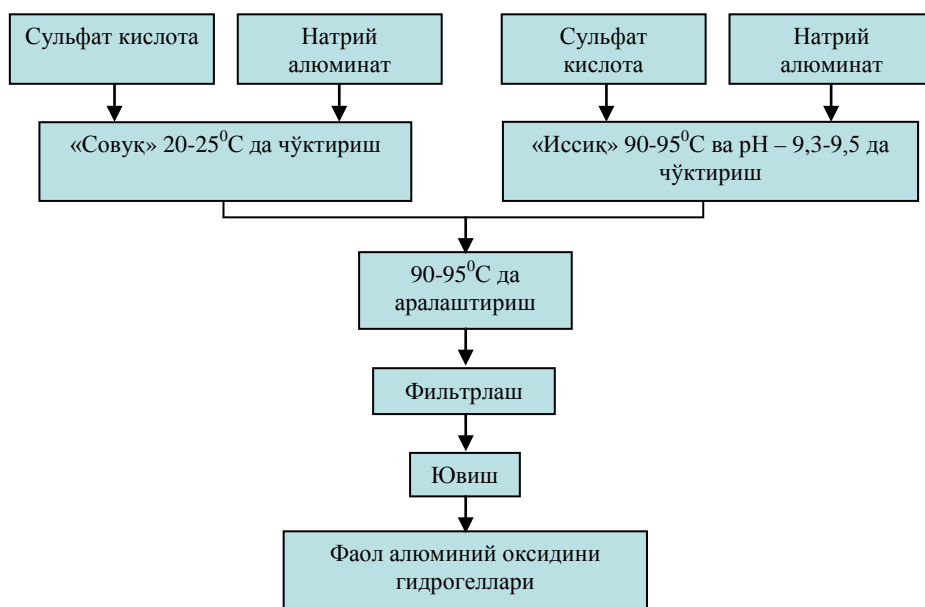


Чўкинди псевдобемит тузилишига эга бўлади. Қайта чўктириш жараёнида жуда кўп миқдорда кислота ёки ишқор (2-4 т ишқор ёки кислота I т алюминий оксидига тўғри келади) сарф бўлиб, амалда регенерация қилинмайдиган қолдиқ (эритма)нинг ҳосил бўлишига олиб келади. Чўкмани филтрлаб, ундан кейин ювилади. Нам ҳолдаги пагани (ҳамирни) шаклга солиб олинган гранулаларнинг мустаҳкамлиги кам бўлади. Шунинг учун пагани қуришиб, майдалаб, ундан кейин таблеткаланади. Бунда мустаҳкам (қаттиқ) таблеткалар олинади. Тобланган γ-Al₂O₃ қуйидаги 19-расмда келтирилган.



19-расм. γ - Al_2O_3 ни алюминийнинг
 ҳолидан

Ишқорий усулда γ - Al_2O_3 ни чўктиришни «совуқ» 20-25⁰C да ва «иссиқ» 90-95⁰C ҳароратларда, икки хил модификацияси олинади. Чўктириш pH=9,3 – 9,5 да олиб борилади. Бундай усул билан γ - Al_2O_3 ни олиш чизмаси 20-расмда келтирилган.



20-расм. γ - Al_2O_3 ни алюминат эритмаларидан олиш чизмаси.

Бу усуллар билан олинган алюминий оксидлари бирга аралаштирилади. Бунда ҳосил бўлган чўкма яхши фильтрланади, ювилади ва ундан олинган таблетканинг механик мустаҳкамлиги юқори бўлишига эришилади, тўкилувчан зичлиги – $0,5 - 0,65 \text{ г/см}^3$ га тенг бўлади.

Ҳозирда $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ нинг сфероидал шакли ишлаб чиқилган. Бу ҳолатда ювилган псевдобемит чўкмаси азот ёки сульфат кислотаси билан пластификация қилинади, бунда кислотани алюминий оксидга қуйидагича нисбатда олинади ($0,15 - 0,2$ моль кислота I моль Al_2O_3 га мос равишда).

Бундан мақсад псевдобемитнинг уч томонлама тузилишга эга бўлган қаттиқ полимер ипларини узиб, уларни қисқартириш ва ўзаро аралашувини яхшилаш, кислотани киргизиш, ундаги гидроксиль гуруҳининг алмашишига олиб келади. Бу бир хилдаги майин пульпа (лойни) ҳосил қилишга ва органик шишадан қилинган фильерадан осон ўтиб, шакл берилишини енгиллаштирилади.

Гранулада оз миқдорда ($0,2$ моль/моль Al_2O_3 га) алюминий хлорид қолади, уни қиздириш-тоблаш жараёнида йўқотилади.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ нинг сфероидал шакли таркибда қолдиқларни сақлаб, қуйидаги хусусиятига эга бўлади.

$\text{Na}_2\text{O} - 0,1 \div 0,6\%$ миқ;

$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,1 \div 0,5\%$ миқ.

грануланг ўртача диаметри – 3 ÷ 4 мм;

сочилувчан зичлиги – 0,6 ÷ 0,9 г/см³;

умумий ғоваклик – 0,4 ÷ 0,7 см²/г;

келтирилган ғоваклик радиуси - 3 ÷ 4 нм.

Ғовакли корунд. 1100⁰С дан юкори ҳароратда γ - Al₂O₃ ва α - Al₂O₃ ларнинг полиморф ўзгаришлари қуйидаги кетма – кетлик бўйича боради.



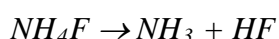
ва бирламчи заррачаларнинг катталашishi кузатилади

(γ - Al₂O₃ да 3-9 нм-дан. γ - Al₂O₃ 70 нм гача).

Минераллаштириш (металл иони киритиш) жараёни α - Al₂O₃ ҳосил бўлиши яна ҳам паст ҳароратда боради. Минераллаштиришда хром, молибден, темир оксидлари ёки нитрат ва фторид кислотаси, фторидлар ва бошқалар ишлатилиши мумкин. γ - Al₂O₃ ни минераллаштириш жараёнини 800-900⁰С да олиб борилса, бунда θ -Al₂O₃ ҳосил бўлмай, биратўла α - Al₂O₃ ҳосил бўлади. Бунда водород фториднинг аҳамияти ўзига хос бўлиб, ғовакли корунд олишда яхши натижа беради.

Ғовакли корунд олиш қуйидагича боради: печга актив алюминий оксид гранулasi ва аммоний фторид кукунидан солиб (минераллаштирувчи восита), уни ҳарорати 20⁰С дан 1000⁰С гача 1-зонада ва 1400⁰С гача 2-зонада кўтарилади. Тоблаш вақти маҳсулотни печдан олиш билан белгиланади. Бунда қуйидаги жараёнлар боради.

1. Аммоний фториднинг парчаланиши;



2. 700⁰С γ - Al₂O₃ юзасига фторид кислотасининг хемосорбцияланиши;

3. γ - Al₂O₃ полиморф ўзгариши α - Al₂O₃ гача, шу билан бирга фторид кислотасининг маҳсулот юзасидан десорбцияланиши (700-1000⁰С).

4. Ғовакли корунднинг қаттиқлашиши (1000-1400⁰С).

γ -Al₂O₃ синтез шароитида ғовакли корундга ўтиб, умумий ғоваклар ҳажмини сақлаб қолади. Олинган ёювчи γ -Al₂O₃ нинг хусусиятлари қуйидагича бўлади:

Сферик гранулаларнинг ўлчами, мм 2x3

Сочилувчан (тўкилувчан) зичлиги, г/см³ 0,75

Солиштирма юзаси, м²/г 1

Нисбий ғоваклар ҳажмининг йиғиндиси, см³/г ~0,55

Ҳосил қилинган ғовак ўлчами, нм 1000

Сиқилишдаги мустаҳкамлиги, МПа ~ 6

АДАБИЁТЛАР

1. Долгов Б.Н. Катализ в органической химии. Л. Госхимиздат, 1961, 807с.
2. Султанов А.С. Химическая теория катализа Д.И. Менделеева и дальнейшее ее развития. Ташкент., АН УзССР, 1961. 100с.
3. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М. МГУ, 1961, 551с.
4. Каталитическая переработка углеводородного сырья/ А.С. Султанов, А.К. Хасанов, А.С. Сафаев и др./ вып. 2, М. 1965 с.3-14.
5. Бреслоу Р. Механизмы органических реакций. М. Мир. 1968. 280с.
6. Крылов О.В. Катализ неметаллами. Л. «Химия», 1967. 240с.
7. Ройтер В.А. Голодец Г.И. Введение в теории кинетики и катализа. Киев. 1971.
8. Методы исследования катализаторов и каталитических реакций. Новосибирск, «Наука» 1971. 152с.
9. Галимов Ж.Ф., Дубинина Г.Г., Масагутов Р.М. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. М. «Химия», 1973, 191с.
10. Бремер Г., Вендландт К.-П. Введение в гетерогенный катализ. М. «Мир», 1981, 359с.
11. Успехи гетерогенного катализа в химии гетероциклических соединений. А.Н. Латвийской ССР, Рига, Занятие, 1984. 175с.
12. Гельбштейн А.И., Аветисов А.К. Катализ в технологии органических производств. Хим. пром-сть. 1979. 11, с. 653.
13. Слинько М.М. Кинетика и катализ. 1995. т. 36. №6 с. 930.
14. Андреев Л.С., Круглова Л.Э., Хаджиев С.Н. и др. //Химия и технология топлив и масел. 1991. №12. С. 25.
15. Уильям Л. Леффлер. Переработка нефти. ЗАО «Олимп – бизнес». М., 2001. 416с.
16. Страны мира, цифры и факты. Справочник. 2000. 206с.
17. Щелкачев В.Н. Отечественная и мировая нефтедобыча – история, современное состояние и прогнозы. М.-И. 2002. 132с.
18. Крылов О.В. // Кинетика и катализ. 1989. том. 40, №5. с. 752.
19. Мухленов И.П. и др. Технология катализаторов Под. ред. проф И.П. Мухленова. – Л.: Химия, 1979. -328с.
20. Бремер Г., Вендландт К.П. Введение в гетерогенный катализ. -М.: Мир, 1981. -359с.
21. Успехи гетерогенного катализа в химии гетероциклических соединений. Сб. трудов. - Рига: Занятие, 1984. -175с.
22. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. - М.: Мир. 1973. -383с.

23. Рудин М.Г., Драбкин А.Е. Краткий справочник нефтепереработчика. – Л.: Хамия, 1980. – 328 с.
24. Берг Г.А., Хабибуллин С.Г. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных остатков. – Л.: Химия, 1986 – 192 с.
25. Гейте Б., Кецир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. М.: Мир. 1991. 551с.
26. Страны мира, цифры и факты. -М.: Мир.Справочник. 2000. -206с.
27. Туробжонов С.М., Юлдашев Р.Х., Назарбеков М.К. Получение и исследование катализатора для облагораживание нефтяных дистиллятов // Вестник ГашГТУ, -Т., 2002, №3, С. 87-90.
28. Сеньков Г.М., Козлов Н.С. Промышленные катализаторы риформинга. -Минск. «Наука и техника» 1986. -264с.
29. Мастрс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир. 1983.
30. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир. 1984.
31. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука 1986.
32. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования упорядоченной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск. Изд-во СО РАН, 2-ое изд. 2004. 442 с.
33. Дизисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск. Наука 1983. 380 с.
34. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. М.: Химия. 1991. 240 с.
35. Промышленный катализ в лекциях. №1, №2 2005 / Под ред. проф. А.С. Носкова. М.: Колвис. 2005 №1-136с, №2-128 с.
36. Основы химической технологии: Учеб. для студентов / Под. ред. проф. И.П. Мухленова М.: Высш. шк. 1991. 463 с.
37. Промышленный катализ в лекциях №1 и №2 //Под. ред. проф. А.С.Носкова. М.Колвис. 2005. №1-136с. №2-128с.
38. <http://www.chem.msu.su.ru>
39. <http://chem.kstu.ru/butlerov>
40. <http://goodgoods.ru/shop/book.html>
41. <http://www.edu-all.ru/pages/specall>
42. <http://www.astu.org/education/institutes>
43. <http://www.rusoil.net/russian/science/book1>
44. <http://licenzirovanie.narod.ru/>