

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



URGANCH DAVLAT UNIVERSITETI



**«KIMYOVIY TEXNOLOGIYALAR» KAFEDRASI O`QITUVCHISI
JABBERGANOV JAHONGIR SABIRBAYEVICHNING
“GOMOGEN VA GETEROGEN JARAYONLAR.KIMYOVIY TEXNOLOGIYADA KATALIZ.
KIMYOVIY TEXNOLOGIYADA XOLAT DIAGRAMMASINI QO`LLASH”MAVZUSIDA
TAYYORLAGAN**

REFERATI



Urganch – 2014 yil

REJA:

1. Gomogen kimyoviy jarayonlar.
2. Gomogen reaksiyalarni asosiy xususiyatlari.
3. Geterogen jarayonlar.
4. Katalitik jarayonlar.
5. Katalizni sinflari.
6. Katalizni umumiy printsiplari.
7. Gomogen va geterogen kataliz.
8. Katalizatorlar
9. Xolat diagrammasi va uni ifodalash usullari. Ikki va uch komponentli sistemalar

Gomogen kimyoviy jarayonlar

Gomogen protsesslar, ya'ni bir jinsli muxitda boruvchi protsesslar (suyuk yoki gazsimon, bir-birini ajratuvchi sirti bulmagan aralashma) sanoatda juda kam uchraydi. Sof gomogen sistemani olish juda kiyin. Istalgan xar bir moddaning tarkibida xam, boshka fazadan begona koldiklarning izlari buladi. Masalan, 1 ml distillangan suvda 20000 dan to 30000 gacha chang zarrachalari buladi.

Kupgina ishlab chikarish protsesslarida (oksidlanish, yonish va boshka) xavo gomogen muxit xisoblanadi, lekin ammiakning platina katalizatorida oksidlanish jarayonida usha xavo unda chang zarrachalari, namligi bulgani sababli geterogen muxit deb xisoblanadi. Ishlab chikarishda ishlatiladigan birlamchi xom-ashyo xamma vakt begona koldiklarga ega. Bunda begona jinsli koldiklar odatda jarayonning borishiga katalizator va ingibitordek ta'sir kursatadi. SHuning uchun fakat shartli ravishda gomogen jarayonlarga gaz yoki suyuk fazada boradigan ishlab chikarish protsesslarini kabul kilishimiz mumkin.

Reaktsiya utkazish vaktida sistemani gomogenlashtirish uchun bir jinsli muxitda: ishlab chikarishda: gazlarning yutilishi yoki parlarning kondensatsiyalanishi, kattik moddalarning erishi yoki suyuklanishi ishlatiladi, va bu bilan reaktsiya yaxshi boradigan suyuk muxit xosil kilinadi. Ayrim xollarda suyukliklarning buglanishi kullaniladi va ularda kerakli komponentlarni gaz fazasiga utkazib, reaktsiyani gaz fazasida olib boriladi.

Gomogen jarayonlarning asosiy xususiyatlari

Tarkibiy kislmlari uzaro sirt chegarasi bilan ajralmaydigan jarayonlar gomogen jarayonlar deyiladi (S-S; G-G; K-K).

Ishlab chikarishda bunday jarayonlar juda kam tarkalgan.

Gomogen sistemadarni ajratish shartli bulib, yonish va oksidlanish reaktsiyalarida xavo boshka gazlarning aralashmasi gomogen xisoblansa, ammiakning oksidlanishida juda kichik chang zarrachalari saklagani xavo geterogen sistema xisoblanadi.

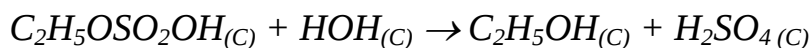
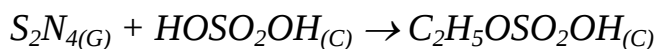
- gomogen sistemalarda kimyoviy jarayonlar juda tez boradi;
- gomogen sistemalarda reaktsiyani amalga oshirish va boshkarish kulay va oson.

Gomogen sistema xosil kilish uchun turli usullardan foydalaniladi:

- gazlarni suyuklikka yuttirish va suyuk gomogen sistema xosil kilish;
- gazlarni kondensatsiyalash va suyuk gomogen sistema xosil kilish;
- kattik moddalarni suyuklikda eritish va suyuk gomogen sistema xosil kilish;
- kattik moddalarni suyuklantirish va suyuk gomogen sistema xosil kilish;

- suyuqlikni kizdirib bug (gaz) xolatiga utkazish va gazsimon gomogen sistema xosil qilish;
- kattik moddalarni sublimatsiyalash va gazsimon gomogen sistema xosil qilish.

Masalan:



Bunday jarayonlar katoriga: assotsiyalanish, polimerlanish, birikish, parchalanish, destruksiya, kreking jarayonlari kiradi.

Kreking – neftni destruktiv kayta ishlash usuli bulib, suyuq va gaz fazalarda boradigan piroliz jarayonining bir turi.

Piroliz – yonuvchan moddalarni 400-1500⁰S da xavo kirmagan sharoitda termik kayta ishlash usuli.

Piroliz natijasida organik modda (uglevodorod) molekulası radikallarga parchalanadi. Tuyingan va tuyinmagan SN lar xosil bulib, oxirida S-koks xosil buladi.

Piroliz jarayonida izomerlanish, kondensatsiyalanish, polimerlanish reaksiyalari xam ruy beradi.

Kreking jarayoni zanjir mexanizmida boradi. Radikalning xarorat boshlanishi yukori t₀ va boshka initsiator ta'sirida ruy beradi.

YOnish va detonatsiya jarayonlari juda tez boruvchi zanjir reaksiya katoriga kirs, oksidlanish sekin boruvchi tarmoklangan zanjir reaksiya xisoblanadi.

Gaz muxitida boruvchi gomogen protsesslar.

Gaz fazasida boruvchi gomogen reaksiyalar kupchilik organning sintez jarayonlaridan kullaniladi: gidrogenlanish, ularning yonishi.

Suyuq fazada boruvchi gomogen reaksiyalar neft va neftni kayta ishlash maxsulotlari, ularni ajratib olish, ularning asosida turli moddalar singari shular katoriga kiradi.

Gomogen reaksiyalarining asosiy koniyatlari

Jarayon kinetikasiga ta'sir etuvchi asosiy faktorlar:

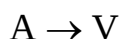
- moddalar kontsentratsiyasi
- temperatura
- bosim
- aralashtirish darajasi

Gomogen reaksiyalarning tezlishi asosan asosiy kimyoviy reaksiyaning tezligi bilan xarakterlanadi. Kinetik xarakteristikallari: reaksiyaning molekularligi va reaksiyaning tartibi.

Molekularligi elementar amalda ishtirok etuvchi molekulalar soni:

- monomolekular (1 molekula)

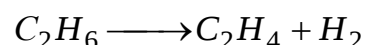
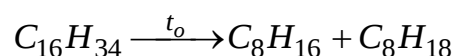
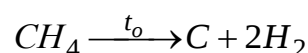
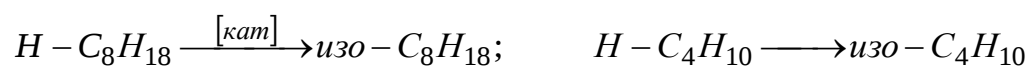
a) ichki molekular kayta guruxlanish (izomerizatsiya, invertsiya)



b) Parchalanish reaksiyalari (degidrogenlanish, degomogenvodorod)



Misollar:



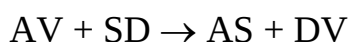
Ikki molekular (bimolekular) reaksiyalar:

Elementar amalda ikki molekula ishtirok etadigan jarayonlar:

a) $2A \rightarrow V + S$ $2SN_4 \rightarrow S_2N_2 + 3N_2$ bir xil modda molekulalari

b) $A+V \rightarrow AV$ ikki xil modda molekulalari

v) $A+VS \rightarrow AS+V$ almashinuv reaksiyalari



Gidrogenlanish: $S_2N_4 + N_2 \rightarrow S_2N_6$

Reaksiyaning tartibi reaksiya tezligining moddalar konsentratsiyasi darajalari (yigindisi) ga kanday bog'lig'ligini kursatadi.

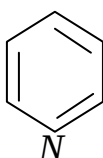
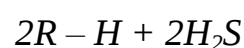
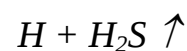
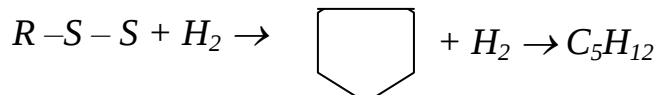
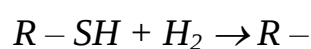
$$V = KC_A^n C_B^m \quad n + m = \text{reaksiya tartibi}$$

Reaksiya tartibi uning molekularligi oddiy reaksiyalari mos keladi (bir boskichli, bir yunalishda boradigan).

$V \simeq t^0$ bog'liklik $n \rightarrow \max$ bilan ortadi.

$V \sim C$ bog'lik, reaksiya tartibi kanchalik yukori bulsa, tezlikning konsentratsiyaga bog'likligi xam shuncha yukori buladi.

$$K = K_o l^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{yoki} \quad 2,3 \lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2} \right)$$



Geterogen nokatalitik jarayonlar

Neftni va gazni kayta ishlash texnologiyasida geterogen jarayonlar (turli fazalar yoki uzaro aralashmaydigan suyuqliklarda) kup kulaniladi. Bunday jarayonlar komponentlarning agregat xolatlariga kura turlarga ajratiladi G-S; G-K.j.; S-K.j.

Geterogen jarayonlarning borish mexanizmi ancha murakkab bulib, asosan, zarrachalarning fazalararo sirtga etib kelishi va fazalar sirt chegarasida moda almashinuvidan iborat. SHu sababli geterogen jarayonlarning tezliklari gomogent jarayonlarnikidan kam buladi.

Geterogen jarayonlar uzaro boglik bulgan fiziko-kimyoviy jarayonlar majmuasi va kimyoviy uzgarishlarni uz ichiga olib, murakkab jarayonligi sababli ularni urganishda aloxida-aloxida kism-larga ajratiladi. Avvalo, jarayon diffuziya soxasida yoki kinetik soxada borayotganligi aniklanadi. Xisoblashlarda kaysi birining xissasi kam bulsa, shu boskich e'tiborga olinmaydi.

Aksariyat jarayonlar kimyoviy uzgarishlarga boglik bulmaydi, shuning uchun fizik-kimyoviy uzgarishlar asosiy rolni uynaydi. Bu jarayonlar katoriga tarkibinnig uzgarmay buglanishi, xaydash, erish, ekstraktsiya, kondensatsiyalar kiradi.

Asosiy texnologik kursatkichlari katoriga maxsulotning muvozanatda chikishi va (faktik, anik) xakikiy chikishi kiradi.

Birinchisi fakat muvozanat xolati bilan, ikkinchisi muvozanat va jarayonning tezligi bilan xarakterlanadi.

Maxsulotning muvozanat va xakikiy chikishini oshirish xar kandy texnologiyanning asosiy vazifasi bulishi shart.

Buning uchun: muvozanatni chukur taxlil etishni geterogen muvozanantning siljishiga: t_0 ; P , $C_{d.m}$, S_{max} ta'sir etadi.



Geterogen jarayonlardagi muvozanat K_{muv} , komponentlarning fazalararo taksimlanishi va fazalar koidasiga boglikdir.

Geterogen (gomogen) jarayonlarning muvozanat doimiysi K_{muv} (K_S , K_N).

Sistemaning muvozanatga etish kriteriyasi R_a -bilan belgilanib, $R_a = 1/(1-X_f)$, X_f xakikiy chikish kiymati: $X_f = S_f/S_r$

Fazalar koidasi $S = K + P - F$

Geterogen jarayonlar tezligi. Maxsulotning xakikiy chikish kiymati bilan xarakterlanadi (yoki kinetik tenglamadan tezlik koeffitsienti).

Xakikiy chikish modda almashinuvidan gidrodinamik, fizik, kimyoviy faktorlarga boglik bulib.

Kimyovimiy faktor – $K_{(tezl)}$

Fizik va gidrodinamik: fazalararo sirt yuzasi, diffuziya koeffitsienti, reagentning va maxsulotning fizikaviy xossalari, apparatning geometrik parametrlari.

Geterogen jarayonlar 3 ga bulinadi:

- 1) sirt chegarasi yuzasida boruvchi reaksiyalar (K-S; K-T; G-S-K).
- 2) bir modda boshka modda (fazasi)ga utgandan keyin boruvchi reaksiyalar
($G \rightleftharpoons S$; $S_1 \rightleftharpoons S_2$; $K \rightleftharpoons S$; $G \rightleftharpoons S \rightleftharpoons K$)
- 3) yangi xosil bulgan faza yuzasida boruvchi reaksiyalar.

Bu kattik fazalarda kuprok ruy beradi.

Agar jarayon kinetik soxada ruy bersa, bu geterogen jarayon uchun gomogen reaksiya konuniyatlarini urinli!

Diffuziya soxasida boruvchi jarayonlar uchun:

- aktivlanish energiyasining kichik kiymati;
- xaroratning tezliliga juda kam ta'siri.
- komponentlar aralashuvining jarayon tezligiga katta ta'siri.

Geterogen jarayonlar ta'siri: $U = \frac{dG}{d\tau} = KF\Delta C$

Tulik aralashuv jarayoni uchun $U = \frac{G}{\tau} = KF\Delta C_K$

ΔS – xarakatlantiruvchi kuch, F – kontaktdagi fazalar yuzasi, K – tezlik konstantasi.

$\Delta S \rightarrow \max$ ga etkazish uchun reaksiya fiziko-kimyoviy sharoitini yaxshilashni ($S \rightarrow \max$, optimal xarorat, optimal bosim).

Kontaktdagi yuzalar kiymati reaksiyaon apparatlarning konstruktsiyasi va gidrodinamik sharoitlarni uzgartirish bilan erishiladi.

Katalitik jarayonlar

Kataliz suzi grekcha bulib, uning ma'nosi parchalanish demakdir. Lekin katalizator tushunchasi butunlay boshka ma'noni bildiradi. Reaksiyani tezlatuvchi moddalar katalizator deb, katalizatorlar ishtirokida boruvchi reaksiyalar esa katalitik reaksiyalar va bunday reaksiyalar borish xodisasini kataliz deb ataladi.

Kataliz xodisasi tabiatda juda kup bulib turadi. Usimlik va xayvon organizmida kupincha protsesslar biokatalizatorlar (fermentlar) ta'sirida buladi. Bunday

katalizatorlarning ba'zilarida kadim zamonlarida xam ma'lum bulib, ularni kishilar uz extiyoji uchun (masalan, xamir oshirish uchun, uzum va mevalarni bijgitib spirtli ichimliklar va sirka olish uchun) foydalanganlar.

XVII asrda kimyo fani tarakkiy etishi natijasida sanoat maksadlari uchun sun'iy katalizatorlar topiladi.

Xozirgi vaktida kataliz kimyo sanoatining deyarli xamma soxasida keng foydalaniladi. Kataliz yordamida yangi moddalar xosil kilishga muvaffak bulinadi.

Texnologik jarayonlar oddiylashtirildi, sanoat uskunalarining texnika-iktisodiy kursatkichlari anchagina kutarildi. Kataliz xodisasini tekshirishda javob bergani uchun kataliz xodisasiga kizikish juda kulay va bu soxada anchagina muvaffakiyatlariga erishildi. Sun'iy kauchuk xosil kilish, vodorod va azotdan ammiak olish sun'iy usullar bilan spirt, polimerlanish protsesslari yordamida turli plastmassalar olishda, yokilgi sanoatida va kreking sanoatida, shuningdek, sanoatning boshka tarmoklarida keng ravishda katalizatorlardan foydalaniladi. Xozir kimyo sanoatining katalizator ishlatilmaydigan tarmogi juda kam.

YAKingacha, asosan kataliz jarayonining amaliyotigagina axamiyat berib kelingan edi, fakat sunggi vaktlardagina uning nazariyasiga aloxida axamiyat berila boshlandi.

Katalizatorlar reaksiyaning avtiklanish energiyasini kamaytiradi. Reaksiyani tezligi aktivlanish energiyasiga teskari proporsional ekanligini bilamiz. Kanday bulmasin biror reaksiya katalizatorsiz sezilarli tezlik bilan bormasa, bu xol reaksiyaning aktivlanish energiyasi, xatto katta energiya zapasiga ega bulgan molekulalarning energiyasidan xoli yukori ekanini kursatdi. Katalizatorlar reaksiyaning aktivlanish energiyasini ma'lum sharoitda molekulalar eng oladigan darajaga kadar kamaytiradi. Natijada reaksiyani tezligi oshadi. Demak, katalizatorlarning reaksiyalar tezligini oshirishiga asosiy sabab, katalizator ishtirokida reaksiya aktivlanish energiyasini kamayishidir (yoki uning maydalanishidir). Turli katalizatorlar reaksiyani aktivlanish energiyasini turli darajagacha kamaytiradi. Jadvalda turli moddalarni gidrogenlash reaksiyasi aktivlanish energiyasining turli katalizatorlar ishtirokida kanday kamayishi kursatilgan.

Moddalar	Aktivlanish energiyasi (kal/4,187·10 ⁶ Dj/k mol)			
	Pt – asbest	Pt – kumir	Pa	Ni
Geksagidrobenzol	18040	18040	15300	9170
Dekagidronaftalin	18990	18990	-	-
Piperidin	1930	-	16250	-

Katalizning kvalifikatsiyasi

Kataliz reaksiya borgan soxaga va reaksiya mexanizmiga karab ikki xil klassifikatsiyalanadi.

Kataliz reaksiya borgan soxaga kura gomogen va geterogen (kontakt) katalizga bulinadi. Gomogen katalizda reagentlar va katalizator bir muxitda, bir xil agregat xolatda buladi. Masalan, efirlar ishkorlanish reaksiyasida efir, katalizator kislota – suyuqlik, nitroza usuli bilan HNO_3 olishda esa reagent xam, katalizator xam gazdir.

Geterogen katalizda reagentlar va katalizatorlar turli muxitda, turli agregat xolida buladi. Masalan, ammiakni sintez reaksiyasi ($3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$) dan reagentlar gaz xolatda, katalizator (Fe, Pt) esa kattik xolatda buladi.

Amalda eng kup tarkalgan kataliz geterogen bulib, kimyo sanoatida 80 % maxsulot shu usulda olinadi. Kataliz reaksiyaning mexanizmiga karab, kislota – asos kataliz bilan oksidlanish – kaytarilish kataliziga bulinadi.

Kupchilik gomogen katalizlar kislota – asos kataliz mexanizmi bilan, geterogen kataliz esa, asosan oksidlanish-kaytarilish kataliz – almashish mexanizmi bilan boradi.

Katalizning umumiy printsiplari

Kataliz xodisasi bir nechta umumiy printsipga ega.

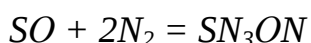
Katalizatorlar saylash (selektivlik) xossasiga ega. Xamma kimyoviy reaksiyalar uchun umumiy katalizator bulmaydi. Ma'lum reaksiyani yoki reaksiyalar guruxini ma'lum katalizatorgina tezlatadi. Biror reaksiyani tezlatadigan katalizator boshka reaksiya uchun katalizator bula olmasligi mumkin. Reaksiya bir nechta yunalishda borishi mumkin bulsa, ma'lum katalizator ma'lum yunalishnigina tezlatadi. Masalan, etil spirtni turli katalizatorlar yordamida parchalab, bir kancha yunalishda olib borishi mumkin.

Katalizatorlar	Reaksiyani yunalishi
Maxsus	
Cu (200-250 ⁰ C)	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2$
Al ₂ O ₃ (350 ⁰ C)	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Al ₂ O ₃ (250 ⁰ C)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
Aktivlangan	
Su (200 ⁰ C)	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$
ZnO·Cr ₂ O ₃	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Na	$\text{C}_4\text{HgOH} + \text{H}_2\text{O}$

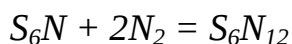
Katalizatorlarning selektivligidan, ya'ni ma'lum katalizatorning ma'lum reaksiyani yoki ma'lum reaksiya yunalishini tezlatishidan sanoatda keng foydalaniladi. Katalizatorning bu xossasi kerakli reaksiya yunalishinigina tezlatishi xamda kushimcha reaksiyalarni borishiga yul kuymaydi.

Katalizatorlar reaksiya muvozanatiga ta'sir etmaydi. Katalizatorlar nazariy yul bilan xisoblab topilganiga karaganda kup maxsulot xosil kilishga yordam bermaydi, ya'ni muvozanat konstantasining kiymatini uzgartirmaydi. Katalizatorlar nazariy jixatdan chikishi kerak bulgan maxsulot mikdorini kiska vakt ichida olishga imkon beradi xolos, masalan, $H_2 + J_2 = 2HJ$ reaksiyaning muvozanati katalizatorlarsiz va turli katalizatorlar ishtirokida mukammal tekshirilgan. 350^0S da HJ ning dissotsiyanish darajasi katalizatorlarsiz 0,186 ga, Pt katalizator ishtirokida esa 0,19 ga teng.

Ma'lum katalizator ta'sirida kaytar reaksiyani tezlanishi. Katalizatorning reaksiya muvozanatini siljitmasligidan ular tugri va teskari reaksiyalar tezligini bir xildi oshiradi degan xulosa kelib chikadi. Masalan,



Bu reaksiya bosim ostida turli katalizatorlar (ZnO , $ZnO \cdot Cr_2O_3$; $8ZnO \cdot Cr_2O_3$ CrO_3 va boshkalar) ishtirokida olib boriladi. Ular yukori bosimda reaksiyani chapdan ungga, past bosimda esa ungdan chap tomonga tezlatadi. YAna bir misol:



Pt, Pd, Ni – katalizatorlarda tezlashadi. $200-240^0S$ da benzol fakat tsiklogeksanga, $200-300^0S$ da esa tsiklogeksan deyarli tula parchalanib, benzol va vodorodga aylanadi. Oralik xaroratda esa bu moddalarning xammasi mavjud buladi.

Katalitik jarayonlarni sanoatda tutgan o`rni va vazifalari

YAkin yillar ichida Uzbekiston neft, gaz va gazokondensat kazib olish buyicha kurinarli urirlarni egallaydi. Bu esa respublikada yukori sifatli yokilgi ishlab chikarishga va kelgusida kimyo sanoati uchun maxsulotlar etkazib beradigan xom-ashyo bazasini tashkil etishga yordam beradi. Uzbekistonda tabiiy gaz konlari va ularning zaxiralari juda kup. Bu esa gaz kazib olinganda chikadigan (gaz bilan) gazokondensatni ishlab chikarishni kupaytiradi. SHuningdek neftni xam zaxiralari katta.

Gazokondensatlarni yukori sifatli ekanligi – ularni tarkibidagi naften va aromatik uglevodlarni kupligi (70 % gacha) va ularda smola-asfaltenli moddalarni deyarli yukligi, seroorganik birikmalarni kamligi, gazokondensatlarni polimer sanoati uchun va boshka kimyoviy maxsulotlar olish uchun kimmatbaxo xom-ashyo ekanligini kursatib turibdi.

Neftni kayta ishlash sanoatiga yangi protsesslarni kirib kelishi (katalitik kreking, gidrotozalash, gidrokreking) rangsiz neft maxsulotlarini kuplab ishlab chikarilishiga olib keldi. Xalk xujaligini neft maxsulotlariga bulgan extiyojini biroz yaxshiladi.

Lekin neftni kayta ishlash sanoatining va boshka soxalarning yutuklari kancha yukori bulmasin – ularni rivojlanishini texnikaviy darajasi jaxon texnika darajasidan

maxsulotlarni kompleks kayta ishlash soxasida, ayniksa, yukori sifatli maxsulotlari - benzin, kerosin, dizel yokilgisi, spirtlar, plastifikatorlar, parafinlar, prisadkalar va boshka kimmatbaxo kimyoviy materiallar ishlab chikarishda orkada kolmokda.

Bu masalalarni xal kilish uchun yangi katalitik jarayonlarni sanoatga tadbik kilish bilan bir paytda (katalitik kreking, katalitik riforming, alkillash, polimerlash, gidrotozalash va xokazo) printsiptial yangi katalizatorlarni sintez kilish va sanoatga joriy kilish kerak. Bir katalizator, bir reaktorda, polifunktsional katalizator yordamida ikki-uch jarayonni olib borish yukorida kursatilgan kamchiliklarni barxam berishga yordam beradi.

YAngi katalizatorlarni yaratish, ularni sanoat miqyosida sinab kurish kup vakt talab kiladi. Buning uchun ilmiy tekshiruv ishlarini olib borish uchun yangi apraratlarni kullash kerak buladi. Buning natijasida ilmiy tadjikot ishlarni bajarish uchun ketadigan vakt ancha kamayadi. Bu erda analitik ishlarda kullaniladigan xromotograf va fizik-kimyoviy priborlar tugrisida, ularni tadjik kilish masalasi turibdi.

Neftni kayta ishlash va neft kimyosi sanoatida xozirgi vakt, sanoat miqyosida juda kup katalizatorlar ishlab chikarilmokda. Lekin bu katalizatorlarni kupchiligini 20-30 yil oldin tatbik etilgan. YAngi nazariyalar asosida tayyorlangan va tatbik etilgan katalizatorlar deyarli yuk.

Kataliz tugrisida umumiy tushunchalar

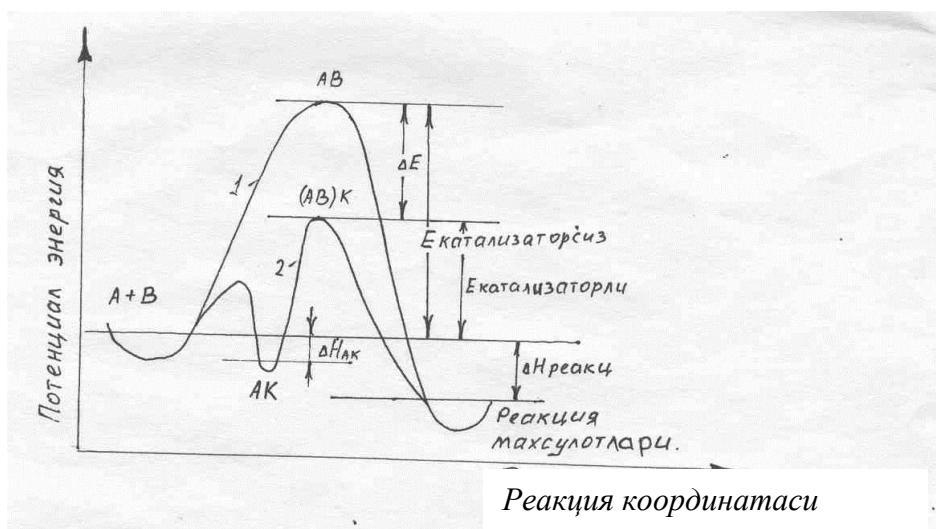
Katalizatorlar - bular shunday moddalarki, reaksiyada katnashayotgan reagentlar bilan kuplab oralik reaksiyalarga kirishib, reaksiyani mexanizmini uzgartirib uni tezligini oshiradi.

Oralik reaksiyalarida ishtirok etib bulgandan keyin (xar tsikldan) ular uzlarining kimyoviy tarkiblarini kayta tiklaydi.

Katalizatorni kimyoviy reaksiyani mexanizmiga bulgan ta'sirini kuyidagi misolda kurish mumkin.

Aktivlashtirish energiyasi E_0 bulgan bir stadiyali reaksiya ketayotgan bulsin $A+V=R$.

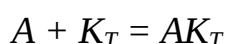
Reaksiyaning borishi diagrammada keltirilgan:



1-
kiyshik chizik
reaktsiya
katalizator
ishtirokisiz

boradi.

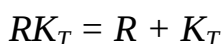
2-chizik shuni kursatadiki, katalizator ishtirokida reaksiya bir nechta ketma-ket boskichda boradi. Masalan, birinchi boskichda aktivlangan oralik kompleksi (AK_T) xosil bulishi mumkin.



Keyin aktivlangan kompleks ikkinchi reagent bilan katalizator kompleks xosil kiladi.



Oxirgi boskichda kompleks RK_T parchalanib, maxsulot R xosil bulib, katalizator yangi tsiklda ishtirok etishga tayyor buladi.



Xar boskich reaksiya uzining aktivlik energiyasiga ega buladi (E_1 , E_2 , E_3 , 2-chizik). Bu potentsial tusiklarni balandligi katalizatorsiz borayotgan reaksiyani aktivlik energiyasidan E_0 pastdir.

SHunday kilib, katalizator ishtirokida reaksiya energetik kulay yunalishda boradi va reaksiyani katta tezlikda olib borishga yordam beradi.

Boshlangich (1) va (2) energetik xolat (reaktsiyaon sistemani) katalizator ishtirokida va katalizatorsiz bir xil bulib koladi. Demak, kataliz kimyoviy muvozanatni uzgartira olmaydi, chunki u reaksiya yunalishiga boglik emas.

Katalizatorni vazifasi reaksiya muvozanatini tezligini uzgartirishdadir. Katalizator termodinamik mumkin bulgan reaksiyalarni tezligini oshiradi, termodinamik mumkin bulmagan reaksiyalarni tezligini uzgartira olmaydi.

Ba'zibir kimyoviy reaksiyalar aktivlashtirish energiyasi katta bulganligi uchun katalizatorsiz umuman bormaydi.

YUkori energiya tusigini xaroratni kutarsa, reaksiyani olib borish mumkindek bulib kurinadi. Lekin kupgina kaytar reaksiyalar uchun xaroratni yukori kutarish

muvozanatni teskari tomonga burib yuboradi. Bunday xollarda katalizatorlarni kullash muxim axamiyatga egadir. Masalan, ammiak sintez kilish reaksiyasini kursak, bu reaksiyani aktivlashtirish energiyasi $\sim 280\text{kJ/mol}$. SHunday energiya tusigini utish uchun reagentlarni 1000°S dan yukori darajagi kutarish kerak. SHunda xam muvozanatli reaksiyada xosil buladigan maxsulot juda oz mikdorda buladi.

Temir asosida kilingan katalizator ishtiroikda ammiakni sintez kilish reaksiyasini energiya tusigi 160 kJ/mol gacha pasayadi va jarayonni yukori tezlikda, yukori bosimda $400-500^{\circ}\text{S}$ da olib boriladi. Boshlangich modda shu sharoitda 20-35% ga reaksiyaga kirishadi.

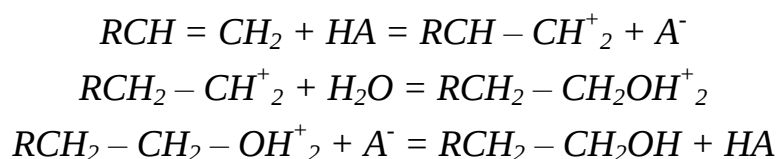
Katalitik protsesslar ikki katta guruxga bulinadi: gomogen va geterogen. Sanoatda katalitik protsesslar keng kullaniladi. Geterogen katalitik jarayonlarda fazalarni ajratish chegarasi bulib, katalizatorni yuzasi xizmat kiladi. Bunday jarayonlarni afzalliklari shundayki, xosil bulgan modda katalizatoridan osongina ajraladi.

Gomogen va geterogen kataliz.

Gomogen katalizi gaz yoki suyuqlik fazalarida okib utadi. Gomogen katalizning mexanizmi reagent va katalizatorlar bilan bush oralikda birikkan xolda tashkil etiladi, usha gaz yoki eritma fazalarda mavjud buladi, parchalashdan keyin katalizator kayta tiklanadi. Geterogen-katalitik reaksiyalarni gomogen tartibli birikmalardan farkini ochib berish uchun taxlil olib boriladi. Gomogen kataliz jarayonlariga uzaro ta'sir etadigan moddalar va katalizatorlar ishtirokida oksidlovchilarni - asli xoliga keltiruvchi va kislotalarni - asosiy uzaro ta'sirini klassifikatsiya kilinadi. Gomogen katalitik jarayonlarini fazoviy tarkibi suyuq faza va gaz fazasiga bulinadi.

Katalizator eritmaları kislotalar (kation N^+) tashkil topishiga (anion ON^-), metall ionlariga va shunga uxshash moddalar uchun xizmat kiladi, erkin radikallarni tashkil kilish uchun yordam kiladi.

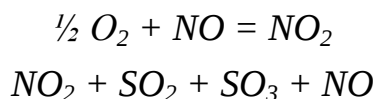
Bu tipdagi reaksiyalar gidratatsii, degidratatsii, gidroliz. Eterifikatsii, polikondensatsiya eritmalariga utadi. Masalan: spirtlarni olefinlash uchun asosiy kislotali kataliz eritmalariga gidratatsiya xizmat kiladi, ya'ni kislotali katalizatorlar (NA). Umumiy kurinishi



Gaz fazali gomogen katalizatorlarida reagentlar va katalizatorlar gazlarda ayrim xollarda ishlatiladi. Misol sifatida kamerali va bashenli oltingugurt kislotalarini kayta ishlashda azot orkali ikki oksidli oltingugurti kislotalash uchun, formaldegid xavosi

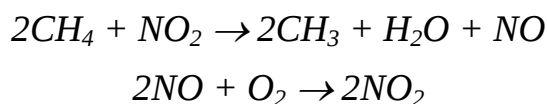
yordamida metanni oksidlash, azotni oksidlashini tezlatish uchun xizmat qiladi. Gaz fazali kataliz molekular va radikal yopik mexanizm orkali amalga oshiriladi.

Molekular mexanizimli katalitik reaksiyalarda atomlar katalizator yordamida ta'sirlanadigan moddalar bilan urin almashadilar. Masalan, gaz fazali molekular mexanizmdagi katalitik reaksiyalar kislorod yoki xlor atomlarini kuchirish uchun xizmat qiladi, azot oksidli oltingugurt ikki oksidli oksidlash uchun utib boradi.

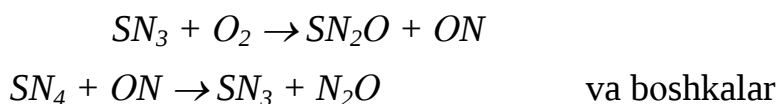


Radikal mexanizmdagi gomogent katalizi gaz fazasidek suyuq fazasida xam shunday buladi. Bu jarayondagi mexanizm keyingi reaksiyadagi zanjirni xosil kilishni osonlashtiradi.

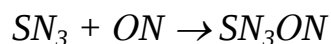
Yaratish zanjiri



Davom etish zanjiri



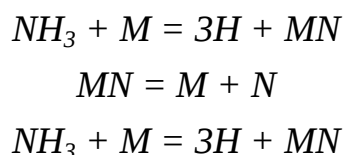
Bulinish zanjiri



Bular tugridan-tugri biror maksad uchun azotni oksidlashni formaldegid yordamida tezlatishni tashkil etadi.

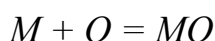
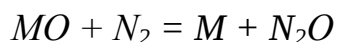
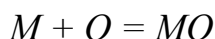
Gomogen kataliz va uni borish mexanizmi

Efirlarni gidrolizi, efirlanish, alkillash, suyuq fazada olefinlarni polimerlanishi gomogen katalizga buladi. Gomogen katalizni sababi katalizning kimmyoviy nazariyasi bilan tushuntiriladi. Bu nazariya oralik birikmalar deb xam aytiladi. Bu nazariyaga muvofik, gomogen katalizda protsessning tezlanishiga asosiy sabab aktivlanish energiyasini maydalashishdir. Jarayon birin-ketin boradigan kator protsesslardan iborat bulib, bunda bekaror bir neta oralik moddalar xosil buladi. Bu oralik moddalarni xamma vakt ajratib olib bulmasa xam, ularni borligini turli usullar bilan aniklash mumkin. Metall katalizatorlar M ishtirokida ammiakni parchalanishi uchun quyidagi mexanizm taklif kilingan:

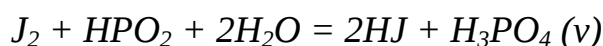
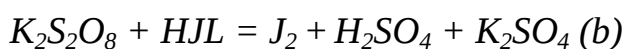


Xakikatdan bu reaksiyada metall nitrid (MN) oralik modda (birikma) xosil bulganligi tajribada tasdiklangan. Maydalangan Cu, Pd, Fe, Co, Ni, Ag metallari $N_2 + O_2$

aralashma ~ suvga aylanish reaksiyasida katalizator bula oladi. Lekin bu metallarda katalizatorlik xossasi fakat ularni oksidlari vodorod bilan kaytarilishi mukmin bulgan xaroratdan yukori xaroratda namoyon buladi. Bu kuzatishlardan, $N_2 + O_2$ aralashmaning metall katalizatorlar ishtirokida suv xosil kilish reaksiyasi birin-ketin boradigan oksidlanish-kaytarilish reaksiyalaridan iborat, degan xulosa chikarilgan.



Metafosfit kislotaning kaliy persulfat bilan oksidlanish reaksiyasida HJ kislota katalizator. Bu reaksiya katalizator mavjudligida quyidagi boskichlar bilan boradi:



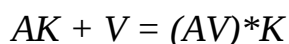
Bu birin-ketin boradigan (b,v) reaksiyalaridan xar kaysisi ~ aktivlanish energiyasidan kichik buladi. SHunga kura, reaksiyalar brutto reaksiyaga nisbatan tez boradi. Bu katalizni kimyoviy nazariyasidir. Faraz kilaylik:

$A + V = S$ reaksiyasi K katalizator ishtirokida boradigan bulsin, bu reaksiya quyidagi boskichlar bilan boradi.

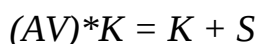
a) Reagentlardan bittasi katalizator bilan birikma beradi:



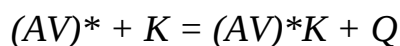
b) Bu AK oralik birikma ikkinchi komponent bilan aktiv kompleks xosil kiladi:



v) Aktiv kompleks ajralib maxsulotni beradi:



Agar katalizator ishtirokisiz xosil bulgan aktiv kompleks, katalizator mavjudligida xosil bulgan aktiv kompleksga utganda issiklik ajralsa, ya'ni



izotermik bulsa, katalizator mavjudligida aktivlanish energiyasi ΔE ga kamayadi.

Agar bunda $T=300$ da $\Delta E=10000$ kal/mol bulsa, tezlik:

$$e^{-(E+10000)/RT} / \left(e^{-E/RT} \right) = e^{-\Delta E/RT} = e^{-10000/1,98 \cdot 300} \approx 2,5 \cdot 10^8 \text{ marta oshadi.}$$

Kislota-asos kataliz. Kupchilik reaksiyalar uchun N_3O^+ va ON^- ionlari katalizatoridir. Demak, kuchsiz kislota va asoslar katalitik aktivligi

$$P = -lg [H_3O^+]$$

kiymatiga proporsional.

Kuchli kislota va asoslarda esa ularning katalitik aktivligi kislotalik funktsiyasiga NO (yoki asoslik funktsiya) boglik. NO baza xammet funktsiyasi deb xam ataladi.

Agar reaksiyon aralashmaga kislota bilan birga shu kislota tuzi kushilsa, katalitik effekt ortadi. Vaxolanki, tuz ta'sirida kislota – dissotsiyanlashi kamayishi natijasida vodorod ionlari ham kamayib, pirovardida katalitik aktivlik kamayishi kerak edi. Bu xodisa ikkilamchi tuz effekti deyiladi. Kislotala shu kislota tuzi kushilganda anion kupayadi, demak kislota anioni ham katalizatoridir.

Reaksiyon aralashmaga kislota bilan bir katorida boshka kislota tuzi kushilganda ham katalitik effekt ortadi. Bu xodisa birlamchi tuz effekti deyiladi. Bu xodisaga sabab tuz kushilganda eritmaning ion kuchi ortadi, N_3O^+ ning termodinamik aktivligi ortadi, aktiv massalar konuniga binoan tezlik oshadi.

Geterogen kataliz gomogen katalizdan kura sanoatda kuprok ishlatiladi. Geterogen katalizning fazalar belgisiga karab xar xil turlari mavjud.

Katalizatorning kullanishiga karab:

- 1) suyak katalizatorlar – aralashmaydigan suyakliklar yoki suyaklik va gazlar orasidagi reaksiyani tezlatish uchun;
- 2) kattik katalizatorlar – suyak yoki gazsimon reagentlar orasidagi reaksiyani tezlatish uchun

Kupgina katalitik reaksiyalar - bu gazsimon reagentlar orasilagi, kattik katalizatorlar ishtirokida boradigan reaksiya. Geterogen katalizda xuddi gomogen katalizdagiday reaksiya kam aktivlashish energiyasini talab kiluvchi reaksiyon yul paydo bulishi bilan reaksiya tezlashadi. Reaksiyon yul ta'sirlashuvchi moddalarning katalizator bilan ta'sirlashishi xisobidan uzagaradi. Geterogen katalizda oralik boglanishlar aloxida faza xosil kilmasdan va kimyoviy analizda aniklab bulmaydigan xolda katalizator sirtida xosil buladi. Zanjir reaksiyalarida kataliz geterogen-gomogen xarakterga ega. Masalan: katalizator sirtida radikal xosil buladi (geterogen xolat) va bu radikal gaz yoki suyaklik muxitida zanjir reaksiyasini kuzgatadi (gomogen xolat).

Elektron katalizda katalizator vazifasini elektr tokini utkazgichlar bajaradi. Tajriba natijalarining kursatishicha, Mendeleev davriy sistemasining katta davrlardagi metallar katalitik aktivlikka ega. Bular asosan I, IV, VII va VIII gurux metallaridir. Bular jumlasidan mis, kumush, xrom, molibden, volfram, uran, temir, kobalt, nikel, platina, palladiy va boshkalar. Bu metallarning xammasi tugallanmagan d kavatga ega bulib, katalitik aktivlik namoyon kiluvchi kupgina xossalarga ega: uzgarib turuvchi oksidlanish darajasiga, kompleks birikma xosil kilishga moyilligi va elektronning chikish ishining pastliliga. CHukurrok olib karalganda metallarda kataliz katalizatorlar sirtidan reagentlarning aktiv absorbttsiyanlashiga asoslangan, kaysiki elektronlarning reaksiya turiga boglik ravishda metalning d katlamiga yoki undan donor aktsipter ravishda utib turishidir. Kislotali – asosiy (ionli) katalizga gidrotatsiya, degidrotatsiya,

aminlash, izomerizatsiya, alkillash kabi reaksiyalar karaydi. Bu reaksiyalarda katalizator sifatida ion utkazuvchanlikka ega bulgan kattik kislotalar xizmat kiladi. Kislotali katalizatorlarga kam uchuvchan kislotalar (N_3RO_4 , H_2SO_4), nordon tuzlar (fosfatlar, sulfatlar) shu bilan birga anion berishga moyil (alyumosilikatlar, gidrotlangan aluminiy, Si, W oksidlari) kattik noorganik moddalar kiradi. Asosiy katalizatorlarga ishkoriy metallar oksidi va kuchsiz kislotalarning ishkoriy tuzlari kiradi.

Ion geterogen kataliz mexanizmiga gomogen kislotali - asosiy kataliz mexanizmi uxshash. Bu ikkala katalizda xam katalizator va ta'sirlashuvchi molekulalar orasida proton yoki ionlarning (kation va anionlarga) almashinishiga olib kelinadi.

Kattik govak katalizatorlarning katalitik aktivligi ularning kimyoviy tarkibi bilan birga govaklilik tuzilishiga boglik. Govaklilik tuzilishi ostida donalar shakli, govaklarning xajmi, ulchami va donaning ichki sirti tushuniladi. Katalizatorning aktivligi uning sirtiga proporsionaldir.

Kattik govak katalizatorlarda kataliz jarayoni kuyidagi elementar boskichlardan iborat:

- 1) ta'sirlashuvchi moddalarning okim yadrosidan katalizator donasi sirtiga diffuziyasi;
- 2) reagentlarning katalizator donasi govaklariga diffuziyasi;
- 3) katalizator sirtida kimyoviy boglanishlar, aktivlashgan komplekslar xosil bulishi bilan boradigan faollashgan adsorbtsiya: reagent – katalizator;
- 4) sirt komplekslarning xosil bulishi bilan boradigan atomlarning guruxlarga bulinishi: maxsulot-katalizator;
- 5) katalizator sirtidan maxsulotning desorbtsiyasi;
- 6) katalizator govaklariga maxsulotning diffuziyalanishi;
- 7) maxsulotning katalizator sirtidan okim yadrosiga diffuziyasi.

Geterogen kataliz

1. Geterogen katalitik jarayonlarning boskichlari.

Bu xil jarayonlarda kupincha katalizator kattik modda, reagentlar esa suyuq yoki gaz (bug) xolida buladi. Jarayon fazalar chegarasida boradi, shunga kura kataliz asosan birin ketin boradigan 5 tarelka jarayondan iborat.

1. Dastlabki moddalarni katalizator yuzasiga olib kelish;
2. Katalizator yuzasiga adsorblanish;
3. Katalizator yuzasidagi reaksiyalar;
4. Reaksiyada xosil bulgan moddani desorblanishi;
5. Xosild bulgan moddalarni katalizator yuzasidan olib ketilishi va aktiv markazlarni bush kolishi.

Bu jarayonlarning kaysi biri sekin borsa, umumiy jarayon tezligi shu boskichni tezligiga teng buladi. Bu boskichga chegaralovchi (limitlovchi) boskich deyiladi. Odatda ikkinchi boskich (kinetik soxa) chegaralovchi bulishga intiladi. Kaysi boskichni chegaralovchi bulishi katalizatorning xossasiga (aktivligiga) va reaksiya sharoitiga boglik.

Katalizator aktivligiga turli faktorlarning ta'siri.

Temperaturaning ta'siri. Katalitik reaksiyani unumiga nisbatan Vant-Goff - izoxora – izobara tenglamasi, bu tenglamadan chikadigan xulosalar uz kuchini saklab koladi. Lekin temperatura katalizatorni aktivligiga ta'sir kiladi. Xar bir katalizator tarkibi va tayyorlanish sharoitiga karab, ma'lum reaksiya uchun ma'lum temperatura chegarasida eng katta aktivlikka ega buladi.

Odatda katalizator kancha aktiv bulsa, uni past temperaturadagi aktivligi shuncha katta buladi va temperaturani katalizator aktivligiga ta'siri sekinrok seziladi. Temperaturani katalizator normal ishlaydigan ish temperaturasidan oshishi uni aktivligini kamaytiradi va xatto uni passiv kilib kuyadi. SHuning uchun katalitik reaksiyalarda temperaturani uzgarib turishi va ayniksa xaddan tashkari oshib ketishi katalizator uchun xavflidir. SHunga kura, reaksiya natijasida, ayniksa ekzotermik reaksiyalardan chikayotgan issiklikni keraksiz kismini reaksiya muxitidan chetlatish kerak buladi.

Kupincha, katalizator ma'lum temperaturadan pastda unga aktivlik kursatmaydi. Masalan: kuk tusli volfrom oksidi 210°S dan past temperaturada etil spirtidan etilen xosil bulish reaksiyasini uncha tezlatmaydi.

Ba'zan temperatura minimum ish temperaturasidan oshgan sari katalizatorning aktivligi uzluksiz oshavermaydi, balki ma'lum temperaturadan sung aktivligi uzgarmas bulib koladi. Bu xol gidrogenlash reaksiyalarida kup uchraydi.

Katalizatorning aktivligi namoyon buladigan minimum temperatura katalizatorni kanday tayyorlanganligi va reaksiyani mexanizmiga boglik.

Bosimni ta'siri. Bosim uzgarishi bilan katalitik reaksiyalarni unumi, umuman, Le-SHatele printsiyiga buysunadi. Lekin geterogen katalitik reaksiyalarda jarayonni birinchi boskichi adsorbtsiyalanish bulganligi uchun bosim uzgarishi bilan reaksiya tezligi, binobarin, katalizatorning aktivligi xam uziga xos ravishda uzgaradi.

Geterogen katalitik reaksiyalar effektiv kontsentratsiya gaz muxitdagi gazlarni portSIONAL bosimiga emas, balki ularni katalizatorlarga adsorbtsiyalangan kontsentratsiyasiga teng bulgani va adsorbtsiyalanish tuyinguncha bu kontsentratsiya oshib borgani sababli, tuyinish bosimigacha bosim oshishi bilan reaksiyani tezligi xam osha boradi. SHuning uchun bosimni uzgarishi fakat molekular sonini uzgarishi bilan boradigan reaksiyani (masalan, $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ reaksiyani) tezligini emas, xatto

molekular soni uzgarmasdan boradigan reaksiyalarni tezligini xam uzgartiradi. Adsorbtsiyalanish tuyinish bosimidan sung yuzadagi kontsentratsiya uzgarmasligi uchun yukori bosimda bosim uzgarishi reaksiya tezligini uzgartirmaydi.

Bosim uzgarishi bilan reaksiya tezligi uzgarishini xarakteri turlicha bulishi mumkin, ba'zan tugri chizik konuni asosida, lekin, kupincha uziga xos ravishda uzgaradi.

Ba'zan bosimni uzgarishi reaksiyani yunalishini xam uzgartirishi mumkin. Vodorod bilan uglerod (II) oksid orasida boradigan reaksiya bunga misol buladi. Normal bosimda reaksiyani asosiy maxsuli metan buladi. Reaksiya oksid katalizator ishtirokida yukori bosimda olib borilsa, metil spirt, juda yukori bosimda esa yukori molekulali spirtlar xosil buladi.

Katalizatorning maydalanganlik darajasi ta'siri. Ma'lum mikkdorda katalizator donachalarini ulchami kichraygan sari uni yuzasi ortib boradi, natijada uni aktivligi xam ortadi. Ikkinchi tomonidan donachadar kichiklashtirilgan sari reagentlarni diffuziyalanishi kamaya boradi, bu esa katalizator aktivligini kamayishiga olib keladi. Kolloid xolida katalizatorlar bu jixatdan olganda optimal maydalangan buladi.

Katalizatorlar

Gomogen jarayonning katalizatorlari gaz (HCl , NH_3 , BF_3 , azot oksidlari) yoki suyuq moddalar (mineral kislotalar, SO_2Cl_2 , organik asoslar va xokazo) dir. Ularni tayyor xolda olinadi va ma'lum mikkdorda reaksiyon sistemaga kirgiziladi.

Reaksiyalarni geterogen fazada olib borish uchun kattik katalizatorlar kerak. Ular yukori darajada aktiv bulishi kerak, bu esa uz navbatida katalizatorni yuzasiga boglik buladi, ya'ni katalizatorni tayyorlash usllariga va ularni reaksiyadan oldin kayta ishlash boglikdir. Kattik katalizatorlarga kuyiladigan asosiy talablar: uni aktivligi, barkarorligi (stabilnost), tanlovchanligi, uzok muddat ishlashi, zaxarlarga va yukori xaroratga chidamliligi, regenerirlashni osonligi. Katalizatorni ishga yarokliligi uni tayyorlashda ishlatilgan materiallarga va ishlab chikarish sharoitiga boglikdir.

Katalizatorni uzok muddat ishlashi uni optimal ish rejasini tugri olib borishga boglikdir. Ishlash sharoitlariga rioya kilmaslik katalizatorni tezda ishdan chikishiga olib keladi. xozirgi zamon katalizatorlari murakkab va kup komponentli aralashmalar va birikmalardan tuzilgan bulib, ular tarkibiga aktivlochi kushimchalar kiritilgan buladi. Bu katalizatorlarni tarkibi elektrik usulda topiladi.

Katalizatorni chuktirib tayyorlash uchun kupincha nitrat tuzlarining yoki organik karbon kislotalarining suvli eritmalaridan foydalaniladi. Sulfatlar va galogenidlarni ishlatish taklif kilinmaydi, chunki SO_4 va Cl ionlar gelgi adsorblanib tayyor katalizatorni aktivligini pasaytiradi.

CHuktirishni ammiakli suvli eritmasi, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 lar bilan amalga oshiriladi. CHuktirish jarayoni sovuk yoki issik sharoitda kontsentrlangan va kontsentrlanmagan eritmalaridan olib borilishi mumkin. CHuktirilayotgan vaktda tula chuktirishga erishishi kerak, bu esa empirik usulda amalga oshiriladi. CHuktirish tezligini, xaroratini va eritmalar kontsentratsiyalashi keng miqyosda uzgartirish mumkin. Masalan, aktiv $\text{Zn}(\text{OH})_2$ suyultirilgan eritmalaridan chuktiriladi, aktiv Cu-katalizatori esa kontsentrlangan ishkorni mis nitrat yoki mis atsetat tuzining kontsentrlangan eritmasiga 60-80⁰S da kuyib chuktirib olinadi. Aralash katalizatorlarni olish uchun aktiv komponentlar tuzlarini eritmasini birgalikda chuktirib olish maksadga muvofikdir. Xisoblarni metallarni nisbatiga karab kilish kerak. olingan chukmalarni distillangan suv bilan OH^- yoki NO_3^- ionlari yukolguncha yuvish kerak. toza yuvilmaganda katalizator aktivldigi pastrok buladi va u tez charchab koladi. CHukmada ortikcha ishkorni bulishi kondensatsiya jarayonini xosil kiladi. Buning natijasida yuzaga kondensatsiya maxsulotlarining uchmaydigan birikmalarini plyonkasi xosil buladi, bu esa adsorbtsiyani kiyinlashtiradi. SHuning uchun chuktirilgan gellar yaxshilab-tozalab yuviladi.

YUvilgan chukmalar termostatlarda xar xil xaroratlarda kuritiladi va ulardan katalizatorlar tayyorlanadi. Katalizatorlar tabletka, dona, simon yoki boshka formalarda tayyorlanadi va maxsus pechlarda kizdirilib me'yoriga etkaziladi.

Katalitik aktivlik yuza bilan chambarchas boglikdir. SHuning uchun aktiv komponentlar neftral bulgan govak materiallar yuzasiga chuktiriladi. Bu materiaallarni yoyuvchilar (nositel) yoki «tregerli» deyiladi.

Katalizatorlarni kaytarish (vosstanovlenie)

CHuktirish yoki shimdirish, kizdirish usullari bilan olingan katalizatorlarni aktiv komponentlarni oksid xolida bulganligi uchun ularni metall xoligacha kaytarish zarur. Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ThO_3 vodorod ta'sirida umuman kaytarilmaydi, yoki juda kiyin kaytariladi.

SuO , NiO , CoO – vodorod ta'sirida oson kaytariladi. Kaytarilgan metall juda rivojlangan yuzaga ega buladi. katalizatorni aktivligi, ya'ni uning yuzasini rivojlanganligi, kaytarilish jarayonining parametrlariga boglikdir. Bu parametrlar uzgarmas bulib, katalizatorni kayta tayyorlanganda xam shu natija kaytarishi kerak. odatda kaytarish jarayoni katalizator solingan reaktorda utkaziladi va keyin katalitik reaksiya davom ettiriladi.

Xar bir katalizator uzini kaytarilish rejimiga ega bulganligi uchun bu jarayonni xamma katalizator uchun bir xil sharoitda utkazish mumkin emas. Katalizatorlar 180-200⁰S da, nikel 205-300⁰S da, kobalt esa 400⁰S da kaytariladi. Kaytarish jarayoni asosan toza vodorod yordamida olib boriladi, lekin ba'zan shu maksadda suv gazi, azot-vodorod aralashmasi, toza oksid uglerod, metanol yoki etanol parlari va xokazo kulaniladi.

Kaytarish jarayoni usullari turlicha bulishiga karamay, jarayonni umumiy koidalariga rioya kilish kerak. katalizatorni kaytarilish xaroratigacha kizidirish va kaytarilish jarayoni tugagandan sung uni sovutish asta-sekin bir xil tezlikda olib borilishi kerak.

Kaytarilgan katalizatorlar sovutish vaktida juda kup vodorod yutgan (adsorblangan) buladi. SHuning uchun ular pirofordilar, ba'zida yonib ketishi mumkin. Piroforligini sababi yuzaga adsorblangan vodorodni kislorod yordamida yonishi natijasidir.

Kaytarilgan katalizatorlarni xavoga olib chekib bulmaydi, chunki ular uz aktivligini yukotib kuyadi. SHuning uchun kaytarilgan katalizatorlar vodorod atmosferasida saklanadi.

Katalizatorni xizmat vakti. U yoki bu reaksiyani olib boradigan katalizator, vakt utishi bilan uzgaradigan uzini aktivlik faoliyatini, xayotini chizigiga ega. buni uch davrga bulinadi:

1. «Sozrevanie» - etilish;
2. Uzgarmas aktivlik davri
3. Ortib borayotgan charchoklik

Xar bir katalizator uchun byuu davrlar xar xil buladi va xarakteri, davomiyligi bilan bir necha minutdan bir necha yilgacha boradi.

Kup katalizatorlar uchun reaksiya birdan boshlanmaydi, balki biroz induksion (etilish) vaktidan sung. Bu davrda katalizatorni aktivligi ortib boradi va maksimumga erishadi. shundan sung aktivlik biroz pasayib barkarorlashadi va katalizator optimal ish sharoitiga rioya kilinganda barkaror ishlaydi. Bu davr katalizator aktivligini eng sermaxsul foydali davri xisoblanadi va uni xususiyatiga boglikdir. Bu davr bir necha soatdan bir necha yilgacha bulishi mumkin. Masalan, Ni-li gidrirlash katalizatorlari bir necha xafta aktivligini yukotmaydi, alyumosilikat katalizator esa kreking jarayonida 10 min ishlaydi.

Kattik katalizatorlarning xossasi va ularni tayyorlash.

Sanoatda ishlatiladigan kattik katalizatorlar goxida kontaktlar deb nomlanadi va ular aloxida bir modddadan tashkil topmagan. Ular asosan murakkamb aralashmalar bulib va kupgina xollarda kontakt massa deb yuritiladi. Kontakt massada bir xil moddalar katalizatorlar bulib, boshkalari aktivator va tashuvchi vazifasini bajaradi.

Aktivator yoki promotorlar deb asosiy katalizatorning aktivligini oshiruvchi moddalarga aytiladi. Masalan. sulfat kislota ishlab chikarishda asosiy komponent vanadiy 5 oksidiga zarur kushimcha sifatida ishkoriy metallar oksidlari kushiladi. Kushimchalarning faollashtirish mexanizmi kiyin va shu bilan birga xilma-xildir. Ba’zida aktivator katalitik aktiv modddaning sirtini kattalashtiradi yoki katalizatorning xaroratga chidamliligini oshiradi, ba’zida katalizatorni zaxarli moddalar bilan ta’sirlashishini oldini olib ximoya vazifasini bajaradi. Tashuvchilar yoki tregerlar deb issiklikka chidamli inert, sirtiga katalizator surtilgan moddalar tushuniladi. Tashuvchilar sifatida pemza, asbest, silikagel, alyumogel, alyumosilikatlar, kaolin, kumir va boshka turzlar kullaniishi mumkin.

Sanoat katalizatorlari berilgan reaktsiyaga muvofik aktiv, zaxarli moddalarga chidamli, arzon va kontakt apparatlarida ishlatish uchun chidamli: mexanik, pishik, issiklikka chidamli va ma’lum darajada issiklik utkazuvchan bulishi kerak.

Faol katalizatorlar tayyorlashning asosiy metodlari

1. Hidrookis va karbonatlarning ularning tuzlari aralashmasidan chukishi va keyinchalik formalanishi va toblanishi.
2. Aralash katalizatorlar yoki aktivator va tashuvchilari bulgan katalizatorlar olish uchun kukunlarni kushma presslash.
3. Bir nechta moddalarni eritib, shu bilan birga ulardan birini ishkoriylantirish. Gidritlash katalizatori bulgan Ni – katalizatorini tayyorlashda Ni, Al bilan birga eritilib va aluminiy ishkorga aylantiriladi.
4. Govak tashuvchilarni katalizator va aktivator saklagan eritma bilan tuyintirish va uni kuritib toblash. Bu tur katalizatorlarga metall, oksid, kislotali va asosiy katalizatorlar kiradi.

Ba’zida katalizatorlarni xar xil metallarning kotishmalaridan ingichka setka kurinishida tayyorlanadi (platina-palladiy-rodilyi setka ammiakni oksidlash uchun).

Katalizator sifatida ba’zi bir minerallar va ularning aralashmasi kullaniyadi. Masalan: alyumosilikat, temir oksidlari, oksidlar va boshkalar.

Katalitik jarayonlarni (jixoziy, uskunaviy) tasvirlash

Gomogen kataliz reaktorlari ajralib turadigan xarakterga ega emas. Bir jinsli muxitda katalitik reaktsiyalar utkazish juda engil va maxsus konstruktsiyaga ega bulgan

jixozlarni talab etmaydi. Bu jixozlarga kameralar, kolonnalar, trubkali issiklik almashtirgichlar kiradi.

Geterogen kataliz reaktorlarida asosan gaz va kattik katalizatorlar ta'sirlashadigan kontakt jixozlar uziga xos va xilma-xil buladi.

Fazalar belgisiga karab reaktorlar turt turga bulinadi.

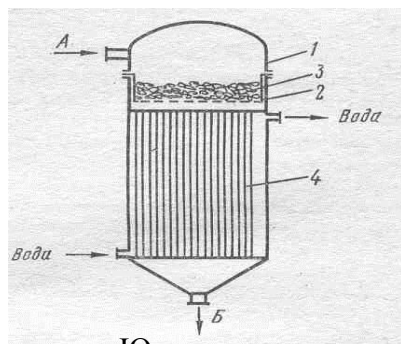
I. Ta'sirlashuvchi muxit – gaz: katalizator – kattik

1. Sirt kontakt jixozlari.
2. Kuzgalmas katlamli katalizatorli kontakt jixozlari
3. Muallak katlamli katalizatorli kontakt jixozlari
4. Xarakatlanuvchi katalizatorli kontakt jixozlari

II. Ta'sirlashuvchi muxit – suyuqlik: katalizator – kattik

1. Kuzgalmas katalizatorli jixozlar
2. Muallak katlamli katalizatorli jixozlar
3. Aralashtirgichi bulgan jixozlar

Sirt kontaktli jixozlarda katalizatorning tuba va setka shaklida katalizator joylshatiriladi va undan gaz utkaziladi. bu turdagi jixozlar filtrlovchsi yoki muallak katlamli katalizatori bulgan jixozlardan kamrok ishlatiladi, chunki bu jixozlarda katalizatorning aktiv sirti kamrok. SHuning uchun bu jixozlar yukori aktiv katalizator ishtirokida boradigan ekzotermik reaksiyalarda kullaniladi.



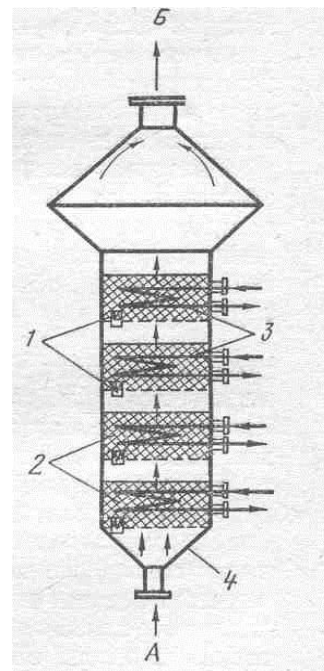
Юкори актив
катализаторли контактли
жихози

1-жихознинг устки кисми;
2-решетка 3- каталлизатор

Filtrlovchi katlamli katalizatorli jixozlar xozirgi vaktida kup tarkalgan, ular xamma katalitik reaksiyalarda kullaniladi. Bu xil jixozlarda bir yoki bir necha katlam katalizator kuzgalmas ravishda reshetka va polkalarida turadi. Ta'sirlashuvchi gazlar aralashmasi katalizatorlar orkali utadi. Bu erdagi katalizatorlar donador yoki granula shaklida buladi.

Muallak katlamli katalizatorli jixozlar.

Bu jixozlarda asosan diametri – 0,5-2 mm bulgan kichik donali katalizator ishlatiladi. Katalizatorning mayda kismalarining muallak katlami ta'sirlashuvchi moddalarning gaz (suyuklik) katlamida xosil buladi. Buning uchun ustida katalizatorlar turgan reshetka orkali gaz pastdan yukoriga katta tezlikda yuboriladi. SHundan keyin katalizator kislari xarakatga kelib, kuzgalmas xolatdan muallak xolatga utadi. muallak xolatdagi katalizator kup yunalishlar buylab vixirli xarakatlanib va buning natijasida okim yadrosidan katalizatorlar kislmariga reagentlar diffuziyasi tezlashadi. Muallak katlamli katalizatorli kontakt jixozining sxemasi kuyidagi rasmda berilgan.



Katalizatorni muallak xolatidagi kup katlamli kontaktli apparat.

1-gaz taksimlaydigan kalpokchali reshetka, 2-muallak xoldagi katalizator, 3-suvli sovutgich, 4-gaz taksimlagich, A-dastlabki gaz, B-reaktsiya maxsuloti

1. Xolat diagrammasi va uni ifodalash usullari.

Kimyoviy texnologiyada mineral o'g'itlar va tuzlar ustidagi ko'p misollarni echishda ratsional texnologik tasvirlar yoki ishlab chiqarish parAmetrlarini tanlashda qayta ishlanayotgan fizik-kimyoviy sistemani tarkibi, xolati va xossalarini bilish lozim. Fizik-kimyoviy sistema deb bir necha moddalarni birgalikda o'zaro ta'sirlashuvi, ular orasidagi massa va issiqlik almashishini borishi tushuniladi. Doimo ta'sirlashuvi natijasida sistema muvozanat xolatiga o'tishga intiladi. Agar sistema muvozanatdan qancha uzoq bo'lsa, moddalar orasidagi o'zgarishlar shuncha tez boradi. Shuning uchun ko'p texnologik muammolarni echishda sistemani muvozzantga o'tish shartlarini bilishni talab qiladi.

Sistemalar - ochiq sistemalar, boshqa sistema bilan massa va energiya almashadi; Yopiq sistemalar, boshqa sistema bilan faqat energiya almasha oladi; Yopiq sistemalar boshqa sistema bilan xech narsa almasha olmaydi, bo'linadi. Sistemalar gomogen va geterogen bo'lishi mumkin. Sistemalarning tarkib, xolat va xossalarini taxlil qilishda - kimyoning fizik - kimyoviy analiz bo'limi shug'ullanadi. Bu xossalar fizik kimyoviy diagrammalar yordamida ifodalanadi. Misol: tarkib - xona diagrammasi, xolat diagrammasi. Xolat diagrammasi boshqacha fazoviy diagramma deb xam atalib, u sistemani fozoviy tarkibiga - temperatura, bosim va x.k. larni ta'sirini o'rganadi. Bu diagrammada fazalarni geometriyasi o'zgaradi. U eksprimental yo'l bilan topiladi.

Xolat diagramma qattiq fazani suyuqlanishi yoki uni suyuqlanmada kristallanishini ko'rsatadi. Bu ko'proq yuqori temperaturada boradigan jarayonlarda bo'ladi. Neorganik moddalar ishlovchi qorishmada erish yoki kristallanish diagrammasidan ko'p foydalaniladi. Agar sistemani erishi yoki kristallanishi juda sekin borsa unga ba'zi plavniylar (erishni osonlashtiruvchi moddalar) yoki zatravkalar (kristallanishni tezlashtiruvchi moddalar) qo'shiladi. Bu esa sistemani metastabil xolatdan (sistemani ba'zi bo'limlarida tarkib va xossa, muvozanatdagi xolatdan farq qilish) stabil xolatga o'tishiga imkon beradi.

Ostval'd nazariyasi bo'yicha o'ta to'yingan eritmalarda avvalo metostatik qattiq xolat ajraladi. So'ngra u qiyin eritadigan metastabik formaga o'tadi. Oxirgi stabil fazoda eng yaxshi eritadigan faza qoladi. Gibbs fazalar qoidasini yaratdi. U F va erkinlik darajasi - S bo'lib, ular muvozanatda turadi va muvozanatda turadigan kompanent - K bor. Sistema parametrlar soni - n ta bo'lgan xolatdan iboratdir.

$$F+S=K+n$$

Kimyoviy sistemani xolati faqat ikkita parametr bosim va temperaturaga borliq. Shuning uchun sistemaning erkinlik darajasi:

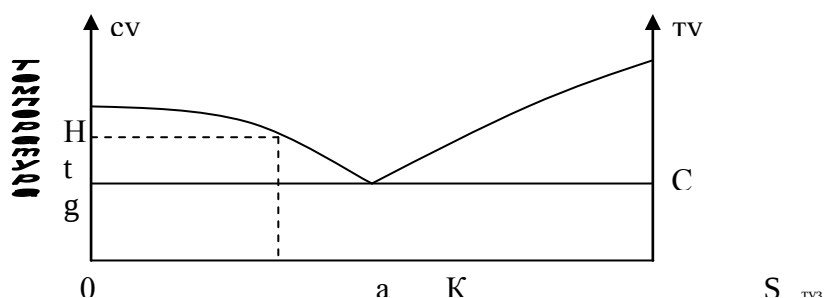
$$S=K-F+2 \text{ ga teng.}$$

Xossalari jixatidan bir 'il bo'lgan, massasiga borlik bo'lmagan sistema bo'limlarini yirindisiga faza deb ataladi. Misol: Tuz kristali bitta faza xisoblanadi. Tuz eritmasida ikkita faza - bitta suyuq va bitta gaz faza (suv pari yoki uni xavo bilan aralashmasi) bor. Qattiq faza bir necha 'il bo'lishi mumkin. Misol - muz, suvsiz tuz, kristalogidratlar, qo'sh tuzlar.

Sistemani borlik bo'lmagan komponenti - K deb shunday individual moddalarga aytiladiki, ular muvozanat xolatida turgan xamma fazalarni xosil bo'lishiga sababchi bo'ladi. Sistema borlik bo'lmagan komponentlar miqdoriga qarab, 1 -, 2-, 3- va 4- komponentli bo'ladi. Misol: suv - bir komponentli sistema, bir xil tuzli suv - ikki komponentli sistema, ikki xil tuz va suv - uch komponentli sistema va x.k. Erkinlik darajasi - S, bu borliq bo'lmagan termodinamik parametr 1. Bir komponentli sistemada u ikkita (bosim va temperatura), ikki va undan ortiq komponentli sistemada u uchta (bosim, temperatura va kontsentratsiya).

11.2. Ikki va uch komponentli sistemalar.

Ikki komponentli sistemani xolat diagrammasi:



bu erda: N, A, V,D - figurativ nuqtalar.

NA - eritma va lif chiziri (muzni erish egresi)

AD - eritma va tuz chiziri. (tuzni erish egresi)

A - aftik nuqta, aftetik temperatura, aftetik aralashma.

NAD - maydonni seti, to'yinmagan tuz eritmasi oblasti

ASD - maydon to'yingan tuz eritmasi ortiqcha tuz va qattiq faza muvozanatida turish tuzni kristallanish maydoni.

AVN - maydon muzni kristallanish maydoni

OASS - maydon tuz va muz qattiq fazalar aralashmasi.

NAD - maydon ikki komponenti

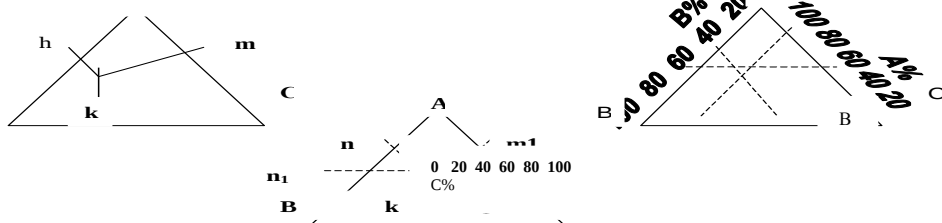
ASD - maydon va AVN maydon uchta komponentli (fazali). Bularga bur, to'yingan eritma va bittadan qattiq faza.

OVSS - maydon uch fazali (A va ikkita qattiq faza)

Agar sistemaga bir variantli bo'lsa faqat bitta parametрни (temperatura yoki bosim yoki konsentratsiya) o'zgartirish kerak. Bu fazalar sonini o'zgartirmaydi. Agar ikkita parametr o'zgartirilsa, fazalar sonini, sifatini o'zgartirib yuboradi.

Uch komponentli sistemani xolat diagrammasi.

Xolat diagrammasini ifodalashni bir necha xil ko'rinishi bor. Ulardan biri teng tomonli



uch sistemali, koordinat ko'rinishida.

A, V, S - toza komponentlar.

Uchburchakli tomonlaridagi figurativ nuqtalar ikki komponentli sistema tarkibini, uchburchakning ichidagi figurativ nuqta uch komponentli sistemani tarkibini ko'rsatadi. Gibbs bo'yicha uchburchakning balandgini 100 % deb qabul kilinadi. Misol: M nuqtadagi A komponentni miqdori $M_k\%$, V - komponentni miqdori $M_m\%$, S - $M_n\%$. Bu erda $M_k + M_m + M_n = 100\%$

Rozebom bo'yicha uchburchakning tomonlari uzunligini 100% deb qabul qilinadi.

Misol: M nuqtadagi M_k - bo'lim A modda miqdori, M_m - V miqdorini, M_n - S miqdorini belgilaydi.

To'rt komponentli sistemani xolat diagrammasi juda murakkab bo'lib, uni turri tetraedr ko'rinishida; ya'ni to'rtta teng tomonli uchburchakni yassi ko'rinishida ifodalanadi. Tetraedrni yuqori nuqtalari toza komponentlarni, kabirgadagi nuqtalar ikki komponentli sistemani, uchburchak chegarasidagi nuqtalar uch komponentli sistemani, tetraedr ichidagi nuqtalar esa to'rt komponentli nuqtalarni ifodalaydi.

Xolat diagrammalridan: Misol - ammoniy karbonatni suvda erishi (M.E.Pozin, 234 bet) va $H_3RO_4 - H_2O$ sistemasini xolat diagrammasi (M.E.Pozin, 234 bet) tushuntiriladi.

Sanoatda G - J sistema keng tarqalgan. U taqsimlanish qonunini bir xosilasi bo'lgan Genri qonuni bilan tushuntiriladi.

$$R = \psi m^*$$

Bu erda: R - muvozanatdagi porseal bosim. m^* - eritmagan yutilayotgan gaz miqdori. ψ - Genri doimiysi.

Gitrogen jarayonlarda, misol G-K sistemani kinetikasi quyidagi bosqichlardan iborat:

- 1. Gaz oqimidan gazsimon reagentni qattiq yuzaga diffuziyalanishi.**
2. Gazsimon reagentni qattiq faza yuzasidagi reaksiya maxsuloti ustuda diffuziyalanishi.
3. Qattiq faza yuzasidagi reaksiya maxsuloti ustidan gazsimon maxsulotni diffuziyalanishi.
4. Qattiq reagent yuzasida boradigan ximiyaviy reaksiya.

5. Gazsimon maxsulotni gaz oqimi yadrosiga diffuziyalanishi va x.k.

Bu bosqichlar navbatma - navbat ketadi, jarayonning umumiy tezligi esa eng sekin boruvchi bosqichni tezligi bilan belgilanadi. Geterogen katalitik jarayonlarni tezligi xam xuddi shunday etaplardan iborat.

Nazorat savollari:

1. Gomogen kimyoviy jarayonlar kanday olib boriladi?
2. Gomogen reaksiyalarning kanday asosiy xususiyatlari mavjud?
3. Geterogen jarayonlar kanday olib boriladi?
4. Katalitik jarayonlar ta'riflab bering?
5. Katalizni kanaka sinflari mavjud?
6. Katalizning umumiy printsiplarini ta'riflab bering?
7. Gomogen va geterogen katalizlar xakida ta'rif bering?
8. Kimyoviy jarayonlarda kanaka katalizatorlar mavjud?

Adabiyotlar:

2. I.P.Muxlenova. «Obshaya ximicheskaya texnologiya», CHast 1, Moskva, «Visshaya shkola», 1977 g.
 3. Z.Salimov, I.Tuychiev. «Ximiyaviy texnologiya protsesslari va apparatlari», T.: «Ukituvchi», 1987.
 4. V.V.Kafarov. «Metodi kibernetiki v ximii ximicheskoy texnologii», M.: «Ximiya», 1971 g.
- S.K.Ogorodnikova. Spravochnik nefteximika. V duvux tomax. T.1 / Pod.red. – L.: «Ximiya», 1978.