

**Əcəmov K.Y., Bağırova N.N.,
Məmmədxanova S.Ə., Hüseynova E.Ə.**

**KATALİZATOR
VƏ ADSORBENTLƏRİN
HAZIRLANMA TEXNOLOGİYASI**

*Azərbaycan Respublikası Təhsil
Nazirliyi Elmi-Metodik Şurasının “Kimya
və kimya texnologiyası” bölməsinin 13
yanvar 2011-ci il tarixli iclasının qərarı
ilə təsdiq edilmişdir (protokol № 48)*

BAKI - 2011

UDK 66.097.3

Rəy verən: Sumqayıt Dövlət Universiteti, «Neft kimyası və kimya texnologiyası» kafedrasının müdiri, **k.e.d., professor Ağayev Ə.A.**

Redaktor: AMEA-nın PMİ-nin laboratoriya müdiri, **k.e.d., professor Vəliyev M.H.**

**Əcəmov K.Y., Bağırova N.N.,
Məmmədخانova S.Ə., Hüseynova E.Ə.**

**Katalizator və adsorbentlərin hazırlanma texnologiyası .
Bakı, 2011, s. 298**

Təqdim olunan dərslikdə müəlliflər kataliz və katalizatorlar, katalitik proses və reaksiyalar, katalizin əsas mərhələləri, sənaye heterogen katalizatorları, adsorbent və daşıyıcıların istehsalı, katalizatorların istehsal avadanlıqları barədə ətraflı məlumat vermişlər. O cümlədən, müxtəlif katalizatorların əsas xarakteristikaları və onların istehsal texnologiyası ətraflı şərh olunmuşdur.

Dərs vəsaitindən bakalavr və magistr pilləsində təhsil alan tələbələr, aspirantlar, mühəndislər, neftin emalı sahəsində işləyən mütəxəssislər və texniki işçilər istifadə edə bilər.

Əsas işarələr

A	–	<i>katalizatorun aktivliyi</i>
α_{kat}	–	<i>katalizatorun çəkisi</i>
B	–	<i>qeyri cinsli qarışıq əmsalı</i>
C	–	<i>maddənin qatılığı</i>
c	–	<i>istilik tutumu</i>
ΔC	–	<i>prosesin hərəkətverici qüvvəsi</i>
D	–	<i>diffuziya əmsalı</i>
d	–	<i>diametr, dənə ölçüsü</i>
E	–	<i>aktivləşmə enerjisi</i>
f	–	<i>sürtünmə əmsalı</i>
G	–	<i>maddə miqdarı</i>
g	–	<i>sərbəstdüşmə təcili</i>
H, h	–	<i>hündürlük</i>
J	–	<i>katalizatorun işləmə intensivliyi, katalizatorun seçiciliyi, sürtünmə</i>
i	–	<i>soyuma əmsalı, xırdalanma dərəcəsi</i>
K	–	<i>tarazlıq sabiti</i>
k	–	<i>prosesin sürət sabiti, istilik ötürmə əmsalı</i>
L	–	<i>uzunluq, mayenin miqdarı</i>
l	–	<i>dənənin qırağından mərkəzinə qədər məsafə, layın qalınlığı</i>
M	–	<i>molekulyar və molyar kütlə</i>
m	–	<i>mol payı</i>
N	–	<i>Avaqadro ədədi, nümunənin sayı, matritsada dəliklərin sayı</i>
n	–	<i>hissəciklərarası görüşmə sayı, reaksiya tərtibi, reaktorların sayı</i>
P	–	<i>təzyiq</i>
p	–	<i>parsial təzyiq</i>
Q	–	<i>istilik effekti</i>

q	–	<i>adsorbsiya potensialı, xüsusi sərif, 1 mol maddəyə görə istilik effekti</i>
R	–	<i>qaz sabiti, müqavimət</i>
r	–	<i>radius</i>
S	–	<i>səthin sahəsi</i>
T	–	<i>mütləq temperatur, K</i>
t	–	<i>temperatur, °C</i>
U	–	<i>bərk və maye fazanın nisbəti</i>
u	–	<i>reaksiya (prosesin) sürəti</i>
V	–	<i>həcmi sürət, reaksiya qarışığının sərifi</i>
v	–	<i>həcm, molyar həcm</i>
W	–	<i>nəmlilik</i>
ω	–	<i>xətti sürət</i>
x	–	<i>çevrilmə dərəcəsi, məhsulun çıxımı</i>
z	–	<i>multidisperslik dərəcəsi</i>
α	–	<i>katalizatorun zəhərlənmə dərəcəsi</i>
β	–	<i>kütlə ötürmə əmsalı</i>
δ	–	<i>kristallik qəfəsə sabiti, diffuziya layının qalınlığı</i>
ε	–	<i>layın bir-birindən ayrılığı</i>
ζ	–	<i>ehtiyat əmsalı</i>
η	–	<i>səthin istifadə olunma dərəcəsi</i>
θ	–	<i>səthin adsorbsiya olunmuş molekula tərəfindən tutulmuş payı</i>
λ	–	<i>molekulun sərbəstgetmə uzunluğu, ərimə istiliyi, reaksiya qarışığının adiabatik qızışma əmsalı</i>
μ	–	<i>özlülüyün dinamik əmsalı</i>
ρ	–	<i>sıxlıq</i>
σ	–	<i>səthi gərilmə</i>
τ	–	<i>vaxt</i>
φ_{kat}	–	<i>katalizator dənəsinin tutduğu həcm</i>
φ_{az}	–	<i>azad həcm, reaktorun dolmaq əmsalı</i>
ψ	–	<i>Tile modulu</i>

Bu kitab, mənə katalizi sevdirən müəllimlərimə, mənə keçmişdə, indi və gələcəkdə çalışacaq həmkarlarıma və katalizdə əldə olunmuş nailiyyətlərə şərait yaratmış Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyasına minnətdarlığımıdır.

Müəllifin ön sözü

Mahiyyətinin sirli saxlanması baxmayaraq insanlara bir təzahür kimi çoxdan məlum olan kataliz, XX əsrdə kimya, fizika, sonradan fiziki-kimya, termodinamika və s. sahəsinə qədər inkişaf etmişdir.

Katalizatorlar canlı təbiətdə və sənayedə son dərəcə əhəmiyyətli rol oynayırlar. Bu gün kimyanı, neft kimyasını və neft emalını katalitik proseslərsiz təsəvvür etmək çətinidir. Neft emalının 80-85%-ni katalitik proseslər təşkil edir.

Katalitik proseslərin varlığının çox qədim tarixi olmasına baxmayaraq, ancaq elmi cəhətdən tədqiqinə XIX əsrin sonunda başlanılmışdır.

Kimya sahəsinin inkişafında katalitik proseslərin dünya miqyasında əvəz olunmaz rolu Berselius, Zelinskiy, Balandin, Kobozev, Roqinskiy, Boreskov və s. Azərbaycanlı alimlərdən Y. Məmmədliyev, M. Nağıyev, V. Əliyev, M. Rüstəmov, T. Şaxtaxtinski, T. Alxazov, A. Əliyev, T. Nağıyev, Ə. Məcidov, D. Tağıyev və b. danılmazdır.

Katalizatorlar kimyəvi çevrilmənin sürətini tənzimləyir, məqsədli məhsulun alınma istiqamətini sürətləndirir. Kimya sənayesinin progressiv inkişafına əsaslanaraq yeni maddələrin alınması, imkanlı xammallardan istifadə olunması, yeni texnoloji sxemlərin seçilməsinin müvəffəqiyyəti aktiv katalizatorların tətbiqi ilə təyin olunur.

Yeni proseslər və onların təkmilləşdirilməsi texniki tərəqqinin əsas amilidir. Doğrudan da əgər biz potensial mümkün olan bütün proseslər üçün katalizatorların optimal tərkibini təyin etsəydik iqtisadiyyatda böyük nailiyyət olardı. Katalizatorların seçilməsi və hazırlanmasının elmi əsaslarının yaradılması kimya elminin əsas məsələlərindən birisidir.

Katalizatorların hazırlanma texnologiyası çox incəlik tələb edir. Hazırlanma üsulundan asılı olaraq aktiv ola biləcək katalizator qeyri aktiv də ola bilər.

Azərbaycanda neft kimya və neft emalının sürətlə inkişafı katalizin dərin tətbiqindən irəli gələrək bizim alimlərin səyi sayəsində olmuşdur. Hazırda katalitik proseslərdən katalitik krekinq, riforminq, hidrotəmizlənmə, hidrogenləşmə, hidratlaşma, dehidratlaşma prosesləri sənayedə çox geniş tətbiq olunmuşdur.

Bununla yanaşı ölkəmizdə kimya, neft kimyası və neft emalında tətbiq olunan katalizatorların tədqiqi sahəsində çox böyük elmi işlər aparılır. Bu proseslər üçün katalitik sistemlərin seçilməsi, hazırlanması, yeni katalizatorların yeni proseslərə tətbiqinin elmi əsaslarının işlənməsi, xüsusi seolit tərkibli katalizatorların tədqiqi və tətbiq sahələri, yerli xammallar əsasında daşıyıcıların seçilməsi və s. böyük tədqiqat işləri aparılır.

Katalizatorların hazırlanma texnologiyası haqqında Azərbaycan dilində ilk kitab 1995-ci ildə nəşr olunmuşdur. Son illərdə katalizatorların hazırlanmasının yeni metodları, neft emalından başqa kimya və neft kimya sahəsində istifadə edilən yeni katalizatorların hazırlanma üsullarının olmasından irəli gələrək, dərslik yeniləşdirilmiş, təkmilləşdirilmiş və yeni əlavələrlə latın əlifbasında yazılmış ilk kitabdır.

Bu kitabda ardıcıl olaraq hər bir texnoloji prosesə uyğun katalizatorların sintezi, fiziki-kimyəvi tərkibi və katalitik göstəricisi verilmişdir.

Kitabın ikinci nəşrində müasir katalitik proseslərin katalizatorlarının təhlili və son illərdə katalizator kimi təklif olunmuş nanoklasterlərin sintezi və tətbiq sahələri verilmişdir.

Katalizatorların tədqiqi və hazırlanmasının müasir üsulları haqqında məlumatlar da bu dərslikdə öz əksini tapmışdır.

Kitabın giriş hissəsində katalizin tarixi, bu sahədə Nobel mükafatı almış alimlər və sonunda kataliz sahəsində xüsusi əməyi olan alimlərə müəyyən yer verilmişdir.

ADNA-da 90 il dövr ərzində KTF-in, kimyanın bir çox sahələrinə əldə etdiyi nailiyyətlərin məcmundan irəli gəlmişdir.

GİRİŞ

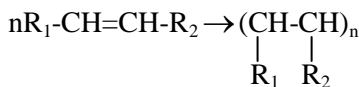
Kataliz aləmi fundamental elmlərin - fizika ilə kimyanın qovuşma sərhədində olduğundan hər iki elmin dahi, dərin biliyə malik alimlərinin diqqətini cəlb etmişdir. Bir çox reaksiyalar əvvəl çox sadə və qeyri katalitik reaksiyalar hesab edildiyi halda sonralar onların çox mürəkkəb katalitik proseslər olduğu müəyyən olunmuşdur.

Q.K.Boreskov qeyd etmişdir ki, canlı orqanizmlərdəki bütün reaksiyalar öz-özünə çox ləng gedir. Ancaq bioloji katalizatorların iştirakı hesabına orqanizmdə müvafiq reaksiyalar sürətlə gedir. Canlı təbiətdə kimyəvi çevrilmələrdə katalizin özünə məxsus xüsusi rolu vardır. Bu səbəbdən də ana-təbiətdən kataliz sahəsində hələ çox öyrənmək olar. Bioloji katalizator olan ferment və enzim adlanan kimyəvi aktiv zülal təbiətli mürəkkəb qrupların çox hallarda tərkibində keçid elementlərin atomları da olur. Kataliz elminin kimya sənayesinin inkişafında və bioloji qanunların aşkar edilməsində əvəz olunmaz xüsusi rolu vardır.

Hazırda katalitik proseslərin tədqiqi çox geniş inkişaf edir. Praktikada kimyəvi proseslərin çoxu katalitik proseslərdir. O cümlədən, neft emalı sənayesinin 80-85%-ni katalitik proseslər təşkil edir. Müasir dövrdə sənayenin yüksək inkişafına baxmayaraq yeni texnologiyaların və yeni katalitik sistemlərin təkmilləşdirilməsinə ehtiyac vardır.

Keçmişdə və yaxın zamanlarda yüksək effektiv katalizatorlar təsadüfi və kataliz sahəsində çalışmayan tədqiqatçılar tərəfindən tapılmışdır. Belə ki, orta əsrlərdə sulfat turşusu iştirakı ilə spirtədən efirlərin, nişastadan şəkərin alınması, qələvilərin iştirakı ilə sabunlaşma və s. proseslərini göstərmək olar.

Olefinlərin stereospesifik Tsiqler polimerləşməsi prosesinin



katalizatoru reaktorun təmiz yuyulması nəticəsində polimerləşmə üçün təsadüfən istifadə edilən maddə olmuşdur. Bu təsadüflərə arxayın olub, yeni katalizatorların tapılmasını gözləmək olmaz, hər an yeni katalizatorların təkmilləşdirilməsi istiqamətində fundamental elmi tədqiqat işləri aparılmalıdır. Katalizin gələcəyi katalizatorların seçilməsinə, hazırlanmasının elmi əsaslarına və kimyəvi proseslərin kinetika və mexanizminin tədqiqinə əsaslanmalıdır.

Ətraf mühitin çirklənməsinin qarşısının alınması və neytrallaşması proseslərində katalizatorlardan istifadə edilməsi ən mühüm aktual problemlərdəndir. Neft emalı, neft kimya və kimya sənayesində katalitik proseslərin tətbiqi sürətlə artmaqdadır.

Kömür, üzvi və qeyri üzvi birləşmələrdən süni yanacaqların alınması, ekoloji təmiz yanacaq olan H_2 alınmasının katalitik proseslərə əsaslanması labüddür. Katalizin yeni inkişaf konsepsiyasına yüksək temperatura davamlı polimer materialların alınması, enerjinin alınma metodlarının təkmilləşdirilməsi, alkan və ammoniyakdan mikroorqanizmlərin iştirakı ilə zülalların alınması və s. daxil edilmişdir.

I Fəsil . KATALİZ VƏ KATALİZATORLAR .

1.1. Katalizin tarixi. Katalizin əsas inkişaf mərhələləri.

Son zamanlarda sənayenin sürətlə inkişafı dövründə yeni kimyəvi texnologiyanın tədqiqi labüddür. Bu prosesin müəyyən hissəsinin inkişafı katalizatorların köməyi ilə aşağı növlü xammalların yüksək qiymətli məhsullara çevrilməsi istiqamətindədir. Başqa sözlə katalizator–müasir əlkimyaçıların fəlsəfə daşı olub, qurğuşunu qızıla yox, xammalı dərməna, plastik kütləyə, kimyəvi reaktivlərə, yanacaqlara, gübrələrə və başqa faydalı məhsullara çevirməlidir. İnsanların ilk öyrəndikləri katalitik proses qıvcıqmadır. Hələ 3500 b.e.ə. Şumerlər spirtli içkilərin hazırlanma reseptini bildirdilər. İnsanlar hələ qədim zamanlarda bioloji katalizator fermentlərin təsiri ilə çaxırın, sirkənin, pendirin alınmasını bildirdilər.

1806-cı ildə Kleman və Dezorm tərəfindən sulfat turşusunu, 1811-ci ildə Kirqhof tərəfindən sulfat turşusu iştirakı ilə nişastanın qlükozaya çevrilməsini tədqiq etmişdir. 1818-ci ildə Tenar H_2O_2 ixtira etmiş və göstərilməmişdir ki, qələvi, manqan iki oksid, gümüş, platin, qızıl iştirakı ilə hidrogen pereoksid parçalanır. 1820-ci ildə Devi platin səthində etil spirtinin sirkə turşusuna çevrilməsini göstərmişdir. 1835-ci ildə İsveç kimyaçısı İ. Berselius göstərmişdir ki, müəyyən maddələrin iştirakı ilə bəzi kimyəvi reaksiyaların sürəti çox artmış olur. Belə maddələri «kataliz» (yunan sözündən-parçalanma, dağıtma) adlandırmışdır. Berseliusa görə kontakt kütlələr reaksiyada iştirak edən molekularda atomlar arası rabitəni zəiflədir və onların əlaqələnməsini yüngülləşdirir. Katalizatorların işlənməsi haqqında anlayışın izahı fiziki-kimyəvi alman alimi V.Ostvald tərəfindən verilmişdir və 1880-ci ildə katalizatoru reaksiyanın sürətini artıran maddə kimi müəyyən etmişdir. 1884-1909-cu illərdə ammoniyakın katalitik oksidləşməsi metodunu hazırlamışdır ki, bu da azot turşusunun alınmasına təkan verdi. 1909-cu ildə V.Ostvald kataliz sahəsində ilk Nobel mükafatına layiq görülən alimdir.

1912-ci ildə P.Sabatye hidrogenləşmə reaksiyasında nikel katalizatorunun rolunun müəyyən edilməsinə görə Nobel mükafatı almışdır. Bu da üzvi kimyada və sənayedə katalitik metodun geniş yayılmasına təkan verdi. Bitki yağlarının katalitik hidrogenləşməsi nəticəsində marqarinin istehsalı 1900-cü ildə sənayedə tətbiqini tapdı. Sənaye katalizin inkişafında əvəz olunmaz rolu olan rus alimi V.N.İpatyev 1901-ci ildə yüksək təzyiqdə katalitik proseslər üçün sadə qurğu (İpatyev bombası) düzəltmişdir. Bu qurğu bu gün də əhəmiyyətini itirməmiş və hazırda yüksək təzyiq altında işləyən müasir qurğularda (ammonyakın sintezi, metanolun sintezi, hidrogenləşmə və s.) geniş istifadə edilir. Rusiyada yaşaya bilməyən alim 1930-cu illərdə Amerikaya mühacir olunur və Çikaqo şəhərində hazırda onun adını daşıyan (yüksək təzyiq və kataliz laboratoriyası) laboratoriyanı təşkil edir. 1945-ci ildə SSRİ-yə qayıtmaq istəyən alimi qəbul etmirlər.

1920-ci ildən katalitik proseslərin tədqiqi sürətlə inkişaf etməyə başlanılır. Plastik kütlələrin istehsalında əsas xammal olan olefinlərin, nitrillərin, efirlərin, üzvi turşuların sənaye miqyasında alınmasına başlanılır.

Katalizin sənayedə tətbiqinin növbəti mərhələsi 1930-cu illərə təsadüf edir. Bu illərdə texnikanın sürətlə inkişafı ilə əlaqədar olaraq yüksək keyfiyyətli yanacaqların istehsalı üçün yeni katalitik sistemlərin seçilməsi və sənaye miqyasında istehsalına başlanılır.

V.N.İpatyev həmin illərdə neft emalı üçün sənaye əhəmiyyətli olan katalitik proseslərdən alkilləşmə, hidrokrekinq, izomerləşmə və onun tələbəsi V.P.Xenzel katalitik riforminq prosesini təklif edir.

Neft emalı sahəsində görkəmli mühəndis Qudri ilk dəfə detonasiyasız yanacağın alınmasında yaxından iştirak edir.

1957-ci ildə, Qudri Beynəlxalq kataliz konqresində ilk dəfə olaraq ağır neft qalığından seolit katalizatoru üzərində yüksək oktanlı mühərrik yanacağının alınmasını göstərmişdir.

N.D.Zelenski katalitik dehidrogenləşmə, izomerləşmə və digər karbohidrogenlərin çevrilməsini ətraflı tədqiq etmiş və kataliz sahəsində böyük məktəb yaratmışdır.

S.B.Lebedev ilk dəfə olaraq etil spirtindən, sintetik kauçukun alınmasını işləmiş və sənayedə tətbiq etmişdir.

Ammonyakın katalitik üsulla sənayedə tətbiqini xüsusi ilə qeyd etmək lazımdır. Bu proses F. Qaber və K.Boş tərəfindən ixtira olunmuş və 1931-ci ildə onlar Nobel mükafatına layiq görülmüşlər.

Məlumdur ki, azot müəyyən qədər inert qaz hesab olunur. O, oksigen ilə $3500-4000^{\circ}\text{C}$ -də qarşılıqlı əlaqədə olub azot oksidi əmələ gətirir. F.Qaber və mühəndis K.Boş $\text{N}_2+3\text{H}_2\rightarrow 2\text{NH}_3$ prosesi üçün həm katalizator, həm də avadanlıq təklif edərək prosesin (500°C və 300 atm.) dəmir katalizatoru üzərində sənayedə tətbiqinə nail olmuşlar. Bu proses əsasında azot turşusu, ammonyakın platin üzərində oksidləşməsi, gübrə istehsalı, ammonium duzları, sodalar, vinil turşusu və s. əldə olunmuşdur.

Nəhayət, katalizin növbəti mərhələsi ətraf mühitin təmizlənməsində geniş tətbiqidir. Bu katalitik proseslərin ilk müvəffəqiyyəti avtomobillərin ətrafa atılan tullantılarının (CO , karbohidrogenlər, N_xO_y və s.) təmizlənməsində katalizatorların geniş tətbiqi əsasında əldə olunmuşdur. Bu proseslərdə platin, palladium və s., oksidlərdən isə fərdi CuO , CoO , Fe_2O_3 , MnO və çox komponentli sistemlərdən istifadə edilir.

Ətraf mühitin təmizlənməsi problemi günün ən aktual problemi olaraq qalır. Kataliz aləmində bu məsələyə çox ciddi yanaşaraq “Kim-kimi, ikisindən biri, ya insanlar havanın zəhərli maddələrdən təmizləməli, əks halda zəhərli qazlar canlıları yer kürəsində azaldacaqlar” məsələsinin həllinə nail olmaq olar.

1970-ci ildə təmiz hava deklarasiyası qəbul olunur. 1975-ci ildən başlayaraq Amerika və Avropada istehsal olunan avtomobillər katalitik neytralizatorlarla təmin olunmuşdur. Xaricdən Azərbaycana gətirilən avtomobillərin əsas hissəsinin katalitik kataliza-

torlarla təmin olunmamasından bu məsələ günün ən aktual problemi olaraq qalır.

Hazırda ətraf mühitin təmizlənməsi kosmosda, sualtı qayıqlarda və bəzi biokütlələrin neytrallaşması günün ən aktual problemlərindəndir.

Fermentlər-təbii katalizatorlar olub, canlı hüceyrədə biokimyəvi prosesi tənzim edirlər. Bu təbii katalizatorlar enerji mübadiləsində, yeyinti maddələrinin parçalanması və zülallara çevrilməsi, biosintez reaksiyalarında iştirak edirlər. Katalizatorsuz bir çox mürəkkəb üzvi reaksiyaların getməsi qeyri mümkündür. Fermentlər adi temperaturda və normal təzyiqdə yüksək seçiciliyə və prosesin sürətini 8-10 dəfə artırmaq qabiliyyətinə malikdirlər. Yüksək göstəricilərə malik olmasına baxmayaraq 1500 məlum fermentlərdən ancaq 20-si geniş miqyasda istehsalatda istifadə edilir.

İnsanlar min illərlə çörəyin, içkilərin və sirkə turşusunun, pendirin və s. hazırlanmasında fermentlərdən istifadə etmişlər. Hazırda sənaye miqyasında fermentlərdən istifadə edərək süni antibiotiklər, amin turşular və zülallar istehsal olunurlar.

Clostridium acetobutylicum bakteriyasının köməyi ilə X.Veysman nişastadan aseton və butil spirtini almışdır. Bu üsulla birinci dünya müharibəsində İngiltərə aseton, ikinci dünya müharibəsində SSRİ-də isə butadien kauçuku istehsal olunmuşdur. Hazırda, xüsusi ilə fermentlərdən istifadə edərək pensilinin, streptomitsinin və vitamin B₁₂-nin alınmasını göstərmək olar.

Fermentativ üsul ilə alınan etil spirti avtomobil yanacağı kimi geniş istifadə edilir. Braziliyada 10 mln. avtomobil 96% etil spirtindən istifadə edir. Bir çox ölkələrdə etanolun istehsalında şəkər qamışından, qarğıdalıdan və çox az hissə taxıldan istifadə edilir. ABŞ-da 1987-ci ildə qarğıdalıdan 4 milyard litr etanol istehsal olunaraq onun 3,2 milyardı yanacaq kimi istifadə olunmuşdur.

Kataliz sahəsində 1932-ci ildə “Lənqmür atom-molekulyar təqdimə”, “Lənqmür kinetikası” və 1956-cı ildə N.N.Semyonov və S.N.Xinşelvud zəncirvari reaksiyaların tədqiqi sahəsinə görə Nobel mükafatına layiq görülmüşlər.

XXI əsrin əvvəllərində kimya sənayesinin inqilabi çevriliş planında katalizdə iki istiqamət - «yeni kimya elmi» və «mühəndis texnologiya» istiqaməti əsas yer tutur.

Kataliz sahəsində çalışanların əsas elmi istiqaməti yeni katalitik sistemlərin sintezi, fermentativ katalitik proseslərə əsaslanaraq aşağı temperaturda işləyən katalizatorların hazırlanması, katalitik proseslərin atom-molekulyar səviyyədə mexanizminin tədqiqi və reaksiya zamanı katalizatorun səthində gedən prosesin “in situ” mexanizminin öyrənilməsidir.

1.2. Əhəmiyyətli katalitik proseslər.

Sənayedə və nəqliyyatda neft və neft məhsulları əsas enerji mənbəyidir. Neft emalı prosesləri bütün katalitik proseslər arasında birinci yerdədir.

Son zamanlar neftin emalı proseslərinin dəyişdiyindən neftin katalitik emalının quruluşu da dəyişir. Buna görə də energetika və kimya sənayesində xammal mənbəyinin nisbətini nəzərdən keçirmək məqsədəuyğun olardı.

Cədvəl 1.1.-dən görünür ki, xammal ehtiyatına görə birinci yeri daş kömür (80%-dən çox) təşkil edir. Məlumdur ki, daş kömürün istilik yaratma qabiliyyəti neft və qazın istilik yaratma qabiliyyətindən azdır, digər tərəfdən ekoloji cəhətdən sərfəli deyil.

Cədvəl 1.1. 2009-cu ildə üzvi maddələrin dünyada ehtiyatı (milyard ton şərti yanacaq)

Üzvi xammal	Təsdiq olunmuş ehtiyat	Fərziyə ehtiyatı	Ümumi
Neft	163	280	443
Təbii qaz	148	223	371
Şistlər, təbii bitum	130	560	690
Daş kömür	725	10550	11275
Ümumi	1166	11613	12779

Çində əsas yanacaq mənbəyi daş kömür olduğundan, qış aylarında havada kükürlü birləşmələrin miqdarı çox olduğundan şəhərlərdə nəfəs almaq da çətinləşir. Rusiya kansko-açinski kömürünün çox küllü olmasından Sibirin bəzi şəhərlərin üstü küllə örtülmüş olur.

Dünyada çıxarılan neftin miqdarına görə birinci yerdə Yaxın Şərqi, sonra isə Rusiya, Venesiya və Meksikadır.

Neftin əsas hissəsi motor yanacaqlarının: benzin, dizel və reaktiv yanacaqların alınmasına sərf olunur.

Neft emalında əsas proses katalitik krekinq prosesidir. Neftin krekinqindən əsasən yanacaqlar alınır. Hazırda ABŞ-da neft emalının 50%-i katalitik krekinq qurğusunda emal olunur.

1920-ci illərdə krekinq prosesində katalizator kimi maye karbohidrogendə $AlCl_3$ -dən istifadə olunmuşdur. 1936-cı ildə ABŞ-da ilk zavod E. Qudri tərəfindən istifadəyə verilmiş bu proses üçün katalizator kimi təbii gil (montomorillonit) təklif olunmuşdur. 1943-cü ildə «Standart Oil» (hazırda «Exxon-Mobile») katalitik krekinq prosesi üçün TTC (Thermo-Catalitic Creoking) dənəvər alümosilikat katalizatorunu sənayeyə tətbiq etmişdir. 1949-cu ildə katalitik krekinq prosesində qaynar lay ilə işləyən ilk qurğuda mikrosferik katalizatordan istifadə olunmuşdur.

1960-cı ildən sənayedə krekinq prosesində seolit tərkibli katalizatorlardan istifadə edilir. Hazırda bu katalizatorlarla ABŞ-da ümumi həcmi 265 mln. ton/il, Rusiyada 17 mln ton/il gücündə qurğu işləyir.

Dünyada katalitik krekinq prosesi üçün istehsal olunan katalizatorun ümumi istehsalı təxminən 450 mln. ton/il təşkil edir.

Katalitik krekinq prosesindən sonra məhsuldarlığına görə riforminq prosesi neft emalında tətbiq olunan proseslərdən biridir. Riforminq prosesi əsasən yüksək oktanlı benzin komponentinin və fərdi aromatik karbohidrogenlərin alınmasında istifadə edilir. Bu prosesdə qiymətli yan məhsul olan hidrogen hidrotəmizləmə və hidrokrekinq proseslərində istifadə edilir.

Riforminq prosesi 1949-cu ildə ABŞ-da V.P.Xenzelin rəhbərliyi ilə sənayedə tətbiq olunmuşdur. Bu proses 450°C temperaturda, 5-6 MPa təzyiqdə aparılır və katalizator kimi $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ istifadə olunmuşdur. Sonralar Xenzelin elmi tədqiqat işləri nəticəsində bu prosesdə bimetallik katalizatorlar tətbiq olunduqda alınan benzinin oktan ədədi 100 olmuşdur. Yanacaqlarda riforminq prosesinin aromatik karbohidrogenlərinin əvəz olunması üçün alkilləşmə və alkanların sklet izomerləşməsi prosesindən istifadə edilir. İkinci dünya müharibəsində yüksək oktanlı benzin istehsalı üçün izomerləşmə prosesində promotor kimi HCl , katalizator kimi AlCl_3 -dən istifadə olunmuşdur.

1950-ci ildən başlayaraq riforminq prosesindəki katalizatorlara oxşar yüksək turşulu katalizatorlardan istifadə edilir. Bunlardan $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$ və alümosilikatlar üzərinə hopdurulmuş Pt və ya Pd metalları göstərmək olar. Yeni növ yüksək turşulu SO_4/ZnO_2 və heteropoliturşulardan istifadəsi də müəyyən olundu. Bu proseslərdə istifadə edilən katalizatorlar digər katalizatorlara nisbətən daha aktivdirlər.

Son illərdə bu proseslər üçün Mo_2C və WC karbidlərdən istifadə edilir.

İzobutanın olefinlərlə alkilləşmə prosesi üçün homogen və heterogen katalizatorları istifadə edilir. Homogen katalizatorlar kimi H_2SO_4 , HF , BF_3 və AlCl_3 -dən istifadə edilir. Heterogen katalizatorlar kimi seolitlərdən, yüksək bərk turşulardan istifadə edilir, prosesin mənfə cəhəti koklaşma ilə əlaqədardır.

1990-cı illərdə üç firma: «Xaldor Tonce» (Daniya) «Akzo-Novol» və UOP (ABŞ) sənayedə alkilləşmə prosesləri üçün bərk turşu katalizatorlarının istifadə edilməsini təklif etmişlər.

Bərk daşıyıcı üzərinə hopdurulmuş yüksək turşulu katalizator sənaye miqyasında «Alkulin» prosesində $55\text{-}70^{\circ}\text{C}$ temperaturda istifadə edilmiş və nəticədə oktan ədədi 94-98 olan benzin alınmışdır. Bu katalizator H_2O , oksigenli və kükürlü birləşmələrə və butadienə qarşı davamlıdırlar. Bu katalizatorlar 9 ay regenerasiyasız işlənmişdirlər.

Hidrokrekinq prosesi üçün Co, Ni, Mo, W sulfidləri, HF ilə işlənmiş alümosilikat və montmorillonit üzərinə hopdurulmuş katalizatorlardan istifadəsi müəyyən olunmuşdur. Yüksək təzyiqdə gedən proseslər üçün Al_2O_3 üzərinə hopdurulmuş Ni, Ni-W və Ni-Mo katalizatorlarından istifadə edilir. Son zamanlar hidrokrekinq prosesi üçün USY, ZSM-5 və başqa turşu əsaslı katalizatorlardan istifadə edilir.

Hidrotəmizlənmə prosesi az kükürlü benzin, reaktiv, dizel yanacaqlarının və yağların alınmasında Al-Co-Mo və Al-Ni-Mo katalizatorlarından istifadə edilir.

Aşağı molekullu karbohidrogenlərin dehidrogenləşmə prosesi üçün Al_2O_3 - Cr_2O_3 , Fe_2O_3 - K_2CO_3 və ya Ca Ni $(PO_4)_3$ -dən istifadə edilir.

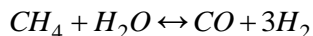
Alkilaromatik karbohidrogenləşmə prosesləri üçün Cr_2O_3 , KOH (NaOH) və V_2O_5 ilə promotorlaşmış Fe_2O_3 -dən istifadə edilir.

XX-əsrin ikinci yarısında karbohidrogenlərin oksigenli dehidrogenləşməsi prosesi üçün Bi-Mo-P-O, Bi-Mo-Fe-O və s. katalizatorlardan, bununla yanaşı Fe-Zn-Cr (K-16), Ca-Ni-P katalizatorlarından da istifadə edilir.

Alkilaromatik karbohidrogenlərin oksigenli dehidrogenləşməsi prosesindən alınan sıxlaşma məhsullarının da katalizator rolunun olduğu göstərilmişdir. Üzvi katalizatorlar bu prosesdə böyük seçiciliyə malikdirlər.

Təbii qaz, neft və koksa nisbətən, ekoloji təmiz və energetik faydalı yanacaqdır. Qazın tərkibində olan metandan son zamanlar metanol, süni benzin, dimetil efir və s. qiymətli maddələrin katalitik üsulla alınması istiqamətində praktiki əhəmiyyətli işlər aparılır.

Metanın sintez-qaz və oksigenli konversiyası prosesi üçün metal oksidlərindən istifadə edilir.



Sənayedə bu proses nikel katalizatoru üzərində aparılır. Bu katalizatordan başqa Rh, Ru, İr, Pt, Pd, Co və Fe-də istifadə edilir. Bu katalitik prosesin daşıyıcılarından ən çox geniş yayılanları

Al_2O_3 , MgO , $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$, ZrO_2 , TiO_2 və s. oksidlərdir. CO-nun buxar konversiyası prosesində ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)$ katalizatorlarından istifadə edilir. Metandan metanolun alınması prosesi üçün Cu/SiO_2 , ZnO/SiO_2 və $\text{Cu/ZrO}_2/\text{SiO}_2$ katalizatorlarından istifadə edilir.

Metanoldan dimetil efir alınması üçün Al_2O_3 katalizatorundan istifadə edilir. Proses mərhələli aparılır. İlk növbədə metandan metanol və sonrakı mərhələdə isə metanoldan dimetil efir alınır. Katalizator kimi sink-mis və alüminium oksidindən istifadə olunur.

CO-nun hidrogenləşməsi prosesi nəticəsində spirtlərdən başqa karbohidrogenlər də almaq olur. Bu proseslər üçün ən aktiv katalizatorun elementləri kimi Fe, Co, Ni, Ru istifadə edilir.

Metanın oksigenli kondensləşməsi prosesində etan və etilen ilə yanaşı ağır karbohidrogenlər də alınır. Bu prosesin katalizatoru kimi $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{MgO}$, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MgO}$, qələvi və qələvi torpaq oksidlərindən və PbO istifadə edilir. Son zamanlar perovskit quruluşlu BaSnO_3 , MnTiO_3 və s. ən yaxşı katalizator kimi $\text{Mn/Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -dur. Metan AlPO_4 üzərində metanola çevrilir. Bununla yanaşı FeZSM-5 , FePO_4 katalizatorlarından da istifadə edilir. Formaldehidin metandan alınması üçün $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, VO_x/SiO_2 və WO_3/SiO_2 katalizatorları tərtib olunur.

Metanın aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsində Cr, Ca, Zn-ZSM-5 və Pt və Pt+Cr katalizatorunun effektiv olması müəyyən olunmuşdur.

Təbii qazların kükürddən təmizlənməsi üçün dəmir oksidi, titan oksidi, Cr_2O_3 istifadə olunur. Merkaptanların parçalanması üçün alüminium oksidindən və seolitlərdən istifadə edilir.

1.3. Təbii qazların kükürddən katalitik təmizlənməsi.

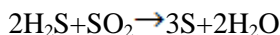
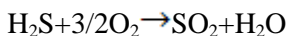
Azərbaycan, Tümen, Saxalin, Stavropol, Krasnodar qaz yataqlarında az kükürd, Lak (Fransada) qaz yataqlarında 42,4%

H₂S, Emori (ABŞ) 15,3% H₂S, Orenburqda 2-4% H₂S, Həştərxan vilayətində 5,6-33% H₂S olur.

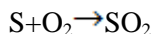
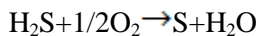
Hidrogen sulfid çox zəhərlidir, 0,01% olduqda canlılar hüşunu itirirlər, mühitdə 0,1% H₂S olduqda ölümlə nəticələnir.

Təbii qaz hidrogen sulfiddən üç üsulla təmizlənir: 1) H₂S reagent və ya sorbentlə əlaqələndirilir, sonradan regenerasiyası və ayrılmış H₂S-in utilizasiyası; 2) H₂S-in kükürdə katalitik çevrilməsi; 3) H₂S-in elektrokimyəvi və ya radiasiya təsirindən parçalanması.

Klaus prosesi. Hidrogen sulfidin kükürdə parçalanması prosesi 1890-cı ildə ilk dəfə olaraq həyata keçirilmişdir. Reaksiya aşağıdakı mərhələlərdə aparılır:



Bununla yanaşı aşağıdakı reaksiyalar da gedir.



Klaus prosesi termiki və katalitik mərhələlərə bölünür. H₂S-in müəyyən hissəsi (SO₂+S)-ə yandırılır, sonra yüksək temperatur təsirindən (1100-1300⁰C) hidrogen sulfidin müəyyən hissəsi sobada (H₂+S) parçalanır. Qazın tərkibində H₂O və H₂S-dən başqa CO₂, CO, COS, CS₂, H₂ və karbohidrogenlər olur.

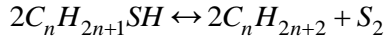
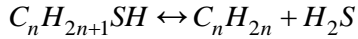
Kükürdün kondensləşməsindən alınmış SO₂ hidrogen sulfidlə katalitik reaktorda 250-280⁰C temperaturda kükürd və H₂O alınması ilə nəticələnir. Bu proses üçün təbii boksitdən istifadə edilir. Bu katalizatorun mənfi cəhəti təbii boksitin tərkibinin sabit olmaması və aktivliyini tez itirməsidir. Hazırda bu proses üçün katalizator kimi γ -Al₂O₃ və TiO₂ istifadə edilir.

Bu proses üçün keçid element sulfidlərindən istifadə edildiyi göstərilmişdir.



Hidrogen sulfidin 600-800⁰C temperaturda 43,5% Fe₂O₃, 29,4% SiO₂, 7,4% Al₂O₃, 3% Mn₃O₄ mineralı üzərində H₂S katalitik parçalanması müəyyən olunmuşdur.

Təbii qazların tərkibində olan merkaptanların parçalanmasından karbohidrogenlər, kükürd və bəzi hallarda H₂S-də alınır.



Bu proses üçün katalizator kimi alümoooksid və seolitlərdən istifadə edilir.

II Fəsil . KATALİZ VƏ KATALİZATORLARIN ÜMUMİ ANLAYIŞLARI.

2.1. Katalizin əsas terminləri və anlayışları.

XIX əsrin sonunda görkəmli alimlərdən Libix, Faradey və Ostvald Berseliusun kataliz haqqında anlayışını tənqid atəşinə tutmuşdurlar. 1884-1901-ci illərdə Ostvald öz elmi əsərlərində kataliz anlayışını yeni təyini irəli sürdü. Qeyd etmək lazımdır ki, kataliz anlayışının hazırkı təyini Ostvaldın 1901-ci ildəki təyindən heç də fərqlənmirdi: “Katalizator - elə bir maddədir ki, kimyəvi reaksiyanın son məhsuluna daxil olmur, lakin onun sürətini artırır”. Eyni zamanda Ostvald qeyd etmişdir ki, katalizator sistemin kimyəvi tarazlığının vəziyyətini dəyişmir. Bu haqda sonrakı bölmələrdə ətraflı məlumat veriləcəkdir.

Katalitik proseslər müxtəlif olduğundan onun təsnifatı da çox mürəkkəbdir. Lakin reaksiyada iştirak edən maddələrin və katalizatorun faza tərkibindən asılı olaraq homogen və heterogen katalizə ayrılırlar. Homogen katalizdə reaksiyada iştirak edən maddələr və katalizator eyni fazada, heterogen katalizdə isə müxtəlif fazada olurlar. Homogen katalizə misal olaraq sulfat turşusunun kamera metodu ilə istehsalı, şəkər qamışının inversiyası ilə hidrolizi, nişastanın hidrolizi, sulfolaşma, halogenləşmə, hidratlaşma və başqa üzvi reaksiyaları göstərmək olar. Qeyri üzvi maddələrdə homogen reaksiyalar olur. Məsələn, TiO_2 (rutil) bərk katalizator iştirakı ilə nisbətən aşağı temperaturda TiO_2 (anataza) və Al_2O_3 (γ) bir başqa Al_2O_3 (α) çevrilirlər. Heterogen katalizə misal olaraq sənayedə gedən kimyəvi reaksiyaların çoxunu göstərmək olar. Ancaq neft emalında 80-85% katalitik proseslərdir.

Katalizator məhsulla stexiometrik nisbətdə olmur, bir qayda olaraq reagent məhsula çevrilən hər bir tsikldən sonra regenerasiya olunur. Çox hallarda katalizatorun miqdarı reagentin miqdarından az olur. Məsələn, 1q Pt katalizator 10^4 q SO_2 -nin SO_3 -ə və ya 10^6 q NH_3 -ü NO-a çevirir.

Reaksiyanın sürətini artıran katalizatorlar müsbət kataliz, reaksiyanın sürətini ləngidən katalizatorlar isə mənfi kataliz adlanır.

Çox hallarda «kataliz» termini dedikdə müsbət kataliz nəzərdə tutulur. Mənfi katalizatorlar antikatalizatorlar və ya ingibitorlar adlanırlar. Ədəbiyyatdan bəzi hallarda ingibitor anlayışı ancaq zəncirvari reaksiyaların ləngiməsini və ya zəncirin qırılmasını ifadə edir. Reaksiya məhsulu və ya aralıq məhsulların birisinin reaksiyasının sürətini artıran hadisə avtokataliz adlanır.

Kataliz anlayışı əlavə göstəricilərə malikdir: 1) reaksiya zamanı kimyəvi dəyişməyən, 2) reagent ilə katalizator arasında aralıq kimyəvi əlaqə, 3) bu əlaqənin çox dəfəli olmasıdır.

Məlumdur ki, katalizatorun kimyəvi tərkibi reaktora doldurulmazdan əvvəl və boşaltdıqdan sonra çox hallarda fərqlənirlər. Bəzi hallarda reaksiyada iştirak edən reagentlərin nisbəti dəyişdikdə katalizatorun quruluşu və tərkibi dəyişə bilər. Bu katalizatorun kimyəvi sabilliyini elementar mərhələyə aid edir, hər bir proses üçün elementar mərhələ müəyyən olunmalıdır. Reaksiyanın sürətinin dəyişməsinə bir çox fiziki faktorlar təsir edir (ışıq, radiasiya şüalanma, maqnit sahəsi və s.) bunları katalitik reaksiyalar adlandıрмаq olmaz.

Kimyəvi reaksiyaların sürətinin maye fazada həlledicilərin təsirindən artmasını həm kimyəvi, həm də fiziki hadisə adlandırmaq olar. Prosesə bu təsiri kataliz adlandırmaq olmaz, çünki, həlledicinin miqdarı bir qayda olaraq həll olmuş maddənin miqdarından çox olur.

Əgər katalizator reaksiyada iştirak edən maddə ilə eyni fazada olursa (adətən çox hallarda maye) homogen kataliz adlanır. Bu halda katalizator reaksiya həcmində bərabər paylanmış olur və ya molekulyar-dispers halda olurlar. Homogen katalitik reaksiyalara hidratlaşma, hidroliz, sulfolaşma, hologenləşmə, eterefikasiya, kondensasiya və s. göstərmək olar. Belə reaksiyalarda maye fazada turşu və ya qələvilərin iştirakı ilə, eyni ilə, Co, Mn, Fe, Cn

və s. duzlarının iştirakı ilə karbohidrogenlərin oksidləşməsini göstərmək olar.

Əgər katalizator və reaksiyaya daxil olan maddələr müxtəlif fazada və onlar arası bölmə sərhəddi olarsa, heterogen kataliz adlanır. Sənayedə homogen-katalitik proseslərə nisbətən heterogen – katalitik proseslər daha geniş tətbiq olunur. Sənaye əhəmiyyətli proseslərdən ammoniyakın sintezi və oksidləşməsi, SO_2 -nin SO_3 -ə oksidləşməsi, karbohidrogenlərin oksidləşməsi, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ və ya $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ -dən hidrogenin alınması, alkanların olefinlərə, olefinlərin dienlərə dehidrogenləşməsi və piylərin hidrogenləşməsi, neftin katalitik krekinqi, riforminq və s. heterogen katalitik proseslərə aiddir.

Heterogen-homogen kataliz elə proseslərdir ki, bərk katalizatorun səthində başlayan proses qaz və ya maye faza həcmində reaksiya davam olunur. Adətən, bu ekzotermiki radikal-zəncirvari reaksiyalara xas olurlar. Belə proseslərə misal olaraq oksid katalizatorlarının üzərində metanın CH_3OH və ya CH_2O -ya çevrilməsini göstərmək olar. Belə reaksiyalar aşağı temperaturda heterogen, yüksək temperaturda homogen, orta temperaturlarda heterogen-homogen mexanizmi ilə gedirlər.

Katalitik proseslər mexanizminə və katalizatorların seçilməsinə görə təsnifata bölünürlər. Bərk katalizatorların təsir mexanizmi müxtəlifdir. Qeyd etmək lazımdır ki, katalizin ümumi nəzəriyyəsi yox dərəcəsindədir. Lakin eyni tipli reaksiyalar üçün müəyyən nəzəriyyələr işlənmişdir.

Katalizatorların quruluşunun xüsusiyyətlərini və mexanizmini nəzərə alaraq 5 tipə bölmək olar.

1. Turşu və əsaslar (homogen və heterogen katalizatorlar) sulu və susuz mühitdə Brensted proton, Lyuis-Usanoviç aproton, aproton və proton bərk oksidlər mərkəzi ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, seolitlər), istənilən əsaslar (MgO , CaO , anion mübadilə qətranları) olurlar.

2. Metal kompleksləri (homogen və heterogen katalizatorlar) $-\text{ML}_n$, M_mL_n .

3. Bərk metal birləşmələri M_mX_n , burada X - O, S, Se, Te, As, P, C, N, Si, B, H-heterogen katalizatorlar.

4. Metallik katalizatorlar (heterogen)- inert daşıyıcılar üzərində hopdurulmuş (Pt- Al_2O_3) və ya aktiv metal və ərintilər.

5. Fermentlər (homogen və heterogen).

Dövrü sistemdə elementin yerləşdiyi yer, yəni atom və ionların elektron örtüyünün quruluşu maddənin əsas kimyəvi və fiziki xassələrini təyin edir. Dövrü sistemdə elementlərin tutduğu vəziyyət ilə aktivlik arasında müqayisə əsasında müəyyən qanunauyğunluğun olması göstərilmişdir.

S.Z.Roqinskiyə görə katalitik reaksiyaları iki böyük sinfə bölmək olar:

1. oksidləşmə - reduksiya (bir elektronlu);
2. turşu - əsas (ionlu)

Birinci sinif, elektron keçidi ilə əlaqədar olan proseslərdir. Məsələn, oksidləşmə hidro- və dehidrogenləşmə, oksigenli birləşmələrin (H_2O_2 , N_2O , $KClO_4$) parçalanmasında tipik katalizatorlar kimi metal və yarımetalları göstərmək olar. Bu maddələr çevik və tez həyəcanlanmaya qadir elektronlara malik olurlar. Keçid metalları VIII qrup (Pt, Pd, Ru, Fe, Co, Ni və s.), I qrup (Cu, Ag, Au və s.) elementləri və bəzi keçid elementləri olmayan (ZnO , ZnS) katalizatorlar ola bilərlər. İkinci sinfə turşu-əsas əlaqələrdən katalitik krekinq, hidratlaşma, dehidratlaşma, hidroliz, izomerləşmə, polimerləşmə və üzvi maddələrin kondensləşməsini və s. göstərmək olar. Belə katalizatorların tipik nümayəndəsi kimi turş (amorf və kristallik alümosilikatlar, Al_2O_3 , super turşular, seolitlər, heterogenli turşular), əsas kimi (MgO , CaO) göstərmək olar.

Üçüncü sinif katalitik reaksiyalar koordinasiya birləşmə katalizidir. Koordinasiya rabitəsi donör-akseptor rabitəsi olub kompleks birləşmələrində yaranır. ML_n -kompleksində mərkəzi (metallik) atom digər atom və ya liqand L qrupları ilə əlaqələnir, rabitə sayı (n) metallik (M) formal valentini üstəyir.

Koordinasiya rabitəsini keçid və ya qeyri keçid elementin atomları yaradır, lakin bu əsasən keçid elementlərə xasdır. Koor-

dinasiya rabitəsinin enerjisi bir qayda olaraq kovalent enerji rabitəsinə nisbətən aşağı olur. Bu hal koordinasiya rabitəli birləşmənin katalitik reaksiyalarda yaranmasını və iştirakını asanlaşdırır. Koordinasiya rabitəsi aşağı temperaturlarda gedən reaksiyalarda müşahidə olduğundan homogen katalizə xasdır. Heterogen katalitik reaksiyalarda elektron keçidi mürəkkəb olmadığı hal da ola bilər, məsələn, Tsiqler-Nattheyə görə $TiCl_3$ bərk katalizatoru üzərində polimerləşməni göstərmək olar.

Eyni bir reaksiya müxtəlif şəraitdə və müxtəlif katalizator üzərində oksidləşmə-reduksiya (homolitik) və turşu-əsas (heterolitik) mexanizmi ilə də gedə bilər.

2.2. Kataliz və termodinamika.

Kataliz nəzəriyyəsinin əsas məsələsi, verilmiş reaksiya üçün optimal katalizatorun seçilməsidir. Seçilmiş optimal katalizator, prosesi maksimal sürət və yüksək selektivlik ilə həyata keçirməlidir. Məlumdur ki, katalitik reaksiyalar, bütün digər kimyəvi proseslər kimi termodinamikanın qanunlarına tabedirlər. Lakin, yalnız termodinamika əsasında verilmiş prosesin sürətini təyin etmək mümkün deyil. Bundan başqa termodinamikanın köməyi ilə katalizatorların seçicilik problemini həll etmək praktiki olaraq qeyri-mümkündür. Buna baxmayaraq, katalizin təbiəti haqqında məlum anlayışlar bəzi termodinamiki qanunauyğunluqlardan, katalizatorun funksiyasını yerinə yetirə biləcək maddələrin təyin olunmasından istifadə etməyə imkan verir.

Reagentlərin katalizatorlarla qarşılıqlı əlaqəsinin kimyəvi təbiətindən irəli gələn katalizatorlar seçilməsinin termodinamiki prinsipləri aşağıdakılardır:

1. Katalizator, reaksiyaya girən komponentlərin heç olmazsa, biri ilə kimyəvi qarşılıqlı əlaqədə olmalıdır. Buna görə də katalizator seçilərkən verilmiş sistemin inert maddələrindən istifadə etmək lazımdır.

2. Katalizatorun reagentlərlə qarşılıqlı əlaqəsi proseslərinin sərbəst enerjisinin dəyişməsi, katalitik reaksiyanın sərbəst enerjisi-

nin dəyişməsindən böyük olmalıdır. Başqa sözlə, reagentlərin katalizatorlarla əmələ gətirdiyi birləşmələr reaksiya məhsullarından termodinamiki möhkəm olmamalıdır. Əgər şərt yerinə yetirilməzsə, yəni, katalizator proses zamanı regenerasiya olunmazsa, katalizator proses zamanı regenerasiya olunmayan yeni birləşməyə çevrilir və çox tez bir zamanda sıradan çıxır. Buna görə reaksiyanın komponentlərinə nəzərən kimyəvi aktiv maddələr içərisindən, həddindən artıq aktiv əlaqəyə girən maddələr istisna olunmalıdır;

3. Katalizatorun iştirakı ilə gedən və bir neçə mərhələdən ibarət kimyəvi proseslər, o zaman energetik cəhətdən sərfəli olur ki, hər bir mərhələdə sərbəst enerjinin dəyişməsi və ya istilik effekti təxminən bərabər və ümumi prosesin istilik effekti dəyişməsinin yarısına bərabər olsun.

Termokatalitik hesablamalar zamanı katalitik proseslərin iki vacib xüsusiyyətinə diqqət yetirmək lazımdır:

A. Bir qayda olaraq, katalitik proseslərdə katalizatorun miqdarı, reaksiyaya daxil olan ilkin maddələrin miqdarına nisbətən çox azdır;

B. Katalitik proses nəticəsində katalizatorun tərkibi və miqdarı praktiki olaraq dəyişmir (Xüsusi hallarda belə dəyişiklikləri nəzərə almamaq olar).

Eyni bir kimyəvi reaksiyanı katalizatorun iştirakı ilə və katalizatorsuz aparmaqla istilik effektini nəzərdən keçirək. Katalizatorsuz sistemin reaksiyadan əvvəlki və sonrakı daxili enerjisini uyğun olaraq U_1 və U_2 , entalpiyasını isə H_1 və H_2 ilə işarə edək. Onda reaksiyasının istilik effekti izobar -izotermiki şəraitdə ($P=\text{const}$, $T=\text{const}$).

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (2.1)$$

İzoxor-izotermiki şəraitdə ($V=\text{const}$, $T=\text{const}$.)

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (2.2)$$

olur.

Əgər katalizatorun daxili enerji və entalpiyasını u və h ilə işarə etsək, onda katalizator iştirak edən sistemin daxili enerjisi

$U_1 + u_1$, $U_2 + u_2$, entalpiyası $H_1 + h_1$ və $H_2 + h_2$ olar. Katalitik reaksiyanın istilik effekti Q'_p və Q'_v aşağıdakı kimi ifadə kimi ifadə olunur.

$$Q'_p = (H_2 + h_2) - (H_1 + h_1) \quad (2.3)$$

$$Q'_v = (U_2 + u_2) - (U_1 + u_1) \quad (2.4)$$

Proses zamanı katalizatorun tərkibi və miqdarı dəyişməz qaldığı üçün $u_2 = u_1$ və $h_2 = h_1$ olar. Onda

$$Q'_p = H_2 - H_1 = Q_p \quad (2.5)$$

$$Q'_v = U_2 - U_1 = Q_v \quad (2.6)$$

Buradan aşağıdakı nəticəyə gəlmək olar:

«Kimyəvi reaksiyanın istilik effekti prosesin katalizatorun iştirakı və ya onsuz getməsindən asılı deyildir».

Katalizin yuxarıda göstərilən xüsusiyyətlərinə əsaslanaraq reaksiya məhsullarının maksimal çıxımının alınmasında katalizatorun rolunu nəzərdən keçirək.

İstənilən kimyəvi reaksiyanın prinsiplial mümkünlüyü onun termodinamik funksiyaları ilə müəyyən olunur. İzolə edilmiş sistemdə, yəni ətraf mühitlə enerji mübadiləsi olmayan sistemdə, yalnız elə reaksiyalar gedə bilər ki, reaksiya nəticəsində sistemin entropiyası (S) artsın, başqa sözlə sistemin entropiya dəyişikliyi $\Delta S > 0$ olsun. İzolə olunmamış sistemlərdə reaksiyanın getmə imkanı sərbəst enerji dəyişikliyinə asılıdır. Sabit temperaturda işə Helmholtz (F) enerjisinin azalması müşahidə olunan zaman, kimyəvi reaksiyanın baş verməsi mümkündür. Bununla əlaqədar olaraq, verilmiş şəraitdə kimyəvi reaksiyalar termodinamik mümkün və termodinamik qeyri-mümkün ola bilərlər.

Kimyəvi reaksiya nəticəsində sistemin Hibbs enerjisinin dəyişikliyi (G) sistemin kimyəvi reaksiyasının əvvəlki və sonrakı termodinamik fərqi qeyri-mümkün ola bilər:

Burada G_1 və G_2 -sistemin reaksiyadan əvvəlki və sonrakı Hibbs enerjisidir. Əgər verilmiş halda $\Delta G < 0$ olarsa, onda kimyəvi reaksiya termodinamik mümkündür. Əks halda yəni $\Delta G > 0$ ol-

duqda verilmiş şəraitdə reaksiyanın baş verməsi qeyri-mümkündür.

Əgər reaksiya katalizatorun iştirakı ilə aparılırsa, onda sistemin reaksiyadan əvvəlki Hibbs enerjisi G_1+g_1 , reaksiyanın sonrakı Hibbs enerjisi G_2+g_2 olar. Burada g_1 və g_2 reaksiyadan əvvəl və sonra katalizatorun Hibbs enerjisidir.

Analoji olaraq, katalitik reaksiya nəticəsində Hibbs enerjisinin dəyişməsi (ΔG) aşağıdakı kimi hesablanır.

$$\Delta G' = (G_2 + g_2) - (G_1 + g_1) \quad (2.7)$$

Nəzərə alsaq ki, kimyəvi reaksiya zamanı katalizatorun tərkibi və miqdarı dəyişməz qalır, onda termodinamiki fraksiyaların dəyişməzliyini ($g_2=g_1$) göstərə bilərək və nəticədə $\Delta G' = \Delta G$ ($\Delta G > 0$ olduqda $\Delta G' > 0$ olur) alarıq.

Qapalı sistemdə reaksiya nəticəsində entropiya dəyişikliyi və izolə edilmiş sistemdə sabit temperatur və həcmdə Helmholtz enerjisinin dəyişikliyi nəzərdən keçirərək eyni nəticəyə gəlmək olar.

Bu nəticələri aşağıdakı kimi ümumiləşdirmək olar:

«Katalizator kimyəvi reaksiyanın termodinamiki imkanını dəyişmir, əgər termodinamiki hesablamalara görə verilmiş reaksiyanın baş verməsi qeyri-mümkündürsə, onda heç bir katalizator vasitəsilə bu reaksiyanı verilmiş şəraitdə həyata keçirmək mümkün deyildir».

Katalizator yalnız termodinamiki mümkün olan reaksiyalara təsir göstərə bilər. Məsələ ondadır ki, əgər termodinamiki hesablamalara görə reaksiya mümkündürsə, ($\Delta G > 0$), bu heç də o demək deyildir ki, verilmiş şəraitdə reaksiya hökmən gedəcəkdir. Reaksiyanın termodinamiki mümkünlüyü reaksiyanı reallaşdırmaq üsulları müəyyən edilənə qədər potensial olaraq qala bilər. Termodinamiki mümkün olmasına baxmayaraq çox reaksiyalar ancaq verilmiş şəraitdə baş verir. Belə reaksiyalara üzvi maddələrin oksidləşməsi, olefinlərin polimerləşməsi, azot oksidlərinin parçalanmasını misal göstərmək olar.

Məlumdur ki, hava və karbohidrogen qarışığı hətta yüksək temperaturalarda belə dəyişməz qala bilər. Belə qarışıq dənəvari platin katalizatoru üzərində buraxıldıqda, karbohidrogenlər nisbətən aşağı temperaturda belə (150-250⁰C) yüksək sürətlə CO₂ və H₂O-ya qədər yanırlar. Etileni balonlarda heç bir dəyişiklik olmadan illərlə saxlamaq mümkün olduğu halda, o Tsiqler-Natte katalizatoru olan mühitdə, otaq temperaturunda belə polietilenə çevrilir. Termodinamika qanunlarına görə NO-nun N₂ və O₂-yə parçalanması reaksiyası otaq temperaturunda belə mümkündür, lakin bu reaksiyanın müəyyən sürətlə getməsi 400-500⁰C-dən aşağı temperaturda təmin edən katalizatorlar bu günə qədər sintez olunmamışdır.

Reaksiya məhsullarının standart şəraitdə maksimal çıxımı Hibbs enerjisinin dəyişməsi ilə təyin oluna bilər.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

ΔG^0 katalizatorlardan asılı olmadığına görə K_p -nin qiyməti katalizatorun iştirakı zamanı dəyişməz qalacaqdır. Bunu nəzərə alaraq aşağıdakı nəticəyə gəlmək olar:

«Katalizator sistemin tarazlıq halını dəyişmir və nəticədə reaksiya məhsullarının mümkün çıxımı katalizatorun iştirakından asılı deyildir. Katalizatorun rolu sistemin tarazlıq halına çatmasını sürətləndirir».

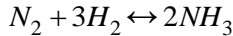
Sistemin kimyəvi tarazlığı dinamikdir, yəni sistemdə eyni zamanda həm düzünə həm də əksinə reaksiya gedir və sistemin tərkibinin sabit qalması, tarazlıq şəraiti düzünə və əksinə gedən reaksiyaların sürətlərinin bərabər olmasıdır. Katalitik sistemdə düzünə və əksinə gedən reaksiyaların sürətlərinin bərabərliyi yalnız o halda mümkün ola bilər ki, katalizator hər iki reaksiyaya təsir göstərmiş olsun.

Qeyd olunanları nəzərə alaraq aşağıdakı nəticəyə gəlmək olar:

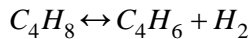
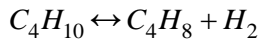
«Düzünə gedən reaksiyanın katalizatorları əksinə gedən reaksiyaları da sürətləndirir; tarazlıq şəraitində düzünə və əksinə

gedən reaksiyaların sürətləri eyni katalizatorların vasitəsilə bərabər olaraq bir ədəd eyni dəfə artır».

Katalitik reaksiya məhsullarının mümkün çıxımını adi kimyəvi reaksiyalar üçün istifadə olunan üsullarla dəyişmək olar. Məlumdur ki, ümumi təzyiğin artması qaz fazadakı tarazlığı molekullar sayını azaldan reaksiya tərəfə yönəldir. Buna görə də amonyakın azot və hidrogendən katalitik sintez reaksiyasını



yüksək təzyiqlərdə aparmaq məqsədəuyğundursa, butan və butilənin dehidrogenləşməsi reaksiyasını aşağı təzyiqlərdə aparmaq la-



zımdır. Ammonyakın sintezi 70 MPa təzyiqdə, karbohidrogenlərin dehidrogenləşməsi isə atmosfer və ya daha aşağı təzyiqdə (vakuumda) aparılır.

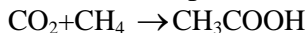
Kimyəvi reaksiyanın izobar və izoxor tənliyinə uyğun olaraq belə olur.

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{Q_p}{RT^2} \quad \text{və} \quad \frac{d \ln K_c}{dT} = -\frac{Q_v}{RT^2} \quad (2.8)$$

Temperaturun artması ilə sistemin tarazlığı, endotermiki reaksiyaya tərəf yönəlir. Buna görə də əgər məqsədli məhsul endotermiki reaksiya nəticəsində alınrsa, temperaturu artırmaqla reaksiya məhsullarının mümkün çıxımını artırmaq olar.

Əgər düzünə gedən reaksiya ekzotermikdirsə, onda temperatur prosesin göstəricilərinə əks təsir göstərəcəkdir. Temperaturun artımı məqsədli məhsulun termodinamiki mümkün çıxımını azaldacaqdır.

Kimyəvi reaksiyaların termodinamiki mümkünlüyü nəzərdən keçirilməmiş belə reaksiyalar üçün katalizator axtarılması düzgün deyildir. 1927-ci ildə alman Dreyfus metan və karbon qazından sirkə turşusunun alınması prosesi üçün patent almışdır.

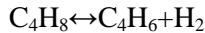


Lakin 1931-ci ildə Moldovski bu prosesin termodinamiki olaraq qeyri-mümkünlüyünü sübut edib.

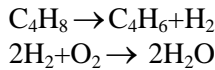
Bu qəbildən olan proseslər üçün katalizatorlar seçilməsi daimi mühərrikin axtarılmasına bənzəyir.

Tarazlığın istənilən istiqamətdə yönəldilməsi üçün istifadə olunan məlum üsullardan biri də reagentlərin və ya reaksiya məhsullarının reaksiya mühitindən çıxarılmasıdır.

Bu üsulların tətbiqi üçün katalizatorun istifadə olunması əlavə imkanlar yaradır. Məsələn:

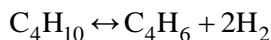


Sistemdə qaz fazadan hidrogen çıxarmaqla tarazlığı divinil alınması istiqamətinə yönəltmək olar. Bunu, əmələ gələn hidrogeni oksigenlə birləşdirmə yolu ilə əldə etmək olar. Bunun üçün, katalizator butilenin dehidrogenləşdirilməsini aktivləşdirməklə yanaşı, karbohidrogenlərin oksidləşməsi reaksiyasını yox, hidrogenin oksidləşməsi reaksiyasını seçici sürətləndirməlidir. Göstərilən xüsusiyyətə dəmir-xrom-sink-oksid katalizatoru malikdir. Onun iştirakı ilə aşağıdakı reaksiyalar gedir.



Axırıncı reaksiyanın köməyi ilə bu proses tam termodinamiki dönməyən reaksiyaya çevrilir.

Əgər dehidrogenləşmə reaksiyası nazik divarlı platin və ya palladium borularında aparılırsa, əmələ gələn hidrogeni reaksiya mühitindən çıxarmaq olar. Məlumdur ki, hidrogen platin, palladium və onların xəlitələri hazırlanmış borulardan diffuziya etmək qabiliyyətinə malikdir və bu prosesin sürəti temperatur yüksəldikcə artır. Əgər 380⁰C temperaturda palladium xəlitəsindən hazırlanmış boruların daxili səthində, butanın dehidrogenləşməsi reaksiyası gedirsə, əmələ gələn hidrogen boruların divarından diffuziya edərək, reaksiya mühitindən xaric olunur və bununla da dehidrogenləşmə reaksiyasında alınan divinilin çıxımının termodinamiki məhdudlaşdırılmasını azaldır.



Hər bir texnoloji prosesin sürətini temperatur, təzyiq və qatılığı dəyişməklə və ya katalizator tətbiq etməklə artırmaq olar.

2.3. Katalitik proses və reaksiyalar.

Katalitik proses katalizatorun səthində baş verən katalitik reaksiyaların məcmundan ibarətdir. Ümumi halda, məsaməli bərk katalizatorun səthində kataliz aşığıdakı elementar mərhələlərdən ibarətdir:

1. Reaksiyaya girən maddələrin katalizator dənəsinin səthinə diffuziyası.
2. Katalizator dənəsinin məsamələrinə effektiv daxili diffuziya.
3. Bir və ya bir neçə reaksiyaya daxil olan komponentlərin katalizatorun səthində xemosorbsiyası nəticəsində səthi kimyəvi birləşmənin əmələ gəlməsi.
4. Atomların qruplaşması nəticəsində səth kompleksi – kataliz məhsullarının yaranması.
5. Kataliz məhsulunun desorbsiyası (katalizatorun aktiv mərkəzinin regenerasiyası).
6. Katalizator dənələrini məsamələrində məhsulun diffuziyası.
7. Dənələrin səthindən məhsulun diffuziyası.

Katalitik prosesin hər bir mərhələsinin aktivləşmə enerjisi, homogen reaksiyanın aktivləşmə enerjisinin qiymətindən az olur. Əks halda katalitik yol ilə reaksiya energetik əlverişli olmaz.

Heterogen katalitik proseslərin ümumi sürəti ayrı-ayrı mərhələlərin sürətinin cəmidir, məhdud mərhələ isə ən yavaş mərhələnin sürəti ilə müəyən olunur. Bəzi hallarda prosesin ümumi sürəti katalizatorun səthində kimyəvi çevrilmə (3,4,5-ci mərhələ), bəzi hallarda isə maddənin diffuziya çevrilməsi ilə təyin edilir. Məhdud proses dedikdə nəzərdə tutulur ki, digər mərhələlər çox sürətlə gedir və praktiki olaraq proses tarazlıq halına çatır və Hibbs enerjisinin tam dəyişməsi sıfıra yaxınlaşır.

Ayrı-ayrı mərhələlərin sürətləri texnoloji rejimin parametrləri ilə təyin olunur. Prosesin tam mexanizminin izahı üçün prosesin kinetik, daxili və xarici diffuziya sahələrinə bölürlər.

Prosesin sürət sabiti:

$$k = f(R_1, R_2, R_3, \dots, D_i, D'_i, D_i), \quad (2.9)$$

Burada,

R_1, R_2, R_3 -dönməyən, dönən və əlavə reaksiyaların sürət sabitləri;
 D_i, D'_i, D_i -ilkin maddələrin və məhsulun diffuziya əmsalları olub, prosesin daxili və xarici diffuziya sahəsində sürət sabitini təyin edir (kinetik sahədə sürət sabiti diffuziya əmsallarından asılı deyildir).

Qaz fazada gedən katalitik proseslərdə texnoloji rejimin təsiri nəzərə alındıqda, ümumi kinetik tənlik belə ifadə edilir.

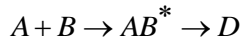
$$U = k_{0\text{exp}}(-E / RT)V\Delta pP^n \beta_0, \quad (2.10)$$

Burada,

Δp - reaksiyada iştirak edən maddələrin parsial təzyiqini $P \approx 0,1$ MPa (1atm) qiyməti ilə ifadə olunmuş, prosesin hərəkətverici qüvvəsi;
 P -işçi təzyiqin normal atmosfer təzyiqinə olan nisbəti;
 β_0 -normal təzyiq və temperatura çevirici əmsal;
 n -reaksiyanın ümumi tərtibidir.

Kimyəvi mərhələlər reaksiyaya daxil olan maddənin və katalizatorun təbiəti ilə təyin olunur.

Kinetik sahədə gedən proseslərin (katalitik reaksiyalar) fiziki modelini nəzərdən keçirək. Proses katalizatorun iştirakı ilə aşağıdakı kimi gedir:



Burada,

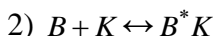
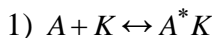
A və B -ilkin maddələr;
 AB^* -homogen aktiv komponent;
 D -reaksiya məhsuludur.

Bərk katalizator tətbiq edildikdə iki mexanizm mümkündür:

1. Ləngmür-Hinşelvud modeli: Burada A və B komponentləri adsorbsiya olunmuş komponentlər arasında reaksiya gedir.

2. Ridil modeli. Burada komponentlərdən biri adsorbsiya olunur. (məs.A komponenti). Bu halda molekulda atomlararası əlaqə pozulur. Qaz fazadan ayrılan molekul (məs. B komponenti) adsorbsiya olunmuş molekul tərəfindən katalizatorun səthinə sorbsiya olunur.

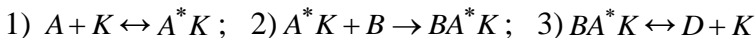
Əgər məhdud mərhələ atomların qruplaşması olarsa, onda Ləngmür modelinə əsasən reaksiyanın sxemi kinetik sahədə belə olur.



Burada,

K-katalizatorun aktiv mərkəzidir.

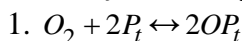
Ridil modelinə əsasən reaksiyanın sxemi aşağıdakı kimidir.



Ridil modeli ilə gedən reaksiyalara misal olaraq, dəmir oksidi katalizatorlarının üzərində ammoniyakın sintezini, platin üzərində kükürd oksidinin oksidləşməsini və s. reaksiyaları göstərmək olar.

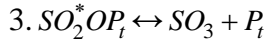
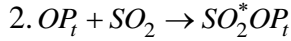
Kimyəvi əlaqənin tipinə əsasən kataliz homolitik və heterokatalitik olur.

Homolitik kataliz. – oksidləşmə-reduksiyası tipli əlaqələndir. Homolitik kataliz zamanı katalizator elektron keçidini sürətləndirir. Əgər ilk maddənin adsorbsiyası zamanı, katalizator elektron donoru olarsa, katalizin son aktında akseptor olur, yəni kimyəvi tərkibini bərpa etmək olur. Birinci mərhələdə katalizator SO₂-nin platin üzərində oksidləşmə reaksiyasına baxaq.



Burada,

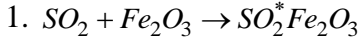




Burada,

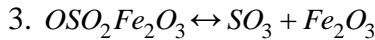
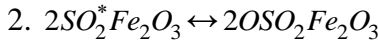
P_t akseptor \bar{e}

Dəmir oksidi üzərində eyni proses



Burada,

Fe_2O_3 akseptor \bar{e}

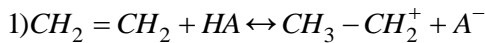


Burada,

Fe_2O_3 donor \bar{e} .

Oksidləşmə, hidrogenləşmə, hidrogensizləşmə reaksiyaları homolitik katalizə aiddir, belə proseslərin xarakterik katalizatoru Pt, Ni, Fe, Ag metalları və oksidləridir (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 və s.).

Heterolitik kataliz zamanı proses turşu - əsas əlaqəsi ilə gedir. Axırınıc olaraq katalizatorun H^+ protonu və ya başqa ionun (məs. OH^- , $H_2PO_2^-$ və s.) donoru (akseptoru) kimi, sonra isə onun akseptoru (donoru) kimi çıxış edərək reaksiyanın sürətini artırır. Belə kataliz ion (məhlulda) və ya proton katalizi də adlanır. Etilenin hidratlaşma reaksiyasını nəzərdən keçirək. Bu reaksiyalar turşu katalizatorunun iştirakı ilə gedir.



Katalizator (A^-) əvvəl donor sonra isə 3-cü mərhələdə akseptor H^+ rolunu oynayır.

Katalitik reaksiyaları radikal mexanizmi ilə də izah etmək olar. Bu nəzəriyyəyə əsasən reagentin molekulu radikala parçala-

nır. Ləngmür modelinə əsasən heterogen kataliz sərbəst radikal katalizatorun səthində hərəkət edərək məhsulun neytral molekuluna çevrilib səthdən desorbsiya olunurlar. Homogen-heterogen katalizdə səthdə yaranmış radikal sərbəst həcmə keçir və həcmdə zəncirvari reaksiyanı davam etdirir.

Kinetik sahə-əsasən aktivliyi azalan katalizatorlarda nisbətən alçaq temperaturda, böyük məsaməli bərk maddələrdə, turbulənt axınlı halları əhatə edir. Xarici diffuziya sahəsi yüksək aktivliyə malik olan katalizatorlarda böyük sürətli reaksiyalarda olur.

III Fəsil . PROSESLƏRİN VƏ REAKTORLARIN ƏSAS TIPLƏRİ.

Katalitik proseslər olduqca müxtəlif tiplidirlər. Hər biri spesifik olaraq reaktorun konstruksiyasında əks olunur. Texnikanın inkişafı ilə əlaqədar katalitik proseslər və reaktorlar müəyyən qədər dəqiq təsnifata ayrılırlar. Faza tərkibinə əsasən təsnifat katalitik reaktorların quruluşunda təyin edilir. Bərk katalizatorlardan istifadə edildikdə katalitik proseslər əsas fazasına görə maye və qazlara bölünür.

3.1. Qaz fazada katalitik proseslər.

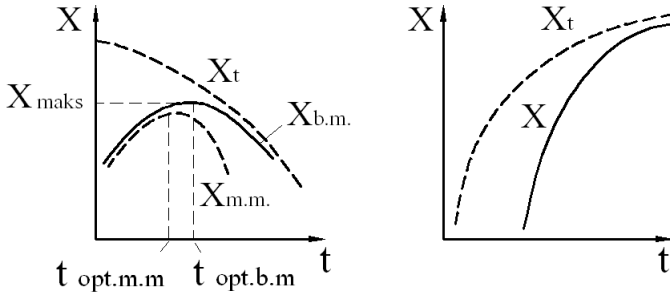
İstehsal olunan katalizatorların çox hissəsi qaz (və ya buxar) mühitində gedən reaksiyaların sürətini artırmaq üçün istifadə edilir. Qaz fazada katalitik proseslər müxtəlif texnoloji rejimin parametrlərində aparıldığından istifadə edilən katalizatorlara tələbat (məhkəmlilik, məsaməlik, temperatura davamlılıq, ölçüsü və hissəciyin forması və s.) müxtəlifdir. Sənaye katalitik proseslərində temperatur $0-1200^{\circ}\text{C}$ intervalında, təzyiqliq vakuumda 100 MPa , qaz qarışığının sürəti saniyədə bir neçə santimetrdən bir neçə metrə qədər, kontakt müddəti saniyənin mində birində bir neçə dəqiqə; katalizator layının qalınlığı mm-dən metrə qədər, katalizator dənəsinin ölçüsü bir neçə mikrondan 2 sm -ə qədər olur.

İstilik effektinə görə proseslər endo- və ekzotermiki olurlar.

Ekzotermiki proseslər istiliyin ayrılması ilə müşahidə olunur və məhsulun maksimum çıxımına müvafiq optimal temperaturu xarakterizə edir. Aşağıdakı şəkildə (şək.3.1) ekzotermiki proseslər üçün sabit kontakt və təzyiqlikdə məhsulun çıxımının temperaturdan asılılığı verilmişdir.

Ekzotermiki proseslərdə məhsulun çıxımı ilk andan temperaturun artması ilə artır. Sonradan tarazlıq ilkin maddələr istiqamətində yönəldiyindən azalır və maksimum həddə keçir.

Məhsulun çıxımı bəzi katalitik reaksiyalardan kənar mad-



Şək. 3.1. Ekzo və endotermiki dönən reaksiyalar üçün məhsulun çıxımına temperaturun təsiri.

x_t - tarazlıq çıxımı; x_0 - dönən prosesin çıxımı; x_n - qeyri katalitik prosədə məhsulun çıxımı.

dələrin yaranması səbəbindən azala bilər.

Endotermiki proseslərdə temperatur artdıqca məhsulun çıxımı artır. Lakin bu halda da proses zamanı kənar maddələr alınır, buna görə də məqsədli məhsullar (məsələn, etil spirtinin butadienə katalitik çevrilməsi, katalitik krekinq prosesində benzinin alınması). Bu zaman əsas reaksiyaların endotermiki olmasına baxmayaraq maksimumdan da keçə bilərlər.

Sənayedə ekzotermiki proseslər üçün səmərəli temperatur optimaldan aşağı, endotermiki proseslərdə isə mümkün olduqca daha çox aşağı temperaturda aparılır. Ekzotermiki proseslərdə reaktora daxil olan qaz katalizatorun alışma temperaturuna (istehsalatda katalitik reaksiya sürəti başlanğıcına lazım olan ən az temperatura) qədər qızdırılır. Buna görə alışma temperaturu aşağı olan katalizatorların istifadəsi daha məqsədəuyğun olur.

Endotermiki proseslərdə istilik itkisinin kompensasiya olunmasına qədər xammal elə qızdırılmalıdır ki, qazlar reaktordan $t_k \geq t_{al}$ temperaturda xaric edilsin.

Endotermiki proseslərdə yüksək temperaturun tətbiq edilməsinin səbəbi katalizatorun, reagentlərin və avadanlıqların yüksək temperatura davamlı olmasıdır.

Xammal reaksiya məhsulları ilə qarışma dərəcəsinə görə ideal sıxışdırma və tam (ideal) qarışma rejiminə bölünürlər. Bu-

nunla yanaşı sənaye reaktorlarında aralıq rejim kimi natamam qarışma da olur.

İdeal sıxışdırma. İdeal sıxışdırma rejimi reagentin elə laminar axınını xarakterizə edir ki, elementar həcm əvvəlki və sonrakı elementar həcmə qarışmadan reaktor boyu digər elementlərlə paralel hərəkət edir. Bütün molekulların reaktorda qalma vaxtı τ eynidir. İstənilən molekulun qalma vaxtı (τ') orta qalma müddətinə (τ_{or}) bərabərdir.

$$\tau' = \tau_{or} = \nu / V_C = H / \omega \quad (3.1)$$

Burada,

ν - katalizator layının tam həcmi;

ω - qazın xətti sürəti;

H - katalizator layının hündürlüyüdür.

Beləliklə, saxta vaxt τ_s həqiqi vaxtdan çoxdur. Qazın layda saxta qalma müddətindən həqiqiyə keçmək üçün aşağıdakı nisbətdən istifadə edilir.

$$\tau_{or} = \tau_s / \varepsilon \quad (3.2)$$

Burada,

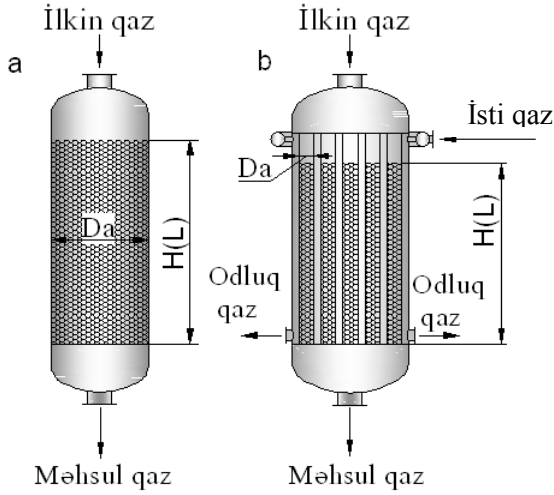
ε - layın məsaməliliyi 0 dan ν_a / ν bərabər olur.

ν_a - katalizator dənələri ilə tutulmamış layın azad həcmidir.

İstehsalat aparatlarının proseslərində tərənəməz lay katalizatorunun hündürlüyü ($H : D_a \geq 2$) olduqda və qaz axımı xətti sürəti $\omega < 1\text{m/s}$. çox böyük olmayan halda ideal sıxışdırma rejiminə yaxınlaşır. Bu tipli reaktorların iki növü aşağıdakı şəkildə (şə.k.3.2) göstərilmişdir.

Laminar axında elementar həcmdə ($d\nu$) dH hündürlüklü reaktordan $d\tau$ vaxtda məqsədli məhsulun qaz qarışığında artımı dG_M , müvafiq məhsulun qatılığı dC_M və çıxımı dx artır.

Beləliklə, prosesin sürəti aşağıdakı kimi olur.



Şək. 3.2. İdeal sıxışdırma rejimə yaxın şəraitdə işləyən reaktorlar.
a-bir laylı adiabatik, b-politermik borulu.

$$u = \frac{dG_M}{d\tau}; u = \frac{dC_M}{d\tau}; u = \frac{dx}{d\tau} \quad (3.3)$$

Aşağıdakı tənlikləri nəzərə aldıqda isə,

$$u = V \frac{dC}{e \, dV} \text{ və ya } u = \omega \frac{dC_M}{dH} \quad (3.4)$$

Əgər G_M zaman ilə ölçülürsə, onda tənlik sadələşir.

$$u = \frac{dG_M}{d\tau} = kV\Delta C \quad (3.5)$$

Burada,

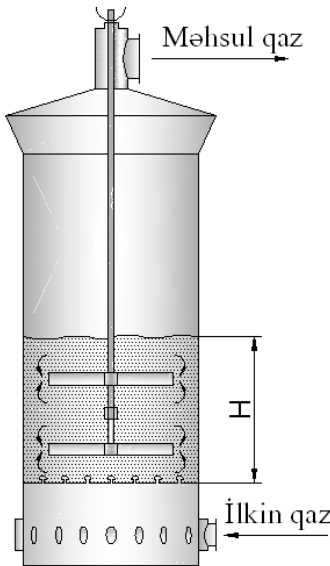
V - katalizator layının ümumi və ya azad həcmi və müvafiq olaraq

$\tau = \tau_s$ və ya $\tau = \tau_{or}$;

k - sürət sabitidir.

Bəzi hallarda reaksiyanın sürəti ilkin maddələrin qatılığı C_i və katalizator layının hündürlüyünə görə hesablanır.

$$u = -\omega \frac{dC_i}{dH} = k\Delta C \quad (3.6)$$



Şək.3.3. Qarışdırıcılı katalitik izo-
termiki qaynar lay reaktorunun
sxemi.

Ümumiyyətlə, bir tərtibli reaksiyalar üçün kinetik tənlik aşağıdakı kimi ifadə edilir.

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k\Delta C = k(1-x) \quad (3.7)$$

$$\text{Buradan, } k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-x}$$

İdeal sıxışdırma kinetik tənliyi bir laylı, çox laylı, borulu katalizator layından süzülən reaktorlar və qaynar lay reaktorları üçün istifadə edilə bilər.

Tam qarışdırılma rejimi.

Tam qarışdırılma rejimi reagentin elə turbulent rejimini xarakterizə edir ki, reaksiyada iştirak edən qarışıqın istənilən elementar həcmi reaktor daxilində ani zamanda daxilindəki ilə tam qarışır belə ki, hərəkət edən qarışıqın (mayenin) hündürlüyü və en kəsiyindəki sürəti reaktorun oxu üzrə xətti sürətindən daha çox olur. Reaktorda müxtəlif molekulların olması nəzəri olaraq sıfırdan sonsuzluğa qədər dəyişir. $\tau'' \neq \tau_{or}$.

Tam qarışma reaktorlarında temperatur və qatılıq bütün reaksiya mühitində sabit olur.

Tam qarışma rejimində qaynar lay katalitik proses reaktorlarına yaxın olurlar. Burada katalizator layının çox böyük olmayan qalınlıqlarında ($H < 1m$) və qaz axınının sürəti yüksək olur. Tam qarışmaya praktiki olaraq qarışdırıcısı olan qaynar lay aparatlarında nail olunur (şək.3.3). İdeal və tam sıxışdırılma reaktorlarında kimyəvi proseslər üçün kinetik əyrilər belə olur (şək.3.4).

İdeal sıxışdırılma fasiləsiz və axınlı reaktorlarda reaksiyanın sürətinin zamandan asılı olaraq azalır (şək. 3.4a), yəni, katali-

zator layının hündürlüyü boyu ($\tau = \alpha H$) və buna müvafiq kinetik differensial tənliklə belə ifadə olunur.

$$u = \frac{dG}{d\tau} = k\nu\Delta C \quad \text{və}$$

$$\tau = \frac{1}{kC_A^{n-1}} \int_0^x \frac{dx}{(1-x)^n} \quad (3.8)$$

İlkin maddənin qatılığının orta kəmiyyətinin ΔC ilə təyini belə tənliklə ifadə edilir.

$$C_{or} = (C_i - C_c) / \left[2,31 \lg \left(\frac{C_i}{C_c} \right) \right] \quad (3.9)$$

Burada,

C_i və C_s -maddənin ilkin (reaktorun gedişində) və son qatılığıdır.

Axınlı reaktorlarda tam qarışmaya yaxın reagent reaksiya məhsulu ilə çox kiçik layda qarışır (çox kiçik aralıq zamanda). İlk maddənin axar qatılığı bütün layda sabit olur və C_c -yə bərabər olur (şəkl.3.4b).

$$\Delta C = (C_A - C_A^*)^a (C_B - C_B^*)^b \quad (3.10)$$

$aA+bB=dD$ model sintez reaksiyası üçün kütlə təsiri qanununa görə hərəkət qüvvəsi belə olur.

Burada,

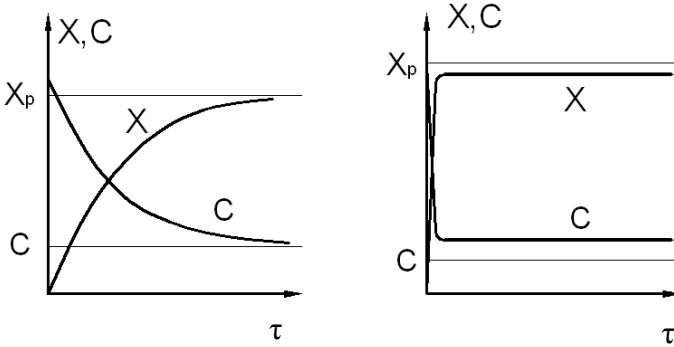
C_A və C_B - reaksiyaya daxil olan ilkin maddənin axar qatılığı;

C_A^* və C_B^* - tarazlıq qatılığıdır.

Beləliklə, hazırki, hərəkət qüvvəsi və çevrilmə dərəcəsi x sabit kəmiyyətdir, yəni, aşağıdakı bərabərlik düzdür:

$$\Delta C = \Delta C_{or} = \Delta C_c = \text{const}; \quad x = x_{or} = x_c = \text{const}. \quad (3.11)$$

Buna görə prosesin sürəti tam qarışmaya yaxınlaşdıqda texniki hesabat üçün müəyyən dəqiqliklə aşağıdakı nisbət ilə təyin edilə bilər.



Şək.3.4. Məhsul çıxımının (x) və ilkin qatılığın proseslər üçün zamandan asılılığı.

a-ideal sıxışdırma; b-tam qarışdırma.

$$u = \frac{G_M}{\tau}; \quad u = \frac{C_M}{\tau}; \quad u = \frac{x}{\tau} \quad (3.12)$$

Analoji nisbət üçün kinetik tənlik belə olur.

$$u = G_m / \tau = kV_A \Delta C_s \quad \text{və ya} \quad u = x / \tau = k(1-x) \quad (3.13)$$

Bu halda reaksiyanın sürət sabiti ideal sıxışdırmaya nisbətən başqa olur.

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{1-x} \quad (3.14)$$

Kontakt müddət qarışdırılan reaktorda həcm dəyişikliyi olmadıqda dönməyən n tərtibli reaksiyalar üçün belə təyin olunur.

$$\tau = \frac{C_A^x}{kC_A^n} = \frac{C_A^x}{kC_A^n(1-x)^n} = \frac{1}{kC_A^{n-1}} \cdot \frac{x}{(1-x)^n} \quad (3.15)$$

Tam qarışma olmayan reaktorlar üçün diffuziya modelindən istifadə olunur. İdeal sıxışdırma tənliyinə D əmsali əlavə edilir. Fikin II qanununa əsasən tənlik aşağıdakı kimi olur.

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = D_e \frac{d^2 C_A}{dH^2} - kC_A^n \quad -\frac{dC_A}{d\tau} = D_e \frac{d^2 C_A}{dH^2} - kC_A^n \quad (3.16)$$

Burada,

D_e - diffuziyanın effektiv əmsali;

H-katalizator layının hündürlüyüdür.

Temperatur rejiminə görə müvafiq reaktorlar adiabatik, izotermik və politermikə bölünürlər.

Adiabatik proseslər - İdeal sıxışdırma prinsipi ilə işləyən laminar qaz axınında katalizator layında istiliyin xaric (daxil) edilməsi ilə gedən proseslərdir. Layın hündürlüyü ilə temperaturun adiabat tənliyi reaksiyanın istilik effekti q_r , ilkin reagentin qatılığı C_i və onun çevrilmə dərəcəsi x ilə dəyişir.

Xaricdən yaxşı izolə olunmuş bir laylı aparatlar üçün aşağıdakı tənlikdən istifadə edilir (müsbət-ekzotermiki proseslər, mənfi- endotermiki proseslər üçün):

$$\begin{aligned}t_c &= t_i \pm Q_r / (G_q c) \\t_c &= t_u \pm [Q'_r / (G_q c)]x \\t_s &= t_i \pm q_r C_\delta x / c \\ \Delta t &= \lambda_a x\end{aligned}\tag{3.17}$$

Burada,

t_i , t_s -katalizator layına daxil olan qazın girişində və çıxışında temperatur;

Q_r - ümumi istilik miqdarı, ekzotermiki reaksiya nəticəsində faktiki istilik (+), endotermiki proseslər üçün istiliyin kompensasiyası üçün (-) istilik;

Q'_r - ilkin maddənin tam çevrilməsində ($x=1$) reaksiyanın ümumi istilik miqdarı;

G_q - reaksiya qarışığının miqdarı;

c - orta istilik tutumu;

q_r - əsas ilk maddəyə görə reaksiyanın istilik effekti;

C_δ - əsas reagentin qatılığı;

$\Delta t = \pm(t_s - t_i)$;

λ_a - qaz qarışığının adiabatik qızışma əmsalı;

λ_a - əmsalı aşağıdakı tənliklə hesablanır.

$$\lambda_a = Q'_r / (G_q \bar{c}) = q_r C_\delta / \bar{c} \quad (3.18)$$

Adətən, sənayedə çox laylı kontakt aparatlarından və eyni zamanda tsiklik proseslərdə işləyən bir laylı aparatlardan istifadə edilir.

Belə proseslər üçün adiabatik tənlik belə olur.

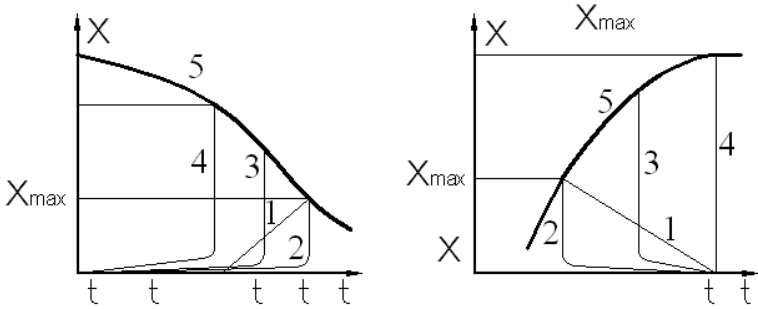
$$t_s = t_i \pm \lambda_a (x_s - x_i) \quad (3.19)$$

Burada,

x_s və x_i - *ilk maddənin katalizator layının çıxışında (son) və girişində ilkin çevrilmə dərəcəsidir.*

İzotermiki prosesləri katalizatorun tam layında sabit temperaturda gedən prosesdir, yəni istənilən nöqtədə $t=t_k$ az-çox prosesi izotermiki katalizator layına yaxın aşağı şərtlərdə aparmaq olar. a) reaksiyanın istilik effekti fasiləsiz kompensasiya olduqda; b) reaksiyanın istilik effekti, qatılığı və çevrilmə az olduqda, yəni $q_r C_{ix}$ -in kiçik qiymətlərində layda temperatur dərəcəsi karbonların istilik keçiriciliyi hesabına bərabərləşməsi hesabına; c) qaz və katalizatoru qarışdırmaqla nail olmaq olar. Bir laylı adiabatik sıxışdırma reaktorunun izotermiki qarışdırılma reaktoru ilə temperatur rejiminin müqayisəsi şək.3.5.-də verilmişdir. Qaynar lay aparatlarında katalizator layının istilikkeçirmə effekti tərpənməz laya nisbətən 100 dəfə çoxdur və temperatur rejimi izotermikə yaxın olur. Əgər qaynar layda istilik mübadilə elementləri yoxdursa, onda yaxşı izolə olan halda eyni ilə proses izotermiki və integral adiabatik olur və t_s adiabatik proseslərin tənliklərinin birisi ilə (3.17-3.18) təyin oluna bilinər. Ekzotermiki proseslər üçün qazın ilk temperaturu $t_i=t_a$ son temperatura bərabər olur, bu da məhsulun maksimum çıxımında x_{mak} bərabər, adiabatik (əyri-1) və izotermiki (əyri-2) proseslərdə isə eyni olur. Lakin, izotermiki prosesin üstünlüyü ondan ibarətdir ki, onun orta temperatur vaxtı adiabatik prosesin orta temperatur vaxtından m dəfə çox olur.

$$m = t_s 2,3 \lg(t_i/t_s) / (t_i - t_s) \quad (3.20)$$



Şək.3. 5. Dönən reaktiyalar üçün bir laylı izotermik qarışdırılma reaktorlarının temperatur rejimi və adiabatik sıxışdırılma.

a-ekzotermiki proses (1-adiabatik sıxışdırılma; 2, 3, 4. $t_u=t_c, t_c>t_c; t_c=t_c$ şərtlərindən müvafiq qarışdırılma izoterması); b- ekzotermiki proses (1 - sıxışdırılma adiabatı; 2, 3, 4- müvafiq olaraq laya istilik daxil etmədən qarışdırılma izotermi ($t_c=t_a$), müəyyən qədər istilik verib müəyyən qədər istiliyi eyniləşdirmək, istiliyi verib endotermiki effekti tam eyniləşdirməklə; 5-tarazlıq əyrisi $x_i=f(t)$)

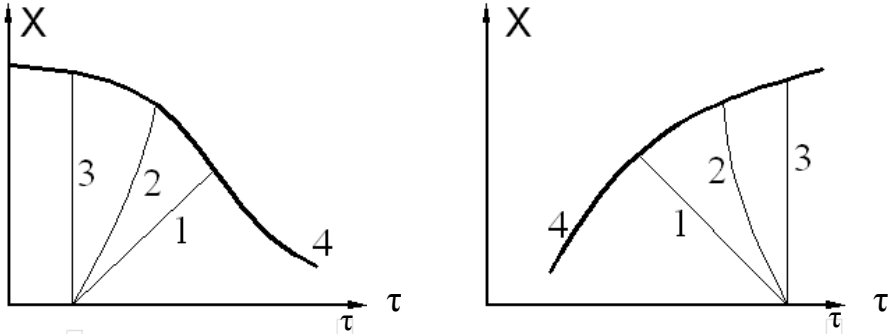
Beləliklə, reaksiyanın sürət sabiti, Arrenius qanununa əsasən temperaturu çoxaldıqca artdığından, izotermiki reaktorlarda istilik effekti adiabatik reaktorun istilik effektinə nisbətən daha çox olur.

Nəzəri olaraq qarışdırılma reaktorlarında daxil olan qazın minimal temperatur (şək.3.5) 4 əyrisinə müvafiqdir və adiabat tənliyi ilə hesablanır.

$$\Delta t = t_s - t_i = t_a - t_{i,4} = q_r C_i x / c \quad (3.21)$$

Praktiki olaraq katalizator layında temperatur $t_{alışma}$ - dan çox və müvafiq olaraq qaz $t_{b,4}$ -dən yuxarı temperaturda daxil olmalıdır. Alınmış mülahizələr əsasında belə nəticəyə gəlmək olar ki, aşağı alışma temperaturuna malik katalizatorun hazırlanma texnologiyası tərpənməz layda adiabatik proseslər üçün böyük əhəmiyyətə malikdir.

Endotermiki proseslər üçün izoterma və adiabatın ilk temperaturları (t.b.) bərabər olan halda izotermiki rejim (2 əyrisi şək. 3.5(b)) katalizator layında orta temperatur adiabatikə nisbətən azalır və buna görə prosesin sürəti azalır. Lakin, yüksək effektiv isti-



Şək. 3.6. Ekzotermik (a) və endotermik (b) proseslər üçün bir laylı reaktorlarda dönmən reaksiyaların temperatur rejimi.

1-adiabat; 2-politerm; 3-izoterm; 4-tarazlıq əyrisi.

lik keçirici lay və izotermiki qarışdırılma reaktorunda böyük istilikötürmə olduqda istilik bir başa katalizator layına gətirilməli və adiabatik nisbətdən maksimal çevrilmə dərəcəsinə nail olmaq lazımdır (izotermalar 3və 4 şəkl .3.5(b)).

Politermiki proseslər. Bu proseslər borulu kontakt aparatlarında istiliyin verilməsi və xaric edilməsi əsasında istilik effektivini müəyyən qədər kompensləşdirir. Bu halda katalizator borularda və ya boruarası sahədə yerləşdirilə bilinər. (şəkl.3.6) Temperatur rejiminin müqayisəsi göstərir ki, bir lay katalizatorada politermik proses adiabata nisbətən çıxımının artırmasına imkan verir. İstiliyin verilməsi və ya xaric edilməsi hesabına reaksiyanın tam kompensasiyası nəticəsində politermik proses izotermikə keçir və ən yüksək çevrilmə dərəcəsinə nail olur.

Lakin, mövcud konstruksiyalı borulu aparatlarda katalizator layında yerli qızışmalar, və ya katalizatorun soyuması, hidravlik müqavimətin artırmasına görə izotermikə yaxınlaşdırmaq olmur.

Buna görə bəzi katalizatorların istehsalında çox pilləli aralıq istilikdəyişdirici olan aparatlardan istifadə edirlər. Bu da boruluda olduğu kimi katalizatoru yaxşı saxlamaqla və az hidravliki müqavimətdə məhsul almağa imkan verir.

3.2. Maye fazada katalitik proseslər.

Bərk katalizator maye mühitində, qaz mühitinə nisbətən çox az istifadə edilir. Lakin üzvi texnologiyada bir sıra iri miqyaslı proseslərdə işlərin və ağır karbohidrogenli proseslərin maye fazada metallik və sulfid katalizatorları üzərində, eyni ilə dehidrogenləşmə, oksidləşmə, polimerləşmə və s. tətbiq olunmuşdur.

Yuxarıda nəzərdən keçirilmiş heterogen proseslərin təsnifatını və qanuna uyğunluqlarını qaz fazada olduğu kimi bəzi spesifik halları nəzərə olaraq maye fazaya şamil etmək olar. Lakin, maye fazada heterogen kataliz qaz fazaya nisbətən çox az öyrənilmişdir. Maye fazada gedən proseslərə katalizator tətbiq edildikdə nəzərə alınmalıdır ki, qeyri katalitik reaksiyaların sürəti vahid reaksiya həcmində maye fazada qazlara nisbətən $10^3 \div 10^4$ dəfə çox, qaz fazada molekulyar diffuziya əmsalı isə nisbətən $10^3 \div 10^4$ dəfə azdır. Buna görə maye fazada katalizatorun effektivliyi qaz fazaya nisbətən azdır.

$$A = \nu_{kat} - \nu(1 - \phi_{kat}) \quad (3.22)$$

Maye fazada katalizator tətbiq edildikdə xarici diffuziya tormozlanmanı aradan qaldırmaq üçün müntəzəm daimi intensiv qarışdırılmalıdır. Kiçik məsaməli katalizatorlar maye fazalı proseslər üçün effektivdirlər, çünki məsamələrdə mayenin özlülüyü çox artır və müvafiq olaraq diffuziya əmsalı azalmış olur.

$$D_M = 7,4 \cdot 10^8 (X_a M)^{1/2} T / (\mu \nu^{ab}) \quad (3.23)$$

Maye mühitdə kontakt səthinin artırmaq üçün kiçik dispersli məsaməsiz katalizatorlardan istifadə olunması məqsədə uyğundur, lakin bu halda katalitik proseslərdən sonra katalizatoru mühitdən ayırmaq (süzmə, durultma, sentrafuqlama) şəraiti çox çətinləşir.

Adətən reagentlər həlledicidə olduğundan katalizatora da təsir edə bilərlər. Beləliklə, maye fazalı proseslər üçün katalizator seçildikdə onların katalizator komponentlərinin həll olması, həlledicinin katalizator səthində adsorbsiyası, məqsədli prosesin ləngiməsi və katalizatorun seçiciliyinin azalmasına səbəb olur. Ümu-

miyyətlə, katalizatorlar həllediciyə nisbətən inetr olmalı və tədqiqat üçün katalizatorlar, həlledicilər müvafiq seçilməlidir.

Maye mühitdə kataliz heterogen-homogen mexanizmi ilə gedən proseslərə qaz fazaya nisbətən çox təsadüf edilir. Bu bir sıra səbəbdən yaranır: 1) homogen qeyri katalitik reaksiyalarda qaz mühitinə nisbətən sürət çoxdur, adətən çox vaxt intensivlik bərk heterogen katalitik reaksiyalarla ölçülə bilən olur; 2) maye mühitdə katalizator çox vaxt radikal zəncirvari reaksiyanın həyəcanlanması kimi olaraq məhlulda homogen mexanizmi davam etdirir; 3) həlledicinin təsiri nəticəsi.

Katalizatorun maye mühitdə temperatura davamlılığı qaz fazadan fərqli olaraq əhəmiyyəti yoxdur. Maye fazalı proseslərdə temperaturun aktivliyə artım faktoru kimi katalizə təsiri çox az istifadə edilir, çünki komponentlərin parsial təzyiqi artır. Bu da bahalı reaktorlardan (avtoklav) istifadə olunmasına səbəb olur.

Maye fazada katalizator qatılığının C_{kat} prosesin sürət sabitinə təsiri aşağıdakı tənliklə ifadə olunur.

$$k_{kat} = k + aC_{kat}^m \quad (3.24)$$

Burada,

a- mütənasiblik əmsali;

m-dərəcə göstəricisi olub 1-dən 0-a qədər dəyişir.

Maye fazalı katalitik proseslərin katalizatorları əsasən mexaniki meşalkalı qarışdırıcıdan ibarət olurlar; eyni zamanda pnevmatik və ya axar-dövredici qarışdırıcıdan da istifadə edirlər.

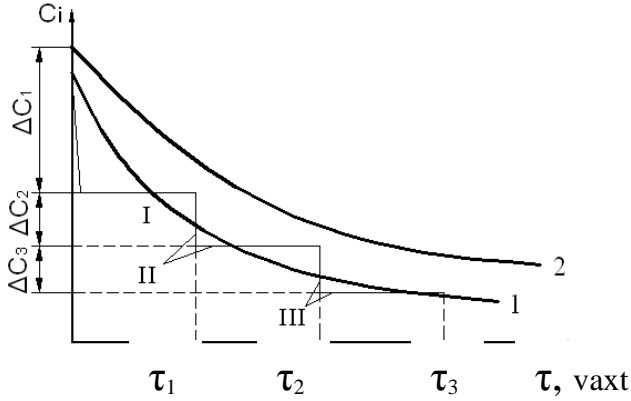
Hər bir qarışdırılma reaktoru tam qarışdırılmaya yaxın olduğundan $A + B + K \leftrightarrow AB + K$ model sintez reaksiyası üçün B maddəsinin artımı şəraitində sürət aşağıdakı tənliklə ifadə edilir.

$$G_{m/\tau} = k \nu C_{A_k} C_{B_k}^m C_{kat}^m = k \nu \Delta C_{kat} \quad (3.25)$$

Burada,

C_{A_k} , C_{B_k} – ilkin maddələrin son qatılığıdır.

B maddənin izafi miqdarı və k katalizatorların miqdarı artdıqca n və m dərəcə göstəricisi birdən sıfıra qədər azalır. İlkin



Şək. 3.7. Üç kaskadda əsas ilkin reagentin C_u -zamandan asılılığı.
1,2-müvafiq olaraq kinetik və diffuziya oblastında ideal sıxışdırmada
 $\Delta c_1 > \Delta c_2 > \Delta c_3$, $\tau_1 = \tau_2 = \tau_3$ halında.

maddənin qatılığı (məsələn, A) üç reaktorda sınıq xəttə müvafiq azalır (şək.3.6).

Reaktorların sayı lazımi miqdarda (5-7) olduqda sınıq xətlər ideal sıxışdırma əyrisinə yaxınlaşır. Onda bu tənliklə hesablanılır:

$$u = k\nu\Delta C \quad (3.26)$$

Burada,

ν -bütün reaktorlarda mayenin ümumi həcmidir.

Qaz-maye sistemlərindəki proseslər üçün bərk katalizatorlar istifadə edildikdə müxtəlif konstruksiyalı barbotaj tipli reaktorlardan və qaz-maye-bərk sistemlərə xarakterik tipli aparatlardan istifadə edilir.

IV Fəsil . KATALİZİN ƏSAS MƏRHƏLƏLƏRİ.

4.1. Heterogen proseslər.

Heterogen-katalitik reaksiyaları aşağıdakı əsas mərhələlərə bölmək olar:

- komponentin katalizator səthinə diffuziyası;
- adsorbsiya;
- xemosorbsiya (katalitik reaksiya bir neçə mərhələdə ola bilər);
- desorbsiya;
- reaksiya məhsulunun əks diffuziyası.

Heterogen katalizatorların çoxu dənələrdən, mikrosferik və ya məsaməli kontakt kütlədən ibarət olurlar, bu halda ən əsas məsələ reagentin katalizatorun səthinə ötürülməsidir. Heterogen katalizdə kinetik və diffuziya sahəsi olur. Kinetik sahədə reaksiyanın sürəti bilavasitə səthdə kimyəvi çevrilmə ilə təyin edilir; xarici diffuziyada qaz və mayedən reagentlərin katalizator səthinə gətirilməsi və ya xaric edilməsi reaksiyanın təyinedici mərhələsi olur; daxili diffuziya oblastında isə təyinedici mərhələ maddənin katalizator dənələrinin məsamələrinə gətirilməsilə olur.

Molekul, atom və ya ionların səthdə toplanması adsorbsiya adlanır. Adsorbsiya olunan maddə adsorbat, adsorbsiya edən bərk cisim adsorbent adlanır.

Adsorbsiya prosesi fiziki və kimyəvi olur. Fiziki adsorbsiya zamanı adsorbatın atomları və ya molekulları özünün fərdiliyini saxlayırlar, adsorbsiya qüvvəsi isə real qazlarda Van-Der-Vaals qüvvəsi isə eyni olur. Kimyəvi adsorbsiyada adsorbsiya olunan bərk maddə ilə kimyəvi birləşmə əmələ gətirir. Adətən səthin atomları ilə molekullar kovalent, ion və ya koordinasiya rabitəsi yaratmış olurlar. Fiziki adsorbsiya ilə kimyəvi adsorbsiya arasında dəqiq sərhəd yoxdur.

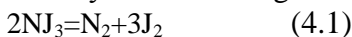
İstilik fiziki adsorbsiya zamanı sadə molekullar üçün 2-6 kkal/mol, mürəkkəb molekullar üçün 10-20 kkal/mol olur. Kimyəvi adsorbsiya zamanı isə 20-100 kkal/mol olur. Lakin kimyəvi adsorbsiya zamanı molekula dissosiasiya olunursa, kimyəvi ad-

sorbsiyanın istiliyi az ola bilər. Fiziki adsorbsiyanın sürəti böyük olur, kimyəvi adsorbsiyanın sürəti yavaş və aktivləşmə enerjisinə malik olur.

Fiziki adsorbsiya adsorbatın qaynama temperaturuna yaxın olur, kimyəvi adsorbsiya isə nisbətən yüksək temperaturda olur. Fiziki adsorbsiya döndürdür, kimyəvi adsorbsiya dönməyəndir. Fiziki adsorbsiya zamanı kimyəvi adsorbsiyadan fərqli olaraq adsorbat molekulası fərdi xassəsini saxlayır.

4.2. Energetik baryer və ya katalizatorun işlənməsi.

Molekullarda atomlar bir-birilə çox sıx əlaqədədirlər. Fərz edək ki, sistem hidrogen və oksigen molekullarının qarışığından ibarətdir. Hidrogen molekuladakı atomların qırılması üçün 103 kkal/mol, oksigen molekulunda atomların qırılması üçün daha çox enerji sərf etmək lazımdır. Hidrogen atomu ilə oksigendən daha möhkəm enerjiyə malik su molekulu əmələ gətirmək olar. Termodinamik mənada molekulun möhkəmliyi atomların qırılmasına sərf olunan işin qiymətidir. Kimyəvi mənada isə çox mürəkkəbdir. Bu halda ilkin molekulların xarakterik parametrləri ilə yanaşı əmələ gələcək molekulada atomların möhkəmliyini də nəzərə almaq lazımdır. Azotun yodlu birləşmə tozunu çox ehməlcə tərpətdikdə birləşmə azot və yoda parçalanır. Bu birləşmənin tez parçalanması onun möhkəmliyinin az olması (onların enerjisi 40 kkal/mol) ilə yox yeni əmələ gələn yod və azotun çox möhkəm olması ilə əlaqədardır. N_2+3J_2 sisteminin sərbəst enerjisi $2NJ_3$ sistemindən az olduğundan reaksiyası öz-özünə gedir.



Hər bir kimyəvi reaksiyanın getmə ehtimalı kimyəvi termodinamikanın əsas tənliyi ilə təyin edilir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.2)$$

Burada,

ΔH - entalpiya dəyişikliyi ($\Delta H = -Q$);

ΔS - dissosiasiya prosesini xarakterizə edən entropiya dəyişikliyi;

ΔS - kəmiyyəti atom və molekulların entropiya fərqləridir.

Bu kəmiyyətlər əsasında (verilmiş temperatur və təzyiqdə) prosesin sərbəst enerji dəyişikliyi ΔG təyin edilir. Əgər hesabatda sərbəst enerji dəyişikliyi mənfi alınarsa, onda fərz edilən reaksiyanın ΔG azalması, yəni termodinamiki nöqtəyi nəzərindən bu reaksiya öz-özünə gedir. Əgər sərbəst enerji dəyişikliyi müsbətdirsə, onda bu reaksiyanın getməsi üçün xaricdən enerji sərf etməklə reaksiyanı soldan sağa yönəltmək olar. Əgər ΔG -in ədədi qiyməti nisbətən böyük olmazsa, yəni 10^0 kkal/mol olarsa, ΔS -müsbətdir, onda bu enerjini qızdırmaqla yəni temperaturu artırmaq ilə $T\Delta S$ kəmiyyəti artır, yəni, (4.2) tənliyinin ifadəsi mənfi olur. Müəyyən şəraitdə bu kəmiyyətin qiyməti ΔH -dan artıq olarsa, onda proses öz-özünə gedir. Əgər ΔG -in qiyməti müsbət və çox olarsa, məsələn 70-100 kkal/mol və artıq, onda reaksiyanı bu yol ilə aparmaq olmaz. Yüksək temperaturda 1000^0C -dən çox aparması mümkün olan halda avadanlıq çətinlikləri yaranır, buna görə də enerjini istilik hərəkəti hesabına həyata keçirmək məqsədə uyğun olmur.

Belə hallarda enerjini qeyri istilik formasından, məsələn, elektrik enerjisi (elektroliz, elektrik boşalması), şüa enerjisi (ışıq, nüvə şüalanması) və s. istifadə etmək olar. Belə yolla termodinamiki qeyri mümkün olan ΔG çox böyük müsbət qiymətlərində də reaksiyaları aparmaq olar. Hər bir kimyəvi reaksiyanın getməsini əvvəlcədən kimyəvi rabitələr nəzəriyyəsinə və kimyəvi termodinamikaya əsasən söyləmək olar. Lakin həmişə həqiqətdə termodinamiki mümkün olan reaksiyaları aparmaq olmur.

Məsələn, bütün üzvi birləşmələr termodinamiki prinsipə görə molekulyar oksigen ilə oksidləşərək CO_2 və H_2O çevrilməlidir, adi temperaturda elə proseslər sərbəst enerjinin çox azalması ilə müşahidə olunmalıdır. Bitkilər, canlılar, kömür, neft və s. oksidləşməsi mümkün olan halda bu reaksiyalar çox yavaş gedir. Beləliklə, termodinamiki mümkün olan reaksiyalar üçün başqa bir əlavə şərait tələb olunur.

Bu şəraitin aparılmasını aydınlaşdırmaq üçün kimyəvi reaksiyaların sürətlərini təyin edən qanunlar-kimyəvi kinetika tədqiq olunur. Kinetikanın xüsusi bir hissəsi olan makrokinetikada kim-

yəvi prosesin getmə sürətinə makrofaktorların - qatılığın, temperatur, reaksiya zonasında kimyəvi tərkib və s. təsiri öyrənilir.

Prinsipcə kimyəvi reaksiyanın getmə şəraiti ilk növbədə reaksiya molekulları arasında toqquşmanın və görüşmənin təminatıdır. Homogen sistemlərdə molekullar həcmdə görüşürlər. Heterogen sistemdə isə reaksiyada iştirak edən maddələr bərk maddələrin səthində olmalıdır. Kimyəvi reaksiyaların getməsi üçün molekulların görüşmə ehtimalı kinetikanın qanunu Quldberq və Vaaqe eyni zamanda Beketovun kəşf etdiyi kütlələrin təsir qanunu ilə ifadə olunur: kimyəvi reaksiyanın sürəti reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılığının vurma hasilini ilə mütənəsbdir.

$$W = k \cdot C_A^{v_A} \cdot C_B^{v_B} \dots = k \prod_i C_i^{v_i} \quad (4.3)$$

Burada,

W - elementar kimyəvi reaksiyanın sürəti;

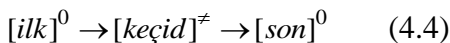
C - reaksiya maddələrinin qatılığı;

v_i - reaksiya tənliyində stexnometrik əmsal. Elementar reaksiyası aktında iştirak edən molekulların sayı;

k - sürət sabitidir.

Bu tənlikdən görünür ki, maddələrin qatılığı nə qədər çox olarsa, molekulların bir-birilə görüşmə ehtimalı çoxdur. Lakin heç də bütün görüşən molekullar reaksiyada iştirak etmirlər.

Reaksiyanın sürəti. Hər bir reaksiyanın kinetikasi nəzərdən keçirildikdən əvvəl bəzi ümumi mülahizələrə baxaq. Kimyəvi prosesin getməsi üçün zaman və enerji sərfi olmalıdır. Təbiətdə çox kiçik ani zamanda gedən proseslər heç elementar hissəciklər səviyyəsində də demək olar ki yoxdur. Buna görə də bir qayda olaraq reaksiya sistemini o cümlədən katalitik, üç ardıcıl əlaqəli hal kimi xarakterizə etmək olar.



Bu dinamikanın ümumi sxemidir və əfsuslar olsun ki, bu sxem heç bir praktiki təkliflər vermir. Bunun üçün konkret fiziki mahiyyəti əks etdirən bütün halların dəyişilməsini ifadə edən qa-

nunu daxil etmək lazımdır. Bu kimyəvi prosesi “qara qutu” sxemi kimi təqdim edə bilərik.

$$\frac{\text{giriş}}{X} = \frac{\text{çıxış}}{Y} \quad (4.5)$$

Buradan görmək olar ki, çıxışında dəyişmə halı giriş dəyişməsindən asılıdır. Lakin, bu mücərrəd modellər əsasən ümumi mülahizələr üçün yaxşıdır.

Elmə «qara qutu» anlayışını ingilis riyaziyyatçısı Eşbi daxil etmişdir. Qara qutu ilə işləmək üsulu quruluşu məlum olmayan obyektin xarici həyəcanlanmaya necə təsir edilməsidir. Həyəcanlanmanın xarakterini dəyişərək, biz sonradan əks obyekt ilə həyəcanlanma arasında funksional asılılığı qura bilərik. Bu asılılıq heç də hələ obyektin quruluşu haqqında məlumat vermir. Əgər dəqiq mexanizmi bilmək istəyiriksə, onda bu qutunu sökmək lazımdır (əgər belə bir alət varımızdırsa). Bundan sonra aydın olmalıdır ki, bu qutudan da kiçiyi var və daha «qaradır». Qeyd etmək lazımdır ki, bir qrup tədqiqat metodları vardır ki, qutunu sökməyə nail olmaq olar. Burada metodlardan danışılır. Fərz edək ki, molekulun quruluşunu öyrənmək istəyirik. Bunun üçün müvafiq elektromaqnit şüalanmanı seçərək və bu şüaları tədqiq olunan maddədən keçiririk. Elektromaqnit rəqsin təsirindən molekulun atomları və elektronları rəqsi hərəkətə gəlirlər. Çıxışda spektrlərin şüasının analizi ilə bu həyəcanlanmanı bilirik.

Müasir fizikanın nəzəriyyəsi elə səviyyə çatmışdır ki, onun nəticələri müşahidə (makroskopik) olunan dəyişikliyi tədqiq olunan sistemin molekulyar (mikroskopik), spektrlərin parametrləri dəyişikliyi ilə əlaqələndirmək olar. Lakin yenidən birinci sxemə qayıdaq. Buna əsasən alimlər kimyəvi reaksiyaların dinamikasını iki böyük oblasta bölmüşlər:

- termodinamika, kimyəvi çevrilmələrin tarazlığı və bunu müşahidə edən istilik effekti;
- kinetika - bu çevrilmələrin sürətinin öyrənilməsi.

Reaksiyanın sürəti çox faktorlardan asılıdır: reaksiyaya daxil olan maddələrin təbiəti, qatılıq, temperatur, təzyiq, katalizator,

istilik və kütlə mübadiləsindən. Kinetikanın əsas məqsədi bu faktorların rolunu, reaksiyanın mexanizmini və faza çevrilməsini öyrənməkdir.

Kimyəvi reaksiyaların kinetikasi iki əsas bölmədən ibarətdir:

-reaksiyanın həqiqi mexanizmini nəzərə almadan sürətinin formal-riyazi yazılışı;

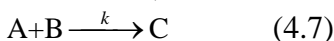
- kimyəvi əlaqənin mexanizminin tədqiqi.

Reaksiya komponentləri eyni fazada olanda homogen, müxtəlif fazada olanda heterogen reaksiyaların kinetikasındır. Heterogen sistemlərdə reaksiyaya daxil olan maddələrin diffuziyası və kimyəvi reaksiya səthdə olur. Hər bir mərhələlərin sürətləri arasında fərq böyük ola bilər. Bu halda prosesin ümumi sürəti ən ləng mərhələnin sürəti ilə təyin olunur. Bu ləng mərhələ məhdud və ya təyinedici mərhələ adlanır. Əgər prosesin sürəti səthdə maddənin kimyəvi əlaqəsi ilə təyin olunursa, onda reaksiyanın kinetik sahədə getdiyi qəbul olunur. Əgər təyinedici mərhələ reaksiya zonasına maddənin diffuziyası hesabına nəql edilirsə, onda reaksiyanın diffuziya sahəsində getdiyi qəbul olunur. Reaksiyanın sürəti və diffuziya eyni olarsa, onda reaksiyanın keçid sahədə getdiyi qəbul olunur.

Kimyaçılar reaksiya sürətini maddənin vahid zamanda dəyişməsi kimi qəbul etmişlər, yəni qatılığın dəyişməsinin ($\Delta C = C_2 - C_1$), zaman intervalında dəyişməsi ($\Delta t = t_2 - t_1$) nisbəti kimidir. Anı zamanda gedən kimyəvi reaksiyanın sürəti belə olar.

$$\Delta C / \Delta t_{\Delta t \rightarrow 0} = \frac{dc}{dt} = W \quad (4.6)$$

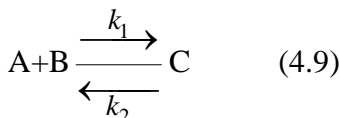
Kimyəvi kinetikanın tədqiqində kütlələrin təsiri qanunu əsas yer tutur. Əgər kimyəvi reaksiyada iki maddə A və B reaksiyaya girib yeni C maddəsi alınarsa;



Reaksiyanın sürəti A və B qatılığı ilə mütənasib olur, və t zamanda toplanmış maddənin miqdarından asılı olmur.

$$W = -k [A] [B] \quad (4.8)$$

Mütənasiblik əmsalı k sürət sabiti adlanaraq A və B-nin qatılığından asılı olmur. Tənlikdəki mənfi işarəsi reaksiya zamanı reaksiyada iştirak edən maddələrin qatılığının azalmasını ifadə edir. Əgər C maddəsi sabit deyildirsə, yəni ilk maddələrə çevrilməyə meyl göstərsə, onda



Onda Quldberq-Vaaqe qanununa əsasən reaksiyanın sürəti aşağıdakı kimi ifadə oluna bilər.

$$W = -k_1 [A] [B] + k_2 [C] \quad (4.10)$$

Birinci halda (4.8) reaksiyasında A və B maddəsi tamamilə C maddəsinə tam çevrildə qurtarır. İkinci halda (4.10) düzünə gedən reaksiyanın sürəti dönmə reaksiya sürətinə bərabər olduqda dayanır.

$$k_1 [A] [B] = k_2 [C] \quad (4.11)$$

Reaksiya qarışıqlığının belə halı tarazlıq adlanır və K_p - ilə işarə olunur. Sistemin tarazlıq halı düzünə gedən reaksiyanın sürət sabitinin əksinə gedən reaksiyanın sürət sabitinə nisbətini xarakterizə edir.

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]_p}{[A]_p [B]_p} \quad (4.12)$$

(burada p -indeksi tarazlıq qarışıqlığında olan maddənin qatılığıdır).

(4.9) və (4.10) tənliklərini aşağıdakı kimi yazmaq olar.

$$d[A]/dt = d[B]/dt = -k[A] [B] \quad (4.13)$$

$$d[A]/d\tau = d[B]/d\tau = -k[A] [B] = -k_1 [A][B] + k_2 [C] \quad (4.14)$$

Burada reaksiya sürətinin ilk maddələrdən A və ya B-yə görə təyin edilməsinin əhəmiyyəti yoxdur. Reaksiya zamanı A və B-nin qatılığı eyni dəyişdiyindən nəticəyə heç bir təsir göstərməyəcəkdir. Təcrübədə biz ancaq maddənin qatılığının dəyişməsinə təyin edirik, kimyəvi reaksiyanın ani sürətini təyin edə bilmirik. Bunun üçün sürət sabitinin təyində əvvəl (4.13) və (4.14) diferensial tənliklərini inteqrallamaq lazımdır. Əgər A və B-nin ilk

qatılığı eynidirsə, (bu qatılığı A ilə ifadə edirik) (4.13) tənliyi aşağıdakı şəkildə düşər.

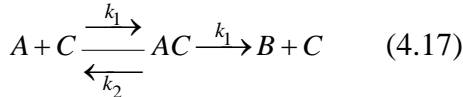
$$d[A]/d\tau = -k[A]^2 \quad (4.15)$$

Onun inteqral həlli:

$$1/[A] - 1/[A]_0 = k\tau \quad (4.16)$$

Kinetik təcrübədə qatılıq $[A]_0$ və τ zamanı anında qatılıq $[A]$ -dir. Bu dəlillər əsasında ordinat oxunda $1/[A]$, absis oxunda t -nin qiymətləri əsasında qrafik qurulur və düz xəttin bucaq əmsalı (4.16) tənliyi əsasında sürət sabiti təyin edilir. İlk halda çox sadə görünür, A və B maddələri qarışdırılaraq, müxtəlif zamanlarda onlardan birisinin qatılığını təyin edib alınmış dəlillər əsasında $1/[A]$ (ordinat oxunda) və τ (absis oxunda) asılılıq qrafiki qurulur. Alınmış düzxətli bucaq əmsalı tapılır və (4.16) tənliyinə əsasən sürət sabiti təyin edilir. Halbuki praktika belə çox sadə deyildir, çünki kimyəvi reaksiyalar çox sadə deyildirlər, kimyəvi reaksiyalar çox mürəkkəb marşurut ilə gedir və bu marşurutların getdiyi yolu tapmaq lazımdır. Adətən belə edirlər: reaksiyanın mümkün sxemi fərz edilir və sistemin differensial tənliyi tərtib edilir. Alınmış kinetik tənlik təcrübə dəlilləri ilə tutuşdurulur. Bu müqayisə nə qədər çox yaxın olarsa, bir o qədər müsbət haldır. Müqayisə edildikdə pis nəticə alınarsa, yeni sxem təklif edilir və yenidən differensial sistem tənliyi tərtib olunur. Mümkün qədər sxemin mürəkkəb olmaması yaxşıdır, əks halda sistem tənliyin inteqrallaşmasında böyük çətinliklər yaranır.

C katalizatoru iştirakı ilə kimyəvi reaksiyanın kinetik tənliyinin yazılışını nəzərdən keçirək. Hesablamanın sadə halını nəzərdən keçirək. Məsələn, A maddəsi B maddəsinə monomolekulyar çevrilir. Qəbul edirik ki, C katalizatoru reaksiyanın getməsinə aralıq birləşmənin əmələ gəlməsini sadələşdirir. Bu halda A-nın C ilə əlaqəsi sürətlə, AC-nin maddəyə çevrilməsi yavaş getməsi qəbul olunur. Bu fərziyyə bütün sxemin hesabını sadələşdirir, onunla yanaşı real haldan da uzaq deyildir. Reaksiyanın sxemini belə yazmaq olar:



Bu sxemə əsasən müşahidə olunan reaksiyanın sürətini aşağıdakı kimi ifadə etmək olar.

$$W = k_3[AC] \quad (4.18)$$

Bir çox hallarda AC-nin qatılığını təyin etmək olmur və buna görə də (4.18) tənliyindən onu yox etməliyik və yeni tənlikdə müşahidə edilə bilən A və B kəmiyyətləri (A və B kəmiyyətlərini həmişə ölçmək olar) olan ifadəni almalıyıq. Nəzərə alsaq ki, katalizatorun müəyyən hissəsi sərbəst halda ([C] halda) digər hissəsi isə əlaqələnmiş ([AC] halda) olduğundan maddənin balans tənliyi tərtib oluna bilər.

$$[C_0] = [C] + [AC] \quad (4.19)$$

Digər tərəfdən fərz etmişdik ki, (k_1) əmələ gəlməsi və aralıq birləşmənin AC parçalanması (k_2) tez getdiyindən, beləliklə birinci mərhələ üçün tarazlıq sabiti K_P -ni belə yazmaq olar.

$$K_P = [AC] / [A][C] \quad (4.20)$$

(4.19) və (4.20) tənliklərindən [AC]-ni təyin edə bilərik.

$$[AC] = K_P[A][C]_0 / (1 + K_P[A]) \quad (4.21)$$

və (4.18) tənliyində yerinə yazsaq,

$$W = k_3 K_P [A][C]_0 / (1 + K_P[A]) \quad (4.22)$$

Əlbəttə, ilk halda da A maddəsinin maddi balansını təyin edərdik.

$$[A]_0 = [A] + [AC] \quad (4.23)$$

Lakin bu sürətin tənliyini mürəkkəbləşdirərdi. Əgər A-nın qatılığı [C]-yə nisbətən böyükdürsə, onda adətən belə olur, (3.23) tənliyinə ehtiyac olmur. İndi (4.22) tənliyini nəzərdən keçirək. A-nın qatılığı artdıqca sürət müəyyən həddə qədər artmış olur. Bu hədd aşağıdakı şərtə olur.

$$K_P = [A] > 1 \quad (4.24)$$

Sonradan [A]-nın artımı sürətin artmasına səbəb olmur (sıfır tərtibli reaksiyalar), bu [A]-nın böyük qatılıqlarında da ola bilər, ancaq K_P -nin qiyməti də böyük olmalıdır. [A] və K_P -nin kiçik qiymətlərində isə yəni,

$$K_p=[A]<1 \quad (4.25)$$

Reaksiyanın sürəti qatılıq ilə mütənasib olaraq (bir tərtibli reaksiyalar) dəyişir.

$$W=k_3K_p[A] [C]_0 \quad (4.26)$$

Ancaq bu halda sürət sabitini qiymətləndirmək olar. Sadə monomolekulyar reaksiyanı nəzərdən keçirtdiyimizdən kütlələrin təsir qanununa əsasən sürət A-nın qatılığı ilə mütənasib olduğundan

$$W=K_{mü\ddot{s}}[A]_0 \quad (4.27)$$

(4.26) və (4.27) tənlikləri müqayisə edildikdə $K_{mü\ddot{s}}$ mütənasiblik əmsalı bərabərdir.

$$K_{mü\ddot{s}} = k_3K_p[C]_0 \quad (4.28)$$

Biz başqa şəkildə də, yəni birinci mərhələnin tarazlığını qəbul etmədən yanaşa bilərdik. Lakin onu qeyd etmək lazımdır ki, reaksiya zamanı AC aralığı birləşmələrin qatılığının çox az dəyişməsi, praktiki olaraq (reaksiyanın tarazlıq şərti) belə olur.

$$d[AC]/d\tau=0 \quad (4.29)$$

AC ifadəsini (4.17) sxemi və kütlələrin təsiri qanununa əsasən belə alırıq.

$$d[AC]/dt=k_1[A] [C]-(k_1+k_2)[AC] \quad (4.30)$$

(4.29) tənliyi şərtinə əsasən bu ifadə sıfıra bərabər olduğundan, alınmış cəbri tənliyi $[AC]$ -ə nisbətən həll etdikdə alırıq

$$[AC] = \frac{k_1}{k_2 + k_3} + [A] [C] \quad (4.31)$$

Yuxarıdakı kimi (4.31) tənliyini (3.18)-də yerinə yazsaq,

$$W = \frac{k_1k_3}{k_2 + k_3} + [A] [C] \quad (4.32)$$

Bu tənlikdən müşahidə olunan sürət sabitini alırıq,

$$k_{mü\ddot{s}} = \frac{k_1k_3}{k_2 + k_3} + [C] \quad (4.33)$$

Əgər k_3 sabiti k_2 -dən çox kiçikdirsə, onda (4.33) tənliyi sadələşərək belə ifadəyə keçir.

$$k_{\text{mü}} = k_3 \frac{k_1}{k_2} = k_3 K_p [C] \quad (4.34)$$

Beləliklə, (4.28) tənliyinə eyni ilə başqa yolla da gəlib çıxdıq.

İlk baxışdan kimyəvi reaksiyanın kinetikasi ilə məşğul olmayan tədqiqatçılar üçün darıxdırıcı və əhəmiyyətsiz görünür. Kimyəvi kinetika reaksiya sisteminin dərin tədqiqatında vacib amildir. Bu tədqiqatlar maddənin reaksiyaya girmə qabiliyyətinin müvafiq ölçüsünü və onunla yanaşı prosesin mexanizmi haqqında təsəvvürümüzün həqiqətdən uzaq olmadığını göstərir.

Reaksiyaların təsnifatı:

1. Reaksiyanın molekulyarlığı-reaksiyanın sürəti, elementar aktda iştirak edən hissəciklərin sayı kinetik tənliklərə görə seçilir.
2. Reaksiyanın tərtibi-reaksiya sürətinin qatılıqdan hansı tərtibdən asılılığını göstərir.

Elementar aktda iştirak edən molekulların (hissəciklərin) sayına əsasən birmolekullu (monomolekulyar), ikimolekullu (bimolekulyar), üçmolekullu reaksiyalar olur. Birmolekullu reaksiyalara misal olaraq $A \rightarrow M$ -molekulların sadə hissəciklərə parçalanması və izomerləşmə reaksiyalardır. İkimolekullu reaksiyalara misal olaraq $A+B \rightarrow M$ və $2A \rightarrow M$ ($H_2+J_2=2HJ$; $CH_3COOCH_3+H_2O \rightarrow CH_3OOH+CH_3OH$ və s.) və nadir hallarda üçmolekullu reaksiyalar olur. Məs. $A+2B \rightarrow M$ və ya $3A \rightarrow M$.

Molekulyarlıq elementar aktda iştirak edən molekulların sayını təyin etdiyindən bütün hallarda alınan məhsulların növü və miqdarı əhəmiyyət kəsb etmir.

Reaksiyanın tərtibi reaksiyanın kinetik tənliyini təyin edir və bu tənlikdə qatılıqların dərəcəsinin cəminə bərabər olur. Reaksiyalar bir, iki, sıfır və üç (ondan artıq olmur), kəsir tərtibli də olurlar. Mürəkkəb reaksiyalar üçün kəsir tərtibli müşahidə olunur. Sıfır tərtibli elə heterogen reaksiyalar da müşahidə olunur ki, reaksiyaya daxil olan maddələrin sürəti çox dəfələrlə kimyəvi əlaqənin

sürətindən artıq olur. Sıfır tərtibli reaksiyalarda sürət zaman ərzində sabit qalır, yəni $W = \text{const}$.

Reaksiyaların stexometrik tənliklərində, ancaq sadə reaksiyalar üçün tərtib və molekulyarlıq eyni ola bilər. Çox hallarda isə eyni olmur. Bu onunla izah olunur ki, reaksiyanın stexometrik tənliyi prosesi ümumi ifadə edir və bir qayda olaraq müxtəlif mərhələlərlə gedən reaksiyanın həqiqi mexanizmini ifadə etmir. Bundan başqa bəzi sadə reaksiyalarda reagentlərin birisinin qatılığı praktiki olaraq sabit qalır, kinetik tənliyə daxil olmur, onda reaksiyanın tərtibi azalır.

Hər bir reaksiyanın tərtibinin təyin edilməsi prosesin mexanizmasının aydınlaşmasına şərait yaradır. Reaksiyanın tərtibi xüsusi və ümumi olurlar. Reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılığının azalmasına görə təyin edildikdə reaksiyalar xüsusi tərtibli adlanır. Reaksiyanın xüsusi tərtiplərinin cəmi ümumini verir. Xüsusi tərtib bir neçə üsulla təyin edilir. Ən sadəsi yerinə yazmaq üsuludur. Bu metodun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, $C = f(\tau)$ asılılıq qiymətlərini müxtəlif tərtibli tənliklərdə yazıb və hansı tənlikdə sürət sabitlərinin sabit olmasına əsasən təyin edilir. Məsələn, efirin qələvi ilə sabitləşmə reaksiyasında zaman və qatılığın qiymət-ərini bir tərtibli tənlikdə yazdıqda k sabit kəmiyyət olmur (0,089; 0,077; 0,050; 0,039). Bu qiymətləri ikitərtibli tənlikdə yazdıqda k qiyməti praktiki olaraq sabit qalır (0,0070; 0,0067; 0,0069; 0,0066; 0,0006). Beləliklə, efirin qələvi ilə sabitləşmə reaksiyası ikitərtibliyədir.

Qrafiki üsulla tərtibin təyini üçün qatılığın zamandan asılı funksiya qrafiki qurulur. Hansı halda qatılığın zaman funksiyası

düz xətti verirsə, onda reaksiya üçün (kinetik tənlik $W \pm \frac{dC}{d\tau} = \kappa C$)

İgc-dən ikitərtibli reaksiyalar üçün ($W - \frac{dC}{d\tau} = kC_1C_2$; burada C_1 və

C_2 τ zamanında reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılığı) $-1/C$ və üçtərtibli üçün $(W - \frac{dC}{d\tau} = kC_1C_2 \dots C_3) - \frac{1}{C^2}$ olur.

Əgər $aA + bB \rightarrow rR + dD$ reaksiyası üçün xüsusi tərtib A -maddəsinə görə n_1 , B maddəsinə görə n_2 təyin olunubsa, onda reaksiya sürətinin diferensial tənliyi və sürət sabiti təyin olur.

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = \kappa c_A^{n_1} c_B^{n_2} \quad (4.35)$$

Digər metod ilk maddələrin qatılığının yarım çevrilmə zamanından asılılığına əsasən tərtib təyin edilir. İlk maddənin yarısının çevrilmə zamanına yarım çevrilmə vaxtı deyilir. Əgər $c=c_0/2$ kəmiyyətini bir, iki, üç tərtibli (və ya C -nin yerinə $x = \frac{a}{2}$) reaksiyaların kinetik tənliklərində yazdıqda aşağıdakıları almaq olar:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln 2; \quad \tau_{1/2} = \frac{k}{k_2} \frac{1}{c_0}; \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{2k_3} \frac{1}{c_0^2} \quad (4.36)$$

Buradan görünür ki, bir tərtibli reaksiyalar üçün yarım çevrilmə zamanı ilk qatılıqdan asılı deyildir, ikitərtibli reaksiyalar üçün ilk qatılıqla tərs mütənasib, üçtərtibliyə isə ilk qatılığının kvadratı ilə tərs mütənasib asılıdır.

Beləliklə, təcrübi yolla ilk qatılığın dərəcəsini yarımçevrilmə zamanında mütənasib asılılığına əsasən müəyyən etmək lazımdır. Məsələn, ammoniumun sidik cövhəri parçalanması reaksiyasında aşağıdakı nəticələr alınmışdır.

$$C_0=0,2\text{kkal/m}^3 \quad \tau_{1/2} = 9,45$$

$$C_0=0,1\text{kkal/m}^3 \quad \tau_{1/2} = 19,5$$

$$C_0=0,05\text{kkal/m}^3 \quad \tau_{1/2} = 37,03$$

Yəni, $\tau_{1/2} = \frac{1}{C_0}$ və bu reaksiya ikinci tərtibdəndir.

Vant-Hoff metodu aşağıdakından ibarətdir. Reaksiyanın ilk anında $a-x \approx a$ qəbul etmək olar. Onda kinetik tənlik aşağıdakı

kimidir. $W_0 = dQ/d\tau = ka^n$; n -reaksiya tərtibidir. W_0 -reaksiyanın ilkin qatılığıdır. İki təcrübə aparılır, maddələrin ilkin qatılığına əsasən tərtib təyin olunur. İlk qatılıq a_1 və a_2 -dir. Onda birinci və ikinci təcrübədən reaksiyanın sürəti aşağıdakı kimidir.

$$-\frac{da_1}{d\tau} = ka_1^n; \quad -\frac{da_2}{d\tau} = ka_2^n \quad (4.37)$$

Bu tənliklər inteqrallandıqda,

$$n = \frac{\lg \frac{(da_1)}{d\tau} - \lg \left(\frac{da_2}{d\tau} \right)}{\lg a_1 - \lg a_2} \quad (4.38)$$

Kimyəvi reaksiyanın sürəti qatılıqdan başqa temperaturdan da asılıdır. Bir qayda olaraq temperatur artdıqca reaksiyanın sürəti artır. Ancaq çox kiçik sayda reaksiyalar üçün temperatur artdıqca reaksiya sürəti azalır və ya ləngiyir. Reaksiya sürətinin temperaturdan asılılığın təyini üçün reaksiya sürətinin temperatur əmsalı γ kəmiyyətindən istifadə edilir. Bu kəmiyyət temperaturun 10^0C artımında sürətin neçə dəfə artmasını xarakterizə edir.

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} \quad (4.39)$$

Burada,

k_t və k_{t+10} t və $t+10$ temperaturda reaksiya sürətidir.

Bir çox homogen reaksiyalar üçün temperaturun 10^0C artması sürəti 2-4 dəfə artırır. Yəni $\gamma = 2-4$ (Vant-Hoff qaydası). Daha dəqiq sürət sabitinin temperaturdan asılılığı aşağıdakı kimi ifadə edilir.

$$k = Ae^{-B/T} \quad (4.40)$$

Burada,

A və B – empirik sabitləridir.

Əgər A sabitini $\ln K_0$ ilə əvəz etsək, B -ni isə E/R ilə əvəz edərək. Onda Arrenius tənliyi alarıq,

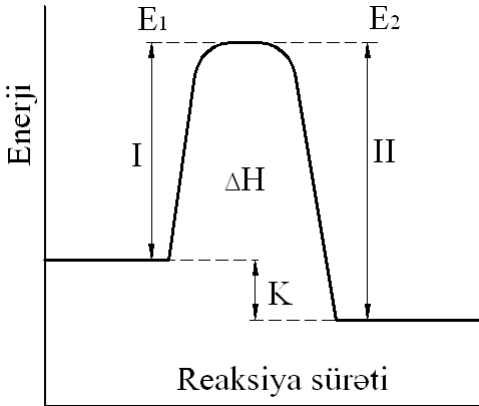
$$k = ke^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{və ya} \quad \ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad (4.41)$$

Burada,
 k_0 - kəmiyyəti eksponensial əvvəlki vurğudur.

4.3. Aktivləşmə enerjisi.

(4.40) tənliyi sadə homogen və bir çox heterogen reaksiyalar üçün sürətin temperaturdan asılılığını ifadə edir. Bu tənliyin izahı üçün Vant-Hoff və Arrenius reaksiyalarının mexanizmində aktivləşmə enerjisindən istifadə etmişlər.

İzotermiki reaksiyalarda reaksiyaya girən maddələrin aktivləşmə enerjisinin dəyişməsi şəkl 4.1 göstərilmişdir. I səviyyə ilkin maddəyə, II-səviyyə reaksiya məhsuluna müvafiqdir. Reaksiya gedişində sistemin enerjisi K nöqtəsinə qədər artır, sonradan II səviyyəyə qədər azalır. Reaksiya gedişində energetik baryeri aşır. Bu elə bir kəmiyyətdir ki, ilk maddənin reaksiyaya girməsi üçün əlavə minimal enerjini E_1 (aktivləşmə enerjisi) xarakterizə edir.

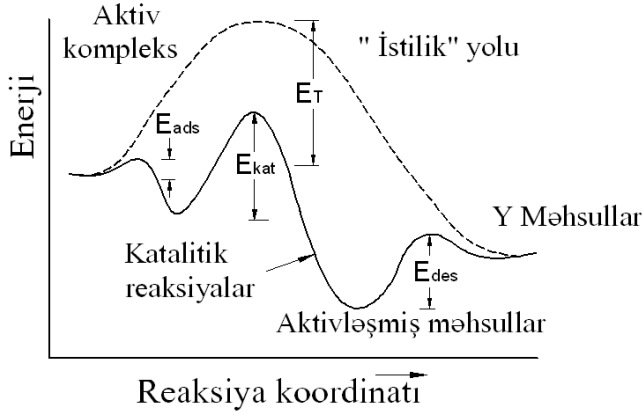


Şəkl.4.1. Ekzotermiki reaksiyanın enerji dəyişikliyi.

Əks istiqamətdə reaksiya getdikdə aktivləşmə enerjisi E_2 -ə bərabər olur. E_2-E_1 fərqi reaksiyanın istiliyinə bərabərdir. Ümumiyyətlə, reaksiyanın getməsi üçün molekulların sadə toqquşması kifayət deyildir. Məsələn, 1 atm. təzyiqdə və 500 K (adi kimyəvi reaksiya şəraitində) molekulları toqquşması 1 san-də 1sm^3 -də 10^{28} -ə bərabərdir. Bu

onu göstərir ki, hər bir molekula 1 saniyə ərzində milyard dəfə görüşmə ehtimalındadır. Əgər adi toqquşma reaksiyanın getməsinə kifayət olarsa, onda çox kiçik bir zamanda reaksiya gedərdi. Ehtimalki, kimyəvi reaksiya hər bir toqquşma zamanında getmir və onun getməsi üçün əlavə şərtlərin yerinə yetirilməsi tələb olunur. Kimyəvi reaksiyanın getməsi üçün reaksiyada iştirak edən maddələrin rabitəsinin qırılması lazımdır ki, reaksiyada məhsul molekulunun qurulması mümkün olsun. Adətən yeni rabitələr əvvəlkinə nisbətən möhkəm olurlar və nəticədə enerji udumu olur, lakin əvvəlcədən rabitənin zəifləməsi və qırılması üçün müəyyən qədər enerji sərf etmək lazımdır. Bu enerji molekulun orta istilik enerjisindən çox olur. Buna görə də görüşən molekullar mümkün enerjiyə malik olmadığından rabitənin qırılması və reaksiyanın getməsi baş vermir. Ancaq toqquşma zamanı aktivləşmə enerjisindən artıq enerjiyə malik molekullar reaksiyaya girir. Müəyyən yüksək nisbi toqquşma sürətinə malik olan halda molekullar toqquşmalıdırlar. Bu hərəkətin kinetik enerjisinin hesabına energetik baryeri dəf edə bilər. Molekula əlavə enerjini hər hansı bir yolla ala bilər, məsələn, enerji şüalanmasının udulması hesabına. İstənilən katalitik reaksiya $X \rightarrow Y$ ardıcıl mərhələlərdən ibarətdir. Hər birisinin getməsi üçün aktivləşmə enerjisi lazımdır. Heterogen reaksiyaların kordinat boyunca enerji dəyişikliyi şəkl.4.2-də göstərilir. İlk halda qeyri katalitik «istilik» yolunu nəzərdən keçirək. Reaksiyanın getməsi üçün X molekulun potensial enerjisi energetik baryeri E_T -ni keçməlidir. Katalitik reaksiya isə üç mərhələdən ibarətdir. Birinci X-katalizator (xemosorbsiya) kompleksinin yaranması, hansı ki, aktivləşmə enerjisinə $E_{ads.}$ bərabər olur. İkinci mərhələ X-katalizator $\rightarrow Y$ katalizator aktivləşmə enerjisi $E_{kat.}$ və nəhayət, üçüncü $E_{des.}$ aktivləşmə enerjisi ilə desorbsiyadır. $E_{ads.}$, $E_{kat.}$, $E_{des.}$ enerjilər E_T -dən çox az olur.

Reaksiyanın sürəti aktivləşmə enerjisindən asılı olduğundan onda katalitik reaksiya verilmiş temperaturda «istilik» reaksiyasından tez gedir.



Şək 4.2. Kimyəvi reaksiyanın energetik baryeri.

Energetik baryer və «aktiv» molekullar haqqında anlayış bir sıra faktorlarla izah olunur.

1. Kimyəvi reaksiya həmişə lazımi sürətdən yavaş gedir. Məs., HJ parçalanmasında toqquşan molekulardan $2 \cdot 10^{17}$ -dən ancaq biri H_2 və J_2 əmələ gəlməsinə səbəb olur.

2. Termodinamiki mümkün reaksiyalar reagentlərlə əlaqələnmədən də təmasda ola bilərlər. Məsələn, H_2+O_2 otaq temperaturunda, suyun sintezi ($\Delta G=-456kC$) böyük sürətlə ancaq katalizator iştirakı ilə olur.

3. Toqquşanların sayı temperaturun kök altı ilə mütənasibdir, reaksiyanın sürəti (4.18) tənzimindəki kimi, yəni müqayisə olunmadan da çox tez gedir.

Aktivləşmə enerjisinin təyini.

Arrenius tənzimində verilmiş reaksiya üçün iki sabit vardır. Əgər sürət sabitləri k_1 və k_2 , T_1 və T_2 temperaturda təcrübi yolla təyin olunarsa, onda reaksiyanın aktivləşmə enerjisini təyin etmək olar. İki sistem tənzimiyə həll etdikdə

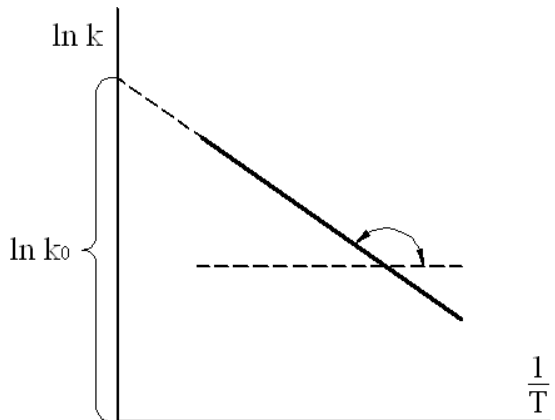
$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_1}; \quad \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_2} \quad (4.42)$$

Onda alarıq:

$$E = - \frac{R(\ln k_1 - \ln k_2)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (4.43)$$

$\ln k$ və $1/T$ kəmiyyətləri (4.42) tənliyində birinci dərəcədən olduğundan, aktivləşmə enerjisini təcrübi dəlillər əsasında $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ asılılıq qrafikini qurmaq ilə tapmaq olar. Bunun əsasında $E = -R \operatorname{tg} \alpha$ təyin edilir.

Qrafikdə $\ln k_0$ sabiti düz xəttin ordinat oxunun kəsişdiyi nöqtəyə əsasən tapılır. Cədvəl 4.1-də bəzi reaksiyalar üçün aktivləşmə enerjilərinin qiymətləri verilmişdir. Birinci iki reaksiya valent doymuş molekullu hissəciklərin əlaqələrinə aiddir. Belə reaksiyaların aktivləşmə enerjiləri nisbətən böyükdür və rabitə enerjisinin ölçülən həddindədir. Digər üç reaksiya isə atom və ya radikalların iştirakı ilə gedir. Bu valent doymuş hissəciklərin sərbəst valentlik hesabına reaksiyaların getməsinə sadələşdirir. Bu qrup reaksiyaların aktivləşmə enerjilərinin qiyməti nisbətən azdır.



Şək.4.3. Qrafiki üsulla aktivləşmə enerjisinin təyini.

Cədvəl 4.1. Bəzi reaksiyalar üçün aktivləşmə enerjiləri.

Reaksiyalar	E, kC/mol
$H_2+J_2\rightarrow 2HJ$	163
$NOCl+ NOCl\rightarrow 2NO+Cl_2$	109
$H'+H_2\rightarrow H_2+ H'$	35,6
$OH+H_2\rightarrow H_2O+ H'$	41,8
$CH_3+C_2H_6\rightarrow CH_4+C_2H_5$	43,5

4.4. Katalizatorların seçilməsi və təsnifatı.

Bütün kimyəvi elementlər və maddələr praktiki olaraq bu və ya digər dərəcədə katalitik aktivliyə malikdirlər. Effektiv katalizatora misal olaraq təbii minerallarla yanaşı sadə metallar, oksidlər, üzvi maddələr və çox mürəkkəb birləşmələri göstərmək olar. Katalizatorların təsir sahəsi çox genişdir, otaq temperaturundan çox yüksək temperatura qədər, vakuum və yüksək təzyiq altında, sadə, ancaq bir istiqamətdə gedən qeyri üzvi maddələrin yüksək seçiciliyə malik üzvi maddələrin alınması, müxtəlif bir neçə mərhələli mürəkkəb prosesləri göstərmək olar. Fiziki xassələrinə görə katalizatorlar homogen və heterogenə bölünürlər.

XX əsrin 40-cı illərində katalizatorların təsnifatı istiqamətində fərdi karbohidrogenlərin oksidləşməsi üçün müəyyən qanunauyğunluğun olması qeyd olunmuşdur. Katalizator kimi çoxlu sayda oksidlər və şpinel tipli birləşmələrdən istifadə edilmişdir. Bu aparılmış tədqiqatlar əsasında aşağıdakı nəticələr əldə olunmuşdur:

1. Oksidləşmə-reduksiya tipli çoxlu sayda katalitik reaksiyalar üçün ağ rəngli kontakt kütlələr yüksək katalitik sürətlənməyə malik olurlar;
2. Tünd rəngli kontakt kütlələr katalitik sürətləndirici olurlar;
3. Rəngli kontakt kütlələr daxilində bir atom keçid elementi olarsa, katalitik aktivlik çox artır;
4. Ağ rəngli keçid və başqa elementlər oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına çox təsir göstərmirlər;
5. Binar oksid birləşmələri (ilk növbədə şpinel tipli birləşmələr) - maqnetitlər, alüminatlar, xromitlər və b. bir qayda

olaraq fərdi oksidlərə nisbətən yüksək katalitik aktivliyə malikdirlər.

Bu təsnifatın müəyyən dərəcədə doğruluğu əsasında aşağıdakı ümumiləşdirilmiş ardıcılıq təklif olunmuşdur.

- I. Qonur – qara NiCr_2O_4 ; MnCr_2O_4 ; CoCr_2O_4 ;
 CuCr_2O_4 ; $\text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{MgO}$; \rightarrow çox aktiv
 $\text{MnFe}_2\text{O}_4 + \text{MnO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
- II. Qara ZnCr_2O_4 ; $\text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{HgO}$;
 $\text{MnCr}_2\text{O}_4 + \text{MnO}_2$; $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$; \rightarrow aktiv
Qara-yaşıl Cr_2O_3
- III. Qonur Bi_2O_3
- IV. Sarı CdO , WO_3 \rightarrow az aktiv
- V. Ağ-sarı ZnO
- VI. Ağ gillər, şüşə SiO_2 \rightarrow oksidləşmə reaksiyalarında CuO , MgO , Al_2O_3 və b. aktiv deyildirlər. Krekinqə uğradırlar.

Bir tərəfdən tədqiq olunmuş bərk cisimlərin katalitik aktivliklərin əlaqəsi digər tərəfdən onların spektrin görünən sahəsində rəngli dəyişməsi, ultrabənövşəyi və ya infraqırmızı sahədə udulmasını əks etdirən elektron quruluşu arasındakı müəyyən əlaqənin olmasından irəli gələrək S.Z. Roqinskiy hipotez irəli sürmüşdür, yəni tədqiq olunan kontakt kütlənin katalitik xassəsi elektronların əlavə yarımkeçirici səviyyələrinin olmasından irəli gəlir. Məlumdur ki, bu səviyyələr çox hallarda bərk cisimlərin tərkibində qalıqların vaxtında məlum olması və stexiometriyadan meyl etməsi ilə əlaqədardır.

Katalizatorların iki böyük qruplara bölünmə təsnifatı Berselius vaxtında olan məlum katalitik təsirin mahiyyətini aydınlaşdırdığı kimidir. Bu mahiyyət maddənin elektron quruluşu ilə və ya Berselius dediyi “materianın elektrik münasibəti” kimidir.

İki qrup katalizatorlar arasındakı aralıq xemosorbsiyanı həyata keçirən fərq müxtəlif tipli elektrik yüklü hissəciklərin- elektronlar və ionlar hesabına olur. Buna görə katalitik təsir eyni zamanda kimyəvi tərkib və hissəciklərin yerdəyişmə enerji və miqdarına təsir edən fiziki halının funksiyasıdır.

Maddənin elektron quruluşuna əsasən bu təsnifat katalizatorun kimyəvi tərkibini və fiziki halının rolunu təyin edir.

S.Z. Roqinskiyin təsnifatına görə katalizatorlar ancaq iki qrupa bölünürlər. Təbii ki, sistemin bütün müxtəlif aktivliyi və seçiciliyinin təsiri nəzərə alınmır. S.Z. Roqinskiy yarımqeçiricilərin fizikasına və D.İ. Mendeleeyevin dövrü sisteminə əsaslanaraq, elektron xassəsinə malik aktiv maddələrin dairəsini cızmaq olar. Belə ki, S.Z. Roqinskiy katalizatorların seçilməsinin ilk istiqamətinin sxemini vermişdir. Birinci maddələrin aktivliyini tədqiq edərək müxtəlif birləşmələrin-oksidlər, sulfidlər, telluridlər və s. D.İ. Mendeleeyev cədvəlində tutduğu yer əsasında, ikinci istiqamət isə katalizatorların kimyəvi tərkibi, xüsusiyyətinin tədqiqi, yəni aktiv səthin formalaşmasına müxtəlif kimyəvi faktorların təsiridir.

Kontakt kütlə xassəsinin elektron quruluşu onun D.İ. Mendeleeyev cədvəlində tutduğu yer ilə əlaqəsi təbiidir. Bu istiqamətdə aparılan tədqiqatlar məlum müsbət nəticəni vermişdir. Spirtlərin parçalanma reaksiyasında oksidlər və ikinci qrup metal sulfidləri (Be, Mg, Zn, Cd, Hg) əsasən D.İ. Mendeleeyev elementlərin cədvəlində tutduğu yer ilə əlaqədar olur.

Aparılmış çoxlu tədqiqatlar əsasında oksidlər üzərində spirtlərin dehidratlaşma və dehidrogenləşməsinin nisbəti oksidin təbiətindən və reaksiyanın aparılma temperaturundan, adsorbsion lay yarananda səthin doyma dərəcəsindən və katalizatorun hazırlanma şəraitindən asılıdır. Məs. prosesin temperaturunun dəyişməsi ilə reaksiyanın istiqamətinin dəyişməsi, həqiqi keçiriciliyin müəyyən temperaturda başlanmasından irəli gəlir. Katalizatorun hazırlanma üsulunda yaranan dəyişiklik bərk cismin faza dəyişikliyi ilə əlaqədardır. Buna əsasən müəyyən olunmuş mülahizələrə görə katalitik proseslərin gedişinə turşu və əsas xassələrin nisbətindən təsirdən spirtlərin parçalanma istiqaməti katalizatorunun elektron və turşu - əsas xassələri əsasında müəyyən olunur və katalizatorun faza halından az dərəcədə asılı olur.

Q.K.Boreskov göstərmişdir ki, katalizatorların seçilməsində D.İ.Mendeleeyevin elementlərin dövrü sistemi cədvəli əsas kimi təklif oluna bilər. Onlar göstərmişlər ki, heterogen katalitik

reaksiyalarda bütün katalizatorların tərkibi müxtəlif, ümumi cəhət isə onların tərkibində D.İ. Mendeleev cədvəlinin ikinci hissəsində yerləşən elementlərdən biri, yəni müəyyən qədər örtüyü doymamış element olmalıdır. Digər əsas qrup katalitik proseslər turşu-əsas kataliz olub yüksək turşuluğa malik aktiv sənaye katalizatorlarından bor, flor, alüminium, silisium, fosfor, kükürd və başqa elementləri göstərmək olar. Bu tip reaksiyaların getməsi reaksiyaya daxil olan maddələrin katalizator ilə aralıq porolitik əlaqə yarandığından və ya katalizator elementinin doymamış elektron cütü ilə əlaqə yarandığından irəli gəlir. Birinci halda katalitik aktivlik protonun reagentə (turşu kataliz) yüngül keçməsindən və ya reagentdən protonu (əsas kataliz) qoparmadır. Bir çox proseslər üçün katalizatorların aktivliyi ilə turşu-əsas xassələri arasında müəyyən qədər dəqiq asılılıqların olması müəyyən olunmuşdur. Tədqiqatlar əsasında qəbul olunmuşdur ki, dövrü sistemin sonundakı element birləşmələri turşu katalizdə aktivdirlər. Elementin elektromənfiliyi turşu xassəsi ilə mütənasib dəyişir.

Katalizatorların hazırlanmasında və işlənilməsində S.Z. Roqinskiyin təsnifatı böyük rol oynamışdır. S.Z. Roqinskiy katalizatorların seçilməsini aşağıdakı ümumi sxem ilə ifadə etmişdir.

I. Məlum katalizatorlar arasında seçim:

- A. Məlum reaksiyalar üçün.
- B. Analoji məlum reaksiyalar üçün.
- C. Yeni reaksiyalar üçün.

II. Yeni katalizatorların seçilməsi:

- A. Yaxşı məlum reaksiyalar üçün.
- B. Analoji yaxşı məlum reaksiyalar üçün.
- C. Yaxşı məlum reaksiyalar arasında analoqu olmayan yeni tip reaksiyalar üçün.

Hazırda katalizatorların seçilməsi üçün heç bir qanuna uyğunluq demək olar ki, yoxdur. Katalizatorların təbiəti ilə onların reaksiya sürəti artırmaq qabiliyyəti arasındakı asılılıq çox dar

qrup reaksiya və katalizatorlar üçün müəyyən olunmuşdur. Adətən ion və ya metallik rabitəyə malik olan bərk maddələr katalitik aktivliyə malikdirlər. Kovalent üzvü birləşmələr bir qayda olaraq katalitik aktivliyə malik olmurlar. Katalizatorlara qoyulan əsas tələbat reaksiya şəraitində onun quruluşunun sabit qalması; məsələn, metallar reaksiya prosesində qeyri aktiv birləşməyə çevrilməməlidir.

Metalların, oksidlərin və turşuların bir sıra mühüm praktik əhəmiyyətli reaksiyalarda istifadəsi cədvəl 4.2.-də göstərilmişdir.

Cədvəl 4.2. Heterogen katalizatorların funksiyalarına görə təsnifat

Turşular		Metal ilə turşular	
funksiya	misallar	funksiya	misallar
Hidratlaşma	turşu qətranları	İzomerləşmə	Pt/turşu daşıyıcı
Polimerləşmə	H ₃ PO ₄ /daşıyıcı	Hidrogenaliz	Pd (seolit)
Krekinq	SiO ₂ -Al ₂ O ₃		
Dismutatsiya	H-seolit		

Metallar		Metal oksidləri	
funksiya	misallar	funksiya	misallar
Hidrogenləşmə	Ni, Pd	Parsial	Mürəkkəb molibdatlar
Hidrogenoliz	Pt (Cu)	Oksidləşmə	Polimetallik qarışıqlı oksidlər
Oksidləşmə	Ag, Pt	Dehidrogenləşmə	Fe ₂ O ₃ , ZnO, Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃

Hidrogenləşmə reaksiyasında əsasən hidrogenin disosiasiyası nisbətən zəif adsorbsiya olunmuş metal üzərində gedir. Bunlara VIII qrup elementləri (Fe, Co, Ni və platin və s.) və Cu (IB qrup) aid etmək olar. Hidrogenin adsorbsiyasına metalların tərkibində olan qalıqlar, səthdə adsorbsiya olunmuş müxtəlif molekullar təsir edirlər. Məsələn, müəyyən şəraitdə hidrogen təmiz misin səthində pis adsorbsiya olunur, lakin səthdə karbon çökdükdə onun adsorbsiyası olduqca artmış olur. Bütün hidrogenləşmə reak-

siyalar homolitik tiplidirlər, yəni, fərz olunur ki, yüklənmiş aralıq birləşmə əmələ gəlir.

Bəzi metallar oksigeni xemosorbsiya edərək oksidləşmə reaksiyasını aktivləşdirir, lakin bir çox metallar bu reaksiyalarda istifadə olunmurlar çünki, onlar bir qayda olaraq oksidə çevrilirlər. Qızıl, gümüş və platin qrup elementləri (Ru, Rh, Rd, Os, Pt) oksidləşməyə qarşı çox davamlıdırlar. Qızıl oksidləşməyə çox passiv olduğundan bu oksidləşmə reaksiyalarında istifadə edilmir. Osmium, iridium və ən çox əhəmiyyətli olan platin və palladium nadir metallardır. Qeyd etmək lazımdır ki, oksidləşmə reaksiyasında bir çox oksidlər aktivdirlər.

Metalların səthində oksigen hidrogenə nisbətən bərk adsorbsiya olduğundan oksidləşmə reaksiyası üçün hidrogenləşməyə nisbətən yüksək temperatur tələb olunur.

Oksid katalizatorlarını iki qrupa bölmək olar. Oksigen qəfəsi ilə zəif əlaqədə olan ion quruluşuna malik oksidlər, onlar partial oksidləşmə reaksiyalarında aktiv olurlar. Katalizatorun səthində oksigenin miqrasiyası nəticəsində qeyri stexiometrik oksidlər alınır, metal ilə oksigenin nisbəti reaksiya qarışığından asılı olaraq dəyişmiş olur.

İkinci qrup dehidrogenləşmə katalizatorlarıdır, oksigen ilə əlaqə çox möhkəm olduğundan hidrogenin təsirindən reaksiya şəraitində metala qədər reduksiya olunmur. Oksidləşmə prosesinin katalizatorları dehidrogenləşmə prosesində aktiv deyildirlər. Xrom oksidi və bəzi başqa oksidlər bifunksional təbiətlidirlər, onlar turşu tipli reaksiyaların sürətini artırır. Dehidrogenləşmə prosesi zamanı adətən katalizatorun səthi koklaşdığından metallik katalizatorlardan istifadə olunmur.

Bir çox bərk maddələr turşu xassəli olduğundan eyni ilə qeyri üzvi turşular kimi katalitik aktiv olur. Quruluşunda iki və bir neçə element bir-birilə oksigen vasitəsilə möhkəm əlaqə yaradan maddələri bərk turşular adlandırırlar. Belə birləşmələrə misal olaraq amorf alümosilikatlar, müxtəlif seolitlər, kristallik alümosilikatlar, alüminium oksidlərini göstərmək olar. Bərk turşular alümi-

nium oksidini müxtəlif üsullarla emal etməklə, quruluşuna halogenlər daxil etməklə alınır. Metalların sulfatları və fosfatları hidrat formasında praktiki olaraq turşuluğa malik olmayırlar, qızdırdıqdan sonra turşu mərkəzləri yaranır, lakin turşuluq böyük olmur. Turşuluğun yaranması tədricən suyun ayrılması ilə əlaqədardır. Turşu katalizində katalizatorun kimyəvi tərkibinin əhəmiyyəti çox olur. Əsas turşuluğun gücü və təbiəti çox böyük əhəmiyyət kəsb edir, yəni Lyuis və Brensted turşu mərkəzlərinin olması ilə əlaqədardır.

Parafinlərin hidrokrekinqi və izomerləşmə reaksiyasında istifadə edilən katalizatorlar həm metallik, həm də turşu funksiyalı olub iki müxtəlif aralıq mərhələli reaksiyaların sürətini artırır. Əsas rol katalizatorların quruluşlarının dəqiq konstruksiya olunması, hazırlanma mərhələsi aktivliyə, seçicilik və stabilliyə öz müsbət təsirini göstərir.

V Fəsil . SƏNAYE HETEROGEN KATALİZATORLARI.

Heterogen katalizatorların qeyri adi xəssəyə malik olmaları səthın çox böyük olmasından irəli gəlir. Onlar müxtəlif məsaməli, ümumi sahəsi 1 qram katalizatorlarda 500-600 m² bərabər olur. Çox hallarda böyük sahəyə malik olan oksidlər daşıyıcı rolunu da oynayırlar. Metallik katalizatorlar, hissəcikləri böyük olmayan klaster formada çökürlər. Bu da reagentin qaz və ya maye fazada katalitik metal ilə effektiv əlaqədə olmasını təmin edir. Bəzi heterogen katalizatorların böyük səthə malik olmalarına baxmayaraq, ümumi səthın ancaq çox kiçik hissəsini aktiv mərkəzlər təşkil edir. Ümumiyyətlə, qeyd etmək lazımdır ki, aktiv mərkəzlər bir qayda olaraq ümumi səthın 2-3%-ni təşkil edirlər. Aktiv mərkəzlərin quruluşunun intensiv tədqiqi ən aktual problemlərdəndir.

5.1. Heterogen katalizatorlar.

Sənaye katalizatorlarını metallik, oksid və seolitlər təşkil edirlər. İlk sənaye prosesində SO₂-nin SO₃-ə oksidləşmə prosesində heterogen katalizator kimi platindən istifadə edilmişdir. Bu üsulla alınmış SO₃ sonradan bu turşunun sulu məhlulunda həll olaraq sulfat turşusuna çevrilir. Bu proses 1875-ci ildə kamera üsulu ilə sulfat turşununun alınması əvəzinə sənayedə tətbiq olunmuşdur. Bu prosesdə homogen katalizator kimi azot oksidindən istifadə edilmişdir. Platin katalizatorun mənfə cəhəti kükürd şəraitində tez zəhərlənməyə malik olmasıdır. Sonralar zəhərlənməyə qarşı daha davamlı olan silikat daşıyıcı üzərində hopdurulmuş vanadium oksidi və kalium sulfat qarışığı katalizatorundan istifadə edilmişdir. Hazırda da sənayedə kükürd oksidinin oksidləşməsi prosesində bu katalizatordan istifadə olunur.

1903-cü ildə Ostvald azot oksidinin alınması üçün platin şəbəkəsinin üzərində ammoniyakın oksidləşməsi və sonradan onun azot turşusunun alınmasında istifadə etmişdir. 1908-1917-ci illərdə Boş azot və hidrogendən ammoniyakın alınmasını sənayeyə tətbiq etmişdir. 1923-cü ildə karbon oksidi ilə hidrogendən metanolun

sənaye miqyasında istehsalı başlanılır, 30-cu illərdə isə Fişer-Tropş sintez-qaz metodu təklif olunur. Bu proses iki mərhələdən ibarətdir. Əvvəlcə kömür qazlaşdırılır, yəni su buxarı ilə oksigenin reaksiyasından hidrogen və CO alınır. Bu qarışıq dəmir və kobalt tərkibli katalizator üzərində maye yanacağa çevrilir. 1890-cı illərdə Almaniyada metanolun formaldehidə katalitik çevrilməsi, 1920-1928-ci ildə benzolun malein anhidridinə çevrilməsi prosesi tətbiq olunur. Etilenin etilen oksidinə çevrilməsi 1937-ci ildə «Yunion karbayd» firması tərəfindən tətbiq olunur.

Neftdən yanacağın alınmasının sənayedə tətbiqini tapmış ilk katalitik proses katalitik krekinq olmuş və proses sənayedə 1937-ci ildə tətbiqini tapmışdır. Krekinq prosesi üçün ilk katalizator sulfat turşusu ilə işlənmiş gil olub və sonradan isə alümosilikat katalizatoru ilə əvəz olunmuşdur. İkinci dünya müharibəsi ərəfində alümomolibden katalizatoru üzərində parafinlərin dehidrotsiklləşməsi ilə benzinin oktan ədədini artırmağa nail olmuşlar. XX əsrin 50-ci illərində oktan ədədini artırmaq üçün riforminq prosesi təklif olunur və katalizator kimi platindən istifadə edilir.

1973-1974-cü illərdə neftə məhdudiyət qoyulmasından irəli gələrək kömürdən sintetik benzinin alınması istiqamətində elmi işlərin aparılması başlandı. Lakin bu üsul ilə alınan sintetik benzin neftdən alınan benzindən çox baha başa gəldiyindən elmi tədqiqatların aparılması dayandırıldı.

Praktiki əhəmiyyətli proseslərdən birisi hidrogenləşmə prosesidir. Bu katalitik proseslərdə nikel katalizatoru üzərində bitki yağlarının marqarinə, piylərə və başqa qida məhsullarına çevrilməsini göstərmək olar. Digər praktiki əhəmiyyətli katalitik proseslərdən dehidrogenləşməni, bu prosesdə kimya və neft kimya üçün əhəmiyyətli monomerlərin alınmasını göstərmək olar. Sənaye miqyasında stiroulun etilbenzoldan dəmir oksidi tərkibli katalizator üzərində alınması, alkanlardan olefinlərin alınmasını, əsasən butandan alümoxtrom katalizatoru üzərində butadienin alınmasını xüsusi ilə qeyd etmək lazımdır. Sonralar yeni katalitik proses-

lər işlənildi və bir çoxu sənayedə öz tətbiqini tapdılar. Sənaye əhəmiyyətli heterogen proseslərin katalizatorları və reaktorların növlərinin bəzi göstəriciləri cədvəl 5.1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 5.1. Bəzi heterogen sənaye katalizatorları.

Reaksiya	Katalizatorlar və reaktorların növü
Dehidrogenləşmə	
$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + C_4H_6$ butan \rightarrow butenlər + butadien butenlər $\rightarrow C_4H_6$ (butadien)	$Cr_2O_3-Al_2O_3$ (tərpənməz layda tsiklik proseslər) Fe_2O_3 xrom oksidi və kalium karbonat ilə promotorlaşmış və ya $Ca_8Ni(PO_4)_6$ - (buxarı iştirakı ilə tərpənməz layda)
$C_6H_5C_2H_5 \rightarrow C_6H_5CH=CH_2$	Fe_2O_3 katalizatoru Cr_2O_3 və K_2CO_3 ilə promotorlaşmış (tərpənməz lay)
CH_4 və ya digər k/h + $H_2O \rightarrow CO + H_2$ (su buxarı ilə konversiya)	Ni daşıyıcı üzərində (tərpənməz lay)
$(CH_3)_2CHOH \rightarrow CH_3COCH_3 + H_2$ $CH_3CHOH C_2H_5 \rightarrow CH_3CO C_2H_5 + H_2$	ZnO
Hidrogenləşmə	
Qida piyləri və yağlar	Ni-Reney və Ni-daşıyıcı üzərində (axın və ya statik maye fazalı reaktorlarda)
Müxtəlif üzvi reaktivlərin hidrogenləşməsi	Pd kömür üzərində (axın və ya statik maye fazalı reaktorlarda)
$C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$	Daşıyıcı üzərində Ni və ya qiymətli metallar
$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	Fe katalizator promotorlar isə Al_2O_3 , K_2O , CaO və Mg (tərpənməz lay, adiabatik rejim)
$C_2H_2 \rightarrow C_2H_6$	Pd Al_2O_3 üzərində və ya nikel sulfid daşıyıcı üzərində (tərpənməz lay, adiabatik rejim)

Oksidləşmə	
$\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ $2\text{NH}_3 + \frac{5}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{SiO}_2$ üzərində (tərpənməz lay, adiabatik rejim) 90% Pt + 10% Rh (məfil şəbəkə) oksidləşdirici mühit
$\text{NH}_3 + \text{CH}_4 + \text{hava} \rightarrow \text{HCN}$	90% Pt + 10% Rh (məfil şəbəkə) reduksiyaedici mühit
C_{10}H_8 və ya $1,2 \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$ (naftalin və ya o-ksilol+hava \rightarrow ftal anhidridi)	Daşıyıcı üzərində çökdürülmüş V_2O_5 (tərpənməz laylı borulu reaktor)
$n\text{-C}_4\text{H}_8$ və ya $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$	Daşıyıcı üzərində çökdürülmüş V_2O_5 (borulu reaktor)
$\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_2)_2\text{O}$	Çökdürülmüş Ag
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2 \text{ və ya } \text{H}_2\text{O}$	Ag və ya $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoOs}$
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO} \text{ və ya } \text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	Cu_2O və ya polimetal oksidləşdirici qarışığı
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{NH}_3 + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}=\text{CN} + 3\text{H}_2\text{O}$	Mürəkkəb molibdatlar və ya polimetal oksidləri qarışığı
CO və karbohidrogenlərin tam yanması	Pd və ya Pt - Pd
$\text{C}_4\text{H}_8 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	Promotorlaşmış ferrit şpineli

Sintez - qaz reaksiyaları	
$\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	ZnO katalizatoru Cr_2O_3 və ya Cu_2O ilə pro- motorlaşmış tərpənməz lay, adiabatik reaktor)
$\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Hopdurulmuş nikel (tərpənməz lay)
$\text{CO} + 2\text{H} \rightarrow \text{parafinlər}$ (Fişer-Tropsş sintezi)	Dəmir promotorla (qaynar lay)

Turşu kataliz	
Katalitik krekinq	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -üzərində seolit (qaynar lay)
Hidrokrekinq	(Pd və s.) seolit üzərində metallar (tərpənməz lay, adiabatik rejim)
İzomerləşmə	Al ₂ O ₃ üzərində metallar, turşu ilə işlənmiş seolitlər (tərpənməz lay)
Katalitik riforminq	Pt, Pt-Re və ya Pt-İr Al ₂ O ₃ üzərində (tərpənməz lay, adiabatik reaktor)
Hidratlaşma Məsələn, propilen → izopropil spirtinə	H ₃ PO ₄ gil üzərində və müxtəlif daşıyıcılar üzərində qeyri üzvi turşular (tərpənməz lay)

Başqa reaksiyalar	
Oksidləşmə $(C_2H_4 + 2HCl + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2 + H_2O)$	CuCl/Al ₂ O ₃ promotor KCl
Hidrokarbunlaşdırma	Co-Mo/Al ₂ O ₃ və ya NiMo/Al ₂ O ₃ (tərpənməz lay, adiabatik rejim)
SO ₂ +H ₂ S → 3S+2H ₂ O (Klaus prosesi)	Al ₂ O ₃ (tərpənməz lay)
H ₂ O+CO → CO ₂ +H ₂ (su qazının konversiyası)	Cu-ZnO/ Al ₂ O ₃ və ya SiO ₂ üzərində katalizatoru

5.2. Kontakt kütlələrin aktivliyi.

Katalizatorların bu və ya digər proses üçün seçilməsi texnoloji və iqtisadi cəhətə əsaslanmalıdır. Kontakt kütlənin qiymətləndirilməsi üçün məhsuldarlığı (aktivliyi, seçiciliyi, işləmə müddətini, qiymətini və s.) bilmək lazımdır. Katalizatorun yüksək məhsuldarlığına (intensivlik, aktivlik) optimal kimyəvi tərkib ilə mikro- və makroquruluşun müəyyən optimal nisbətində nail olmaq olar. Katalizatorun aktivliyi texnoloji parametrlərə düz mütənasib olaraq dəyişir.

Katalizatorun aktivliyinin ölçüsü kimi katalitik prosesin müxtəlif göstəricilərindən istifadə edilir.

1. Katalitik reaksiyanın aktivləşmə enerjisi katalizatorun aktivliyini xarakterizə edə bilər, lakin aktivləşmə enerji vahidinin onun temperaturundan tərs mütənasib asılı olduğundan bundan istifadə edilməsi məqsədsə uyğun hesab olunmur.

2. Reaksiya mühitinin həcmi payını (φ) nəzərə almaqla kimyəvi reaksiya sürətinin katalizator ilə (u_{kat}) və katalizatorsuz (u) fərqi-nin təyininə əsasən:

$$A = u_{kat} - u(1 - \varphi_{kat}) \quad (5.1)$$

3. Katalitik reaksiyanın sürət sabitinin qeyri katalitik sürət sabiti-nin nisbətində əsasən

$$A = \frac{k_{kat}}{k} = \frac{k_{0kat} \exp[-E_{kat} / (RT)]}{k_0 \exp[-E / (RT)]} = \frac{k_{0kat}}{k_0} \exp[\Delta E / (RT)] \quad (5.2)$$

Əgər eksponensial vurğu hər iki halda eyni olarsa, ($k_{0kat} = k_0$) onda,

$$k_{kat} / k_0 = \exp[\Delta E / (RT)] \quad (5.3)$$

(5.2) və (5.3) tənliklərdən istifadə edərək müxtəlif katalizatorların sürətlərini müqayisə etmək olar. Bu tənliklərdə katalitik reaksiya-ların və qeyri katalitik reaksiyaların aktivləşmə enerjilərinin fərqi aşağıdakı kimi olar.

$$\Delta E = E - E_{kat} \quad (5.4)$$

Bu üsuldən istifadə edib aktivliyin qiymətləndirilməsində yaranan çətinlik reaksiyanın tərtibinin müxtəlif olan hallarda istifa-də oluna bilməməsidir. Bunu nəzərə almaq üçün düzəliş əmsali əlavə olunmalıdır. Bu da hələ öz həllini tam tapmamışdır.

4. Hər hansı bir reaksiyanın katalitik aktivliyini müxtəlif şəraitdə müqayisə etmək üçün 1 saatda və vahid (ν) həcmdə katalizator üzərində alınan məhsulun miqdarına əsasən təyin edilir.

$$A = \frac{G_m}{\nu \tau} \quad (5.5)$$

Məhsulun miqdarını katalizatorun kütləsinə və ya işlək səthinə S hesabladığıda xüsusi aktivlik (A_x) alınır.

$$A_x = G_m / (G_{kat} \cdot \tau) \quad (5.6)$$

$$A_x = G_m / (S\tau) = G_m / (S_x \cdot \nu\tau) \quad (5.7)$$

Burada,

S_x - $1m^3$ katalizatorun xüsusi səthinin sahəsidir (m^2).

5. Standart şəraitdə müxtəlif katalizatorların eyni prosesdə orta aktivliyi [(C, T, P, ω, τ) = const] ilk maddələrin çevrilmə dərəcələrinə əsasən təyin edilir.

Kinetik sahələrdə gedən proseslərin aktivliyi ilk növbədə reaksiyaya daxil olan maddələrin təbiəti və katalizatorun spesifik tərkibi ilə təyin edilir, yəni prosesdə katalizatorun aktivliyi kimyəvi reaksiyanın aktivliyinə bərabərdir. Əgər kimyəvi reaksiyanın sürəti diffuziya mərhələsinin sürəti ilə müqayisə ediləsi dərəcədədirsə, onda belə hallarda sürət sabiti diffuziya əmsalından asılı olur.

Kimyəvi proseslərdə ümumi aktivlik texnoloji parametrlərdən və katalizatorların fiziki xassələrindən asılı olur.

$$A=f(C_{kat}, C_a, C_i, C_m, C_r, T, P, S_x, d, r_e, \omega, M_i, M_m, \mu) \quad (5.8)$$

Burada,

$C_{kat}, C_a, C_i, C_m, C_r$ - katalizatorun, aktivatorun, ilk maddələrin, məhsulun və qarışığın qatılıqları, temperatur, təzyiq, xüsusi səth, özlülük və s. d - dənənin orta ölçüsü;

r_e , - məsamənin ekvivalent radiusu;

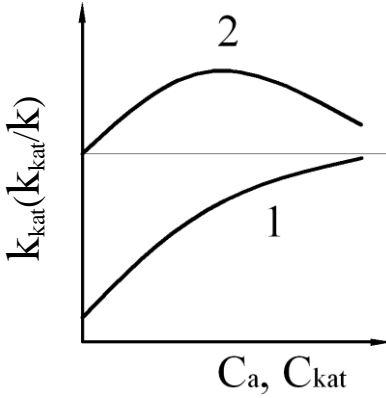
M_i, M_m - ilk maddələrin və məhsulun molekul kütləsidir.

Bu göstəricilərdən hər birisinin çox kiçik dəyişikliyi aktivliyə təsir göstərə bilər.

Katalizatorun işləmə intensivliyini aşağıdakı tənlik ilə hesablamaq olar.

$$\dot{I}=V_s C_m \rho_T \quad (5.9)$$

$$\dot{I}=V_i C_i \times \rho_n \beta_v \quad (5.10)$$



Şək. 5.1. Katalizatorun (C_{kat}) (1) və aktivatorun (C_a) (2) qatılığının reaksiyasının sürət sabitinə və ya aktivliyə təsiri.

sferik katalizatorun daxili səthi tam istifadə edildiyindən proses kinetik oblastda gedir. Aktivliyə təsir edən amillər aşağıdakılardır:

1. Katalizatorların qatılığının C_{kat} təsiri;

$A+B+K \leftrightarrow AB+K$ katalitik reaksiyası ümumi kinetik tənliyi belədir.

$$u = kC_A C_B C_{kat}^m \quad (5.11)$$

Burada,

m -katalizatorun əlavə miqdarı artdıqca 1-dən 0-a qədər azalan əmsaldir.

Heterogen katalizdə kontakt aparatında həcmdə katalizatorun miqdarı artıq olduğundan, burada $m=0$ qəbul edilir. Onda, tənlik

$$u = kC_A \quad (5.12)$$

olur.

Homogen və heterogen katalizdə aktivatorun qatılığı C_A -nin əhəmiyyəti vardır. Məsələn, heterogen katalizdə aktivatorun artıq miqdarı katalizatorun səthini ekranlaşdırma bilər.

Burada,

V_s və V_i –son (katalizatorları tərk edən) və ilk (katalizatorların üzərinə daxil olan) qazın həcmi sürəti;

C_m və C_i –məhsulun (katalizatorlardan xaric olan) və əsas ilk maddənin (katalizator layına daxil olan) həcmi payı; x - ilk əsas maddənin çevrilmə dərəcəsi;

ρ_T - təmiz məhsulun sıxlığı, kq/m^3 ;

β_v - reaksiya qarışıqı həcmi-nin dəyişməsi.

Katalitik krekinq prosesində qaynar lay şəraitində mikro-

İlk maddənin qatılığı çox dəyişdikdə prosesin məhdud mərhələsinin dəyişməsinə səbəb ola bilər. Müvafiq olaraq kinetik tənlik də dəyişmiş olur. Məhsulun qatılığının artması reaksiyanın ümumi sürətini ləngidir. Proses məsaməli maddələr üzərində aparıldıqda, qatılıq artdıqca daxili və xarici diffuziya ləngimələri baş verir. Bəzi hallarda məhsulun qatılığı çox artdıqda zəhərlənmə baş verir. Avtokatalitik proseslərdə məhsulun yaranması və onun qatılığının artması reaksiyanın sürətini artırır.

Əlavə qarışıqların qatılığı artdıqca bir çox reaksiyaların sürəti azalır. Reaksiya sürətinə təsir edən faktorlardan biri də temperaturdur. Kinetik sahədə temperaturun sürət sabitinə təsiri Arrhenius tənliyi ilə təyin olunur. Əgər T_1 -də sürət sabitini K_1 , T_2 -də K_2 ilə ifadə etsək, kiçik temperatur intervalında Arrhenius tənliyi belədir.

$$2,31g \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5.13)$$

Diffuziya sahəsində sürət sabiti diffuziya əmsalının funksiyasıdır. Molekulyar diffuziyanın temperaturdan asılılığı aşağıdakı tənliklə ifadə olunur.

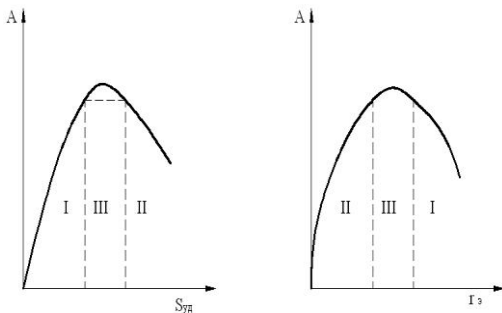
$$D = \alpha_1 T^n \quad (5.14)$$

Burada, $n = 1,5 \div 2,2$

Knudsen diffuziya sahəsində,

$$D_k = \alpha_2 T^{0.5} \quad (5.15)$$

Təzyiqin katalizatorun aktivliyinə təsiri aşağıdakı kimidir: təzyiq artdıqca reaksiyanın tərkibi dəyişə bilər. Molekulyar diffuziya əmsalı, təzyiq ilə tərs mütənəsbdir. Knudsen diffuziya əmsalı isə təzyiqdən asılı deyildir. Tarazlığı məqsədli maddə istiqamətinə yönəltmək üçün bəzi katalitik prosesləri yüksək təzyiqdə aparırlar. Bu halda təzyiq kinetikaya öz təsirini göstərir. Katalizatorun quruluş xassələri ilə (xüsusi səthinin sahəsi, dənəciyin diametri, məsa-



Şək.5.2. Katalizatorun aktivliyinin xüsusi səthdən və məsamə radiusundan asılılığı.

I- kinetik sahə, II-diffuziya sahəsi,III-keçid sahə.

Beləliklə,

$$A_{kat} = \alpha_3 / r_e^m \quad (5.18)$$

Daxili Knudsen diffuziya sahəsində tənlik belə ifadə edilir.

$$A_y = \alpha_4 / r_e^m$$

Bu onunla əlaqədardır ki, məsamənin ölçüsünü artırıqda diffuziya artır. Axının xətti sürəti artdıqca xarici diffuziya ləngimələri azalır, sonra isə tamamilə yox olur. Bu halda xarici diffuziya sahəsində aktivlik artır. Qaz fazada gedən katalitik proseslərə özlülük böyük təsir göstərir, belə ki, maye fazada məhlul mərhələli diffuziya olduğundan sürət sabiti özlülük ilə tərs mütənasibdir. Aktivliyə təsir edən amillərdən katalizatorun həndəsi ölçüləri və qurğunun konstruktiv ölçülərini də göstərmək olar. Bütün bunlar prosesin hidrodinamikasına və bu da öz növbəsində xarici diffuziya sahəsində aktivliyə təsir göstərir.

5.3. Katalizatorların dezaktivasiyası.

Katalizatorun proses zamanı aktivliyinin azalması və ya katalizatorun dezaktivasiyası əsasən üç səbəbdən irəli gəlir:

mələrin radiusu) aktivliyə çox böyük təsir göstərir. Kinetik sahədə aktiv mərkəzlər səthdə bərabər paylandığı hal üçün aktivlik xüsusi səthlə düz mütənasibdir.

Lakin,

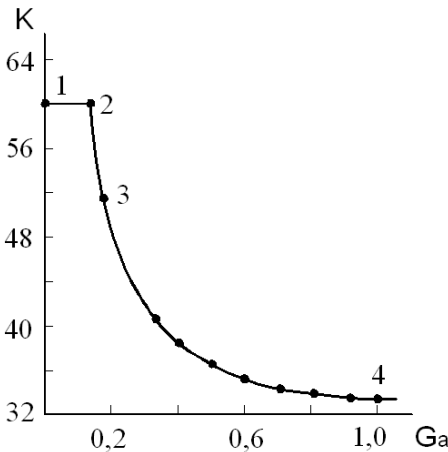
$$A_{kat} = \alpha_1 S_{xüs} \quad (5.16)$$

$$S_{xüs} = \alpha_2 / r_e^m \quad (5.17)$$

- bitişmə (termiki dezaktivasiya);
- zəhərlənmə;
- təcrid edilmə.

Bitişmə - yüksək temperaturda katalizatorun istismarı nəticəsində xüsusi səth və məsələliyin azalmasından irəli gələrək katalizatorun aktivliyi azalır. Hopdurulmuş metallik katalizatorlarda katalitik reaksiya şəraitində kiçik kristallar yox olur və iri kristallar yaranır. Bəzi hallarda eyni zamanda metal və daşıyıcılarda bitişmə müşahidə olunur. Katalizatorların bitişməyə qarşı davamlılığını artırmaq üçün müvafiq daşıyıcılar və stabiləşdiricilər əlavə etməklə hopdurulmuş metal hissəciklərin səthdə yerdəyişməsini ləngidir.

Katalizatorun zəhərlənməsi - kontakt zəhərlər adlanan maddələrdən cüzi miqdarının təsirindən onun aktivliyinin qismən və ya tam itirilməsidir. Kontakt zəhərləri adətən ilkin reaksiya qarışığının tərkibində olur və buna görə də onu diqqətlə təmizləmək lazım gəlir. Bununla əlaqədar olaraq bir çox proseslərdə təmizləyici aparatlar reaktorlardan daha böyük və enerji tutumlu olurlar. Bu baxımdan katalizatorun kontakt zəhərlə-



Şək. 5.3. Sürət sabitinin katalizator üzərində zəhərin miqdarından asılılıq ayrısı.

rinin təsirinə qarşı davamlı olması onun sənayedə tətbiqinin vacib meyarlarından biridir. Adətən təklif olunan katalizatorlardan ən aktivinin yox, zəhərlənməyə qarşı ən davamlısının seçilməsi məqsədəuyğun hesab olunur.

Aktivliyin itirilməsi katalizatorunda aktiv mərkəzlərin qismən və ya tam aradan çıxması nəticəsində baş verir. Kontakt kütlələrinin zəhərlənməsi həqiqi

zəhərlənmə və təcrid olunma (blokirovka) ilə fərqlənilirlər.

Həqiqi zəhərlənmə. Zəhərin aktiv mərkəzlərdə xemosorbsiyası nəticəsində katalizatorun aktivliyinin itirilməsinə həqiqi (kimyəvi) zəhərlənmə deyilir.

Kimyəvi zəhərlənmə zamanı aktivləşmə enerjisi (E) artır. Qeyri həmcins səthin adsorbsion zəhərlənməsi zamanı aktivləşmə enerjisi monoton arta bilər, əvvəl çox aktiv pilləvari, sonra isə mərkəzlərin örtürülməsindən nisbətən az aktiv artır. Bu zaman reaksiyanın tərtibi dəyişə bilər. Həmcins səthli katalizatorun həqiqi zəhərlənməsi aktivləşmə enerjisinin dəyişməsi ilə müşahidə olunmur. Bu zaman müşahidə olunan aktivlik katalizatorun səthindəki zəhərin miqdarından xətti asılı olur.

Zəhərlənmə dərəcəsinin (γ_0) ifadə olunmasının ən sadə üsulu zəhərlənmiş və zəhərlənməmiş katalizatorlarda sürət sabitlərinin nisbəti kimidir:

$$\gamma_0 = k_0 / k \quad (5.21)$$

Əyrinin 1-2 parçası (şəkl. 5.3) absis oxuna demək olar ki, paraleldir:

Burada,

$$k_0 / k = 1 \text{ (yəni } k = k_0 \text{)}$$

$$\text{və } A_0 / A = 1 \text{ (yəni } A_0 = A \text{)}$$

Başlanğıc mərhələdə katalizatorun aktivliyinin sabit olması zəhərin qeyri aktiv mərkəzlərdə sorbsiyası (daşıyıcının qoruyucu təsiri) və ya katalizatorun artıq miqdarda olması ilə izah olunur. Hiperbolanın 2-3 hissəsi hesabatin sadəliyi üçün düz xətlə appoksimasiya olunaraq aşağıdakı tənliklə xarakterizə oluna bilər:

$$A_0 / A = 1 - \alpha G_{zəh} \quad (5.22)$$

Burada,

α - zəhərlənmə əmsali olub zəhərin katalizatorun aktiv səthinin vahid kütləsini tutma dərəcəsini göstərir.

Belə xətti asılılıq onunla izah oluna bilər ki, zəhərləyici molekullar aktiv mərkəzdə adsorbsiya olunarkən qonşu mərkəzlərə təsir göstərmir.

İstənilən tərtibli reaksiyanın, o cümlədən «zəhərlənmə reaksiyanın» sürəti aşağıdakı kimi ifadə olunur.

$$u = k \cdot C_z^n \quad (5.23)$$

Burada,
C-zəhərin qatılığıdır.

Deməli, zəhərlənmə əyrisində xətti hissə yalnız bir tərtibli reaksiyalar üçün mümkündür (zəhər qonşu mərkəzlərə təsir göstərmir).

Əyrinin 3-4 hissəsi *k*-nın qiymətinin azalması hiperbola qanunu ilə baş verir.

$$A_0 / A = \beta / G_z^v \quad (5.24)$$

β və v sabitləri eksperimental təyin olunur. Belə ki, hiperbolanın hər hansı iki nöqtəsi üçün belə yazmaq olar:

$$A_{03} G_{z3}^v = \beta \quad (5.25)$$

$$A_{04} G_{z4}^v = \beta \quad (5.26)$$

$$(A_{03} / A_{04})(G_{z3} / G_{z4})^v = 1 \quad (5.27)$$

Buradan,

$$v = (\lg A_{03} - \lg A_{04}) / (\lg G_{z3} - \lg G_{z4}) \quad (5.28)$$

Bundan başqa katalizatorun zəhərlənməsini hesablamaq üçün Q.K. Boreskovun təklif etdiyi

$$\alpha = (2,3 / G_{z\text{əh}}) \lg(k / k_0) \quad (5.29)$$

düsturundan da istifadə edilir.

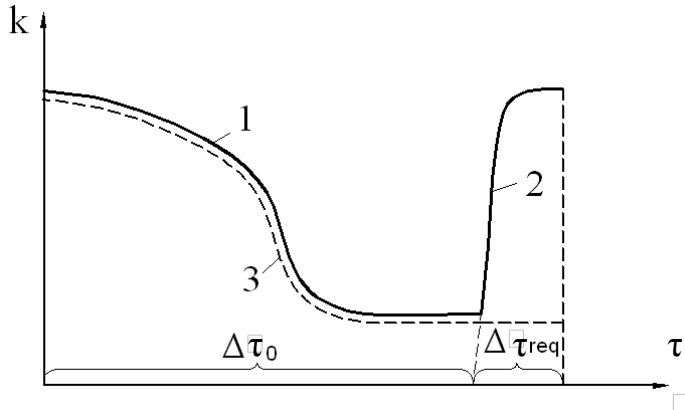
Zəhərlənmə dönən, dönməyən və kumulyativ ola bilər. Dönən zəhərlənmə katalizatorun aktivliyinə təsir etmir. Qaz qarışığından zəhərlərin çıxarılması aktivliyin bərpası ilə müşahidə olunur. Tərkibində dönməz zəhərləyici olan maddələrin katalitik sistem hazırlanmasında istifadə olunması yol verilməzdir. Buna görə xammalın təmizliyinə ciddi tələb qoyulur. Xüsusən tipik zəhər

olan kükürlü, fosforlu, arsenli və s. birləşmələrin katalizator komponentlərinə qarışması yol verilməzdir. Bəzi hallarda katalizatorun zəhərlənməsi sorbsion və kimyəvi proseslərlə eyni zamanda əlaqədar olur. Belə ki, SO_2 birləşmələri, həm dönməz (kimyəvi) həm də dönən (sorbsion) zəhərlənməyə səbəb olur. Bütövlükdə isə zəhərlənmə natamam dönən olur: belə ki, zəhər reaksiya qarışığından xaric edildikdən sonra katalizatorun aktivliyi yalnız qismən bərpa olunur.

Kumulyativ (toplanan) zəhərlənmə, reagentlərin tərkibində olan az miqdar zəhərin təsiri ilə katalizatorun tədricən güclənən dezaktivasiyasına deyilir. Əgər zəhər katalizator tərəfindən yaxşı udularsa, onda reaksiya qarışığını kumulyativ zəhərdən qorumaq üçün kontakt aparatından əvvəl sorbent rolunu oynayan əlavə forkontaktlar yerləşdirilir.

Dönməyən zəhərlənməyə əsas həssas VIII və I b qrup metallarıdır. Belə metallar üçün katalitik zəhərlər aşağıdakılardır.

1. Tərkibində Va və VI a qrup elementləri olan molekullar-N, P, As, Sb, O, S, Se və Te. Bu elementlər katalizatorun səthində xemosorbsiya olaraq elektron cütünün hesabına rabitə yaradır.



Şək. 5.4. Reaksiya sürət sabitinin zamandan asılılıq dəyişməsi.
1-dönən zəhərlənmə; 2-aktivliyin bərpa; 3-dönməyən zəhərlənmə;
 $\Delta\tau_0$ -zəhərlənmə dövrü; $\Delta\tau$ -aktivliyin regenerasiya dövrü.

2. Katalitik zəhərə malik metal birləşmələri - Hg, Pb, Zn, Bi, Sn, Cd.

3. Möhkəm adsorbsiya qabiliyyətinə malik üzvi birləşmələr və qısa rabitəli molekullar - CO, CN, NO.

Klassik zəhər kimi təbii qazda və neftdə qalıq olan kükürd və onun birləşmələridir. Reduksiya şəraitində (hidrogenləşmə, riforminq və hidrotəmizləmə) onlar H₂S-ə çevrilir və səthdə möhkəm adsorbsiya olur, bəzi halda həcmi sulfidlər, məsələn nikel metalı ilə Ni₃S₂ əmələ gətirirlər.

Ammonyakın sintezində istifadə edilən dəmir katalizator oksigen və digər oksigenli birləşmələrlə (H₂O, CO və CO₂ ilə) çox zəhərlənsə də dönən zəhərlənmə olur.

Etiləndən etilən oksidinin alınmasında istifadə olunan gümüş katalizatoru xlorlu karbohidrogenlərlə dönən zəhərlənirlər.

Katalitik krekinq prosesinin alümosilikat katalizatorunun turşu mərkəzləri səthdədir. Müvafiq olaraq əsasi xassəli maddələrlə əsasən azot tərkibli (NH₃, piridin, xinolin, pirrolom) maddələrlə zəhərlənmiş olurlar.

Zəhərlənmə dərəcəsini azaltmaq üçün prosesə üç formada yanaşmaq təklif olunur:

1. Xammal dəqiq təmizlənməlidir, məsələn zəhər seçici adsorbent ilə udulur;

2. Forkontakt-reaktordan istifadə etməklə reaktora daxil olan zəhər təmizlənilir;

3. Xüsusi konstruksiyalı reaktordan istifadə edilərək, zəhərin miqdarı minimuma endirilir, məsələn, uzun reaktordan istifadə edildikdə zəhər ancaq reaktorun girişində katalizator layınının üst hissəsini zəhərləyir.

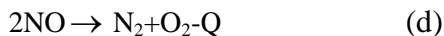
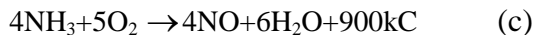
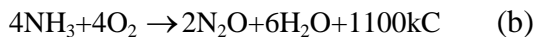
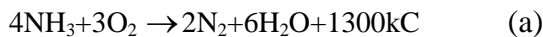
5.4. Katalizatorun əsas göstəriciləri.

Səthin təcrid edilməsi. Katalizatorun dezaktivasiyası, onun səthinin çoxlu miqdarda maddələrlə (adətən katalizatorun 10-20% kütləsi qədər) örtülməsindən irəli gəlir. Səthin təcrid edilməsi reagentdən başqa xammalın tərkibindəki qarışıqlardan da ola

bilər. Birinci təcrid edilməyə misal olaraq katalizatorun səthində üzvi maddələrdən koksun əmələ gəlməsi, ikincisi neftin tərkibində olan metal üzvi birləşmələrin parçalanmasından alınan metalların səthdə çökməsindən irəli gəlir. Katalizatorun səthində koksun əmələ gəlmə mexanizmi müxtəlifdir. Yüksək temperaturda qaz fazada reagentin piroliz məhsullarının, aşağı temperaturda katalitik prosesin çevrilməsindən alınan koksun səthdə toplanması əsasında olur.

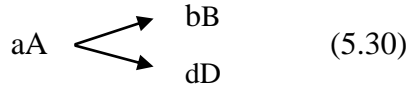
Katalizatorun tərkibinin dəyişməsi, yəni müxtəlif əlavələr (məsələn Cs, Li, K oksidlər) daxil edilməsi ilə koksun əmələ gəlmə sürəti azalır. Texnoloji cəhətdən mümkün olan reaksiya qarışığına hidrogen qazının əlavə edilməsi koksun əmələ gəlməsini də azaldır. Neftin tərkibində olan metal üzvi birləşmələrdən vanadium, nikel, dəmir və s, kreqinq zamanı onlar parçalanaraq alınan metallar səthdə toplanaraq aktiv mərkəzləri passivləşdirirlər, hidrotəmizlənmə proseslərində metalsulfidlər yaranır. Metalların səthdə toplanması koksun məsamələrdə əmələgəlmə sürətini də artırır.

Seçicilik - katalizatorun aktivliyi ilə yanaşı üzvi texnologiya prosesində də böyük əhəmiyyətə malikdir. Termodinamiki mümkün olan paralel və ardıcıl reaksiyalarda ancaq məqsədli məhsulun alınma sürətini artırmaq lazımdır. Seçici təsirə misal olaraq azot turşusunun istehsalında ammoniakın oksidləşməsini göstərmək olar. Bir neçə ardıcıl və paralel reaksiyalar mümkündür.



Lakin, platin katalizatoru prosesin temperaturunu aşağı salmaqla məhsulun seçicilik sürətini artırır (c), ona baxmayaraq termodinamiki ən çox əlverişli olan paralel reaksiyaları (a) və (b) ləngidir. Yüksək temperatur tələb olunan (d) reaksiyasının sürətlə getməsini də ləngidir.

Sadə bimarşurut tipli reaksiyalar üçün:



A-əsas ilkin maddədir, buna əsasən məqsədli məhsul B-nin çıxımı təyin olunur.

Seçicilik aşağıdakı tənliklə təyin olunur.

$$I = \frac{dG_B}{b / a(-dG_A)} \quad (5.31)$$

Burada,

G_A və G_B - A və B maddələrin miqdarı mollarla ifadə olunmuşdur.

Katalizatorun ümumi seçiciliyini məqsədli məhsulun mol sayının (məsələn, G_B), ümumi məqsədli və kənar maddələrin mol sayının cəminin (G_B+G_D) nisbəti kimi ifadə etmək olar.

$$I = G_B / (G_B + G_D) \quad (5.32)$$

Seçicilik aktivlik kimi eyni parametrlərdən asılıdır, lakin parametrlərin təsir xarakteri müəyyən qədər fərqlənirlər. Bir qayda olaraq ardıcıl mürəkkəb reaksiyalarda kontakt müddəti artdıqca seçicilik azalır.

Sistemdə tarazlığın yaranması, reaksiyanın istiqaməti və məhsulun çıxımı müəyyən dərəcədə həcmi sürətlə V təyin olunur. Həcmi sürət normal şəraitdə 1 saatda qaz qarışığının V_q həcmnin katalizatorun tökmə həcminə nisbətidir.

$$V = V_q / v \quad (5.33)$$

Müxtəlif katalizatorların aktivliyinin və seçiciliyinin temperatur və mühitdən asılı olaraq dəyişdiyindən onun təyini mürəkkəbləşir.

Katalizatorların istismar müddəti. - Sənaye reaktorunda katalizatorun istismar müddətini laboratoriya şəraitində qiymətləndirmək çox çətindir. Bu onunla əlaqədardır ki, aktivliyin azalması bir çox faktorlardan irəli gəlir, onların bəziləri hələ dəqiq müəyyən olunmamışdır.

Katalizatorun kokslaşması, kimyəvi zəhərlənməsi, məsələlərin bağlanması, rekristallaşma və başqa dezaktivasiya prosesləri laboratoriya və sənaye reaktorunda müxtəlif olur. Katalizatorun istismar müddətini belə ifadə etmək olar:

1) məsələn: katalitik krekinq üçün saniyə, ammoniyakın sintezi üçün isə il ilə;

2) regenerasiya arası vaxt ilə və ya ümumi istismar müddəti aktivliyin tam itməsinə qədər;

3) katalizatorun tam istismar müddətində alınan məhsulun kütləsi ilə ifadə olunur. Yeni katalizatorlar yaradıldıqda və ya modifikasiya olunduqda katalizatorun istismar müddəti artdığı üçün aşağıdakıları nəzərə almaq lazımdır:

1. Katalizatorun sadəcə əvəz olunması;
2. Sənaye reaktorlarının ölçüsü;
3. Katalizatorun əvəz olunma qiyməti;
4. Sənaye gücünün azalması;
5. Yüksək effektiv katalizatorun hazırlanma çətinliyi.

Dezaktivasiya olunmuş katalizatorların regenerasiyası.

Müəyyən zamandan sonra, bir saniyə və ya bir ilə qədər vaxt ərzində katalizatorun aktivliyi elə azalır ki, iqtisadi cəhətdən işlənməsi səmərəli olmur. Proses zamanı katalizatorun seçiciliyi də azala bilər. Bu hallarda bir çox proseslərdə həmin reaktorda regenerasiya və ya başqa reaktora ötürülərək orada regenerasiya olunub yenidən reaktora qaytarılır (katalitik krekinq prosesində olduğu kimi) və prosesin aparılması davam etdirilir.

Dönən zəhərlənmədə regenerasiya üçün xammalın zəhərli maddələrdən təmizlənməsi kifayətdir. Məsələn, nikel katalizatorunun oksigen ilə zəhərlənməsini, hidrogen ilə reduksiya etmək ilə əvvəlki aktivliyini bərpa etmək olar. Əgər nikel kükürd ilə zəhərlənmişdirsə, oksigen və ya su buxarı ilə regenerasiya olunarsa, sulfatlar alındığından belə katalizatorları regenerasiya çox çətinləşir. Hopdurulmuş katalizatorlar bitişmədən sonra regenerasiya olunmurlar.

Katalizatorların tərkibində Pt, Pd, Rh və başqa bahalı, qiymətli metallar olarsa, onlar reaktordan xaric edilərək ayrılır və yeni katalizator istehsalında istifadə edilir.

Katalitik krekinq prosesində katalizatorun regenerasiyası havanın oksigeni ilə yüksək temperaturda aparılır (630-700°C). Bu halda dəm qazı və başqa zəhərli qazların olması müşahidə olunur. CO/CO₂ nisbəti nə qədər kiçik olarsa, regenerasiya prosesi bir o qədər effektiv hesab olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, regenerasiya zamanı koksün yandırılması ilə yanaşı oksidləşdirici mühit təsirindən katalizatorun özündə də dəyişiklik baş verir. Regenerasiya zamanı katalizatorun quruluşu, kimyəvi tərkibi, məsələsi, xüsusi səthi dəyişə bilər.

Bildiyimiz kimi katalizator daimi işləyə bilməz. Katalizatorlar uzun müddət işlədikdə mexaniki parçalanmaya məruz qalırlar, bir-birinə və katalizator dənələri reaktorun divarlarına toxunduğundan eroziyaya uğrayırlar. Bir çox hallarda katalizatorun səthi parçalanmadan onun aktivliyi azalır. Belə hallarda katalizatorların “yorulması” səbəbini katalizator səthinin azalması, katalitik aktiv quruluşun qeyri aktiv quruluşa çevrilməsi, səthdə sıxlaşma məhsullarının toplanması ilə əlaqələndirirlər.

Burada qeyd etmək lazımdır ki, bəzi üzvi maddələrin çevrilməsi prosesində səthdə sıxlaşma məhsullarının toplanması katalizatorun aktivliyini artırmış olur. Məsələn, olefinlər, spirtlər, alkilaromatik karbohidrogenlərin oksid katalizatorlar üzərində (Al₂O₃, SnO-MoO₃ və s.) çevrilməsində alınan sıxlaşma məhsulları katalizatorun aktivliyini artırır. Bəzi proseslərin ilk anlarında katalizatorun qeyri aktiv olmasına baxmayaraq, proses zamanı aktivlik artmış olur. Bunun üçün müəyyən vaxt (bir neçə dəqiqədən bir neçə saata qədər) tələb olunur ki, katalizator reaksiya mühitində formalaşmış stasionar hala gəlsin. Katalizator səthinin fiziki quruluşundan başqa kimyəvi tərkibi də dəyişərək yeni katalitik aktiv səthin əmələ gəlməsi ilə nəticələnir. Katalitik prosesin kinetikasını öyrəndikdə bunu nəzərə almaq lazımdır.

Alışdırma temperaturu - elə minimal temperaturdur ki, sənaye şəraitində katalizatorun avtotermiki şəraitdə işlənməsi üçün lazımi aktivliyə malik olmasından belə hal yüksək temperaturda stasionar şəraitdə işləyən adiabatik reaksiyalarda müşahidə olunur. Bu layda son temperatur t_s , adiabatik tənliyinə əsasən çevrilmə dərəcəsi x ilə mütənasibdir;

$$t_s = t_r + \lambda_a x \quad (5.34)$$

Adiabatik izotermiki proseslər üçün alışdırma temperaturunun azalması daxil olan qazın qızdırılmasına sərf olunan enerji qənaətindən başqa verilmiş lay üçün məhsulun çıxımını artırmış olur. Süzülən lay reaktorlarında qaz qarışığını alışdırma temperaturundan aşağı temperaturda nəql etmək olmaz, çünki avtotermikliyin itməsinə səbəb olur. Bu da tədricən bütün layın soyuması nəticəsində reaktorun işləməsinin dayanmasına gətirib çıxarır. Alışdırma temperaturu katalizatorun aktivliyi, təbiəti və ilk reagentlərin qatılığı ilə düz mütənasibdir.

İstilikkeçirmə. Katalitik proseslərin əsas göstəricilərindən birisi olaraq katalizator layında temperaturu eyniləşdirir və əsasən adiabatik proseslərdə Δt azalır. Əgər reaksiyanın istilik effekti çox olan halda istilikkeçirmə çox yüksək olarsa, aktivliyin və məhsulun çıxımının azalmasını törədən faktorları yaradan yerli qızışmaları aradan qaldırır. Endotermiki proseslərdə iri dənəli katalizatorlar aşağı istilikkeçirmə qabiliyyətinə malik olan halda reagent buxarının kapilyar kondensləşməsi, kimyəvi tərkibin dəyişməsi və s. katalizator dənəsinin dərinliyində xemosorbsiyanın pozulması nəticəsində aktivlik azalır. Borulu aparatlarda dənələrin istilikkeçirmə artımını əsasən katalizator layından boru divarları vasitəsilə istiliyin xaric edilməsinin böyük əhəmiyyəti vardır.

Möhkəmlik və dağılmağa qarşı davamlılıq. Sənaye reaktorlarında katalizator bir neçə il müddətində işlədildiyindən istismara davamlı olmalıdır. Qaynar layda və stasionar halda işləyən katalizatorun mexaniki möhkəmliyinə qoyulan tələbat kəskin fərqlənirlər. Birinci halda katalizator hissəcikləri sürtünməyə qarşı, ikinci halda isə əzilməyə qarşı möhkəm olmalıdır. Hərəkət-

də olan katalizator layında işləyən proseslərdə isə hər ikisi nəzərə alınmalıdır.

Katalizatorlar tərpənməz layda işlədikdə temperaturun dəyişməsi, qaz və ya maye reagent axının erroziyası, katalizator layının hündürlüyü onun möhkəmliyinə təsir edir. Qaynar layda işləyən katalizatorlar üçün sürtünmə və dağılma tozunun reaktor-dan xaric norması 1-3%-dir. Proseslər yüksək təzyiqdə işlədiyindən bunun da təsiri vardır, məsələn, hidrotəmizlənmə prosesində təzyiq 5 MPa olur. Təzyiqə qarşı mexaniki möhkəmliyin təyini hidravliki pres altında yerləşdirilərək sıxılma gücü təyin edilir.

Silindrik dənəvari katalizatorların möhkəmliyi (P), orta dağıdıcı qüvvənin (F) dənənin en kəsiyi sahəsinə nisbəti ilə təyin edilir.

$$P = \frac{F}{DH} \quad (5.35)$$

Burada,

D - silindrin diametri; H- onun hündürlüyünü göstərir.

Sürtünməyə qarşı davamlılıq erlift cihazı vasitəsilə qaynar layda 50-80 saat ərzində təyin edilir. Katalizatorun ovulması (J, %), onun kütlə azalmasının (Δm_{kat}) ilk kütləsinə nisbəti ilə təyin olunur.

$$J = \Delta m_{kat} \cdot 100 / m_{kat} \quad (5.36)$$

Burada,

J - katalizatorun ovulması, %;

Δm_{kat} - katalizator kütləsinin azalması;

m_{kat} - katalizatorun ilk kütləsi.

Bəzi hallarda mərkəzdənqaçma dəyirmanlarında da katalizatorun sürtünməyə qarşı davamlılığını təyin etmək olar.

Katalizator qiymətinin aşağı olması əsas xarakteristik göstəricilərindən biri olmasına baxmayaraq onun sərfi qiyməti (itkisi) məhsulun qiymətinin çox kiçik hissəsini təşkil edir. Kontakt kütlələrin qiymətinin azaldılması üçün bahalı metalları (məsələn, platin, gümüş və s.) daha ucuzları ilə (xrom, dəmir, vanadium və s.)

əvəz edilir. Yəni, aktiv kütlənin incə dispers halda daşıyıcı üzərində hopdurulması nəticəsində nail olmaq olar.

Mühitin təsirindən katalizatorun səthinin halı, kontakt kütlənin quruluş xarakteristikası, kimyəvi tərkibi, beləliklə yeni faza əmələ gəlmədən bütün həcmi xassəsi (oksigenin, hidrogenin, azotun həlli) kimyəvi tərkibi yeni fazanın əmələ gəlməsi ilə (oksidləşmə reaksiyasında metal oksidləri, SO_2 və SO_3 oksidləşmədə sulfatlar) dəyişə bilərlər.

5.5. Kontakt kütlənin tərkibi.

Kontakt kütlənin tərkibi mürəkkəb sistem olub çox komponentlidir və hər biri özünə məxsus funksional xarakter daşıyır. Lakin katalizator ümumilikdə iki və çox birləşmələrin additivliyi deyildir. Hər bir katalizator reaksiya mühitinin təsirindən formalaşır. Katalizator reagentlərarası kimyəvi əlaqənin iştirakçısıdır. Katalitik reaksiyanın mərhələsi olmadan da katalizatorun stabilləşməsinə başqa reagentlərin təsiri ilə nail olmaq olar, məsələn, oksid katalizatorlarını hidrogen, hidrogen sulfid, oksigen, xlor və s. aktivləşdirmək olar. Qeyd etdiyimiz kimi katalizatorun tərkibi mürəkkəb sistem olub, əsas komponentdən əlavə promotor, modifikator və daşıyıcılardan ibarət olur.

Promotor – katalizatora çox kiçik miqdarda əlavə olunmuş maddələrdir. Bunlar öz-özünüdə aparılan reaksiyalarda katalitik aktivliyə malik olmayırlar, lakin əsas katalizatorun aktivliyini çox artırırırlar. Bunlar öz növbəsində katalizatorlar üçün katalizator olurlar. Promotorlar reaksiya gedişində qaz fazada, katalizatorun hazırlanması zamanı və ya hazır katalizatorun üzərinə əlavə edilir. Promotorlar əlavə edildikdə katalizatorun teksturasına fiziki təsiri olur. Bir qayda olaraq promotor kimi üzvi halogenli birləşmələrdən, aminli birləşmələrdən, qeyri-üzvi birləşmələrdən əsasən qələvilərdən istifadə edilir. Promotorun təsir effekti onun dispersliyi ilə əlaqədardır. Onların ərimə temperaturları yüksək olur və reaksiyanın aktivləşmə enerjisinə təsir etmir. Promotorlar əlavə edildikdə katalizator kristallarının iriləşməsinə ləngidir.

Modifikator* katalizatora əlavə edildikdə faza dəyişikliyi olur. Yəni katalizatorun quruluşunda müəyyən dəyişikliklər baş verir. Ümumiyyətlə, promotorlar və modifikatorlar çox kiçik miqdarda əlavə olunurlar.

Promotorlar və modifikatorlar ola bilər ki, ayrılıqda heç bir aktivliyə malik olmasınlar. Prosesin katalitik aktivliyi promotor və modifikatorun miqdarından asılı olur.

Modifikatorlar katalizatorun kimyəvi tərkibini dəyişdirmiş olurlar. Onların təsir mexanizmi çox mürəkkəbdir və katalizatora aşağıdakı kimi təsir edirlər.

1. aralıq birləşmələrin əmələ gəlməsini sürətləndirir;
2. qəfəsədə kristallik defektlər yaradır;
3. katalizatorun elektron quruluşunu dəyişdirirlər, yəni kristaldan elektronun qopmasını və ya birləşməsini yüngülləşdirir, bu da xemosorbsiya möhkəmliyi dəyişməsinə səbəb olur.

Promotordan fərqli olaraq modifikatorlar aktivləşmə enerjisini dəyişdirirlər.

Ammonyakın sintezi üçün istifadə edilən dəmir oksidi katalizatoruna K_2O əlavə etdikdə hidrogenə görə katalizatorun xemosorbsiya xassəsi və reaksiyanın kinetikasi dəyişir.

Katalizdə katalizatorlar, daşıyıcılar üzərində xarakterik proseslərdə istifadəsi ən çox yayılmış mürəkkəb kontakt kütlələrə aiddirlər. Daşıyıcılar seçildikdə onların əsasən aşağıdakı xarakteristik göstəriciləri nəzərə alınmalıdır;

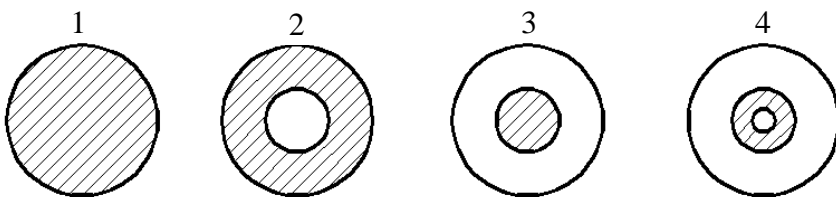
- a) mexaniki xassəsi, o cümlədən, möhkəmlik;
- b) təzyiqə və sürtünməyə qarşı;
- c) reaksiya və regenerasiya şəraitində stabillik;
- d) məsaməlilik.

Hazırda təbii materiallara nisbətən bir sıra üstünlüklərə malik olan çox geniş yayılmış sintetik daşıyıcılardan istifadə edilir. Bunlardan kimyəvi tərkibin sabitliyi, optimallaşdırmağa imkan

**Modifikator terminini katalizə ixtira kimi gətirən həmyerlimiz prof. Marqalis L. olmuşdur.*

yaradan məsamə quruluşun tənzimləməsini, verilmiş ölçü və formada dənəvari katalizatorun alınmasını göstərmək olar. Daşıyıcı hissəcikləri reaksiya şəraitində bitişməməlidirlər. Bitişmə daşıyıcının ərimə temperaturunun 0,5 hissəsində başlayır. Buna görə daşıyıcılar yüksək ərimə temperaturuna malik olmalıdırlar. Daşıyıcıların quruluş məsaməsinin növü və xarakteri dənələr üzərində aktiv komponentlərin paylanması ilə təyin olunur. Hopdurulmuş katalizatorları əsasən dörd növə ayırmışlar:

1. aktiv komponentlərin bərabər paylanması;
2. aktiv komponentlərin dənələrin qabığına çökdürülməsi;
3. aktiv komponentlərin katalizator dənəsinin mərkəzində cəmləşdirilməsi (yumurta sarısı kimi);
4. aktiv komponentin katalizatorun mərkəzi ilə səthi arasında sxemdə göstəriləndiyi kimi yerləşdirilməsi.



Sxem 5.1. Aktiv komponentlərin katalizator üzərində paylanmasının sxemi.

Diffuziya ləngiməsi olmayan hallarda 1-ci növdən, diffuziya oblastında gedən proseslər üçün 2-ci növlü katalizatorlardan istifadə olunur. 3-cü və 4-cü növlü katalizatorların seçilməsinin üstünlüyü makrokinetik faktorlarla yox, onu texnoloji faktorlarla əlaqəsinə görədir. Aktiv komponentlərin daşıyıcı ilə əlaqəsinin forması iki qrupa bölünür:

- sorbsiya;
- hopdurulma.

Birinci qrup katalizatorlarda aktiv komponentlər hazırlanma mərhələsində sorbsiya hesabına daşıyıcı səthi ilə əlaqələndirirlər, ikinci halda qurudulma mərhələsində mexaniki qarışdırılma ilə hazırlanılır.

Katalizatorun növü aktiv komponentin sorbsiya və həll olunma miqdarının nisbəti ilə təyin olunur.

$$x(C) = \frac{a}{C} = \frac{f(C)S_x}{Cv_x} = \frac{K(C)S_x}{v_x} = \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) v_m / v_x m - u_0 \quad (5.37)$$

Burada,

$x(C) = f(C) / C$ - sorbsiyanın izoterma xarakteristikası olub, izotermanın düz xətt oblastında Henri sabiti ilə eynidir.

İzotermanın düz xətt olmayan hissəsi üçün sorbsiyanın ləngimür tipinin qiyməti Henri sahəsində sabit qalır. Sistemdə hissəciyin aktiv miqdarı C_0V_m artdıqca müvafiq olaraq səthin doyması C_{doy} minimuma qədər azalır.

$$x_{\text{doy}} = x(C_{\text{doy}}) = C_m^d S_x / (C_d v_x) \quad (5.38)$$

Burada,

$C_m^d S_d$ - daşıyıcı qramının sorbsiya $x \geq 1$ olan halda komponent əsasən sorbsiya halında (sorbsiya katalizatorları), $x \leq 1$ isə hopdurulmuş katalizatorları halında olur.

Kontakt kütlənin lazımı miqdarı müəyyən dərəcədə katalitik prosesin getmə şəraiti, temperatura, ilk qarışığın tərkibi və prosesin hidrodinamikası ilə müəyyənləşdirilir.

5.6. Katalizatorların istehsalı.

Q.K. Boreskor göstərmişdir ki, katalizatorun xarakteristikasının ancaq tərkibi ilə müəyyən olunması qənaətbəxş deyildir. Katalitik aktivlik, kimyəvi fərdilik ilə yanaşı çoxlu sayda faktorların cəmi ilə təyin olunur, lakin, tərkibindən asılı olmadan hazırlanma üsulundan asılı olaraq dəyişir.

Kimyəvi istehsalın əsas göstəricisi olan katalizatorun keyfiyyəti məhsulun çıxımı, prosesin intensivliyi, reaktorun fasiləsiz

işləmə müddəti ilə təyin olunur. Bununla yanaşı katalizatorun qiyməti bir qayda olaraq məqsədli məhsul istehsalının çox-çox kiçik faizini təşkil edir. Buna görə də iritonnajlı məhsuldan fərqli olaraq katalizatorların istehsal qiyməti yox, onun aktivliyi və işləməyə davamlılığı xarakteristikaları təyinedicidirlər. Katalizatorların hazırlanmasında xüsusi incəlik tələb olunur. Onların retseptində və hazırlanmasında katalizatorların texnologiyasında hər bir ardıcıl mərhələ dəqiq nəzərə alınmalıdır. Əks halda mərhələlərin birində edilən xəta hazırlanma mərhələlərində çökdürmə, yuyulma, qurudulma, közərdilmə və s. ibarət olduğunu nəzərə alaraq onların istehsalına düzgün yanaşmaq lazımdır. Sənaye katalizatorlarının əsas xarakteristikası kimyəvi tərkibin olmasına baxmayaraq, bəzi fiziki parametrlərin də böyük əhəmiyyəti vardır. Bu fiziki parametr olan katalizatorun xüsusi səthin böyük olması tələb olunur. Adətən, məsaməli katalizatorların xüsusi səthi 10 dan 1000 m²/q intervalında olur. Katalizatorların məsaməli quruluşu reagentin diffuziyasına maneçilik törədir və nəticədə reagentin aktiv mərkəzlə əlaqəsini çətinləşdirdiyindən məhsulun xaric olmasına mane olur, nəticədə reaksiyanın aktivliyi və seçiciliyi dəyişir. Sürətlə gedən reaksiyalar üçün geniş məsaməli və kiçik xüsusi səthə malik katalizatorların olması məqsədəuyğun hesab olunur.

Katalizatorların stabilliyi onun temperatura, zəhərlənməyə və suyun təsirinə qarşı davamlı olmasıdır. Reaksiya qarışığında katalizatorun davamlı olması uzun müddət işləmə stabilliyinin göstəricisidir. Katalizatorlar mexaniki möhkəmliyə və sürtünməyə qarşı davamlı olmalıdırlar. Katalizatorlar dənələrin optimal ölçüləri istifadə olunan prosesin növündən asılıdır. Qaynar lay proseslərində katalizator hissəciklərinin ölçüləri 20 dən 300 mkm-ə qədər olur. Tərpənməz layla işləyən proseslərdə katalizatorların ölçülərinin diametrləri 1,5-dən 10 mm-intervalında olur. Ölçüləri 1-2 mm az olan hallarda prosesdə təzyiq düşgüsü yarandığından istifadə olunması məsləhət görülmür. Belə proseslərdə istifadə edilən katalizator hissəciklərinin formalaşmasının da böyük əhəmiyyəti vardır.

Əsas müddəalar. Kontakt kütlələrin istehsalı əsasən aşağıdakı müddələrdən ibarətdir:

1. İlk bərk xammalın alınması;
2. Katalizatorlara məxsus birləşmənin ayrılması;
3. Reaksiya şəraitinin təsirdən katalizator tərkibinin dəyişməsi.

Bəzi ümumi məsələləri nəzərdən keçirək.

Katalizator istehsalında katalitik aktiv metal duzları, zollar, təbii minerallardan istifadə edirlər. Bunlar müəyyən tələbləri qane etməlidirlər: kimyəvi və faza tərkibinin sabit olması, zərərli qalıqların olmaması, hissəciklərin lazımı ölçüləri, lazımı nəmlik, ucuz olması və s.

Bəzi maddələr çox kiçik miqdarda katalizatorun aktivliyini və seçiciliyini kəskin azaldır. Lazım olmayan qarışıqların əsas miqdarı xammalın tərkibində olurlar. Katalizatorların istehsalında buraxıla bilən çirklənmə dərəcəsi praktiki olaraq çox geniş intervalda olur. Məsələn, gümüş, platin katalizatorları kükürdün kiçik miqdarına qarşı çox həssasdırlar. Vanadium əsasında hazırlanmış katalizatorlar isə kükürd və birləşmələrinə qarşı həssas deyildirlər. Digər mümkün qatışıq mənbə isə texniki sudur. Bir çox katalizatorların hazırlanmasında həlledici kimi sudan istifadə edildiyindən onun təmizliyinin böyük praktiki əhəmiyyəti vardır.

Avadanlıq materiallarının seçilməsinin də əhəmiyyəti vardır, avadanlıqlar korroziyaya qarşı davamlı olmalıdırlar.

Katalizatorların və daşıyıcıların formalaşdırılma üsulları: damcıda koagulyasiya, ekstruziya, həbləşdirilmə, qranulyatorda dənələndirmə, püskürülən quruducuda qurutma, materialın üyüdülməsi və s. Bunların arasında ən universal üsul ekstruziya və həbləşdirilmədir. Burada nəm çöküntü şnek və ya hidravliki press ilə fasiləsiz qaytan formasında sıxılıb çıxarılır. Nümunənin forması və ölçüsü presin başlığında olan formalaşdırıcı ilə tənzim olunur. Katalizator dənələri müvafiq ölçülü tənzim olunmuş bıçaq ilə kəsilir və lent nəqledici vasitəsilə quruducuya ötürülür. Həbləşdirilmə metodu ilə katalizatorun hazırlanması 30 MPa (300 kq/sm²) hidravliki maşında aparılır. Matrisa və puansonun forma-

sından asılı olaraq hissəciklər silindir, həlqə, ulduz və s. şəkildə olurlar. Əlaqələndirici material kimi talk, qrafit, maye şüşə, bəzi üzvi turşular və s. istifadə edilir.

Monolit katalizatorların xırdalanması, şnek doğrayıcıda aparılır və titrləyici ələkdə və ya baraban seperatorlarında fraksiyalarına ayrılırlar. Bu üsuldən istifadə edildikdə çoxlu miqdarda qalıqlar alınır. Formalaşma üsulundan asılı olaraq kontakt kütlənin xüsusi səthi, məsamə quruluşu və əsasən mexaniki möhkəmlik dəyişir.

Çökdürmə üsulu ilə hazırlanan kontakt kütlələrə mühitin pH-1, ilk maddənin qatılığı, temperaturu, çökmə sürəti, çöküntünün vaxtı təsir edir. Çox hallarda katalizatorlar yüksək dispersli metallardır. Bunlar alüminium oksidi, silisium oksidi və başqa metal oksidləri üzərində hopdurulur və ya bunlar hopdurulmadan aktiv kütlə kimi istifadə edilir. Sulfid katalizatorları hazırlanmasında isə ilk növbədə oksid formasından sulfid formaya keçmək üçün hidrogen sulfid və ya digər kükürlü birləşmələrlə sulfidləşdirilir. Katalizatorlar adətən çökdürmə və ya hopdurulma üsulu ilə hazırlanılır. Bu metod ilə sintez edildikdə katalizatorun xüsusi səthini və məsamə quruluşunu tənzimləmək olur. Çökdürmə üsulu ilə hazırlanma metodunun texnoloji çatışmayan cəhəti – reaktivlərin sərfi, axıb gedən (çirkəb) suyun miqdarı çox olur. Adətən metal duzların sulu məhlulu qələvi, ammonium hidroksidi və ya metal karbonat məhlulları ilə qarışdırılır. Bu halda həll olmayan metal hidroksidləri və ya karbonatlar alınır. Qızdırılma nəticəsində bunlar oksid formasına keçirlər. İlk birləşmələr elə seçilir ki, onlar tez tapılırlar, suda yaxşı həll olsunlar və katalizator üçün zəhərli olmasınlar. Məsələn, halogenlər bəzi katalizatorlar üçün zəhər, natrium isə hazır katalizatorun bitişməsinə sürətləndirir. Metallik katalizatorların istehsalında sulfatlar sulfidlərə keçərək onu zəhərləyirlər. Çox hallarda ucuz tapılan və ya yaxşı həll olan metal nitratlardan istifadə olunur, közərdilmə zamanı nitratların ayrılmasını tənzim etmək mümkündür. Üzvi duzlardan, formiat və oksalatlardan da istifadə edilir. Bəzi hallarda közərdil-

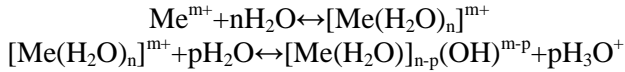
dikdə ayrılan üzvi maddələrin fraqmentləri katalizatorların aktivliyini azaltmış olurlar. Bundan başqa metallik katalizatorların istehsalında üzvi maddələrin parçalanmasından və ya oksidlərin reduksiyasından alınan metal katalizator hissəciklərinin orta ölçüləri çox müxtəlif olur. Sulfatlar və xloridlər adətən suda həll olurlar və bu anionları sonradan yumaq ilə xaric edirlər. Bu səbəbdən də katalizator istehsalında çirkab suların təmizlənmə problemi yaranır. Hazırlanma prosesində çöküntülərin təbiətindən asılı olaraq kontakt kütlələri şərti olaraq duz, turşu və oksidlərə bölmək olar. Oksid katalizatorlarına misal olaraq dəm qazının su buxarı ilə konversiyası reaksiyasında istifadə edilən dəmir oksid, amorf dəmir oksidinin közərdilməsindən alınır. Müxtəlif silikagellər, alümogellər, alümosilikatlar karbohidrogenlərin krekinq, hidratlaşma, alkülləşmə və izomerləşmə proseslərində istifadə edilən turşu katalizatorlarıdır. Bunların istehsalında müvafiq məhlullardan silisium və ya alümosilisium turşuları və alüminium hidroksid çöküntüləri alınır. Katalizatorların duz çökməsi ilə müşahidə olunan halda növbəti texnoloji əməliyyatlarda onların tərkibi dəyişə bilər.

5.7. Katalizatorların hazırlanmasının texnoloji sxemi.

Kontakt kütlənin çökmə üsulu ilə alınma sxemi (sxem. 5.2) göstərilmişdir. Göstərilmiş ardıcillıq hər bir konkret hal üçün azalib arta bilər.

Həllolma – bərk fazanın maye hala keçmə prosesidir. Həll olunmuş halda və disossasiya olunmuş molekulun mütəhərrikliliyi və kimyəvi aktivliyi artmış olur. Katalizatorların çökdürmə üsulu ilə hazırlanmasında təmiz bərk birləşmə məhlula keçərək sonrakı kimyəvi reaksiyaların sürətlənməsini artırır. Oksid katalizatorları bir qayda olaraq müvafiq duzların qatı məhlullarından (nitrat, asetat, oksalatlardan və s.) alınır. İlkin maddələrin məhlullarının hazırlanması üçün hazır kristallik duzlardan və ya müvafiq oksidlərin, hidroksidlərin, karbonatların turşu və ya qələvi məhlullarından istifadə edilir. Duzun su ilə hidratlaşması nəticə-

sində kationun hidratı əmələ gəlir və sonradan hidroliz olunur. Aşağıdakı sxem üzrə:



Hidroliz məhsulu kompleksdə polimerləşir $[\text{Me}(\text{OH})_m]_n^{p+}$, haradakı n -hidroliz şəraitindən, metalın təbiətindən asılıdır və geniş intervalda dəyişə bilər. Məhlulun tərkibi zamandan, kationun təbiətindən, mühitin pH-ından temperaturdan, qatılıqdan və s. asılıdır.

İlk maddələrin hidroliz dərinliyi çöküntünün fiziki və katalitik xassəsinə böyük təsir göstərir.

Prosesin orta piroliz sürəti τ_p zamanında həll olan maddənin təyinedici miqdarı G_m belə ifadə edilir.

$$G_m / \tau_p = (D / \delta) F_{or} (C_p - C_0) = \beta F_{or} (C_m - C_0) \quad (5.39)$$

Burada,

δ - diffuziya layının qatılığı;

F_{or} - zaman ərzində orta həllolma;

C_m - doymuş məhlulun qatılığı;

C_0 - əsas məhlul kütləsində həll olunan maddənin orta kütləsi;

β - maye fazada kütlə ötürmə əmsəlidir.

Qarışdırma δ -nin azalmasına imkan yaradır və maye fazada bərk maddə hissəciklərinin paylanma və həllolmasını sürətləndirir. Prosesi sürətləndirən digər faktor temperaturdur. Temperatur artdıqca maye fazada özlülüyün azalmasından irəli gələrək diffuziya əmsəlinin D qiyməti və müvafiq olaraq kütlə ötürməsi artır. Çox maddələr üçün temperatur artdıqca maddələrin suda həll olması (C_m) fasiləsiz artır. Lakin, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgSO_4 , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 duzlar üçün temperatur artdıqca əvvəlcə artır sonradan azalır və müəyyən bir temperaturda praktiki olaraq həll olmur. İlk xammalın xırdalanması həll olmanın sürətini artırır yəni F_{or} artması olur. Reaktorda həllolma prosesi mexaniki və ya pnevmatik üsulla həyata keçirilir.

Çökdürmə - ilkin komponent məhlullarının qarışdırılmasında kimyəvi reaksiya nəticəsində bərk fazanın əmələgəlmə prosesidir. Həll olmuş maddənin çöküntüyə keçməsi iki prosesin məcmusudur: bərk fazanın ilk rüşeyminin əmələ gəlməsi və kristalın böyüməsi və ya gel şəkilli hissəciklərin çökmə zamanı iriləşməsidir.

Katalitik aktiv forma maddənin termodinamiki dayanıqsız halı olduğundan onun əmələgəlmə prosesi tarazlıq halından uzaqda aparılmalıdır. Kristallik çöküntünün əmələ gəlməsi zamanı kristalların ölçüləri daşıyıcı üzərində hazır metallik katalizator hissəciklərinə təsir göstərə bilər. Kiçik kristallar çökdürülmüş metalların xüsusi səthinin böyüməsinə səbəb olur, lakin çox kiçik kristallar pis süzülürlər. Kristalın ölçülərini çökmənin şəraitini dəyişdirməklə tənzim etmək olar. Çox komponentli sistemlərdə metalların eyni zamanda çökdürülməsi komponentlərin ardıcıl çökdürülməsinə nisbətən çox kiçik kristalların əmələ gəlməsi olur. Kristalların ölçülərinə temperatur və qarışdırılma təsir edir. Bu onunla əlaqədardır ki, bu faktorların kristalın ölçülərinə nüvənin və doyma dərəcəsi təsirindən irəli gəlir. Temperaturun azalması kristallaşmanı sürətləndirir. S.Z. Roqinskiyin doyma nəzəriyyəsinə əsasən nüvənin sayı n (kristallaşma mərkəzi), doyma dərəcəsi C/C_d nisbəti ilə əlaqədə olub belə ifadə alınır.

$$n = A (C/C_h - 1) \quad (5.40)$$

Burada,

A - mütənasiblik əmsali;

C - məhlulun qatılığıdır.

Doyma dərəcəsi C/C_h nə qədər çox olarsa, kristallaşma mərkəzi çox alınır və çöküntü kiçik və aktiv alınır. Nüvə kristallarının sayını artırmaq üçün qatı məhluldan istifadə edilməlidir. Mühitin pH-ı və temperaturu artırıldıqca eyni ilə məhlulun ion gücü artımı kristallıq mərkəzlərin yaranmasının (n) azalmasına səbəb olur.

Nüvənin əmələ gəlmə sürəti məhlula edilən mexaniki təsirdən də asılıdır. Kristallaşma prosesinin başlanğıcı üçün lazım olan enerjini yəqin ki, qarışdırma verir. Nüvənin yaranmasına

elektrik, maqnit sahəsi, şüalanma, ionlaşma və əlavə maddələrin daxil edilməsi müsbət təsir edir. Texnologiyada çökmə sürətinə, çöküntünün nəmliyi, əsasən hissəciklərin ölçüsü, xüsusi səth, sıxlıq, hidratlaşma (solbatlaşma) dərəcəsi və hissəciklərin şişməsi əsas təsir edən amillərdəndir. Çöküntünün əmələ gəlməsi və hissəciyin iriləşməsi həmçinin onların məhlulda çökmə sürəti ilə təyin oluna bilər. Məhluldan τ_c zamanında çökmə miqdarı G_c heterogen prosesin sürət tənliyi ilə ifadə edilir.

$$\frac{dG_c}{d\tau_c} = kF_c(C - C_h) \quad (5.41)$$

Burada,

F_c - yaranmış çöküntünün səthidir.

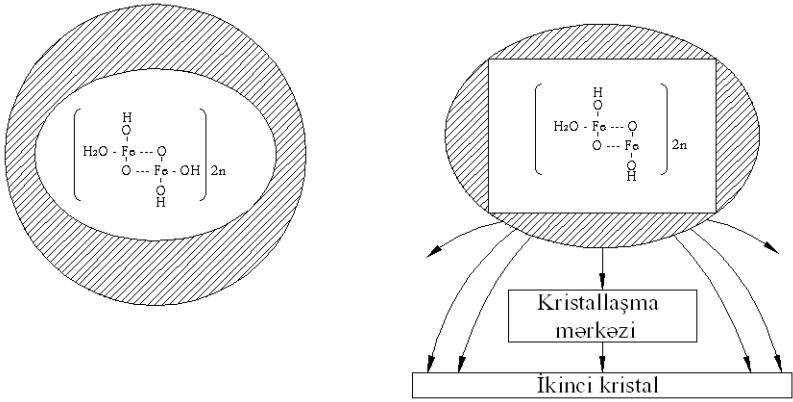
İstənilən çöküntü polidispersdir. Kiçik hissəciklərin həll olması iri hissəciklərin həll olmasına nisbətən həmişə çoxdur. Buna görə çökmə zamanı nüvənin əmələ gəlməsindən başqa və kristalların iriləşməsi kiçik hissəciklərin həll olmasından irəli gəlir. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kristallaşma sxemi aşağıdakı şəkildə (şəkl.5.5) göstərilir.

Az həll olan çöküntüdə kristalların əmələ gəlməsi kristallaşmanın klassik mexanizmi ilə yox «yönəldilmiş bitişmə» mexanizmi ilə gedir və üç mərhələyə bölünərək aşağıdakı kimi olur.

1. Polimer quruluşun parçalanmasından nüvənin əmələ gəlməsi;
2. Quruluşun yüksək dərəcədə nizamlılığını xarakterizə edən nüvənin kristallaşma mərkəzinə keçməsi;
3. Nüvənin iriləşmə səmti kristallaşma mərkəzinin əvvəlcə müəyyən tilinə və sonradan isə ikinci kristalların tilinə yönəlir.

Hidrooksidləri kristallaşma qabiliyyətinə görə üç qrupa bölmək olar.

- 1) Amorf birləşmələr praktiki olaraq kristallaşmırlar, məsələn, silikagel;



Şək. 5.5. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - ün kristallaşma sxemi.

- 2) $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ - kristallaşma elə sürətlə gedir ki, xüsusi hallarda amorf faza müşahidə olunur;
- 3) Ti, Zr, Fe, Cu, Al amorf hidrooksidləri və həmçinin hidratlaşmış beş valentli sürmə və dörd valentli qalay nisbətən yavaş kristallaşırlar, çox hallarda proses faza və kimyəvi çevrilmə ilə müşahidə olunur.

Kürə formalı hissəciklərin çökmə sürəti aşağıdakı tənlik ilə hesablanırlar.

$$\omega_{\zeta} = \frac{d_h^2 g (\rho_{b,h} - \rho)}{18\mu} \quad (\text{laminar sahə, } \text{Re} \leq 2) \quad (5.42)$$

$$\omega_{\zeta} \approx 0,78 \frac{d_h^{0,43} (\rho_{b,h} - \rho)^{0,715}}{\rho^{0,285} - \mu^{0,43}} \quad (\text{keçid sahə, } 2 < \text{Re} < 500) \quad (5.43)$$

$$\omega_{\zeta} = 5,46 \sqrt{\frac{d_h (\rho_{b,h} - \rho)}{\rho}} \quad (\text{turbulent sahə, } \text{Re} > 500) \quad (5.44)$$

Burada,

d_h - hissəciklərin diametri;

g - sərbəst düşmə təcili;

$\rho_{b,h}$ - bərk hissəciklərin sıxlığı;

ρ - mühitin sıxlığı;

μ - mühitin özlülüyü, $Re - Re - \omega_{\zeta} d_h \rho / \mu$

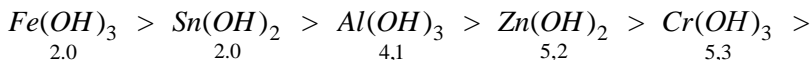
Qeyri kürə şəkilli hissəciklərin çökmə sürəti $\omega'_{\zetaök.}$, sferik hissəciklərin çökmə sürətindən azdır. $\omega'_{\zetaök.}$ -nin hesablanması üçün düzəliş əmsali ϕ əlavə olunur.

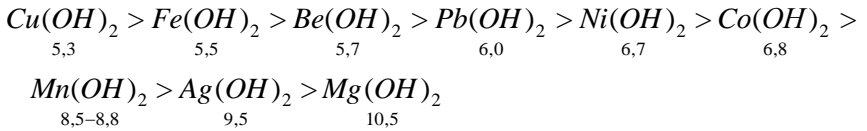
$$\omega'_{\zetaök.} = \Phi \omega_{\zetaök.} \quad (5.45)$$

Dairəvi hissəciklər üçün $\Phi \approx 0,77$, bucaqvari hissəciklər üçün $\Phi \approx 0,66$, uzunsov hissəciklər üçün $\Phi \approx 0,58$, lövhəli hissəciklər üçün $\Phi \approx 0,43$ qəbul edilir.

Katalizatorların alınma xüsusiyyətindən asılı olaraq çökmə əməliyyatına müəyyən tələbat qoyulur: tam çökmə, lazımsız qalıqlardan azad olunması, bərk fazanın yüksək eyni cinsli dərəcədə olması, çöküntünün xarakteri, ilk məhlulun tərkibi çöküntünün qiymətinin az olması və başqalarıdır.

Ayrılmış çöküntünün xarakteri (disperslik, məsaməlik, hissəciyin forması) çökmə temperaturundan, mühitin pH-ından, məhlulun ilkin tərkibindən, onun qatılığından, qarışdırılma intensivliyindən, məhlulun ardıcıl əlavə edilməsindən, çökdürücünün əlavə edilmə şəraitindən asılıdır. Suspenziya hissəciyin forması müxtəlif - sferik, iynəvari, çubuq şəkilli və s. olurlar. Bir qayda olaraq dəyişkən pH-da alınan çöküntüdə natamam hidroliz məhlulları olduğundan, bu da səthin azalmasına gətirib çıxarır. Fasiləli çökmədə bir komponentli katalizatorlar intensiv qarışdırıldıqda məhsul qeyri həmcins olur. Fasiləsiz çökmədə qarışdırılma ərzində reagentlərin qatılığı və məhlulun pH-ı sabit qaldığından katalizatorlar əsasən həmcins olurlar. Çökmüş birləşmənin həlli müxtəlif olmasından irəli gələrək bərk fazanın tərkibi çökmənin əvvəlində və sonunda eyni olmaya bilər. Belə hal, məsələn, duz məhlullarından metal hidroksidlərin çökməsində olur. Çökmə eyni zamanda olmur, mühitin pH-ı ilə təyin olunur.





Beləliklə, turş məhlulların neytrallaşma prosesində yaxşı qarışdırılma zamanı ilk halda pH-ı az olan hidooksidlərin çökməsi baş verir. pH-ı yaxın olan hidooksidlərin çökməsi eyni zamanda ola bilər. Birgə hidooksidlər çökdürüldükdə qarışıq kristallar alınır, bir hidooksidin digərinin qəfəsində həll olması, ilk əmələ gəlmiş çöküntünün səthində digər çöküntünün adsorbsiyası ola bilər.

Nəzərdən keçirilmiş qrup katalizatorlar üçün aktivlik ilkin xammalın təbiətindən asılı olur. Közərdilmiş preparatın tərkibində az miqdarda əsas duzların olmasından irəli gələrək, duzların anionun və əsasın kationunun adsorbsiyası ilə izah olunur.

Çox hallarda fasiləli çökmə prosesindən istifadə edilir. İlkin komponentlərə çökdürücülər əlavə edilir. Çökdürmə prosesi dəyişkən şəraitdə (qatılıq, pH və b.) baş verir. Bəzi hallarda çökmənin eynicinsliyini artırmaq üçün çökmənin pH-na uyğun bufer elektrolit məhlulunda aparırlar.

Homogen məhlullardan çökmədə ilkin məhlulların görüşmə nöqtəsində yaranan yüksək lokal qatılıqdan yayınmaq olur. Bu məqsəd üçün məhdud mərhələ kationun hidrolizi olan halda homogen ləngimə çökməsi üsulundan istifadə edilir. Bunun üçün çökdürücü kimi elə birləşmədən istifadə edilir ki, müəyyən zaman ərzində xammalın komponentləri ilə homogen sistem yaratsın (məsələn, karbomid).

Fasiləsiz çökmə zamanı alınan çöküntü suspenziya halında mütəmadi olaraq reaktordan xaric edilir. Sonda çöküntü süzülür bərk və yaxud maye faza başqa üsulla ayrılırlar.

Süzmə - maye fazadan çöküntünü ayırmaq üçün müxtəlif konstruksiyalı süzgəclərdən istifadə edilir. Məsələn, barabanlı, lövhəli-vakuüm süzgəc, lent vakuüm süzgəclər. Süzülmə prosesinin sürəti hərəkət qüvvəsi ilə düz, müqavimət ilə tərs mütənəsbdir. Bərk maddələrin çökmə qatında məsamələrin süzülmə arakəs-

mələri balaca, eyni zamanda məsamələrdə maye fazasının sürəti kiçik olduğundan süzülmə laminar oblastda getdiyi qəbul olunur. Hər bir anda süzülmə sürəti təzyiq fərqi ΔP ilə düz, suspenziyanın maye fazanın özlülüyü μ_m , çöküntü layının ümumi hidravlik müqavimət R_h və süzülən arakəsmə ($R_{s.a.}$) ilə tərs mütənəsbdir.

$$\frac{dV_s}{d\tau_s} = \frac{S_s \Delta P}{\mu_m (R_{h.t.} + R_{s.a.})} \quad (5.46)$$

Burada,

V_s - süzülmə həcmi;

τ_s - süzülmə davamiyyəti;

S_s - süzülmə səthidir.

Suspenziyanın süzülməsində alınan çöküntünün əsas xarakteristikası məsaməlilikdir (ε), yəni, mayenin süzülmə anında dənələrarası tutulmuş kanalların həcmnin v_t çöküntünün tam həcminə v_ζ olan nisbətidir.

$$\varepsilon = \frac{v_t}{v_\zeta} = \frac{v_\zeta - v_b}{v_\zeta} = 1 - \frac{v_b}{v_\zeta} = 1 - \frac{G_b}{\rho_b \cdot v_\zeta} \quad (5.47)$$

Burada,

v_b - çöküntüdə dənənin həcmi;

G_b - bərk fazanın miqdarı.

Bəzi hallarda çöküntünün məsaməliliyi kanalların tutduğu həcm, çöküntünün bərk hissəciklərinin həcminə ε' nisbəti ilə təyin edilir.

$$\varepsilon' = \frac{v_\zeta - v_b}{v_b} = \frac{v_\zeta \rho_b}{G_b} - 1; \quad \varepsilon = \frac{\varepsilon'}{1 + \varepsilon'} \quad (5.48)$$

Maye fazanı çöküntüdən ayırmaq üçün durultma və mərkəzdənqaçmadan (sentrafuqa) istifadə edilir. Avadanlıqların sadəliyinə görə ən çox istifadə edilən durultma metodudur.

Tərpənməz halda və ya ağırlıq qüvvəsi təsirindən sistemin laminar axınında hissəciklərin sıxlığı mayenin sıxlığından çoxdur. Hissəciklərin çökmə sedimentasiya sürəti durultmanın məhsuldarlığı Stoks qanunu ilə ifadə edilir. Suspenziyanın durulması fasiləli və fasiləsiz avadanlıqlarda aparılır.

Mayeni bərk fazadan ayırmaq üçün mərkəzdənqaçma qüvvəsinə əsasən sentrafuqadan istifadə edilir.

Çöküntünün yuyulması. Çox vaxt çöküntüdən kontakt kütlənin istehsalı üçün filtratda həll olmuş və ya çöküntüdə adsorbsiya olunmuş komponentləri təmizləmək lazımdır. Bu halda çöküntü süzəcdə yuyulur. Dəqiq təmizlənmə tələb olunan hallarda çox vaxt və zəhmət tələb olunan süzmə-repulpasion yuyulmadan istifadə edilir.

Yuyulma vaxtı aşağıdakı tənliklə təyin edilir.

$$\tau_y = \mu_{y,s} R_m v_\zeta v_{y,s}^2 / (\Delta P_{üm} \cdot F_{üm}^2) \quad (5.49)$$

Burada,

$\mu_{y,s}$ - yuyucu suyun özlülüyü;

R_m - çöküntünün xüsusi müqaviməti;

v_r - çöküntünün həcmi;

$\Delta P_{üm}$ - süzülmə zamanı ümumi təzyiq itkisi (məhlul təzyiqi);

$F_{üm}$ - süzəcin ümumi səthidir.;

Çöküntünün müqaviməti onun fiziki xassəsini təyin edir. Süzülmə mərhələsində və yuyulmada çöküntülər sıxılan və sıxılmayanlara ayrılırlar. Sıxılan çöküntülərdə isə təzyiq fərqi artdıqca məsaməlik azalır, müvafiq olaraq onun hidravlik müqaviməti artır.

Çöküntünün qurudulması - süzülmə və yuyulma prosesindən sonra çöküntünün tərkibində 25-30% nəmlik qalır. Nəmliyin azalması üçün çöküntü qurudulmalıdır.

Qurudulma prosesi istiliyin verilməsindən asılı olaraq aşağıdakı üsullara bölünürlər.

1. konvektiv – bu halda çöküntü quruducu agent ilə (isti hava, su buxarı) bilavasitə təmasda olur;

2. kontakt – quruducu materialın divarı vasitəsi ilə istiliyin ötürülməsi;

3. elektrik – yüksək tezlikli cərəyan və ya coul istiliyi.

Qurudulma sürəti nəmliyin kütlə ilə əlaqə formasından, nəmliyin bərk cismin dərinliyindən səthə keçid buxarlanmanın mexanizmindən, əsasən çöküntünün məsaməliyindən asılıdır. Kəbud kapilyar quruluşlu çöküntü hissəciklər (kanalın diametri 10 mkm-dən çox) incə kapilyarlı hissəciklərə nisbətən tez quruyur.

Çöküntünün tərkibində həll olunmuş maddələr olarsa, onların məsamələrdə qalaraq qurutma sürətinin azalmasına səbəb olur. Quruma prosesində hissəciyin ölçüsü və forması, nəmlik, qızdırılmaya qarşı maddənin davamlılığı, kürə formalı hissəciklər silindr formalıya nisbətən, silindrik formalar isə lövhəli hissəciklərə nisbətən tez quruyurlar.

Ümumi halda quruma sürəti (u) çox kiçik sonsuz bir zamanda ($d\tau$) maddənin nəmliyinin azalması (dW) ilə təyin edilir.

$$u = \frac{dW}{d\tau} \quad (5.50)$$

Quruma prosesində bir qayda olaraq səth azalır. Bu ilk hissəciklərin kondensləşməsi və ya hissəciklərin toxunan hissələrinin iriləşməsindən (bitişməsindən) irəli gəlir. Bitişmə sürəti kondensləşmə sürətindən çoxdur. Hissəciyin həll olunması artdıqca və radiusu azaldıqca hər iki prosesin sürəti artır. Bütün faktorlar məhz əsas və ya turşu duzların miqdarının artması, temperaturun çoxalması və qocalma müddəti, qurudulma zamanı səthin azalma sürətindən irəli gəlir.

Katalizatorun közərdilməsi. Bu proses katalizatorların hazırlanmasının əsas mərhələlərindən biridir. Katalizatorun tərkibinə daxil edilmiş əlaqələndirici maddələrin, uçucu və qeyri stabil anion və kationların kənarlaşması üçün közərdilmə prosesindən istifadə edilir. Közərdilmə zamanı termiki dissosiasiya prosesi nəticəsində aktiv kütlə alınır. Közərdilmə şəraiti (temperatur, vaxt, mühit) əsasən kontakt kütlənin məsaməsinin orta diametrini və səthin ölçüsünü təyin edir. Katalizatorun közərdilmə temperaturu

katalitik reaksiyanın temperaturunda və ya ondan yuxarı temperaturda aparılır. Katalizatorun közərdilməsi həblərin möhkəmliyinin artması üçün lazım olan mərhələdir. Közərdilmə temperaturu həddən çox olduqda hissəciklərin bitişməsinə gətirib çıxar. Belə hallarda xüsusi səth və məsəmənin ölçülərinin azalmasından irəli gələrək katalizatorun aktivliyi azalır. Bəzi hallarda isə prosesdə diffuziya ləngimələri yaranır. Böyük tonnajlı katalizatorların hazırlanmasında qızdırıcı kimi tüstü qazlarından və ya isti havadan istifadə edilir, şaxta tipli reaktorlardan, kiçik tonnajlı istehsalatda çox vaxt elektrik qızdırıcılı mufel sobalarından istifadə olunur.

Katalizatorların formalaşdırılması. Digər mühüm problemlərdən birisi də reaktora doldurulan katalizatorun formasının seçilməsidir. Kontakt kütlənin istehsal sxemi katalizatorun formalaşma üsulundan asılıdır. Katalizatorun formalaşma üsulu seçildikdə qarışıqın realoji xassəsi, alınmış kontakt kütlənin möhkəmliyi, məsəmə quruluşu, yüksək aktivliyi və iqtisadi faktor nəzərə alınmalıdır. Xüsusi əlavələri seçmək ilə yüksək ərimə nöqtəsinə malik həblər almaq olar. Hissəciklərin möhkəmliyini artıran əməliyyat adətən məsəməlik həcmi azaldır, bu da öz növbəsində reaksiyanın diffuziya ləngiməsinə gətirib çıxarır. A sxemi ilə (sxem.5.1) hazırlanan katalizator materialın quru həbləşdirilməsi, boşqab qrapulyatorada dənələşdirmə nəzərdə tutulur. Həbləşdirmə və dənələşdirmədə közərdilmiş katalizator incə dispers hala qədər xırdalanır. Katalizatora həb və ya həlqə formasını vermək üçün onu xırdalaşdırıb presləyirlər. Presləməkdən qabaq qarışığa adətən əlaqələndirici agent və matritsa üçün yağlayıcı, məsələn stearin turşusu əlavə edilir. Belə proses ekstruziyaya nisbətən baha başa gəlir, bu üsul ancaq yaxşı axıcılığa malik və təzyiq altında bitişən kontakt kütlələr üçün daha əlverişlidir.

Bu üsulla nisbətən sadə dənələr almaq olur, lakin belə katalizator adətən az istifadə edilir. İqtisadi cəhətdən əlverişli deyildir. Katalizator üçün istifadə edilən xammalın çox itkisi olur və bununla yanaşı təkrar hazırlanıqda əvvəlki göstəricilər bərpə olunmurlar. Dənələr adətən layda sıx yerləşdikdə reaktorun giri-

şində təzyiq düşgüsü artır. Xırdalanmış katalizatorlarda istilik effekti yarandığından maddələr parçalana bilərlər, məsələn, bəzi seolitlərdə bu hal müşahidə olunur. Pis dənələşəndə katalizatorlara əlaqələndiricilər əlavə olunur, bunlar katalitik reaksiyalarda inert və proses şəraitində stabil olmalıdırlar.

Katalizatorların B sxemi ilə hazırlanmasında nəm pastanın müxtəlif üsullarla formalaşması məlumdur (sxem. 5.1).

Ekstruziya metodu ilə hazırlanan katalizatorlarda pasta dəşikli matritsadan sıxışdırılaraq qısa silindrik formada alınır. Lazımlı reoloji xassənin verilməsi üçün metilselluloza, stearatlar, kiçik miqdarda gillər, kolloid silikagel və ya aliminius oksidi və s. əlavə edilir. Pastanın tərkibində suyun miqdarının olmasının böyük əhəmiyyəti vardır. Suyun miqdarı azaldıqca mexaniki möhkəmlik artır, lakin suyun kritik qatılığından az olduqda ekstruziya çox çətinləşir. Müxtəlif formada katalizator dənələrini istənilən ölçüdə, katalizatorun səthini və məsəməsini tənzimləmək və mexaniki möhkəmliyini dəyişmək olur. Çökmə katalizatorları üçün dənəvari iri tonnaajlı katalitik krekinq katalizatoru alümosilikatın istehsal texnologiyası daha xarakterikdir. Sürtünməyə davamlı kontakt kütləni qaynar layda işlətmək üçün onun hazırlanmasında koaulyasiya metodu ilə formalaşdırılması daha məqsədəuyğun hesab olunur. İri tonnaajlı daşıyıcıların hazırlanmasında fırlanan horizontal silindrik qranulyatordan istifadə edilir. Müvafiq reoloji quruluşlu kontakt kütləni almaq üçün onun ekstruzerin üz qabığındakı dəşiklərin formasını dəyişməklə və dəqiq, eyni ölçüdə alınması üçün kəsici alətdən istifadə edilir. Kürə şəkilli kontakt kütlə alınması üçün çöküntü çökdürmə və ya koaulyasiya etməklə qarışmayan mayenin içərisinə daxil edildikdə damcı kürə şəklini alır və bərkiyir. Belə üsullar kürə formalı katalizatorların istehsalında istifadə edilir. İsti yağa damcılamaq ilə və ya pH-ı dəyişdirməklə gəlin koaulyasiyasına nail olunur. Katalizator qurudulduqdan və formalaşdırıldıqdan sonra aktivləşdirilir. Aktivləşmə fiziki və kimyəvi təsir ilə olur. Adətən katalizator əvvəlcə közərdilir və ya qızdırılmaqla parçalanılır, sonra isə lazım

olarsa, metallik fazanın alınması üçün reduksiya olunurlar. Katalizatorlar daşındıqda və reaktora doldurulduqda alışmasını aradan qaldırmaq üçün onun istehlakçı zavodunda reduksiya edilməməsi daha məqsədəuyğun hesab olunur.

Beləliklə, çökmə metodu ilə hazırlanan katalizatorlar bir sıra əsas üstünlüklərə malikdir. Bu üsul ilə hazırlanan katalizatorların molekulyar səviyyədə eynicinsli olmasına nail olunur. Bu halda aktiv komponent hazır katalizator dənələrinin (həb) həcmində bərabər paylanmış olur. Bundan başqa məsələlərin ölçüsü və ölçülərinə görə onların paylanmasını tənzim etmək olar. Əgər katalizatorların tərkibində iki və bir neçə metallik komponentlər olarsa, onları müxtəlif sürətlə və müəyyən ardıcılıqla çökdürmək olar, bununla da katalizatorun quruluşunu dəyişmək olar.

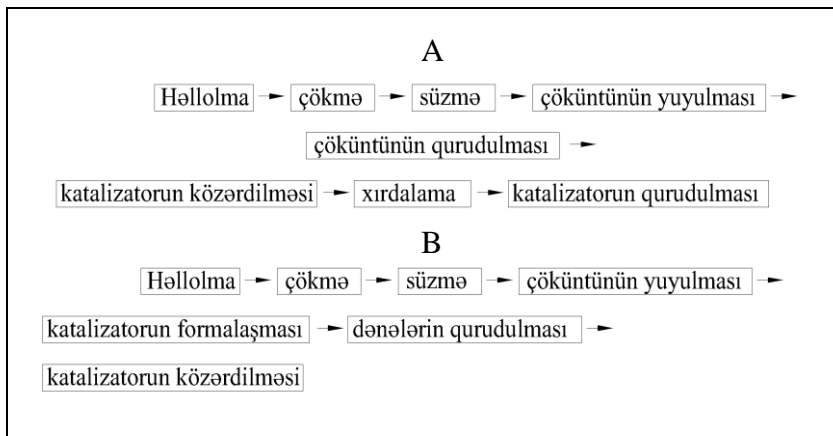
5.8. Komponentləri mexaniki qarışdırmaqla alınan katalizatorlar.

Bu tip katalizatorların istehsalında ilk mərhələdə onlar bir-birilə mexaniki qarışdırılır. Hazırlanma mərhələsində bərk ərinti, kimyəvi birləşmələr, çoxfazlı sistemlər alına bilər. Qarışdırılma üsulu quru və nəm olur.

Nəm üsulu ilə katalizator hazırlandıqda komponentlərin birinin suspenziyalarını digərinin məhluluna qarışdırırlar. Sonradan çöküntü məhluldan prosesdə sıxılıb ayrılır, qurudulur və formalaşdırılır. Katalizatorada həll olmuş komponentin tərkibi onun məhlulda qatılığı, suspenziyanın sorbsion qabiliyyəti və çöküntünün qalıq nəmliyi ilə təyin olunur. Belə qarışdırılma ilə kontakt kütlənin eyni cinsli alınmasına nail olmaq olur, lakin sənaye şəraitində həyata keçəndə müəyyən çətinliklər yaranır.

Komponentlərin quru qarışdırılma üsulunda da formalaşmada dənələrin möhkəm olması üçün qarışıqlar müəyyən qədər nəmləşdirilir.

Belə qarışdırılmada reagentlər dənələrin həcmində tam kütlənin hazırlanma texnologiyasının sxemi (sxem 5.2) yuxarıdakı kimidir.



Sxem. 5.2. Komponentlərin quru qarışdırılma (A) və nəm üsul (B) ilə kontakt kütlənin alınması.

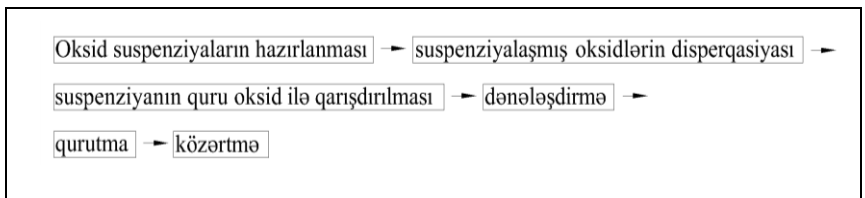
İlkin kütlələrin xırdalanması mühüm dərəcədə kontakt kütlənin eynicinsliyini təmin edir. Xırdalanma prosesi parçalanma (iri, orta və kiçik) və xırdalanmaya (incə və yüksək incə) bölünürlər. Qarışma metodu ilə kontakt kütlələrin hazırlanmasında çox hallarda xırdalanmanın yüksək dərəcədə olması tələb olunur. Komponentlərin qarışması texnoloji prosesin əsas mərhələsini təşkil edir. Yüksək dərəcədə komponentlərarası əlaqənin dərinliyini təyin edir. Bu da oksidlərin dispersliyindən, onların təbiətindən, komponentlərin nisbətindən, presləmə sıxlığından, ətraf mühitin tərkibindən, közərmə temperaturundan irəli gəlir.

Maye fazada qarışıqın əsasən aktiv komponenti həll olunduqda, əlaqələnmə prosesi daha yüngülləşir. Toz halında olan qarışıqın mexaniki emalı proseslərində də (mexaniki aktivləşmə) analogi təsir göstərir. Hər iki üsuldən birlikdə istifadə edilməsi daha da effektiv olur, yəni mexaniki emal ilə maye fazada kimyəvi

təsir birlikdə mexanokimyəvi üsul adlanır. Mexanokimyəvi üsul ilə oksid katalizatorların alınması sxemi aşağıdakı kimidir (sxem5.3).

Dənələrin formalaşması. Nəzərdən keçirilən kontakt kütlələrin hazırlanmasında əsasən ekstruziya, pastanın bərkidilməsi, presləmədən istifadə edilir. Lakin dənələrin yüksək bərkiməyə malik olması üçün presləmə prosesində xüsusi əlaqələndiricilərdən istifadə edilir. Nəm şixtanın formalaşması üçün ən əlverişli üsul dənələşdirici çəlləklərdə aparılması daha məqsədəuyğun hesab olunur.

Emal temperaturu. Katalizator dənələrini möhkəmləşdirmək və quruluşun son formalaşdırılması üçün közərdilir. Közərdilmə rejimini (t, τ , mühit) katalizatorun işləmə şəraitindən və



Sxem. 5.3. Mexanikimyəvi üsulla oksid katalizatorların hazırlanması.

ilkin xammalın xarakterindən asılı olaraq tənzim edilməsi üçün məsamə yaradan maddələri və közərdilmə temperaturu seçilməlidir. Hər bir proses üçün katalizatorun közərdilmə temperaturu fərdi seçilir. Məsələn, katalitik krekinq prosesi temperaturu 525°C və regenerasiya prosesi $650-700^{\circ}\text{C}$ aparıldıqdan onun közərdilmə temperaturu 700°C ətrafında olmalıdır.

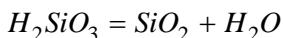
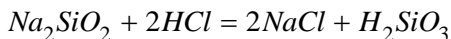
VI Fəsil . ADSORBENT VƏ DAŞIYICILARIN İSTEHSALI.

Neft emalı, neftkimya və kimya sənayesində adsorbent və daşıyıcılardan çox geniş istifadə edilir. Tibbdə, məişətdə və bir çox sahələrdə adsorbentlər istifadə olunur. Adsorbentlər süni və təbii olurlar. Təbii və süni adsorbentlərin özünəməxsus tətbiq sahələri vardır. Təbii adsorbentlərin çatışmayan cəhətləri ondan ibarətdir ki, tərkibində qeyri sabit və çoxlu miqdarda kənar elementlər vardır, digər tərəfdən çox ucuzdurlar. Süni adsorbentləri iri tonnajlı proseslər üçün hazırlamaq texnoloji cəhətdən mürəkkəbdir və təbii adsorbentlərə nisbətən bahalıdır. Tətbiq sahəsinə müvafiq olaraq, təbii və süni adsorbentlərdən istifadə edilir.

Sənayedə adsorbent və daşıyıcı kimi alüminium oksidi, silisium oksidi, seolit və kömürdən geniş istifadə edilir. Bu daşıyıcılardan silisium oksidi inert maddədir, onun üzərinə platin, palladium və başqa metallar hopduranda daşıyıcı prosesin hidrokisidləşmə və oksidləşmə xassəsinə çox az təsir göstərir. Silisium oksidi qazların və mayələrin adsorbsion qurudulmasında istifadə edilir. Alüminium oksidi aktiv maddə olub riforminq, hidrotəmizləmə və hidrokrekinq katalizatorlarının sintezində istifadə edilir. Seolirlər (molekulyar ələk) karbohidrogenlərin incə ayrılmasında, qazların qurudulmasında, O₂ və N₂ ayrılmasında, katalitik krekinqdə, hidrotəmizləmə prosesində aktiv maddə kimi və bir çox istiqamətdə geniş istifadə edilir. Aktiv kömür qazların udulmasında, mayələrin zəhərli qalıqlardan təmizlənməsində, təbabətdə və məişətdə çox geniş istifadə edilir.

6.1. Silikagelin istehsalı.

Silikagel qələvi metalın silikat məhlullarına turşu əlavə edib alınan geli yuyub qurutmaqla alınır.



Çökmə prosesini tənzim etməklə, sferik formaya yaxın kiçik mitselladan ibarət hidrogel alınır. Mitsella qurudulduqda əsasən kritik nöqtədən yuxarı temperatura və təzyiqdə maye xaric edildikdə iriləşmə olmur. Səthi gərilmə qüvvəsi təsirindən quruluşu sıxıla bilən mayenin səthi alınmır.

Silikagel - $\text{pH} > 5-6$ ($n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$) doymuş silikat turşusunun məhlulundan alınmış qurudulmuş geldən ibarətdir. Bərk hidrofily sorbentdir. Silikagel əmtəə məhsulu kimi dənə və kürə formada $5 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-2}$ mm ölçülərdə buraxılır. Müxtəlif silikagel markalarının məsamələrinin – orta effektiv diametri 20-150 Å və xüsusi səthi 100-500 m^2/q intervalında olur. Silikagel xromatoqrafiyada adsorbent kimi, sıxılmış havanın təmizlənməsində, qeyri polyar mayələrin adsorbsion təmizlənməsində istifadə edilir. Spirtlərin, amin turşularının, vitaminlərin, antibiotiklərin və s. ayrılmasında istifadə edilir. Böyük məsaməli silikagel radon-222-ni (və onun izotopları) yaxşı adsorbsiya edir.

Silikagel böyük səthə malikdir və səthində SiOH qrupları bir - birindən 0,5 nm aralıqdadır. Bu qruplar aktiv mərkəzlərdir, ümumi aktivlik bu mərkəzlərin sayından və aktivliyindən asılıdır. Silikagellər 150-200 $^{\circ}\text{C}$ qızdırıldıqda səthdəki adsorbsiya olunmuş su kənarlaşdıqda adsorbent aktivləşir.

Daha yüksək temperaturda 200-400 $^{\circ}\text{C}$ qızdırıldıqda suyun səthdən qoparılmasında Si-O əmələ gəldiyindən aktivlik artır. Qeyd etmək lazımdır ki, bu proses dönəndir. 400 $^{\circ}\text{C}$ temperaturda qızdırıldıqda səthin ölçüsü dönmədən azalır. Silikagelin son qurudulmuş məhsulunu prinsipcə kserogel adlandırmaq olar.

Sənayedə silikagellər dənə və kürə formasında istehsal olunur. Məsamə quruluşundan asılı olaraq iki növdə olur: kiçik və böyük məsaməli. Öz növbəsində hər növ dənələrin ölçüsünə görə bir neçə markada istehsal olunurlar:

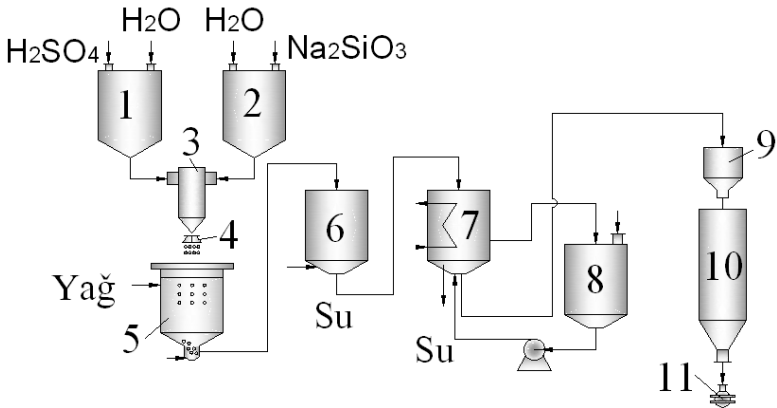
1. Kiçik məsaməli - BKS (böyük dənəli kiçik məsaməli silikagel); KŞS (kiçik məsaməli şıxta silikagel) və KKS (kiçik dənəli, kiçik məsaməli silikagel).

2. Böyük məsaməli – BBS (böyük dənəli, böyük məsaməli silikagel) və KBS (kiçik dənəli, böyük məsaməli silikagel).

Bunlardan başqa sənayedə iki markada aktivləşmiş silikagelin ölçüləri 0,25-0,5 mm. - ABS (aktivləşmiş böyük məsaməli silikagellər) və AKS (aktivləşmiş kiçik məsaməli silikagellər) istehsal olunurlar.

Yuxarıda qeyd edilən silikagellərlə yanaşı xüsusi təyinatlı silikagellər də istehsal olunur (nəmliyin indikator silikageli, xromatoqraf üçün silikagel, məişət soyuducuları üçün silikagellər) və sənaye miqyasında müxtəlif yeni silikagellər istehsal olunur.

Kolloid silikat. Satışda müxtəlif kolloid silikatlar (məsələn, Ludox), tərkibində 40%-ə qədər SiO_2 olan məsaməsiz sferik hissəciklərdir. Kolloid məhlul natrium və ya ammonium ionu ilə stabilləşmiş, hidratlaşmış kristallik silikatlardır. Onlar ilkin mineralların teksturasını mənimsəyərək onların quruluşuna malik olub, pH-ı təmizləmək ilə gələ çevirmək olar. Hidratlaşmış



Şək. 6.1. Küre formada silikagelin sənayedə istehsalının prinsipial texnoloji sxemi.

- 1- H_2SO_4 məhlulunun tutumu; 2-məye şüşə üçün tutum;
 3-hidrosilikazolun alınması üçün qarışdırıcı; 4-zolun paylayıcısı;
 5-formalaşdırıcı tutum; 6-kürə hidrogelin yuyulması üçün tutum;
 7-sıxışdırmaq üçün tutum; 8-neft fraksiyası üçün tutum; 9-kürələrin toplantısı;
 10-közərdilmə sobası; 1-qablar (tutumlar).

amorf silikat, məhlulundan çökdürülmüş olan sferik hissəciklər polimerləşərək diametrləri 100 nm az olmur, adətən 2-3 nm olur. Məsamənin effektiv diametri 2-15 nm silikagellər sənayedə sorbent kimi, eyni zamanda yaxşı əlaqələndirici kimi və katalizatorların hazırlanmasında daşıyıcı kimi istifadə edilir. Silikagel bərk kserogeldən ibarət olub, sənayedə əsasən zol-gel üsulu ilə istehsal olunur. Bu üsulla kürə və ya mikrosferik formada istehsal olunur. Silikagelin fabrikdə istehsalının prinsiplial texnoloji sxemi aşağıda şək. 6.1 göstərilmişdir.

(1) və (2) tutumuna müvafiq olaraq (1n) sulfat turşusunun sulu məhlulu və maye şüşə məhlulu doldurulur. Hava təzyiqlik altında qarışıq qarışdırıcıya (3) elə verilir ki, $\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ nisbətini 2:1 və zolun $\text{pH}=6$ bərabər olsun.

(3) qarışdırıcısında alınmış hidrozol paylayıcıya (4) daxil olub və ondan maye kürə formasında xaric olur. Transformator yağında hidrogel kürəyə keçir. (5) kalonunun aşağısından su axını ilə kürələr (6) toplayıcı tutuma ötürülür. Bu tutumda kürələr natrium sulfatdan yuyulur və yumşaq su ilə yuyulduqdan sonra (7) tutumuna ötürülür, (8) tutumunda kürələr neft fraksiyasından təmizlənir. Geniş məsaməli silikagelin sintezində ağır neft fraksiyalarından, (qaynama başlanğıcı və sonu temperatur intervalında 320-520 °C), incə məsaməli silikagellərin istehsalında isə dizel fraksiyasından istifadə edilir.

Sıxışdırıcı tutumda temperatur qızdırıcı ilə 60-70°C (buxar vasitəsilə) sonra 90°C-də su qovulana qədər və axırda temperatur 105°C - ə qədər qaldırılır. Sonra neft fraksiyası (7) tutumundan (8) tutumuna, hidrogel isə (9) toplayıcısına ötürülür, oradan hidrogel kürələri qurumağa və közərdilməyə (10) nəql olunur.

Hidrogelin qurudulma və közərdilmə prosesi ardıcıl aparılır, temperaturu 105°C-dən 200°C-ə qədər artırmaqla hidrogel kürələrindən karbohidrogen və izafi nəmlik kənarlaşdırılır və sonradan temperaturu 200-dən 500 °C-ə qədər artıraraq məsamələrdəki suyu, xemosorbsiya olunmuş su molekulu və karbohidrogenləri kənarlaşdırırlar.

İncə məsaməli zol silikageli 10-12 °C temperaturda, pH=7-7,5, maye şüşənin qatılığı 1,7 n və sulfat turşusunun qatılığı 3n şəraitdə sintez olunur.

Silikagelin fiziki-kimyəvi xassələri bir çox parametrlərdən asılıdır və onlar əsasən aşağıdakılardır: maye şüşənin qatılığından, gel və zolun pH-ından, çökmə temperaturundan, hidrogeldəki qarışıqlardan, qurutma və közərdilmə temperaturlarından asılı olur.

6.2. Alüminium oksidin istehsalı.

Sənayedə ən çox geniş tətbiqə malik γ -Al₂O₃-dür. NaAlO₂-nin sulu məhlulunun qatı (50%) azot turşusu ilə qarışdırılmasından Al(OH)₃ alınır.

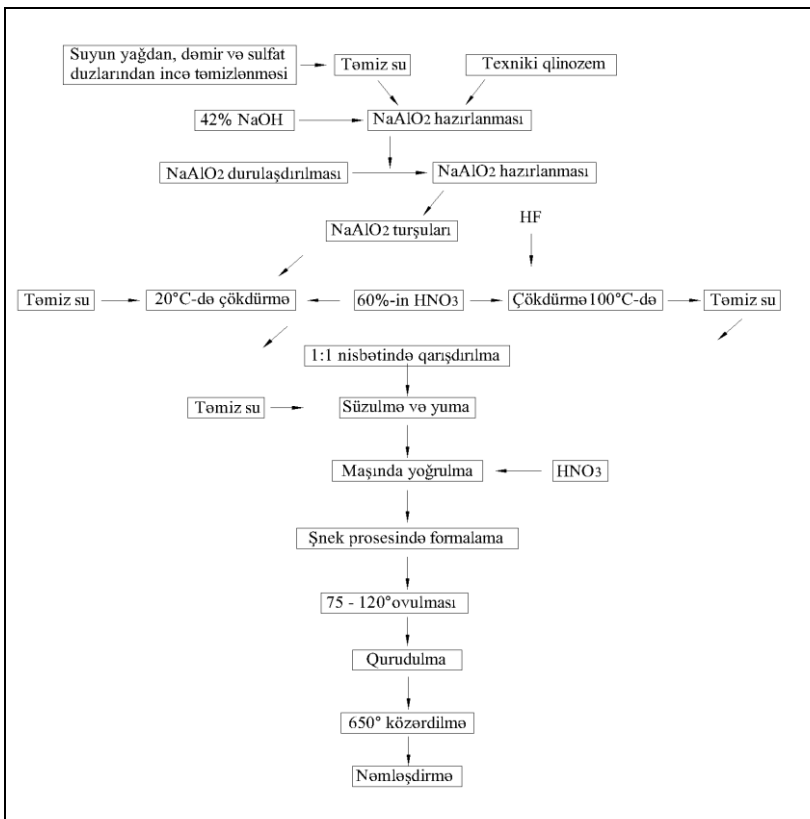
Qamma alüminium benzinlərinin platforminq prosesində, hidrotəmizlənmə prosesinin katalizatorlarının komponenti kimi AlNiMo, AlCoMo, izomerləşmə və dehidratlaşma prosesində istifadə olunan ən çox yayılmış oksiddir.

Alfa alüminium oksidindən metanolun formaldehidə oksidləşməsi prosesinin katalizatoru gümüş üçün daşıyıcı, katalitik krekinq katalizatorunun əlaqələndiricisi kimi istifadə olunur.

(AlOH)₃ təbiətdə mədə şirəsinin turşuluğunun artmasının qarşısının alınmasında, çirkab suların təmizlənməsində flokulyant kimi istifadə edilir.

Qamma alüminium oksidinin istehsal prosesinin texnoloji sxemi şəkl. 6.2.-də göstərilmişdir.

Bu texnoloji sxem bir neçə əsas blokdan ibarətdir; suyun qarışıqlardan təmizlənməsi, NaAlO₂ və HNO₃ məhlulunun hazırlanması, Al(OH)₃-ün soyuq və isti çökdürülməsi, süzülmə və yumşaq su ilə Al(OH)₃-ün yuyulması, formalama, yoğurma, quruma və közərmə. Su kömürdən süzülmə ilə təmizlənir. Belə 0,5q/l və suyun codluğu 20mq/l olur. Alüminat natrium yumşaq suda həll edildikdən sonra Al(OH)₃-ün çökməsi üçün tutuma ötürülür. Hidrooksid alüminium çökməsi 50% azot turşusu ilə həyata keçirilir. Çökmüş Al(OH)₃ alüminat natrium məhlulu paralel olaraq



Şək. 6.2. γ - Al_2O_3 -in alüminat üsulu ilə istehsalının texnoloji sxemi.

iki tutuma keçirilir. Birisində 18-20 °C (soyuq çökmə) temperaturda digərində isə 100°C-də (isti çökmə) çökdürülür.

Bu iki çöküntü 1:1 nisbətində qarışdırılır. Yumaq ilə süzülür, maşında həbləşdirilir, konveyr quruducusunda qalıq suyun miqdarı 50% olana qədər qurudulur. Sonra 250°C temperatara qədər aramla qızdırılaraq qurudulur və 550-650°C temperaturda közərdilir.

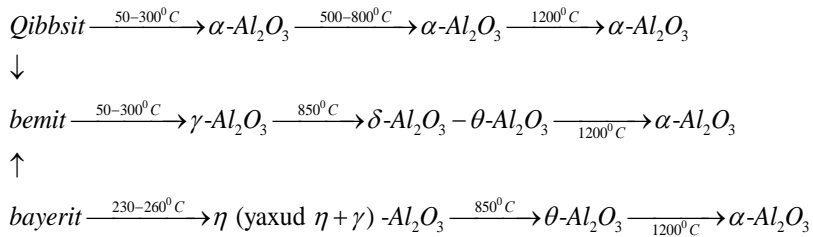
Al_2O_3 -əsasən daşıyıcı kimi, bəzi hallarda isə katalizator kimi də istifadə edilir. Onun səthi ətraflı tədqiq olunmuşdur və xassələri təkrar olunur.

Alüminium oksidinin istehsal prosesi Bayer üsulu alüminat natriumun alınması ilə başlanılır. Boksid hidroksid natriumda həll olaraq alüminata çevrilir. Həll olmayan qarışıqlar ayrıldıqdan sonra su ilə durulaşdırılır və hidroliz nəticəsində məhluldan α -trihidrat alüminium oksidi (qibbsit) şəklində çökür, yəni,



Alüminium hidroksidin qızdırılmasının ardıcıl dəyişikliyinə temperaturdan asılılıq sxemi (şək.6.3) göstərilmişdir.

Müvafiq şəraitdə qibbsit əvvəlcə α -monohidrata (bemitə) sonra 400-500⁰C-də γ -alüminium oksidinə çevrilir.



Şək.6.3. Al(OH)₃ alüminium oksidinin çevrilməsinin temperaturundan asılılığı.

Qibbsitin tez qızması nəticəsində bemitdən γ -Al₂O₃ çevrilməsi atmosfer nəmliyi, kiçik miqdarda qələvinin və hissəciklərin iri olmasıdır.

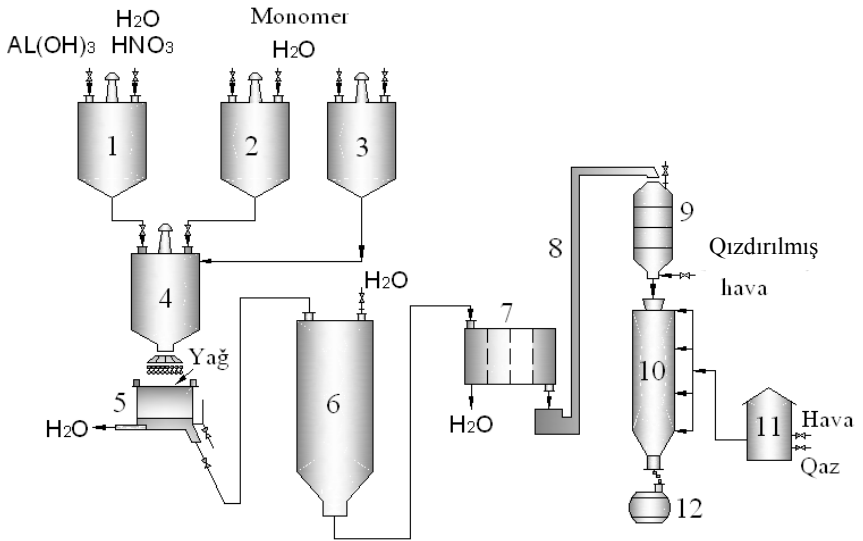
Adətən γ -Al₂O₃-ün xüsusi səthi 250-350 m²/q intervalında olur. Müxtəlif aralıq alüminium oksidlərinin çevrilmə yolları β -trihidratdan (bayeritdən) başlayır. Nisbətən yüksək sıxlıqlı bayerit alüminiumat natrium məhlulundan karbon qazı ilə çökdürməklə alınır. Amalqalanmış metallik alüminiuma su təsiri ilə də bayeriti almaq olar. Son halda qızdırılmağa davamlı yüksək xüsusi səthə malik yüngül dispers toz alınır. Bəzi hallarda bu üsuldən çox təmiz alüminium oksidi alınmasında istifadə edilir. Qibbsit və bayerit qızdırılmaqla bemitə və sonra γ -Al₂O₃-ə çevrilir. Ondan başqa β -trihidrat alüminium oksidini quru hava şəraitində aram-

la qızdırmaqla, qələvi qalıqlarını kənar etməklə, həm də suyun ayrılma sürətini artırmaq üçün çox kiçik hissəciklərdən istifadə edildikdə η - Al_2O_3 almaq olar.

Xüsusi təmiz alüminium oksidini dəmir və natriumsuz alkooksidləri hidroliz edib sonradan qızdırmaqla ilə almaq olar.

6.3. Sferik formalı alüminium oksidin istehsalı.

Riforminq və bir çox proseslərdə istifadə edilən alüminium oksidi kürə formada olduğundan onun hazırlanmasının texnoloji sxemi şəx. 6.4-də göstərilmişdir. Bu katalizator yüksək möhkəmlik, az sürtünən və optimal məsaməyə malik olmalıdır. Onun sət-



Şəx.6.4. Qamma alüminium oksidinin sferik formada istehsal prosesinin texnoloji sxemi.

1- $\text{Al}(\text{OH})_3$ suspenziyası üçün tutum; 2-monomer tutumu;
 3-insiator üçün tutum; 4-qarışdırıcı; 5-yağda kürələrin formalaşması üçün tutum; 6-nəm hidrokسيد alüminiumun kürələrinin tutumu; 7-kürəni sudan ayırmaq üçün seperator; 8-kürələrin qaldırıcısı; 9-quruducu soba;
 10- közərdilmə sobası; 11-tüstü qazlarının alınması üçün soba; 12- çəlləklər .

hində 0,3-dən 0,6%-ə qədər Pt, Re H_2PtCl_6 və perreniy turşusunun qarışıq məhlulu hopdurulur.

(1), (2) və (3) tutumlarında müvafiq qatılıqda alüminium hidooksid suspenziyası, monomer və suda inisiator məhlulları hazırlanılır. Bu məhlullar və suspenziya otaq temperaturunda (4) qarışdırıcılara daxil edilir. Qarışdırıcıdan (4) sonra paylayıcıdan keçərək sferik damla yağ ilə doldurulmuş formalaşdırıcı kalona (5) ötürülür. Hidrogel kürə şəkilində bərkiyir və su axını ilə (7) seperatoruna ötürülür. Burada hidrogel kürələri elevator (8) vasitəsilə sudan ayrılaraq quruducu (9) kameraya keçirilir. Bu kameralarda isti hava ilə kürəciklər 25-40 °C-dən 170 °C-yə qədər qurudulub közərdilmə sobasına keçirilir. Sobada kürələr 170-dən 550-600 °C temperatura qədər 6-18 saat müddətində közərdilir. Sobanın (10) aşağı hissəsində 50°C temperatura qədər soyudularaq (12) çəlləklərə yığılır.

6.4. Kizelqur.

Kizelqur (diatomit, infuzor torpaq və diatomat, torpaq, trepel) – çökmüş dağ süxuru, adətən yumşaq, açıq boz və ya rəngli olur. Kizelqur böyük məsaməyə, yaxşı adsorbsiya olunma qabiliyyətinə malikdir. İstiliyi və səsi pis keçirir, turşuya davamlıdır. Kizelqur natrium hidooksiddə yaxşı həll olan 95% silisium oksidindən ibarətdir.

Kizelqur Alfröd Nobeli (1833-1896) məşhurlaşdırmış və varlandırılmışdır. Partlayıcı trinitroqliserinin təhlükəsiz daşınması üçün kizelqurdan istifadə edilir. Nobelə qədər nitroqliserin mel, kərpic tozu və b. doldurucularla qarışdırılırdı. Nobelin ixtirası trinitroqliserinin diatomit –kizelqurun üzərinə hopdurulmasıdır.

Kizelqurun xüsusi səthi 10-dan 50 m²/q-a qədər olur. Kizelquru dəniz və göllərdə toplanmış diatomitlərin milləri əmələ gətirir. Bu süxur adsorbent və toxuculuqda, neftkimya və yeyinti sənayesində süzgəc kimi və antibiotiklərin istehsalında, kağız, müxtəlif plastik materiallar, rənglər, maye şüşə istehsalında xam-

mal və s., tikinti materialında istilik və səs keçirməməyə qarşı, sementə əlavə kimi, mərmər kimi və s. çox geniş istifadə edilir.

Bir çox katalitik proseslərin katalizatorları üçün daşıyıcı kimi istifadə edilir.

6.5. Aktiv kömürün istehsalı.

Aktiv kömür. Sənayedə adsorbent kimi maye və qaz fazada maddələrin ayrılması və təmizlənməsi, katalizator və daşıyıcı, xemosorbent və quruducu kimi istifadə edilir. Kömür bu və ya digər sənayedə effektiv işlənilməsi üçün (quruluşun məsəməsi, səthin təbiəti, mineral hissənin tərkibi, mexaniki möhkəmlik) texnoloji prosesin şəraitinə uyğun istifadə edilir.

Aktiv kömür təbiətə qrafit qrupuna aiddir. Onların istehsalı üçün karbon tərkibli: bitki mənşəli, kömür, daş kömür və s. istifadə edilir. Əsasən iki növdə aktiv kömürün alınması mövcuddur: buxar qaz aktivləşmə üsulu (oksigen şəraitində xammaldakı karbohidrogen birləşmənin müəyyən hissəsi yandırılır və kömürün məsəmə və xüsusi səthinə artırmaq üçün havanın oksigeni, buxar və su ilə oksidləşdirilir), kömürün aktivləşməsi üzvi əlavələrin (qeyri-üzvi maddələrin iştirakı ilə kömür-xammalın termiki parçalanması) iştirakı ilə olur. Alınma üsulu və şəraitindən asılı olaraq aktivləşmiş kömürün səthinin təbiəti fərqlənir, hansı ki, öz növbəsində saxlama zamanı, su və havanın oksigeninin iştirakı ilə dəyişə bilər.

Texniki aktiv kömür xammalın tərkibindən və hazırlanmasından asılı olaraq 88-98 % karbondan ibarətdir.

Aktivləşmiş kömür bir çox reaksiyalarda kimyəvi aktivliyə malikdir. Məsələn, dehidratlaşma, polimerləşmə, oksidləşmə, halogenləşmə, dehidroxləşmə və s.

Bütün hallarda kömürün tətbiqində məsəmə quruluşunun böyük əhəmiyyəti vardır. Kömürlər üçün xarakterik olaraq məsəmələrin ölçülərinə və həcminə görə paylanmasının böyük əhəmiyyəti vardır.

Adsorbsiya zamanı kiçik molekullu maddələr olduqda təyin-
edici rolü kiçik məsaməli quruluşlular oynayır.

Xarakterinə görə bütün aktiv kömürlər iki qrupa bölünürlər:
mikroməsamələrin nazik və geniş paylanması. Birinci qrup kö-
mürlər bir eyni növlü mikroməsaməli, ikinci qrup – iki və daha
çox növlü olmaları ilə xarakterizə olunurlarlar. Aktiv kömürlərin
məsamə quruluşunun ölçülərinə görə təsnifatı mikroməsamələrə,
mezoməsamələrə və makroməsamələrə bölünürlər.

Məsamələr	Ölçüləri, nm.
Mikroməsamələr	1,6-dan kiçik
Mezoməsamələr	1,6-200
Makroməsamələr	200-dən çox

Mikroməsamələr - adsorbsiya olunan molekulun ölçüsü həddində
ən çox kiçik müxtəlif növlü məsamələrdir. Mikroməsamənin xü-
susi səthi $800-1000 \text{ m}^2/\text{q}$ -dır.

Aktiv kömür məsaməli quruluşun parametrləri, təcrübə yolu
ilə standart şəraitdə buxar (benzol) adsorbsiya izotermasına əsasən
mikroməsamələrin məhdud paylanması aşağıdakı tənliklə ifadə
edilir.

$$a = \frac{W_{01}}{V_m} \left[-\exp B_1 T^2 \left(\lg \frac{P_s}{P} \right)^2 \right] \quad (6.1)$$

Məsamələrin daşıyıcısı geniş paylanmış kömürlər üçün iki-
li müxtəlif növlü mikropor tənlik belə olur.

$$a = \frac{W_{01}}{V_m} \left[-\exp B_1 T^2 \left(\lg \frac{P_s}{P} \right)^2 + \frac{W_{02}}{V_m} - \exp B_2 T^2 \left(\lg \frac{P_s}{P_1} \right)^2 \right] \quad (6.2)$$

Burada,

a - P təzyiqində adsorbsiya olunmuş maddənin tarazlıq miqdarı, mol
/kq;

W_{01}, W_{02} – birinci və ikinci növ mikroməsamələrin adsorbsiya fazasının
həcmələri həddi, m^3/kq ;

V_m - benzolun molyar həcmi ($0,088 \text{ m}^3/\text{mol}$ 293K-də);

B_1, B_2 - müvafiq olaraq birinci və ikinci növ mikroməsamələrin
ölçülərini xarakterizə edən quruluş konstantıdır;

T - təcrübənin temperaturu;

P_s - doymuş buxar təzyiqi;

P - benzol buxarının tarazlıq təzyiqidir.

W və B sabitlərinin təyini üçün məhdud paylanmış məsəmələrin tənliyi xətti formada təqdim olunur və təcrübə dəlilləri

əsasında qrafiki olaraq $\lg a - \left(\lg \frac{P_2}{P} \right)^2$ asılılıqla təyin edilir.

Kömürün səthində iri molekullu maddə, eyni zamanda kolloid dispersli hissəcik adsorbsiya edildikdə mikroməsəmələr praktiki olaraq keçilməz olduğundan, mezoməsəmələr əsas əhəmiyyət kəsb etmiş olurlar.

Məsəmələrdə adsorbsiya olunan molekullar səthin laylarla doyması, kapilyar kondensləşmə mexanizmi ilə həcmnin doyması ilə tamamlanan mikroməsəmələrə xarakterikdir. Mezoməsəməli kömürün xüsusi səthi 100-200 m³/q həddində ola bilər.

Makroməsəmələr - ən böyük müxtəlif növlü məsəmələrdir. Belə kömürün xüsusi səthi 0,5-0,2 m³/q-dan çox olmur. Adsorbsiya zamanı makroməsəmələr dolmurlar, lakin adsorbatı adsorbsiya olan məsəmə səthinə ötürmək üçün nəqliyici kanal rolunu oynayır.

Mezo- və makro- aktiv kömürün (xüsusi səthi, həcmi və məsəmə həcmnin ölçülərinə görə paylanması) katalizatorlar üçün məlum adsorbsiya üsullarından cəvəni sıxışdırmaqla, piknometrik üsulla təyin edirlər. Dənəvari aktiv kömürün qiymətləndirilməsinin əsas əhəmiyyəti olan fiziki-mexaniki xarakteristikası, dənələşmə, tökülmə sıxlığı, mexaniki möhkəmlidir.

Sənayedə aktiv kömürü təyinatına görə 3 qrupa ayırırlar.

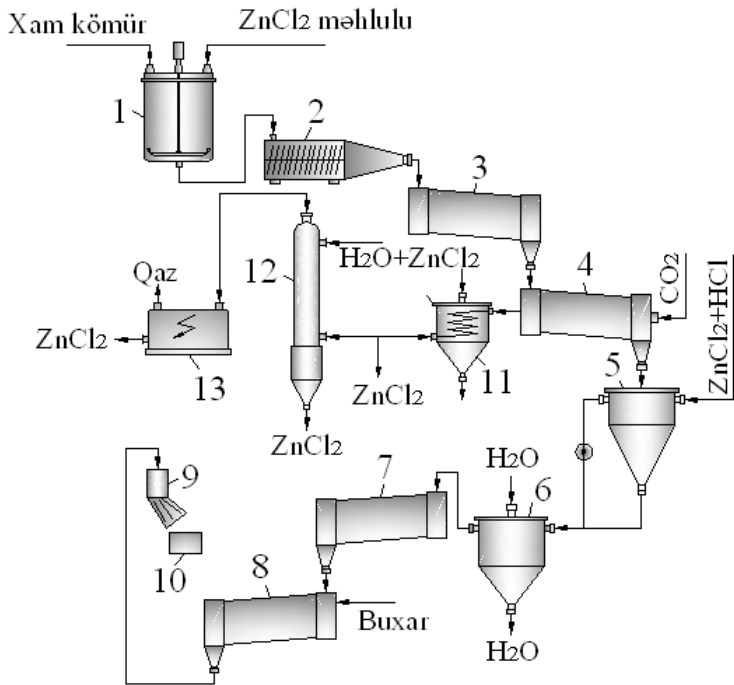
1. İşıqlandırıcı kömür. Bunlar məhlullardan rəngli iri molekullu və ya kolloid dispers dərəcəli qarışıqların A, B, AQS-4, OS, MD markalı kömürlərlə adsorbsiya olunmasında istifadə edilir. Bu qrup kömürlər üçün məsəmə quruluşundan başqa həll olmuş mineral qarışıqlarının əhəmiyyəti vardır.

2. Rekuperasiya kömürləri. Bunlar qaz fazada üzvi maddə buxarlarının adsorbsiyası üçün istifadə edilir. Yüksək mexaniki möh-

kəmliyə malikdirlər, qaz axını layında müqavimət az olur, kiçik tutulma qabiliyyətinə malikdirlər. Rekuperasiya kömürləri AP-3, APT, APT-2, SKT-3 markalarda istehsal olunurlar.

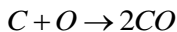
3. Qaz tipli aktiv kömürlər. Bunlar qazların ayrılmasında, incə təmizlənmədə, aşağı qatılıqlı məhlulda kiçik molekulların adsorbsiyasında katalizator və daşıyıcı kimi istifadə edilir.

Aktiv kömürün xlor sink üsulu ilə alınma sxemi şəkil 6.5.-də göstərilmişdir.



Şək.6.5. Aktivləşmiş kömürün xlor sink aktivləşmə istehsalının sxemi.
 1-bərk və maye faza tutumları; 2-formalaşdırıcı maşın; 3,7- quruducu sobalar;
 4,8-aktivləşmə üçün sobalar; 5- ekstraktor; 6- yuyucu çən; 10-qab;
 9-fraksiyalayıcı; 11-kondensator; 12-absorbsiya kalonu; 13-ekstraktor süzəç.

İlk növbədə xammal - kömür havasız mühidə alınır. Sonradan xammal-kömür, su buxarı, karbon iki oksid və bəzi başqa birləşmələrlə (sink karbonat, sulfat və xloridlə) aktivləşdirilir. Karbon dioksid ilə aktivləşmə 900 °C temperaturda aparılır. Bu halda karbonun bir hissəsi yanır.



Bir çox hallarda aktiv daşıyıcı kimi dənəvari kömür sink xlorid aktivləşdiricisindən istifadə edilir (sıxlığı 1,8 q/sm³). ZnCl₂ məhlulu və kömür-xammal tozu 90 °C temperaturda 3 saat müddətində (1) qarışdırıcısında qarışdırılır. Plastik kütlə soyudulduqdan sonra ekstraksiya üsulu ilə formalaşdırıcı maşında formalaşdırılır. Slindrik dənələr (2 - 6 mm ölçüdə) 180 °C – də fırlanan sobada (3) qurudulur. Sonradan kömür oksigensiz mühidə 600 -700 °C fırlanan sobada (4) aktivləşdirilir. Xaric olan qaz, buxar və aerosol ZnCl₂ tərkibli olur. Burada sink xlorid qazın miqdarı (xammala görə) 30 - 60% olur. Duzların tutulma miqdarını artırmaq üçün kondensatordan (11) sonra durulaşmış ZnCl₂ məhlulu ilə durulaşan absorpsion kalonu (12) və elektrosüzgəclə (13) təmin olunur.

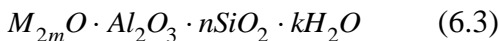
Sink xlorid ilə doymuş kömür (durulaşmış ZnCl₂ ilə dövr edən) şaquli ekstraktora daxil (5) olur.

Aparatın aşağı hissəsində duz qalığı isti xlorid turşusu ilə yuyulur. Ekstraksiya bir neçə saat aparılır və sonra kömür (6) aparatında su ilə yuyulur. Yuyulmuş dənələr fırlanan sobada (7) qurudulur və (8) sobasında su buxarı ilə əlavə aktivləşdirilir. Aktivasiya prosesində kömürdən qalıq xlorid turşusu xaric edilir. Məhsul klassifikatorda (9) fraksiyalara ayrılır və (10) qablara yığılır.

6.6. Seolitlər.

Seolitlər heterogen katalizatorlar sinfinin əsas nümayəndələrindən biridir. Bu alümosilikatlar nizamlanmış arı şanına oxşar quruluşdadırlar, pəncərələrin ölçüləri bir çox üzvi molekulların ölçüləri ilə müqayisəlidir. Onları molekulyar ələklər də adlandırır-

lar. Seolitlər sənayedə dərin qurutmada, maye və qazların təmizlənməsində, müxtəlif üzvi qarışıqların bir-birilərindən ayrılmasında və katalizator komponenti kimi istifadə edilir. Seolitlərin ümumi formulası aşağıdakı kimidir.



Burada,

M - valentliyi *m* olan kation;

N - seolitnin tipini xarakterizə edən əmsal, bəzi hallarda silikat modulu adlanır; *k* - su molekulasının miqdarıdır.

Seoliti ilk dəfə 1756-cı ildə İsveç mineroloqu F. Kronştedt ixtira etmiş və ona qaynar daş adını vermişdir (qeo-qaynar, lithos-daş). Təbii seolitlər alovda qızdırılan zaman məsələlərindən qazlar xaric olaraq sanki «qaynayır».

Seolitlərdən əsasən adsorbent və heterogen katalitik proseslərdə katalizator kimi istifadə edilir. Müəyyən zamanlarda canlılar üçün qida maddəsi kimi də istifadə edilirdi. Lakin çox acınacaqlı nəticə ilə bitdiyindən inkişaf etmiş ölkələrdə qəti qadağa qoyulmuşdur.

Təbiətdə 30-a yaxın təbii seolitlər aşkar olunmuşdur. Seolitlər kristallik kimyəvi və termiki stabilliyinə əsasən çox geniş tətbiq sahəsinə malikdirlər. İstismar və regenerasiya prosesində seolitlər yüksək temperatur şəraitinə məruz qalırlar və davamlıdır. Bu səbəbdən də katalitik proseslərdə çox geniş istifadə edilir. Təbii seolitlərin ən vacib xüsusiyyətlərindən birisi də turşuya davamlılığıdır.

Katalizdə əsasən A, X, Y tipli seolitlər əsasında katalizatorlar hazırlanılır. Seolitlər kristallik alümosilikatlardır.

Təbii seolitlər şərti olaraq iki qrupa ayrılırlar. Birinci dayanıqlı (sərt) üç ölçülü karkas quruluşlu, ikincisi nisbətən az dayanıqlı (hərəkətli) quruluşlu olurlar.

Dayanıqlı quruluşlu seolitlər qrupuna aşağıdakı minerallar daxildir: fojazit, poliptit, mordenit, feryerit, eritonit, şabazit və s.

Fojazitə təbiətdə nadir hallarda təsadüf olunur. İlk dəfə Zaspax (Almaniya) yaxınlığında, Vaşinqton (ABŞ) və İsveçdə tapılmışdır. Fransız vulkanoloqu Foja-Sen-Fonun şərəfinə adlandırılmışdır.

Poliptit - 1960-cı ildə Kolumbiya çayı rayonunda (Vaşinqton ştatı) bazalt təbəqəsində tapılmışdır.

Mordenit Şotlandiya Morden kəndinin adı ilə adlandırılmışdır. Mordenitin kristalları iynəvari formada olub ağ pambığı xatırladır. Mordenit silisium oksidi ilə ən zəngin minerallardandır.

Feryerit nadir minerallardandır. Əsasən Bolqarıstanda və Kanada da rast gəlinir.

Eritonit nisbətən geniş yayılmışdır. İlk dəfə İklam tərəfindən 1986-cı ildə tapılmışdır. Xarici görünüşü qar kimi ağ yuna oxşar olduğuna görə Eritonit (eriov-yunan sözü olub yun deməkdir) adlandırılmışdır. Eritonit Rusiyada Nadim çayı rayonunda, Gürcüstanda və ABŞ-da tapılmışdır.

Şabazit dünyanın bir çox ölkələrində, o cümlədən Rusiyada, Gürcüstanda, Bolqarıstanda, Macarıstanda, Çexiyada, ABŞ-da, Kanadada tapılmışdır. Şabazitdə $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nisbəti $3,5 \div 5,2$ intervalında olur. Şabazit tədqiqatçıların diqqətini 1925-ci ildə onların molekulyar ələk xassələri kəşf olunduğundan sonra özünə cəlb etmişdir. Təbii seolitlərin Azərbaycanın bir çox rayonlarında çoxlu miqdarda olması müəyyən olunmuşdur.

Təbii seolitlərin adsorbsiya xüsusiyyəti əsas etibarı ilə strukturu və kimyəvi xassələrindən asılıdır. Təbii seolitlər arasında giriş kanalının diametri ən böyük olanı (9 \AA) fojazitdir. Təbii fojazit ölçüsü 9 \AA böyük olmayan molekulları adsorbsiya edir. Tədqiqatlar fojazitdən benzolun, ksilolların, propan, izobutan və s. karbohidrogenlərin susuzlaşdırılmasında, həmçinin butilenin, izobutan və propan qarışığını ayırmaq üçün istifadə olunması təklif olunmuşdur.

Eritonit strukturuna görə şabazitə yaxındır, lakin şabazitlərdə daxili boşluqlar daha çoxdur.

Dayanıqsız (təbəqəli) quruluşlu seolitlər temperatur və turşuların təsirinə dayanıqlı olmayan seolitlərdən klinoptilolit və desmin diqqətə layiqdir. Klinoptilolitə Gürcüstanda, Krımda, Qərbi Ukraynada, Kaliforniyada (ABŞ) rast gəlinir. Desmin təbiətdə geniş yayılmışdır. Rusiyada, Slovakiyada, Bolqarıstanda və Kanadada desmin yataqları kəşf olunmuşdur.

Təbii seolitlərdə bir qayda olaraq, əsas kristallik fazadan əlavə kənar qalıq fazaların olması, onların praktiki tətbiqini məhdudlaşdırır. Molekulyar ələk kimi 1945-ci ildə ilk dəfə olaraq R.Barrer dehidratlaşmış təbii şabazitdən istifadə etmişdir.

İlk dəfə olaraq hidrotermal şəraitdə silikatları 1845-ci ildə Şafotle sintez etmişdir. 1862-ci ildə Sent-kler Devil silikat və alüminat kaliumun 200°C qızdırdıqda sintetik fillipsit kalium və buna yaxın şəraitdə 170°C sintetik şabazit alınmışdır. 1950-ci illərdə R.Berrerin laboratoriyasında sintetik üsulla mordenit, şabazit, fillipsit, fojazit, stronsium və barium seolitlərini almışdır. Brek. D. əməkdaşları ilə NaX və NaA əsas seolitləri sintetik üsulla almışlar.

Sənaye miqyasında sintetik seolitlər XX əsrin əvvəllərində Linde Union Carbide (ABŞ) firması tərəfindən ümumi təyinatlı NaA və NaX ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \div 3$) istehsalı başlanmışdır. Bunların ən böyük çatışmamazlığı quruluşlarının turş mühitdə ($\text{pH} < 5$) stabilliyinin məhdudluğudur. Buna görə belə seolitlər ancaq adsorbent kimi tətbiq olunurlar. Yalnız 1960-cı ildən sonra laboratoriyaya şəraitində katalitik proseslərdə istifadə olunan yüksək silisiumlu ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4 \div 10$) seolitlərin sintezi işlənilib hazırlanılmışdır. XX əsrin sonunda adətən 50-dən artıq müxtəlif markalı sintetik seolitlər istehsal olunur.

Seolitlərin kanallarının sistemi bir, iki və üçlü ölçüdə və kristalın həcmnin 50%-ni təşkil edə bilər. Aşağı temperaturda seolitlərin kanalları su ilə dolur. Su xaric edildikdə seolitlərin kanallarına və səthinə bir çox molekullar - CO, CO₂, NH₃, karbohidrogenlər və başqa üzvi molekullar daxil ola bilərlər. Kanalların ölçüləri molekulların ölçülərinə yaxın olduğundan seolitləri molekulyar ələklər də adlandırırlar və müəyyən ölçüdə molekulları keçirib və ya ad-

sorbsiya edirlər. Seolit molekulyar ələklərin xassələri boşluqların və kanalların ölçüləri, həndəsi quruluşu, eyni zamanda kimyəvi xassələri və boşluğun daxili elektrostatik potensialı ilə təyin olunur.

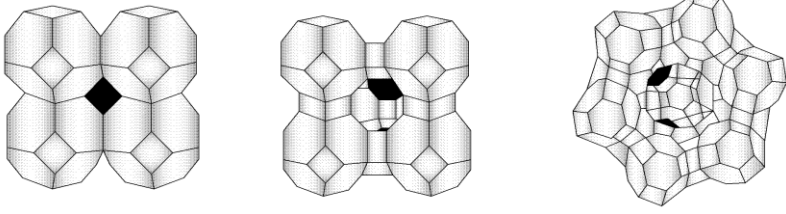
Aşağıdakı cədvəldə seolitlərin növləri göstərilmişdir.

Cədvəl 6.1. Seolitlərin növləri

Seolitın növü və elementar özəyin formulu	Kanalın orta ölçüsü, nm	Boşluğun orta ölçüsü, nm	Seolitın modulu $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$
Tip A $\text{Na}_{12} [\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	0.41 (3D)	0.66; 1.14	2.0-2.10
Tip X $\text{Na}_n [\text{Al}_n \text{Si}_{192-n} \text{O}_{384}] \cdot 260\text{H}_2\text{O}$	0.74 (3D)	0.66; 1.18	2.4-2.6
Tip Y $\text{Na}_n [\text{Al}_n \text{Si}_{192-n} \text{O}_{384}] \cdot 260\text{H}_2\text{O}$	0.74 (3D)	0.66; 1.18	3.4-5.6
Erionit $(\text{K}_2\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2)_{4,5} [\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{108}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	0.36 x 0.52 (3D)	0.66; 1.30	6.0
Offretit $\text{Na}_5 [\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	0.64 (1D) 0.36 x 0.52 (2D)	0.6; 0.74	7.0
Mordenit $\text{Na}_8 [\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	0.67 x 0.70 (1D)	-	1
ZSM-5 $\text{Na}_n [\text{Al}_n \text{Si}_{96-n} \text{O}_{192}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($n=3 \div 5$)	0.51 x 0.56 - 0.51 x0.55 (3D)	-	20-100

Sodalit və ən çox yayılmış A tipli seolit və fojazitdə (X və Y tip) kubooktaedrdən ibarət açıq quruluşu (şək. 6.6) verilmişdir.

Hər bir kubooktaedr və ya sodalit özəyin atomların küncündə Al və Si, hər bir tilin ortasına yaxın yerləşən O atomundan ibarətdir. Al-O arasındakı məsafə 0,173 nm-dir, Si-O məsafədən 0,002 nm qədər çoxdur. Sodalit özəkləri oksigen körpüləri ilə birləşmişlər. A tipli seolitlərdə kubooktaedrlər dördtilli birləşmişlər



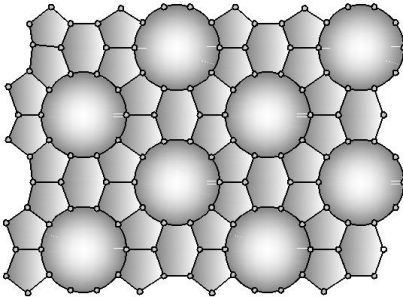
Şək. 6.6. Sodalit və A, X, Y seolitlərin quruluşu.

və NaCl tipli quruluşda cəmləşmişlər, hardakı kubooktaedr qəfəse ionu rolunu yerinə yetirir. X və Y seolitlərində kubooktaedrlər bir-birilə heksoqonal prizmalarla birləşərək almaz tipli qəfəse əmələ gətirirlər. Seolit ZSM-5-də (zeolite «sosait Mobil») böyük boşluqlar yoxdur. O, üç ölçülü məsaməli quruluşa malik olur (şək 6.7), düz kanallardan ibarətdir və onları birləşdirən əyri-üyrü kanallarla birləşmişlər.

Seolitlərin sintezinin əsas mərhələləri aşağıdakılardır:

- işçi məhlulların (kremnezol, natrium alüminat, natrium və ya kalium hidroksid) hazırlanması;
- əsas alümosilikohidrogenin çökdürülməsi;
- alümosilikohidrogenin həmcins kütləyə qədər homogenləşdirilməsi;
- hidrogenin əsas mühitdə kristallaşdırılması.

Kristallik kütlə məhluldan süzülüb ayrılır, çöküntü reaksiya məhsullarından təmizləmək üçün yuyulur və sonradan termiki emal olunur. Çökdürmə və kristallaşdırmanı bilavasitə kristallizator da həyata keçirirlər.



Şək. 6.7. ZSM-5 seolitinin quruluşu.

Az silisiumlu seolit katalizatorları, güclü əsası mühitdə natrium silikat əsasında sintez edilir. Yüksək silisiumlu seolitlər isə

daha zəif əsası mühitdə silikat turşusunun zol və ya gelindən istifadə etməklə sintez olunur.

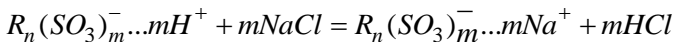
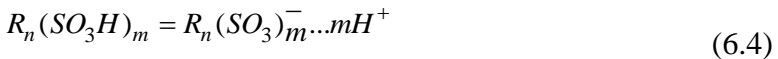
Sintez prosesində adətən natrium seolit alınır. Sintez olunmuş seolitın natrium forması tətbiq sahəsinə, yəni katalitik reaksiyanın istiqamətinə müvafiq kationlarla və ya anionlarla mübadilə etməklə yeni modifikasiyada alınır. Seolitlərin tipindən asılı olaraq məsamələrin en kəsiyi və giriş diametrləri molekulyar ölçüyə malik olub sabit qiymətləndirilir. Bu xüsusiyyət katalizatorlara yüksək seçiciliyə malik olma imkanını verir. Aşağıda bəzi seolitlərin məsaməli quruluşunun xassələri verilmişdir.

Seolit	LiA	NaA	KA	CaA	NaX(NAY)	CaX(CaY)	
Məsamələrin diametri, (nm)	1,2	1,1-1,2	1,1	1,1	1,1-1,3	1,11-1,3	
Giriş diametri, (nm)		0,4	0,4	0,3	0,5	≈0,9	0,8

Sintetik seolitləri hidrotermal sintez yolu ilə ölçüləri mikron dərəcədə olan kristallik şəkildə almaq olar. Seolitın Na^+ formasını alümosilium gelinin çökməsi və sonradan kristallaşması ilə sintez olunur.

6.7. Üzvi kontakt kütlələr.

Hazırda sənayedə yalnız bir qrup üzvi bərk katalizatorlar - ion mübadilə qətranlarıdır (ionitlər) tətbiqini tapmışlar. Bu bərk üzvi katalizatorlar turşu-əsas mexanizmi ilə gedən kimyəvi çevrilmələrdə, məsələn, esterləşmə, alkilləşmə, dehidratlaşma, polimerləşmə və s. proseslərində istifadə olunur. İonitlər tikilmiş polimerlərdir, onlar məhlulə həm anion, həm də kation ötürə bilən molekullarında spesifik funksional qrupları olan polimerlərdir. Qətran ionun xarakterindən asılı olaraq polimer bərk (kationlar) turşu və ya polimerlər bərk (anionlar) əsası xassəyə malik olurlar. Qətranları daxil etdikdə əsas ionlar məhlulə keçirlər, ionitə isə məhluldan başqa ionlar keçərək karkasın yükünü kompensləşdirirlər. Məsələn, kation mübadiləni belə reaksiya ilə xarakterizə etmək olar.



Burada,

R-yüksək molekullu üzvi radikal.

Hazırda ion mübadiləli qətran kationların hazırlanması üsulu çoxdur. Adətən, ionitlərin sintezi aşağıdakı kimi hazırlanırlar.

1. Polimerləşmə və polikondensləşmə reaksiyaları üzrə monomerlərdən perpendikulyar rabitələri olan matritsa alınır və ionogen qrupların daxil edilməsi üçün sonradan müvafiq emal edilir;
2. İlkin monomerlərdə olan ionogen qrupların polimerləşmə və kondensləşmə reaksiyaların köməyi ilə yüksək molekullu birləşmələrə çevrilir;
3. Polimer əmələ gələn anda ionogen qrupları daxil edilir.

İlkin monomer kimi polimerləşmə reaksiyalarına daxil olan müxtəlif birləşmələrdən istifadə etmək olar. Lakin monomer kimi stiroil və divinilbenzoldan istifadə etdikdə ən keyfiyyətli ionitlər almaq olur.

Polimer quruluşuna $-\text{PH}(\text{OH})_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SH}$ və ya $\text{As}(\text{OH})_2$ qrupu əlavə etdikdə kation mübadilə qətranları, $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$, $\equiv\text{N}^+$ polimerə anionitlər xassəsi verir.

1. İonitlər katalizator kimi işlədikdə, əsas xassələri aşağıdakılardır. Həcmi tutum -1 qram ionitdə aktiv qrupların milliqram sayı;
2. Nisbi işləmə - ilk həcm nisbətinə gətirilmiş işləmənin faizlə həcm artımı;
3. Nəmlik əmsalı - 1 q quru ionitlə əlaqələndə bilən suyun miqdarı son dərəcə işləmə halında (solvatasiya əmsalı);
4. Məsələrin cəmi və ölçülərinə görə məsələnin parçalanması;
5. Temperatura davamlılığı.

İonitlərin temperatura davamlılığı kationitlər üçün 150°C , anionitlər üçün 120°C olur.

VII Fəsil . KATALİZATORLARIN İSTEHSAL AVADANLIQLARI.

Katalizatorların istehsalında istifadə edilən bütün maşın və avadanlıqlar dörd qrupa ayrılırlar. Bu avadanlıqları konstruktiv oxşarlıqlarına və alınan məhsulların çeşidlərindən asılı olmayaraq aparılan proseslərə görə ayırırlar. Bu mülahizələrə müvafiq olaraq fərz edilən təsnifatı belə bölmək olar.

1. Maye fazada aparılan proseslərin reaktorları: şərti olaraq qələviləşmə, həlletmə, çökdürmə, qarışdırılma, hopdurulma, aktivləşdirilmə, suspenziyaların homogenləşməsi, ion mübadiləsi və başqa proseslər;
2. Suspenziyaların qatılaştırılması və ayrılmasında istifadə edilən aparatlar: bu avadanlıqlar durulma, çöküntünün ilkin susuzlaşdırılması, yuyulma, məhlulların təmizlənmə və süzülmə prosesində istifadə edilir;
3. İlkin xammalların, yarım məhsulların və katalizatorların qurudulması və termiki emalında istifadə edilən avadanlıqları;
4. Mexaniki əməliyyatların aparılmasında istifadə olunan maşınlar: bunlar xırdalanma, ələkləmə, tozvari maddələrin qarışdırılması, dənələşdirmə, həbləşdirmə və s. proseslərində istifadə olunurlar.

7.1. Maye fazalı proseslərin reaktorları.

Mayelərin və ya suspenziyaların emalı üçün fasiləli və fasiləsiz işləyən qarışdırıcı aparatlardan istifadə edilir. Fasiləsiz işləyən sistemlərdə ardıcıl kaskad tipli reaktorlardan istifadə edilir. Bu reaktorlarda reagentlərin axını ardıcıl olur, əsasən istilik mübadiləsi ilə təmin olunmuş qarışdırıcı silindrik vertikal tipli olurlar. Bu aparatlardan katalizatorların hazırlanmasında az miqdarı, xammalın və yarım məhsulun doldurulub boşaldılması sadə, kimyəvi tərkib stabil, keyfiyyətin tənzimi sadə, laboratoriya şəraitindən sənaye miqyasına keçdikdə texnoloji etibarlılıq yüksək olduqda yeni

texnologiya tətbiq etdikdə istifadə edilir. Bir qayda olaraq belə reaktorlar sadə tipli eyni növlü hissələrdən ibarətdir və quraşdırılması çox sadə olur. Belə reaktorlarda istilik dəyişdiriciləri xarici və daxili ola bilərlər. Bir qayda olaraq xarici istilik dəyişdirici aparat reaktorun xaricində köynək formada və ya ilanvari olurlar. Katalizatorun hazırlanmasında daxili istilikdəyişdiricilərindən az istifadə edilir. Qarışdırıcı istilikdəyişdiricilərindən istifadə edildikdə istilik mübadilə səthi 1,8 dəfə, intensivliyi isə 1,6-2,0 dəfə artır. Soyuducu agent kimi sudan, istilik daşıyıcı kimi su buxarından istifadə edilir. Müxtəlif sistemlərdə qarışdırıcı qurğular qarışığın homogenləşməsində, eyni zamanda kütlə və istilik mübadiləsinin sürətləndirməsində istifadə edilir. Qarışdırılma nəticəsində reaktorun həcmində qatılıq eyni cinsli və temperatur sabit olur. Qarışdırıcılar mexaniki, pnevmatik və hidravliki olurlar. Katalizatorların istehsalında ən çox mexaniki heterofazalı mühitdə tezlik diapazonu $10 \div 100$ Hers olan qarışdırıcılardan istifadə edilir.

7.2. Hopdurucu aparatlar.

Vahid formaya gətirilmiş hopdurucu aparatlar ilə yanaşı qeyri standart fasiləli və fasiləsiz işləyən aparatlardan da istifadə edilir. Quruducu–hopdurma aparatlar tutum tipli olub ardıcıl müxtəlif əməliyyatı aparmaq imkanına malikdir. Bu aparatlarda dənəvari və toz halında olan daşıyıcılar üzərində hopdurulma, qurutma və közərtmə əməliyyatları yerinə yetirilir. Sənayedə hopdurucu qurğuların məhsuldarlığı 100-2000 kq/gün, işçi tutumu $0,25 \div 10 \text{ m}^3$ olur. Qurutma və termoemal üçün istilik daşıyıcı kimi havadan istifadə edilir. Qurudulma temperaturu $80 \div 180^{\circ}\text{C}$, közərdilmə temperaturu 600°C -yə qədər və iş rejimi fasiləli olur. Daşıyıcıların göstəricilərindən asılı olaraq hopdurucular aşağıdakı növdə olurlar: tutum, baraban, konveyr və ultrasəs növlü hopdurucu maşınlar olurlar. Tutum növlü hopdurucu maşınlara misal olaraq kömürün üzərində sinkasetat katalizatorun hopdurulma qurğusunun sxemi

şəkil 7.1-də göstərilmişdir.

Baraban tipli hopdurucular əsasən dənəvari, həb və kürə formada olan daşıyıcılar üzərində aktiv kütlənin hopdurulmasında istifadə edilir. Bu metoddan istifadə edildikdə aktiv kütlənin daşıyıcı üzərində bərabər paylanmasına nail olmaq olur (şək. 7.2).

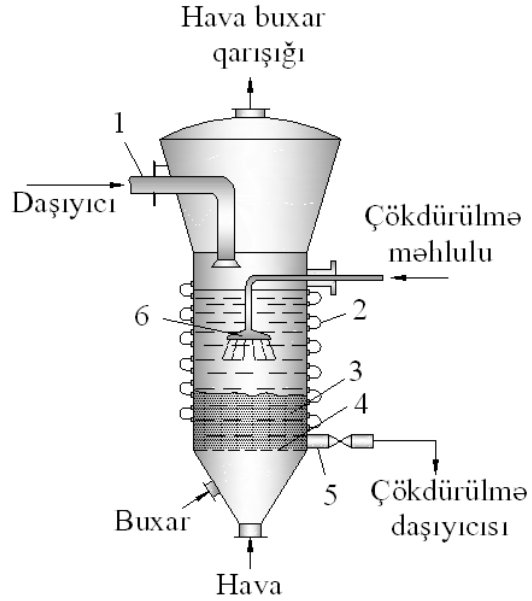
Böyük tonnajlı katalizatorun istehsalında konveyr hopdurucu maşınlarından istifadə edilir. Bu maşınların üstün cəhəti ondan ibarətdir ki, hopdurma ilə yanaşı növbəti mərhələlər üçün qurutma və közərtmə prosesinin hazırlıq əməliyyatını da aparmaq olur (şək. 7.3).

Son illərdə kimyəvi texnologiyada ultrasəs texnologiyasından geniş istifadə edildikdə çox böyük müsbət nəticə əldə olunmuşdur.

Ultrasəsin təsir mexanizmi maye fazalı proseslərdə akustik axının yaranması ilə əlaqələndirilmişdir.

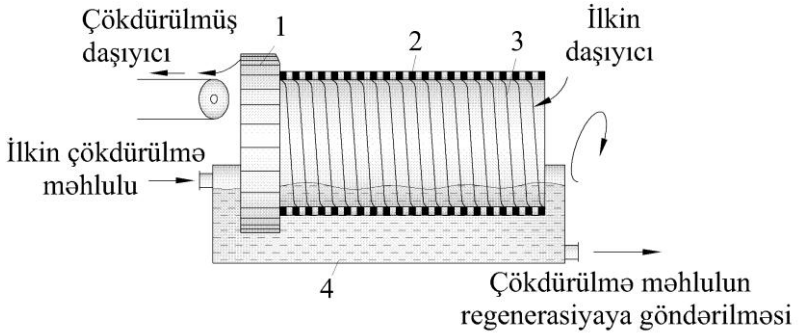
Akustik cihazın əsas xarakterik göstəricisi rəqs və şüalanma tezliyidir. Texnoloji proseslər üçün məqsədli rəqs tezliyi 20-40 kHersdir. İşin effektivliyi şüalanmanın intensivliyinin artması ilə artır. Katalizator istehsalında ultrasəs hidrodinamik generatorlardan istifadə edilir.

Katalitik krekinq katalizatoru suspenziyasının püskürməsi



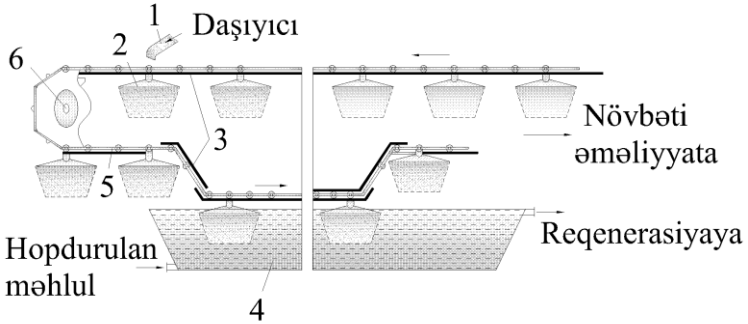
Şək. 7.1. Tutumlu hopdurucu.

1-daşıyıcıyı sistemə daxil edən boru; 2-qızdırıcı element; 3-qaynar lay daşıyıcıları; 4-şəbəkə; 5-katalizatoru boşaltmaq üçün ştutser; 6-püskürdücü qurğu.



Şək. 7.2. Fasiləsiz işləyən baraban hopdurucunun sxemi.
1-boşalma qovşağı; 2-gövdə; 3-spiral şəkilli rəflər; 4-hopdurucu məhlul

və maye fazanın formalaşması zamanı maddi kütlə ultrasəsə emal edildikdə katalizatorun möhkəmliyi artır və katalitik aktivlik stabilləşir.



Şək. 7.3. Konveyr hopdurulma maşınları.
1-daşıyıcının yüklənməsi; 2-daşıyıcı qab ilə; 3-tənzimləyici profil; 4-vanna;
5-zəncir; 6-ötürücü mexanizm.

7. 3. Suspenziyaların qatılaşdırılması və ayrılması aparatları.

Bu bölmədə bir çox katalizatorların istehsalında bərk maddələrin mayedən ayrılması üçün istifadə edilən avadanlıqların seçilməsi və aparatların istismarı nəzərdən keçiriləcək. Ayrılma zamanı hazır məhsullar kimi nəm çöküntü, məhlul və ya hər ikisi ola

bilər. Çox vaxt ayrılma prosesi iki mərhələdə aparılır. Əvvəlcə maye fazanın çox hissəsi olan suspenziya qatılaştırılır, sonradan çöküntünü susuzlaşdırmaq üçün süzülür, sıxılır və sonrakı mərhələnin aparılmasına ötürülür. Suspenziyaların qatılaşması üçün durulaşdırıcıdan, süzgəc-qatılaşdırıcıdan hidrotsiklonlardan istifadə edilir. Durulaşdırıcılar fasiləli və fasiləsiz olurlar. Suspenziya yüngül və tez çökən bərk faza hissəciklərindən ibarət oluqda fasiləli durulaşdırıcılardan istifadə edilir. Polidispers suspenziyaların da ilkin qatılaşması məqsədəuyğun hesab olunur.

Katalizatorların istehsalında bərk fazanın maye fazaya nisbəti $B:M=0,01 \div 0,33$ və hissəciklərin ölçüsü 10 mkm-dən az olmayan hallarda qatılaşma üçün hidrotsiklonlardan istifadə edilir.

Katalizatorların istehsalında əsas mərhələlərdən birisi suspenziyaların ayrılması üçün süzgəclərdən istifadə olunmasıdır. Süzgəclərin seçilməsi əsasən suspenziya və çöküntünün xassələrindən, yəni suspenziyada bərk fazanın tərkibindən, hissəciyin orta ölçüsündən, maye fazanın özlülüyündən, xüsusi müqavimətindən, sıxlığından, çöküntünün adgeziyasından və b. aslıdır.

Texnoloji faktorlara müvafiq süzgəcin seçilməsi, çöküntünün nəmliyi, yuyulma keyfiyyəti, istehsal gücü, süzülmə temperaturu və b. parametrlərə əsaslanır. Laboratoriya şəraitində suspenziyanın süzülməsinin tədqiqi süzmənin hərəkət qüvvəsi $2 \cdot 10^4 Pa$ olduqda təyin edilir.

Katalizatorların istehsalında süzülmənin şərti olaraq beş ballı qiymətləndirilmə qəbul olunmuşdur.

1 dəq. çöküntünün qalınlığı, sm $10 \div 10 \quad 0,1 \div 1 < 0,1$
çöküntü müəyyən olunmadıqda

Bal 5 4 3 2 1

Süzülməsi 5 bal olan suspenziya ilə işlədikdə (bir qayda olaraq suspenziyalar 25%-dən çox bərk fazadan, və hissəciklərin ölçüsü 0,05 mm az olmamalı), ilkin halda qatılaştırılıb durulaşdırıldıqdan sonra müxtəlif vakuum-süzgəcdə süzülür. Süzülməsi 4 və 3 bal olan suspenziyalar üçün (adətən hissəciyin ölçüsü 0,01 - 0,05 mm və miqdarı 1-25% olur) ilkin qatılaşdırmadan vakuumda

işləyən süzgecdən istifadə etmək olar. Lakin 3 bal suspenziyaların təzyiq altında süzülməsi daha məqsədəuyğun hesab edilir.

Süzülməsi 2 bal olan suspenziyalar üçün bərk fazanın qatılığı aşağı olur (5%-ə qədər və hissəciyin ölçüsü 5-10 mkm), fasiləsiz şəraitdə işləyən süzülmə məqsədəuyğun hesab edilir. Xüsusi məhsuldarlığı artırmaq üçün süzülmə təzyiq altında aparılır.

Əgər durulaşmış suspenziyanın qatılığı 1%-dən az olduqda gel şəkilli kolloid hissəciyindən ibarət olursa, onun süzülməsi 1 ballıya müvafiq olur. Belə suspenziyaların köməkçi lay ilə süzülməsi məqsədəuyğundur.

Katalizatorların istehsalında istifadə edilən bəzi tipik süzgeclərin işləmə xarakteristikaları göstərilmişdir (cədvəl 7.1).

Cədvəl 7.1. Aqressiv mühitdə sintetik kətan süzgeclərin davamlılığı.

Mühit	Tər-kibi	Tempe-ratur, °C	Kətan				
			Kap-ron	Lav-san	Nit-ron	Ftor-lon	Xlorin
NaOH	0,5-5	20	+	+	+		+
KaOH	0,5-5	100	+	+	+		-
	5-80	20	+	-	-		+
	5-80	100	+	-	-		-
HCl	5-34	20	-	+		+	+
HNO ₃	5-70	20	-	+		+	+
	79-94	20	-	-		+	+

Nuç-süzgəcin süzülən səthinin sahəsi 4 m² -ə qədər olur, iri hissəcikli suspenziyaların süzülməsi üçün kiçik tonnajlı istehsaldan istifadə edilir.

Baraban vakuüm-süzgəclərdə suspenziyada bərk fazanın qatılığı 50-dən 500 q/l və hissəcik ölçüsü 5-100 mkm suspenziyaların süzülməsi üçün istifadə edilir. Dəmir karbonat, hidrooksid alüminiumun, xromat amoniumun və s. Suspenziyaların süzülməsi üçün istifadə edilir. Çox duru suspenziyalarda süzülmə effektivliyi az olur. Eyni zamanda çöküntünün keyfiyyətli yuyulmasında tə-

mizlənmə effektivliyi az olur. Vakuum süzgəcin süzülmə səthinin sahəsi 1-dən 30 m² olur.

Avtomatik kameralı süzgəc-presslər. Bu proseslərdən suspenziyada bərk hissəciklərin ölçüsü 5-600 q/l (1,5 MPa) altında suspenziyanı artırmaq üçün istifadə edilir. Hissəciklərin ölçüsü 3 mm-dən çox olmamalıdır. Yüsek hidravliki müqavimət olan halda da effektiv süzülmə olur (məsələn, amorf hidooksid alüminium). Süzülən süzgəcin səthinin sahəsi 2-30 m², tam süzülmə tsikli 3-20 dəqiqə olur.

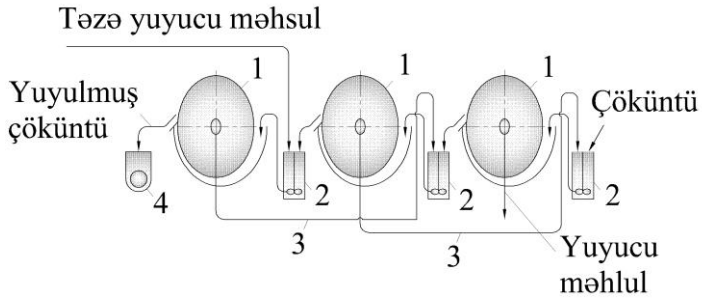
7.4. Çöküntüləri yumaq üçün aparatlar.

Hissəciklərin ölçüsü 50 mkm-dən böyük olan iridənəli çöküntülərin yuyulması fasiləli və fasiləsiz standart süzgülərdə müxtəlif üsullarla aparılır:

1. bilavasitə süzgəc üzərində çöküntünün yuyucu maye ilə yuyulması (sıxışdırılma metodu).
2. çöküntünün yuyucu maye ilə qarışıqından alınan suspenziyaların bölünməsi (durultma üsulu).

Yuyulma bir və ya bir neçə pilləli aparıla bilər. Bir pilləli yuyulma ancaq sıxışdırılma üsulu ilə fasiləli süzgülərdə aparılır. Yuyulma prosesinə böyük tələbat olmayan halda isə fasiləsiz süzgülərdə aparmaq olar. Çox pilləli yuyulma prosesi fasiləli süzgülərdə durulaşma üsulu ilə, fasiləsiz süzgülərdə isə hər iki üsulla aparılır. Üç mərhələli yuyulma prosesinin sxemi şəkl. 7.4-də göstərilmişdir.

Hissəciklərin ölçüsü 20 mkm-dən kiçik olan dispersli suspenziyalarının yuyulması, çöküntü quruluşun dağılması nəzərdə tutulan avadanlıqlarında aparılması tövsiyyə olunur. Belə standart avadanlıqlardan suspenziyaların miqdarının az olduğundan istifadə edilməsi məqsədəuyğun hesab olunmur. Məsələn, alüminium hidooksid suspenziyasının ayrılması və yuyulmasında alınan Al₂O₃-ün aktiv miqdarı 60 %-ə qədər olur.



Şək. 7.4. Üç pilləli əks axınlı yuyulma sxemi.

1-baraban vakuu süzəci ; 2-qarışdırıcı; 3-yuyucu maye üçün boru; 4-nəqlədici qurğu.

Bunun üçün kiçik dispersli suspenziyalar qatı halda yuyulur, dinamik təsir aparatında isə çö-küntü fasiləsiz parçalanır.

7. 5. Qurutma avadanlıqları.

Hər bir katalizatorun hazırlanmasında ilkin aralıq və ya məhsulun qurudulması və termoemal prosesi mütləq əməliyyatdır. Katalizatorların istehsalında qurudulma prosesində istifadə edilən avadanlıqlar aşağıda göstərilmişdir.

Katalizatorların istehsalında maddə qurudulmaya suspenziya (məsələn, vanadium katalizatoru istehsalında silikagel suspenziyasının qurudulması), pasta (karbon oksidinin konversiya katalizatorunun sink-xrom-mis və dəmir-xromun istehsalında), bitişməyən nəm dənəvari maddə halında (alümosilikat krekinq katalizatorların istehsalında) ötürülür. Quruducunun növü və konstruksiyası məhsulun təmizliyi və az itgisini nəzərə almaqla seçilməlidir. Məsələn, ən çox geniş yayılmış və iqtisadi əlverişli olan konvektiv qurutmadır. Tüstü qazlarından istifadə edildikdə qazın tərkibinə nəzər yetirmək lazımdır, çünki tərkibindəki bəzi qazlar katalizatorun zəhərlənməsinə və ya aktivliyinin azalmasına gətirib çıxarır. Buna görə də bəzi katalizatorların istehsalında tüstü qazlarının istifadəsi məqsədəuyğun hesab olunmur.

Qurudulan maddələrin növündən asılı olaraq quruducuların seçilməsi cədvəl 7.2.-də verilmişdir.

Çədvəl 7.2. Müxtəlif maddələrin qurudulması və işlənməsi.

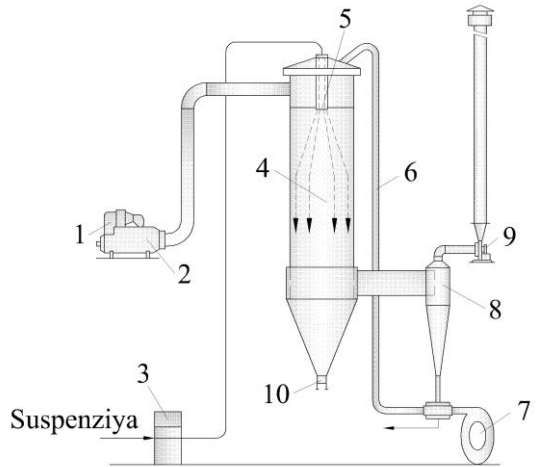
Quruducu	Qurudulan maddə			
	Suspensiya	Pasta	Dənə	Qranula həb
Aerofontan	P	P	D	-
Baraban	-	M/P	P	P
Valts	M	P	-	-
Qrebok	-	M	P	P
Kameralı	-	P	P	M
Lentvari	-	D	P	P
Püskürdücü	P	P	-	-
Qaynar laylı	D	D	P	D
Borulu	-	-	P	D
Tunelli	-	M	P	P
Şaxtalı	-	-	D	P

M - işlənməsi az effektiv, D - işlənməsi məqsədəuyğun, P-çox hallarda işləkdir.

Tozlandırıcı quruducular suspensiya və az özlülüklü pastaların qurudulmasında ən çox istifadə edilən avadanlıqlardandır.

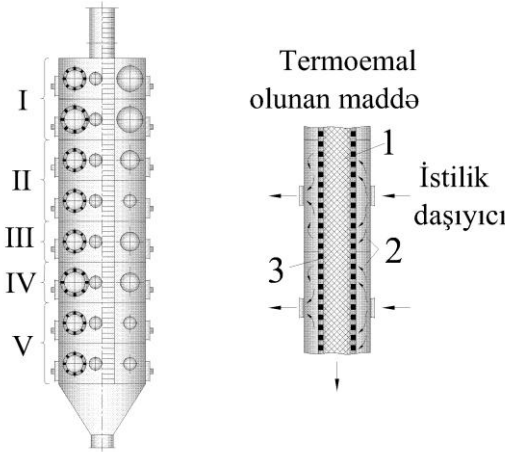
Şək. 7.5. Düzaxınlı püskürdücü qurğunun texnoloji sxemi.

- 1-quruducu maddənin verilməsi üçün ventilyator;
- 2-generator;
- 3-nasos;
- 4-quruducu kamera;
- 5-püskürdücü qurğu;
- 6-hissəciklərin dövrü üçün boru;
- 7-böyük hissəciklərin qaytarılması üçün ventilyator;
- 8-tsiklon;
- 9-tüstü soran;
- 10-boşaldılan ştutser.



Onların istifadəsi ilə katalizator istehsalında mərhələlərin sayı maksimum azalır və prosesi tam avtomatlaşdırılmış halda aparmaq olur. Hissəciklərin ölçüsü 100 mkm qədər olduqda qurudulma vaxtı bir neçə saniyə olur. Tozlandırıcı quruducuda məhsulun tərkibini dəyişmək və tənzim etmək çox sadədir. Katalizator istehsalında püskürdücü agentin sistemə verilməsi, püskürdücünün konstruksiyasından və maddənin boşaldılmasından asılı olaraq fərqlənir. Düzaxınlı quruducu qurğunun texnoloji sxemi (şək. 7.5) verilmişdir.

7.6. Termoemal sobaları.



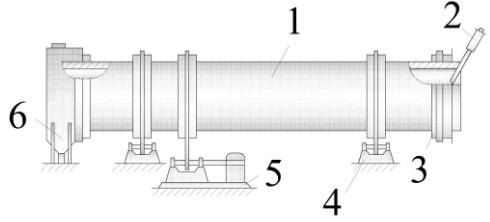
Şək7.6. Çoxfazalı şaxta sobası
 1-dənələrin keçid zonası;
 2-istilik ötürmə zonası; 3-istilik daşıyıcısı
 daxil edilən dəlik.

Termoemal-katalizator istehsalında həlledici mərhələlərdən biridir. Bir qayda olaraq çox hallarda katalizator istehsalında bu son mərhələdir. Termoemal közərdilən sobalarda aparılır, müəyyən qədər konstruksiyaya cəhətdən quruducu avadanlıqlara oxşayırlar. Bu səbəbdən də qurutma və közərdilmə eyni avadanlıqlarda aparılır. Çox hallarda istilik daşıyıcısı kimi tüstü qazlarından, neytral mühit tələb olunduqda

elektrik qızdırıcısından istifadə edilir. Katalizator istehsalında ən çox közərdilən sobalar-şaxta, baraban və tunel tipli, kiçik tonnajlı istehsalda isə kameralı sobalardan istifadə edilir. Misal üçün şaxta (şək.7.6) və baraban tipli sobaların texnoloji sxemi (şək. 7.7) verilmişdir. Şaxta tipli sobalarda közərmə 500-1440°C intervalında olur. I zonada sobadan nəmliyi 30% olan katalizator dənələri da-

Şək.7.7. Baraban tipli
közərdilən soba.

1-baraban; 2-axıtma; 3-kipləyi-
ci həlqə; 4-dayaq; 5-barabanı
fırladan mexanizm; 6-tutum.



xil olaraq qurudulur. Girişdə tüstü qazlarının temperaturu 120°C , çıxışda 100°C olur. Bu zonada katalizatorun temperaturu 80°C -yə bərabər olur. Tüstü qazların sərfi $22000 \text{ m}^3/\text{saat}$ dır. II və III zonada katalizator dənələri 550°C -də qızdırılır. Girişdə tüstü qazının temperaturu 550°C olur. Tüstü qazının sərfi $8500 \text{ m}^3/\text{saat}$ dır. IV zonada katalizator 600°C -də közərdilir.

Tüstü qazının sərfi $2700 \text{ m}^3/\text{saat}$ olur. V zonada katalizator 40°C -ə qədər soyudulur. 40°C temperatúra daxil olan havanın sərfi $3700 \text{ m}^3/\text{saat}$ dır. Sobada katalizatorun qalma müddəti 12 saat olur. Bu sobalarda çox vaxt temperaturu eyni saxlamaq çətin olur. Bununla yanaşı kiçik dənəvari karbonların közərdilməsi zamanı itki çox olduğundan onların istifadə edilməsi məhdudlaşır.

Şaxta tipli sobalarda temperaturu sabit saxlamaq üçün baraban tipli sobalardan istifadə edilir (şək. 7.7). Baraban tipli sobalarda temperatur 900°C olur. Bu sobalarda tüstü qazlarından və elektrik qızdırıcılarından istifadə etməklə katalizatorları közərtmək olur. Sənaye baraban sobaların diametri 1-1,6 m, uzunluğu 8-18 m. Barabanın daxili davamlı kərpic ilə hörülür. Bu tip sobalar fasiləsiz işləyirlər. Məhsuldarlıqları 40-500 kq/s. Bir qayda olaraq kameralı sobanın qızdırılması elektrik cərəyanı ilə həyata keçirilir. Bu sobadan az tonnajlı katalizatorların istehsalında və közərdilmə temperaturu 1000°C -dən çox olan hallarda istifadə edilir. Oksidləri reduksiya etdikdə, bu sobaların istifadəsi daha səmərəli olur.

7.7. Mexaniki proseslərin avadanlıqları.

Xırdalamaq üçün avadanlıqlar. Katalizatorların hazırlanması istehsalında onların xırdalanmasından asılı olaraq katalizatorların xüsusi səthi dəyişir. Bu da heterogen katalizdə reaksiya-

nın sürətinə, kütlə və istilik mübadiləsinə təsir edir. Hissəciklərin ölçüsündən asılı olaraq katalizatorun eyni cinsliliyi, dənələşmə şəraiti və həbləşməsi dəyişir.

Konkret proseslər də xırdalama dərəcəsiindən, hissəciklərin, ilkin materialların ölçüsündən, onun fiziki-kimyəvi xassəsindən asılı olaraq xırdalamaq üçün müxtəlif maşınlardan istifadə edilir.

Katalizatorların istehsalında ilkin xamalın hissəciklərinin ölçüsü bir qayda olaraq 150 mm çox olmayaraq və ölçüsü 100 mkm-dən kiçik olur. Bunu nəzərə alaraq katalizator istehsalında xırdalama əməliyyatı şərti olaraq xırdalama və üyüdülməyə bölünür.

Xırdalama üçün müxtəlif tipli doğrayıcılarından istifadə edilir, bu da məqsədli fraksiya hissəciklərinin ölçüsünün 0,5-5 mm olmasını təmin edir, üyüdülmə üçün isə dəyirmanlardan istifadə edilir. Kobud üyüdülmədə məqsədli hissəciklərin ölçüsü 50-500 mkm, incədə isə 10-50 mkm olur. Xüsusi hallarda hissəciklərin ölçüsü 10 mkm-dən kiçik olması məqsədəuyğun hesab edilir. Xırdalama üçün müxtəlif maşınlardan istifadə edilir. Maşınlar konkret olaraq lazımı xırdalama dərəcəsiindən, ilkin material hissəciklərinin ölçüsündən və fiziki-kimyəvi xassələrindən asılı olaraq seçilir.

Katalizator istehsalında üyüdülməyə uğradılan materialları şərti olaraq üç qrupa bölmək olar. Birinci qrupa –materiallar iri mono kristallardan ibarət olurlar. Xırdalama zamanı parçalanma, kristalların düyünlərində və ya kristallik qəfəsinin müstəvisində baş verir. Belə materialların üyüdülməsi üçün baraban kürəli, titrəyici və ya diyircəkli, incə üyüdülmə üçün isə şırnaqlı dəyişdiricilərdən istifadə edilməsi məqsədəuyğun hesab edilir.

İkinci qrupa hissəciklərin ölçüsü 1-5 mkm olan kiçik kristallik hissəciklərdən ibarət materiallar daxildir. Belə materialların üyüdülməsi üçün zərbə-mərkəzdənqaçma dəyirmanlarından istifadə edilir.

Üçüncü qrupa termoemaldan sonra bitişmiş hissəciklərdən ibarət materiallar daxildir. Xırdalamaq üçün nəm, kürə və şırnaq dəyirmanlarının istifadəsi məqsədəuyğun hesab edilir.

7.8. Nümunələrin qarışdırılması və plastikləşdirilməsi.

Müxtəlif toz kütlələrinin qarışdırılması üçün (məsələn, mis, alüminium, xrom, nikel, sink, bərk keramik xammallar, kaolin, aktiv hidrooksid, alüminium vanadium əsasında katalizator istehsalında, duzların qarışdırılmasında) bir və iki vallı, pərli fasiləli və fasiləsiz qarışdırıcılardan istifadə edilir. Qarışdırılmanın rejimi və keyfiyyəti sonrakı mərhələlərdə kontakt kütlələlərin formalaşma və həbləşdirilməsinə ən çox təsir edən amillərdir. Qarışdırılmanın keyfiyyəti qeyri-cinslilik əmsalı (B) ilə qiymətləndirilir.

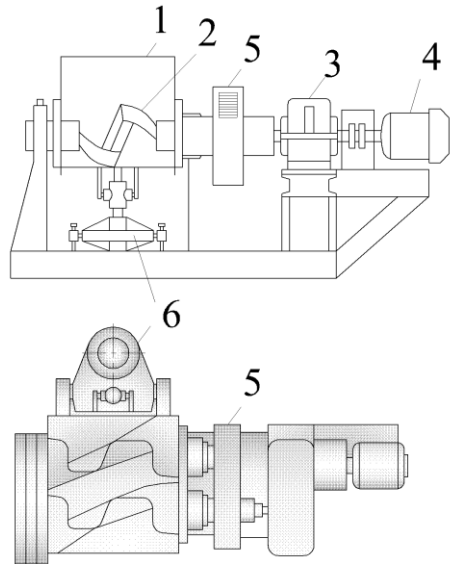
$$B = (100 / C_0) \sqrt{\sum_1^i (C_i - C_0)^2 m_i (m - 1)}$$

Burada,

C_0 - ideal bərabər paylanmada komponentin birinin qatılığı və ya nümunədə orta qatılıq;
 C_i - i -ci nümunədə bu komponentin qatılığı;
 m_i və C_i - qatılıq və nümunə sayı;
 m - nümunənin ümumi sayı.

Bir çox praktiki hallarda $B \leq 10\%$ olur.

Şək. 7.8. Fasiləli pərli iki vallı qarışdırıcı.
 1-çanaq; 2-vallar; 3-reduktor;
 4-elektromühərrik; 5-dişli
 ötürmə; 6-çanağı çevirmək üçün
 qurğu.



Katalizatorların hazırlan-masında əsasən pərli qarışdırıcılar-dan istifadə edilir. İki pərli fasiləli qarışdırıcının sxemi (şək.7.8) verilmişdir. Bu qarışdırıcı Z-formalı, pər iki dirsəkli olur.

Vallar bir-birinə qarşı fırlanırlar. Pasta halında olan materi-allar üçün reversiv şnekli qarışdırıcılardan istifadə edilir. Katali-zatorların hazırlanmasında istifadə olunan pərli fasiləli qarışdırıcı-ların kameralarının həcmi 0,04 dən 1,8 m³, valların fırlanma tezliyi 10-60 dövr/dəqiqə, ötürücü gücü 5-50 kVt, qarışdırılma zamanı 0,5-1 saat, B = 8 ÷ 14%, məhsuldarlığı 30-150 kq/saatdır.

Qomoqenizatorlar. Bərk komponentləri maye ilə qarışdır-dıqda suspenziyaların eyni cinsliliyini artırmaq üçün istifadə edi-lir. Qomoqenizatorlar 0,5 - 3m² həcmli tutumdan ibarət olur. Qo-moqenizatorların fasiləsiz məhsuldarlığı 1-6 m³/s, suspenziyanın aparatda qalma müddəti 10-20 dəqiqədir.

7.9. Nümunələrin fraksiyalaşdırıcı avadanlıqları.

Dənəvari materialların işlənməsi üçün müəyyən ölçülərə görə fraksiyaları ayırmaq və ya işlənmiş materiallardan kənar qa-lıqların ayrılması tələb olunur. Katalizator istehsalında fraksiyaları ayırmaq üçün ən çox yayılmış titrəyişlə ələkləmə (ələk və şəbəkədən keçirmə) və təbii ələkləmədən istifadə edilir.

Titrəyişli ələkləmə bir–birinin üzərində yığılmış yastı ələklərdən ibarət olub dənəvari, ellip hərəkətli kiçik amplitudalı qurğudur. Titrəyişi elektromaqnit vibratorun hesabına yaradılır. Titrəyişli qəbirlənən qurğuların məhsuldarlığı 60-1000 kq/saat, ələkləmə sahəsi 0,2 ÷ 2,5 m³, rəqs tezliyi 400-3000 dəq⁻¹, amplitu-dası 1-4 mm və ələklərin dəşiklərinin ölçüləri 0,3 dən 15 mm-ə qə-dər olur. Titrəyişli qəbirləmədə materialın fraksiyalara ayrılması gövdənin ⁷⁰ horizonta nisbətən formalaşması hesabına olur. Bu üsulda titrəyiş olmadığından belə ələkləri binanın yuxarı mərtəbə-lərində də yerləşdirmək olar. Belə qurğuların məhsuldarlığı 100-1500 kq/saat, təbilin diametri 0,3 -1,2 metr, fırlanma təzyiqi 10-70 dövr/dəqiqədir. Təbilin uzunluğu müxtəlif tipli ələklər üçün 1,2-5-

dir. Təbil tipli ələklərdə dəşiklərin ölçüləri 1-dən 20 mm-ə qədər olur.

7.10. Formalaşdırıcı və dənələşdirici maşın və qurğular.

Formalayıcı və dənələşdirici kontakt kütlə hissəciklərinin müəyyən forma və ölçüyə salınması üçündür. Bu da katalitik proseslərin (sürəti, seçiciliyi və b.) lazımı kinetik parametrlərini katalizatorların hidravliki müqavimətinin yüksək olmasını təmin edir.

Katalizatorlar toz halında, düzgün olmayan dənə formasında, silindr, həc, sferik, həlqə, kürə və şar formada blok və s. istehsal olunurlar.

Maye fazalı proseslərdə işlənən toz və dənəvari katalizatorlar dəyirmə və doğrayıcıda alınan termoemal olunmuş kontakt kütlələrdir. Mikrosferik katalizatorlar suspenziyaların püskürdücü quruducuda qurudulması ilə alınır. Düzgün həndəsi ölçülü katalizatorların istehsalı üçün müxtəlif maşın və qurğulardan istifadə edilir. Belə maşınların müxtəlif konstruksiyalı olmasına baxmayaraq işləmə prinsipi eynidir, yəni koaqulyasiya, yuvarlatma, sıxışdırılma (ekstruziya) və presləmə funksiyalarına malikdirlər.

Katalizator hissəciklərinin sferik formada alınması üçün boşqablı dənələşdirici maşınlardan istifadə olunur. İş prinsipi öz-özünə bərkiyən nəmləşdirilmiş toz kompozisiyalarının maillə fırlanan boşqablarda alınmasıdır.

Dənələri silindrik formada hazırlanılan katalizatorların istehsalı üçün istifadə edilən preslərdə formalaşma nəm katalizator kütləsini formalaşdırıcı başlığın deşiklərindən sıxılaraq keçirilir, sonra isə dənələşdirici qurğuda kəsilir. Ekstruziya üçün təzyiğin yaradılması prinsipinə görə maşınlar şnek (ventili), porşen və ya hidravliki dənələşdirici maşınlardan istifadə edilir.

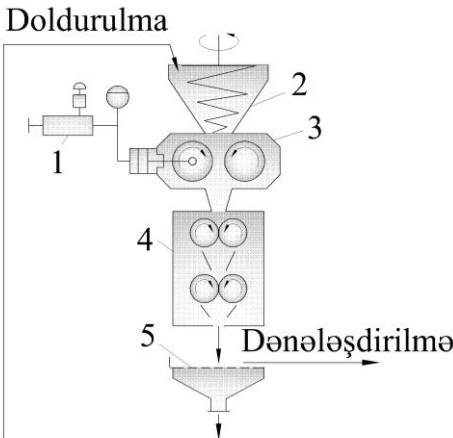
Həbləşdirici maşınlar. Hazırda katalizatorların istehsalında əsasən həbləyici iki tərəfli presləmə rotor tipli maşınlarından istifadə edilir.

Aşağıdakı cədvəldə bəzi katalizatorların hazırlanması üçün istifadə edilən maşınların istismar xarakteristikaları verilmişdir (cədvəl 7.3).

Maşınların məhsuldarlığını artırmaq və həbin keyfiyyətini yüksəltmək üçün presləmədən əvvəl xammalın ilkin hazırlanması və tozun sıxlaşdırılması əsas şərtidir.

Cədvəl 7.3. Rotor həbləşdirici maşınların istismar xarakteristikaları.

Maşının növü	Maksimal məhsuldarlığı min. ədəd /saatda	Rotorun fırlanma tezliyi dövr/dəq.	Həbin maksimal diametri, mm	Toz kompozisiyalı katalizatoru
MT-3A	8,7	9	30	CuO
DPID	60	9,2	20	Fe-Cr
BOO1 B	75	9,4	9	NiPO ₄
B2M/S	56	12	18	Ni-Cr, K-Kd-P
Perfekt III	60	21	22	W-Cu-Ni-O
Perfekt 31	177	36	13	Fe-Cr
B2-MİS-SP	140	30	15	Ni/kizelqur
TM-2510	220	20	10	Al ₂ O ₃
TP-40M	100	30	20	V ₂ O ₅



Sıxlaşdırılma üçün qurğular. Sıxlaşdırılmanı iki mərhələdə aparmaq məqsəduyğun hesab olunur.

Şək 7.9. Sıxlaşdırmanın sxemi.
1-təzyiqin stabilləşdiricisi;
2-boşaldıcı; 3-press;
4-doğrayıcı; 5-ələk.

Birinci mərhələdə kütlənin istiliyə davamlı, ikincidə isə sıx fırlanan valların təsiri ilə preslənməsidir.

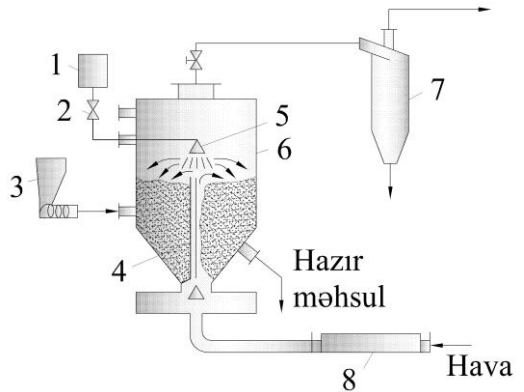
Sıxlaşdırıcıda alınan kütlənin sıxlaşma dərəcəsi tozun dispersliyindən asılıdır. Orta hesabla toz $1,3 \div 1,5$ dəfə sıxılır. Sıxlaşdırılma qurğusunun tipik texnoloji sxemi şəkl. 7.9.-da göstərilmişdir.

Örtüyün çökməsi aparatları. Katalizatorların istismar möhkəmliyini artırmaq üçün istismara möhkəm kiçik olan dənələr üzərində katalitik aktiv və ya sürtünməyə davamlı məsələli inert örtüklər çökdürülür.

Örtük üçün kompozisiya kimi qeyri üzvi silikat kompozisiyaları istifadə edilir. Örtüklərin çökdürülməsi zamanı fontanlayıcı layı olan qurğulardan istifadə olunur (şəkl.7.10). Hopdurulmuş örtüyün qalınlığı prosesin aparılma vaxtından və aparatın girişində havanın temperaturundan asılıdır.

Şəkl. 7.10. Örtüyün çökməsi qurğusunun sxemi.

1-tutum; 2-sərfin tənzimləyicisi; 3-dozator; 4-arakəsmə; 5-forsunka; 6- fontanlayıcı qurğu; 7-tsiklon; 8-kalorisfer.



VIII Fəsil . KREKİNQ KATALİZATORLARININ İSTEHSALI.

Krekinq katalizatorları iri istehsal miqyasına və inkişaf sürətinə görə neft emalı və neft kimya sənayesində ən önəmli yer tutur.

Müasir krekinq katalizatorları iki fazalı sistem olub, aktiv komponent seolit (kristalikalümosilikat) və daşıyıcı kimi amorf alümosilikatdan ibarətdir. Belə katalizatorların istehsalı amorf alümosilikatın və seolitın alınmasında, ion mübadilə metodu ilə seolitın modifikasiya olunması və onun amorf alümosilikat matrisasına daxil edilməsi mərhələlərindən ibarətdir.

Bu kontakt kütlələr turşu-əsas katalizin tipik nümayəndəsi olub, alkülləşmə, polimerləşmə, izomerləşmə və s. reaksiyalarında da tətbiqini tapmışdır.

8.1. SEOKAR -2 markalı katalizator (seolit katalizatoru).

Bu katalizatorun xarakteristikası aşağıda göstərilmişdir.

Bütöv və mexaniki möhkəm kürələrin miqdarı, %.....	94-92
Tökmə sıxlığı, q/sm ³	0,68
Səthin xüsusi sahəsi, m ² /q.....	210
Məsamənin xüsusi həcmi, sm ² /q.....	0,50
Kimyəvi tərkibi*	
Al ₂ O ₃	9,7
La ₂ O ₃	1,8 ÷ 1,2
Na ₂ O.....	0,2 ÷ 0,3
Seolitın miqdarı, (kütlə %)	10
Katalizatorun ilkin aktivliyi, (çıxımı) %-lə	
Benzin	49,3
Qaz	9,7
Koks	2,9
Butilenlər.....	1,7

*Doldurucu nəzərə alınmadıqda

SEOKAR-2 istehsalı xammal və formalaşdırıcı termokimyəvi şöbədən ibarətdir.

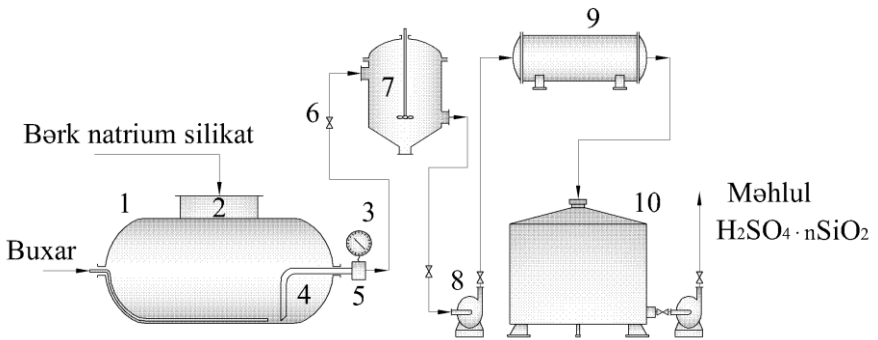
Xammal şöbəsi. Bu şöbə iki blokdan: maye şüşə və sulfat alüminium məhlulunun hazırlanmasından ibarətdir.

Maye şüşə məhlulu bərk polisilikat turşusunun natrium duzunun qarışığından ($nSiO_2 \cdot mNa_2O$) hazırlanılır. Xammalın silikat modulu ($SiO_2 \cdot Na_2O$ molyar nisbəti) $2 \div 3$ həddində olmalıdır.

Modul artdıqca duzların həllolma qabiliyyəti azalır və alınmış məhlullar qeyri sabit olurlar. Digər tərəfdən modul yüksək olduqca katalizator istehsalına sərf olunan komponentlərin miqdarı azalır. Xammal adətən şüşə istehsal olunan zavodda hazırlanılır. Hazırlanma prosesində bərk silikat 10-15 mm ölçüdə hissəciklərə doğranılır ki, bu da onun fırlanan avtoklavda həll olmasını sürətləndirir (şək.8.1).

Xırdalanmış bərk silikat dozatordan keçərək (2) - lyuk vasitəsilə avtoklava daxil edilir. Avtoklavın qapağı bağlandıqdan sonra sistemə qızmış su buxarı verilir ($0,5 \div 0,6$ MPa, $220-200^0C$). Bişirilmə nəticəsində sıxlığı $1,35-1,45$ q/sm³ olan məhlul alınır.

Hissəciklərin sıx kütlədə aqlomerizasiyasına görə daha



Şək.8.1. Maye şüşənin hazırlanmasının texnoloji sxemi.

1-həllədicisi - avtoklav; 2-lyuk; 3- monometr; 4-sifon borusu; 5-birləşdirici mufta; 6-siyirtmə; 7-durulaşdırma üçün qarışdırıcı; 8-mərkəzdənqaçma nasosu; 9-süzgəc press; 10-filtrat üçün tutum.

yüksək sıxlıqlı məhlul almaq olmur. Qarışdırıcıda (7) su ilə durulaşdırılır və nasos (8) vasitəsilə süzgəc prosesə (9) nəql olunur. Məhlulun sıxlığının əvvəlcədən $1,25 \text{ q/sm}^3$ durulaşdırılması onun süzgəcdən keçmə müqavimətini azaldır. Maye şüşənin süzülmə sürəti xammalın modulundan, temperaturundan, məhlulun sıxlığından və süzgəcin keyfiyyətindən asılıdır. Süzülmə məhlul öz axını ilə filtrat (10) tutumuna daxil edilir və burada lazımı qatılığa çatdırılır.

Məhlulun işçi qatılıqda alınması üçün lazım olan suyun həcmi (v_{su}) bu tənliklə təyin edilir.

$$v_{su} = v_m (N - N_1) / N_1$$

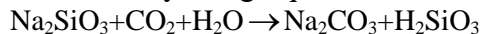
Burada,

v_m - məhlulun həcmi, litr;

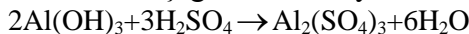
N - qatı məhlulun normallığı;

N_1 - texnoloji rejim normasına müvafiq məhlulun normallığıdır.

Maye şüşə hava ilə təmasda olduqda səthdə jelatinə bənzər qabıq örtüyü yarandığından aşağıdakı reaksiyanın getməsi əsasında tez istifadə olunmalı və ya bağlı qabda saxlanılmalıdır.

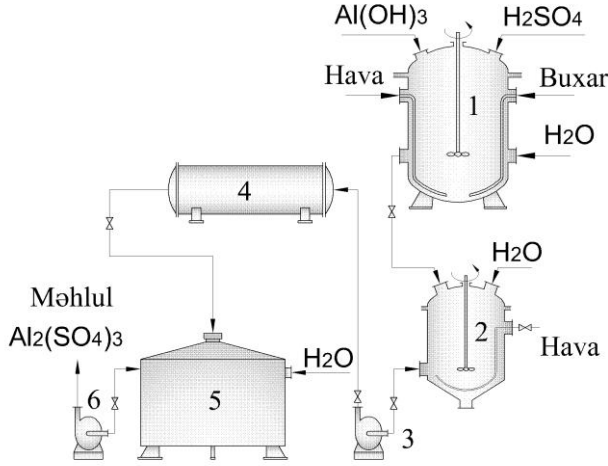


Alüminium sulfatı aşağıdakı reaksiya üzrə hazırlayırlar.



Katalizator istehsalı üçün istifadə olunan alüminium hidroksidi dəmir və SiO_2 qarışıqlarından təmizlənməlidir. SiO_2 olması $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ məhlulunu qeyri sabitləşdirir, dəmir isə krekinq zamanı katalizatorun koklaşmasına səbəb olur.

İçərisində qurğuşun üzlük çəkilmiş reaktora I (şək.8.2.) su, sonra 50%-li sulfat turşusu və nəhayət fasiləsiz qarışdırmaqla toz şəkilli $\text{Al}(\text{OH})_3$ əlavə edilir. Reaktorda temperatur 100°C -ə qədər olarsa, su buxarının temperaturu isə 120°C -dən yuxarıdırsa, qarışdırma prosesi havanın köməyi ilə həyata keçirilir. Reaksiya ekzotermik olduğundan reagentlərin reaktora yüksəlməsini ehtiyatla həyata keçirmək lazımdır ki, temperaturun həddən artıq artmasına və məhlulun reaktordan sıçramasına yol verilməsin. Komponentlərin miqdarı stexosmetrik nisbətlə seçilir. Prosesin sonu reaksiyaya girməyən sərbəst turşunun miqdarına görə müəyyən olunur.



Şək. 8.2. Alüminium sulfatın hazırlanmasının texnoloji sxemi.

1-reaktor, 2-doldurucu, 3-mərkəzəqaçma nasoslar, 4-süzgəc press, 5-filtrat üçün tutum.

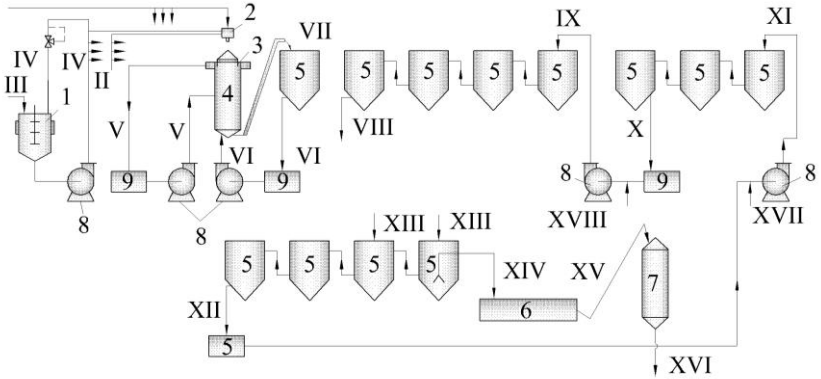
Hazır məhsulda turşunun qatılığı 2-3 q/l –dən yüksək olmalıdır. Sonra məhsul həcmnin 1/3 qədər su ilə doldurulmuş doldurucuya (2) ötürülür. Burada məhsul su ilə doldurulur, çökdürülür və soyudulur. Doldurulmuş məhsul nasosla (3), çərçivəli taxta süzgəc – pressə (4) nəql olunur. Süzülmüş məhlul içərisini korroziyadan qorumaq üçün qurğuşunla döşənmiş (5) tutumuna nəql olunur, (5) tutumundan məhsul işçi qatılığa qədər su ilə durulaşdırılır və katalizatorun çökmə şöbəsinə nəql edilir.

İncə dispersli kristallik seolit disperqatorda Y-seoltin natrium formasının (50-55% quru maddədən ibarət) xırdalanması və su ilə qarışığından alınır.

İncə dispersli suspenziyanın təbəqələnməsi üçün qarışıq çökdürücü tutuma daxil olur. Burada nisbətən iri hissəciklər (5-6 mkm) çökür və çökməyənlər təkrarən disperqatora nəql olunur, üst incə dispers təbəqə isə çərçivəli qarışdırıcıya daxil olub orada işçi qatılığa çatdırılır və formalaşmağa göndərilir. Katalizatorlarda

seolitın miqdarı 5-9% (kütlə) intervalında dəyişir. Amorf matriksanın tərkibi $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 94/6$ nisbəti kimi olur.

Formalaşdırıcı - termokimyəvi bölmə. Bu bölmənin prinsipial texnoloji sxemi şək.8.3-də göstərilmişdir. (2) qarışdırıcı-sında modulu 2,7-3,0 olan natrium silikat, NaY silikatının sulu suspenziyası və 1,2 n alümosulfatın məhlulu ilə qarışdırılır. Əmələ gəlmiş hidrozol bölüşdürücü konusa (3), sonra isə formalaşdırıcı kalona (4) nəql olunur. Kalonun yuxarı hissəsi turbin yağı ilə, aşağı hissəsi isə natrium duzları ilə əvvəlcədən elə soyudulur ki, əmələ gəlmiş zolun temperaturu $9-11^\circ\text{C}$ olsun. Zol axını hündürlüyü 3 m olan kalonun yağ təbəqəsindən keçərkən damcılara parçalanır və səthi gərilmə qüvvəsinin təsiri ilə kürə formasını alır.



Şək. 8.3. Kürəvi seolit tərkibli NTM katalizatorun istehsalının texnoloji sxemi.

1-qarışdırıcı; 2-paylayıcı; 3-bölüşdürücü konus; 4-formalaşdırma kalonu
 5-termoizləmə tutumları; 6-quruducu; 7-közərtmə sobası; 8-nasoslar;
 9-tutumlar. I-natrium silikatın işçi məhlulu; II- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -işçi məhlulu;
 III-seolit suspenziyası; IV-resirkulyasiya xətti; V-formalaşdırıcı yağ; VI-su;
 VII-hidrogel kürələri ilə birlikdə xaric olan su; VIII-işlənmiş birinci
 aktivləşdirici məhlul; IX-aktivləşdirici məhlul; X-işlənmiş aktivləşdirici
 məhlul; XII-tullantı suyu; XIII-kimyəvi təmizlənmiş su; XIV-nəqliyyat suyu;
 XV-quru kürəvi katalizator; XVI-közərdilmiş katalizator; XVII-ammoniumun
 duru məhlulu; XVIII-NTM nitratların qarışıq məhlulları.

Əmələ gəlmiş hidrogel kürəcikləri natrium sulfat məhlulu ilə (6) tutumunda termokimyəvi təsirə uğradılır.

Termokimyəvi emal aşağıdakılardan ibarətdir: katalizatorun tərkibində seolitə əlaqələnmiş natriumun əsas hissəsini çıxarmaq və oraya nadir torpaq metalları (NTM) və amonium ionları daxil etmək məqsədi ilə hidrogel kürəcikləri NTM duzları qarışığı ($2q/l$) və amonium ($20q/l$) məhlulu ilə işlənməsi; katalizatorun tərkibində qalıq natrium ionlarının xaric edilməsi, həmçinin NTM ionlarının hidrogel kürəciklərində bərabər paylanması məqsədi ilə amonium duz məhlulu ($20q/l$) ilə işlənməsi, suda həll olan duzları xaric etmək məqsədi ilə amonyakla qələviləşdirilmiş kimyəvi təmiz su ilə yuyulma aparılır.

Yuyulmuş hidrogel kürələri hidronəqledici vasitəsilə lentli quruducuya (7) ötürülür, bu quruducuda $170^{\circ}C$ temperaturda (4) saat müddətində qurudulur. Qurudulmuş katalizator elevator və ya pnevmonəqledici vasitəsilə közərdilməyə ötürülür.

Közərtmədə məqsəd nəmliyi xaric etmək katalizatorun strukturunu stabilləşdirmək və seçiciliyini artırmaqdır. Közərtməni tüstü qazları və su buxarının qarışığı vasitəsi ilə həyata keçirirlər. Bu zaman seolitə qismən parçalanması ümumi aktivliyin aşağı düşməsinə, benzinin çıxımının artmasına, qaz və koksun çıxımının isə azalmasına səbəb olur.

Közərtməni şaxtalı sobalarda $730-750^{\circ}C$ temperaturda həyata keçirirlər. Közərdilmiş katalizator pnevmonəqledici ilə aerodinamik separatorlara nəql olunur. Hazır əmtəlik katalizator bunkerlərə yığılır.

8.2. Mikrosferik katalizatorun istehsalı.

Mikrosferik katalizatorlardan qaynar layda katalitik krekinq proseslərindən başqa izomerləşmə və polimerləşmə proseslərində də istifadə olunur.

Katalizator aşağıdakı fraksiya tərkibinə malikdir:

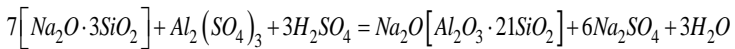
Tökmə çəkisi, q/sm^3	0,7- 0,8
Səthin xüsusi sahəsi, m^2/q	500
Məsələrin orta diametri, mm.....	4

Katalizatorun kimyəvi tərkibi, % (kütlə)	
SiO ₂	86-87
CaO, Na ₂ O, MgO.....	0,1
Al ₂ O ₃	12-13
Fe (Fe ₂ O ₃ -ə hesablanmış kürə).....	0,2

Xammal bölməsi yuxarıda göstərilmiş SEOKAR-2 katalizator üçün olduğundan fərqlənmir.

Formalaşdırıcı - yuyucu bölmə, makrosferik alümosilikat hidrogelin nəm emalı qovşaqlarından ibarətdir. Bu bölmədə gələcək katalizatorun strukturunun əsası qoyulduğu üçün bütün katalizator istehsalının əsasını təşkil edir.

Maye şüşə və alüminium sulfat məhlulları qarışdırıcıdan kolloid məhlulu əmələ gəlir. Katalizatorun ilkin sintezini təxminən aşağıdakı tənliklə göstərmək olar.



Katalizatorada Al₂O₃-ün lazımı miqdarını təmin edən işçi məhlul güclü əsasi reaksiyaya malik olur. Belə şəraitdə qranulalar yumşaq iri məsaməli və kiçik tökülmə sıxlıqlı alınır. Bunun üçün lazım olan turşunun həcmi (v_{T,M^3}) aşağıdakı kimi hesablanılır:

$$v_T = v_M C_T / \rho_T$$

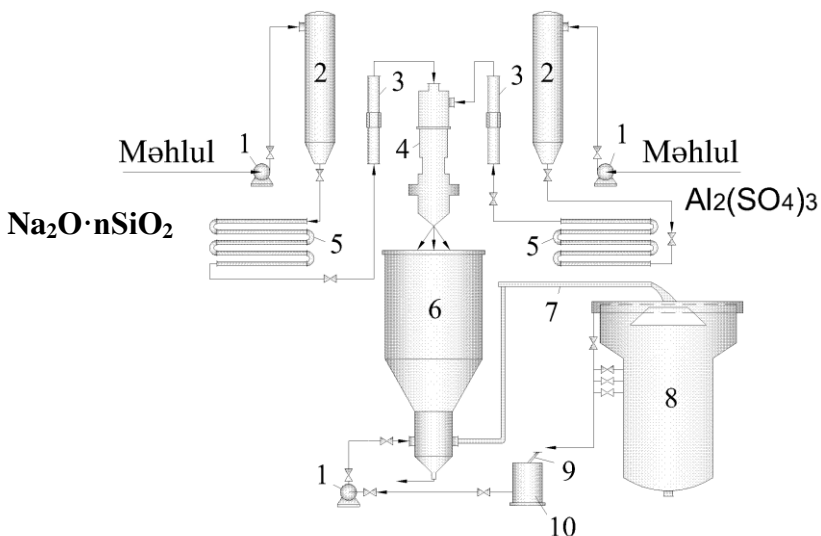
Burada,

C_T - hazır məhlulda turşunun qatılığı, kq/m^3 ;

ρ_T - əlavə olunan turşunun sıxlığıdır, kq/m^3 .

Mikrosferik formalı katalizator almaq üçün zol axını sıxılmış hava vasitəsi ilə yağ təbəqəsinə püskürülür (konkret baxılan halda müəyyən özlülüklü transformator yağı götürülür). 1,5 m diametrlili formalaşdırıcı (6) kalonuna 2,8-3,0 m hündürlükdə yağ doldurulur, buxar kondensatı və ya yumşaldılmış texniki sudan ibarət qarışığın fasiləsiz suyun sirkulyasiyası təmin edilir.

Aralıq (10) tutumundan su mərkəzdənqaçma nasosu ilə kalonun aşağı hissəsinə vurulur, yuyucu çənə (8) axıdılan boru vasitəsilə nəqliyyat novalçasına (7) qaldırılır. Yuyuyucu çəndən su bö-



Şək. 8.4. Mikrosferik katalizatorların formalaşdırılmasının texnoloji sxemi.
 1-nasoslar; 2-basqı tutumları; 3-rotometrələr; 4-qarışdırıcı püskürdücü;
 5-soyuducular; 6-formalaşdırıcı kalonlar; 7-nəqliyyat novalçası; 8- yuyucu
 çən; 9-bölüşdürücü novalça; 10-su tutumu.

lüşdürücü novalçaya (9) axır və (10) tutumuna qaytarılır.

İşçi məhsulların təzyiqini sabit saxlamaq üçün alüminium sulfat və maye şüşə nasosu ilə (1) tutumlardan təzyiq tutumlarına (2) nəql olunur.

Formalaşdırma prosesində gel əmələ gətirən məhlulların temperaturu 10-12⁰C intervalında sabit saxlanmalıdır. Temperaturun artması koagulyasiya prosesini sürətləndirir və formalaşmanı mürəkkəbləşdirir. Məhlullar (5) soyuducularda lazımı temperatura qədər soyudulur. Mikrosferik katalizatorların formalaşma istehsalı, gel əmələgətirici məhsulların hava ilə qarışığının qarışdırıcı püskürdücüdə (4) püskürtməklə həyata keçirilir, havanın təzyiqi 0,1 MPa–dan yüksək olmamalıdır. Güclü püskürtmə zamanı hissəciklərin ölçüsü 100 mkm–dan kiçik, zəif püskürtmə zamanı isə 700 mkm–dan böyük olur.

Gelin yağ təbəqəsindən keçmə sürəti ($\omega_{\text{çök.}}$) bu təbəqənin hündürlüyündən və onun müqavimətindən asılı olub Stoks qanunu ilə müəyyən olunur.

$$f = 6\pi\mu_i\Gamma_h\omega_{\text{çök.}}$$

Burada,
 μ_i -yağın özlülüyüdür.

Yağın özlülüyü çox olduğundan kiçik məqsədə sürət ($\omega_{\text{çök.}}$) üçün müqavimət ağırlıq qüvvəsini tarazlaşdırdığından bərabərdir.

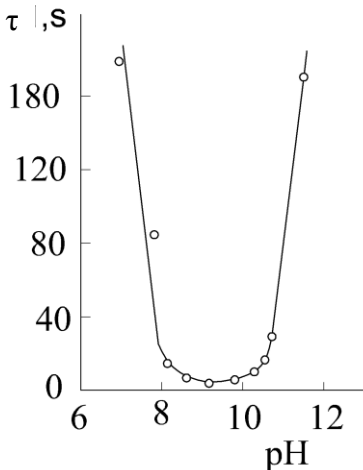
$$6\pi\mu_i\Gamma_h\omega_{\text{çök.}} = 4/3\pi\tau^3g(\rho_m - \rho_i)$$

Burada,
 ρ_m və ρ_y - uyğun olaraq məhlulun (gelin) və yağın sıxlıqlarıdır.

Buradan,

$$\omega_{\text{çök.}} = \frac{2}{9}\Gamma_h^2g = (\rho_m - \rho_y) / \mu_i$$

Damcı yağ təbəqəsindən 8-11 saniyədə keçir, koaulyasiya isə 5-8 saniyədən sonra baş verir. Koaulyasiya sürəti ilkin məhlulun qatılığının və temperaturunun yüksəlməsi ilə artaraq, mühitin pH-dan və məhlulda elektrolitin olmasından asılı olur. Çökmə ancaq mühitin müəyyən pH-ında mümkün olduğundan qarışığa turşu əlavə etməklə tənzim edilir-lər. Maksimal çökmə sürəti pH=9 olduqda mümkün olur (şək. 8.5).



Şək. 8.5. Mühitin pH-nın alümosilikat zolun koaulyasiya müddətinə təsiri.

Şək.8.6. Katalizatorların yuyulması üçün çən.

1-axıdılma tutumu; 2-dəfəedic; 3-qıf; 4-yan ştutserləri; 5-gövda

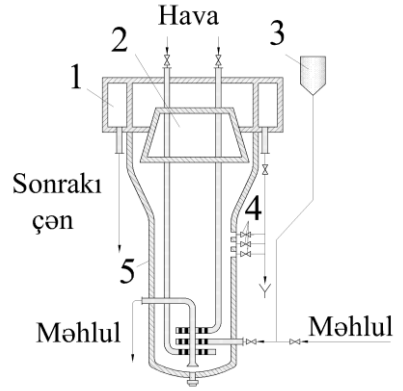
Püskürtmə nəticəsində əmələ gələn kiçik zol damcıları yağ layından keçdikcə mikrokürə forması alır və bərk gelə çevrilir. Alınmış gel 90% sudan 10% quru maddədən ibarət olur.

Yağ təbəqəsindən keçən qranula formalaşdırıcı su axınına daxil olur və kalondan həlledici qıfa (7) və sonradan yuyucu çənə (8) keçirilir (şək. 8.6). Formalaşdırıcı su axıdılan yan borudan daşaraq yağ tutucusuna keçir və buradan nasos vasitəsilə formalaşdırıcı kalona qaytarılır. Təzə formalaşmış gelin müəyyən məsaməli quruluşda alınması, zəhərli qarışıqlardan təmizlənməsi və onda olan Na^+ miqdarının azalması üçün yuyucu çəndə nəm emal olunur.

Suyu itirilmiş hidrogel sıxılır, bu da dənədə əlavə gərginliyin yaranmasına səbəb olur. Bu gərginliyin azalması üçün qurudulmasından əvvəl termoemal, aktivləşmə və mikrokürələrin yuyulması əməliyyatı aparılır.

Gel əmələ gəldikdən sonra da sıxlaşma və mitsellanın birləşməsi davam edir. Mitsellanın əmələ gətirdiyi quruluş sıxıldığı zaman intermitselyar maye ayrılır. Geldə maye fazanın öz-özünə ayrılması ilə müşayiət olunan prosesə sinerezis deyilir. Sinerezis zamanı mitsellalar arasında məsamələr əmələ gəlir ki, bu da hidrogeldə yüksək mexaniki möhkəmlik, məqbul regenerasiya qabiliyyəti, susuzlaşdırma və közərtmə prosesləri zamanı katalizatorun dağılmasını minimallaşdıran strukturun əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Sineresiz prosesi çox kiçik sürətlə gedir. Prosesi sürətləndirmək üçün məhlulu müəyyən temperatura qədər qızdırmaq lazımdır ki, katalizatorun sıxlığı 0,75-0,8 q/sm³ intervalında olsun.



Katalizatorun tökülmə sıxlığı məhlulun suspenziya temperaturu və zolun pH-ı azaldıqca artır.

Aktivləşdirmə prosesi katalizatorun 0,08-1,0 N zəif alüminium sulfat məhlulu ilə işlənməsindən ibarətdir. Bu zaman kation mübadiləsi gedir və qeyri-aktiv Na^+ ionları aktiv Al^{3+} ilə əvəz olunur. Prosesin intensivliyini artırmaq üçün kütlə arası kəsilmədən sıxılmış hava axını ilə qarışdırılır. Aktivləşmə prosesi 12 saat davam edir. Natriumun katalizatorada miqdarı 5-6%-dən 0,2%-ə qədər azalır, alüminiumun miqdarı isə 7-9-dan 12-13%-ə qədər artır. Natrium nə qədər tam əvəz olunarsa katalizatorun keyfiyyəti də bir o qədər yüksək olar. Aktivləşdirici məhlulda sərbəst sulfat turşusu olmamalıdır, çünki, kationun mübadiləsini ləngidir.

Aktivləşdirmədən sonra SO_4^{2-} , Na^+ , və digər zəhərli qarışıqların xaric edilməsi üçün katalizator dənələri su ilə yuyulur.

Yuma üçün kimyəvi təmiz sudan istifadə olunur, çünki, adi suda olan kalsium, maqnezium və natrium ionları aktivləşmə zamanı katalizatora daxil edilmiş alüminium ionları ilə mübadilə oluna bilər. Katalizatorun üzərinə arzuolunmaz duzların çökdürülməsinin qarışısını almaq üçün suya müəyyən miqdar da ammonium sulfat əlavə olunur.

Yuyucu suyun həcmnin artıq olması katalizatorun keyfiyyətinə müsbət təsir göstərir, lakin SiO_2 və Al_2O_3 -ün nisbətən yuyulması nəticəsində onun struktur xassəsi pisləşir. Yuma prosesi 24 saat ərzində 45-50°C temperaturda yuyucu tutumlarda aparılır (şək.8.6).

Quruducu - közərdici şöbə. Yuyulmuş katalizator sulu suspenziya formasında aralıq tutuma boşaldılır və oradan da (1) tutuma sorulur, və oradan suspenziya quruducu kalonun üstündə yerləşmiş xammal tutumuna yığılır. Suspenziyanın qurudulması yuxarıdan aşağıya hərəkət edən isti tüstü qazlarının hesabına vertikal püskürdücü quruducuda aparılır (şək.8.7).

Dənəciklərin məsamələrində və çöküntünün kanallarında mayenin meniski daxili təzyiqin minimum qiymətinə uyğun gələn

Şək 8.7. Şaquli quruducu kalon.

1-tutum; 2-müqavimət sipəri;
3-şiber; 5,6-injektorlar;
7-siklonlar.

əyriliyə malik olur. Nəticədə meniskin hər tərəfdə qradient əyrisinin mərkəzinə istiqamətlənmiş təzyiqlər fərqi (kapilyar təzyiq) əmələ gəlir.

$$P_k = -2\sigma (1/r_{1\alpha} + 1/r_{2\alpha})$$

Burada,

P_k - kapilyar təzyiq;

σ - səthi gərilmə;

$r_{1\alpha}$ - və $r_{2\alpha}$ - menisk əyrisinin əsas əyrilik radiusudur.

Silindrik məsamələr və ya menisk kanalları üçün $r_{\alpha y}$ radius bütün istiqamətlərdə eyni əyriliyə malikdir, buna görə, $P_k = -\delta / r_{\alpha y}$.

Kiçik silindrik kanalların radiusu

$$r_{s,\alpha} = r_\alpha \cos \theta_{is}$$

Burada,

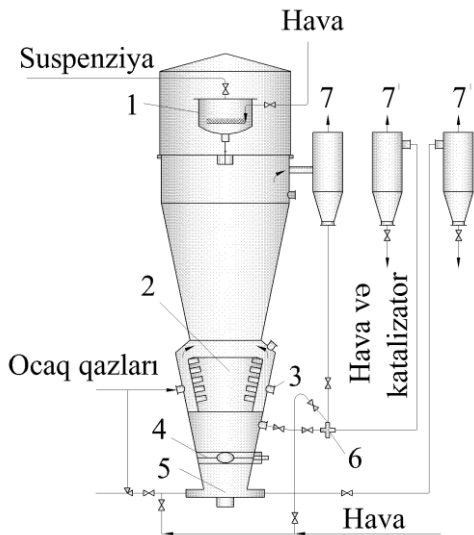
θ_{is} - islanmanın künc bucağıdır.

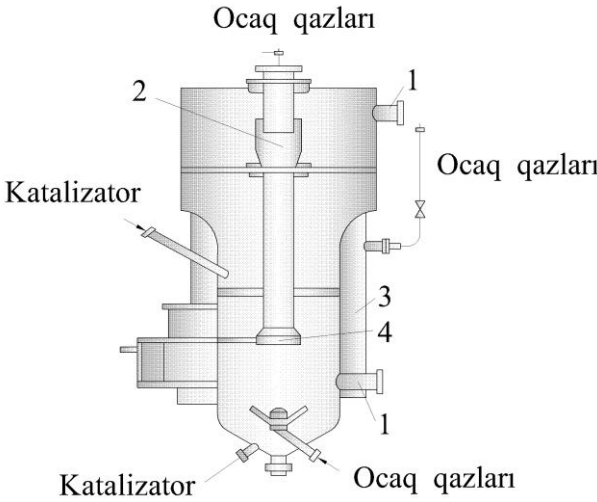
Kapilyar təzyiqi dəf etmək üçün lazım olan təzyiq basqısı aşağıdakı kimi hesablanır.

$$\Delta P = P_k = 2\delta \cos \theta_{is} / r_{\alpha y}$$

Çöküntüdəki kanallar və dənəcikdəki məsamələr real silindrik formaya və bərabər en kəsik ölçüsünə malik olmadıqları üçün onların ölçüsünü ekvivalent diametrlə ifadə etmək daha məqsədəuyğundur.

$$d_{ekv} = 4\varepsilon / [S_{xüs} (1 - \varepsilon)]$$





Şək.8.8. Közərtmə kalonu.
1-lyuklar; 2-tsiklon;
3-üzlük; 4-sipər.

Burada,

$S_{xüs}$ -çöküntünün xüsusi səthidir.

Onda çöküntü hissəciklərinin sferik dənəsi üçün:

$$\Delta P = \delta \cos \theta_{is} (1 - \varepsilon) S_{xüs} / \varepsilon$$

Çöküntünün qeyri-sferik hissəciklər üçün

$$\Delta P = 6\delta \cos \theta_{is} (1 - \varepsilon) / (\phi d \varepsilon)$$

bərabər olur.

Xammal tutumundan (1) suspenziya kiçik axınla püskürdücü forsunkaya ötürülür (bax şək.8.8). Burada iki tərəfdən hava ilə əhatə olunaraq quruducu kalonun yuxarı hissəsinə səpələnir. Quruducu kalonun hündürlüyü boyu temperatur yuxarıda 315-325°C, ortada 375-390°C və aşağıda isə 475-485°C olur. Belə qurudulma nəticəsində nəmlik 8-10%-ə qədər azalır.

Qurudulmuş katalizator (5) injektoruna düşür və 430-450°C temperaturda tüstü qazları ilə (7) tsiklonuna nəql olunur, oradan közərdici kalonun bunkerinə tökülür.

Suspenziya tozlandırılan zaman müəyyən qədər çox kiçik hissəciklər əmələ gəlir. Bu hissəciklərin ocaq qazları ilə atmosfərə atılmasının qarşısını almaq üçün tsiklon (7) aparatından istifadə edilir. Tsiklonda tutulmuş hissəciklər injektora (6) endirilir və sıxılmış hava ilə əlavə tsiklondan (7) keçməklə közərdici kalonun bunkerinə nəql olunur.

Mikrosferik katalizatorlar şaquli, yuxarısı bir qədər geniş silindrik aparatda, qaynar təbəqədə közərdilir (şək. 8.8). Kalonun isti ocaq qazlarının bölüşdürücüsü yerləşən aşağı hissəsi konus şəklindədir. Ocaq qazlarının miqdarını elə tənzimləyirlər ki, kataliza-

torun yüngül hissəciklərini aparmasın, həm də «qaynar təbəqə» prinsipi ödənsin. Katalizator 10 saat müddətində 600-650⁰C-də közərdilir. Sonra ocaq qazlarının temperaturu aşağı salınır və 250-300⁰C-də yanacağı veriləməsi dayandırılır. Lakin hava veriləməsi davam etdirilir. Bundan sonra katalizatorun közərdici kalonda tədricən soyudulması prosesi başlayır. 4-6 saatdan sonra kalonun aşağı hissəsinin temperaturu 80-90⁰C-ə qədər azalır. Bu temperaturda katalizator metal çəlləklərə boşaldılır. Közərdilmiş katalizatorun nəmliyi 0,8-1,0%-dən yuxarı olmur.

Közərdildikdən sonra katalizator yüksək mexaniki möhkəmliyə və termiki stabilliyə malik olur. Bundan başqa közərtmə temperaturunda alümosilikat katalizatorunun tərkibindəki Al₂O₃ –i katalitik aktiv formaya keçir.

Krekinq katalizatorlarının istehsal texnologiyası kifayət qədər yığcamdır, qaz və axar su tullantıları çox olmur.

|

IX Fəsil . RIFORMINQ PROSESİNİN KATALİZATORLARININ İSTEHSALI.

9.1. Riforminq prosesi.

Riforminq sözü ingilis dilində “reforinq”- dəyişdirməni ifadə edir və karbohidrogenlərin platin-renium və başqa katalizatorlar üzərində müxtəlif reaksiyalara çevrilməsi prosesidir. Riforminq prosesi aşağı oktanlı benzini (OƏ-40 dan 70-ə M.M.-motor metodu) yüksək oktanlı benzinə (82-86-M.M. və 91-98 TM tədqiqat metodu) çevirməkdir.

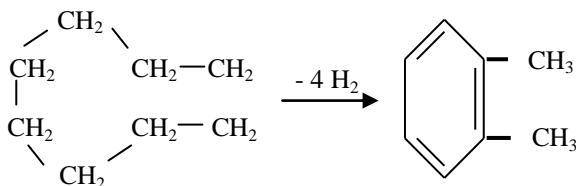
Riforminq prosesi hidrogenin təzyiqi 15-dən 50 bar, temperatur 753-783K və hidrogen qaz qarışığının yüksək dövr etməsi şəraitində aparılır.

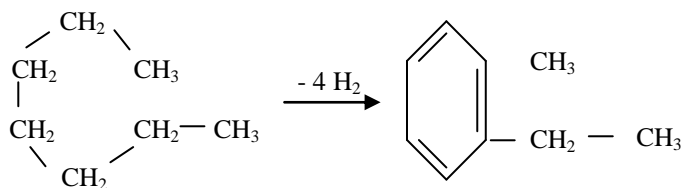
Riforminq prosesində benzin fraksiyası dörd əsas reaksiyaya məruz qalır.

1. parafin karbohidrogenlərinin dehidrotsiklləşmə;
2. naftenlərin dehidrogenləşmə;
3. hidrokrekinq;
4. izomerləşmə.

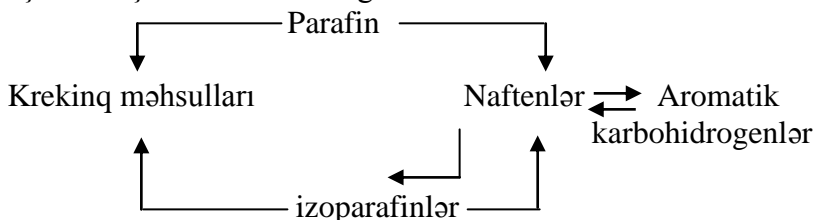
Riforminq reaksiyalarında katalizatorun aktivliyini azaldan kənar maddələrdən koks və yüngül C₁-C₄ qaz karbohidrogenləri də alınır.

1936-cı ildə SSRİ-də eyni zamanda üç laboratoriyada parafinlərin dehidrotsiklləşmə reaksiyasını ixtira etmişdirlər. B.A.Moldavski və Q.D.Kamuşer xrom oksidi üzərində, B.A.Kazanski və A.F. Plate platin katalizatoru aktiv kömür üzərində bu reaksiyanı öyrənmişlər. Məsələn, n-oktandan o-ksilol və etilbenzol alınır.





Ümumi şəkildə parafin karbohidrogenlərinin aromatik birləşmələrə çevrilməsini belə göstərmək olar.

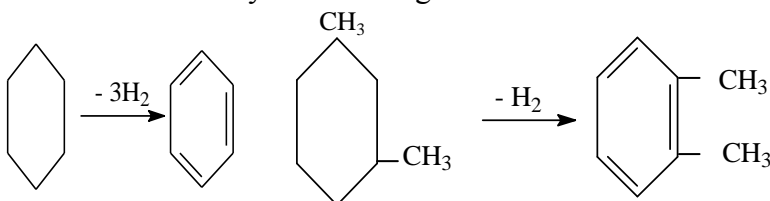


Hazırda parafin karbohidrogenlərinin dehidrotsiklləşməsi reaksiyaları üçün daşıyıcı üzərində xrom və molibden oksidlərdən istifadə edilir. Müyyən olunmuşdur ki, alümoxtrom katalizatoru üzərində alçaq təzyiqdə xammalın çevrilməsi artır, alümomolibden üzərində isə təzyiqin yüksək və ya alçaq olmasından asılı olmayaraq çevirmə dərəcəsi eyni olur.

Naftenlərin dehidrogenləşməsi prosesi ən çox benzinin oktan ədədini artıran aromatik karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi hesabına olur.

XX əsrin əvvəllərində N.D.Zelinskiy platin və palladium katalizatoru üzərində kənar maddələr almadan naften karbohidrogenlərinin aromatik karbohidrogenlərə çevrildiyini müəyyən etmişdir.

Naftenlərin dehidrogenləşməsi ilə aromatik karbohidrogenlərin alınma reaksiyalarını belə göstərmək olar.



Karbohidrogenlərin dehidrogenləşməsi prosesi üçün yüksək temperatūra və hidrogenin aşağı təzyiqinin olması əsas faktordur.

Benzin fraksiyasında olan naften karbohidrogenlərinin Pt, Re/γ-Al₂O₃ katalizatoru üzərində dehidrogenləşməsi nəticəsində aromatik birləşmələr alınır:



Benzin fraksiyasının tərkibində olan parafinlərin hidrokrekinqi nəticəsində qalıqların əmələ gəlməsi prosesinin seçiciliyini azaldır. Digər tərəfdən alkilbenzolların hidrogenləşməsi nəticəsində benzolun alçaq molekullu homoloqlarının alınması artır, bu da böyük praktiki əhəmiyyətə malikdir.

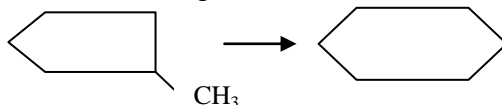
Yüksək molekullu parafinlərin hidrokrekinqi nəticəsində alçaq molekullu birləşmələr alınır.



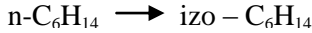
Belə reaksiyalar bəzən destruktiv hidrogenləşmə adlanır. Hidrokrekinq prosesi riforminq benzininin oktan ədədini artıran prosesdir. Bu prosesdə katalizatorun hidrid ionunun hesabına karbonium-ionunun əmələ gəlməsi müşahidə olunur. Sonradan olefin karbohidrogenlərinin və yeni karbonium-ionunun əmələ gəlməsi olur. Hidrokrekinq prosesinin müsbət təsiri alçaq qaynayan və xammala nisbətən alçaq sıxlığa malik yüksək oktanlı maye karbohidrogenlərin əmələ gəlməsindən irəli gəlir.

Karbohidrogenlərin izomerləşməsi digər tipli reaksiya olub katalitik riforminqə də xarakterikdir. İzomerləşmədə (bifunksional metallik, o cümlədən platin üzərində) altı həlqəli naftenlər aşağıdakı çevrilmələrə məruz qalırlar.

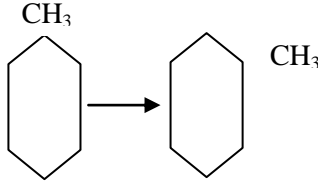
1. Benzində olan beş həlqəli alkil qruplu naftenlər katalizatorların (Pt, Pt-Re) iştirakı ilə altı həlqəliyə çevrilir və sonra dehidrogenləşir. Məsələn, metiltsiklopentanın tsikloheksana izomerləşməsi.



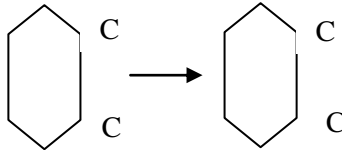
2. Altıhəlqəlinin beş həlqəliyə izomerləşməsi.



3. Həlqədə alkil qrupun yerinin dəyişməsi.



4. Həlqədə alkil qrupun sayının dəyişməsi



Beş və altı həlqəli naftənlərlə yanaşı parafinlər və aromatik birləşmələrə çevrilməyə uğrayırlar.

Katalitik riforminq reaksiyasında aromatik karbohidrogenlərin müəyyən hissəsi parçalanır.

Qeyd etmək lazımdır ki, katalitik riforminqdə alınan benzin aromatik karbohidrogenlərlə izoparafinlərin qarışığından ibarət olub, yüksək antidetonasiya xassəsinə malik olur.

9.2. Riforminq prosesinin daşıyıcıları.

Riforminq prosesininin katalizatorları çox komponentli və çoxfazalıdırlar. Bu prosesin daşıyıcıları izomerləşmə, dehidrogenləşmə və zəif parçalanma xassəsinə malik olmalıdırlar. Katalizin poliedr nəzəriyyəsinə əsasən izomerləşmə prosesinin sürətini artırmaq üçün alüminium oksidində $[AlO_4]^{5-}$ -tetraedrdə O^{2-} - nin müəyyən hissəsi xlor və ya flor ionu ilə əvəz edilir.

Alüminiumoksid tetraedrin tərkibinə $[AlO_6]^{9-}$ - oktaedr ilə yanaşı digər modifikasiya $\eta\text{-Al}_2O_3$ və $\alpha\text{-Al}_2O_3$ daxil olur.

Digər tərəfdən müəyyən olunmuşdur ki, $\eta - Al_2O_3$ ancaq $[AlO_6]^9$ oktaedrdən ibarətdir. Riforinq prosesində tetraedr aktiv olduğundan $\eta - Al_2O_3$ və $\gamma - Al_2O_3$ daşıyıcı kimi istifadə edilir. Katalitik riforinq prosesində $\alpha - Al_2O_3$ aktiv deyildir. Aşağıdakı cədvəldə bəzi daşıyıcıların aktivliyə təsiri verilmişdir (cədvəl 9.1).

Riforinq reaksiyasının katalizatorları daşıyıcılar üzərində hopdurulmuş dispers metallardan ibarətdir. Katalizatorun aktivlik, seçicilik, stabilliyini artırmaq üçün bimetallik (Pt+Re, Pt+W, Pt+Ru), polimetallik (Pt+İr+Sn və s.) dispers fazalardan istifadə edilir. Katalizatorlarda platinin miqdarı 0,3-dən 0,6%-ə qədər digər metalların miqdarı isə 0,04 dən 0,2%-ə qədər kütlə intervalında olur.

Cədvəl 9.1. Daşıyıcıların krekinləşmə, izomerləşmə və dehidrogenləşmə prosesinə təsiri.

Daşıyıcı	$C_4H_8+C_4H_{10}$	i - C_7H_{16}	Toluol	Ümumi çevrilmə dərəcəsi
SiO ₂	2,4	0,2	-	3,5
$\alpha - Al_2O_3$	3,5	0,2	-	4,9
Al ₂ O ₃	34	3,3	0,2	39
$\gamma - Al_2O_3$	38	1,0	0,5	47
$\eta - Al_2O_3$	36	2,9	1,1	49
$\gamma - Al_2O_3 + 1\% Cl$	54	1,0	0,7	63
$\gamma - Al_2O_3 + 1\% F$	66	0,7	0,7	74

9.3. Riforinq katalizatorunun xassəsinə, əlavə edilən metalların təsiri.

Katalizatora əlavə edilmiş metalların xassəsindən asılı olaraq riforinq prosesinin istiqamətini dəyişdirmək olur. Məsələn, Pt/SiO₂-katalizatoruna Re və Mo əlavə edildikdə hidrokrekinq və aromatləşmə prosesinə təsir etmədiyi halda katalizatorun dehidro-

genləşmə, izomerləşmə və dehidrotsiklləşmə reaksiyasında katalizatorun funksiyasını kəskin azaldır.

Riforminq katalizatoruna Cr və W əlavə edildikdə izomerləşmə reaksiyasının sürəti artır, hidrokrekinq və aromatlaşma prosesinə isə zəif təsir edir. Pt/ γ -Al₂O₃ katalizatoruna kadmiumun əlavəsi hidrogenin xemosorbsiya miqdarına təsir göstərir. Qeyd etmək lazımdır ki, sistemdə temperatur artdıqca maksimumların sayı artır. Hər bir reaksiyanın ümumi prosesdə dəyişmə payı karbohidrogenlərin mexanizminin dəyişməsi ilə əlaqədar olub kataliz üçün cavabdeh olan metalların quruluşundan, poliedrin tərkibindən asılı olur.

Poliedrin və ya poliedrin ansamblı (klaster) aktivliyi katalizatora əlavə edilmiş metalın təbiətindən asılı olur və təyin edilir;

- poliedrin aktiv halına qonşu poliedr atom və ya ionların donor – akseptor təsiri;
- poliedr rabitəsi ansamblda poliedrin və s. rabitə uzunluğunun və möhkəmliyinin dəyişməsi.

Əsasən qeyd etmək lazımdır ki, poliedrin tərkibində atom və ya ionun halı daşıyıcının təbiətindən asılıdır. Məsələn, renium Pt-Re/ γ -Al₂O₃ quruluşunda oksidləşmiş halda, SiO₂ tərkibində isə sıfır valent halında olur. Pt⁴⁺ ionları platin- oktaedr və ya tetrader tərkibində ola bilər. Pt⁴⁺-in daşıyıcıda olması onun bitişməyə qarşı davamlılığının yüksək olmasına səbəb olur.

9.4. Riforminq katalizatorlarının növləri.

Riforminq katalizatorları daşıyıcı γ -Al₂O₃, metallik faza-platin və onunla yanaşı renium, iridium, gümüş və s. metallardan ibarət olur. Riforminq katalizatorlarının çox fazalı halı riforminq şəraitində karbohidrogenlərin benzin fraksiyasının çevrilməsinin polifunksionallığı ilə təyin olunur.

Sənayedə əsasən bu tipli katalizatorlardan Pt-Re/ γ -Al₂O₃ Pt-Ge/ γ -Al₂O₃ Pt-Ir/ γ -Al₂O₃, Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ istifadə edilir. Daşıyıcı üzərində Pt-in miqdarı 0,3-dən 0,6%-ə qədər kütlə həddində olurlar.

Alüminium oksidi üzərində platinin miqdarı az olduqda koksun əmələgəlmə miqdarı artır, çox olduqda isə karbohidrogenlərin hidrokrekinq prosesinin sürəti artır.

Katalizatorların termosabitliyini və zəhərlərə qarşı davamlılığını artırmaq üçün promotor kimi mis, sink, kadmium, indium, NTM, titan, sürmə, niobium, tantal, xrom, molibden, manqan, dəmir, kobalt, nikel, rutenium və rodium əlavə edilir.

Bu katalizatorları iki qrupa ayırmaq olar:

- birinci qrup metallar-renium, xrom, mis və germanium platin katalizatorun dehidrogenləşmə xassəsini artırır;
- ikinci qrup—digər metallar isə zəhərlənməyə qarşı, termostabilitiyi artırır və hidrokrekinq xassəsini azaldırlar.

Polimetallik katalizatorların sintezində birinci və ikinci qrup metallar eyni zamanda əlavə kimi də daxil edilir. Məsələn, əgər platinə birinci qrup elementi kimi renium daxil edilmişsə, onda ikinci qrup metalı kimi gümüş, kadmium, sink, NTM (lantan, serium, neodium) və s. olur.

Riforminq prosesinin katalizatorunun daşıyıcısı $\gamma - Al_2O_3$ - un qəfəsində $[AlO_4 \cdot AlO_6]$ - poliedr ansamblıdır. Turşuluğu artırmaq üçün katalizatoru HCl ilə xlorlaşdırırlar. Katalizatorun aktiv mərkəzi tərkibində olan $[AlO_4]$ tetraedr olub krekinq və izomerləşmə reaksiyasını təyin edir.

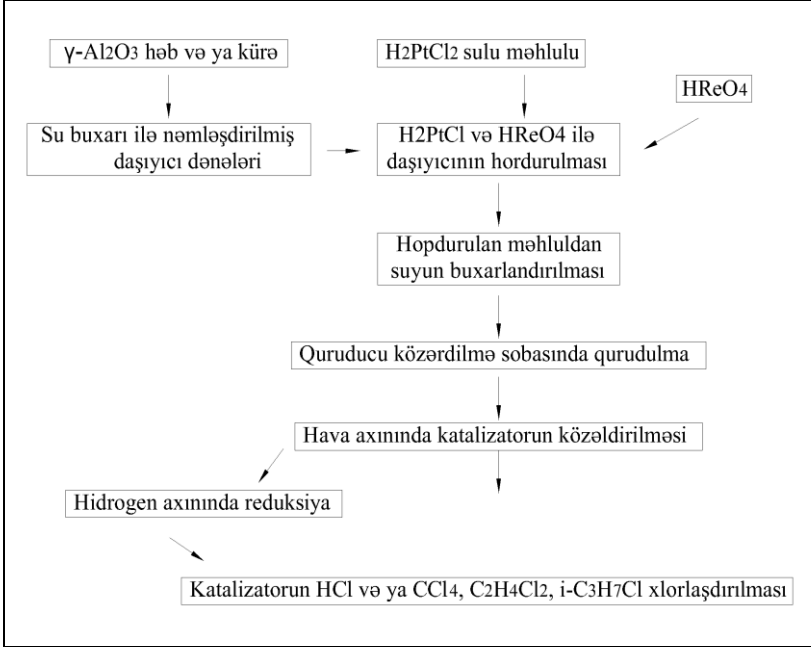
Riforminq katalizatorunun metallik fazası hidrogenləşmə – dehidrogenləşmə, dehidrotsiklləşmə xassəsini təyin edir, eyni zamanda hidrogen axını koksun reduksiya olunmasına səbəb olur.

9.5. Riforminq katalizatorlarının hazırlanma texnologiyası.

Sənaye şəraitində riforminq katalizatorlarını platin, renium, iridium, germanium və ya başqa metal duzlarının sulu məhullarının $\gamma-Al_2O_3$ üzərində hopdurulma üsulu ilə hazırlayırlar.

Katalizator istehsalı aşağıdakı mərhələlərdən ibarətdir. Alüminium duzu $Al_2(SO_4)_3$ və ya $NaAlO_2$ yumşaldılmış suda həll

edilərək ona qələvi və ya azot turşusu əlavə olunur və alüminium üç oksidli hidrogeli $\text{Al}(\text{OH})_3$ alınır. Sonra SnCl_4 -un sulu məhlulundan qalay hidrogeli alınır və onu $\text{Al}(\text{OH})_3$ ilə qarışdırırlar.



Şək. 9.1. Pt, Re/ γ – Al_2O_3 istehsalının prinsipl sxemi.

Qarışıq qurudulur, həbləşdirilir və tutuma yerləşdirilir və daşıyıcı üzərinə platinin hidrogenxlorid H_2PtCl_6 məhlulu əlavə edilir. Daşıyıcı məhlulda müəyyən zaman saxlanıldıqdan sonra buxarlandırılır. Alınmış yarım məhsul quruducu kameraya keçirilir, 373-423K temperaturda qurudulur və 773-823K temperaturda közərdilir.

Sonradan alınmış katalizator HCl və ya CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ və ya $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ hava qarışığı ilə xlorlaşdırılır. Sənaye qurğusunda katalizatoru xlorlaşdırmaq üçün bəzi hallarda benzin fraksiyasına alkilxlorid əlavə olunur.

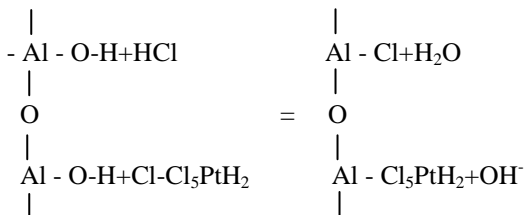
Sənayedə riforminq prosesində istifadə olunan Pt-Re katalizatorunun hazırlanması üçün istifadə edilən texnoloji sxem şəkil 9.1-də göstərilmişdir. Daşıyıcının hazırlanması üçün daşıyıcı dənələri (γ - Al_2O_3 dənə və ya kürəciyi) tutumda su buxarı ilə nəmləşdirilir. Hopdurulan metalın məhlulları daşıyıcı üzərində hopdurduqda daşıyıcı dənələrində çatların əmələ gəlməməsi üçün əvvəlcədən nəmləşdirilir. Müxtəlif tutumlarda yumşaq suda həll edilmiş H_2PtCl_6 turşusu, su və H_2ReO_4 renium turşusu məhlulu hazırlanılır. Lazımi nisbətdə məhlullar daşıyıcı ilə birlikdə tutuma nəql olunur. Hopdurulma 323K temperaturda 6 saat müddətində aparılır. Daşıyıcılar məsaməli materiallar olduğundan Pt və Re birləşmələrinin məsamələrə diffuziyası çətinləşir. Pt və Re birləşmələrinin məsamələrə nüfuz etməsini sürətləndirmək üçün əlavə hidrogenxlorid turşusu əlavə edilir.

Turşu məsamələrə asan daxil olur, yəni, xlor ionları məsamə divarlarına hoparaq protonlarını gücləndirir bu da Pt və Re birləşmələrinin daşıyıcı məsamələrinə daxil olunmasını asanlaşdırır.

Rəqib kimi üzvi turşu- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HCOOH , CH_3COOH , limon və çaxır turşusundan istifadə etmək olar. Bununla yanaşı rəqib kimi qeyri üzvi turşu-sulfat, azot, xlorid turşusundan istifadə edilir. Zəif rəqib kimi H_2ReO_4 turşusundan da istifadə etmək olar. Rəqib iştirakı ilə daşıyıcının daxili və xarici səthinin tam hopdurulması üçün daşıyıcı Pt və Re birləşməsi ilə 1 saat müddətində kontaktda olmalıdırlar.

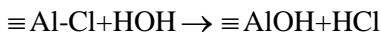
Pt-Re/ γ - Al_2O_3 katalizatorunun optimal aktivliyi, metalların tərkibində $0,38 \div 0,4\%$ kütlə Pt və $0,22 \div 0,2$ Re olduqda olur. Riforminq katalizatorunun tərkibində renium miqdarı az olduqda promotor, çox olduqda-inqibitor rolunu oynayır. Katalizatorada Re olması bimetalik katalizatorada disperslik monometallikə nisbətən çox yüksək olur.

H_2PtCl_6 və HCl -un sulu məhlulunda gedən prosesdə OH^- və O^- ionlarının alüminoksid tetraedrində xlor ionları ilə əvəz olunma sxemi aşağıdakı kimi olur.



O^- və OH^- ionları Cl^- ilə əvəz edildikdə daşıyıcının tetraedr quruluşu və platin faza dəyişir.

Katalizatorun közərdilməsi. Su buxarlandırıldıqdan sonra katalizator hopdurulmuş tutumdan quruducu-közərdilmə sobasına yerləşdirilir. İlk növbədə 423K temperaturda qurudulur və sonra hava axınında 773K temperaturda közərdilir. Hava axını ilə közərdildikdə su buxarı ayrılır və qızdırılma prosesində platin oksidi, Re-PtO_2 və Re_2O_7 alınır. Közərdilmə zamanı hidroliz nəticəsində səthdə Al-Cl -qrupun xlorunun müəyyən hissəsi itirilir, yəni



Hidrogen axınında 773K-də közərdilmiş katalizator, həmin və ya 623 K temperaturda reduksiya olunur.

Katalizatorun hava axınında 573-973K temperatur oblastında közərdilməsi disperslik dərəcəsinə çox təsir edir. 773 K temperatura qədər disperslik dərəcəsi və benzin fraksiyasının riforminqi prosesində aktivlik artır və sonradan temperaturun artması nəticəsində hissəciklərin birləşib iriləşməsindən irəli gələrək disperslik dərəcəsi və aktivlik azalır.

Katalizatorun xlorlaşması. Katalizatorun xlorlaşması hava, HCl və su buxarı qarışığı iştirakı ilə aparılır. Katalizatorun tərkibində xlorun miqdarı 0,8-1,1% kütlə olduqda xlorlaşma prosesi tamamlanmış qəbul olunur. Qaz fazalı xlorlaşma prosesində Pt , $\text{Re}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorunun səthində disperslik dərəcəsi artmış olur, bu da benzin fraksiyasının riforminq prosesinin aktivliyini artırır.

Hazırda sənayedə benzin fraksiyasının riforminq prosesi üçün aşağıdakı markada katalizatorlar istehsal olunur (cədvəl 9.2).

Cədvəl 9.2. Riforminq prosesinin katalizatorları.

Göstəricilər	PR-51	PR-51/04	Pr-71	RU-125
Platinin kütlə payı, %	0,25	0,25	0,23	0,25
Reniumun kütlə payı, %				
Promotorun kütlə payı, %	0,30	0,30	0,35	0,40
Tökmə sıxlığı, q/sm ³	-	0,25	0,30	0,3
Dənələrin diametri, mm	0,67	0,63	0,65	0,66
	1,6	1,6	1,6	1,4

Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, riforminq prosesi ilə fərdi aromatik karbohidrogenləri və ya benzinin oktan ədədini artırmaq üçün alkilat istehsalı üçün əsasən platin-renium katalizatorundan istifadəsi daha məqsədəuyğundur.

X Fəsil. HİDROTƏMİZLƏNMƏ KATALİZATORLARININ HAZIRLANMA TEXNOLOGİYASI.

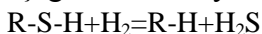
10.1. Hidrotəmizlənmə prosesləri.

Neftin ilkin və dərin emalı proseslərindən alınmış məhsulların tərkibində kükürlü, azotlu və oksigenli birləşmələr olur. Bu komponentlər fraksiyaların keyfiyyət göstəricilərinə çox mənfi təsir göstərir və prosesdə istifadə olunan katalizatorların aktivliyini azaldır, bəzi hallarda isə katalizatoru aktivləşdirirlər.

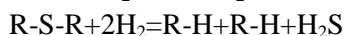
Fraksiyaların kükürlü, azotlu və oksigenli birləşmələrdən təmizlənməsi üçün katalitik sistemlərdən istifadə edilir. Bu birləşmələr əsasən alüminium, kobalt, nikel, molibden və volfram oksidləri əsasında olur.

Hazırda neft emalı sənayesindən hidrotəmizlənmə prosesi üçün AlCoMo və AlNiMo katalizatorlarından istifadə edilir. Bu katalizatorların funksiyaları olefinlərin hidrogenləşməsi, kükürlü birləşmələrin hidrogensulfidləşməsi, hidratlaşma, hidrooksidləşmə, hidrodemetallaşma və hidroqenoliz reaksiyaları yerinə yetirməkdir. Bu proseslərə aşağıdakı reaksiyalar daxildir.

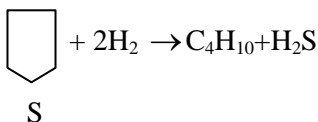
merkaptanlar:



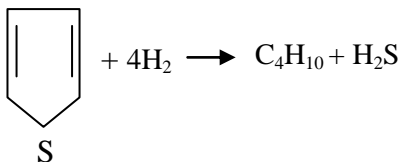
sulfidlər:



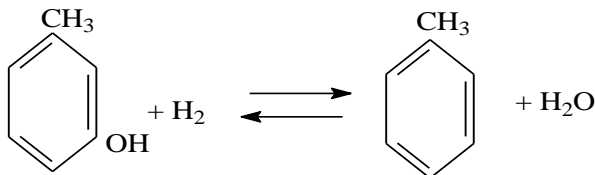
tiofen :



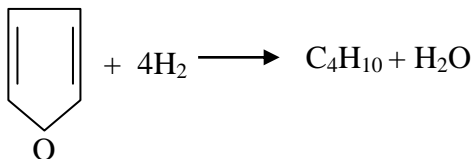
tiofan:



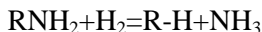
hidrodeoksidləşmə:



furan:



Hidrodeazotlaşma:

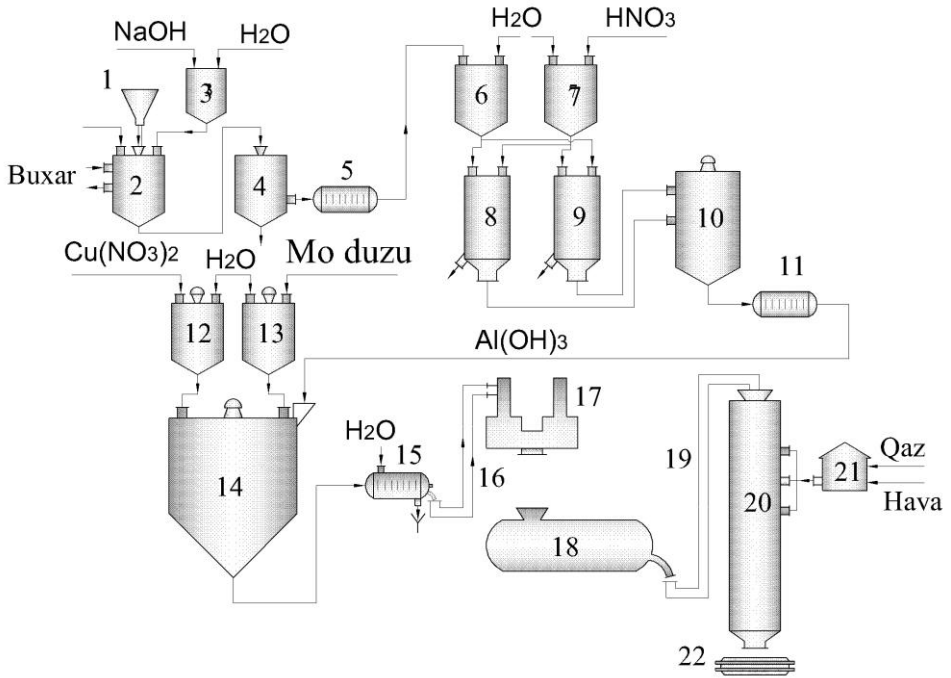


Neftin tərkibində olan metal üzvi birləşmələr As, Pb, Ni, Cu, V katalizatorları səthində hidrogen mühitində yaxşı parçalanırlar.

10.2. Alüмокobaltmolibden katalizatorunun istehsalı.

Alüмокobaltmolibden katalizatorları hidrooksid alüminium üzərində Co və Mo duz məhlullarının çökməsi metodu ilə hazırlanılır. Bu katalizatorun hazırlanması üçün aşağıdakı mərhələlərdən istifadə edilir: yumşaq suda qələvi və azot turşusunun məhlulu, $\text{Al}(\text{OH})_3$, Co və Mo duz məhlulların hazırlanması, bu duz məhlullarının hidrooksid alüminium üzərində hopdurulması, yuyulma, quruma, həbləmə, közərdilmədir.

AlCoMo katalizatorunun hazırlanma texnologiyasının prinsipi al sxemi şəkl. 10.1-də göstərilmişdir. Katalizatorun sintezi aşağıdakı ardıcılıqla aparılır. Tutumda (1) toz halında $\text{Al}(\text{OH})_3$ doldurulur, (3) tutumunda NaOH məhlulu hazırlanır və 343K temperaturda NaAl_2O_4 alüminat natrium sintezi üçün (2) tutumuna keçirilir. 1,5 saat müddətində qarışdırmaqla alüminat natrium NaAl_2O_4 alınır. Durulaşması üçün bu məhlul (4) tutumuna nəql olunur və məhlulun yuxarı hissəsi süzgəc – pressdən (5) keçirilərək (6) tutumunda azot turşusunun məhlulu hazırlanılır. NaAlO_2 və HNO_3 sulu məh-



Şək. 10.1. AlCoMo katalizatorunun hazırlanmasının texnoloji sxemi.
 1-Al(OH)₃ tutumu; 2-NaAlO₂-nin alınması üçün reaktor; 3-NaOH sulu məhlulu; 4-NaAlO₂ üçün durulaşdırıcısı; 5-süzgəc press; 6-şəffaflaşdırılmış NaAlO₂ məhlulu üçün tutum; 7-HNO₃ məhlulu üçün tutum; 8-çökmüş soyuq Al(OH)₃ üçün tutum; 10-qarışdırıcı; 11-süzgəc press;

12-Co(NO₃)₂*6H₂O duz məhlulu üçün tutum; 13- paramolibdat ammonium məhlulu üçün tutum; 14-hidrooksid alüminium üzərinə Co və Mo duzlarının hopdurulması üçün tutum; 15-süzgəc press; 16,19 - transporter; 17-həbləyici maşın; 18-quruducu; 20-közərdilmə sobası; 21-tüstü qazlarının alınması üçün soba; 22-qablar.

lulları T=293K temperaturda (8) tutumuna nəql edilir və 2,0-2,5 saat müddətində Al(OH)₃ çökdürülür. Trihidroksid alüminium qarışığının parçalanması üçün 1 saat ərzində qaynayana qədər qızdırılır və sonra soyudulur. Al(OH)₃ «soyuq» çöküntüsü alınır (9) reaktorunda Al(OH)₃ və HNO₃ məhlulundan 373K temperaturda trihidroksidalminium Al(OH)₃-ün «isti» çöküntüsü alınır. Hidrooksid alüminiumun «soyuq» və «isti» çöküntüsü (10) qarışdırıcısına

nəql olunur. Qarışıq (10) qarışdırıcısından (11) süzgəc–pressə ötürülür və burada $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ün yastı həb alınır. Bu (14) tutumuna lazımi miqdarda $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -in sulu məhlulu, hidrooksid (13) tutumundan paramolibdat ammonium məhlulu nəql edilir. Alüminium duz məhlulları ilə iki saat müddətində və $T=353\text{K}$ temperaturda hopdurulur. Co və Mo duzlarının suspenziyaları hopdurulma əməliyyatı qurtardıqdan sonra, o, süzgəc - pressə (15) nəql olunur, Co və Mo duzları ilə hopdurulmuş yastı hidrooksid alüminium həbləri alınır. Eyni zamanda yastı həblər kənar ionlarının tam təmizlənməsinə qədər su ilə yuyulur.

Burada duz məhlulları yenidən hopdurulma üçün (14) tutumuna qaytarılır. Yastı həblər transportyor (16) vasitəsilə həbləşdirici maşına köçürülür. Həbləşdirici maşında $6 \times 8 \text{mm}$ ölçüdə həblər formalaşdırılır. Maşında həblər qismən qurudularaq (18) quruducusuna keçirilir. Quruducudan həblər konveyer-transporter (19) vasitəsilə közərdilmə soba kalonuna (20) köçürülür. Buraya tüstü qazları (21) sobasından verilir. Qurudulma $345\text{-}393\text{K}$ temperaturda, həblərin közərdilməsi isə 773K temperaturda aparılır.

Sənayedə istehsal olunan alümo-kobalt-molibden katalizatorları aşağıdakı fiziki-kimyəvi xassəyə malikdir.

Kimyəvi tərkibi, % (kütlə)

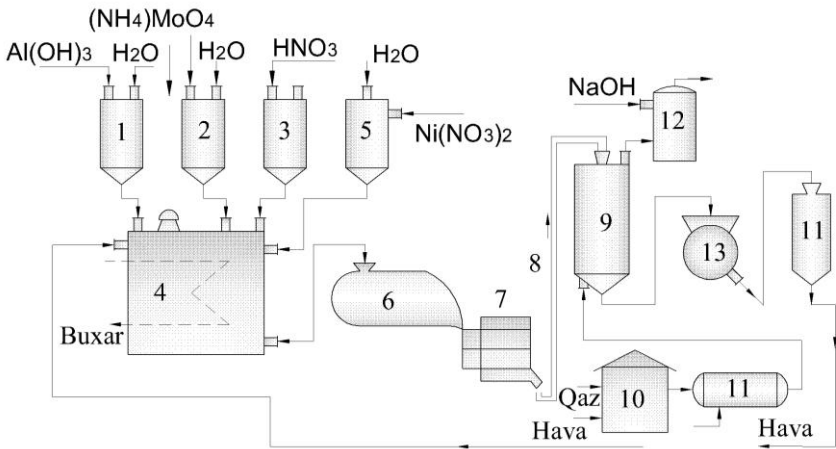
CoO – 4	Al_2O_3 - 83,76	Na_2O – 0,05	MoO_3 -12	Fe_2O_3 – 0,16
tökmə sıxlığı	640-700 kg/m^3			
xüsusi səthi	200-300 m^2/q			
sıxılma bərkliyi	1.8 kg/mm			
məsamənin həcmi	0.5 ml/sm^3			

Katalizator hidrotəmizləmə prosesində istifadə edilməkdən öncə kükürləşdirilir. Katalizatorun kükürləşdirilməsi iki üsulla aparılır. Birinci üsulda katalizator layının üzərində təmiz kükürd yerləşdirilir və 473K temperaturda hidrogen qazı ilə işlənir. İkinci üsulda prosedən əvvəl katalizator 1% kükürlü neft fraksiyası ilə $473\text{-}523\text{K}$ temperaturda 5-8 saat müddətində kükürdsüzləşdirilir. Kükürdsüzləşmə prosesi karbohidrogen qazlarında çoxlu H_2S olana qədər davam etdirilir. Sonra kükürlü neft fraksiyasının ümumi təmizlənməsi üçün o, xammala qoşulur.

Reaktora hidrogen verilərək reqlament səviyyəsinə qədər qızdırılır.

10.3. Alümonikelmolibden katalizatorunun istehsalı.

Dizel yanacağıının və digər neft fraksiyalarının (məsələn, vakuum qazoylun katalitik krekinq qurğusunda) hidrotəmizləməsində alümonikelmolibden katalizatorlarından istifadə edilir. Bu katalizator AlCoMo katalizatorundan aktivdir və yüksək termostabilliyə malikdir. Katalizatorun sintezi ardıcıl bir neçə mərhələdən ibarətdir: $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ün hazırlanması, alümomolibden daşıyıcısının sintezi, daşıyıcının nikel duzu ilə hopdurulması, qurutma və közdərdilmə. AlNiMo katalizatorunun istehsalı texnologiyasının prinsipial sxemi şəkil 10.2.-də verilmişdir.



Şək. 10.2. AlNiMo katalizatoru istehsalının texnoloji sxemi.

1,2,3,5- $\text{Al}(\text{OH})_3$ suspenziyası, $(\text{NH}_4)\text{MoO}_4$, HNO_3 və $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ sulu məhlulları üçün tutum; 4-reaktor; 6-həbləyici şnek maşını; 7-soba; 8-qaldırıcı; 9-həblərin közdərdilməsi üçün soba; 10-tüstü qazlarının alınması üçün soba; 11-istidəyişdirici; 12-NaOH sulu məhlulunun absorberi; 13-dəyirman; 14-toplayıcı.

(1), (2), (3) tutumlarında $\text{Al}(\text{OH})_3$ suspenziyasının, $(\text{NH}_4)\text{MoO}_4$ və HNO_3 sulu məhlulu hazırlanır. Məhlullar (4) reaktorunda müəyyən nisbətdə qarışdırılaraq oksid molibdat alüminium suspenziyası alınır. Qarışıq su buxarı ilə 1 saat müddətində qızdırılaraq suspenziya həbləyici şnek maşınında (6) sıxışdırılır. Həbləyici maşının çıxışında 8×10 mm ölçülü həblər alınır. Həbləri qurutmaq üçün otaq temperaturunda 1 gün müddətində (7) sobaya doldurulur. Bu sobadan həblər qaldırıcı vasitəsilə közərdici sobaya (9) doldurulur. Sobada (6) həblər əvvəlcə $T = 383 - 423\text{K}$ temperaturda 12 saat müddətində qurudulur sonra $T = 803\text{K}$ - də 8 saat müddətində közərdilir.

Qurutma və közərdilmə üçün tüstü qazları (10) sobanın istilikdəyişdiricisində (11) qızdırılır. Közərdilmiş alümomolibden daşıyıcı həbləri (9) sobadan disk zərbəli maşınına (13) keçirilir və burada toz halına qədər üyüdüülür. Bu hissəciklər toplayıcıya (14)-ə keçirilir. Tozvari daşıyıcı toplayıcıdan (4) tutumuna ötürülür və (5) tutumundan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ məhlulu (4) tutumuna nəql olunur.

Al-Mo-O daşıyıcısı nikel duzu ilə 1 saat müddətində hopdurulur. Sudan ayrıldıqdan sonra suspenziya yenidən həbləyici maşına (6) doldurulur. Həbi ardıcıl qurudulması üçün (7) sobasına və közərdilmək üçün isə (9) sobasına ötürülür. Közərdilmə prosesində katalizatorun NO_2 qarışığı ayrılır. Tüstü qazları ilə birlikdə NO_2 -nin udulması üçün absorberə (12) ötürülür.

AlNiMo katalizatorun fiziki-kimyəvi göstəricisi aşağıdakılardır.

MoO_3 -----	10-15% (kütlə)
NiO -----	3-4% (kütlə)
Na_2O -----	0,05-0,1
Fe_2O_3 -----	0,2 ÷ 0,3
qalanı - Al_2O_3	

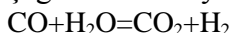
Katalizatorun tökmə sıxlığı $600-800 \text{ kq/sm}^3$, xüsusi səthi $300-800 \text{ m}^2/\text{q}$, möhkəmliyi $1,8-2,2 \text{ kq/mm}$. Katalizator hazır olduqdan sonra AlCoMo -də olduğu kimi kükürləşdirmə prosesi aparılır.

XI Fəsil. KARBON OKSİDİNİN KONVERSİYASI KATALİZATORUN İSTEHSALI.

11.1. Karbon oksidinin konversiyası.

Karbon oksidinin konversiyası prosesi ammonyak sintezi və üzvi maddələrin hidrogenləşməsi üçün hidrogen istehsalının əsasını təşkil edir.

Buxar konversiyası aşağıdakı reaksiya ilə gedir.

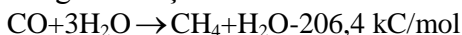


Bu reaksiyada katalizator kimi Fe, Ni, Cr, Cu, Zn, Al və başqa metal oksidlərindən istifadə edilir.

Fişer – Tropş sintezi.

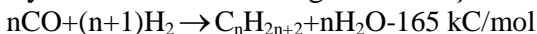
CO-nun hidrogenləşməsi nəticəsində spirtlər və karbohidrogenlər almaq olar. Bu reaksiya Fişer – Tropş sintezi adlanır.

1902-ci ildə P. Sabatye və J. Sanderan CO-nun metana hidrogenləşməsinin nikel katalizatoru üzərində 200-300°C temperaturda mümkünlüyünü göstərmişdilər.



1908-ci ildə E.İ.Orlov Pd-Ni katalizatoru üzərində 95-100°C temperaturda və atmosfer təzyiqində CO-nu hidrogenləşdirməklə etilen sintez etmişdir.

1922-ci ildə F.Fişer və Q.Tropş Fe ərinti katalizatoru üzərində 15 MPa təzyiqdə, yüksək temperaturda oksigen tərkibli məhsul (Sintol) almışlar. 1925-ci ildə CO-nun katalitik hidrogenləşməsi ilə maye və bərk karbohidrogenlər almışlar.



Reaksiya nəticəsində alınan su xammal, CO ilə reaksiyaya girir və hidrogen alınır.

Daş kömürdən maye yanacağıın sənaye miqyasında alınması Fişer-Tropş üsulu ilk dəfə Almaniyada «Rurxeli» firmasında 1936-cı ildə həyata keçirilmişdir. Bu prosədə katalizator kimi kobaltdan istifadə edilmişdir, proses atmosfer təzyiqində aparılmışdır. 1943-cü ildə bu üsul ilə 600 min ton benzin və dizel yanacağı istehsal olunmuşdur. Müharibədən sonra bu metod iqtisadi

cəhətdən baha olduğundan zavodlar bağlandı. Hazırda ancaq (Cənubi Afrika Respublikasında) CAR-da 5-6 min ton iri tonnajlı qurğuda bu üsulla karbohidrogenlər alınır. Bu qurğuda yanacaq ilə yanaşı aşağı molekullu olefinlər də alınır.

İqtisadi cəhətdən neftin qiyməti 160-180 dollar/barreldən çox olduqda bu metoddan istifadə edilməsi məqsədəuyğun hesab olunur.

Fişer-Tropş sintezi prosesi üçün aktiv katalizatorlar kimi Fe, Co, Ni, Ru istifadə edilir. Bunlardan Fe və Co sənayedə tətbiq olunmuşdur. Nikel katalizatorundan istifadə edildikdə, onlar hidrogenləşmə prosesini sürətləndirdiyindən metan alınır. VIII qrup metalları (Ir, Pd, Pt, Rh, Os) aşağı aktivliyə malikdirlər. Kobalt katalizatoru dəmirə nisbətən hidrogenləşmə reaksiyasına malikdir, əsasən doymuş karbohidrogenlər alınır, o cümlədən, metan. Dəmir katalizatoru üzərində əsasən olefinlər alınır və C₁-C₄ karbohidrogenlərinin çıxımı 27% təşkil edir.

Olefinlərin çıxımını artırmaq üçün bimetalik yüksək dispersli metallardan istifadə edilir.

Bimetalik katalizatorlar kimi Co-Fe, Ni-Fe və Fe-Mn istifadə edilir. Bu bimetalik karbidin yüksək seçiciliyi dəmir karbidin yüksək dispersliyi ilə əlaqələndirilmişdirlər.

Yüksək dispersli dəmir katalizatorunun alınması üçün daşıyıcılar üzərinə Fe(CO)₅, Fe(CO)₁₂ hopdurulduqdan sonra termiki emal edilir. Termiki emal zamanı hopdurulmuş $[HFe(CO)_{11}]$ klasterləri parçalanaraq dəmir hissəciklərinin ölçüləri 2 nm-dən az olur və propilenə görə seçicilik 45% təşkil edir.

Son illərdə ZSM-5 seolitindən daşıyıcı kimi istifadə edilir, Co və Ru tərkibli seolitlər üzərində sintez-qaz benzinə çevrilir. Geniş məsələli Fe, Co, və ya Ru tərkibli fojazitdə C₁-C₉ karbohidrogenləri, Co-Cd tərkibli seolit üzərində isə propilenin çıxımı 90-100% olmuşdur.

SASOL (CAR)-da qaynar lay katalizatoru üzərində 340-360°C temperaturda, 20-40 MPa təzyiqdə məhsuldarlığı 850 min. ton/il maye yanacaq alınır.

İki markada (STK-1 və NTK-4) istehsal olunan katalizatorlarının texnologiyasını nəzərdən keçirək.

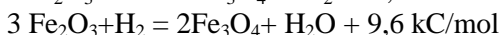
11.2. STK-1 markalı katalizator.

Bu katalizator 5x5 mm ölçülü həb şəklində istehsal olunur.

Katalizatorun xarakteristikası:

Tökmə sıxlığı, q/sm ³	12
Xüsusi səthin sahəsi, m ² /q.....	25-30
Məsəməlik,%.....	60-65
Məsəmənin radiusu, nm.....	200
Sıxılmaya qarşı möhkəmlik, MPa.....	3,5
Tərkibi, % (kütlə):	
Fe ₂ O ₃	85-93
Cr ₂ O ₃	6,5-10

Katalizatorun aktiv hissəsi maqnetit Fe₂O₃-dir. Kontakt kütlənin ilk tərkibi α - Fe₂O₃-rombik quruluşlu kristallik oksid dəmirdən ibarətdir. Kristallik dəmir oksidini α - Fe₂O₃-u maqnetitə çevirmək üçün CO, H₂, CO və su buxarı qarışığı ilə reduksiya olunur. Reduksiya prosesi istehlakçının sexində aparılır. Proses 500⁰C temperaturda və atmosfer təzyiqində aşağıdakı reaksiya ilə gedir.

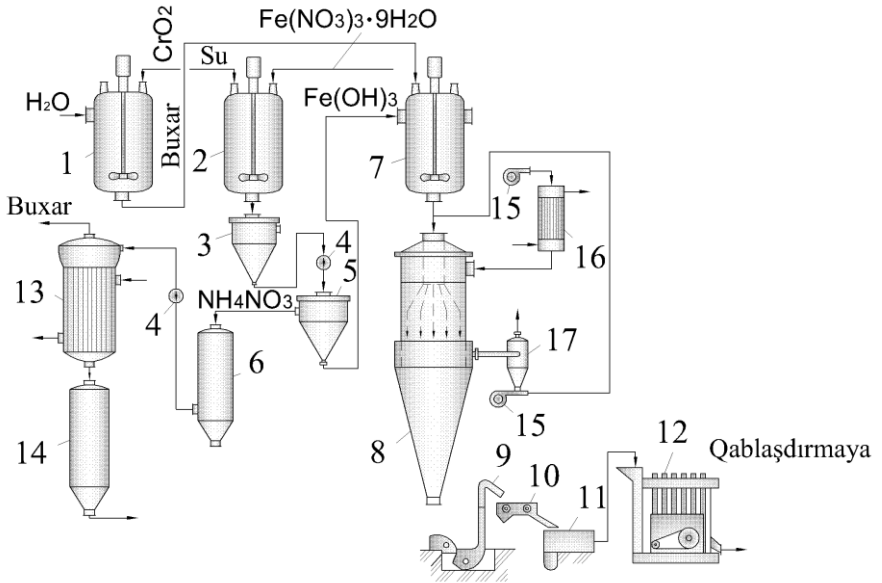


Reduksiya şəraiti elə seçilməlidir ki, Fe₂O₃ ilə Fe₃O₄ fazaları arasındakı tarazlıq H₂: H₂O və CO:CO₂ nisbəti ilə təyin olunur. İşçi qazın tərkibində buxarın olması katalizatorun metallik dəmirə qədər reduksiya olunmasını təmin edir və bununla yanaşı CO-nun su buxarı ilə reaksiyasını sürətləndirir və CO-nun CO₂-ə nisbəti katalizatorun reduksiya olunma mümkünlüyündən aşağı oblasta olur.

Fərz olunur ki, xrom oksidi şpinel tipli maqnitidə bərk ərinti əmələ gətirir. Katalizatorun hazırlanması əsasən aşağıdakı mərhələlərdən ibarətdir.

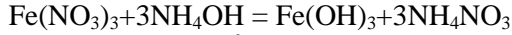
1) işçi məhlulunun hazırlanması; 2) hidroksidin çökdürülməsi; 3) ilkin fraksiyaların qarışdırılması; 4) qurudulma; 5) həbləşdirmə.

Katalizatorun hazırlanma texnologiya sxemi şəkil 11.1-də göstərilmişdir. Reaktora (1) qabaqcadan duzsuzlaşdırılmış kondensat doldurulur və 80-90⁰C temperaturda daimi qarışdırmaqla CrO₃ həll edilir. Paralel olaraq digər reaktorda (2) dəmir nitrat məhlulu hazırlanılır. Həllədmə prosesi daima qarışdırılmaqla 60⁰C–temperaturda aparılır. Fe(NO₃)₃-nün həll olunmasından sonra (3) reaktorunda 25%-li NH₄OH məhlulundan dəmir hidroksidi çökdürülür.



Şək 11.1. STK - 1 katalizatorunun istehsal sxemi.

1,2-qarışdırıcı reaktorlar; 3-çökdürmə üçün reaktor; 4-nasoslar; 5-durulaşdırıcı; 6,14-NH₄NO₃ məhlulunun tutumları; 7-reaktor qarışdırıcı; 8-püskürdülmə quruducu; 9-elevator; 10-bunker; 11-bərk faza qarışdırıcısı; 12-həbləşdirici maşın; 13-buxarlandırıcı aparat; 15-ventilyator; 16-hava qızdırıcısı; 17-tsiklon.



Çökdürülmə prosesi 60⁰C–də daimi qarışdırılmaqla, kiçik az hissələrlə ammonyaklı su əlavə etməklə aparılır. Alınmış suspenziya nasos (4) vasitəsilə (5) durulaşdırıcısına ötürülür. Burada 2 saat müddətində saxlanıldıqdan sonra şəffaflaşdırılmış maye (6) tutuma tökülür. Maye 20%-li ammonyak selitri məhlulundan ibarət olur.

Maye süzüləndən sonra suspenziya iki dəfə durulaşdırılır. Mayenin şəffaflaşmış hissəsi yenidən (6) tutumuna keçirilir və durulaşmış suspenziya öz axını ilə reaktor-qarışdırıcıya (7) daxil olur. Oraya (1) reaktordan məhlul verilir.

Katalizator kütləsinin suspenziyası yarım saat müddətində qarışdırıldıqdan sonra səpələyən quruducuya (8) ötürülür. Burada o isti hava ilə qurudulur. Təbii qazların yandırılmasından alınan tüstü qazlarının hesabına havanın temperaturu 400⁰C-ə qədər qızdırılır. Qurudulmuş məhlulun nəmliyi 2%-dən çox olmamalıdır. Quru kütlə elevator (9) vasitəsilə qəbuledici bunker (10) vasitəsilə qarışdırıcıya (11) daxil edilir və burada qrafit ilə qarışdırılır. Kütlədə qrafitin miqdarı 1,5% (kütlə) təşkil edir. Həbləşdirilmə prosesi həbləyici maşında (12) aparılır.

Alınmış dənələrin məsaməliliyi φ , presləmənin təzyiqi (P) ilə müəyyən olunur.

$$\varphi = \varepsilon \cdot \exp(-\alpha P)$$

Burada,

ε - dənələrin və ya tozun ilkin məsaməliliyi.

α - tozun sıxlaşma qabiliyyətini xarakterizə edən sabitdir.

Bəzi hallarda həblərin möhkəmliliyini artırmaq üçün əvəlcədən əlaqələndirici maddələrlə dənələşdirildikdən sonra həbləşdirici maşına ötürülür.

Ammonyak selitri, (6) bunkerindən nasos vasitəsilə buxarlandırıcı aparata (13) verilir. 50-60%-ə qədər buxarlandırılmış 3NH₄NO₃ məhlulu sonra öz axını ilə (14) tutumuna axıdılır.

11.3. İTK-4 markalı katalizator.

İTK-4 katalizatoru. Bu katalizatorun ölçüsü 5x5 həbləşdirilmiş formada istehsal olunur. Katalizatorun kimyəvi tərkibi aşağıdakı (kütlə, %) kimidir.

CuO... 54 ± 3 ZnO... 11 ± 1,5 Al₂O₃... 19,6 ± 2 Cr₂O₃... 14 ± 1,5

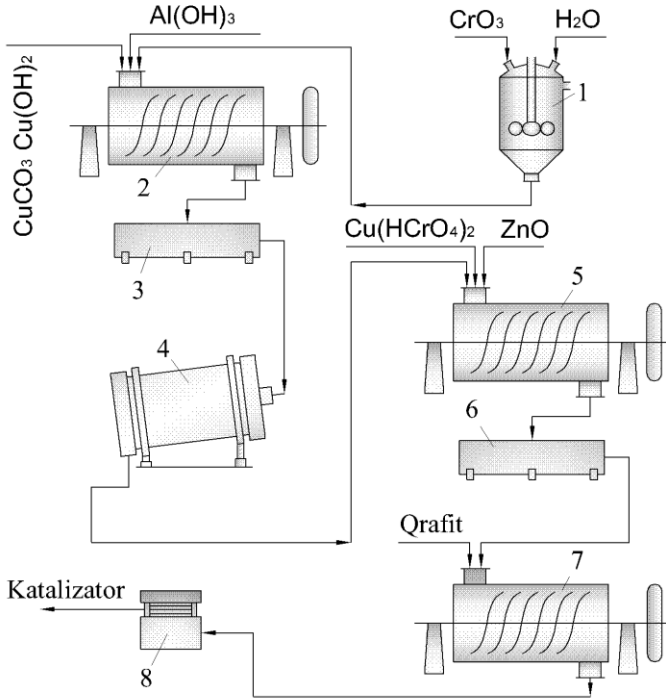
Fiziki – mexaniki xarakteristikası:

Tökmə sıxlığı, q/sm³1,5 ÷ 1,6

Səthin xüsusi sahəsi, m²/q.....50 ÷ 60

Məsəməlilik,%50 ÷ 60

Əzilmə möhkəmliliyi, MPa,35 ÷ 40



Şək.11.2. NTK-4 katalizatorunun istehsal sxemi.

1-qarışdırıcı reaktor; 2-plastifikator; 3,6- quruducular; 4-kəzərtmə sobaları;
5,7-qarışdırıcılar; 8-həbləşdirici maşın.

Bu katalizatorun hazırlanma texnologiyasının sxemi şək. 11.2-də göstərilmişdir.

Mis hidrokarbonatı, alüminium hidroksidi və xrom turşusu buxar qızdırıcısı olan plastifikatorda (2) qarışdırılır. Alınmış kütlə - 10 saat müddətində, 100-120⁰C temperaturda lentli quruducuda qurudulur. Sonradan 6-8 saat ərzində fırlanan sobada közərdilən tüstü qazları ilə 450⁰C temperaturda közərdilir.

Közərdilmiş şixta şnek qarışdırıcısında (5) təkrarən əlaqələndirici (sink oksidi bixromat mis) ilə qarışdırılır. Sonra 100-110⁰C temperaturda lent quruducusunda 8-10 saat müddətində qurudulur, (7) qarışdırıcısında qrafit ilə qarışdırılaraq (8) həbləyici maşında həbləşdirilir.

XII Fəsil. ZƏHƏRLİ QAZLARIN TƏMİZLƏNMƏ KATALİZATORLARI.

12. 1. Zəhərli qazlar.

Sənaye müəssisələrində, məişətdə, nəqliyyatda və s. ətraf mühitə atılan zəhərli qazlardan CO, H₂S, COS, C₂S, N_xO_y, C_xH_yCl, merkaptanları göstərmək olar. Yer kürəsinin elə bir nöqtəsi yoxdur ki, bu zəhərli qazlardan biri olmasın, istər kosmosda, istər sualtı qayıqlarda bu zəhərli olan komponentlər vardır. Bu qazların zərərsizləşdirilməsi əsasən çoxu katalitik yolla həllini tapmış və ya tapmaqdadır.

Katalitik təmizlənmə katalizatorlarını üç qrupa bölmək olar:

1. nəcib metal tərkibli;
2. keçid oksid metalları;
3. qarışıq katalizatorlar, platin qrup metalları və d-elementli oksidlər.

Sənaye miqyasında platin və palladium katalizatorları məsaməli daşıyıcı (silikagel, alümosilikat, keramika, korund) üzərində hazırlanmışdırlar. Bu katalizatorlarda Pt-in miqdarı 0,5-0,6% (kütlə), Pd-un miqdarı 1,4 ÷ 2% (kütlə) həddində olur. Bu kontakt kütlələr yüksək aktivliyə malik olurlar. Lakin çox bahalı olduğundan bəzi hallarda oksid katalizatorlardan istifadəyə üstünlük verilir. Oksid katalizatorları arasında manqan, kobalt, mis, sink və s. çox istifadə edilir. Bu oksidlərdən əsasən H₂S, merkaptan, SO₂, CO və xlorlu üzvi birləşmələrin təmizlənməsində geniş istifadə edilir və daxili yanma mühərriklərində işlənmiş qazların təmizlənməsində istifadə olunur.

12. 2. NK-2 markalı katalizator.

Bu katalizator dənələri nəm üsulu ilə hazırlanırlar.

Katalizatorun tərkibi, % (kütlə)

Fe ₂ O ₃ ...1	MnO ₂ ...10	Pt...0,01
Cr ₂ O ₃ ...0,5	Co ₃ O ₄ ...12	γ – Al ₂ O ₃ ...76

Əsas xarakteristikası:

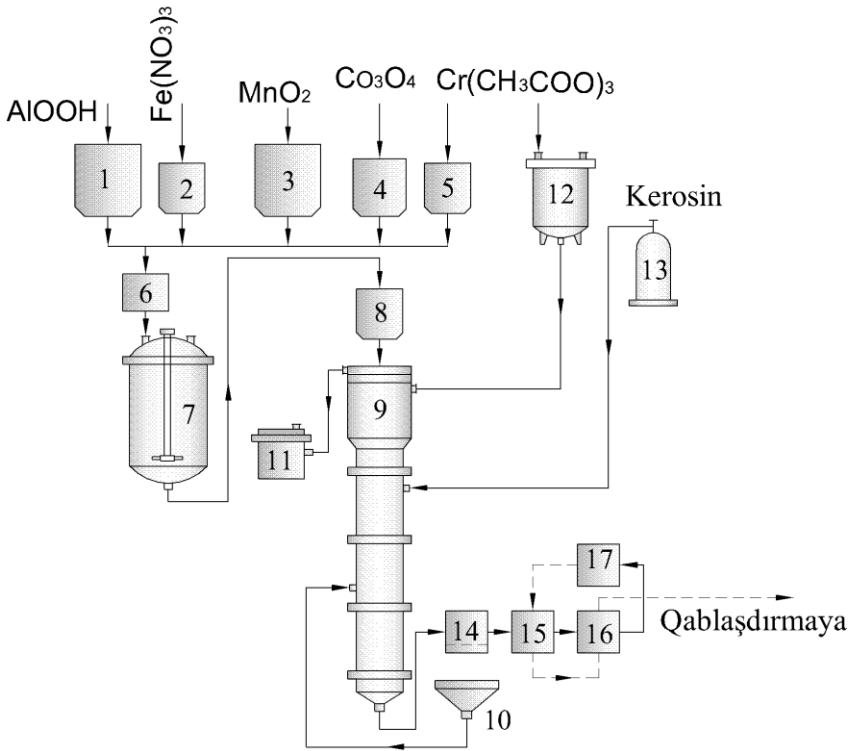
Həqiqi sıxlığı, q/sm^3 3,7

Səthin xüsusi sahəsi, m^2/q 167-180

Məsələlərin ümumi həcmi, sm^3/q 0,7

Mexaniki möhkəmlik, N/m^2 $70 \cdot 10^5$

Dənələrin ölçüsü, nm $2 \cdot 10^{-6}$



Şək. 12.1. NK-2 katalizatorunun istehsal sxemi.

- 1-5 xammal tutumları; 6-dozator; 7-reaktor qarışdırıcısı; 8-formalaşdırıcı;
9-formalaşdırıcı kalon; 10,11-kerosin və ammonyaqlı suyu cəmləyən;
12-ölçü tutumu; 13-balon; 14-qranula quruducu şkafl; 15-quruducu şkafl;
16-közərdici soba; 17-hopdurucu vanna.

katalizatorunun hazırlanmasında daşıyıcı üçün xammal kimi psevdobemit alüminium hidröksiddən istifadə olunur. Katalizatorun hazırlanmasının texnoloji sxemi şəkil 12.1-də göstərilmişdir.

NK-2 katalizatoru daşıyıcısının alınması üçün ilkin xammal (1) tutumundan psevdobemit-hidroksid alüminium, çəki dozatorundan (6) keçərək reaktor-qarışdırıcıya (7) daxil olur. Buraya (2) tutumundan duz -peptizator (dəmir nitrat) əlavə edilir və eyni cinsli kütlə alınana qədər 0,5 saat müddətində qarışdırılır. Hazırlanmış kütləyə ardıcıl olaraq (5) tutumdan xrom asetat (3) və (4) tutumlarından aktiv komponent (Mn və Co oksidləri) tozları daxil edilir. Alınmış qarışıq 1 saat müddətində aktiv komponentlərin bərabər paylanmasına qədər qarışdırılır və sonra buraxılma gücü $2 \cdot 10^{-3}$ m olan süzgəc formalaşdırıcıya (8) yönəlir. Maye pastanın 2/3 hissəsi kerosin ilə doldurulmuş formalaşdırıcı kalona (9) sıxışdırılır. Faza ayrılma sərhəddində kerosin səthi gərilməni təmin edir. Emal edildikcə (11) tutumuna kerosin verilir, təzə pay kerosin sistemə (12) tutumundan qaytarılır.

Sonrakı koaqulyasiya sulu ammonyak layında gedir. Neytrallaşma müddəti 300 saniyədir. Bu halda ammonyakın miqdarı 12-14% (kütlə) olur. (14) şkafinda dənələr 1 gün ərzində otaq temperaturunda qaxaqlaşdırılır, (15) quruducu şkafta qurudulur və (16) sobasında 4 saat müddətində 600-650⁰C temperaturda közərdilir. Kompleks palladium ammoniyak məhlulu (NH₄)PdCl₄ katalizatora hopdurucu tutumda (17) hopdurulur. Hopdurulduqdan sonra tsikl təkrar olunur, quruma parametrləri birinci etapdakı kimidir, közərdilmə 2 saat müddətində 400-450⁰C temperaturda aparılır.

XIII Fəsil. İZOMERLƏŞMƏ PROSESLƏRİNİN KATALİZATORLARI.

13.1. İzomerləşmə prosesləri.

Keyfiyyətli benzinə tələbat gündən-günə artmaqdadır. Benzinin oktan ədədini aromatik karbohidrogenlər hesabına artırmaq ekoloji cəhətdən əlverişli olmadığından benzinin keyfiyyətini artırmaq üçün izokomponentli alkilatlardan istifadə edilməsi daha məqsədəuyğun hesab olunur. Benzinin tərkibində izokomponentlərin miqdarı artdıqca ekoloji cəhətlə yanaşı detonasiyaya qarşı davamlılıq da artmış olur. Parafinli neftlərin benzin fraksiyasının tərkibində adətən normal alkanların miqdarı çox olduğundan detonasiyaya davamlılığı aşağı olur. Detonasiyaya davamlılığı artırmaq üçün normal alkanları izomerləşdirmək lazımdır.

Alkanların C₅-C₆ izomerləşmə prosesinin əhəmiyyəti benzin fraksiyasının riforminqinin sürətli inkişafı ilə əlaqədardır. Alkilləşmə prosesində izobutan ilə butiləndən alınan komponentlərin 80%-nin qaynama temperatur intervalı 70-130⁰C olduğundan detonasiyaya davamlılığı artırmaq üçün yeganə yol C₅-C₆ n-alkanların heterogen katalizatorlar üzərində izomerləşməsidir. Bununla yanaşı benzin fraksiyasının piroliz prosesində C₅-C₇ normal karbohidrogenləri alınır. Bunların izomerləşməsi həm iqtisadi, həm də ekoloji cəhətdən əlverişlidir.

Karbohidrogenlərin izomerləşmə reaksiyası əsasən turşu tipli katalizatorlarda (bərk və maye turşular) gedirlər. Əsaslar üzərində izomerləşmə sürəti çox yavaş olduğundan praktiki əhəmiyyətə malik deyildirlər.

Sənayedə karbohidrogenlərin izomerləşmə fraksiyası H₂SO₄ və AlCl₃ üzərində tədbiq olunmuşdur. Alkan və olefinlərin skelet izomerləşmə reaksiyası adi izomerləşməyə nisbətən çətin prosesdir. Skelet izomerləşmə üçün katalizatorun turşuluğu yüksək olmalıdır və eyni zamanda yüksək temperatur şəraiti tələb olunur. Normal alkanları izomerləşmə prosesinin aparılma temperaturuna görə üç qrupa bölmək olar. Birinci qrupa aşağı temperaturda

200⁰C-yə qədər, ikinci qrupa orta temperaturda 200-380⁰C-yə qədər, üçüncü qrupa yüksək temperaturda 380⁰C-də aparılan proseslər daxildir. İzomerləşmə prosesinə belə yanaşmaqla onları, məlum katalizatorların aktivliyinə görə üç qrupa bölmək olar. Bu halda hər qrup katalizatorların kimyəvi tərkibi və təbiətini də nəzərə almaq lazımdır.

İzomerləşmə reaksiyasında çoxlu miqdarda qaz, maye və bərk katalizatorlardan istifadə edilir. Bu katalizatorlar aktiv birləşmələr olub aşağıdakılardan ibarətdir:

- əsaslar, hidrooksidlər, aminlər, hidridlər;
- hidrogenli turşular (sulfat, hidrogenflorid, florsulfenlər);
- yüksək turşulu;
- alüminium hallogenləri ($AlCl_3+HCl$; $AlBr_3+HBr$);
- bərk oksid və sulfidlər (Al_2O_3 ; $nAl_2O_3 \cdot mSiO_3$; WS_2);
- xüsusi daşıyıcılar üzərində hopdurulmuş metallar (Pt və ya Pd Al_2O_3 üzərində).

Birinci növ katalizatorlardan hidrogen florid qaz halında buten-1-in, buten-2 -yə və n-butanın izobutana izomerləşmə reaksiyasında istifadə edilir.

Maye fazada izomerləşmə katalizatorları kimi sulfat turşusu və onun törəmələrindən istifadə edilir. Bunların ümumi formulu XSO_3H : xlorulfitli $ClSO_3H$, flor sulfitli FSO_3H , etansulfoturşu $C_2H_5SO_3H$, benzolsulfoturşu - $C_6H_5SO_3H$, toluolsulfoturşu $CH_3C_6H_4SO_3H$ və s. Bununla yanaşı orta fosfat turşusu H_3PO_4 , xlor turşusu $HClO_4$, hidrogen florid HF istifadə olunur. Bu göstərilən katalizatorlar 0⁰C-dən 150⁰C temperatur intervalına qədər izomerləşmə reaksiyasında aktivliyə malik olurlar. Maye fazada izomerləşmə reaksiyası temperaturun artması ilə artır və çox yüksək temperaturda izomerləşmə reaksiyası kəskin azalır, bu da kənar reaksiyaların getməsindən irəli gəlir.

Maye hidrogenli turşularla doymuş və olefin karbohidrogenlərin izomerləşməsi aparılmışdır.

- 1) İzoparafində metan quruluşun miqrasiyası və s. Məsələn, 3-metilheksan hidrogenli turşu katalizatoru iştirakı ilə 70-110⁰C-da 2-metilheksana çevrilir.
- 2) Normal parafinlər skelet izomerləşməyə uğradılır. Bu proses maye katalizator XSO₃H üzərində aparılır.
- 3) Olefinlərin sis-trans izomerləşməsi hidrogenli turşular (HCl, HBr, H₂SO₄) üzərində aşağı və yüksək temperaturda aparılır.
- 4) Olefinlərdə ikiqat rabitənin miqrasiyası. Bu proses üçün sis-trans izomerləşmə prosesinin katalizatorlarından istifadə olunur.

13.2. Yüksək turşulu katalizatorlar.

Son illərdə müəyyən olunmuşdur ki, n-parafinlərin skelet izomerləşməsini aşağı temperaturda yüksək turşulu katalizatorlar (100%-li H₂SO₄–yüksək) üzərində aparmaq olar.

Yüksək turşulu katalizatorlar qüvvətli turşularda (H₂SO₄, FSO₃H) HF və ya SO₃-ün həll edilməsi ilə almaq olar. Məsələn, H₂SO₄-ün turşu göstəricisi H₀ = -12,2 olduğu halda, SO₃ (H₂SO₄: SO₃ = 2:3) həll edildikdən sonra H₀ = -14,5 olur.

Yüksək turşulu katalizatorlardan maye turşuları sürmə və ya arsenin florlu birləşmələri üzərində hopdurulması ilə almaq olar.

FSO₃H-ın H₀ = -15,1 olduqda onu AsF₅ və ya SbF₅ üzərində hopdurulduqda müvafiq olaraq H₀ = -16,5 və H₀ = -18,9 bərabər olur. Bu katalizatorlar üzərində skelet izomerləşmə 50⁰C-dən aşağı temperaturda aparılır. Qeyd etmək lazımdır ki, xlorlu birləşməyə malik katalizatorların aktivliyi florlu katalizatorlara nisbətən zəifdir.

Alüminium əsasında hallojenid katalizatorlar. Karbohidrogenlərin izomerləşmə prosesində bor, maqnezium, dəmir, sink, titan və sürmənin halogenli birləşmələrindən də istifadə edilir. Alüminiumun halogenli birləşmələrinin yüksək katalitik xassəyə malik olmasını 1887-ci ildə ilk dəfə olaraq Q. Qustavson tərə-

findən göstərmişdir ki, AlCl_3 və AlBr_3 izomerləşmə reaksiyasında yüksək aktivliyə malikdirlər.

Alüminium brom izomerləşmə reaksiyasından başqa, kreninq prosesində də aktivliyə malikdir. Alüminium brom alüminium xlorə nisbətən karbohidrogenlərdə yaxşı həll olduğundan AlBr homogen faza əmələ gətirir. Buna baxmayaraq, adətən AlCl_3 əlverişli olduğundan onun əsasında katalizator hazırlanılır. Qeyd etmək lazımdır ki, AlCl_3 digər katalizatora nisbətən yüksək seçiciliyə malikdir.

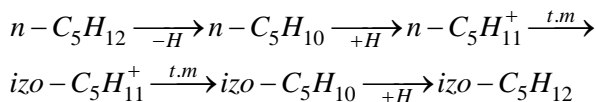
İzomerləşmə prosesinin mahiyyəti— C_5 - C_6 neft fraksiyasının, piroliz prosesinin C_5 - C_7 normal quruluşlu parafinlərin yüksək oktan ədədinə malik olan izomerlərə çevrilməsidir.

İzomerizatın əsas üstünlüyü riformatdan fərqli olaraq tədqiqat metodu ilə motor metodu arasında fərqini az (2-3 punkt), buna görə də izomerizatın yüksək oktan ədədi olması əlverişlidir. Riformata çatması üçün əsas üstünlüklər aşağıdakılardır.

- benzinin yüngül fraksiyasının oktan xarakteristikasını artırmaq (fr.q.b. -100°C);
- əmtəə benzinində TM və MM oktan ədədləri arasında fərqi azalması və oktan indeksinin artması;
- benzinin tərkibində aromatik karbohidrogenlər o cümlədən benzolun miqdarının azalması;
- buxarlanan yanacağın tam kütləsində benzinin oktan ədədinin eyniləşdirilməsi.

Son illərdə və gələcəkdə izomerləşmə prosesinin inkişaf edilməsi ən qabaqcıl proses olaraq qalmaqdadır. Ekoloji təmiz yanacaq, izomerizat əsasında alınır. Parafinlərin izomerləşmə reaksiyası döən prosesdir və həcm dəyişikliyi olmur, az ekzotermiki effektə (6-8 kC/mol) malikdir. Buna görə termodinamiki tarazlıq ancaq temperaturdan asılıdır və aşağı temperaturda saxələnmiş yüksək oktanlı izomerizat alınır. Bu halda izomerin tarazlıq tərkibi, bu temperaturda normal parafin molekulunda karbon atomlarının sayı çoxaldıqca artır. Karbohidrogenlərin dehidrogenləş-

məsi və izomerləşmə prosesi turşu aktivliyə malik katalizatorlarda aşağıdakı sxemi ilə gedir.



Əvvəlcə karbohidrogenlərin metallik mərkəzlərində n-parafinlər dehidrogenləşirlər. Alınmış olefinlər turşu mərkəzlərində karbonium iona çevrilir və asanlıqla izomerləşir. Karbonium ion izomeri karbonların turşu mərkəzinə protonu verərək olefinə çevrilir. Sonradan hidrogenləşərək, metallik mərkəzdə izomerləşir.

Metallik və turşu mərkəzlər olmadıqda karbohidrogenlər kokslaşmaya məruz qaldığından zəhərlənirlər. Krekinq prosesində kənar reaksiyaların ləngiməsi üçün proses təzyiqlik altında və hidrogen tərkibli qazların dövrü şəraitində aparılır.

Cədvəl 13.1. İzomerləşmə prosesinin xarakteristik göstiriciləri.

	Alüminiumun karbohidrogenləri		Seolit üzərində platin
	Florlu	xlorlu	
Prosesin parametri temperatur, °C	360-440	120-220	230-280
Təzyiqlik, MPa	3,5-3,9	2,1-4,0	1,6-3,0
Həcmi sürət, s ⁻¹	0,6-2,0	0,8-3,0	1,0-3,0
H ₂ :xammal nisbəti	(3-1):(2-1)	1:4	1:4
İzomerizatin çıxımı	95-97	98	93-97
İzomerizatin oktan ədədi	78-80	82-83	78-80
Xammalda qalıqın miqdarı: mln ⁻¹ (çox olmamalı) kükürd	0,01	0,05	0,5
Nəmlik	-	0,1-0,5	10

Normal alkanların izomerləşməsi üçün müasir bifunksional katalizatorlar kimi platin və palladium, daşıyıcı kimi florlaşmış və ya xlorlaşmış alüminium oksidi və eyni ilə alümosilikat və ya seolitlərdən istifadə edilir.

Florlaşmış alümo-platin (İP-62, Pt miqdarı 0,5%) katalizatoru üzərində izomerləşmə prosesi, 360-420⁰C yüksək temperaturlu izomerləşmə adlanır. Metal seolit katalizator (İÇK-2, Pt miqdarı 0,8% CoY-seolit) üzərində proses 230-380⁰C orta temperaturlu, xlorlaşmış promotorlaşmış alümo-platin katalizatoru NİP-66 və NİP-74 100-200⁰C aşağı temperaturlu prosesdir.

Müxtəlif karbohidrogenlər üzərində izomerləşmə prosesinin texnoloji parametrləri cədvəl 13.1-də göstərilmişdir.

13.3. Platin və palladium tərkibli katalizatorlar.

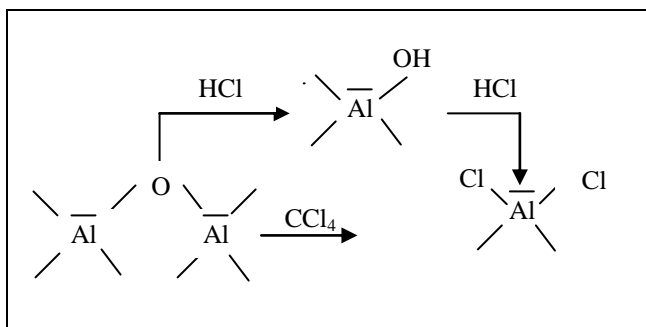
Hazırda, qeyd edildiyi kimi izomerləşmə prosesi üçün bərk oksid katalizatorlar –alüminium oksidi, amorf və kristallik alümosilikatlar, eyni ilə bunların qarışığından istifadə edilir.

İlk dəfə olaraq V.N. İpatyev müəyyən etmişdir ki, 450 ⁰C temperaturda 2 metilbutilen-1 alüminium oksidi, üzərində 2 metilbuten-2-ə çevrilir. Müəyyən olunmuşdur ki, Al₂O₃ üzərində əsasən olefinlər izomerləşirlər. Parafin, naften və aromatik karbohidrogenlər Al₂O₃ üzərində əsasən 250⁰C-yə qədər temperaturda izomerləşmirlər, yüksək temperaturda (400⁰C-dən çox) isə krekinqə uğrayırlar. Al₂O₃-ə flor və ya xlor əlavə edildikdə və sulfat turşu hopdurulduqda olefinlərin izomerləşmə prosesində aktivlik artır, qələvilər əlavə edildikdə isə aktivlik azalır.

Al₂O₃-ün aktivliyi səthdə olan suyun, qələvilərin, hallogen və mineral turşuların miqdarından asılıdır. Səthdə suyun miqdarı artdıqca Al₂O₃-ün izomerləşmədə aktivliyi azalır, buna görə də onu 400-500⁰C-də közərdilir. Al₂O₃-ün aktivliyini artırmaq üçün halogen (Cl, F) və ya halogen üzvi birləşmələrlə aktivləşdirirlər.

Aktiv Al_2O_3 katalizatorun alınması üçün onu $600^{\circ}C$ temperaturda hidrogen xlorid ilə emal edirlər. Hidrogen xloridə nisbətən CCl_4 -in ən yaxşı xlorlaşdırıcı agent kimi istifadə olunması müəyyən olunmuşdur. Al_2O_3 -ün CCl_4 optimallaşdırılma temperaturu $250^{\circ}C$ -dir (interval- $150-350^{\circ}C$), daha yüksək temperaturda $AlCl_3$ -ün uçması müşahidə olunur.

HCl və CCl_4 ilə alüminium oksidinin xlorlaşmasında son məhsul eyni olsa da, nəticəyə müxtəlif yol ilə nail olunur:



Müəyyən olunmuşdur ki, karbohidrogenlərin izomerləşmə reaksiyasında $\eta - Al_2O_3$ aktivliyi $\gamma - Al_2O_3$ -ə nisbətən azdır.

Al_2O_3 -ün aktivliyi dəmir və natrium ionların miqdarından asılıdır. Bu əlavələrin miqdarı Al_2O_3 -ün tərkibində $0,05\%$ -dən çox olmamalıdır. Katalizatorun səthində halogenin miqdarı 2% -dən az olan halda izomerləşmə $400^{\circ}C$ -dən yuxarı temperaturda gedir.

Halogenləşmiş alüminium oksidinin aktivliyi qeyri sabit olduğundan metallik katalizatorların hazırlanmasında daşıyıcı kimi istifadə edilir.

Qazoyl fraksiyasının katalitik krəkinqin sürətlə inkişafı ilə əlaqədar olaraq alümosilikatların izomerləşməsi prosesi tədqiq olunmuşdur.

Amorf alümosilikatın tərkibində $20-30\%$ alüminium oksidi olur. Amorf alümosilikatlardan fərqli olaraq kristillik alümosilikatlar nizamlanmış kristallik quruluşa malikdirlər. Kristallik alü-

mosilikatın aktivliyi bir çox faktorlardan asılıdır. Əsasən mübadilə olunan kationun təbiətindən, karkasda SiO_2 : Al_2O_3 mol nisbətindən və.s asılıdır. Qələvi metal kationlarında Na^+ , K^+ , Li^+ alümosilikatın tərkibində olarsa, katalizatorun aktivliyinin azalması müşahidə olunur. Na^+ formalı seoliddə natrium Pt və ya Pd ilə əvəz olunduqda aktivlik artır. Katalizatorlarda NaA tipli seolit üçün əvəzləmə dərəcəsi 10%, NaX üçün 40%, NaY üçün 95%-ə bərabər olur.

Kristallik alümosilikatın tərkibində SiO_2 -in miqdarı artdıqca izomerləşmə sürəti artır və aşağı temperaturda gedir. Məsələn, SiO_2 : Al_2O_3 nisbəti 3,8:1; 4,8:1; 5,2:1 olduqda eyni konversiya müvafiq olaraq 400°C , 360°C və 290°C - temperaturda olur.

İzomerləşmə prosesində istifadə olunan katalizatorların hazırlanması aşağıdakı mərhələlərdən ibarətdir:

- alüminatın sulu məhlulundan hidrooksid alüminium çökdürülməsi, qurudulması və həbləşdirilməsi;
- florun əlavə edilməsi, qurudulması və közərdilməsi;
- daşıyıcı üzərində platin birləşməsinin sulu məhlulunun hopdurulması hava və hidrogen atmosferində termoemal olunmasıdır.

Bəzi hallarda alüminium hidrooksidinin çökdürülməsi zamanı florun əlavə olunması daha məqsədəuyğun hesab edilir.

Katalizator $100\text{-}150^\circ\text{C}$ -də qurudulduqdan sonra florlaşdırılmış katalizator hava mühitində 500°C közərdilir. Daşıyıcı üzərində hopdurulma iki mərhələdə aparılır.

1. məhlulun daşıyıcı məsamələrinin dərinliyinə qədər bərabər daxil olunmasını və aktiv kütlənin səthdə bərabər paylanmasını təmin etmək üçün məsamələrdən qazların xaric edilməsi;
2. dənələşdirilmiş daşıyıcı üzərində aktiv kütlənin çökdürülməsi.

Daşıyıcının bir neçə mərhələdə aparılması daha məqsədəuyğun hesab edilir. Qeyd etmək lazımdır ki, çökdürülən maddə səthdə bütün hallarda bərabər paylanılmır. Platin asbest, sferolit, Al_2O_3 üzərində hopdurulduqda monotəbəqəli sferik hissəciklər alınır. Sonradan katalizator platin birləşməsinin (H_2PtCl_2) məhlulu ilə işlənir, bu da məhlulun səthdə bərabər və tam adsorbsiya

olunmasına şərait yaradır. Kontakt kütlənin tam isladılması üçün məhlulun miqdarı tələb olunandan 15-20% artıq götürülür. Bununla yanaşı platin birləşməsinin məhlulda həcmnin həlli mümkün olduğundan 15-20% artıq olmalıdır. Çökdürülməni elə aparmaq lazımdır ki, məhlulun pH-ı 5-dən artıq olmasın, bunun üçün məhlula üzvi turşu (2-5% qarışığa və ya sirkə turşusu) əlavə olunur. Sonradan nəm halda platinləşmiş alüminium oksidi 400-500°C hava mühitində (4-6 saat) közərdilir və hidrogen atmosferində 350°C-də 16 saat müddətdə reduksiya olunur.

Katalizatorun xassələrinə platin kristallarının ölçüləri çox təsir edir. Məsələn, eyni katalizator nümunəsində 0,6% Pt olan halda 780°C temperaturda 2 və 72 saat közərdildikdən sonra katalizatorun səthi müvafiq olaraq 180 və 140 m²/q və məsamələrinin həcmi ≈ 0,48 sm³/q olduqda katalizatorun səthi müvafiq 202 və 5 m²/q-ə qədər kəskin azalır. Buna səbəb isə platin kristallitlərinin 1-2 nm-dən 45 nm-ə qədər iriləşməsidir.

Platin hissəciklərinin iriləşməsi onların bitişməsi hesabına baş verir. Platin hissəciklərinin bitişməsi bir tərtibli reaksiyaların tənliklərinə tabe olur.

$$1/S = \frac{1}{S_0} + k\tau_b$$

Burada,

S və *S*₀ - platinin cari və ilkin səthi;

K - sürət sabiti;

*τ*_b - bitişmə vaxtıdır.

Platin kristallitləri iriləşdikcə dehidrotsiklləşmə və izomerləşmə prosesinin sürəti azalır, hidrokrekinq prosesi isə hissəciklərin bitişməsindən az asılı olur.

Katalizatorlarda platin hissəciklərin ölçüsü izomerləşmə reaksiyasında əsas rol oynayır.

Beləliklə, belə nəticəyə gəlmək olar ki,

1- molekulyar formada platin katalizatoru aktiv deyildir;

2- katalizatorlarda kristallitlərin ölçüləri 20-100 nm olduqda vahid kütləyə görə, ümumi aktivlik azalır, lakin xüsusi səthə görə azalmır.

XIV Fəsil. KATALİZATORLARIN TƏDQIQ ÜSULLARI.

Katalizatorların tədqiqat üsulları kompleks xarakter daşımalıdırlar ki, onların əsas istismar xassələrinin aydınlaşdırılmasını təmin etmiş olsun. Əsas istehsal xassələrinə ilk növbədə katalizatorların aktivliyi, mexaniki möhkəmliyi və istismar zamanı sabitliyi aiddir.

Yekunlaşdırıcı və «başlıca» xarakteristika katalizatorun aktivliyi sayılır ki, onun da əsas göstəricisi istifadə olunan üsuldən asılı olaraq ilk maddələrin çevrilmə dərəcəsi, reaksiyanın sürət sabiti və ya sadəcə olaraq reaksiyanın sürəti ola bilər.

Katalizatorun xassələrini müəyyən etmək üçün çoxlu sayda üsullar mövcuddur. Onların kimyəvi və faza tərkibinin müəyyən olunması üçün «nəm» kimyəvi üsul rentgenofaza analizi, rentgen fotoelektron spektroskopiyaya (RFES), elektron və messbauer spektroskopiyası, eləcə də EPR və NMR üsullarından istifadə olunur.

Heterogen katalitik prosesləri apararkən katalizatorların sərfəliliyi və səthin sahəsi kimi xarakteristikaları əsas rol oynayır və onların təyin olunması üçün geniş tədqiqat üsullarından istifadə etmək imkanları vardır. Bu üsullara misal olaraq kontakt kütlə səthinin ümumi sahəsinin ölçülməsi, hopdurulmuş metalın səthinin və qazın adsorbsiyasına görə məsamələrin həcmnin təyini, civəporometriya üsulu ilə məsamələrin ölçülərinə paylanmasının müəyyən olunması və s. göstərmək olar.

Kontakt kütlənin mexaniki möhkəmliyinin öyrənilməsi də çox şaxəlidir və hidrodinamik reaksiya şəraiti ilə müəyyən olunur. Əgər süzülən səth varsa, onda materialın əzilməyə davamlılığı, qaynar lay halında sürtülüb yeyilmə indeksi müəyyən olunur.

Bu üsulların siyahısını atırmaq olar, belə ki, hazırda katalizatorların tədqiq olunması onların işlənilib-hazırlanma üsullarından irəlidə durur.

Katalizatorların sabilliyinin, yəni kontakt kütlənin istismar vaxtının qiymətləndirilməsi istiqamətində aparılan tədqiqat üsulla-

rı çox az işlənib-hazırlanmışdır. Hal-hazırkı dövrdə aktivliyin düşməsi dəlillərin ekstrapolyasiyasından istifadə olunur, ya da katalizatorların yüksək temperaturda sürətli dezaktivasiyası aparılır, lakin bu üsullar kontakt kütlənin stabilliyini qismən qiymətləndirir.

14.1. Laboratoriyada katalizatorların hazırlanması.

Neftkimya və neft emalında istifadə olunan katalizatorlar əsasən çökdürmə üsulu ilə hazırlanırlar. Bu üsulla hazırlanan katalizatorlar digərlərinə nisbətən bir çox üstünlüyə malikdir. Ən əsası katalizatorun eyni cinsli olması və yenidən hazırlandıqda nəticə də təkrarlanır.

Katalizator hazırlandıqda xammalın seçilməsinin çox əhəmiyyəti vardır. Bir qayda olaraq, bu üsulla katalizator hazırladıqda suda həll olan metal duzlardan (nitratlar, sulfatlar, karbonat və xloridlərdən) istifadə edilməsi məqsədəuyğun qəbul olunur.

Çökdürmə üsulu ilə katalizatorlar hazırlandıqda əsasən aşağıdakı müddəalar nəzərə alınmalıdır.

1. Xammalın seçilməsi (hər hansı bir həlledicidə həll olmalıdır).
2. Mühitin pH-ı.
3. Mühitin temperaturu.
4. Məhlulların qatılıqları.
5. Eyni cinsli çöküntünün alınması.

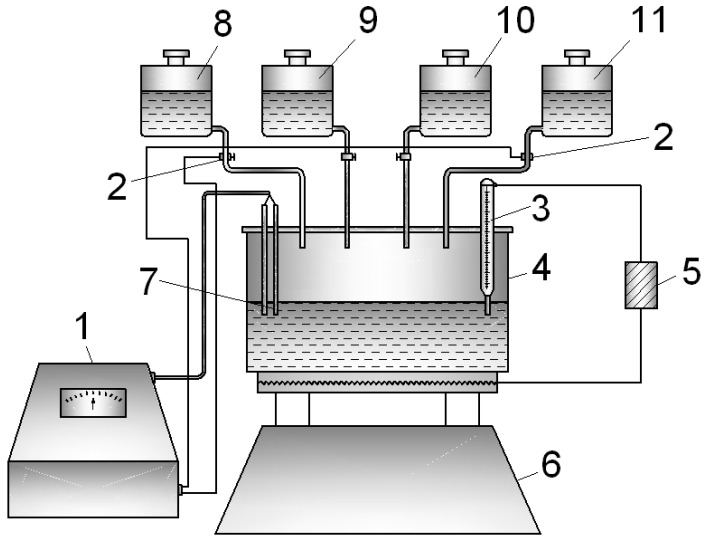
Seçilmiş həlledicinin təbiətindən asılı olaraq, katalizatorun fiziki-kimyəvi xarakteristikasını tənzim etmək olar.

Sadə və mürəkkəb tərkibli katalizatorların laboratoriyada hazırlanma sxemi şəkl 14.1. göstərilmişdir.

Katalizatorların hazırlanma prosesində temperaturun, məhlulun qatılığının, pH-nın sabit saxlanması böyük əhəmiyyəti vardır.

Hazırlanma prosesində verilmiş mühitin temperaturunun sabit saxlanması üçün avtomatik tənzimedicini kontakt termometrindən istifadə edilir. Məhlulun qatılığı tutumlarda olan duz məhlullarının miqdarının əlavə edilməsi ilə tənzimlənir.

Katalizator hazırlanan mühitdə məhlulun pH-ı pH-metr



Şəkil 14.1. Molibdatların sintezi üçün qurğu.

1-pH-metr; 2-elektromağnit klapanı; 3-kontakt termometri; 4-qarışdırıcı; 5-temperatur tənzimləyici; 6-elektromağnit qarışdırıcı; 7-elektrodlar; 8,9,10,11-azot turşuları üçün, amoni paramolibdatı üçün, metalların duzları üçün, NH_4OH üçün tutumlar.

LPM-60M -in DJI-0.1 datçiki ilə ölçülür. Müəyyən olunmuş pH-ı sabit saxlamaq üçün 60 %-li azot turşusundan və 25 %-li NH_4OH -dan istifadə edilir.

Proses zamanı duz məhlullarının qarışmasını artırmaq üçün tutum elektromağnit qarışdırıcı ilə təmin olunmuşdur. Məsələn olaraq nikel (kobalt) molibden katalizatorunun laboratoriyaya şəraitində aşağıdakı kimi hazırlanması göstərilmişdir.

Tutumlara (9, 10) müvafiq olaraq $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ duz məhlulları, digər məhlullara isə (8, 11) azot turşusu və ammonium hidroksidi yerləşdirilir. Katalizator hazırlanan tutumda lazımi həlledici (su, bir və iki atomlu spirt, aminlər və s.) daimi qarışdırılır. Bu katalizatorun hazırlanması üçün temperatur 60°C olduğu tutumda kontakt termometri ilə sabit saxlanılır. Hazırlanması

katalizatorun kimyəvi tərkibinə müvafiq miqdarda tutuma duz məhlulları əlavə edilir.

Məhlulların qatılıqlarından asılı olaraq mühitin pH-ı dəyişə bilinər. Qarışıqın məhlulda pH-nı sabit saxlamaq üçün tələb olunan miqdarda müvafiq olaraq azot turşusu və ya NH_4OH əlavə edilir. HNO_3 və ya NH_4OH -ın sistemə əlavə olunması pH-metrin göstəricisinə uyğun avtomatik olaraq tənzimlənilir.

Ni (Co) duz məhlullarından alınmış qarışıq 1 saat müddətində tutumda qarışdırılır. Alınmış çöküntü süzülür və kimyəvi təmiz su ilə yuyulur. Ni-Mo-O pastası 120°C -də qurudulur və sonradan azot oksidindən və ammoniyakdan təmizlənməsi üçün $300\text{-}350^\circ\text{C}$ -də közərdilir. Sonrakı əməliyyat iki formada aparıla bilinər. Birinci halda $300\text{-}350^\circ\text{C}$ közərdilmiş katalizator həbləşdirilərək 550°C közərdilir. İkinci halda nümunə 550°C közərdildikdən sonra həbləşdirilərək yenidən $300\text{-}350^\circ\text{C}$ hava mühitində közərdilir. Həbləşdirilmə halında neft əlaqələndiricilərindən istifadə etmək olar.

14.2. Aktivliyin təyini üsulları.

Hər hansı katalizator üçün əsas xarakteristikalardan biri hər hansı bir katalitik prosədə onun aktivliyidir. Aktivliyin müəyyən bir tədqiqat üsulunun seçilməsi reaksiyanın xüsusiyyəti, təcrübənin aparılma şəraiti və başqa göstəricilərlə əlaqədardır.

Katalitik aktivliyin ölçüsü kimi katalizator iştirakı ilə prosesin verilmiş istiqamətdə getməsinə təmin edən reaksiyanın sürəti ola bilər. Sənaye şəraitində kontakt kütlənin aktivliyini qiymətləndirmək üçün adətən vahid kontakt həcmində ν reaksiyanın sürətini hesablamaq kifayətdir:

$$\frac{dG_m}{\nu d\tau} = \kappa \Delta C \quad \text{və ya} \quad -\frac{dG_i}{\nu d\tau} = \kappa \Delta C \quad (14.1)$$

Reaksiyanın sürətini başqa göstəricilərlə də ifadə etmək olar: 1) vaxtdan asılı olaraq reaksiya məhsullarının qatılığının C_m artması və ya ilk maddələrin reaksiya məhsullarına çevrilmə

dərəcəsi - x ilə (reaksiya məhsullarının çıxımı); 2) əsas ilk maddənin (reagentin) qatılığı C_o və ya onun ilk qatılığı C_i və ümumi çevrilmə dərəcəsi ilə

$$\frac{dC_m}{d\tau} \text{ və ya } \frac{dx}{d\tau}; \text{ və ya } -\frac{dC_i}{d\tau}$$

Bütün hallarda müəyyənədicisi kimi $k\Delta C$ hasili işlənir.

Xüsusi katalitik aktivliyi və ya vahid səthin aktivliyini müəyyən etmək üçün səthin tam daxili sahəsini ölçmək və onun reaksiyada tam istifadə olunmasını təmin etmək lazımdır. Yəni, proses kinetik sahədə getməlidir. Bu halda reaksiyanın sürəti aşağıdakı ifadələr şəklində yazılır:

$$\frac{dG_m}{S_{xüs} d\tau} = k\Delta C \quad (14.2)$$

$$-\frac{dG_m}{S_{xüs} d\tau} = \frac{C_i dx}{S_{xüs} d\tau} = k\Delta C \quad (14.3)$$

Sənayedə istifadə olunan iri dənəvari katalizatorları kinetik sahədə aktivliyə görə tədqiq etdikdə diffuziya müqavimətini aradan qaldırmaq üçün onları xırdalayır. Sənaye aparatlarını hesablamaq üçün katalizator dənələrini təbii ölçüdə istifadə etmək məqsədəuyğundur. Bu halda (14.1)-(14.3) tənliklərindəki prosesin sürət sabitini, diffuziya müqavimətini də nəzərə almaq lazımdır. Diffuziya müqaviməti sürət sabitindən çox az olmalıdır.

Kinetik xarakteristikaları müəyyən etmək üçün çoxlu müxtəlif üsullar mövcuddur ki, onları iki əsas qrupa bölmək olar: 1) bağlı sistemdə aparılan - statik ; 2) açıq sistemdə aparılan - axınlı (dinamiki).

14.3. Statik və dinamik üsul.

Tam termodinamiki tarazlıq alınana qədər, ya da ilk maddələrdən birinin tam çevrilməsi təmin olunana qədər reaksiyanı bağlı həcmdə aparırlar. Reagentlərin qatılıqları ilkin qiymətindən tarazlıq qiymətinə qədər azalır, uyğun olaraq reaksiyanın sürəti kütlələrin təsiri qanunu üzrə (kinetikanın əsas qanunu) dəyişir.

Diffuziya müqaviməti olmayan halda və sabit temperatur şəraitində tədqiq olunan həcm üçün aşağıdakı tənlik ədalətli sayılır:

$$\frac{\partial C_i}{\partial l_j} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial l_j} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial \tau} = 0; \quad (14.4)$$

Burada,

C_i - reaksiya qarışığında olan i komponentinin qatılığı;

l_j - reaksiya sisteminin fəza koordinatlarıdır.

Əksər hallarda statik üsul molekulların sayının dəyişməsi ilə gedən reaksiyaların sürətinin ölçülməsi üçün istifadə olunur ki, bu da təzyiqin dəyişməsinə, əsasən də, reaksiyanın gedişinə nəzarət etməyə imkan verir.

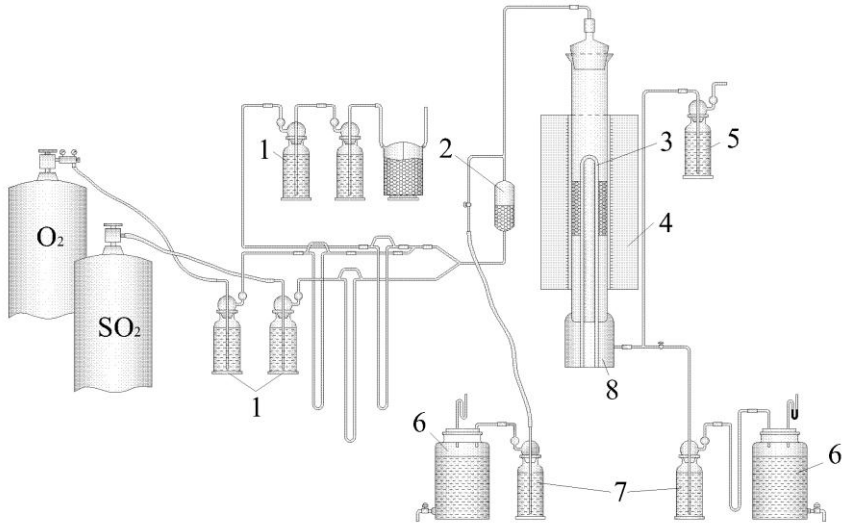
Statik üsul yalnız reaksiya qarışığına görə stasionar vəziyyətdə olan katalizatorların öyrənilməsi üçün tətbiq oluna bilər.

Axınlı (dinamiki) üsullar. Katalitik aktivliyin ölçülməsi üçün axınlı üsullar çox geniş istifadə olunur. Axınlı və yaxud dinamiki qurğularda reagentlərin axını müəyyən sürətlə katalizator olan reaksiya həcmindən buraxılır və prosesin parametrləri ölçülür. Qarışığın reaktora daxil və xaric olan yerdə və eləcə də, imkan daxilində reaktor həcmının müxtəlif nöqtələrində onun tərkibi analiz edilir. Dinamiki üsul imkan yaradır ki, kinetik tədqiqatları qərarlaşmış şəraitdə, yəni hər bir təcrübə üçün ilk maddələrin qatılıqları, temperatur, təzyiq, çevrilmə dərəcəsi və digər parametrlər sabit olduqda aparmaq mümkün olsun. Bir təcrübədən digərinə keçdikdə prosesin yalnız müəyyən parametrlərini müəyyən qiymət həddində dəyişdirmək lazım gəlir.

Axınlı üsul inteqral və fasiləsiz üsul olub prosesin çox uzun müddətdə qatılıq, temperatur, təzyiq, reaktora daxil olan qaz axınının xətti və həcmi sürətlərinin verilmiş qiymətlərində aparılması imkanını yaradır. Təbiidir ki, reaksiyaya girən maddələrin qatılıqları və başqa parametrlər kimyəvi çevrilmə nəticəsində reaktorun uzunluğu boyu dəyişir. Bu cür qurğuların aparatlarının layihə olunması çox asan olur və statik üsula nisbətən həssaslıq dərəcəsi isə çox aşağıdır.

Reaktorda hərəkətsiz katalizator qatında dinamik üsuldən istifadə etdikdə adətən katalizator qatında qazın hərəkətinin ideal sıxışdırılma rejiminə uyğun olması qəbul olunur, yəni radial qradi-entli təzyiqliq, temperatur, qatılıq nəzərə alınmır. Uyğun olaraq katalizator qatının hündürlüyü H -a görə və ya kontakt müddəti τ -ya görə (belə ki, τ və H mütənasibdir) prosesin orta sürətini (14.1) və (14.3) tənliklərini inteqrallamaqla müəyyən etmək olur.

Kinetik tənliklərin analitik hesabı yalnız elektron hesablayıcı maşınların köməyi ilə mümkündür. Bu maşınlar olmadıqda isə $X = f(\tau)$ asılılığına qrafiki differensiallama üsulu tətbiq oluna bilər ki, bu da böyük xəyata gətirib çıxarır.



Şək. 14.2. Axınlı üsül ilə SO₂ - ni oksidləşdirən katalizatorların aktivliyini müəyyən edən standart qurğunun sxemi.

1-dreksel; 2-qazların qarışdırıcısı; 3-kontakt boru;
4-elektrik soba; 5-sulfat turşusu ilə doldurulmuş uducu şüşə qab; 6-aspirator;
7-analizator; 8-termocüt.

Dinamiki üsulun əsas üstünlüyü ondan ibarətdir ki, stasionar halda katalizatorun katalitik aktivliyini müəyyən etmək imkanı yaradır. Bu üsulun çatışmayan cəhəti isə ondan ibarətdir ki, reaksiyanın sürətini birbaşa ölçmək mümkün olmur və real şəraitdə ideal sıxışdırma rejimini həyata keçirmək çətinlik törədir.

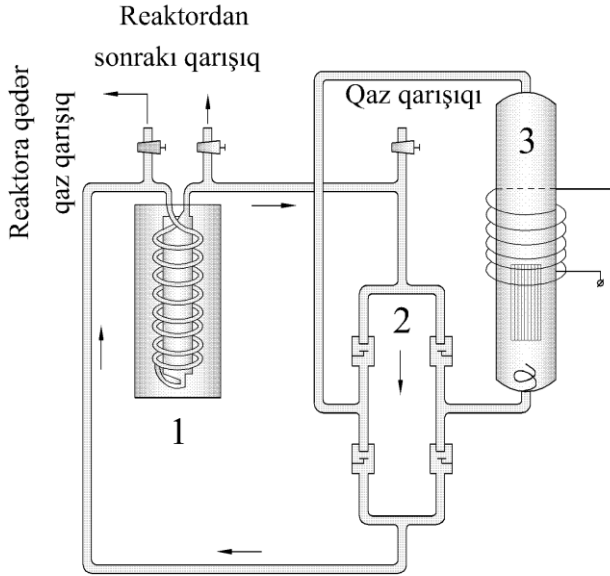
Amma axınlı (dinamiki) üsulun bir sıra üstünlükləri (konstruktiv layihələndirmənin sadəliyi, aparılan prosesin fasiləsizliyi, sənaye şəraitinə yaxın olan şəraitdə katalizatorun yoxlanılması) onun dəm qazının, SO_2 -nin, ammonyakın, spirtlərin və s. katalitik oksidləşməsini öyrənmək üçün geniş tətbiq imkanları yaratmışdır. Şək. 14.2-də SO_2 - nin oksidləşməsi zamanı katalizatorun aktivliyini müəyyən etmək üçün dinamiki qurğunun ümumi sxemi göstərilib.

Qaz qarışığı qarışdırıcıdan (2) keçərək kontakt kütləsi olan reaktora (3) istiqamətləndirilir. Kontakt borusu (3) elektrik peçində (4) yerləşdirilib. Kontakt borusu (3) sərbəst tənzimlənən nixrom spiralları ilə təchiz olunmuşdur. Bu, kontakt kütlənin müxtəlif qatlarında ayrı-ayrılıqda izotermikliyə yaxın olan bir şəraitdə temperaturu tənzimləmək imkanı yaradır. Hər qata görə temperaturun dəyişməsi 5°C -dən artıq olmamalıdır. SO_2 -nin qatılığı kontakt boruya daxil olan və çıxan yerdə müəyyən edilir.

Axınlı üsulun istifadə olunması ideal sıxışdırılma rejimi və sistemin kvazistasionar halı haqqındakı sadələşdirilmiş fərziyənin qəbul edilməsi prinsipinə əsaslanmışdır. Bu cür rejimlərdən kənara çıxma, istifadə olunan sistemlərdə yaranan müəyyən qradientlərin olması ilə xarakterizə olunur.

Qradientsiz axınlı - dövrü üsulu praktiki olaraq reaksiya zonasında qatılığın və temperaturun azalmaması şəraitində həyata keçirilir. İşləmə prinsipi ilk dəfə Tyomkin, Kiperman, Lukyanova tərəfindən təklif olunmuşdur. Axınlı-dövrü sistemdə qarışma, qapalı həcmdə qaz axınının fasiləsiz daxil olması və çıxması şəraitində katalizatordan keçən reaksiya qarışığının intensiv dövr etməsi vasitəsilə həyata keçirilir. Bu halda dövr edən qazın miqdarı reaktora daxil olan qazın miqdarından qat-qat çox olmalıdır.

Yüksək sürətlə qazın dövr etməsi mexaniki, porşenli və ya elektromaqnit, membran və başqa tip nasoslar vasitəsilə həyata keçirilir. Dövredici kontur elektromaqnit nasosundan (3) (məhsuldarlığı 600-1000 l/saat), ikitərəfli təsiri olan klapan qutusunda (2) və sonda yerləşdirilmiş reaktordan (1) ibarətdir. (şək. 14.3).



Şək.14.3. Elektromaqnit porşenli nasosu olan axınlı-dövrü sistem.
 1-reaktor; 2-klapan qutusu; 3-nasos. I-reaktora qədər reaksiya qarışığı;
 II-reaksiyadan sonrakı qarışığı; III-qaz qarışığı.

Dövrə reaksiya qarışığının yüksək xətti sürəti və kiçik çevrilmə dərəcəsi qatılıq və temperatur qradientinin minimal olmasını təmin edir, bu halda katalizator layını sonsuz kiçik, reaktora isə ideal qarışma aparatı kimi baxmaq olar. Beləliklə, verilmiş halda prosesin sürətini aşağıdakı nisbət əsasında müəyən etmək olar:

$$\frac{G_m}{v\tau}; -\frac{G_i}{v\tau}; \frac{x}{\tau}; \frac{G_m}{\tau}; -\frac{C_i}{\tau}; v\frac{C_m}{v}; \frac{C_m}{H}\omega\dots(14.5)$$

Axınlı dövrü üsulun əsas üstünlükləri aşağıdakılardır:

- 1) Hər bir təcrübədə birbaşa reaksiyanın sürətini ölçmək;
- 2) Reaktorda temperaturun sabit saxlanmasının asan olması. Hətta, reaksiyanın istilik effekti çox olduqda belə, dövr edən qazın miqdarı çox olduğundan və ilk maddələrin çevrilmə dərəcəsi katalizator qatında az olduğundan temperatur sabit qalır;
- 3) Prosesin tam qarışmaya analoji olan rejimdə, yəni xarici diffuziya müqaviməti, başqa sözlə praktiki olaraq heç bir qatılıq və temperatur düşgüsü olmayan halda aparılmasıdır;
- 4) Katalizatorun istənilən miqdarında, hətta bir dənə ilə, dənənin istənilən ölçüsü və reaktorun dənə ölçülərinin nisbətində işləmək olur;

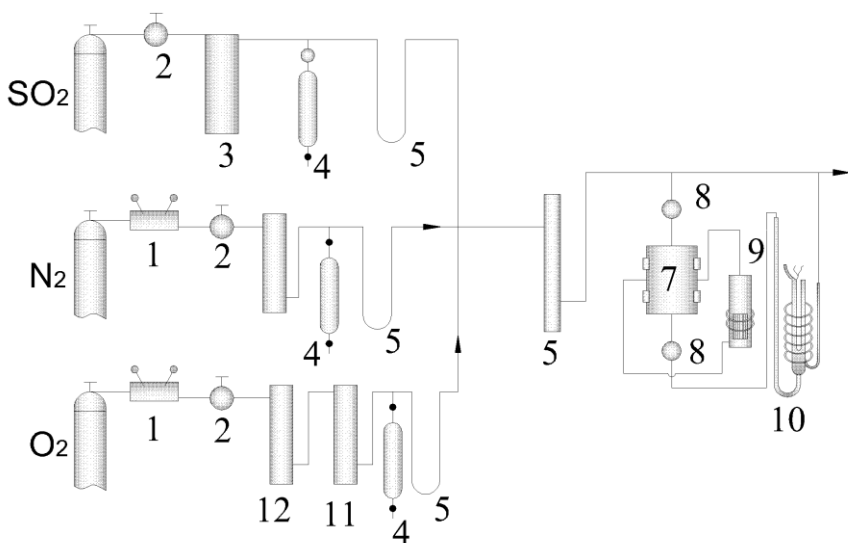
Dənəcik daxili köçürmə (yəni daxili diffuziya, ləngimə) ilə əlaqədar olan meyl etmə saxlanılır. Sınaq zamanı onu aradan qaldırmaq üçün katalizator dənəciklərinin ölçüsünü kiçiltmək tələb olunur. Kimyəvi tərkibi sabit və katalizator dənələrinin ölçüsünü dəyişdirməklə kontakt kütlənin aktivliyinə məsələli strukturun təsirini müəyyən etmək olar, yəni müxtəlif ölçüdə dənələrin iştirakı ilə daxili diffuzion ləngiməni, eləcə də daxili diffuzion sahədən kinetik sahəyə keçmək üçün dənələrin maksimal ölçüsünü müəyyən etmək olar.

Axınlı-dövrü üsulun çatışmayan cəhətlərinə aşağıdakılar daxildir:

- Aparatların tərtibatının mürəkkəbliyi;
- Stasionar şərait əldə etmək üçün lazımı miqdarda ilk maddələrin olması zərurəti və stasionar hala nail olmaq üçün vaxt, bəzi hallarda isə yan proseslərin artmasını göstərmək olar.

Axınlı-dövrü üsulun əsas üstünlüyü reaksiyaların kinetikasını öyrənmək üçün onun istifadə olunmasının məqsədəuyğun olması ilə sübut olunur.

Kükürd IV-oksidin oksidləşməsi üçün istifadə olunan axınlı-dövrü qurğunun sxemi şək. 14.4-də verilmişdir. Kükürd IV-oksid, azot və oksigen uyğun balonlardan götürülərək dəqiq tənzimlənən ventillərlə (2) miqdarı tənzimlənərək quruducu sistemə veri-



Şək. 14.4. SO₂-ni oksidləşdirmək üçün axınlı-dövrü qurğu.

1-reduktor; 2- zərif tənzimləyici ventillər; 3-H₂SO₄ ilə doldurulmuş barbotaj aparatı; 4-dibutilftalat ilə doldurulmuş monostat; 5-reometr; 6- P₂O₅ ilə doldurulmuş kalon; 7-klapan qutusu; 8-tutucu; 9-dövredici nasos; 10-reaktor; 11-anhidridlə doldurulmuş kalon; 12-CuO ilə doldurulmuş kalon.

lir. Qazların dəqiq sərfi monostatda (4) tənzimlənərək reometr (5) vasitəsilə ölçülür. Sonra isə qaz qarışığı dövretmə konturuna daxil olur. Dövrəyə daxil olan yerdə və çıxan yerdə qaz qarışığı Reyx üsulu ilə analiz edilir. SO₃-ün kondensasiyası nəticəsində klapanların yapışmasının qarşısını almaq üçün klapan qutusunun (7) daimi olaraq elektrik qızması həyata keçirilir. Reaktor (10) şəbəkə ilə təchiz olunmuş borudan ibarətdir və termocüt üçün cibliklər lehivlənmişdir. Təcrübə zamanı reaktor avtomatik temperatur

tənzimləyicisi olan silindrik sobada yerləşdirilir. Qurğu 0-620°C temperaturda işləmək qabiliyyətinə malikdir.

Çevrilmə dərəcəsi x aşağıdakı ifadəyə əsasən hesablanır:

$$x = (C_i - C_s) \cdot 10000 / (100 - 1,5C_s) \quad (14.6)$$

Burada,

C_i və C_s -uyğun olaraq SO_2 -nin ilk və son miqdarıdır, həcm %-ilə .

Katalizatorun aktivliyini xarakterizə edən sürət sabitini Borekov tənliyi ilə hesablamaq olar:

$$k = \frac{C_n \cdot x \cdot \rho V_0 10^3}{\alpha_{kat} \cdot 3600} \cdot \frac{1}{P_{O_2}} \cdot \frac{1 - 0,2x}{1 - x} \left[\frac{1}{x^2} \right] \left(14.7 \right)$$

$$\left[\frac{1}{1 - \frac{x^2}{(1 - x^2) P_{O_2} K_p^2}} \right]$$

Burada,

C_i - SO_2 -nin ilk miqdarı, həcmi %-ilə; x -çevrilmə dərəcəsi 0-1 arasında;

P -katalizatorun tökmə sıxlığı, q/ml;

V_0 -normal şəraitə gətirilmiş qazın verilmə sürəti; l/saat;

α_{kat} -katalizatorun reaktorda çəkisi, q;

P_{O_2} -daxil olan qazda oksigenin parsial təzyiqi, Pa;

K_p -tarazlıq sabitidir.

Katalitik aktivliyi təyin etmək üçün differensial tədqiqat üsulundan istifadə edilir. Bu üsul az miqdarda katalizator və çox miqdarda reaksiya qarışığı, yəni böyük həcmi sürət olan adi axınlı üsuldan ibarətdir. Buna görə də katalizator qatında çevrilmə dərəcəsinin dəyişməsi çox böyük deyildir və çevrilən maddənin miqdarı az olduğundan reaksiyanın sürət ölçüsü ola bilər. Amma bu üsul reaksiyanın sürətini düzgün qiymətləndirmək imkanı vermir.

Axınlı-dövrü üsulda reaksiyanın sürətini hesablamaq üçün reaktorun giriş və çıxışında qarışığın qatılığının çox kiçik fərqiindən yox, dövr etmə konturunun giriş və çıxışında qarışığın qatılığının çox böyük qiymətlər fərqiindən istifadə edirlər. Buna

görə də axınlı - dövrü üsul ilə katalitik aktivliyi çox böyük dəqiqliklə ölçmək mümkündür.

«Qaynar layda» katalitik aktivliyi təyin etmək bir sıra proseslərin sənaye şəraitini modelləşdirmək üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir. Modelləşdirilən prosesə yaxın reaksiyanın qaynar layda aparılması üçün dəqiq hidrodinamiki şərait seçilməlidir. İlk növbədə anoloji modelləşdirilən prosesə əsasən həqiqi sürət sabiti və katalizatorun ilkin asılılıq sürətinin nisbətini bilmək əhəmiyyətlidir. .

Katalizatorun ilk asılılıq sürəti aşağıdakı tənlik üzrə müəyyən oluna bilər:

$$Re_q = Ar / (1400 + 5,22\sqrt{Ar}) \quad (14.8)$$

Burada,

$$Re_q = \frac{\omega_q d_{h.or.}}{v} \quad \text{Reynolds kriteriyası}$$

$$Ar = \frac{gd_{h.or.}^3}{v^2} \cdot \frac{\rho_b - \rho_q}{\rho_q} \quad \text{Arximed kriteriyasıdır.}$$

(14.8) tənliyi sferik və düz olmayan formada olan hissəcikli mono və polidispers lay üçün geniş intervalında Re kriteriyasının qiymətindən istifadə etməklə ω_0 -nin qiymətini $\pm 30\%$ xəta ilə hesablamağa imkan verir. Hissəciklərin orta ölçüsü $d_{h.or}$ müxtəlif üsullar ilə təyin oluna bilər. Hissəciklərin çox dar qranulometrik tərkibi sferik formaya yaxın və onların ölçülərinin dəyişməsi d_{or_1} -dən d_{or_2} -yə qədər olan halda, yəni,

$$d_{h.or} = \sqrt{d_{h.or_1} \cdot d_{h.or_2}} \quad (14.9)$$

Çox geniş qranulometrik tərkibi ələkdən keçirməklə dar fraksiyalara ayırırlar və hissəciklərin orta diametrini (14.9) tənliklə eləcə də bu ölçüdə olan hissəciklərin payını Δi -ni müəyyən edirlər. Katalizatorun bütün fraksiyalarında olan hissəciklərin orta diametri aşağıdakı ifadə üzrə hesablanır:

$$d_{h.or} = 1 / \sum \frac{\Delta i}{d_{h.or_i}} \quad (14.10)$$

Sferik formadan fərqlənən hissəciklər üçün orta diametr aşağıdakı kimi hesablanır:

$$d_{h.or_i} = \sqrt[3]{6\nu_{h.or} / \pi} \quad (14.11)$$

Burada,

$\nu_{h.or}$ - hissəciklərin orta həcmidir ki, nümunədə olan hissəciklərin sayı və nümunənin ümumi kütləsi ilə müəyyən edilir.

SO₂-nin «qaynar katalizator qatında» oksidləşmə qurğusunun sxemi 14.2 sxemi kimidir, amma burada verilən qaz qarışığı kontakt aparatının aşağısından yuxarıya doğru verilir və onun sürəti ilk həqiqi sürətindən artıq olmalıdır.

Katalizatorun aktivliyinin impuls üsulu ilə tədqiqi son vaxtlar çox geniş istifadə olunur. Bu üsulda katalizator kimi xromotoqrafik adsorbentdən istifadə olunur və dövrü olaraq oraya reaksiyaya girən maddələr daxil edilir. Xromotoqrafik kalonda reaksiya məhsullarının və reaksiyada iştirak etməyən qarışıqların ayrılması həyata keçirilir.

İmpulsu katalitik mikroreaktorlara sistemdən daşıyıcı qaz (inert qaz və ya reagentlərdən biri) sabit sürətlə verilir və reagent daxil edilir. Reaktordan çıxan qaz qaz-xromatoqrafın termostatlaşdırılmış kalonuna, oradan da detektora verilir. Bu üsulla çox kiçik bir vaxtda çoxlu miqdarda katalizatorların nisbi aktivliyini və selektivliyini müxtəlif temperaturalarda müəyyən etmək olur.

İmpuls üsulu stasionar şəraitdə katalitik aktivliyi müəyyən etmək üçün yaramır. Bu üsul ilə qeyri stasionar proseslər üçün, katalitik səth hələ tarazlıqda olmadığı hallarda kinetik dəlilləri almaq mümkündür ki, bu da reaksiyanın kinetikasını və mexanizmini dərindən öyrənmək imkanı yaradır. Sabit temperaturda bir-birinin ardınca gedən impulsları öyrənməklə, stasionar hal yaranana qədər katalizatorun dəyişməsinə nəzarət etmək olar.

14. 4. Strukturun tədqiqi.

Qeyd olunduğu kimi, kontakt kütlənin əsas xarakteristikaları sırasına onların məsaməli strukturu, yəni səthin ölçüsü, məsamələrin ümumi həcmi və onların radius boyu paylanması daxildir.

Katalizatorun makrostrukturunun bir sıra üsullarla müəyyən olunması burada göstərilmişdir. Bunların hamısı etibarlı üsullardır, mürəkkəb deyildirlər və buna görə də onlar kontakt kütlələr, daşıyıcılar və sorbentlər sənayesində geniş istifadə olunurlar.

Adsorbsiya - səthi müəyyən edən üsul kimi Teylor qeyd etmişdir ki, 1935-1940 beşilliyi kataliz haqqındakı elmə elə bir üsul vermişdir ki, bu üsula onun uzun müddət ehtiyacı vardır. Bu üsul qaynama temperaturuna yaxın bir temperaturda qazların fiziki adsorbsiyası tədqiq olunan zaman katalizator səthinin dəyişməsinə müəyyən edən üsuldur.

İlk dəfə Ləngmür tərəfindən təklif olunmuş nəzəri tənlik, sabit temperaturda adsorbsiya olunan qazın miqdarı ilə onun tarazlıq təzyiqi arasındakı asılılığın müəyyən olunması tənliyidir. Bu zaman fərz olunmuşdur ki, adsorbsiya monomolekulyar təbəqənin əmələ gəlməsi ilə məhdudlaşır və səth qüvvələrinin təsir radiusu çox kiçikdir. Buna görə də yalnız təmiz səthə zərbə ilə dəyən molekullar adsorbsiya oluna bilirlər. Adsorbsiya olunmuş səthə toxunan digər molekullar isə elastiki olaraq geriyyə, yəni qaz fazaya qayıdırlar. Ləngmürün monomolekulyar adsorbsiya üçün təklif etdiyi tənlik aşağıdakı kimi olur:

$$S_{a,m} = (\alpha_0 \cdot m / n)(1 + \alpha_0 \cdot m \cdot n) \quad (14.12)$$

Burada,

$S_{a,m}$ - adsorbsiya olunmuş molekullarla tutulmuş səthin sahəsi;

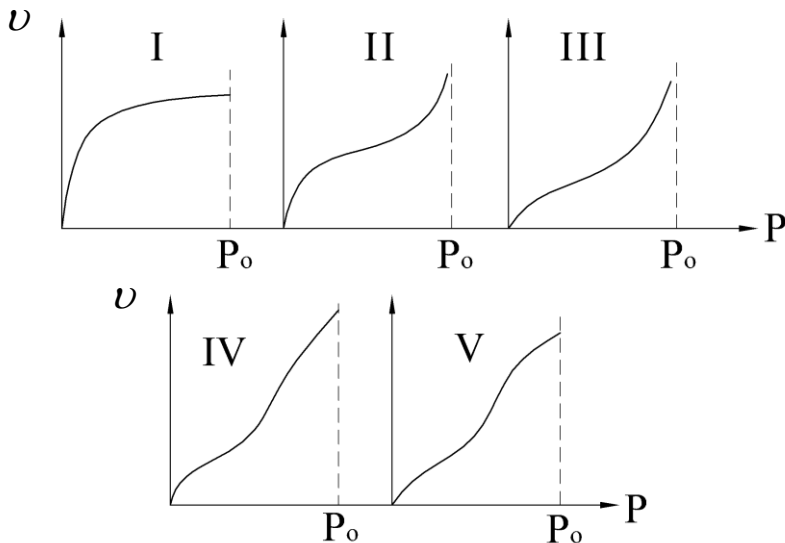
α_0 - təmiz səthdə «kondensasiya əmsalı» (adsorbsiya ilə nəticələnən qeyri-elastiki toqquşmalar sayının qaz molekulunun səthilə ümumi toqquşmalar sayına olan nisbətidir);

n - vahid zamanda vahid səthdən desorbsiya olunan molekulların sayı;

m - vahid zamanda vahid səth sahəsinə toxunan molekulların sayıdır.

Ləngmür tənliyi az miqdarda buxar adsorbsiyanın izoterminə tabe olur. Buxarın fiziki adsorbsiyanının beş növ izotermi mövcuddur (şək. 14.5).

I izoterm monomolekulyar Ləngmür izoterminə uyğun gəlir, II və III izotermələri isə mono və polimolekulyar adsorbsiyaya uyğundur. II və III izotermələri IV və V izotermələrinə oxşayırlar, amma iki birinci izotermələr buxarın P_0 doymuş halına yaxınlaşması ilə



Şəkil. 14.5. Buxarların fiziki adsorbsiyanının beş növ izoterm növləri.

adsorbsiyanın sonsuz artmasını göstərir, iki son tip izotermələr üçün isə maksimum adsorbsiya P_0 təzyiqindən kiçik qiymətlərdə baş verir. IV və V izotermələri monomolekulyar və polimolekulyar adsorbsiyanın kapilyar kondensləşmə ilə müşahidə olunduğu hala cavab verir.

Əksər hallarda buxarlar üçün adsorbsiya izotermənin II tipinin forması uyğun gəlir hansı ki, ona əsasən də Brunauer, Emmet və Teller nəzəriyyəindən istifadə etməklə adsorbsiya edən bərk kütlənin səthinin xüsusi sahəsinə təyin etmək olur. II

izotermi polimolekulyar adsorbsiyanı xarakterizə edir. Polimolekulyar adsorbsiya nəzəriyyəsinə görə buxar molekullarının artıq adsorbsiya olunmuş molekulların səthinə adsorbsiya olunması fərz edilir. Bu zaman Ləngmür konsepsiyası qorunub saxlanılır və Brunauer, Emmet və Teller bunun ikinci və sonrakı adsorbsiya olunmuş molekul qatlarına tətbiq olunmasını qəbul edirlər.

Brunauer, Emmet və Teller (BET) tənliyini aşağıdakı şəkildə yazmaq olar:

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (14.13)$$

Burada,

P-tarazlıq təzyiqi;

*P*₀-adsorbatın doymuş buxar təzyiqi;

v-adsorbsiya olunan maddənin həcmi;

*v*_m və *c* – BET tənliyinin sabit kəmiyyətləridir.

Baxmayaraq ki, *c* sabit kəmiyyət adlanır, amma hal-hazırda elə bir hal yoxdur ki, buxarların adsorbsiya izotermində adsorbatın bütün təzyiqləri intervalında *P*=0-dan *P*=*P*₀, yəni doymuş buxar təzyiqinə qədər hüdudunda *c* kəmiyyəti sabit qalsın. Lakin əksər hallarda buxarların adsorbsiya izotermində elə sahələr vardır ki, orada *c* kəmiyyəti sabit qalır. Belə *P* / *P*₀ = 0,05 ÷ 0,35 yəni *S*_{a,m} = 0,5 ÷ 1,5 hüdudunda dəyişdikdə əksər hallarda II tip izotermilər (14.13) tənliyinə tabe olur. Brunauer, Emmet və Teller tənliklərindən çıxan statiki və termodinamiki nəticələr göstərir ki, *c* kəmiyyətinin qiyməti maye ilə tarazlıqda olan buxarın adsorbent səthinə keçidi zamanı Hibbs enerjisinin dəyişməsindən asılıdır. *c* kəmiyyətinin qiyməti adsorbsiya izotermi tipini müəyyən edir. Əgər *c* > 2 olarsa, onda II tipli S-şəkilli izoterm alınır; əgər *c* ≤ 2 olsa onda III tip izoterm alınır. *c* parametri ilk yaxınlaşma ilə aşağıdakı ifadə üzrə müəyyən edilir:

$$c = \exp \left[\frac{(q_1 - q_2)}{RT} \right] \quad (14.14)$$

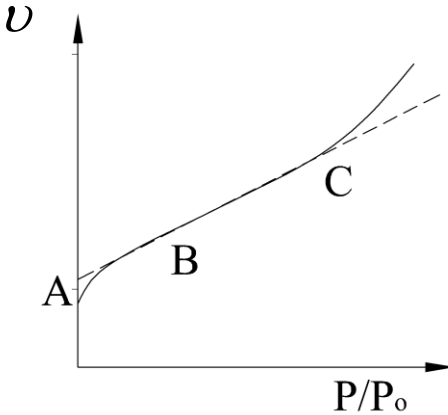
Burada,

q_1 - birinci təbəqənin adsorbsiya istiliyi;

q_2 - adsorbatın gizli kondensasiya istiliyidir.

Çoxlu sistemlər üçün c kəmiyyətinin qiyməti məlumdur. v_m parametri adsorbentın səthinin bir qat ilə tam örtülməsi üçün lazım olan buxar molekullarının sayını xarakterizə edir.

Eksperimental yol ilə alınmış II tip izoterm əyrisinin böyük bir hissəsini düz xətt təşkil edir (şək.14.6-da BC hissəsi).



Şək. 14.6. II tip izoterm.

Bunu BET tənliyinin xassəsi ilə birbaşa əlaqələndirmək düzgün deyildir, çünki bu əyrisinin bir hissəsidir. Bu xəttin başlanğıc nöqtəsi Brunauer və Emmet tərəfindən «B nöqtəsi» adlanır. Onlar qəbul etmişlər ki, bu nöqtədə adsorbentın birinci qatı molekullarla tam örtülmüşdür, buna görə də B (v_m) nöqtəsinin tutumu birinci qatın tutumuna (v_m) bərabərdir. B nöqtəsinin yerinin düzgün müəyyən olunması izotermi əyilmə vəziyyətindən asılıdır. Əyri əyilən yerin kəskin olması (c parametrinin böyük qiymətinə uyğun gələn) hətta xətti hissə sahəsi kiçik olduqda belə B nöqtəsinin müəyyən olunmasını asanlaşdırır. Əgər izoterm əyrisinin qalxması məlumdursa B nöqtəsinin müəyyən etmək çox çətinidir və demək olar ki, mümkün deyildir.

Adsorbentın səthinin xüsusi sahəsi (m^2/q) birinci qatın tutum həcmi (v_m) (qram adsorbentın 1 qr. sülb kütləyə görə) ilə əlaqədardır və aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$S_{xüs} = (v_m / M) N \cdot S_m \cdot 10^{-20} \quad (14.15)$$

Burada,

M -adsorbatın molekul kütləsi;

N -Avoqadro ədədi;

S_m-adsorbat molekulunun en kəsiyinin sahəsi (adsorbsiya olunmuş molekulun sülb kütlə səthində dolmuş birinci qatda tutduğu sahə) nm² ilə.

S_m-in qiyməti molekulaların sferik formada olub, birlikdə heksaqonal şəkil əmələ gətirməsi fərziyyəsi əsasında hesablanır. Burada adsorbatın səthdə sıxlığının adsorbsiya ölçülən temperaturda uyğun maye və ya bərk maddənin sıxlığına bərabər olması qəbul olunmuşdur. Əksər hallarda, səthin xüsusi sahəsini müəyyən edən zaman adsorbat kimi azot istifadə olunur və onun üçün S_m-in qiyməti 1,62 nm² qəbul olunur. Bəzi ədəbiyyatlarda mənfi 195⁰C-də azot üçün S_m-in qiyməti 1,45-1,9 nm² hüdudunda dəyişir. Bu bir molekulun müxtəlif səthlərdə müxtəlif oriyentasiya, qablaşdırma və səth ilə qarşılıqlı təsir gücü olması ilə əlaqədardır. Azotun adsorbsiyası zamanı, bir qayda olaraq, maili olan II tip izoterm alınır ki, bu zaman V_m-in BET tənliyi üzrə hesablanmış qiyməti V_B qiymətinə çox yaxın olur. Buna görə də azot ən yaxşı adsorbat sayılır və bununla da eksperimental yol ilə adsorbsiya izotermine görə səthin xüsusi sahəsinin qiymətinin düzgün təyin olunduğunu yoxlamağa imkan verir.

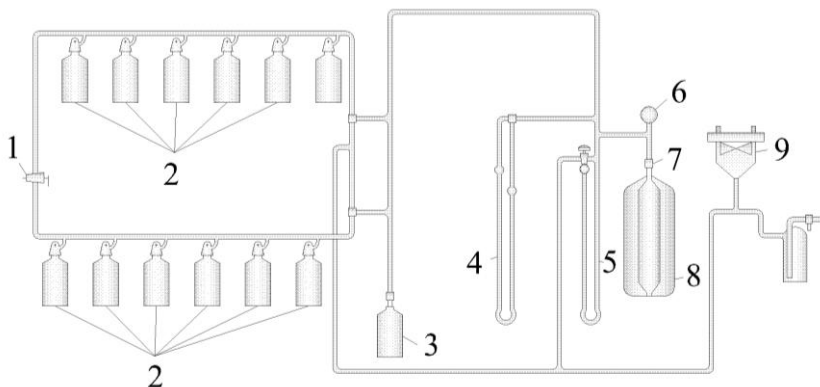
14.5. Adsorbsiya izoterminə görə səthin təyini üsulları.

Bu üsullar üç əsas qrupa bölünür: həcmi, çəki və istilikkeçirmənin ölçülməsinə əsaslanmış (dinamiki) üsullar qrupu.

Həcmi üsulda verilmiş təzyiqdə qazın həcmnin dəyişməsi ölçülür və bu da adsorbsiya olunmuş maddənin miqdarının göstəricisi kimi istifadə olunur. Çəki üsulundan istifadə edən zaman qazın adsorbsiyası nəticəsində bərk fazanın (adsorbent-adsorbat) çəki artımı müəyyən edilir. İstilikkeçirməyə əsaslanmış üsulda isə özəkdən istifadə olunur ki, onun köməyi ilə adsorbentdən keçən qaz axınının adsorbsiya və ya desorbsiya nəticəsində tərkibinin dəyişməsi səbəbindən istilik keçiriciliyin dəyişməsi ölçülür. Qaz xromotoqrafiyasının inkişafı ilə əlaqədar olaraq dinamik üsul çox geniş yayılmışdır.

Həcmi üsul. Hal-hazırkı dövrdə səthi müəyyən etmək üçün həcmi üsul çox geniş istifadə olunur. Bu tip vakuum qurğu-

larının çoxlu miqdarda müxtəlif variantları işlənilib-hazırlanmışdır. Bu növ bir həcmi qurğunun sxemi şək. 14.7-də verilmişdir.



Şək. 14.7. Həcmi üsul ilə səthin sahəsini müəyyən etmək üçün istifadə olunan adsorbsiya qurğusu.

1-azot vermək üçü kran; 2-küvetlər; 3-ampul; 4-yağ monometri; 5-civə monometri; 6-qazı saxlamaq üçün kolba; 7-kran; 8-kalibrə olunmuş kolba; 9-termocüttün lampası.

Həcmi üsul ilə işləyən qurğunun əsas şərtlərindən biri ölçü bürətinin $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ -yə qədər dəqiqliklə yaxşı termostatlaşdırılmasıdır. Qurğuda vakuüm yaratmaq üçün ona forvakuüm nasosu birləşdirilir. Qurğu işə salınana qədər kalibrələnmiş kolba (8) vasitəsilə sistemin lazım olan həcmi ölçülür. Sistemdə təzyiği ölçmək üçün civə monometrindən (5) və adsorbsiya zamanı təzyiç dəyişikliyi ölçmək üçün isə yağ monometrindən (4) istifadə olunur.

İlk növbədə tam hazır olan qurğunu vakuüm xəttinə birləşdirərək qurğunu sınaqdan keçirirlər, sonra isə kolbanı (6) azot ilə doldururlar. Bunun üçün krana (1) boru keçirtməklə borunun ucunu maye azotun içərisinə buraxırlar. Kalibrə olunmuş kolbanın

məlum olan həcmindən və Boyle-Morriott qanunundan istifadə edərək sistemin adsorbsiya həcmi ölçülür və kranın (7) açıq vəziyyətində sistemdə olan qazın təzyiqi P_1 müəyyən edilir. (P_1 təzyiqi təxminən 16kPa olmalıdır), sonra kranı (7) bağlayaraq qazı sistemdən çıxarırlar, daha sonra isə yenidən kranı (7) açırlar (bu zaman o biri kranları o vəziyyətdə saxlayırlar ki, kolbada (8) olan azot yalnız həcm ölçən cihaza keçsin) və qazın təzyiqi P_2 ölçülür. Kolbanın (8) axtarılan həcmi V_2 , P_1 və P_2 təzyiqlərini bilməklə aşağıdakı ifadə üzrə tapılır:

$$V_2 = V_1 P_1 / P_2 \quad (14.16)$$

Sonra isə civəyə görə yağ monometrini dərəcələyirlər və küvetdə olan qazın soyudulmasına görə düzəliş edirlər. Bu düzəlişi tapmaq üçün adsorbentın çəkisindən asılı olaraq hər bir küvetə müəyyən sayda şüşə kürələr və ya şüşə çubuqlar doldururlar. Sonra isə sistemi yenidən vakuumlaşdırırlar, 16 kPa təzyiqədək azot verirlər. Bir ədəd küvetdən başqa bütün küvetlər bağlanaraq təziq ölçülür və bu küvet maye azotun içərisinə buraxılır. Təziq sabitləşəndən sonra soyutma əmsalı i hesablanır:

$$i = \Delta P / P \quad (14.17)$$

Burada,

P - sistemdə azotun təzyiqi;

ΔP - küvetin maye azotun içərisinə salınmasından sonra təziq dəyişikliyidir (adsorbsiyadan sonra).

Bu cür ölçmə hər bir küvet üçün aparılır və soyutma əmsalının katalizatorun çəkisindən α_{kat} asılılığı qrafiki qurulur.

Xüsusi səth sahəsini birbaşa ölçən zaman tədqiq olunan materialın çəkisi elə götürülür ki, onun ümumi səthi 5-100 m² həddində olsun. Tədqiq olunan nümunə ilə dolmuş bütün küvetləri işçi vəziyyətdə saxlayırlar, bunun üçün isə onları vakuum xəttinə birləşdirirlər və 200-250°C temperatura qədər qızdıraraq lazımi vakuum yaradırlar. Sonra isə nasosu və qızmanı saxlayırlar. Küvetlər soyudulduqdan sonra isə azot olan kolbadan qaz o hesabla verilir ki, sistemdə onun təzyiqi 16 kPa-a çatsın, bir küvetdən başqa qalan bütün küvetləri sistemdən ayırır, monometrin göstəricisini

ölçülər və küveti Dür qabının içərisində maye azota salırlar. Manometrdə olan mayenin səviyyəsi sabit qaldıqdan sonra yenidən təzyiqi ölçülər.

Katalizator səthinin xüsusi sahəsi aşağıdakı ifadə üzrə hesablanır:

$$S_{xüs} = A(\Delta P - iP)(n \cdot \alpha_{kat}) \quad (14.18)$$

Burada,

A-sistemin verilmiş həcmi üçün sabit kəmiyyətdir,

$$A = 4,4VB / \left(1 + \frac{t}{273}\right) \cdot 760 \text{ bərabərdir və } 4,4 \text{ əmsalı } 1\text{sm}^3 \text{ qaz halında}$$

azotun normal şəraitdə tutduğu adsorbentin səth sahəsidir, m²/sm³;

V-adsorbsiya aparılan sistemin həcmi, sm³;

B-yağ manometrinin göstərişinin civə manometrinə keçidi üçün istifadə olunan əmsal;

t-otaq temperaturu, °C;

$$n = V/V_m.$$

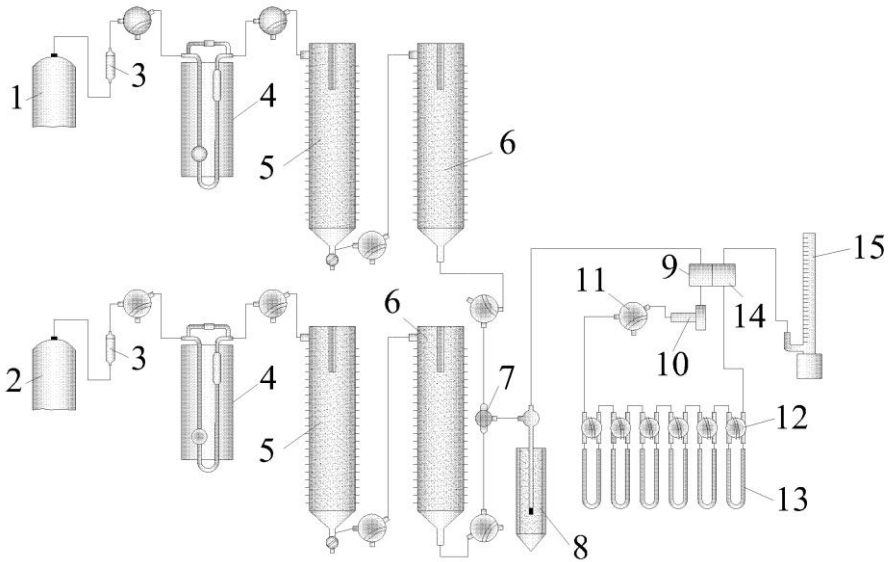
$$n = \frac{V}{V_m} = c \cdot \frac{P}{P_0} / \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left[1 + (c-1) \frac{P}{P_0}\right] \quad (14.19)$$

c parametrini (14.14) tənliyi üzrə hesablayırlar; maye azot temperaturunda *c*=240 qiymətinə bərabərdir.

Xromatoqrafik üsul ilə səthin təyini statik üsula nisbətən bir sıra üstünlüklərə malikdir: xromatoqrafik qurğular vakuüm aparatları tələb etmirlər; onların quraşdırılması çox asandır; səthi müəyyən etmək üçün çox az vaxt tələb olunur və səth sahəsinin çox kiçik bir qiymətini (0,01 qr/ m²) müəyyən etmək mümkün olduğundan çox həssas sayılır.

Bu üsulun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, adsorbat və daşıyıcı qazdan ibarət olan qarışıqı maye azot temperaturuna qədər soyudulmuş adsorbent nümunəsi üzərindən keçirməklə adsorbatı udmaq mümkündür. Bu, müvəqqəti olaraq katarometrin ölçü dəliyindən keçən qarışıqda olan adsorbatın qatılığını aşağı salır və potensiometr vasitəsilə qeyd olunaraq özüyazan cihazın diaqramlarında adsorbsion piklər şəklində göstərilir. Katalizator-qaz siste-

mində tarazlıq alındıqdan sonra özüyəyazan qələm əvvəlki vəziyyətinə qaydır. Nümunənin otaq temperaturunda qarışıqda olan adsorbatın qatılığı, desorbsiya nəticəsində müvəqqəti olaraq artır və bu dəyişiklik diaqramda desorbsiya piklərini verir. Bu desorbsiya pikləri adsorbsiya piklərinə nisbətən katarometrin (istilikkeçirməyə görə detektor) sıfır xəttindən əks istiqamətə yönəlidir. Xromotoqramda olan piklərin sahəsi adsorbsiya olunan adsorbatın miqdarına mütənəsb olur. Əksər hallarda adsorbsiya pikləri «dağın» şəklində olduğundan onun sahəsini müəyyən etmək çətinlik törədir. Buna görə də təcrübədə çox vaxt daha aydın olan desorbsiya pik-



Şək.14.8. Xromatoqrafik üsül ilə katalizatorun səthinin sahəsini müəyyən edən qurğu.

1,2-adsorbat və daşıyıcı qaz balonları; 3-şüşə pambıq ilə doldurulmuş filtrlər; 4-reometrlər; 5-qazları təmizləmək üçün kalon; 6-quruducu kalonlar; 7,11-üç axınlı kranlar; 8-tutucu; 9-katarometr dəliyi; 10-sistemə nümunəni daxil etmək üçün cihaz; 12-dörd axınlı kran; 13-adsorber; 14-katarometrin ölçücü dəliyi; 15-adsorbsiya sürətini ölçən cihaz.

lərindən istifadə edirlər.

Bütün adsorbsiya və eləcə də xromatoqrafik üsullarda adsorbatın seçilməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir. Faydalı olardı ki, müxtəlif kimyəvi təbiətli bir qat səthdə adsorbat molekullarının sahəsi sabit olsun. Bundan başqa, yaxşı olardı ki, təcrübə aparılan temperaturda kimyəvi adsorbsiya getməmiş olsun. Bu tələbatlara təsirsiz qazlar və azot yaxşı cavab verir.

Daşıyıcı qazı seçdikdə aşağıdakıları əsas tutmaq lazımdır: təcrübə temperaturunda (maye azot temperaturu) daşıyıcı qazın adsorbsiyası nəzərə alınmayan dərəcədə az olmalıdır; katarometrin yüksək həssaslığını təmin etmək üçün daşıyıcı qazın və adsorbatın istilikkeçirmə əmsalları bir-birindən çox fərqlənməlidirlər, çünki qızmış cismin öz istiliyini itirməsi sürəti onu əhatə edən qazın tərkibindən asılıdır. Buna görə də istilikvermə sürəti qazın tərkibini təyin etmək üçün istifadə oluna bilinər.

Xromatoqrafik üsul ilə katalizatorun səthini müəyyən edən qurğu qazın təmizlənməsi, fazalaşdırıcı qurğu və ölçü cihazları (xromatoqraftan) bölməsindən ibarətdir (şək.14.8).

Daşıyıcı qaz və adsorbat (1) və (2) balonlarından şüşə pambıq ilə doldurulmuş filtrə (3) daxil olur. Filtrdə daşıyıcı qaz və adsorbat yağ izinin qalığından təmizlənərək reometri (4) və təmizləyici sistemi keçir. Yüksək təmizlikli helium (99,9%) və ya arqon (99,99%) istifadə etdikdə ilk təmizləyici qurğular istifadə olunmur və yalnız qaz qarışığındakı nəmliyi dondurub təmizləmək üçün tutucu (8) aparatı saxlanılır. Xromnikel katalizatoru üzərində azot və hidrogen kalonda (5) oksigendən təmizlənir və kalonlarda (6) qurudulur. Təmizlənmiş qazlar üç keçidli kranlarda (7) qarışdırılır, ardıcıl olaraq qarışıq katarometrin müqayisə dəliyinindən (9) və kalibrə etmək üçün nümunənin daxil olunma (10) qurğusundan keçir. Sonra isə bir-birindən dörd keçidli kranlarla (12) ayrılan altı adsorberə (13) və oradan da katarometrin ölçü dəliyinə (14) və adsorbsiya sürətini ölçən (15) aparatına daxil olur.

Katalizator üzərində adsorbatın monomolekulyar qatının əmələ gəlməsi üçün ilkin qarışıqda qazların müəyyən nisbətini

seçmək lazımdır. Belə ki, azot ilə işləyən zaman qaz qarışığında onun nisbi parsial təzyiqi $0,1 \div 0,3$ hüdudunda olmalıdır. Əgər azotun parsial təzyiqi çox olsa, onda polimolekulyar qat əmələ gəlir ki, bunun nəticəsində hesablamalar zamanı alınan nəticə yüksək olur; əgər təzyiq az olsa onda, katalizatorun bütün səthi azot molekulları ilə tam əhatə olunmur.

Katalizatorun səthinin sahəsini ölçməzdən əvvəl cihazı dərəcələyirlər və dərəcələmə əmsalı Z müəyyən edilir (sm^3/sm^2). Eksperiment apardıqdan sonra $S_{\text{xüs}}$ hesablamaq üçün bir azot molekuluğunun sıx bir qatda sahəsini $1,62 \text{ nm}^2$ qəbul edərək hesabı aşağıdakı ifadə üzrə aparırlar:

$$S_{\text{xüs}} = S \cdot Z \cdot f \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{1000 \cdot 22,4} \cdot 16,2 \cdot 10^{-20} \cdot \frac{1}{\alpha_{\text{kat}}} \quad (14.20)$$

Burada,

S_p -pikin sahəsi, sm^2 ; f -miqyas əmsalıdır.

Verilmiş ifadə üzrə $S_{\text{xüs}}$ hesablanarkən xəta $\pm 5 \%$ -dən çox olmur.

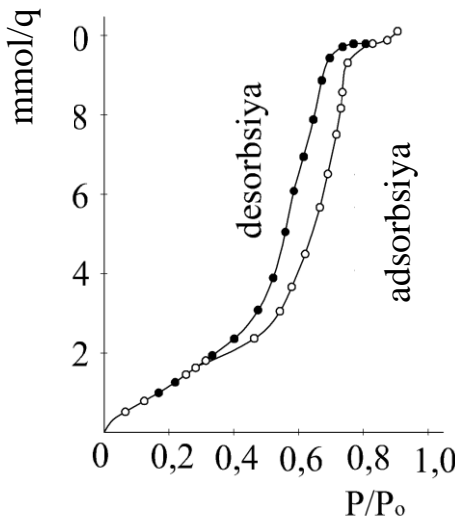
Katalizatorun xassəsi haqqında tam məlumat almaq üçün, katalizatorun ayrı-ayrı komponentlərinin məsələn, aktiv metal oksidlərinin səthinin sahəsini ölçmək vacibdir. Bu məqsədlə katalizatorun komponentləri tərəfindən qaz və ya buxarın müxtəlif adsorbsiyasına əsaslanmış xemosorbsiya üsulu tətbiq olunur. Belə ki, dəm qazının aşağı temperaturda adsorbsiyası istifadə olunduqda alüminium oksidi üzərinə hopdurulmuş nikelin səthi qiymətləndirilir. Oksigenin kimyəvi adsorbsiyası ilə barium sulfat üzərinə hopdurulmuş platinin səthi müəyyən edilir. Hal-hazırkı dövrdə ayrı-ayrılıqda komponentlərin səthinin sahəsinin ölçülməsi metodları geniş vüsət tapmışdır və kontakt kütləsinin təcrübədə tədqiq olunmasında geniş istifadə olunaraq böyük perspektivə malikdir.

14.6. Məsəmələrin radiuslarının təyini üsulları.

Kontakt kütlənin struktur xarakteristikalarını tam qiymətləndirmək üçün məsəmələrin həcmi və ya orta radiusunu və məsəmələrin həcmi ölçüyə görə paylanmasını bilmək lazımdır. Məsəmələrin ölçüsünü bilərək, verilmiş kataliz şəratində daxili diffuziya müqavimətinin olub-olmamasını və onun dərəcəsini və eləcə də məsəmələrin ölçüsü ilə əks mütənasib olan katalizatorun daxili səthinin istifadə dərəcəsini müəyyən etmək olar. Çoxlu müxtəlif üsullar arasında adsorbsiya üsulu geniş istifadə olunmuşdur. Bu üsul kiçik məsəmələrdə kapilyar kondensləşmənin adsorbatın doymuş buxar təzyiqindən aşağı təzyiqdə getməsinə əsaslanmışdır. Radiusu r olan məsəmələrdə (kapilyarlarda) silindrik maye sütunu üzərində buxar təzyiqinin aşağı düşməsi Kelvin tənliyi ilə ifadə olunur:

$$\ln(P_0 / P) = 2\sigma v(r_k RT) \quad (14.21)$$

Burada,



Şək. 14.9. İriməsəməli silikagel üzərində 20°C benzol buxarlarının adsorbsiya və desorbsiya izotermələri.

σ - səthi gərilmə;

v - mayenin molyar həcmi;

r_k - verilmiş P_0 / P qiymətinə uyğun gələn silindrin radiusu (orta Kelvin radiusu).

Əgər bərk maddə ilə maye arasındakı islanma bucağı θ_c olsa, onda səthi gərilmə qiyməti $\sigma \cos \theta$ bərabər olur və (14.21) ifadəsi başqa şəkil alır. Kapilyar kondensləşmə sahəsində tarazlıq adsorbsiyasının təzyiqi P_a uy-

ğun desorbsiya təzyiqindən P_d artıq olur, çünki bu halda desorbsiya tam dolmuş kapilyardan keçib və islanma bucağı sıfıra bərabər olur. Buna görə də adsorbsiyanı nisbi təzyiq vahidə bərabər olanadək aparmaq tələb olunur, sonra isə desorbsiya aparılır. Hesabat üçün verilmiş izotermanın his-terezis dolağının desorbsiya budağı istifadə olunur, çünki burada islanma bucağına düzəliş əlavə etmək lazım deyildir. Şək. 14.9-da iriməsəmali silikagel üzərində benzol buxarlarının adsorbsiya və desorbsiya izotermləri göstərilmişdir.

Adsorbsiya izotermının hər bir nöqtəsi adsorbsiya olunmuş benzolun a miqdarına uyğun gəlir və buxarın nisbi təzyiqini P/P_0 ifadə edir. a kəmiyyətini v -yə vursaq məsələlərin həcmi alınmış olarıq və P/P_0 qiymətini (14.21) tənliyində yerinə yazsaq r_k ifadəsini tapa bilərik.

Nəzərə alsaq ki, kapilyar kondensləşmə bərk maddənin məsələlərində polimolekulyar adsorbsiya ilə müşayiət olunur, onda Kelvin tənliyi məsələlərin radiusu r üçün düzgün qiymət vermir. Belə ki, r_k qiyməti r qiymətindən adsorbsiya olunmuş polimolekulyar qatın qalınlığı δ qədər fərqlənir.

$$r = r_k + \delta \quad (14.22)$$

Əgər kapilyar kondensləşmə gedən bütün nisbi təzyiqlər sahəsində $\delta = \text{const}$ qəbul etsək, onda silindrik və ya konus şəkilli məsələləri olan sorbent modelləri üçün adsorbsiya olunmuş qatın orta statistik qalınlığı aşağıdakı ifadə üzrə hesablanır.

$$\delta = av / S_{xüs} \quad (14.23)$$

Burada,

a - verilmiş nisbi P/P_0 təzyiqində adsorbsiya mmol/qr ;

$S_{xüs}$ -BET üsulu ilə hesablanmış sorbentin xüsusi səthinin sahəsidir, sm^2/qr ;

v -təcrübə temperaturunda 1 mmol mayeləşmiş buxarın həcmidir, sm^3 .

δ kəmiyyətinin qiyməti histerezisin başlanmasını ifadə edir. Sorbentin desorbsiyasının hər bir mərhələsi üçün $\delta = \text{const}$ olan halda aşağıdakı asılılıq alınır.

$$\Delta v = \Delta v^* (r / r_k)^2 \quad (14.24)$$

Burada,

Δv -təcrübə aparılan temperaturda buxarın mayeləşmiş həcmi ilə ifadə olunmuş sorbsiya dəyişikliyi;

Δv^* -boşalmış məsamələrin həcmnin artımıdır.

$$\Delta v^* / \Delta r \text{ -nisbəti və ya } \frac{dv}{dr} \text{ məsaməli sülb kütlə üçün mə-}$$

samələrin həcmnin radiusu üzrə paylanması ifadə edir.

Civə porometri.

Bu üsul civənin müxtəlif sülb maddələri islatmamasına əsaslanmışdır. Xarici təzyiq P ilə sülb maddələrin məsamələrində kapilyar müqavimət arasındakı əlaqə kapilyar düşgüsü tənliyi üzrə hesablanır.

$$Shg\rho_m = -\pi \cdot \sigma \cos \theta_c \quad (14.25)$$

Burada,

S -məsamənin en kəsik sahəsi;

h -mayenin kapilyar düşgüsünün hündürlüyü;

π -məsamənin perimetridir.

Qeyd etsək ki, $hg\rho_m = P$, onda $SP = -\pi \cdot \sigma \cos \theta_c$ və ya

$$S / \pi = -\sigma \cos \theta_c / P \quad (14.26)$$

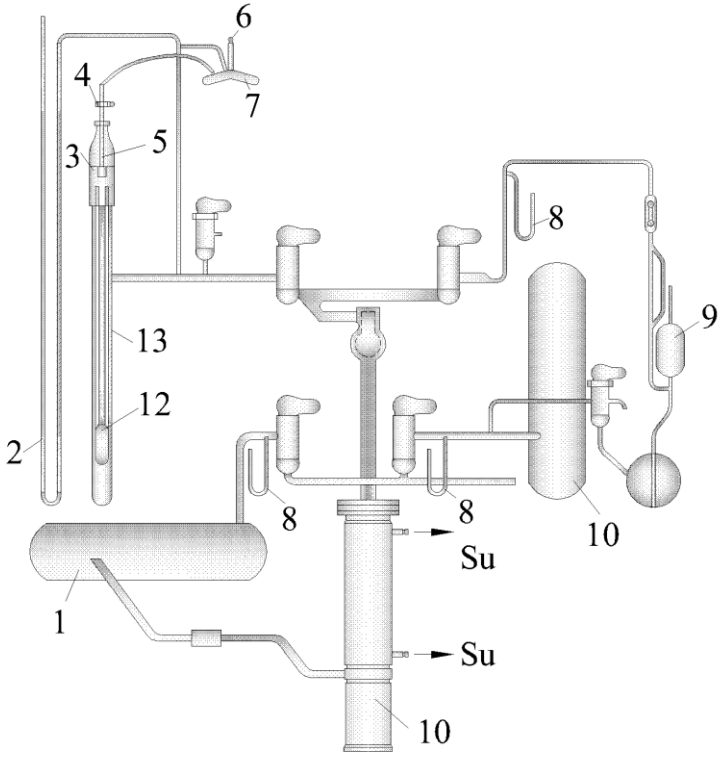
ifadəsini alırıq.

Məsamələrin en kəsik sahəsinin məsamələrin perimetrinə nisbətini hidravlik radiusu r_{hid} ifadə edir və həmişə məsamələrin hər bir formasının en kəsiyi üçün ekvivalent radiusun r_{ek} yarı qiymətinə bərabərdir.

$$r_{hid} = r_{ek} / 2 = -\sigma \cos \theta_c / P \quad (14.27)$$

və

$$r_{ek} = -2\sigma \cos \theta_c / P \quad (14.28)$$



Şək. 14. 10. Alçaq təzyiqli porometrin sxemi.

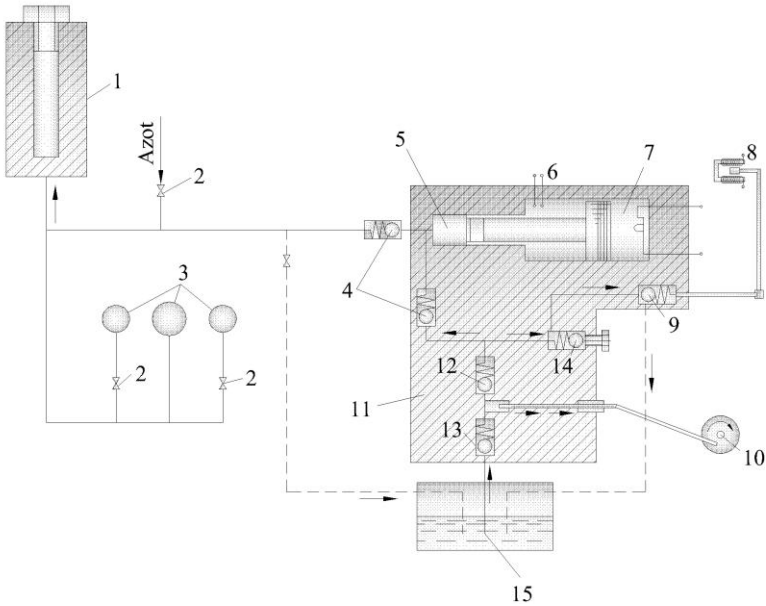
1,10-forbalon; 2-manometrik boru; 3-silindrin kontaktları; 4-kran; 5-civə vermək üçün kapilyar; 6-tıxac; 7-civə üçün qab; 8-civə manometri; 9-Mak-Leod manometri; 11- diffuzion nasos; 12-dilatometr; 13-porometrin silindri; 14-civə buxarlarının tutucusu.

Sülb kütlənin məsaməli strukturu aşağı və yuxarı təzyiqli porometr qurğularında tədqiq edilir. Bu qurğularda 3,5-dən 35000 nm-ə qədər olan məsamələrin ekvivalent radiusunu ölçmək mümkündür.

Aşağı təzyiqli porometrlər (şək. 14.10.) nümunələrini vakuumlaşdırmaq, nümunələri civə ilə doldurmaq və ən iri məsamələrin həcmi müəyyən etmək üçün istifadə olunur.

Təcrübəni başlamazdan əvvəl tədqiq olunan nümunə dilatometrə (12) doldurulur. Dilatometr (12) şüşə kapsuldan ibarətdir

ki, o çox asan kapilyara çevrilir. Sonra isə texniki tərəzidə dilatometr çəkilir və porometrin (13) silindrinə yerləşdirilir. Nümunənin vakuumlaşdırılması əvvəlcə forvakuum nasosu ilə, sonra isə difuzion (11) nasosu vasitəsilə həyata keçirilir. Əgər termiki davamlı sülb cisim götürülürsə, onu tam qazsızlaşdırmaq məqsədi ilə porometri silindrik elektrik boru sobasında 250 -300⁰C-yə qədər qızdırırlar. Təzyiq 13,3 mPa-a çatdıqda qızmanı saxlayırlar, dilatometrdeki civə sütunu və dilatometri civə ilə doldururlar. Sonra isə forvakuum nasosunu saxlayırlar və porometrin elektrik dövrəsinin müqavimətini ölçürlər.



Şək. 14.11. Yüksək təzyiqli porometrin sxemi.

1-bomba; 2-kran; 3-manometrlər; 4-əks klapınlar; 5-yüksək təzyiqli silindr; 6-elektrokontaktlar; 7-alçaq təzyiqli silindr; 8-elektormaqnit; 9-qoruyucu klapın; 10-elektrik mühərrik; 11-nasos; 12-vurucu klapın; 13-sorucu klapın; 14-reduksiya klapını; 15-yağ həcmliyi; (-) – təzyiq altında işləyən yağ borusu; (- -) – təzyiqsiz yağ borusu.

Bunu əldə etmək üçün dilatometrın platin-iridium naqili tamamilə civəyə batırılmalıdır. Bundan sonra porometrə hava daxil etməklə orada təzyiqi 133 kPa-a qədər qaldırırlar ki, bu zaman civənin bir hissəsi katalizatorun iri məsamələrinə daxil olur və naqilin müqaviməti dəyişir.

Yüksək təzyiqli porometr (şək. 14.11) ölçüsü 3-dən 6000 nm-ə qədər olan məsamələrin həcmi ölçmək üçün istifadə olunur.

Dilatometr porometrın bomba boşluğuna yerləşdirilir. Təzyiqi artırmazdan əvvəl elektrik dövrəsinin ilk müqaviməti ölçülür. Bombada təzyiqi (6-8MPa) balondan gələn azot ilə yaradırlar. Azot istifadə olunandan sonra yağ nasosu işə salınır; müəyyən bir təzyiq yaratmaqla elektrik dövrəsinin müqaviməti ölçülür.

Məsamələrin radiusunun və həcmi hesablanması aşağıdakı üsul ilə aparılır. Porometrın bombasındakı təzyiqdə sorbentin məsamələrinə doldurulmuş civənin həcmi (sm^3) aşağıdakı ifadə üzrə hesablanır.

$$v_c = K_d(R_p - R_0) \quad (14.29)$$

Burada,

K_d - dilatometrın sabiti, sm^3/Om (xüsusi dərəcələnmə yolu ilə müəyyən edilir və civənin hansı həcmi məsamələrə dolması ilə elektrik dövrəsinin müqavimətinin 1 Om qədər dəyişməsinə göstərir);
 R_p - verilmiş təzyiqdə elektrik dövrəsinin müqaviməti, Om;
 R_0 - dövrənin ilk müqaviməti, Om.

Məsamələrin xüsusi həcmi (sm^3/q) aşağıdakı ifadə üzrə tapılır:

$$v_{\text{xüs}} = v_c \Delta v_c / \alpha_{\text{kat}} \quad (14.30)$$

Burada,

Δv_c - dilatometrda civənin bütün həcmi sıxılmasına edilən düzəliş (1 MPa-dan artıq olan təzyiqdə bu düzəliş əlavə edilir).

$$\Delta v_c = m_c N_p \quad (14.31)$$

Burada,

m_c - dilatometrda civənin kütləsi qr;

N_p – uğun təzyiqdə orta düzəliş əmsəlidir.

Verilmiş P təzyiqində dolmuş kapilyarların ekvivalent radiusu r_{ek} (nm) aşağıdakı ifadə üzrə hesablanır :

$$r_{ek} = 2\sigma \cos \theta_c / P_g \quad (14.32)$$

Burada,

$$\sigma = 480 \cdot 10^2 \text{ n/m (civə üçün); } \theta_c = 140^0 \text{ C (civə üçün)}$$

$$P_g = P_m + P_b - \Delta P \quad (14.33)$$

Burada,

P_g -gətirilmiş təzyiqdir, Mpa;

P_m -manometrik təzyiq, MPa;

P_b -başlanğıc təzyiq, MPa;

ΔP -dilatometrin kapilyarlarında civə sütununun təzyiqinin azalmasıdır, MPa.

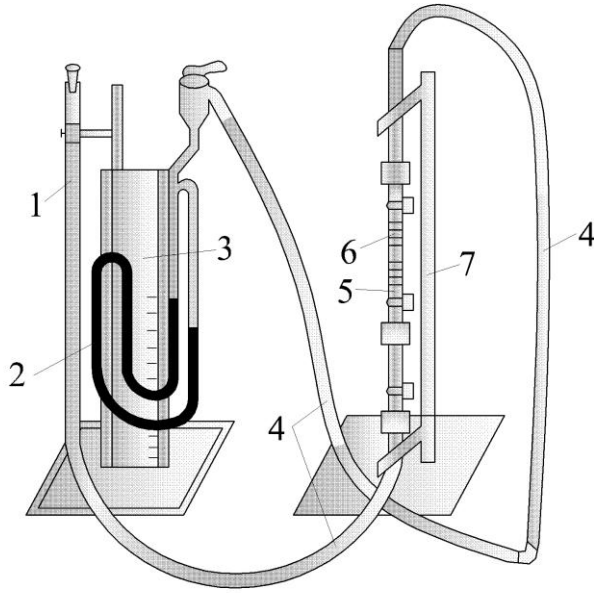
İnteqral proqramın qrafiki təsviri zamanı ordinat oxunda məsələlərin həcmi, $v_{xüs}$ (sm^3/qr), absis oxunda isə onların ekvivalent radiusunun loqarifması göstərilir.

Katalizatorun həqiqi və zahiri sıxlıqlarının müəyyən edilməsi.

Həqiqi ρ_h və nəzərə çarpan zahiri ρ_{zah} sıxlıqlar vasitəsilə məsələlərin xüsusi həcmnin cəmini $v_{xüs}$ daha dəqiq hesablamaq olar.

$$V_{xüs} = 1 / \rho_{zah} - 1 / \rho_h \quad (14.34)$$

Həqiqi sıxlıq - məsələlərin həcmi nəzərə almadan sülb maddənin vahid həcmnin kütləsidir. Ən geniş yayılmış üsul piknometr üsulu ilə sülb maddənin həqiqi sıxlığının müəyyən edilməsidir. Piknometrik maye kimi benzol, etanol, su və başqa həlledicilər istifadə oluna bilər. Zahiri sıxlıq - məsələlərin həcmi nəzərə almaqla sülb maddənin həcmnin kütləsidir. Zahiri sıxlıq şəkl. 14.12-də göstərilmiş qurğu vasitəsilə müəyyən edilir.



Şək. 14.12. Zahirı sıxlığı müəyyən edən qurğu.
 1-civə ilə büret; 2-civə; 3-vakuüm-manometr 4-vakuüm borusu; 5-zahirı sıxlığı müəyyən etmək üçün cihaz; 6-nümunə; 7-ştativ.

Bunun üçün götürülən nümunə çəkisi (6) əvvəlcədən çəkisi təyin olunmuş cihaza (5) yerləşdirilir.

Cihazın aşağı hissəsi vakuüm borusu (4) vasitəsilə büretə (1) birləşdirilir, yuxarı hissəsi isə nümunədən havanı çıxarmaq üçün forvakuüm nasosuna birləşdirilir. Qalıq təzyiq vakuümmanometr (3) vasitəsilə ölçülür.

Kranı açmaqla nümunə civə ilə doldurulur. Sonra isə kranı bağlayaraq atmosfer təzyiqində civəni məsamələrin içərisinə sıxırlar. Bundan sonra isə nasosu saxlayırlar, cihazı civədən təmizləyərək çəkirlər. Zahirı sıxlığı aşağıdakı ifadə üzrə hesablayırlar:

$$\rho_{zah} = 13,54\alpha_{kat} / [m_1 - (m_2 - \alpha_{kat})] \quad (14.35)$$

Burada,

13,54-civənin 20⁰C-də sıxlığı, qr/sm³;

m₁-cihazın civə ilə birlikdə çəkisi, qr;

m₂- cihazın nümunə və civə ilə birlikdə çəkisi, qr.

Katalizatorun məsaməliliyinin cəmini su udma W vasitəsi ilə müəyyən etmək olur:

$$W = (\alpha_{kat1} - \alpha_{kat0})100 / \alpha_{kat0} \quad (14.36)$$

Burada,

α_{kat0} və α_{kat1} - *tədqiq olunan nümunənin doymadan əvvəl və sonrakı kütlələridir.*

14.7. Katalizatorların mexaniki möhkəmliyinin təyini.

Müasir kimya sənayesi yüksək təzyiqliq, temperatur və yüksək sürətlə xarakterizə olunduğundan istifadə olunan materialların, eləcə də sorbent və katalizatorların mexaniki möhkəmliyini bilmək vacib məsələlərdən biridir. Bir qayda olaraq bu materiallar dispers sistemlərdir. Dispers cisimlərdə möhkəmliyin gərginlik vəziyyətinin xarakterindən asılılığı başqa cisimlərdən fərqlidir.

İncə dispers məsaməli cisimlərin xüsusiyyətlərini ifadə edən əsas müddəalar aşağıdakılardır:

1. bu materialların möhkəmliyi təkcə cismi əmələ gətirən ilk hissəciklərin möhkəmliyindən yox, həm də onların arasındakı rabitələrin xarakterindən asılıdır;
2. rabitələrin sayı ilk hissəciklərin ölçüsü ilə onların qablaşması üsulu ilə, yəni strukturu ilə müəyyən olunur;
3. verilmiş en kəsiyində iri məsamələr təkcə kontaktların sayını azaltmırlar, onlar həm də gərginliyin artmasına səbəb olurlar və buna görə də möhkəmliyi kəskin sürətdə aşağı salırlar;
4. məsaməsiz cisimlər kimi məsaməli cisimlər də onların alınma üsulundan asılı olaraq daxili gərginliyin müəyyən qanunauyğunluq üzrə paylanması (mikro və mikrosferik) ilə xarakterizə olunurlar ki, bu da istismar zamanı onların möhkəmliyinin azalmasına gətirib çıxarır;
5. fərdi kontaktın möhkəmliyi onun əsas xarakteristikasıdır.

Materialın yoxlanması zamanı gərginlik halının yaradılması şəraiti mümkün qədər istismar vaxtı həmin nümunənin olduğu şəraitə yaxın olmalıdır. Əsas mexaniki sınaq növələrinə: dartıl-

maya, sıxılmaya və əyilməyə qarşı statiki sınaq; qırılma zərbəsinə qarşı dinamik sınaq; davamlılığa görə sınaq və başqaları aiddir. Bundan başqa materialı möhkəmliyə, dağılmağa və sürtülüb yeyilməyə qarşı da sınaqdan çıxarırlar.

Statik rejimdə süzülən lay katalizatorlarının tədqiqi.

Katalizatorların süzülən layı üçün əsas qanunauyğunluq əzilmədən statik dağılmadır. Bu rejim çox sadədir və stasionar qatda katalizatorların real şəraitdə dağılmasını daha düzgün ifadə edir.

Statik rejimdə tədqiqatları aparmaq üçün MP-2S cihazı yaradılmışdır. Bu cihazda dağıdıcı təsiri müəyyən etmək üçün yay tipli güc ölçəndən istifadə edirlər. Amma, bu cihaz çox mürəkkəb quruluşlu və tam universal deyildir.

Sadə və etibarlı olan İPQ-1 tipli ekstenzometrin sxemidir ki, onun köməyi ilə dənəciklərin davamlılığı ölçülür. Amma, bu cihazda da əsas prinsip yastı yay vasitəsilə dağıdıcı təsiri ölçməkdən ibarətdir. Yastı yayın əyilməsini ölçmək üçün elektromaqnit sxem nəzərdə tutulmuşdur və onun vasitəsilə təcrübə nəticələri qeyd olunur. Bu cihaz həm əl ilə idarə olunur və həm də avtomatik rejimdə işləyir. Ekstenzometrin iş prinsipi (14.12) differensial-transformator sarğısının (7) induktivliyinin dəyişməsinə əsaslanmışdır. Diferensial-transformator sarğısının göstəricisi qranulanın əzilməsinə sərf olunan qüvvəyə mütənənasib olur. Qüvvənin ölçülməsi zamanı sarğının oxu (6) ilə sərt birləşdirilmiş matrisa (4) puansonun (2) təzyiqi altında aşağı yerini dəyişir. Bu yerdəyişmə qranulaya (3) puansonun təsir qüvvəsindən və ölçü yayının (9) reaktiv momentinin qiymətindən asılıdır. Mühərrikin fırlanma hərəkəti konus şəkilli dişli çarx vasitəsi ilə puansonun irəliləmə hərəkətinə çevrilir. Mühərrik, dişli çarxlar və puanson metallik dəmir qol (5) üzərində bərkidilib və örtük (1) ilə bağlanmışdır.

Tədqiqat üçün hər bir anda 10-20 nümunə götürülür. Qranulların horizontal vəziyyətində əzilmə prosesini aparırlar. Bu zaman təsir qüvvəsi nümunənin oxuna perpendikulyar istiqamətdə

təsir göstərir və parçalanma vertikal səthdə gedir. Möhkəmlik P nümunənin orta dağıdıcı təsir qüvvəsinin F qırılma gedən qranulun en kəsiyi sahəsinə nisbəti kimi hesablanır.

Silindrin şəkilli qranullar üçün:

$$P = F / (DH) \quad (14.37)$$

Həlqə şəkilli nümunələr üçün isə

$$P = F / (D - dH) \quad (14.38)$$

ifadəsi üzrə hesablanır.

Burada,

D -silindrin diametri və ya həlqənin xarici diametri, sm;

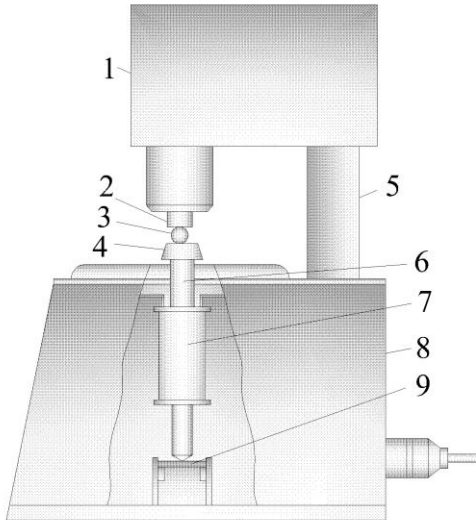
d -həlqənin daxili diametri, sm;

H -nümunənin hündürlüyüdür, sm.

Sürtünmədən yeyilmə üsulu.

Kontakt kütlənin sürtülüb yeyilməsini müəyyən etmək üçün çoxlu üsullar mövcuddur. Bunların arasında liftdə və «qaynar layda» 50-80 saat müddətində tədqiqat aparılması daha doğru nəticə verir. «Qaynar layda» istifadə olunan qurğu katalizatorun aktivliyini təyin etmək üçün olan qurğu kimidir (şək. 14.13-ə bax).

Amma burada qaz reaktora aşağıdan yuxarıya doğru verilir.



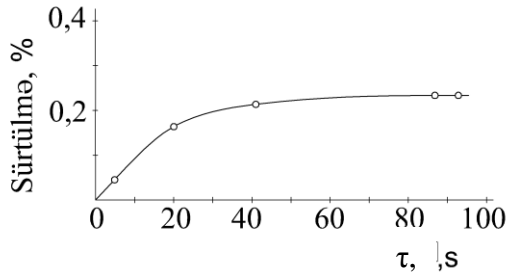
Şək. 14.13. İPQ-1 cihazın sxemi.

1-qapaq; 2-puanson;
3-nümunə; 4-matrisa;
5-ştanq; 6-ox;
7-differensial transformatorun sarğısı; 8-gövdə; 9-yay.

Bir qayda olaraq sürtülmədən yeyilmə hava iştirakı ilə orta temperaturda aparılır. Müəyyən vaxt ərzində kütlənin sürtülüb yeyilməsi J (% ilə), katalizatorun çəkisinin azalmasının Δm_{kat} katalizatorun ilk çəkisinə m_{kat} olan nisbəti ilə hesablanır.

$$J = \Delta m_{kat} \cdot 100 / m_{kat} \quad (14.39)$$

Şək. 14.14-də hissəcikləri qeyri-düzgün formada olan sürtülməyə qarşı davamlı KS tipli vanadium katalizatorunun vaxtdan asılı olaraq sürtülüb yeyilməsi göstərilmişdir. Əvvəlcə 20-25 saat müddətində katalizator hissəciklərinin sınaqdan keçirilməsindən sonra sürtülüb yeyilmə dərəcəsi hər bir ay üçün 1% təşkil edir. Kontakt kütlənin sürtülüb yeyilməsini tez bir zamanda müəyyən etmək üçün bir sıra başqa üsullar da mövcuddur.



Şək. 14.14. Vanadium kontakt kütləsinin vaxtdan asılı olaraq sürtülüb yeyilməsi.

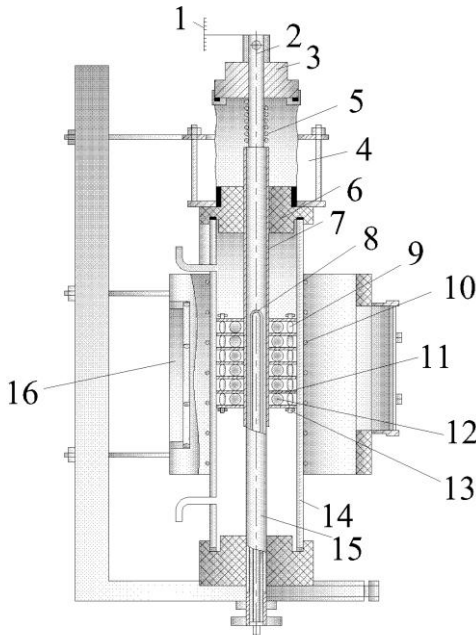
Reaksiya şəraitində katalizatorların tədqiqi.

Kataliz şəraitində mexaniki davamlılığın müəyyən olunması ilə katalizatorların keyfiyyəti haqqında daha düzgün məlumat əldə etmək olar. Birbaşa reaksiya şəraitində katalizatorun mexaniki davamlılığını müəyyən etmək üçün istifadə olunan cihaz şək. 14.15-də göstərilmişdir.

Üç qranuldan ibarət olan katalizator nümunəsi (12) reaktorun (14) yayına (15) yerləşdirilmiş deşikləri olan boşqabların (11) arasına qoyulur. Reaktor şəffaf optiki kvardan hazırlanmışdır və spiral (10) vasitəsilə qızdırılır. Sıxılma təsiri ölçü yayı (5) və oymaq (2) vasitəsilə yaradılır və oymaq (7) və boşqablar vasitəsilə nümunələrə ötürülür. Boşqablar arasında olan nümunələrin müxtəlif vaxtlarda parçalanmasından əmələ gələn əyilmənin qarşısını almaq üçün boşqabların arasına üç oymaq (9) yerləşdirilir ki, bunlar da boşqabların vertikal yerdəyişməsinin qarşısını alır.

Yayın sıxılma dərəcəsi sıxıcı oymağın (2) irəli hərəkəti ilə müəyyən edilir və göstərici ilə qeyd olunur. Oymaq (7) reaktorun tıxacından (6) çox asan keçir. Qayqa (3) və tıxac (6) möhkəm geydirilmiş silfon (4) vasitəsilə sistemdə germetiklik yaradırlar. Reaktor axınlı katalitik qurğunun karkasına bərkidilir və istiliyi əks etdirən silindrik örtük vasitəsilə istilik itkisinin qarşısı alınır. Reaksiya zamanı dənələri birbaşa müşahidə etmək üçün istiliyi əks edən pəncərələrdən (16) istifadə olunur. Reaksiya zonasında

temperaturu tənzimləmək və nəzarət etmək üçün termocüt (8) və PSR-1 tipli özüyazan cihazdan istifadə olunur.



Şək.14.15. Reaksiya şəraitində katalizatorların mexaniki möhkəmliyini müəyyən etmək üçün cihazın sxemi.

- 1-şkala; 2, 7, 9-oymaqlar;
 3-qayqa; 4-silfon; 5-ölçücü yay;
 6-tıxac; 8-termocüt;
 10-spiral; 11-deşikləri olan boşqab; 12-nümunə;
 13-istilik əksətdiricisi;
 14-kvardan hazırlanmış reaktor;
 15-mil; 16-pəncərə.

Sınaq üsulu aşağıdakılardan ibarətdir. Reaktoru doldurduqdan və qızdırdıqdan sonra reagentlərin reaktora verilməsinə başlayırlar və yayların müəyyən dərəcədə sıxılmasını əldə edirlər. Əksetdiricinin pəncərələrindən baxmaqla parçalanmayan qranulların sayı vizual olaraq qeyd edilir.

14.8. Katalizatorların tədqiqində fiziki-kimyəvi üsullar.

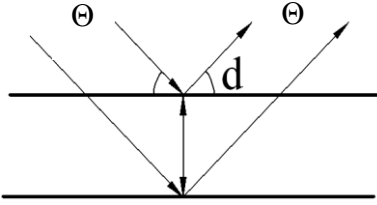
Katalizatorların tədqiqində rentgenquruluş analiz – Rentgenquruluş üsul əsasən kristallik katalizatorların tədqiqində ən çox istifadə edilən metodlardan biridir. Bu üsul katalizatorun faza tərkibi, qəfəsə sabiti və onun deformasiyası, dispersliyi, katalizatorların hazırlanma və işləmə mərhələsində kontakt kütlələrin formalaşması və s. haqqında qiymətli məlumat verir.

Rentgenquruluş metodunun köməyi ilə çox hallarda katalizatorun real komponentlərini və onların quruluşunu təyin etmək olur. Əsasən çox komponentli sistemlərdə bu metodun istifadə edilməsi daha əlverişlidir. Rentgen şüalanmanın dalğa uzunluğu kəmiyyətə kristallarda atomlararası məsafə yaxın olduğuna görə rentgen şüaları üçün kristalların difraksiya qəfəsi üç ölçülüdür. Kristaldan rentgen şüası keçdikdə difraksiyon xəttlər yaranır.

Hər bir kristallik maddənin tam eyni elementar özəyi (paralepiped) ayırmaq olar, hansı ki, üç ölçülü fəza quruluşunu təyin edir. Həndəsi elementar özəyi üç vektorla a , b , c , və altı skalyar kəmiyyətlə a , b , c , α , β , γ xarakterizə etmək olar.

Bütün kristallik maddələr yeddi sinqoniyaya bölünürlər: kubik, tetraqonal, heksaqonal, romboedrik, rombik, monoklinik və triklinik olurlar.

Kristalın hər bir atomlarından düz xətt və müstəvi keçirmək olar. Paralel müstəvilər oxşarlıq təşkil edir, müstəvilərarası məsafəni α_i xarakterizə edir. Seçilmiş sistemə nisbətən oxşar müstəvilərin səmtləşməsi koordinatın kristallik indeksləri



Şək. 14.16. Rentgen şüalarının diffuziyası zamanı düşən və əks olunan dalğalar.

(h, k, l) ilə xarakterizə olunur və kristalın quruluşunun tərkibində indekslərlə h_i, k_i, l_i , ilə elementar özəyin parametrləri $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ və müstəvilərarası məsafə arasındakı əlaqədən irəli gəlir. Kub şəkilli sistemlər üçün bu əlaqə aşağıdakı sadə tənliklə ifadə olunur.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{a^2} \quad (14.40)$$

Burada,

a - elementar özəyin tili (qəfəsənin parametri).

Rentgen şüaları kristallik maddə ilə qarşılaşdıqda difraksiya zolağı (rentgenoqramma) yaranır, zolağın intensivliyinin maksimumu Vulf-Breqq tənliyi ilə ifadə olunur.

Burada,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (14.41)$$

λ - rentgen şüaların dalğa uzunluğu;

n - difraksiya dərəcəsi (tam ədəd);

d - müstəvilərarası məsafə;

θ - şüa sınma bucağıdır.

Bərk cisim üzərinə düşən və əks olunan şüanın diffuziyası şəkil 14.16-da verilmişdir.

Dəf olunan şüa birinci dərəcədən ($n=1$) olduqda dəqiq zolaqlar müşahidə olunur. Rentgen şüaları mənbəyi kimi Fe ($\lambda=19.4$ nm), Cu ($\lambda=15.4$ nm), Mo ($\lambda=7.1$ nm) və Ag ($\lambda=5.6$ nm) metal anodlu rentgen borularından istifadə edilir. Rentgen borunun şüalarının dalğa uzunluğu sorğu kitablarında verilmişdir. Sınma bucağı θ - təcrübi yolla, d - kəmiyyəti Vulf-Breqq tənliyi ilə təyin olunur.

Katalizatorların tətqiqində termografiya. Termografik analiz üsulu istilik effekti ilə müşahidə olunan maddələrin kimyəvi əlaqəsinə və ya faza təyininə əsaslanmışdır.

Bərk maddələrin tətqiqində termografiyanın 1903-cü ildən öyrənilməsinə baxmayaraq, heterogen katalizdə A. A. Balandin tərəfindən ancaq 1948-ci ildə tətbiq olunmuşdur. Temperaturun təsirindən kontakt kütlənin parçalanması və faza çevrilməsi zamanı endo- və ekzo- effektlərin əmələ gəlməsi müşahidə olunur.

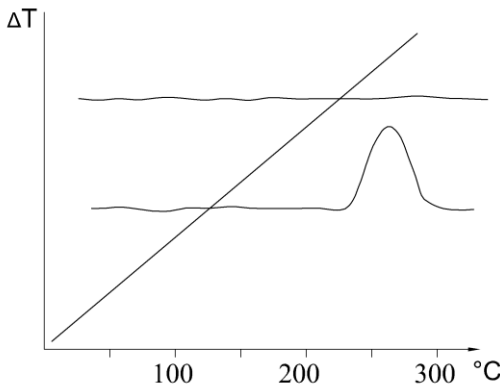
Endo- effektlərin termogramın sıfır xəttinin aşağı, ekzo effektlərin isə termogramın sıfır xəttinin yuxarı hissəsinə meyl etməsi ilə müşahidə olunur.

Ekzo effektlər - amorf haldan kristallikə keçmə, qeyri dayanıqlı modifikasiyanın dayanıqlı polimorfa çevrilməsi, katalizatorun oksidləşməsi, katalizatorun reduksiyası, katalizatorun səthində koksun yaranması və s. müşahidə olunur. Endotermiki effekt-qaz fazanın ayrılması, kontakt kütləyə adsorbsiya olunmuş adsorbatın desorbsiyası, katalizatorun əriməsi və s. olur.

Termografik analiz katalizdən əvvəl və sonra katalizatorun formalaşması, faza çevrilməsinin labüdlüyü, çevrilmə temperaturunun başlanğıc və sonunu, ekzo və endo termoeffektlərin olmasını, prosesin sürətini və müntəzəmliyinin təyininə, çevrilmədə iştirak edən komponentlərin miqdarını, mürəkkəb katalizatorlar formalaşdıqda kimyəvi birləşmənin və ya mexaniki qarışığın olmasını müəyyən edir.

Bir çox katalitik proseslərdə katalizatorun səthində sıxlaşma məhsulları toplanıldığından aktiv mərkəzlər ekranlaşır. Belə katalizatorların regenerasiyası üçün hava oksigeni ilə sıxlaşma məhsulları yandırılır. Regenerasiya müddəti və temperaturunu ancaq termografik tətqiqata əsaslanıb təyin etmək olar.

Xrom katalizatorunun səthində izopropil spirtinin çevrilmə reaksiyasından əvvəl və sonra termografik analiz göstərilmişdir ki, koklaşmanın katalizatorun səthində ekzotermik ef-



Şəkil 14.17. Xrom katalizatorunun termoqramması.

1-katalizdən əvvəl; 2-katalizdən sonra (izopropil spirtinin çevrilmə reaksiyasından sonra).

fekt 250°C - dən başlayaraq, maksimum temperaturda 290°C olur (şəkil.14.17). Buradan görünür ki, katalizdən əvvəl termoqrammada heç bir ekzo və endo effektlər müşahidə olunmur, reaksiya aparıldıqdan sonra termoqrammada müşahidə olunmuş ekzoefekt katalizatorun səthində toplanmış koksün yanmasını ifadə edir.

Termoqramma dəlilləri əsasında katalizatorun regenerasiya temperaturu seçilir.

Elektron mik-roskopu. Elektron mikroskopu – katalizatorun tədqiqi üçün istifadə edilən metodlardan biridir.

Heç bir cihazla mikro obyektlərin təyini mümkün olmadığından elektron mikroskopunun köməyi ilə müəyyənləşdirirlər. Son zamanlar nano hissəciklərin ölçülərinin təyini üçün əvəz olunmaz tədqiqat metodudur.

Elektron mikroskopunun iş prinsipi sadə işıq mikroskopunun sxemi ilə eynidir. Işıq mikroskopunda olan elementlər elektron mikroskopunda elektrik elementləri ilə əvəz olunmuşdur. Bunlar aşağıdakılardır: işıqlandırıcı elektron mənbəyi volfram katodu ilə; şüşə linzalar isə elektromaqnit katukalarla əvəz olunmuşdur.

Elektron mikroskopunda düz və dolay üsulla aparılan tədqiqatlar ilə fərqlənirlər. Kiçik hissəciklərin alışımda müşahidə olunduqda və ya 10^{-5} mm ölçüsündə nazik təbəqə olduqda düz metoddan istifadə olunur.

Katalizatorların tədqiqində İQ-spektroskopiya. Maddələrin quruluşunun təyində istifadə edilən fiziki metodlardan biridir. Bu metod ilə adsorbsiya olunmuş maddənin vəziyyəti haqqında, reagentlər və katalizatorları təşkil edən maddələr arasında əlaqənin təbiətini, adsorbsiya olunmuş kompleksin quruluşunu, katalizatorun səthinin turşu - əsas mərkəzlərini, katalizatorun faza tərkibi və s. təyin etmək olar.

İQ - spektroskopiyanın bərk maddələrin səthinin tədqiqində 1940 – cı ildə A. N. Terenin və 1955 – 1958-ci illərdə Amerika tədqiqatçıları isə bu metodu daha da inkişaf etdirmişlər. XX əsrin ortalarından İQ-spektroskopiya heterogen katalitik proseslərdə səth hadisələrinin tədqiqində çox geniş istifadə olunur.

İki atomlu AB molekulunda A və B molekulları verilmiş şəraitdə müəyyən vəziyyətdə çox möhkəmdir, lakin sət deyildir. Onlar müəyyən ν tezliklə periodik rəqs edirlər, hər iki atomun kütləsi rabitə gücünün elastikliyi ilə təyin olunur.

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m+m')}{m \cdot m'}} \quad (14.42)$$

Burada,

c-ışığın sürəti; *k*-güc sabiti (rabitə gücü və rabitə dərəcəsi, güc sabitinin elastikliyinə müvafiqdir);

m və *m'* - atomların kütləsidir.

Molekula enerjini udduqda rəqsin amplitudası artır. İQ – spektroskopiya infraqırmızı oblastda olan elektromaqnit dalğalarından, istilik şüasından, gözlə görünməyən (adətən 0,8 mk – 25 mk oblastda) enerji mənbəyindən istifadə edilir. Bu şüalanma enerjisi rabitənin qırılmasına yox, ancaq rabitə rəqsinin amplitudasını artırır. Qeyd etmək lazımdır ki, molekulun energetik səviyyəsi əslində kvantlaşmışdır, buna görə də molekula ancaq iki rabitə enerjisi səviyyəsinin arasındakı fərqə müvafiq İQ - şüalanmanın tezliyini udur. Beləliklə, rəqsi amplitudanın artımı müntəzəm yox sıçrayışla artır, yəni molekula göstərilmiş

dalğa uzunluğunun bütün oblastında yox, ancaq konkret dalğa uzunluğuna müvafiq enerjinin müəyyən payını udur.

Hər hansı birləşmənin İQ-spektrini almaq üçün maddə, İQ-şüalanmaya məruz edilir və bu maddənin keçirdiyi hər dalğa uzunluğu işığı ölçmək lazımdır.

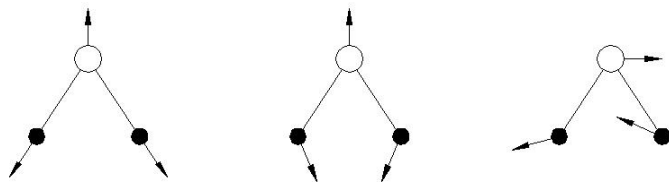
Maksimal udulma kəmiyyəti bəzi rəqs tezliyinə müvafiq olur, iki atomlu molekula üçün müvafiq tənliklə ifadə olunur, hansı ki, verilmiş rabitə üçün ciddi təyinedici xarakteristikası olub və onun udulma zolağı adlanır.

Səth hadisələrini öyrənmək üçün İQ-şüalar qarşısında xüsusi metodla hazırlanmış katalizator və ya adsorbent löhvəsi (maddənin KBr qarışığı ilə nazik təbəqə presləməklə alınır) yerləşdirilir. Bu lövhə səthində adsorbativ molekulu adsorbsiya olunur. İlkin adsorbsiya nəticəsində bu və ya digər rabitənin möhkəmliyi dəyişir, bəzi hallarda rabitənin qırılması da müşahidə olunur. Bunun nəticəsində adsorbsiya olunan maddənin spektri ilkin maddənin spektrindən fərqlənəcəkdir. Adsorbsiya əlaqəsinin gücündən asılı olaraq rabitənin normal rəqsinin yerdəyişməsi olur və ya ilkin maddədən fərqli olaraq yeni udulma zolağı yaranmış olur.

İkiqat rabitə molekulun digər hissələrinə nisbətən simmetrik olduğu halda molekula İQ-şüaları udmur. Buna görə də yüklərin paylanması simmetrikdir. Məsələn, etilenin İQ-spektr oblastında udulma zolağı yoxdur. Çünki, İQ şüalandıqda dipol momenti yaranmır və C - C rabitəsinin müvafiq rəqsi udulma zolağı olmur. Buna əsasən N_2 , O_2 , H_2 və s. simmetrik molekullar İQ-oblastda şüaları udmur.

Normal rəqslərin udulma zolaqları valent və deformatsiya rəqsləri zolağına bölünürlər.

Molekul rəqs etdikdə atomun nisbi vəziyyəti dəyişir. N atomlardan ibarət olan molekula 3 N-6 normal rəqs, xətti molekula 3 N-5 normal rəqsə malik olur. Beləliklə, üç atomlu qeyri xətti molekula, məsələn, H_2O üç normal rəqsə malikdir (şəkil 14.18).

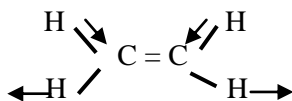


Şəkil 14.18. Su molekulinun normal rəqsi.

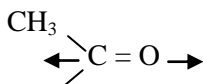
- a) Valent simmetrik;
- b) Deformasiya simmetrik;
- c) Valent antisimmetrik;

ν_s - rəqsi O-H rabitənin dartılmasına çıxaran valent simmetrik rəqslərdir. δ_s - rəqsi, valent bucağının dəyişməsi ilə əlaqədardır və deformasiya simmetrik rəqs, ν_{as} - rəqsi atomun qeyri simmetrik dəyişməsi.

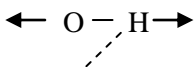
Valent rəqsində atomların hərəkəti valent rabitə (ν) uzunluğu boyu, deformasiyasında isə iki rabitə arasındakı (δ) bucaq kəmiyyəti qədər dəyişir. Aşağıda bəzi rəqslərin formaları verilmişdir. Hər iki rəqslər simmetrik və assimmetrikə bölünürlər. Bəzi atom qrupların rəqsi verilmişdir.



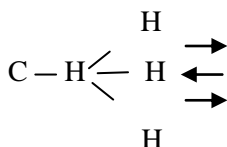
CH_2 - qrupun assimmetrik valent rəqsi.



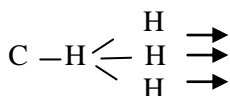
$\text{C}=\text{O}$ qrupun valent rəqsi.



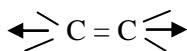
O-H qrupun valent rəqsi.



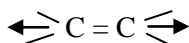
CH_3 qrupun assimmetrik valent rəqsi.



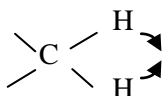
CH₃ qrupun simmetrik valent rəqsi.



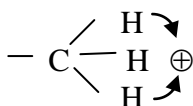
C-C qrupun valent rəqsi.



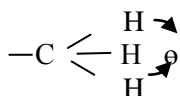
C=C qrupunda



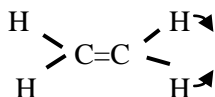
CH₂ qrupun deformasiya rəqsi.



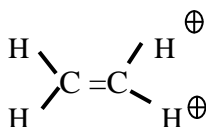
CH₃ qrupun assimetrik deformasiya rəqsi.



CH₃ qrupunun simmetrik deformasiya rəqsi.



Müstəvi deformasiya rəqsi.



Qeyri səthi deformasiya rəqsi.

+ və - işarələr müstəvi və perpendikulyar vəziyyətdə rəqsləri göstərir.

Bəzi karbohidrogenlər üçün xarakterik rəqs tezlikləri məlumdur. Məsələn, parafinlər üçün rəqs tezlikləri 2800 – 3000 sm⁻¹, CH₃⁻, CH₂⁻, CH⁻ qruplarında C-H rabitəsinin valent rəqs tezliyi olefinlər üçün 1650 sm⁻¹ (C=C) oblastda rəqs tezlikləri

olur. Oksidlər üçün əsasən $\text{Me}=\text{O}$ $900\text{-}1000\text{ sm}^{-1}$, Me-O-Me üçün isə $600\text{-}800\text{ sm}^{-1}$ oblastda olur.

Ümumi halda spektrlərin ardıcıl təhlilini aşağıdakı kimi vermək olar.

1. $2850\text{-}1850\text{ sm}^{-1}$ oblastında olan zolaqları C-H, C=C rabitəsinə, karbon turşusunun, hidroxinonun, α – amin və ya amin turşuların rəqs tezliklərini müəyyən etmək olar.

2. $1850\text{-}1400\text{ sm}^{-1}$ oblastında olan zolaqların tezlikləri C=C rabitəsinin rəqsini, CH-deformasiya rəqsini, karboksilol, karbonil, anhidrid, nitro-, benzol həlqəsi və s. ifadə edir.

3. Fərdi və mürəkkəb metal oksidlərinin $1000\text{-}900\text{ sm}^{-1}$ $\text{Me}=\text{O}$, $800\text{-}600\text{ sm}^{-1}$ isə Me-O-Me oblastda xarakterik zolaqlardır.

Bu göstərilənlər müəyyən qədər ümumiləşdirilmişdir. Daha dəqiq tədqiqatlar üçün hər bir molekulanın İQ bütün oblastında olan zolaqların intensivliklərini nəzərə almaq lazımdır.

İQ - spektrlərin ölçülməsində spektrofotometrədən Perkin Elmer-457 və başqa cihazlardan istifadə edilir.

Cihazın əsas bölmələri - şüalanma mənbəyi, monoxromotor, şüalanma qəbuledici və ölçən hissələrdir.

Monoxromotor üç avtomatik bir-birini əvəz edən LiF, NaCl, KBr prizmalardan ibarətdir, şüalanma mənbəyi silit oxundan, qəbuledici -termoelementdir. Cihaz xüsusi proqramlaşmış mexanizmi ilə bütün spektri avtomatik qeyd edir.

Heterogen katalizdə İQ - spektroskopiyaya tətbiqinin müvəfəqiyyəti katalizator nümunəsinin hazırlanma keyfiyyətindən çox asılıdır. Katalizator nümunəsi böyük səthə və şüanı yaxşı keçirmə qabiliyyətinə malik olmalıdır. Sonuncu katalizator hissəciklərin ölçüsündən yüksək dərəcədə asılıdır. Hissəciklərin diametri nazik təbəqədə İQ - şüaların dalğa uzunluğundan az olduqda udulma spektrlərinin keyfiyyəti yüksək alınır. Adətən hissəciklərin ölçüsü 5 mk çox olmadıqda buna nail olmaq olar. Bir qayda olaraq sadə mexaniki xırdalamaqla belə kiçik ölçülü hissəcikləri almaq çox çətinidir.

İQ - spektroskopiya adsorbsiya olunmuş molekulun tədqiqi üçün nümunələrin hazırlanmasının aşağıdakı üsulları vardır.

1. Çökmə üsulu. Bu üsulda məhlul halogen duz nümunəsinin (LiF, KBr) üzərinə çökdürülür. Həllədiçi buxarlandıqdan sonra nümunənin üzərində hissəciklərin nazik təbəqəsi qalır. Nümunə hazır olduqdan sonra təyin olunur.

2. Sedimentasiya metodu. Bu metodda bərk hissəciklər çox xırdalandıqdan sonra distillə suyu ilə qarışdırılır. Bəzi hallarda həllədiçi kimi aseton dan da istifadə edilir. Alınmış suspenziya silindrik qabda saxlandıqdan sonra iri hissəciklər çökür. Məhlulun yuxarı hissəsi sentrifüqadan keçirilir. Alınmış çöküntü qurudulduqdan sonra hissəciklərin halogenli löhvə üzərinə keçirilir.

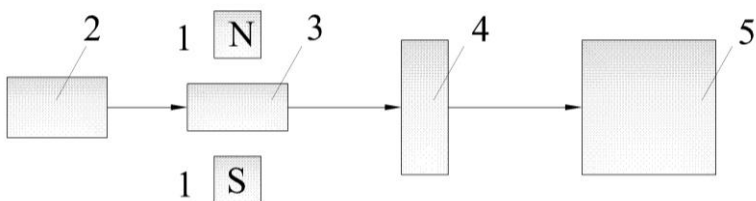
3. Presləmə üsulu. Nümunənin inert daşıyıcı ilə preslənməsi iki variantda aparılır. 1) KBr ilə birlikdə presləmə; 2) katalizator inert örtük üzərinə köçürüldükdən sonra preslənməlidir.

Hazırda kimyəvi proses zamanı gedən reaksiyaların mexanizmini öyrənmək üçün İQ - spektroskopiyadan istifadə edilir. Bunun üçün yüksək temperatura davamlı küvet və xüsusi löhvələrdən istifadə edilir.

Heterogen katalizatorların tədqiqində EPR. Elektron paromaqnit rezonans üsulundan kimyəvi və fiziki-kimyəvi tədqiqat üsulu kimi təcrübədə katalizatorların tədqiqində çox geniş istifadə olunur.

EPR-də elektronun xassələrindən, hansı ki, digər elementar hissəciklər (proton, neytron) maqnit momentinə və hərəkət miqdarın xüsusi momentinə malikdir.

EPR spektrometrin işləmə və konstruksiyası (şəkil 14.19) aşağıdakı kimidir.



Şəkil 14.19. EPR spektrometrin blok sxemi.

1-elektromaqnit; 2-elektromaqnit şüalanma mənbəyi; 3-tədqiq olunan maddənin yerləşdiyi qab-rezonator; 4-qəbuledici; 5-enerji udulmanın qeyd edicisi.

EPR spektrometrin konstruksiyasının xüsusiyyəti bilavasitə rezonans şəraitindən

$$h\nu = g\beta H$$

irəli gəlir.

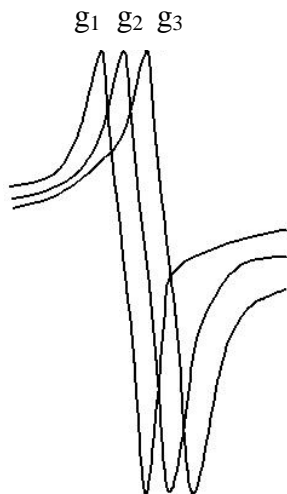
Burada,

g-spektroskopik parçalanma faktoru və ya *g*-faktor;

v- maqnit momenti; β -Bor momenti; *h*-Plank sabiti; *H*- Maqnit sahəsidir.

3-rezonator blokunda yerləşdirilmiş nümunə üzərində elektromaqnit şüaları düşdükdə elektromaqnit sahənin təsirindən nümunədə həyəcanlanma müşahidə olunur. Bu qəbuledici tərəfindən qəbul edilib zolaq formasında qeyd edilir. Heterogen katalizatorun tərkibini elementlərin valent dəyişməsindən irəli gələrək *g*-faktorun göstəricisi dəyişir.

Məsələn, Al_2O_3 üzərində molibdenin dəyişməsini aşağıdakı kimi (şəkil 14.20) göstərmək olar.



Şəkil 14.20. Molibdenin EPR - i

Katalizatorun səthini elektrofiziki tədqiqi. Heterogen katalitik reaksiyaların mexanizminin öyrənilməsində konduktometrik üsullardan geniş istifadə edilir. Bunlar yarımkəçirici katalizatorların elektrikkeçiriciliyi və elektronun çıxış işi ilə ölçülür.

Yarımkəçiricinin elektrik keçiriciliyi (σ) sabit cərəyanda dördzondlu kompensasiya metodu ilə ölçülür (şək.14.20). Üçüncü (3_3) və dördüncü (3_4) zond arasında elektrik cərəyanının olmasına xarici elektrik hərəkət qüvvəsi (EHQ) hesabına nail olunur. Kontakt müqavimətin olmamasına belə yolla keçid nail olunur. Xüsusi elektrik keçiricilik aşağıdakı tənliklə hesablanır.

$$\sigma_{xüs} = \frac{U_{et}}{U_z \cdot R_{et}} \cdot \frac{l}{S} \text{ om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$$

Burada,

R_{et} - etalon müqavimət, om;

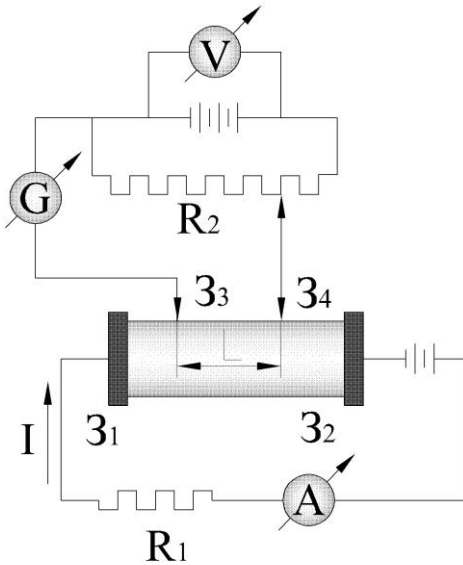
U_{et} - etalon müqavimətin gərginlik düşüğü, V;

U_z - zondlararası potensiallar fərqi, V;

l - zondlararası məsafə;

S - katalizator həbinin en kəsiyinin sahəsidir, sm^2 .

İstifadə edilən metod ilə xüsusi elektrik keçiriciliyini $1-10^{-8} \text{ om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$ intervalında ölçməyə imkan verir.



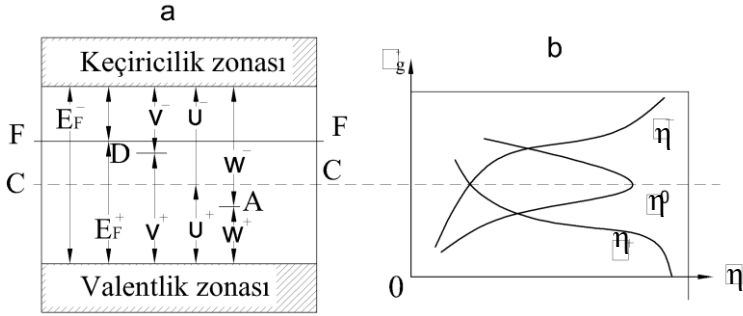
Şək.14.21. Zond metodu ilə yarımkəçiriciliyin sabit cərəyanda ölçülməsi sxemi.

3_1 və 3_2 verilən, 3_3 və 3_4 - kompensasiya olan cərəyan zondları, R_1 və R_2 müqavimətlər, 1 - elektrik cərəyan.

1928-ci ildə S.Z.Poqinskiy və A.F.İoffe qeyd etmişlər ki, keçiriciliyin elektronların sayı ilə katalitik aktivlik arasında əlaqənin olması mümkündür.

Sonralar F.F.Volkenşteyn bu əlaqənin olmasını daha da genişləndirərək bir çox asılılıqların olmasını qeyd etmişdir.

Volkenşteynə görə xemosorbsiya olmuş hissəcik ilə oksid-yarımkeçirici arasında 1) "zəncir" rabitə; 2) "möhkəm" akseptor rabitə; 3) "möhkəm" donör rabitə. Birinci halda xemosorbsiya olunmuş hissəciyin elektrod qəfəsənin kationun və ya qəfəsənin anionun elektronu xemosorbsiya olunmuş hissəciyə cəzb olunur. Burada sistem neytral olur.



Şəkil 14.22. Yarımkəçiricinin sahə sxemi (a) və yarımkəçiricinin qadağan olunmuş sahəsində F-F Fermi səviyyəsinin vəziyyətini dəyişdikdə adsorbsiya olunmuş hissəciklərinin qatılığının dəyişməsi (b).

İkinci halda kationda xemosorbsiya olmuş elektron yarımkəçiriciliyin sərbəst elektronu ilə əlaqələnərək qəfəsə ilə kimyəvi əlaqə yaranır.

Üçüncü halda atom (və ya molekula) qəfəsənin anionu üzərinə adsorbsiya olur və yarımkəçiriciliyinin sərbəst deşiyi ilə əlaqələnir. Xemosorbsiya olunmuş molekula qadağan olunmuş sahədə lokal A və D energetik səviyyələr vardır (şək.14.22).

Adsorbsiya: η^0 - "zəif", η^- - "möhkəm", donör, η^+ - "möhkəm" akseptor, C-C qadağan sahənin ortası.

"Möhkəm" akseptor rabitəsinin əmələ gəlməsi elektronun akseptor səviyyəsinə A, "möhkəm" donör rabitənin ya-

ranması-donor D səviyyədən elektronun qoparılması, statistikasına görə səthdə hissəciyin nisbi saxlanması, “zəif” (η^0), “möhkəm” akseptor(η^+) və “möhkəm” donor əlaqəsi (η^-) aşağıdakı tənliklərlə ifadə olunur.

$$\eta^0 = \frac{N^0}{N} = \frac{1}{1 + \exp\left\{\left[V^+ - E_F^+\right] \div kT + \exp\left(W - E_F^-\right) \div kT\right\}}$$

$$\eta^+ = \frac{N^+}{N} = \frac{\exp\left[\left(V^+ - E_F^+\right) \div kT\right]}{1 + \exp\left\{\left[V^+ - E_F^+\right] \div kT + \exp\left(W - E_F^-\right) \div kT\right\}}$$

$$\eta^- = \frac{N^-}{N} = \frac{\exp\left[\left(V^- - E_F^-\right) \div kT\right]}{1 + \exp\left\{\left[V^- - E_F^-\right] \div kT + \exp\left(W - E_F^-\right) \div kT\right\}}$$

Burada,

N^0, N^+, N^- - bu halda səthdə olan hissəciklərin sayı;

V^- - donor lokal D səviyyədən keçirici sahəyə qədər məsafə;

V^+ - akseptor lokal A səviyyədən valent sahəyə qədər məsafədir.

E_F^+, E_F^- - Fermi səviyyədən keçirici və valent sahəyə qədər müvafiq olaraq məsafədir. (Beləliklə, $E_F^+ + E_F^- = E_g$ qadağan olunmuş sahənin endir).

Beləliklə, $\eta^0 + \eta^+ + \eta^- = 1$ olur. Bu tənliklərdən görünür ki, elektronun yaranmış tarazlıq halında səthdə hissəciklərin xemosorbsiya formasının nisbi tərkibinin miqdarı Fermi səviyyəsinin vəziyyəti ilə təyin olunur. Bu tənliklərə əsasən Fermi səviyyəsinin qadağan olunmuş sahədə valent sahədən keçirici sahələrə η^0, η^+ və η^- kəmiyyətlərin dəyişməsi şəkil 14.22 - də göstərilmişdir. Əgər fərz etsək ki, katalitik aktivlik xemosorbsiya olmuş hissəciyin tərkibi ilə təyin olunursa, aktivliyin Fermi səviyyəsi ilə əlaqələndirilən tənliyi almaq olar. Fermi səviyyəsinin valent sahədən keçirici sahəyə keçdikdə katalitik aktivlik artır, azalar və ya maksimumdan keçə bilər.

Elektrik keçiriciliyi ilə yanaşı elektronun çıxış işindən istifadə edərək katalizatorun aktivliyi haqqında fikir söyləmək olar.

Elektronun çıxışı-vakuumda Fermi səviyyəsindən elektronun enerji keçirməsidir, yəni, kristaldan elektronu qoparmasının orta statistik işidir.

Ən çox yayılmış üsul elektronun çıxış işinin ölçülməsi – kontakt potensiallar fərqi (KPF) və ya Kelvin üsuludur. Bu üsulda iki paralel löhvələrin çıxış işi φ_1 və φ_2 kondensator tutumu C əmələ gətirir. Bunlar bir-birilə həssas ampermetrlə A və xarici sahə mənbəyi ilə əlaqələndirilmişdir (şəkl.14.22). Kontakt potensiallar fərqi $v_{1/2}$ löhvənin çıxış işinin fərfinə müvafiqdir.

$$e(V_1 - V_2) = \varphi_1 - \varphi_2 = e V_{1/2}$$

Əgər löhvələr birləşdirilib və ona kənarından gərginlik verilmirsə, onda onlar arası potensial fərqi $V_{1/2}$ kontakt potensial fərfinə bərabər olur. Vahid səthə gələn yük

$$\rho = V_{1/2}/4\pi d$$

Burada,

d - lövhələrarası məsafədir.

Lövhələrarası məsafə dəyişdikdə kondensatorun tutumu dəyişir. $V_{1/2}$ əmiyyəti sabit olduğundan tutumun dəyişməsi ρ dəyişməsinə gətirib çıxarır.

Elektronun çıxış işinin φ_1 təyinində titrəyiş kondensator üsulunda löhvələr birinci mexaniki titrədilir adsorbsiya və kataliz zamanı digəri isə məlum φ_2 hansı ki, adsorbsiya zamanı dəyişmir. Adətən etalon kimi qızıl löhvədən istifadə edilir.

Bir çox işlərdə elektrik keçiricilik və elektronun çıxış işi ilə katalizatorun aktivliyi arasında asılılıq olması müəyyən olunmuşdur. Bu metodların köməyi ilə adsorbsiya olunmuş maddənin proses zamanı hansı yüklə yükləndiyi təyin edilə bilər.

XV Fəsil. NANOKLASTERLƏRİN SİNTEZİ VƏ TƏTBİQ SAHƏLƏRİ.

15.1. Nanotexnologiya.

XXI əsri katalizin nanotexnologiya əsri adlandırmışlar. Nanohissəciklərin əvvəllərdə varlığının labüdlüyünə baxmayaraq, onların sürətlə inkişafına XX əsrin sonunda başlanılmışdır.

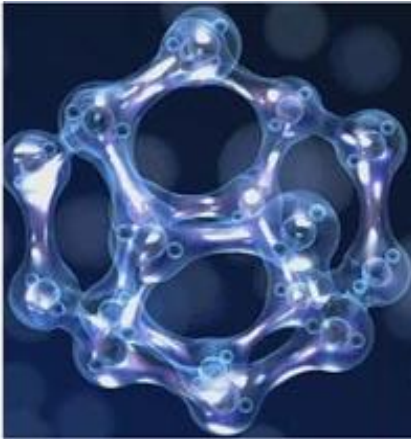
Nanotexnologiya üzrə ilk beynəlxalq konfrans 1993-cü ildə Meksikoda keçirilmişdir.

Dünyanın ən qabaqcıl ölkələrində nanotexnologiyanın inkişafına böyük vəsait ayrılır. Məsələn, ABŞ-da 2004-cü ildə 4 milyard, Yaponiyada 2,5 milyard, Avropada 1,5 milyard dollar və s.

Nanohissəciklərin katalizdə yeri və inkişafı dövrü ədəbiyyatda geniş şərh olunur. Məs. platin hissəciklərin riforminq prosesinə təsiri ətraflı öyrənilmiş və müsbət təsiri müəyyən olunmuşdur.

Nanohissəciklər 1-10 nm ölçüdə olduqda kontakt kütlənin keyfiyyət göstəriciləri dəyişir. Nanoklasterlərdən istifadə edərək yeni katalitik proseslərə və məlum proseslər üçün yeni katalizatorların sintezinə nail olmaq olar.

Nanotexnologiya özünün sürətlə inkişaf mərhələsindədir,



Şək 15.1. Su klasteri.

bu səbəbdən elmin bu sahəsində işlənən terminlərə aydınlıq gətirmək lazımdır. Bunlardan «klaster», «nanohissəcik» və «kvant nöqtəsi»-ni qeyd etmək lazımdır.

Çox hallarda «klaster» termini az sayda atomlardan ibarət hissəciklər, «nanohissəcik» termini nisbətən çox böyük sayda olan atom aqreqlarına aid edilir, «kvant nöqtəsi» anlayışı yarım-keçiriciləri və adacıqlar nəzərdə tutulur. Bəzi hallarda «mono-

hissəcik» və «klaster» anlayışı eyni hüquqlu kimi qəbul edilir. Nanokimya obyektlərinin faza halına görə təsnifatı aşağıdakı cədvəldə (cədv. 15.1) verilmişdir. Məsələn, suyun klasterinin sxemi şək. 15.1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 15.1 Faza halına görə təsnifatı.

Faza halı	Klaster	Nanohissəciklər	Kontakt kütlə
Diametr, nm	$0,3 \div 10$	10-100	100-dən çox
Atomların sayı	$10-10^6$	10^6-10^9	$>10^9$

Nanotexnologiya və nanokimyanın ən mühüm problemlərindən biri hissəciklərin ölçüləri ilə kimyəvi xassələri arasında asılılığının olmasının müəyyən edilməsidir. Metalların nanohissəcikləri üçün iki növ ölçü effektlər qəbul edilmişdir. Effektlərdən biri daxili effektdir ki, bu da hissəciyin kimyəvi xassələrində, səthlərində və hissəciklərində baş verən spesifik dəyişiklərlə bağlıdır. Digəri xarici effektdir ki, bu da daxili effektlə bağlı olmayan ölçüdə asılı qüvvələrin xarici təsirinə cavabdır. Kimyəvi reaksiyada iştirak edən hissəciklərin aktivliklərinin ölçüdə asılılığı, hissəciyin adsorbsiya edən reagentlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində baş verən xassələrin dəyişməsi ilə bağlı olur.

Nanohissəciklərin ölçüləri 1 nm-dən az olan sahənin tədqiqi nanokimyada əsas maraqlı istiqamətlərindəndir.

Nanohissəciklərin ölçüləri sintez metodundan asılıdır. Müəyyən olunmuşdur ki, metal atomlarından alınan nanohissəciklərin kimyəvi və fiziki xassələri bu hissəcikdə olan atomların sayından, formalaşmasından və elektron quruluşun səviyyəsindən çox asılıdır. Natrium atomu (şək. 15.2) misalında göstərilmişdir ki, Na_3 , Na_9 və Na_{19} birvalentlidir, halogenə oxşar Na_7 və Na_{17} klasterləri yüksək aktivliyə malikdirlər. Qapalı elektron örtüyünə malik Na_2 , Na_8 , Na_{18} , Na_{20} nanohissəcikləri ən aşağı aktivliyə malikdirlər. Klasterlərin xassələrinin onların elektron quruluşundan asılı olması yeni kimyəvi hadisələrin yaradılmasına imkanlar



Şək 15.2. NaCl klasteri bağlıdır. Lakin, onların çox vaxt ayrı-ayrılıqda təsirini müəyyən etmək mümkün olmur.

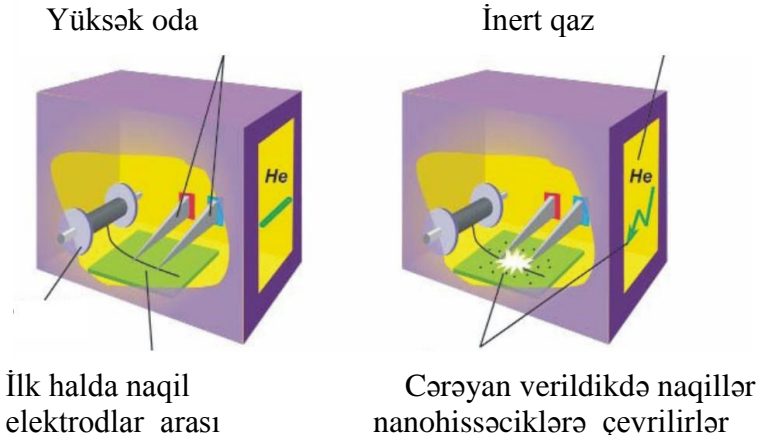
açır.

On minlərlə atomu olan nanohissəciklərin ölçüsü onların aktivliyinə müxtəlif şəkildə təsir edə bilər. Birinci halda hər bir klasterin elektron quruluşunun, ikinci halda isə hissəciyin əhatəsinin həndəsi quruluşunun aktivliyə təsiri əsasdır. Real halda hissəciklərdə elektron və həndəsi quruluşlar bir-birilə

15.2. Nanohissəciklərin sintezi.

Hazırda çoxlu sayda müxtəlif ölçüdə nanohissəciklərin alınma üsulları işlənmişdir. Fiziki və kimyəvi metodlarla nanohissəciklərin sintezini iki qrupa bölmək olar.

- disperqasiya üsulu və ya makronümunələrin xırdalanması;



Şək. 15.3. Elektrik üsulu ilə nanohissəciklərin alınması.

- kondensasiya üsulu və ya ayrı-ayrı atomlardan ibarət olan nanohissəciklərin iriləşməsi.

Dispersiya üsulunda ilkin kütlə nanohissəciyə qədər xırdalanır. Bu metod ilə nanohissəciklərin hazırlanmasında doğrayıcı maşın dayandırıldıqda nanohissəciklərin səth rabitəsi kompensasiya olunmadığından hissəciklər bir-birilə bitişib iriləşirlər. Kristallların iriləşməsini aradan qaldırmaq üçün stabilizatorlar kimi zülallərin molekulyar məhlulları və ya səthi aktiv maddələr əlavə olunur.

Nanohissəciklərin mexaniki xırdalanması üsullarından başqa yüksək cərəyan impulsundan istifadə etməklə alınır (şək.15.3), metal naqillər elektodlara birləşdirib cərəyan verdikdə metal naqillər nanohissəciklərə çevrilirlər.

Amerika alimləri daha ekzotik üsulla nanohissəciklər almışlar. Onlar əncir ağacının yarpaqlarından mikroorqanizmləri (Phodococcus) qızıl məhlulunun içərisinə yerləşdikdə bakteriya kimyəvi reduksiyaedici rolunu oynayaraq diametri 10 nm olan hissəcikləri səliqə ilə bir yerə yığırlar, nanohissəciklər qurulduqdan sonra bakteriyalar yenidən yeni nanohissəciklərin alınması prosesini davam etdirirlər.

Kondensasiya üsulu - bu üsul ilə ayrı-ayrı atomlardan nanohissəciklər alınır. Bu üsulun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, nəzarət olunan şəraitdə ion və atomlardan ansambl yaranır. Ansamblın formalaşma şəraitinin dəyişməsinin proqramlaşdırılması nəticəsində yeni quruluşlu və müvafiq yeni xassəli obyekt alınır. Bu cür yanaşma ilə yeni yarımkeçiricilərin nazik polimer təbəqələrin və yeni mikroprosessorların yaradılmasına nail olmaq olar. Bu



Şək. 15.4. Kondensləşmə prosesində maye damlasının əmələ gəlməsi.

metod ilə atom və molekullarla manipulyasiya etməklə təbii də məlum olmayan (yüz atomlardan ibarət sintetik molekullar, klasterlər) nanomaterial blokları alınır.

Kondensləşmə (latın sözündən condensatio- sıxlaşma, qatılaşma) maddənin qaz halının soyudulması nəticəsində (bərək və ya maye) olur. Şüşə üzərində nəfəs aldıqda şüşə tərləyir, həqiqətdə isə bu şüşə üzərində gözə görünməyən kiçik su damlalarıdır. Əgər otağın temperaturu nəfəsin buxarlarının temperaturundan aşağıdırsa, bu halda soyudulduqda mikrosferik damlalar iriləşib gözə görünən damlalara çevrilirlər (şək. 15.4.)

Kondensləşmə üsulu ilə nanohissəciklərin hazırlanması bu prinsipə əsaslanmışdır. Xammal - makrokütlə əvvəlcə buxarlandırılır, sonra nanohissəcik lazımi ölçüdə alınana qədər əmələ gəlmiş buxar kondensləşdirilir. Nəticədə kompakt maddə ultra-dispersə çevrilir. İon məhlullarından nanohissəciklərin reduksiyası buna oxşar olmasına baxmayaraq bu halda buxardan yox məhluldan istifadə olunur.

Bütün üsullarda nanohissəciklərin alınması üçün xarici mənbədən yüksək enerji axını tələb olunur. Bu metodlar öz növbəsində nanohissəciklərin qeyri-tarazlıq metastabil hala düşməsinə gətirib çıxarırlar. Enerji axını saxlanıldıqda sistem tarazlıq halına qayıtmağa çalışacaqdır.

Bu nə üçün baş verir?

Monokristalların əriməsini və sonradan buxarlanmasını nəzərdən keçirək. Alınmış buxar kəskin soyudulduqda nanohissəciklər yaranır və iriləşirlər. Onlar nizamlanmağa başlayaraq nanoaqreqatda birləşirlər. Belə sistemləri öz-özünə buraxsaq aqreqatlarda nanohissəciklər arası sərhəd tədricən itir və onlar mikrokristallara çevrilirlər. Mikrokristallar uzun müddət buxar halında saxlandıqda onların kiçik və deffektli olanları buxarlanırlar, nisbətən iri və mükəmməllərin isə iriləşməsi sistemdə ilkin monokristal əmələ gələndə qədər davam edir.

Buxar fazada müəyyən miqdarda nanohissəciklər toplandıqda və onların ölçülərinin çox hissəsi 100 nm olduqda sistem

nanohalda olur. Sonradan sistem tarazlıq halına keçdikdə nanohissəciklərin yaranması tamamlanır. Əgər onların qorunması üçün süni şərait yaradılmasa, yaranmış hissəciklər yığcam maddə mərhələsinə keçmiş olurlar.

Biokimya, fotokimya və radiasiya kimya da nanohissəciklərin buxardan kondensləşmə ilə yox məhluldan xüsusi şəraitdə hissəciklərin bitişməsinin və məhlul ilə reaksiyanın qarışması halında aparılır.

Kimyəvi metod ilə nanohissəciklərin sintezinin ətraflı tədqiqi daha önəmlidir.

15.3. Nanohissəciklərin kimyəvi üsulla sintezi.

Kimyəvi reduksiya - ən geniş yayılmış kimyəvi reduksiya üsulu metalların monodispers nanohissəciklərin maye fazada, sulu və qeyri sulu mühidə nanohissəciklərin sintezində istifadə olunur. Metal birləşmələri kimi adətən onların duzlarından, reduksiyaedici kimi alüminidrlərdən, bor hidridlərdən, hidrofosfitlərdən, formaldehidlərdən, çaxır turşusundan istifadə edilir. Bu üsulun geniş istifadəsi onun sadə və əlverişli olması ilə əlaqədardır. Bu üsul ilə gümüşün ölçüsünü $3,3 \div 4,8$ nm, platinin $1 \div 2$ nm, kobaltın $2 \div 4$ nm və başqa metalların nanohissəciklərini almaq olur.

Misal üçün qızıl nanohissəciyin sintezini göstərmək olar. Bunun üçün üç məhlul hazırlanır: a) qızıl hidrogen xlorid turşusunun HAuCl_4 suda; b) suda natrium korbanatın; c) dietil efirdə natrium hidrosulfatı. Sonradan bu üç məhlul 1 saat müddətində 70°C temperaturaya qədər qızdırılır və nəticədə diametri 2-5 nm qızıl hissəciyi alınır. Bu metodun çatışmayan cəhəti kolloid sistemdə alınmış qızıl nanohissəcikdə böyük miqdarda qatışıqların olması və onların azalması üçün reduksiyaedici kimi hidrogendən istifadə olunmasıdır.

Kimyəvi reduksiya çox faktorlu prosesdir. Bu proses oksidləşdirici- reduksiyaedici cütün seçilməsi və onların qatılığından asılıdır.

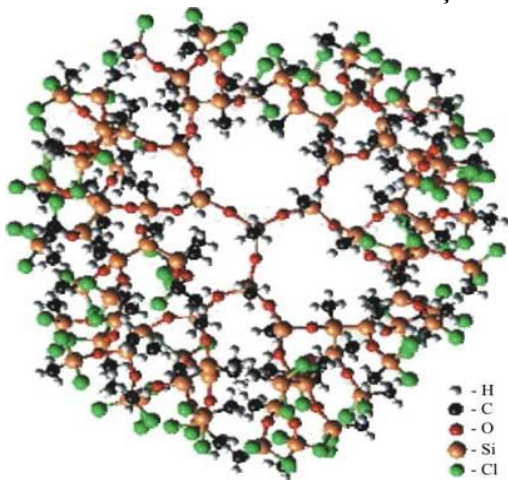
Metal ionlarını reduksiya etmək üçün adətən çox vaxt qələvi metalların tetrahidroboratından (MBH_4), hansı ki, turşu, neytral və qələvi su mühitində reduksiya olunurlar. Keçid və ağır metal kationlarını qələvi metalların hidrobortu ilə reduksiya edirlər.

Geniş tətbiq olunan nanohissəciklərin alınması üçün üzvi həlledicilərdən geniş istifadə edilir. Onlar stabilləşdirici funksiyasını yerinə yetirirlər. Belə həlledicilər nanohissəciklərin sintezində böyük əhəmiyyətə malik olurlar.

Onlar iriləşən kristalların səthinin əlaqələndirilməsini, məhlulda hissəcik atomları ilə kompleks əmələ gətirməsini, reaksiyaya girmə qabiliyyətinə nəzarət edirlər və formalaşan hissəciklərin səthə diffuziyasını tənzim edirlər. Bu göstərilən proseslər temperaturdan, nanokristalın səth enerjisindən, məhlulda temperaturdan, nanohissəciklərin qatılığından, ölçülərindən, səthdə və həcmdə olan hissəciklərin nisbətindən asılı olur.

Dendrimerlərdə reaksiyalar.

Metal və onların birləşmələrinin nanohissəciklərinin alınması üçün mitsellalar, emulsiya və dendrimerlərdən istifadə edilir.



- - H
- - C
- - O
- - Si
- - Cl

Bunlara özünə-məxsus nanoreaktorlar kimi baxmaq olar, müəyyən ölçüdə nanohissəciklər sintez olunur. Bu üsulda ilkin maddə kimi metal tərkibli birləşmələrdən istifadə edilir.

Misal üçün dendrimerlərdə hissəciklərin sintezini nəzərdən keçirək. Dendrimerlər geniş şaxələnmiş makromolekullar olub mərkəzi nüvə, aralıq təkrar olunan və

Şək. 15.5. Dendrimerin quruluş sxemi.

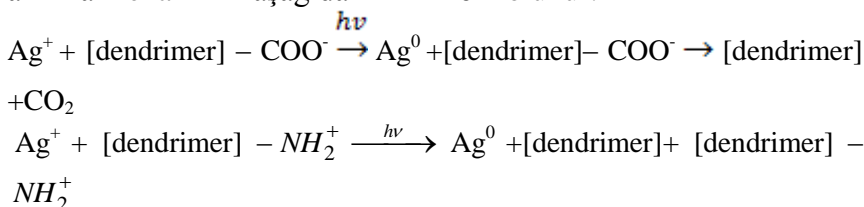
funksional son qruplardan ibarətdir (şək. 15.5.).

Dendrimerlər yeni tip makromolekullar olub, yüksək molekullu kütlə, həcm və faza quruluşlu aşağı özlülüklü məhlullardır. Dendrimerlərin ölçüsü 2-15 nm intervalında dəyişir və təbii nano-reaktorlardır.

Az sayda aralıq manqalar olan dendrimerlər «açıq formalı» və çox sayda olan manqalar sferik üç ölçülü quruluş yarıdırılar. Dendrimerlərin funksional son qruplarını hidooksil, karboksil və karbohidrogen qruplarla əvəz etmək olar.

Dendrimerlərin mikroreaktor kimi istifadə olunması təmsalında gümüş ionunun fotokimyəvi reduksiyasını nəzərdən keçirək. Bu üsulda amin – (-NH₂) və karboksilat (-COO⁻) son qrupu olan dendrimerdən istifadə olunmuşdur.

Təxminən orta ölçüsü 7 nm olan gümüş nanohissəciyin alınma mexanizmi aşağıdakı kimi fərz olunur.



15.4. Radiasiya-kimyəvi reduksiya.

Kimyəvi sistemə yüksək enerji təsiri şəraitində metal nanohissəciklərin alınması yüksək reduksiyaedici elektronların, radikalın və həyəcanlanmış hissəciyin yaranması ilə əlaqədardır. Radiasiya-kimyəvi reduksiyası kimyəvi üsula nisbətən müəyyən üstünlüyə malikdir. Bu üsulla alınan nanohissəciklər yüksək təmizliyə malik olurlar, burada kənar qatışıqlar olmur. Bundan başqa radiasiya-kimyəvi reduksiya ilə nanohissəciklərin sintezini bərk mühitdə və aşağı temperaturda aparmaq olur.

Radiasiya-kimyəvi reduksiya (radializ) üsulu ilə aktiv metal hissəciklərini qeyri adi oksidləşmə dərəcəsinə almaq olur. Yüksək oksidləşmə-reduksiya potensialına malik hidratlaşmış elektron e⁻_{aq} ilə proses belə sxem üzrə gedir $\text{M}^{n+} \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{M}^{(n-1)+}$.

Radiasiya–kimyəvi reduksiyada ilkin atomlar və kiçik metal klasterləri (məsələn: Ag_2^+ , Ag_4^+) alınır, hansı ki, sonradan nanohissəciklərə çevrilirlər. Kimyəvi metodda olduğu kimi onların stabilləşməsi üçün əlavələr daxil edilir.

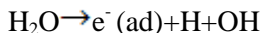
Radializ istifadə etməklə bimetallik və trimetallik nanohissəcik metallarının nüvə örtük quruluşunun alınma üsulu işlənmişdir. Nanohissəciklər iki və daha çox müxtəlif metallardan ibarət olduqda yeni xassəli maddələrin alınmasına maraq artmış olur.

Duz məhlullarını radiasiya reduksiya etməklə alınan nanohissəciklər iki və üç metaldan ibarət olurlar. Məsələn, Au-Hg hissəciyi iki mərhələdə sintez olunur. İlk növbədə radiasiyalı reduksiya ilə 46 nm ölçülü qızıl hissəcikləri alınır. Sonra qızıl zolu $Hg(Cl_4)_2$ və izopropil spirti əlavə olunur. Bunun nəticəsində cıvə ionlarının üzərinə qızıl hissəciklərinin çökdürülməsinə gətirib çıxarır və sonradan radializ zamanı yaranmış sərbəst radikallarla cıvə ionları reduksiya olunur.

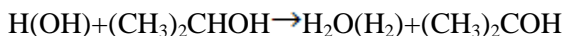
15.5. Fotokimyəvi sintez.

Nanohissəciklərin fotokimyəvi sintezi yüksək aktiv reduksiyaedici elektronlar, radikallar və həyacanlanmış hissəciklərin yaranması ilə əlaqədardır. Bu metodla da yüksək təmizlikli nanohissəcik almaqla yanaşı prosesi bərk mühitdə və aşağı temperaturda aparmaq olur. Məhlullardan fotokimyəvi reduksiya ilə nəcib metal hissəciklərinin alınmasında istifadə edilir. Buna oxşar hissəciklərin müvafiq duzlarının alınmasında mühit kimi onların sulu məhlulundan, spirtdən və üzvi həlledicilərdən istifadə edilir.

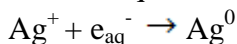
Bu mühitdə işıq təsirindən aktiv hissəciklər alınır.



Spirtlə əlaqələnərək hidrogen atomu və hidroksil spirt radikalı əmələ gətirir.



Solvatlaşmış elektron (həlledici molekullardan dipol momenti ilə əhatə olunmuş elektron) əlaqələnilir, məsələn, gümüşün ionu ilə əlaqələnilir və onu metala qədər reduksiya edir.



İşığın təsirindən fotoreduksiya nəticəsində müəyyən ölçüdə nanohissəciklərin alınma prosesindən başqa iri aqreqatların formalaşması da olur. Aqreqasiya mexanizmi işıq təsirindən yaranan yükün müxtəlif işarəli olması ilə əlaqədardır.

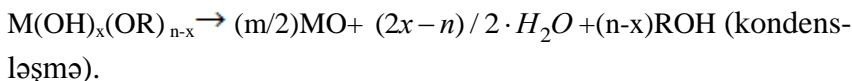
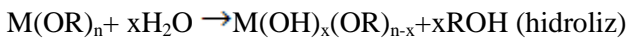
15.6. Zol-gel üsulu.

Bu üsul oksid və sulfatların kimyəvi üsulla nanohissəciklərin alınmasına əsaslanmışdır. Bu halda bu üsul müxtəlif variantda ola bilər. Lakin, sintezin əsası hidrolitik polikondensləşmə prosesidir, gəlin (bərk maddələrlə mexaniki xassə verən quruluşla xarakterizə olunan dispers sistemlər) əmələ gəlməsi zol (nanohissəciklərin kolloid məhlulu) mərhələsindən keçir. Zolun və sonradan gəlin alınmasının iki əsas imkanı mövcuddur:

- hidroliz nəticəsində polimerləşməyə (polikondensləşmə) qadir olan molekulların formalaşması;
- üçlü şəbəkə («qismən gəl») maye mühitində dispersləşmiş (bərabər paylanmış) hissəciklərin formalaşması.

Belə hissəciklər adətən sənayedə istehsal olunan oksidlərdən, eyni zamanda alkooksidlərdən yüksək pH-da (qələvi mühitdə) çökdürməsi ilə alınır.

Metal nanohissəciklərin sintez prosesinin sxemini aşağıdakı reaksiya ilə göstərmək olar.



Burada,
M-metal, R-alkil qrupu.

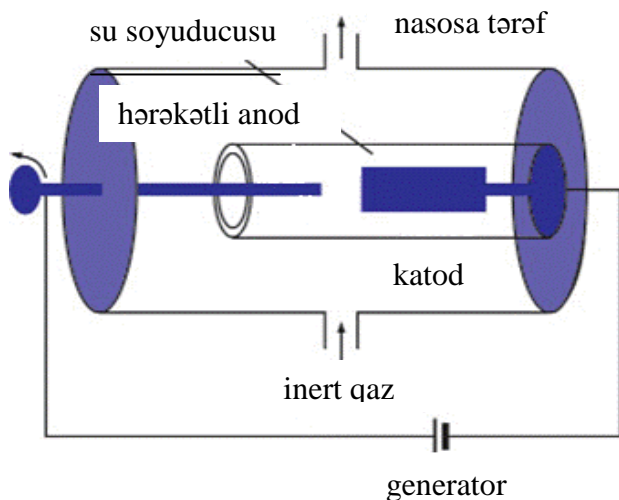
İlkin məhlulun pH-nı dəyişməklə proses katalizatorlaşdırılır. Məhlulun qələviliyi artdıqca molekul zəncirinin şaxələn-

məsi artır. Alkooksid metallarını müvafiq sulfidlərlə $(M(SR)_n$ əvəz etdikdə, hidrogen sulfidlə əlaqələndirib metalsulfid nanohissəciklərini almaq olar.

Zol-gel üsulundan istifadə edərək funksional qrupa malik olan bərk aqreqat halda materiallar almaq olar.

Qrafitin elektroqövs səpələnməsi.

Bu ən çox yayılmış üsuldur və bunun iş prinsipi əsasında inert qaz ilə doldurulmuş kamerada elektrodlar arasında ionlaşmış qaz atomları yaranır. Katod və kamera divarları su və ya maye azot ilə soyudulur. Qövsdə cərəyan 100A, qazın təzyiqi dəfələrlə az və elektrodlarda gərginlik 25-35 V olur. Elektrodlararası plazmanın temperaturu 4000K-ə bərabər olur. Kəskin temperatur fərqiindən karbon atomları plazmanın isti sahəsindən soyuq sahəsinə ötürülür, kameranın divarları və katod səthində kondensləşərək çökür. Bu çöküntünü elektron mikroskopu ilə nəzərdən keçirdikdə hiss və qrafit ilə yanaşı yeni quruluşlu fullerenlər və nanoboruları



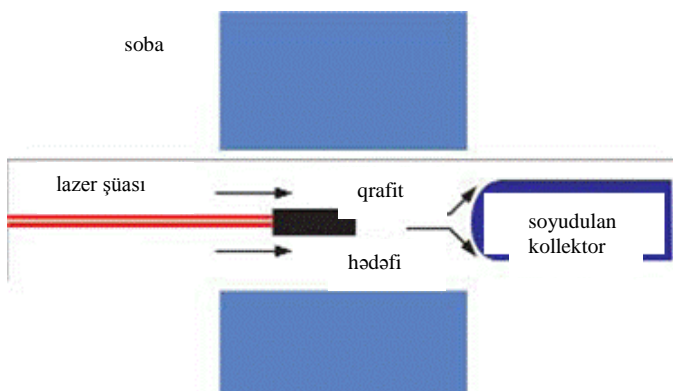
Şək. 15.6. Nanoquruluşlu qrafitin alınma qurğusunun sxemi.

görmək olar. Bu halda qrafit, hiss və fullerenlər olan çöküntü kameranın soyuq divarına, qrafit və nanoboru tərkibli isə katod üzərinə çökür. Nanoquruluşlu karbonun sintez qurğusunun sxemi (şək. 15.6) göstərilmişdir.

Qrafitin lazer buxarlanması qrafit soyudulan kollektor üzərində kondensləşir (şək. 15.7).

Silindrik sobanın ($T = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$) içərisi kvars boruda qrafit nümunə yerləşdirilir. Buraya kiçik sürətlə bufer qaz (helium və ya arqon) nəql olunur. Nümunə 140 MC (meqa coul) enerjili lazer ilə şüalandırılır, impuls vaxtı və fokuslaşmış şüa dəstənin diametri 1,6 mm olur. Termiki tozlaşmış qrafit məhsulu isti sahədən soyudulmuş kollektor səthinə çökür. Alınmış çöküntüdə qrafit ilə yanaşı fullerenlər və nanoborunun da olması müəyyən olunmuşdur. Nanoborunun diametri şüalanmanın gücündən asılıdır.

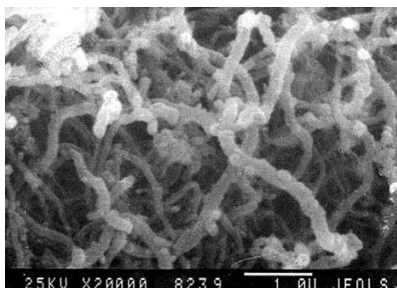
Bu metod ilə verilmiş parametr quruluşlu nanoboruları almaq olur, çatışmayan cəhəti ondan ibarətdir ki, məhsuldarlığı azdır və miqyaslaşdırmaq çətindir.



Şək. 15.7. Lazer buxarlanma ilə alınan qurğunun sxemi.

Buferdən kimyəvi metod ilə çökmə.

Bu metod ilə kütləvi miqdarda və məqsədli karbonlu nanoboruları almaq olur. Bu metod karbon tərkibli qazların isti metallik katalizatorların səthində termiki çökdürülməsinə əsaslanmışdır. Karbon tərkibli qaz qarışığı (adətən azot ilə asetelen və ya metan qarışığı) 700-1000⁰C temperaturda kvarts borudan keçirilir. Metal tozu tigeldə keramik boruda yerləşdirilir. Kimyəvi reaksiya nəticəsində karbohidrogen parçalanır və katalizator səthində daxili diametri 10 nm və uzunluğu bir neçə mikron olan fullerenlər və nanoborular alınır. Nanoboruların həndəsi parametrləri prosesin aparılma şəraitindən (vaxt, temperatur, təzyiq, bufer qazın növü) və eyni zamanda iş disperslik dərəcəsiindən və katalizatorun növündən asılıdır (şək.15.8). Son illərdə katalitik parçalanma ilə nanoquruluşlu karbonların alınması sürətlə inkişaf edir. Bu üsul ilə iri miqyaslı



fullerenlər və nanoboruların alınmasına və sənayedə onların əsasında nanoməhsulların istehsalına geniş yol açılır.

Şək. 15.8. Buferdən kimyəvi üsulla alınan nanoboruların mikroşəkli.

Yüksək səmtləşmiş pirolitik qrafitə mexaniki təsir etməklə qrafen alınır. Kimyəvi üsul tətbiq etməklə qrafitdən qrafen almaq olur. Qrafit mikrokristallarına sulfat və xlorid turşu qarışığı təsirindən oksidləşərək nümunənin sonunda qrafenin karboksil qrupları yaranır. Tionilxlorid köməyi ilə onlar xloridlərə çevrilirlər. Sonradan tetrahidrofuran, tetraaxlor, metan və dixlormetan məhlulunda oktatetsilaminin təsirindən onlar qalınlığı 0,54 nm qrafen duzlarına çevrilirlər.

Bütün metodlarda alınan karbonlu nanoquruluşlu materiallarda qalıt kimi hiss, amorf qrafitin hissəciyi, katalizator istifadə edildikdə metal hissəcikləri olur. Alınmış məhsulların təmizlik

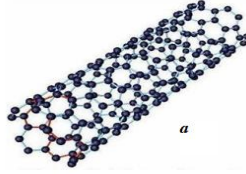
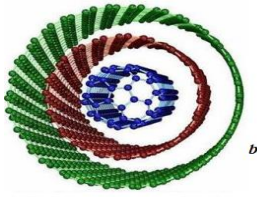
dərəcəsinə artırmaq üçün mexaniki (süzmə, ultrasəs ilə emal, sentrifüqləmə, qızdırılma və s.) üsullardan istifadə edilir.

15.7. Nanomaterialların tətbiqi.

XX əsrin 80-ci illərində Q. Qleyter ilk dəfə olaraq nanomaterial konsepsiyasının tətbiqini irəli sürmüşdür. Ənənəvi nanomateriallardan (kimyəvi element və birləşmələr, amorf maddələr, metallar və onların ərintiləri) başqa, bunlara nanoyarımqeçiriciləri, nanopolimerləri, nanoməsəmli materialları, nanobiomaddələri, supramolekulyar quruluşu və katalizatorları aid etmək olar.

Nanomaterialların nadir xassəsi onların ölçülərinin, əmələ gəlmiş nanohissəciklərin elektron və kvant effekti, eyni zamanda geniş səthə malik olmasıdır. Nanomaterialların fiziki-mexaniki (bərklik, möhkəmlik və s.) xassələrinin texniki cəhətdən maraqlı olması bir neçə nanometrədən 100 nm intervalında olduğundandır. Son zamanlar nitrid və boridlər əsasında hazırlanmış nanomaterialların ölçüləri 1-2 nm və daha da az olunmasını göstərmişlər. Nanohissəciklərin spesifik xassələri sayəsində adi materialların parametrlərinə nisbətən üstün olurlar. Məsələn, nanotexnologiya ilə alınmış metalın möhkəmliyi adi hala nisbətən 1,5-3 dəfə, sərtliyi 50-70 dəfə, korroziyaya qarşı davamlılığı 10-12 dəfə artmış olur.

Nanohissəciklər unikal xassələrə malik olduqlarına görə, sənayedə təbabətdə, kənd təsərrüfatında, maşınqayırmada, katalizatorların istehsalında və s. çox geniş tətbiq sahəsinə malikdirlər. Bununla yanaşı bir çox ekoloji problemlərin müsbət həllində əsas yerlərdən birini tutmuşlar. İntensiv olaraq polimer əsasında hazırlanmış nanokompozisiya materialları elektronika texnologiyasında tətbiq edilir. Məsələn, inteqral sxemli nazik təbəqəli kondensatorlar, qalvanik elementlər üçün bərk elektrolit polimerlərin alınması üçün nanoboruların hazırlanmasında geniş istifadə edilir.



Şək.15.9. Karbon nanoborunun modeli
a) bir divarlı; b) çox divarlı

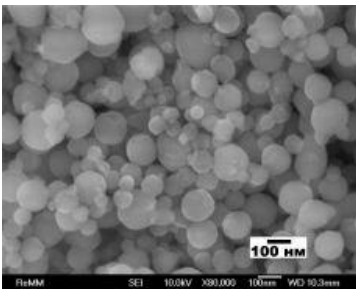
Qrafen-karbon nanohissəciyi atomlar layında və bir-biri-

lə sp^2 rabitə ilə birləşmiş heksaqonal ikili kristallik qəfəsədir. Ona kristal həcmindən ayrılmış qrafit səthi kimi baxmaq olar.

Qrafen nanotexnologiyanın inkişafı ilə əlaqədar olaraq XX əsrdə alındığından onun fiziki və kimyəvi xassəsi az öyrənilmişdir. Qrafen yüksək mexaniki möhkəmliyə və yaxşı istilikkeçirmə qabiliyyətinə malikdir.

Qrafenə gələcəyin nanoelektronikasının əsası kimi baxmaq olar. Qrafendə elektronların hərəkəti mikroelektronikada ən yaxşı material kimi istifadə olan kristallik silisiumdan 100 dəfədən də çoxdur.

Digər sahədə qrafen kimyəvi maddələrdə ayrı-ayrı molekulların təyində həssas sensor kimi istifadə edilir. Məlumdur ki, müxtəlif molekullar donör və akseptor kimi ola bilərlər, bu da öz növbəsində qrafenin müqavimətini dəyişdirə bilər, bu da sensorun iş prinsipidir. Qrafen ionistrlərdə (superkondensator) olan elektrodların hazırlanmasında istifadə edilir. Hazırda müxtəlif ölçülü və xassəli karbonlu nanoboruların hazırlanma üsulları işlənmişdir.



Nanoboruları karbon tərkibli materiallardan yüksək temperaturda kimyəvi reaksiya əsasında almaq olur. Bunlardan:

- qrafitin elektrik qövsü ilə tozlanma;
- buxardan kimyəvi üsulla çökdürmə.

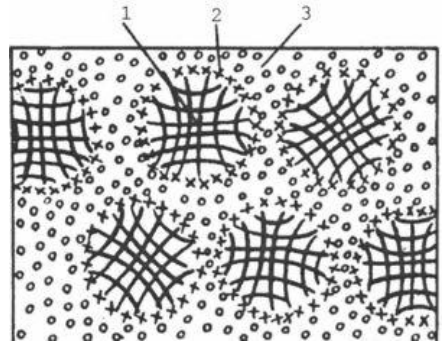
Şək. 15.10. Alüminium tozunun mikroşəkli

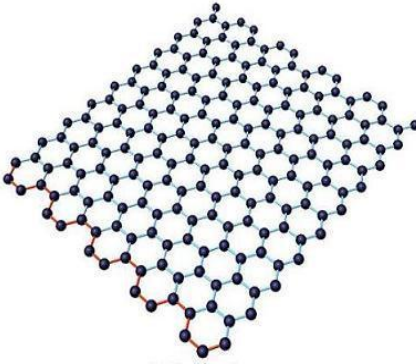
Karbon nanoboruları silindrik quruluşlu diametri birdən onlarla nanometr və uzunluğu bir neçə santimetr bir tərəfi sferik bağlı olan borudur. Nanoborular yarımkeçirici və keçirici ola bilərlər. Aşağıda karbon nanoboruların modeli verilmişdir (şək15.9).

Nanoməsaməli karbon nadir xassəyə malikdir, nanoməsamələr ölçülərinə görə 0,6 nm-dən 4 nm-dən çox dar paylanmışlar, xüsusi səthi 600-1500 m²/q, sorbsiya həcmi 0,5-dən 0,73 sm³/ sm³- olur. Nanoməsaməli karbondan hazırlanmış məmulatlar yüksək elektrik və istilik keçirmə qabiliyyətinə malikdirlər.

Bu nanomateriallar atmosferdən üzvi maddələrin ayrılmasında, sulu məhlullardan hidrozinin və onun metil, dimetil törəmələrinin və başqa zəhərli maddələrin təmizlənməsində, yeni qeyri üzvi membranların hazırlanmasında və superkondensatorlar üçün elektrodların hazırlanmasında geniş istifadə oluna bilərlər. Bununla yanaşı displeylərdə soyuq katod və rentgen boruların hazırlanmasında istifadə olunması təklif olunmuşdur. Metal nanoovuntu və kimyəvi birləşmələrin hazırlanmasında istifadə edilir. Əsas xüsusiyyət ondan ibarətdir ki, aşağı yapışma temperaturunun ($t < 100^{\circ}\text{C}$), əlavə ehtiyat enerjisinin olmasıdır. Nanoquruluşlu ultradispers metal ovuntuları əsasən yüksək davamlılığa malik və çətin əriyən materiallar almaq olur. Nanoovuntular amorf halda olurlar. Maddənin kondensasiya halında amorfliyünün əsas əlaməti odur ki, atom və molekulyar qəfəsəsi yoxdur.

Şək. 15.11. Amorf nanokristallik halın quruluş modeli
1-nanokristal; 2-keçid oblasti,
3-amorf faza qatı.





Amorf cisim izotropdur və ərimə nöqtəsi yoxdur. Temperatur artdıqca maddə yumşalır və maye hala keçir.

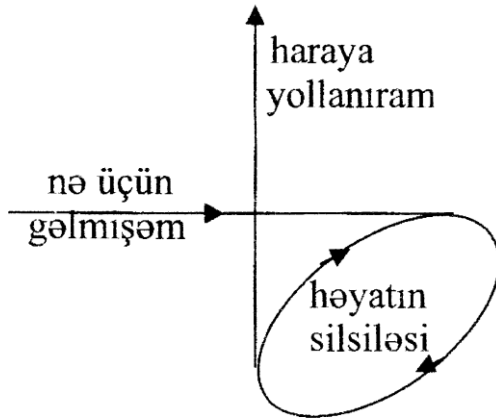
Şək. 15.12. Qrafenitin quruluşu.

Nanokristallar amorf halın qeyri kristallik simmetriyasını təyin edir. Materialın amorf halından nanokristallik hala keçməsi kristallaşma ilə aparılır.

Amorf kristallik halda yüksək möhkəmliyə və yüksək maqnit nüfuz etmə qabiliyyətinə malikdir. Onlar keramik, maqnit və yük keçiriciliyə malik kompozisiya materiallarının hazırlanmasında geniş istifadə edilir. Günəş batareyaları, süzgəclər, yağlayıcı materiallara aşqarlar, diffuzion qaynaq işlərində, elektronikada, optikada və emal sənayesində dünya miqyasında 70%-i nanotozlarla əsaslanmışdırlar.

*Bir saat elm öyrənmək
Altmış illik ibadətdən xeyirlidir.*

Həzrəti Məhəmməd Əleyhissalam



Kirghof (Kirhhoff), Qustav Robert

12.03.1824-17.10.1887



Alman alimi Kirghof Kyoniqsberq şəhərində anadan olmuşdur. Hələ tələbə olanda elmi işlərlə işləməyə başlamışdır. 1847-ci ildə elektrik dövrlərinin tədqiqi şaxələnmiş dövrlərdə cərəyanın axma qanununu kəşf etmişdir (Kirghof qanunu). R.B. Bunzenlə birlikdə elementdə növündən asılı olaraq alovun rənginin dəyişməsinə müşahidə etmişdir. Sonra rəngin dəyişməsi yox, onların spektrlərinin dəyişməsi ilə müəyyən edilməsini göstərmişdir. Bunzen ilə Kirghofun birgə spektral analiz tədqiqatlarına əsaslanaraq rubidium və seziumu ixtira etmişlər. İlk dəfə olaraq kraxmaldan sulfat turşusu iştirakı ilə şəkərin alınmasını müəyyən etmişdir.

1859-cu ildə Prussiya Elmlər akademiyasının iclasında istilik şüalanma qanununun ixtirasını məruzə etdi. 1862-ci ildə «mütləq qara cism» anlayışını və onun modelini təklif etmişdir. 1875-ci ildə Kirghof «Fiziki kimya» elmi jurnalının təsisçisi və yaradıcısı olmuşdur.

Balandin Aleksey Aleksandroviç

20.12.1898-22.05.1967



Akademik N.D. Zelinskinin sevimli tələbəsi Balandin kimyaçı - katalitiklərin məktəbini yaratmış, görkəmli alim olmuşdur. 1943-cü ildə akademiyanın müxbir üzvü, 1946-cı ildə akademik adına layiq görülmüşdür. 1946-cı ildə Stalin mükafatına layiq görülmüşdür. 1937-39-cu illərdə həbs olunmuş, H.D. Zelinskiy (Vernadskiy və Kurnakov ilə) Molotova məktub yazır, Stalinlə görüşərək onu azad edirlər. 1949-cu ildə yenidən həbs olunur və akademiklikdən məhrum olunur. 1953-cü ildə azad olunur və akademik adı bərpa olunur. 1929-cu

ildə yaradıcı və onu bütün dünyaya məşhur edən, multiplət nəzəriyyəsidir. Katalizdə yeni istiqamət “katalizatorların hazırlanmasının elmi əsasları”nın banisidir. Onun rəhbərliyi ilə sənaye əhəmiyyətli sintetik kauçuk üçün monomerlərin alınması, hidrogenləşmə, dehidrogenləşmə, dehidratlaşma, izomerləşmə və b. proseslər üçün katalizatorlar yaradılmışdır. Amerika kimyaçısı Q. Uyanetta Balandini “Kataliz sahəsinin nəhəngi” adlandırmışdır.

Ostvald (Ostwald), Fridrix Vilqelm.

02.09.1853- 04.04.1932

1909-cu ildə Kimya üzrə Nobel mükafatı almışdır.

Alman alimi Fridrix Vilqelm Ostvald Riqada (Tallində) anadan olmuşdur. 1872-ci ildə Derptski Universitetində (Tartu adlanır indi) kimya fakültəsinin tələbəsi olmuşdur. XIX əsrin 70-ci illərində alman alimi üzvi molekulların sintezi, xassələri və quruluşunu tədqiq etmişdir. O dövrlərdə yaddan çıxmış fiziki kimyanın inkişafına böyük təkan verdi. İon dissosiasiya nəzəriyyəsinə əsaslanaraq, Ostvald zəif turşu və əsasların katalitik xassəyə malik olmasını göstərmişdir. Kimyəvi tarazlıq halında düzünə və əksinə gedən reaksiyaların sürəti eyni olur. Ostvald sübut etmişdir ki, katalizator iştirakı ilə reaksiyanın sürəti hər iki istiqamətdə eyni sürətlə artır. Ostvald göstərmişdir ki, sistem az dayanıqlıq halından yüksək dayanıqlıq halına keçir və həmişə tam dayanıqlıq halına nail olur. Bu asılılıq Ostvaldın durulaşma qanunu adlandırılmışdır. Katalitik proseslər sahəsində olan biliyini tətbiq edərək ammoniakın sintezi prosesi üçün hidrogenin istifadəsində katalizator kimi dəmir naqillərini tətbiq etmişdir. 1909-cu ildə Ostvald kataliz sahəsində və kimyəvi tarazlıq və reaksiya sürətinin təmizlənməsinin əsas prinsiplərinin tədqiqinə görə Nobel mükafatı almışdır.



Boreskov Qeorqiy Konstantinoviç
20.04.1907 – 12.08.1984



Q.K.Boreskov 1907-ci ildə Omsk şəhərində mühəndis ailəsində anadan olmuşdur. 1929-cu ildə Odessada kimya institutunu bitirmişdir. 1932-ci ildə kataliz laboratoriyasının müdiri olur. Q.K.Boreskov ilk dəfə olaraq sulfat turşusu istehsalının katalizatorunu sənayedə tətbiq edir. 1937-ci ildə müdafiəsiz elmlər namizədi, 1946-cı ildə «Sulfat turşusu kataliz nəzəriyyəsi» mövzusunda elmlər doktorunu müdafiə edir. 1942-ci ildə SSRİ-Dövlət mükafatına layiq görülür. 1946-1959-cu illərdə fiziki kimya elmi tədqiqat institutunda işləyir. 1953-cü ildə yeni katalizatorların işlənməsinə görə ikinci dəfə SSRİ-Dövlət mükafatına layiq görülür. Sibirdə elmin inkişafı üçün Novosibirskdə 1957-ci ildə Kataliz institutunu yaradır və ömrünün sonuna qədər bu institutun direktoru olmuşdur. 1984-cü ildən bu institut onun adını daşıyır. 1958-ci ildə Sosialist əməyi qəhrəmanı adı ilə təltif olunur. 1972-ci ildə Kataliz üzrə Beynəlxalq konqresin prezidenti olmuşdur. Onun əsas elmi istiqaməti katalizin nəzəriyyəsi və praktikasıdır. Nyu-York, Bolqarıstan və Almaniya elmlər akademiyasının üzvü seçilmişdir.

Bertselius (Berselius), İyens Yakob
20.08.1779-07.08.1848



İsveç kimyaçısı Pyons Yakob Bertselius İsveçin cənubunda Beversund kəndində anadan olmuşdur. Onun atası Linçeningdə məktəb direktoru olmuşdur. 1797-1880-ci ildə Upsal universitetində tibb təhsilini almışdır. Kursu qurtarıqdan sonra Stokholm tibb-cərrahiyyə institutunda assistent, 1807-ci ildə isə kimya və əz-çaçılıq üzrə professor vəzifəsinə seçilmişdir. Onun əsas nailiyyətindən biri-kimyəvi ele-

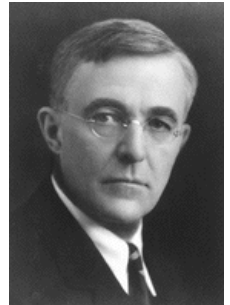
mentlərin atom kütlələrinin sistemini yaratmışdır. Bertselius iki mindən çox elementin birləşmiş tərkibini və 45 kimyəvi elementin atom kütləsini hesablamışdır (1814-1826). Bertselius kimyəvi elementlərin müasir işarələrini vermişdir. Analitik işləri nəticəsində Bertselius İsveç kimyaçısı V.V. Quzenqer ilə yeni elementseriumu (1803), seleni (1817), toriumu (1828) və ilk dəfə sərbəst halda titanı, tantalı, sirkoniumu və silisiumu almışdır. Bertselius elektrokimya sahəsində də öz tədqiqatları ilə tanınmışdır. 1803-cü ildə elektroliz üzrə müəyyən işlər görmüş (V.Qizinqerlə) 1812-ci ildə elementlərin elektrokimyəvi təsnifatını vermişdir. Katalitik proseslərin tədqiqatları əsasında Bertselius (1835) kimyəvi reaktorlarda «üçüncü qüvvə» qeyri elektrolitik hadisələrin qarışmasını ifadə etmək üçün «kataliz» terminini daxil etmişdir. Bertselius müasir kimyaçıların arasında böyük nüfuza malik idi. 1808-ci ildə İsveç Kral Akademiyasının üzvü, 1810-1818-ci ildə isə akademiyanın prezidenti olmuşdur. 1818-ci ildə Bertselius daimi Kral Akademiyasının katibi, ritsari və 1835-ci ildə boron tituluna layiq görülmüşdür.

Ləngmür (Langmuir), İrvinq.

31.01.1881- 16.08.1957

1932-cu ildə kimya üzrə Nobel mükafatı almışdır.

Amerika kimyaçısı İrvinq Ləngmür Nyu-Yorkda anadan olmuşdur. Kolusi-birski universitetinin tələbəsi olmuşdur. 1943-cü ildə mühəndis diplomunu alaraq, Almaniya gedərək Qetting universitetində fiziki-kimyaçı Valter Nernstin rəhbərliyi ilə təhsilini davam etdirir. İlk ixtirası 1916-cı ildə civəli vakuum nasosunun yaradılması olmuşdur. O vaxt məlum olan nasoslardan 100 dəfə güclü idi. Onun ixtirasından közərdilmiş platin məftilinin üzərində müxtəlif qazların dissosiasiyasının tədqiqi əsasında elektirik işıqlanmasının əsası qoyulmuşdur. Onun molekulyar aktivliyinin tədqiqi əsasında adsorbsiya, səth gərginliyi müəyyən olunmuş və monomolekulyar adsorbsiya nəzəriyyəsi-



nin müəllifidir. 1932-ci ildə Ləngmür kimya üzrə “Səth hadisələrinin kimyası sahəsində ixtira və tədqiqatlara” görə Nobel mükafatı almışdır.

Brensted (Bronsted), Yoxannes Nikoladus.

22.02.1879 – 17.12.1947



Dünya fiziki kimyaçısı 1879-cu ildə Bordo şəhərində anadan olmuşdur. 1879-cu ildə Kopenhagen universitetinə daxil olur. 1902-ci ildə magistr, 1908-ci ildə elmlər doktoru olur. 1905-ci ildən Kopenhagen universitetində professor vəzifəsində çalışmışdır. 1930-1947-ci illərdə Kopenhagendə fiziki – kimya institutunun direktoru olmuşdur. Brenstedin əsas elmi işləri kimyəvi kinetika, kataliz və məhlulların termodinamikası olmuşdur. 1923-1929-cu illərdə geniş elmi tədqiqatları əsasında turşu-əsas nəzəriyəsini ifadə etmişdir.

1. Protonun donoru turşu, akseptoru əsasdır.
2. Turşu və əsas cütlükdür.
3. Proton məhlulda sərbəst olmur, o suda H_3O hidroksonium ionu əmələ gətirir.

Brensted turşu və əsasın gücünün nisbətinin miqdarını və onların katalitik aktivliyini müəyyən etmişdir. 1912-ci ildə “fiziki kimya” dərsliyini yazmışdır. 1914-cü ildə Daniya kral elmlər cəmiyyətinin, 1929-cu ildə Amerika elmlər akademiyasının üzvü seçilmişdir. 1928-ci ildə Ersted medalı ilə təltif olunmuşdur.



Vaaqe (Waage), Peter.

29.06.1833 – 13.01.1900

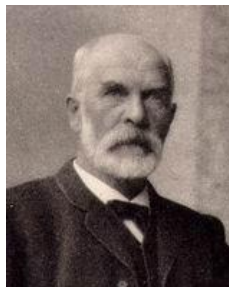
Norveç kimyaçısı P.Vaaqe Flekkefvord şəhərində anadan olmuşdur. Osloda tibb və mineralogiya universitetini bitirdikdən sonra Almaniya və Fransada kimyanı öyrənmişdir. Norveçə qayıtdıqdan sonra 1861-ci ildən kim-

yövi laboratoriyasının müdiri, 1862-ildən Kristianidə universitetin professoru olur. P.Vaaqenin əsas elmi istiqaməti kimyəvi kinetika və kimyəvi termodinamikadır. O, Norveç riyaziyyatçısı Qulberq ilə birlikdə kütlələrin təsiri qanununu və kimyəvi tarazlıq nəzəriyyəsinin əsas müddəalarını irəli sürmüşdür.

Qulberq (Guldberg), Kato Maksimilian.

11.08.1836 – 14.01.1902

Norveç fiziki-kimyəçisi Qulberq K.M. Osloda anadan olmuşdur. Onun elmi istiqaməti fiziki-kimya sahəsində, əsasən termodinamika və kimyəvi kinetika sahəsindədir. Qulberq, Vaaqe-iki alimin səyi sayəsində 1864-1867-ci illərdə kütlələrin təsir qanunu və kimyəvi tarazlıq qanununu yaratmışlar. Onlar göstərmişlər ki, reaksiyanın istiqaməti maddənin kütləsi ilə yox, reaksiyaya daxil olan maddə kütləsinin hasililə təyin olunur. İlk dəfə olaraq fizika və kimyaya ideal bərk maddə anlayışını daxil etmişdir. Bununla yanaşı enerji ilə hal parametrləri temperatura və təzyiq arasında asılılığı müəyyən etmişdir.



Hess (Hess), Qerman İvanoviç.

26.07.1802 – 30.11.1850

Rus kimyaçısı Qerman İvanoviç (Qerman Qenrix) Hess Cenevrədə anadan olub və Rusiyaya köçmüşdür. 1822-ci ildə Derpt (Tartu) universitetinə daxil olur. Universiteti qurtardıqdan sonra Stokholm şəhərinə Bertseliusun laboratoriyasına ezam olunur. Böyük İsveç alimi Hessin elmi işlərinə və onun özünə çox yüksək qiymət verilmişdir. İmperator II Aleksandrın kimya müəllimi olmuşdur. Hess müxtəlif sahələrdə elmi işlər aparmışdır. Telluru gümüş vasitəsilə ayıraraq, gümüş-tellurid mineralı almışdır və onun şərəfinə Qessit adı



verilmişdir. İlk dəfə olaraq xırdalanmış platin üzərində oksigenin hidrogenlə reaksiya-sının sürətlənməsini göstərmişdir. Termodinamikanın banisi kimi, dünyada məşhurlaşmışdır. İstilik cəminin sabitliyi qanununu və kimyəvi proseslərdə enerjinin saxlanması qanununu irəli sürmüşdür. Bu qanuna əsasən reaksiyanın istilik effekti reagentin ilk və son halından asılıdır, getdiyi yoldan asılı deyildir (Hess qanunu). Termodinamikanın ikinci qanununun ixtirası Hessə məxsusdur, yəni neytral duzlu məhlulları qarışdırdıqda istilik effekti olur. Hess ilk dəfə olaraq reaksiyanın istilik effektinə əsasən kimyəvi yaxınlığı hesablamışdır və rus kimya nomenklaturasını yaratmışdır.

Van-der-Vaals (Van-der-Vaals), Yan Dideren.

23.11.1837 – 08.03.1923

Fizika sahəsində 1910-cu ildə Nobel mükafatı almışdır.



Hollandiya fiziki Yan Dideren Van-der-Vaals Leydendə anadan olmuşdur.

1873-cü ildə doktor dərəcəsinə almışdır. Doktorluq dissertasiyası qaz və maye halın fasiləsizliyinə həsr olunmuşdur. Bu əsərə yüksək qiymət verən XIX əsrin görkəmli fiziki Maksvel olmuşdur. Bundan sonra yeni təşkil olunmuş Amsterdam universitetində ilk professor olmuş və təqaüdə çıxana qədər orada işləmişdir. Van-der-Vaals real qazlar üçün tənliyi 1880-ci ildə ixtira kimi “müvafiq hal qanunu” vermişdir. Bu qanun qaz və mayelərin mürəkkəb xarakterini tam ifadə etməsinə baxmayaraq, müəyyən qədər qazların sıxılması üçün təxmini şəraiti təyin edir. Bu qanunu rəhbər tutaraq Şotland fiziki Ceyms Dyuar 1898-ci ildə maye hidrogen, Xeyke Kamerlin Onnes 1908-ci ildə maye helium almışdır.

1910-cu ildə Van-der-Vaals “qazların və mayelərin hal tənliyi”-nə görə Nobel mükafatı almışdır.

Van-der-Vaals Hollandiya kral elmlər akademiyasının, Fran-
sa elmlər akademiyasının, Berlin kral elmlər akademiyasının,
Moskva imperator cəmiyyətinin, Britaniya kimya cəmiyyətinin,
Amerika milli elmlər akademiyasının üzvü olmuşdur.

Vant-Hoff (Vant-Hoff), Yakob Qenrik.

30.08.1852 – 01.03.1911

1901-ci ildə Nobel mükafatı almışdır.

Hollandiya kimyaçısı Yakob Qenrik Vant-Hoff Rotterdam şəhərində anadan olmuşdur. 1871-ci ildə Leyden universitetinin mühəndislik fakültəsinin tələbəsi olur. 1872-ci ildən Bonn universitetinə keçərək F.A. Kekulenin rəhbərliyi ilə kimyanı öyrənməyə başlayır. İki ildən sonra Paris universitetinə keçərək, orada dissertasiya işini qurtarır və Hollandiyaya qayıdaraq Utrext universitetində müdafiə edir. Vant-Hoff-Avaqadro qanunu durulaşmış məhlullar üçün də düzgün olmasını müəyyən etmişdir, yəni, bu ixtiranın əhəmiyyəti ondadır ki, bütün kimyəvi reaksiyalar və canlılar daxilində mübadilə reaksiyaları məhlulda gedirlər. Alim eyni zamanda təcrübə əsasında müəyyən etmişdir ki, Osmos təzyiqi membranın iki tərəfindəki müxtəlif məhlulların qatılıqlarının bərabərləşməsinin ölçüsüdür, zəif məhlullarda qatılıq və temperaturadan asılıdır. Beləliklə, qazların termodinamika qanununa tabe olur. Vant-Hoffun aparılmış tədqiqatları əsasında Svante Arrhenius elektrolitik dissosiasiya qanununun əsasını qoydu. Sonradan Arrhenius Amsterdama gələrək Vant-Hoff ilə birlikdə işləyir. 1907-ci ildə Vant-Hoff və Vilhelm Ostvald ilə birlikdə “fiziki kimya” jurnalının yaradılmasında aktiv səy göstərirlər. Vant-Hoff 1901-ci ildə “Məhlullarda kimyəvi dinamika və Osmos təzyiqi” kimya sahəsində ilk Nobel mükafatı alan alimdir. Vant-Hoff London Kral cəmiyyətinin Devi medalına (1893), Prussiya elmlər akademiyasının Helmholtz medalına



(1911) layiq görülmüşdür. Hollandiya kral və Prussiya elmlər akademiyasının, Britaniya və Amerika kimya cəmiyyətinin, Amerika Milli Elmlər akademiyasının üzvü olmuşdur, Çikaqo, Harvord və Yels universitetinin fəxri professoru seçilmişdir.

Vladimir Nikolayeviç İpatyev.

21.12.1867 – 29.11.1952



N.N. İpatyev 1892-ci ildən başlayaraq kimya laboratoriyasında Favorskinin rəhbərliyi altında işləməyə başlamışdır. 1895-ci ildə dissertasiya müdafiəsini edir. 1896-1897-ci illərdə Münxendə Bayerin laboratoriyasında işləmişdir. 1917-ci ildə Rusiya elmlər akademiyasının müxbir üzvü seçilmişdir. V.İ.Lenin İpatyevi “bizim kimya sənayesinin başçısı” adlandırmışdır. 1931-ci ildə xəstəliyi ilə əlaqədar xaricə gedir və sonradan Rusiyaya qayıtmır. 1931-ci ildə ABŞ-a gedir. İpatyev 22 il ərzində ABŞ-da yaşadığı müddətdə 400-dən çox ixtiranın və 300-dən çox patentin müəllifidir (T.Edison dan çox). O, Amerika Birləşmiş Ştatlarının elmlər akademiyasının, Paris elmlər akademiyasının və bir çox avropa ölkələrinin fəxri üzvü olmuşdur.

Ölümündən sonra Çikaqo şəhərində özünün yaratdığı kimya laboratoriyası onun adını daşıyır və Amerika kimya cəmiyyətində İpatyevin adına mükafat təsis edilmişdir.

Svante Arrenius.

19.02.1859 – 2.10.1927

1903-cü ildə Nobel mükafatı almışdır.

Svante Avqust Arrenius İsveçdə Upsal şəhərində anadan olmuşdur. 1876-cı ildə Upsal universitetinə daxil olur.

1881-ci ildə Stokholmda Elmlər akademiyasının Fizika institutuna daxil olur. Burada çox duru, sulu elektrolit məhlulların elek-



trik keçiriciliyininin tədqiqi ilə məşğul olur. Fiziki-kimya elminin yaradıcılarından biridir. Elektrolitik dissosasiya nəzəriyyəsinə görə 1903-cü ildə Nobel mükafatı almışdır. Arrhenius aktivləşmə enerjisinin təyini üçün tənlik vermişdir. Həmin tənlik onun adı ilə adlanır.

Arrhenius Fransa, Almaniya və İsveç elmlər akademiyasının üzvü seçilmişdir.

Polinq (Poulinq), Laynus Karl.

28.02.1902 – 19.08.1994

1954-cü ildə kimya üzrə Nobel mükafatı almışdır.

1962-ci ildə sülh üzrə Nobel mükafatı almışdır.

Amerika kimyaçısı Karl Polinq Portlend (Oreqon ştatı) şəhərində anadan olmuşdur. 1922-ci ildən başlayaraq kimyəvi texnologiya ilə məşğul olmağa başlamışdır. 1925-ci ildə doktorluq dərəcəsi alır. 1927-ci ildə assistent professor, 1929-cu ildə adyurant professor, 1931-ci ildə kimya professor dərəcəsinə alır.

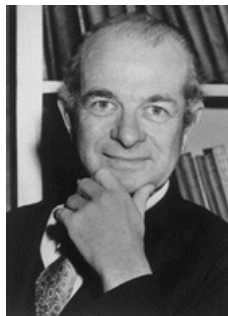
1936-cı ildə Kaliforniya texnologiya institutunda dekan, kimya laboratoriyasının direktoru olur.

1928-ci ildə kvant mexanikanın elektron orbital konsepsiyasına əsaslanaraq, rezonans nəzəriyyəsini irəli sürür.

1942-ci ildə Polinq ilk dəfə süni antitel almış, qanın tərkibinin kimyəvi quruluşunu dəyişdirməklə, qlöbulinlər (hemoqlobin molekulu dəmirporfirindir) almışdır. 1951-ci ildə zülalların quruluşunu öyrənməklə genetik kodda olan dezoksiribonuklein turşunu (DNK) müəyyən edir.

1854-cü ildə Polinq “kimyəvi rabitənin təbiəti və birləşmənin quruluşunun tədqiqi” kimya üzrə Nobel mükafatı almışdır.

1946-cı ildə Polinq atom-alimlər cəmiyyətində Albert Eynşteyn ilə nüvə silahının atmosferdə sınaqdan keçirilməsinə qarşı



çıxış etmişdir. Polinq və digər görkəmli alimlərin səyi nəticəsində atom və hidrogen bombasının atmosferdə sınaqlarına son qoyuldu.

1962-ci ildə Polinqə sülh üzrə Nobel mükafatı verildi. Nobel mühazirəsində “Elm və sülh” nüvə silahlarının qadağan olunması yeni dünyanın yaranmasına gətirib çıxarır. Polinq iki Nobel mükafatı ilə yanaşı Amerika kimya cəmiyyəti (1931), London kral cəmiyyətinin Devi medalına (1947), Lenin mükafatı (1971), Lomonosov qızıl medalı (1978), Ameriknın milli akademiyanın mükafatı (1979), Amerika kimya cəmiyyətinin Pristli medalına (1984), Kembric universitetlərinin fəxri dərəcələrinə layiq görülmüşdür.

Le Şatelye (Le Chatelier), Anri Lui.

08.10.1850 – 17.09.1936



Fransanın fiziki və kimyaçısı Parisdə anadan olmuşdur. 1877-1919-cu illərdə Le Şatelye Paris ali dağ məktəbində professor, burada ümumi və texniki kimyadan dərslər deyir. 1898-1907 illərdə Kollej de Fransada ümumi kimyadan dərslər deyir. 1907-ci ildə Paris elmlər akademiyasının üzvü seçilir. 1886-cı ildə Le Şatelye ilə birlikdə közərdilmiş cismin rənginə görə temperaturu ölçən optiki cihazı ixtira edir.

1884-cü ildə dinamiki tarazlıq prinsipi (1887-ci ildən Le Şatelye prinsipi adlanır) ifadə etmişdir. F.Qaberdən asılı olmayaraq, 1901-ci ildə Le Şatelye amoniakın sintez şəraitini tapmışdır. Le Şatelyenin aktiv iştirakı ilə fiziki kimya və kimyəvi texnologiya elminin sərbəst inkişaf etməsinə təkan olmuşdur. 1886-cı ildə fəxri leqion medalını, 1916-cı ildə London kral cəmiyyətinin Devi medalını almışdır. Le Şatelye prinsipinin əsasında müxtəlif texnoloji proseslərin modelləşməsi üçün istifadə olunur. 1894-cü ildə ilk dəfə olaraq həll olma ilə prosesin temperatur və maddənin ərimə temperaturu arasındakı asılılıq tənliyini vermişdir.

Lyuis (Lewis), Djilbert Nyuton.
23.10.1875 – 23.03.1946

Amerikanın ən görkəmli fiziki, kimyaçısı Lyuis, Boston yaxınlığında Veymut şəhərində anadan olmuşdur. 1892-ci ildə Harvard universitetinə daxil olur və 1896-cı ildə bakalavr elmi dərəcəsini alır. 1898-ci ildə amalqamanın termokimyəvi və elektrokimyəvi xassələri haqqında ilk məqaləsini yazmışdır. 1900-1901-ci illərdə Almaniyaya V.Ostvald və V.Nernstin rəhbərliyi altında təcrübə keçmişdir. 1907-ci ildə dosent, 1911-ci ildə professor, Massaçusets texnoloji institutunda və 1912-ci ildən ömrünün sonuna qədər Berkledə Kaliforniya universitetində işləyir.



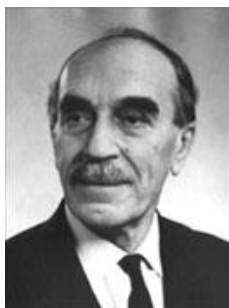
Lyuisə görə kimyəvi rabitə ümumiləşmiş qoşa elektrodların (yəni, kovalent rabitə) hesabına yaranır. Onun “Atomların və molekulun quruluşu və valentliyi” kitabı klassik əsəridir. 1923-cü ildə müasir turşu və əsasın-elektron(Lyuis nəzəriyyəsi) nəzəriyyəsinin əsas prinsiplərini vermişdir. Bu nəzəriyyəyə əsasən turşu-elektron cütü qəbul edən, yeni elektron verən maddə, yəni elektron cütü donor (belə birləşmələr müvafiq olaraq Lyuisin turşu və əsası adlanır).

Lyuis ilk dəfə olaraq tələbəsi Q.K. Yuri ilə təmiz halda ağır suyu ayırmışdır. Termodinamikanın üçüncü qanunun yeni ifadəsini vermişdir ki, bu da ona entropiyanın mütləq qiymətinin təyininə istifadə edilmişdir.

Onun tələbələrindən 289-u elmlər doktoru adına və 20-i Nobel mükafatına layiq görülmüşlər. 1930-cu ildə təbiət və elmi cəmiyyətin “görkəmli Amerika kimyaçısı” medalı ilə təltif olunmuşdur. Otuz dəfədən artıq Nobel mükafatının alınmasına təqdim olunmuşdur.

Semyonov Nikolay Nikolaeviç.

15.04.1896 – 25.09.1986



Semyonov N.N. Soratovda anadan olmuşdur. 17 yaşında Sank-Peterburq universitetinə daxil olur və 1917-ci ildə fərqlənmə ilə oranı bitirir. II kursdan A.F. İoffenin rəhbərliyi ilə elmi işə başlayır.

1920-ci ildən başlayaraq Petroqrad fiziki-texniki rentgen institutunda elektron hadisələrin laboratoriyasına rəhbərlik edir. 1927-ci ildə sektorun rəhbəri olur və onun təşəbbüsü ilə, 1931-ci ildən Leninqrad kimyəvi fizika institutu yaranır, 1944-cü ildən institut Moskvaya köçürülür və ömrünün sonuna qədər onun direktoru olur.

N.N. Semyonov istilik partlayış nəzəriyyəsinin və qaz qarışığının yanması, partlayıcı maddələrin yanmasını, yeni tip kimyəvi proseslərdə zəncirvari reaksiyaların şaxələnməsi və onların mexanizmini ixtira etmişdir. Reaksiyanın sürəti çox kiçik təzyiç dəyişməsindən, inert qaz təsirindən, reaksiya aparılan qabın diametrindən və onun divarının halından asılılığını müəyyən etmişdir. 1950-ci ildə katalitik zəncirvari nəzəriyyəni vermişdir.

1956-cı ildə Sovet kimyaçısı Semyonov N.N. zəncirvari reaksiyaların mexanizminə görə (yeganə rus kimyaçısı) Nobel mükafatı almışdır.

Roqinskiy Simon Zalmanoviç

25.03.1900 – 05.11.1970



Roqinskiy S.Z. Pariçidə (Belarusiyada) anadan olmuş və 1917-ci ildə Moskva Dövlət universitetinə daxil olur. 1926-cı ildə Leninqrad fiziki-texniki universitetinə ezam olunur, sonra akademik A.F. İoffenin dəvəti ilə həmin institutda işləyir. 1930-cu ildə N.N. Semyonovun təşkil etdiyi kimyəvi fizika institutunda iş-

l məy  bařlayır. Burada kataliz laboratoriyasını t řkil edir və  l n  qədər rəhbərlik edir. S.Z. Roqinskiy t r fimd n katalizatorun hazırlanmasının ilk nəzəriyyəsini- “ıfırat doyma nəzəriyyəsi”, buna əsasən aktiv katalizatorların hazırlanması  c n  lveriřli ř rait tarazlıqdan maksimum uzaqda aktiv səthli katalizatorların alınmasıdır. Bundan bařqa qaz fazada promotorlařma hadisəsini m  yyn etmiřdir.

1941-ci ildə Stalin mükafatı almıřdır. Müharibə vaxtı Kazan ř h rin  k c r l r, orada  leyhiqaz, katalitik qızdırıcılar v  atom reaktorlarında reaktiv məhlulların ayrılması sahəsində  alıřmıřdır.

1950-ci ildə F.F. Volkenřteyn ilə birlikdə yarımkeçiricilərdə elektron nəzəriyyəsini yaratmıřlar. O, ilk dəfə olaraq katalizatorun səthinin öyrənilməsində elektron mikroskopundan istifadə etmiřdir. Bu tədqiqatlar nəticəsində “katalitik karroziya” hadisəsini ixtira etdi. Katalizatorların ilk təsnifatını vermiřdir. Katalitik prosesin ilk mərhələsində molekulun deformasiyaya uęramasını g st rmiřdir. İlk dəfə xromotoqrafiyanı katalizə t tbii etmiřdir.

Volkenřteyn Fedor Fedorovi 

10.12.1908 – 02.11.1985

Volkenřteyn F.F. Peterburqda anadan olmuřdur, 1931-ci ildə Leninqrada politexnik institutunu bitirmiřdir. 1932-1941-ci illərdə Leninqrada pedoqoji institutunda iřl miř, 1943-1973-c  illərdə SSRİ Milli Elmlər Akademiyasının kimyəvi fizika institutunda iřl miřdir. 1940-1950-ci illərdə yarımkeçiricilər  zerində adsorbsiya v  katalizin elektron nəzəriyyəsini vermiřdir. N.N. Seminov ilə birlikdə heterogen katalizin zəncirvari reaksiyasını iřl miřdir. Yarımkeçirici katalizator həcmi və səthi xassələri arasında asılılıęın olmasını m  yyn etmiřdir.



ӘДӘБИҮҮАТ

1. Bond G.C. Catalysis by Metals. – N.Y.: Academic Press, 1962. – 519 P.
2. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. – М.: Мир, 1969. – 344с.
3. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. – 286 с.
4. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ.– М.: Наука, 1986. – 304 с.
5. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: Академкнига, 2004. – 679 с.
6. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы: Пер.с англ.под ред. В.П. Семенова. Л.: Химия, 1973. – 245 с.
7. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. – Киев: Наукова думка, 1973. – 200 с.
8. Айлер Р. Химия кремнезема. – М.: Мир, 1982. – Ч.1. – 416 с.
9. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. – М.: Мир, 1984. – 520 с.
10. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. Рабо, М.: Мир, 1980. – Т.1. – 506 с.; Т.2. – 422 с.
11. Войцеховский Б.В., Корма А. Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика. М.: Химия, 1990. – 452 с.
12. Сабатье П.. Катализ в органической химии. – Ленинград: Госхимтехиздат, 1932. – 418 с.
13. Peterson R.J., Hydrogenation Catalysts. Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1977. – 324 p.
14. Topsoe H., Clausen B.S., Massoth F.E. Hydrotreating Catalysis. Science and Technology / Eds. Anderson J.R., Boudard M. Berlin: Springer-Verlag, 1996. – 326 P.

15. Берг Г.А., Хабибуллин С.Г. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных остатков. Л.: Химия, 1986. – 189 с.
16. Сокольский Д.В., Сокольская А.М. Металлы – катализаторы гидрогенизации. Алма-Ата: Наука, 1970. – 320с.
17. Фасман А.Б., Сокольский Д.В. Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов. Алма-Ата: Наука, 1968. – 412 с.
18. Боресков Г.К. Вопросы теории и практики. Новосибирск: Наука. 1987, 534 с.
19. Рустамов М.И., Гайсин А.С., Мамедов Д.Н. Современный справочник по нефтяным топливам и технологиям их производства. Б.: Фонд «Химия», 2005. – 640 с.
20. Богдановский Г.А. Химическая экология. М.: Изд-во МГУ, 1994. – 237 с.
21. Гейтс Б. Химия каталитических процессов / Б. Гейтс, Дж. Кетцир,; Г. Шуйт – М.: Мир, 1981. – 551 с.
22. Ганкин В.Ю., Ганкин Ю.В. Новая общая теория химической связи, кинетики и катализа. – Л.: Химия, 1991. – 80с.
23. Токабе. Катализаторы и каталитические процессы. 1993. – 976 с.
24. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана Наука. – 361с.
25. Дункен Х., Лыгин В.И. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. Мир, Москва, 1980. – 144 с.
26. Фенелонов В.Б., Пармон В.Н. Адсорбционные методы измерения общей и парциальной поверхности гетерогенных катализаторов и носителей (современное состояние и тенденции развития) // Промышленный катализ в лекциях: сб. - М.: Калвис, 2006. - Вып.3. - С. 77-119.

27. Колесников И.М., Семиохин И.А., Винокуров В.А. и др. Сборник задач по термодинамике физико-химических процессов. М.: Нефть и газ, 2007, 488 с.
28. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. – М.: Химия, 1985, 644 с.
29. Краткий справочник физико-химических величин; Под ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М. – С-Пб.: Иван Федоров, 2002, 240 с.
30. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия для гетерогенного кислотно-основного катализа. Новосибирск: Наука, 1992. 255 с.
31. Тейлор К. Интерметаллические соединения редкоземельных элементов, М.: Мир, 1974. – 224 с.
32. Киселёв В.Ф., Крылов О.В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1979. 234 с.
33. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. Издательство: Химия, 1974. – 592 с.
34. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников - М.: Высш. школа, 1965. - 332 с.
35. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 431 с

MÜNDƏRİCAT

	Səh.
Müəllifin ön sözü.....	5
GİRİŞ	7
I Fəsil. Kataliz və katalizatorlar	9
1.1. Katalizin tarixi. Katalizin əsas inkişaf mərhələləri	9
1.2. Əhəmiyyətli katalitik proseslər.....	13
1.3. Təbii qazların kükürddən katalitik təmizlənməsi.....	17
II Fəsil. Kataliz və katalizatorların ümumi anlayışları	20
2.1. Katalizin əsas terminləri və anlayışları.....	20
2.2. Kataliz və termodinamika.....	24
2.3. Katalitik proses və reaksiyalar.....	31
III Fəsil. Proseslərin və reaktorların əsas tipləri	36
3.1. Qaz fazada katalitik proseslər	36
3.2. Maye fazada katalitik proseslər... ..	47
IV Fəsil. Katalizin əsas mərhələləri	50
4.1. Heterogen proseslər.....	50
4.2. Energetik baryer və ya katalizatorun işlənməsi.....	51
4.3. Aktivləşmə enerjisi.....	64
4.4. Katalizatorların seçilməsi və təsnifatı.....	68
V Fəsil. Sənaye heterogen katalizatorları	75
5.1 Heterogen katalizatorlar.....	75
5.2 Kontakt kütlələrin aktivliyi.....	79
5.3 Katalizatorların dezaktivasiyası.....	84
5.4 Katalizatorun əsas göstəriciləri.....	89

5.5 Kontakt kütlənin tərkibi.....	96
5.6 Katalizatorların istehsalı.....	99
5.7 Katalizatorların hazırlanmasının texnoloji sxemi	103
5.8. Komponentləri mexaniki qarışdırmaqla alınan katalizatorlar.....	115
VI Fəsil. Adsorbent və daşıyıcıların istehsalı.....	118
6.1. Silikagelin istehsalı.....	118
6.2. Alüminium oksidin istehsalı.....	122
6.3. Sferik formalı alüminium oksidin istehsalı.....	125
6.4. Kizelqur.....	126
6.5. Aktiv kömürün istehsalı.....	127
6.6. Seolitlər.....	131
6.7. Üzvi kontakt kütlələr.....	137
VII FƏSİL. Katalizatorların istehsal avadanlıqları.....	139
7.1. Maye fazalı proseslərin reaktorları.....	140
7.2. Hopdurucu aparatlar.....	142
7.3. Suspenziyaların qatılaşdırılması və ayrılması aparatları.....	145
7.4. Çöküntüləri yumaq üçün aparatlar.....	146
7.5. Qurutma avadanlıqları.....	148
7.6. Termoemal sobaları.....	149
7.7. Mexaniki proseslərin avadanlıqları.....	151
7.8. Nümunələrin qarışdırılması və plastikləşdirilməsi.....	152
7.9. Nümunələrin fraksiyalaşdırıcı avadanlıqları.....	153
7.10. Formalaşdırıcı və dənələşdirici maşın və qurğular.....	153
VIII Fəsil. Krekinq katalizatorlarının istehsalı.....	156
8.1. SEOKAR -2 markalı katalizator (seolit katalizatoru).....	156
8.2. Mikrosferik katalizatorun istehsalı.....	161
IX Fəsil. Riforinq prosesi katalizatorlarının istehsalı.....	170
9.1. Riforinq prosesi.....	170
9.2 Riforinq prosesinin daşıyıcıları.....	173

9.3. Riforinq katalizatorunun xassəsinə, əlavə edilən metalların təsiri.....	174
9.4. Riforinq katalizatorlarının növləri.....	175
9.5. Riforinq katalizatorlarının hazırlanma texnologiyası.....	176
X Fəsil. Hidrotəmizlənmə katalizatorlarının hazırlanma texnologiyası.....	181
10.1. Hidrotəmizlənmə prosesləri.....	181
10.2. Alümkobaltmolibden katalizatorunun istehsalı.....	182
10.3. Alümonikelmolibden katalizatorunun istehsalı.....	185
XI Fəsil. Karbon oksidinin konversiyası, katalizatorun istehsalı.....	187
11.1. Karbon oksidinin konversiyası.....	187
11.2. STK – 1 markalı katalizator.....	189
11.3. İTK – 4 markalı katalizator.....	192
XII Fəsil. Zəhərli qazların təmizlənmə katalizatorları.....	194
12.1. Zəhərli qazlar.....	194
12.2. NK – 2 markalı katalizator.....	194
XIII Fəsil. İzomerləşmə proseslərinin katalizatorları.....	197
13.1. İzomerləşmə prosesləri.....	197
13.2. Yüksək turşulu katalizatorlar.....	199
13.3. Platin və palladium tərkibli katalizatorlar.....	202
XIV Fəsil. Katalizatorların tədqiq üsulları.....	207
14.1. Laboratoriyada katalizatorların hazırlanması.....	208
14.2. Aktivliyin təyini üsulları.....	210
14.3. Statik və Axınlı (dinamiki) üsul	211
14.4. Strukturun tədqiqi.....	221
14.5. Adsorbsiya izoterminə görə səthin təyini üsulları.....	225
14.6. Məsələlərin radiuslarının təyini üsulları.....	232
14.7. Katalizatorların mexaniki möhkəmliyinin təyini.....	240

14.8. Katalizatorların tədqiqində fiziki-kimyəvi üsullar.....	245
XV Fəsil. Nanoklasterlərin sintezi və tətbiq sahələri.....	260
15.1. Nanotexnologiya	260
15.2. Nanohissəciklərin sintezi	262
15.3. Nəhissəciklərin kimyəvi üsulla sintezi.....	265
15.4. Radiasiya-kimyəvi reduksiya.....	267
15.5. Fotokimyəvi sintez.....	268
15.6. Zol – gel üsulu.....	269
15.7. Nanomaterialların tətbiqi.....	273
Alimlər	278
Ədəbiyyat	292

