

**N.Y.Zeynalov**

**KİMYA TEXNOLOGİYASI  
PROSESLƏRİ  
KİNETİKASININ  
MODELLƏŞDİRİLMƏSİ**

**BAKI – 2021**

**Elmi redaktor:** k.e.d., prof. E.İ.Əhmədov

**Rəyçilər:** prof. Y.İ.Cəfərov  
tex.e.d. F.V.Yusubov

**N.Y.Zeynalov.** Kimya texnologiyası prosesləri kinetikasının modelləşdirilməsi. Bakı, «Elm», 2021, – 244 səh.

ISBN 978-9952-524-35-7

*Kitabda kimyəvi-texnoloji proseslərin (KTP) kinetikasının təyinat metodları, KTP-nin nəzəri bazasının formalaşdırılması və texnoloji proseslərin idarə olunması işinin təşkilində kinetik modelləşdirmənin rolu çatdırılır. Nəticələrin müxtəlif təyinatlı praktik məsələlərə tətbiqi verilir. Müxtəlif mexanizimli kimyəvi çevrilmələrin kinetikasi, homogen və heterogen KTP-in kinetik modelinin tərtibi geniş izahatlı praktik məsələlərlə şərh olunur. Kinetik modellərin açıqlanmasında istifadə olunan həll metodları və proqram seçimi çatdırılır. KTP-in optimallaşdırılması və ümumi riyazi modelin təyinatında kinetik modelləşdirmənin rolu emal və sintez proseslərinə aid məsələlərlə verilmişdir. Kimyəvi kibernetikanın formalaşmasında kinetik modelləşdirmə keçidi xüsusilə maraqlıdır.*

*Tədris vəsaiti kimya və kimya texnologiyası sahəsində çalışan mütəxəssislər, tələbələr, magistrant və doktorantlar üçün nəzərdə tutulmuşdur.*

## GİRİŞ

Kimyada və kimya texnologiyasında ehtimal olunan qanunauyğunluqların aşkarlanması, KTP-in optimallaşdırılması və idarə olunması işinin yüksək dəqiqliklə az vaxt itkisi hesabına təşkilində modelləşdirmə metodlarının tətbiqi əvəzolunmazdır [1,2,3].

Riyazi modelləşdirmə prinsiplərinin və müasir informasiya texnologiyalarının tətbiqi [7,12] istənilən prosesin optimal texnoloji layihəsinin operativ seçimini və ekoloji təsir effektini qabaqcadan qiymətləndirməyə imkan verir.

KTP-nin modelləşdirilməsində əsas mərhələ toplanan informasiyaların analizi bazasında hadisə zonası üzrə ehtimal olunan hal dəyişmələrinin (kimyəvi çevrilmələr, mexaniki və hidrodinamik proseslər, mübadilə prosesləri və s.) kinetik qanunauyğunluqlarının vahid sistem çərçivəsində riyazi modelləşdirilməsidir. Elmdə bu əməliyyat KTP-nin kinetik modelləşdirilməsi kimi qəbul olunur [4,12,19].

Tərtib olunmuş kinetik model təsir faktorlarının və əsas göstəricilərin zamana görə paylanması açıqlamağa imkan verir və ümumi riyazi modelin işlənməsində əsas iştirakçı kimi izlənilir.

Məsələnin tətbiqinə texnoloji proseslərin reallaşdırılması sahəsində çalışan mütəxəssislərin, kimyaçı və kimyaçı-mühəndis ixtisasları üzrə təhsil alan tələbələrin geniş ehtiyaclarının olduğunu nəzərə alaraq müxtəlif təyinatlı KTP-nin kinetik modelinin tərtibi, onların açıqlanması və istifadə imkanlarını “KTP-nin kinetikasının modelləşdirilməsi” mövzusunda kitabda çatdırmağa çalışmışıq.

Nəşrdə nəzərdə tutduğumuz məsələ bir-birini tamamlayan növbəti bölmələrlə verilir.

- Kimya texnologiyasının işlənməsində kinetik modelləşdirmə. Kinetik modelin tərtibi;
- KTP-in kinetik modelinin aşkar təyinat mərhələləri;
- Kinetik modelin həll metodları;
- Kinetik modelləşdirmədə faza müxtəlifliyinin izlənməsi;

- Katalitik KTP-in kinetikasının modelləşdirilməsi;
- Kinetik modelləşdirmədə mübadilə prosesləri;
- Kimyəvi kibernetikanın formalaşmasında kinetik modelləşdirmənin rolu.

Hər bir bölmə müasir həll metodlarının tətbiqi ilə açıqlanan praktik məsələlərlə çatdırılır.

Vəsait müxtəlif mexanizmlə KTP-nin modelləşdirilməsi, optimal texnoloji layihənin işlənməsi və idarə olunması işinin təşkilində kinetik modelləşdirmə nəticələrinin praktik tətbiqi ilə yekunlaşdırılır. Nəticə tələbələrin fənn üzrə sərbəst iş seçimini asanlaşdıran istiqamətli praktik məsələlər ilə tamamlanır.

# I FƏSİL

## KİMYA TEXNOLOGİYASININ İŞLƏNMƏSİNDƏ KİNETİK MODELLEŞDİRMƏ

Elm və təhsilin bütün sahələrinin formalaşması toplanıb, analiz olunmuş informasiyaların məqsədli istiqamət üzrə tətbiqi əsasında həyata keçirilir. İstiqamətli təyinatın mümkün şərait intervalı üzrə reallaşdırılması və idarə olunması ehtimal olunan qanunauyğunluqların qarşılıqlı əlaqəsi ilə müəyyənləşir [5,13]. Hadisə kimyəvi-texnoloji proses (KTP) məkanında baş verərsə, qanunauyğunluqların təyinatı gözlənilən hidrodinamik hal dəyişmələri, mübadilə prosesləri, kimyəvi çevrilmələr və mexaniki proseslərin qarşılıqlı əlaqəsi nəzərə alınmaqla reallaşdırılır. Bu halda təsir faktorlarına görə ehtimal olunan fərdi proseslərin və ümumi hal dəyişmələrinin paylanması nəzərə alınır. Nəticə KTP-in əsas göstəricilərinin ( $y_i$ ) mümkün texnoloji parametrlərə ( $x, u, k, \dots$ ) görə funksional dəyişməsi ilə müşahidə olunur. Yəni, əsas göstəricilərin təyinatı ümumi halda

$$y_i = f(x_i, u_i, k_i, \dots)$$

funksiyası ilə müəyyənləşir [15]. Burada,

$y_i$  - əsas göstəricini (çıxış parametrini),

$x_i$  - temperatur, təzyiq, sərf tərkibini..... (giriş parametri),

$u$  - texnoloji strukturlardakı keçid gücü;

$k$  - geometrik struktur, katalitik aktivlik, istidəyişdirici səthin sahəsini göstərir.

KTP-in reallaşdırılmasına imkan verən təsir faktorları intervalında əsas göstəricilərin paylanma xarakteri çoxdəyişənli funksiyaların analogi təsviri ilə uyğunlaşdığını nəzərə alaraq proses məkanını kimyəvi-texnoloji sistem (KTS) kimi qəbul etmək olar. Vahid KTS üzrə texnoloji prosesin əsas göstəricilərinin dəyişməsi sistem zonasının energetik durumu və iştirakçı komponentlərin kimyəvi potensial fərqləri ilə müəyyənləşir. Hansı ki, sistemin

sərbəst enerji dəyişikliyi ilə xarakterizə olunur.

$$\Delta G_i = \Delta G_i^0 + \sum_{\tau=0}^{\tau} \Delta \mu_i$$

İştirakçı komponentlərin  $\Delta G_i$  - sərbəst enerji dəyişikliyinə uyğun olaraq proses zonasında ( $V$ ) ehtimal olunan kimyəvi çevrilmələrin sürət dəyişməsi də müşahidə olunur. Yəni, növündən asılı olmayaraq bütün hallarda seçilmiş  $V$  həcmində KTP-in başlanğıc ( $\tau = 0$ ) və son ( $\tau = \tau_e$ ) vəziyyətini əlaqələndirən enerji və kütlə mübadilələrinin vahid sistem üzrə tamamlanması ümumi sürət  $\left( \sum_{i=1}^n \bar{v}_i \right)$  dəyişməsi ilə eyni sistemində baş verir.

Əgər hadisə atom və ya molekulyar durumun yenidən paylanması və ya qruplaşması ilə nəticələnən kimyəvi reaksiyalarla müşahidə olunarsa, texnoloji durumu KTP kimi qəbul etmək olar. KTP-in məqsədli istiqamət üzrə əsas reaksiya sürətini və sürətə əlavə hadisələrin təsirini qiymətləndirən bölməsi **kimyəvi kinetika** kimi qəbul olunur. Texnoloji proseslərin işlənməsində kinetik qanunauyğunluqların aşkarlanması vacib hal kimi qəbul olunur. Bu hal riyazi modelləşdirmə metodu əsasında kimyəvi reaktorların layihələşdirilməsi və KTP-in idarə olunması işinin təşkilində xüsusilə maraqlıdır.

Modelləşdirmə, elmin bütün sahələrinin inkişafında, xüsusilə nəticələrin tətbiqində öz aktuallığı ilə geniş maraq sahəsinə malikdir. Bu elmin tətbiqi texniki inkişafı sürətləndirir, yeni istehsalın təşkili müddətini kifayət qədər azaltmağa imkan verir. Hansı ki, elektron hesablama şəbəkələrinin və kibernetikanın inkişafı ilə birbaşa əlaqəlidir. Bu halda əsas məqsəd, uyğun modelin tərtibi və onun bazasında məqsədli istiqamət üzrə araşdırmadan ibarətdir.

Model orijinal üzrə dəyişməsi ehtimal olunan qanunauyğunluqların aşkar ifadə formasıdır. Öz təsvir strukturuna görə model - cədvəl, qrafiki və müxtəlif analitik ifadələrlə verilir. Bu halda proses zonası üzrə ehtimal olunan energetik və kütlə

mübadilələrinin funksional ifadələrinin eyni sistem üzrə araşdırılması tələb olunur. Hadisələrin belə təsviri obyektin riyazi yazılışı və ya riyazi modeli kimi qəbul olunur. Ona görə də kimyəvi-texnoloji proseslərin modelləşdirilməsi əməliyyatı aparılarkən əvvəlcədən prosesin nəzəri analizi aparılmalı, ehtimal olunan fiziki, fiziki – kimyəvi və kimyəvi keçid halları aşkarlanaraq uyğun riyazi modeli tərtib olunmalıdır. Ümumbəşəri sağlam mühitin formalaşdırılması dövrü kimi qəbul olunan müasir dövrdə yeni istehsal proseslərinin layihələşdirilməsi və mövcud istehsal sahələrinin yenidən qurulması işinin reallaşdırılmasında ekoloji təsir nəzərə alınmaqla enerji sərfinin minimuma endirilməsi əsas şərt olduğunu nəzərə alaraq belə qənaətə gəlik ki, ümumi riyazi modelin işlənməsində qeyd olunan tələbatlar mütləq nəzərə alınmalıdır.

Modelin aşkarlanması quruluşa uyğun əlverişli riyazi metodların və proqramların seçimi və tətbiqi əsasında həyata keçirilir. Nəticələr əsasında daxili və xarici təsir faktorlarının dəyişmə intervalı üzrə kimyəvi-texnoloji sistemin optimallaşdırılması əməliyyatı aparılır. Qarşıya qoyulan məqsəd optimal texnoloji sxemin işlənməsi və idarəedici funksiyanın seçimi ilə reallaşdırılır.

İlkin araşdırmaların nəticəsinə əsasən belə qənaətə gəlmək olar ki, modelləşdirmə elminin əsas məqsədi - kimyəvi-texnoloji istehsalın reallaşdırılması üçün öyrənilən sistem üzrə baş verməsi ehtimal olunan proseslərin ümumi qanunauyğunluqlarının dəqiqləşdirilməsi, texnoloji şəraitin seçimi, xammal və enerji mənbələrinin faydalı istifadəsi tələbləri, eləcə də, prosesin gedişi zamanı müşahidə olunan ekoloji təsir göstəricilərinin və kimyəvi-texnoloji sistemin əsas idarəedici funksiyalarının aşkarlanmasıdır. Ardıcıl olaraq, kimyəvi-texnoloji sistemin müxtəlif elementləri üzrə modellərin qurulması üsulları, ümumi riyazi modelin tərtibi və uyğun əlverişli hesablama metodlarının seçimi işinin öyrənilməsindən ibarətdir. Kimyəvi-texnoloji proseslərin modelləşdirilməsi elminin tətbiqi praktik cəhətdən optimal şəraitin, kimyəvi reaktorların və köməkçi aparatların seçiminə, optimal texnoloji layihənin tərtibinə və texnoloji proseslərin idarəetmə işinin təşkilinə imkan verir [14]. Ümumən belə qənaətə gəlmək olar ki;

– riyazi modelləşdirmə əsasında KTP-in optimallaşdırılması və

istehsal həcmi səviyyəsində optimal sintez şəraiti izlənir;

– mürəkkəb KTP-in elementar mərhələlərinin riyazi modeli proseslərin atom – molekulyar səviyyədə müşahidə olunan qanunauyğunluqlarını, həmçinin mezo -, makro və meqa – səviyyədə kütlə – enerji – mübadilələrini eləcə də, impuls dəyişmələrini qiymətləndirməyə imkan verir. Nəticə məqsədli məhsulun quruluş və keyfiyyətini əvvəlcədən qiymətləndirməyi təmin edir. Məsələnin həlli sənaye həcmində istehsalın təşkili işini asanlaşdırır;

– KTP-in modelləşdirilməsi sənaye aparatlarının təhlükəsizlik işini təmin etməyə və ümumi istehsalın ekoloji təsirini izləməyə imkan verir;

– proses haqqında informasiya – ədəbiyyat analizi, təcrübi göstəricilər, xammal, məhsullar, iştirakçı aparatlar və onlar arası əlaqə və s. məlumatların toplanması və analizi modelləşdirmə elminin əsas bazası kimi qəbul olunur;

- KTS-ə daxil olması ehtimal olunan proseslərin vahid sistem çərçivəsində araşdırılması və proseslər arası qarşılıqlı əlaqələrin aşkar təsviri hər bir elementar mərhələ və ümumi sistem üzrə modeldə nəzərə alınmalıdır.

Yəni, modelləşdirmənin əsas məqsədi yüksək səviyyəli riyazi modelin işlənilib hazırlanmasıdır. Əməliyyat zamanı sənaye miqyasında kimyəvi çevrilmələrə təsir edən bütün faktorlar öz əksini tapmalı, onların bir-birindən asılılığı aşkarlanmalıdır. Bu halda mübadilə prosesləri, iqtisadi və ekoloji faktorlar aşkar riyazi formada vahid sistem çərçivəsində öyrənilir.

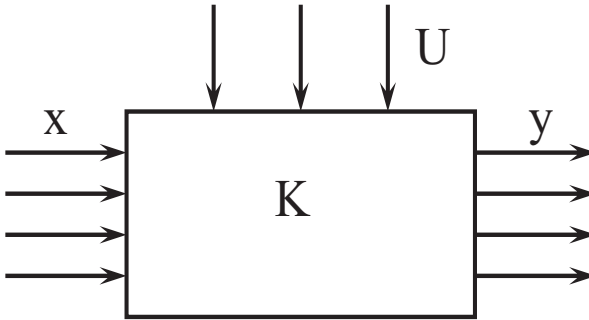
Modelləşdirmə əməliyyatı optimallaşdırma işini sürətləndirir və dəqiqləşdirilir. Parametrlərin təsir intervalı üzrə optimal konstruksiyalar və idarəedici funksiyalar dəqiqləşdirilir.

Nəticələr optimal texnoloji layihənin işlənməsində və prosesin sənaye istehsalına çatdırılmasında istifadə olunur.

İstənilən kimyəvi istehsalı işçi zonası üzrə müxtəlif kimyəvi - texnoloji proseslərin (KTP) baş verdiyi texnoloji quruluşların məcmuu kimi təsəvvür etmək olar. Qeyd edək ki, konkret prosesin getməsi üçün istifadə olunan quruluş aparat adlanır. Hansı ki, onları öz aralarında xammallar, məhsullar və enerjidaşıyıcı axınlar vasitəsilə qarşılıqlı əlaqə birləşdirir. Bunu nəzərə alsaq kimya



sənayesini müəyyən olunmuş xammalın emalından məqsədli məhsulun istehsalına istiqamətləndirilmiş əməliyyatlar kompleksi kimi təsəvvür etmək olar. Nəticəyə əsasən, xammalların emalı və məhsulların istehsal intervalında aparatlar və işçi axınları vahid sistemin təşkil hissəsi kimi qəbul etmək olar. Ona görə də məqsədli məhsulun istehsalı üçün nəzərdə tutulan durum müəyyən olunmuş texnoloji əməliyyatlar ardıcılığını özündə birləşdirən aparatlar və qarşılıqlı əlaqədə olan texnoloji axınlar kompleksi **kimyəvi – texnoloji sistem** (KTS) kimi qəbul olunur. Beləliklə, ümumi texnoloji qurğunu, eləcə də, onun hər bir elementini ayrılıqda sistem kimi formalaşdırma bilərik. Sxematik olaraq:



**KTS elementinin sxematik təsviri**

Bu halda  $(x, y)$  uyğun olaraq, giriş və çıxış parametrlərini göstərir. Hansı ki, texnoloji axının temperaturu, təzyiqi, sərfi, tərkibi və s. göstəriciləri ilə təyin olunur. İdarəetmə faktorları açar keçidlərinin vəziyyəti, gücü və s.– u, quruluş parametrləri isə – geometrik struktur, katalitik aktivliyin paylanması, istidəyişdiricinin aktiv səthi və s. uyğun olaraq  $k$  ilə işarələnmişdir.


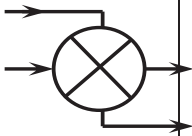
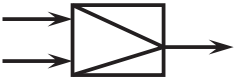
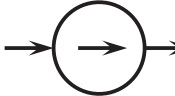

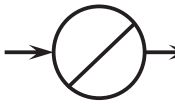

Texnoloji sxemin analizindən göründüyü kimi giriş və çıxış parametrləri eyni zamanda kütlə və enerji axınları ilə tənzimlənir. Nəticəyə əsasən ümumi qurğunun eləcə də, onun hər bir elementinin iş şəraiti üçün material və enerji balanslarının tərtibinə ehtiyac yaranır. Əməliyyatın aparılmasında nəzərə almaq lazımdır ki,

KTS üzrə çıxış parametrləri giriş parametrləri, idarəedici və quruluş parametrlərindən funksional asılı formada dəyişir;

$$y = f(x, u, k)$$

$f(x, u, k)$  funksiyası proses zonası üzrə temperaturun, təzyiqin, konsentrasiyasının, həcmi və s. dəyişməsi ilə əlaqəli müşahidə olunması fiziki – kimyəvi qanunauyğunluqların riyazi yazılış formasıdır. Qeyd edək ki, bu tərtibat zamanı KTS-in hər bir elementi ümumi sistemin təşkilədicisi kimi qəbul olunur. Belə qənaətə gəlmək olar ki, KTS-in hər bir elementinin və ümumi sistemin çıxış parametrləri giriş faktorlarının və daxili təsir parametrlərinin vahid sistemdə dəyişən funksiyasıdır. Ona görə  $y_i = f_i(x, u, k)$  funksiyasının aşkarlanması üçün KTS-in və onun hər bir elementinin təsir faktorlarını  $(x, u, k)$  dəyişən - yəni arqument, çıxış parametrlərinin  $(y_i)$  isə funksiya kimi dəyişdiyini qəbul etmək daha maraqlıdır. Odur ki, modelləşdirmə əməliyyatının aparılmasında hər bir təsir faktorunun əsas göstəricilərə miqdarı təsirini (məs., cədvəl və qrafik) dəqiqləşdirmək və nəticələrin funksional ifadə formasını müəyyənləşdirmək lazımdır. Ona görə də öyrənilən hadisənin əsas göstəriciləri şərti olaraq funksiya kimi qəbul olunur və hadisə zonasında müşahidə olunacaq hər bir prosesin qanunauyğunluqları nəzərə alınır. bu halda təsir parametrlərinin, yəni arqumentlərin dəyişmə intervalı ümumi sistem üzrə proseslərin nəzəri – termodinamik və kinetik analizi əsasında müəyyən olunur. Əməliyyat zamanı əsas göstəricilərin funksional paylanması daimi izlənilir. Qəbul olunmuş ümumi sistemin hər bir elementar mərhələsinin və mümkün proseslərin aşkar riyazi yazılış forması müəyyənləşdirilir. Hansı ki, bu onun riyazi modeli kimi qəbul olunur. Ona görə də riyazi modelin tərtibinə qədər sistem üzrə mümkün proseslərin nəzəri analizinin aparılması və ilkin praktik nəticələrin araşdırılması tələb olunur. Kimyəvi – texnoloji prosesin müasir səviyyədə reallaşdırılmasını təmin etmək üçün mümkün kimyəvi çevrilmələrin nəzəri ehtimalı sərhəddi, kütlə və enerji ötürmələri, eləcə də, müəyyən impuls dəyişikliyinin intensivlikləri

mühəndis – texnoloqa məlum olmalıdır ki, bu nəticələr əsasında prosesin enerji və xammal sərfi, məhsulun çıxımı və keyfiyyəti, həmçinin ekoloji göstəricilər vahid sistem daxilində idarə olunsun. Əməliyyat zamanı kimyəvi - texnoloji sistemin əsas göstəricilərinin və təsir faktorlarının fəza koordinatları üzrə zamana görə paylanması mütləq nəzərə alınmalıdır. Bu halda KTS-in elementlərinin dəqiqləşdirilməsi, sistemin ierarxik quruluşu və istehsal həcmi əvvəlcədən müəyyənəlməlidir. Hər bir element üzrə mümkün texnoloji proseslərin və təsir operatorlarının təyinatı aparılır. Tipik texnoloji proseslərin operatorlarını şərti olaraq əsas və köməkçi kimi qruplaşdırma bilirik:

Əsas texnoloji operatorlar		Köməkçi texnoloji operatorlar	
	Kimyəvi göstəricilər		Qızdırma və soyutma
	Qarışdırma		Sıxılma və genişlənmə
	Ayrılma		İştirakçı komponentlərin aqreqat hallarının dəyişməsi
	Fazalar-arası kütlə mübadiləsi		

Əsas və köməkçi texnoloji operatorlar arasındakı fərq onunla müəyyənəlməlidir ki, əsas texnoloji operatorlar KTS-in məqsədli istiqamət üzrə funksiyalaşdırılmasını təmin edir. Köməkçi operatorlar isə energetik və fəza hallarını dəyişdirmək yolu ilə sistemin funksiyalaşdırma effektivliyini artırmağa imkan verir.

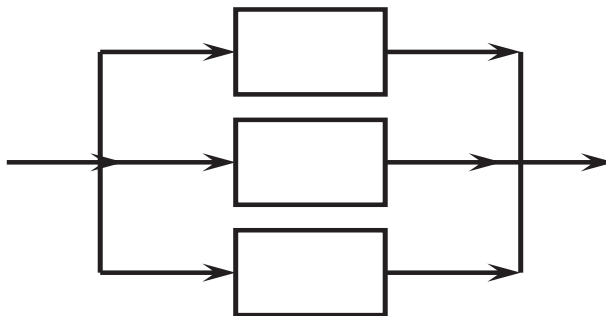
İstənilən KTP-in ümumi sistemə gətirilməsi işində sistem üzrə ehtimal olunan təsir operatorlarının qarşılıqlı əlaqəsi və müxtəlifliyi nəzərə alınır. Mürəkkəb KTS-də operatorların elementar birləşmələrini ardıcıl, paralel, ardıcıl-dövretmə və resurkulyasiyalı əlaqələr kimi qruplaşdırma bilirik:

– ardıcıl birləşmədə texnoloji operatorlar arası əlaqələr ardıcılıqla

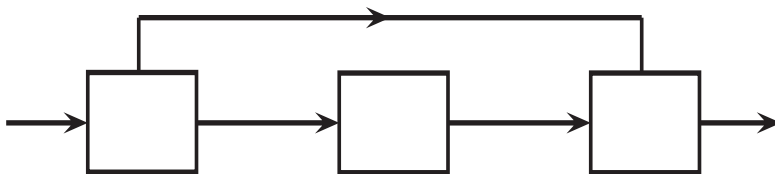


aparılır. Bu zaman hər bir elementdən texnoloji axın bir dəfə keçməklə KTS-in əzəl elementinə daxil olan axın tam kütlə ilə sonrakı elementə ötürülür.

– paralel birləşmələrdə KTS-ə daxil olan texnoloji axın hər aparatdan bir dəfə keçməklə KTS-in müxtəlif istiqamətli elementlərinə daxil olur. Sistemin xarakterindən asılı olaraq elementlərdən çıxan axınlar bir istiqamətli və müxtəlif təyinatlı ola bilər:



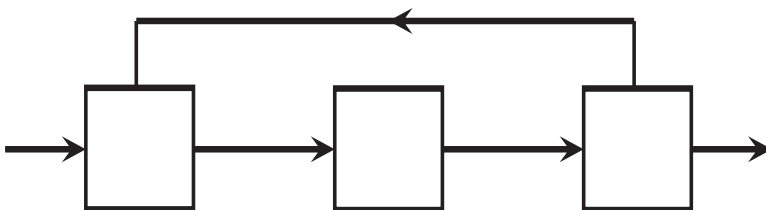
– ardıcıl dolama hesabına əlaqələndirmə zamanı texnoloji axının müəyyən hissəsi KTS-in elementlərini ardıcılıqla birləşdirir. Digər hissəsi isə aparatlardan ötürək KTS-in elementi vasitəsilə əvvəlki axının hissəsinə birləşir:



– resirkulyasiyalı əlaqələndirmə o vaxt tətbiq olunur ki, ardıcıl birləşən elementlər sistemində əks texnoloji axına ehtiyac yaranır. Hansı ki, KTS-in axırınıcı elementlərindən birinin çıxımını əvvəlki elementlərdən birinin çıxımını əvvəlki elementlərdən birinin giriş axını ilə əlaqələndir. Bu əlaqə resirkulyasiya axınının ümumi

texnoloji axına nisbəti ilə müəyyən olunan  $\left( k_r = \frac{m_r}{\sum m_i} \right)$

resirkulyasiya əmsalı ilə xarakterizə olunur.



Qeyd edək ki, kimyəvi – texnoloji proseslərin ümumi sistemə gətirilməsi işində elementlər arasındakı əlaqələrin əvvəlcədən məqsədli sistemə daxil edilməsi KTS-in effektivliyini tənzimləməyə imkan verir. Nəticələr KTS-in optimallaşdırılması və layihələşdirilməsi işində texnoloji topologiyasına görə fərqlənən müxtəlif variant sxemlərin müqayisəli araşdırılması və seçimi əməliyyatına tətbiq olunur. Məsələn, ümumi kontakt müddəti dəyişmədən texnoloji sistemə daxil olan qarışdırıcı reaktorun koskad qarışdırıcı reaktorlarla əvəzlənməsi hidrodinamik şəraitin dəyişməsi hesabına hər bir reaktorun konstruksiya ölçüsünü azaltmağa və tələb olunan çevrilmə dərəcəsini təmin etməyə imkan verir.

Ümumdünya məkanı üzrə baş vermiş, mövcudiyətdə reallaşan və gözlənilən hadisələrin aşkarlanması hadisə haqqında

ilkin nəzəri təsəvvürlərin və praktik məlumatların toplanmasına ehtiyac yaradır. Toplanmış məlumatların əlaqələndirilməsi hadisələrin gedişinə nəzarət və idarəetmə işinin təşkil olunması üçün hadisələrin təsvir formasının müəyyənləşdirilməsini müasir elmin əsas məsələsi kimi qəbul etmək olar. Öyrənilən mənbə haqqında təsvir forması qurularkən nəzərə almaq lazımdır ki, hadisə zonası üzrə ehtimal olunan bütün qanunauyğunluqlar yekun ifadə formasında aşkar yazılış halına gətirilir. Belə ifadə forması real mənbəni təsvir etməklə yanaşı hadisəni əvvəlcədən qiymətləndirməyə imkan verir.

Öyrənilən sistemin işlək fəaliyyətdə olan gedişini ifadə edən təsəvvür və ya nəzəri təsvir forması elmdə **model** kimi qəbul olunmuşdur. Hansı ki, onun tətbiqi araşdırılan mənbə haqqında ilkin məlumatların toplanması, analizi, prosesin gedişinə nəzarət və sistem üzrə yeni məlumatların əldə olunması işinə imkan verir. Modellər qurulma üsuluna və modeldə təsvir olunacaq işçi sistemin xarakterinə görə fərqlənir, tərtib olunma əməliyyatından asılı olaraq, modellər natural obyekt üzrə real təsiri ifadə edən həqiqi və hadisə zonasında gözlənilən hal dəyişmələrinin nəzəri təsəvvür forması kimi nizamlanan ideal modellərə bölünür.

Real modelləri aşağıdakı kimi qruplaşdırmaq olar:

– fəza əlamətləri əsas götürülən, yəni obyekt-model əlaqəsi geometrik oxşarlıqla müəyyənləşir. Təbii obyektin təsvir olunan fəza əlamətləri ilə yanaşı öyrənilən proseslərin dinamikası da nəzərə alınan, əməliyyat zamanı mənbə və modelin fiziki oxşarlıq əlaqəsi əsas kimi qəbul olunur. Onların fiziki təbiətinin uyğunluğu və hərəkət qanunları üzrə tamamlanma nəzərə alınır;

– model və real obyekt arasındakı əlaqə analogi uyğunluqla müəyyənləşir. Hansı ki, bu analogiya öyrənilən sistemin riyazi təsvir forması ilə ifadə olunur.

İdeal modellər isə öyrənilən obyektin xassələrini qrafiki təsvir edən ikonografik modellərə və sistem üzrə proseslərin və ya elementlərin riyazi yazılışını ifadə edən riyazi modellərə bölünür.

Texnoloji proseslərin modelləşdirilməsi üsulları tətbiq olunarkən sistem üzrə proseslərin fiziki və riyazi oxşarlığı əsas baza kimi qəbul olunur. Bu halda nəzərə almaq lazımdır ki, fiziki oxşar

mənbələrdə baş verən bütün proseslər fiziki təbiətinə görə fərqlənir.

Riyazi oxşar mənbələr isə fiziki təbiətinə görə fərqlənsə də, eyni yazılış quruluşuna malik tənliklərlə ifadə olunur.

Nəticəyə əsasən belə qənaətə gəlmək olar ki, əməliyyatın reallaşdırılmasında **fiziki** və **riyazi modelləşdirmə** üsulları maraqlıdır. Fiziki modelləşdirmə fiziki təbiətinə görə orijinala eyniliyi təmin edən model üzrə öyrənilən tədqiqat metodudur. Metodun elmi tətbiqi nəzərdə tutulan təcrübi məlumatların qiymətləndirilməsinə və mexanizmin aşkarlanmasına imkan verir. Bundan əlavə fiziki modelləşdirmənin tətbiqi növbəti əməliyyatları tamamlamağa imkan vermir:

- hər bir yeni prosesin araşdırılması üçün modelin işlənməsinə ehtiyac yaranır;

- modelləşdirilən obyektin parametrlərinin dəyişməsi modellərin yenidən işlənməsində çətinlik törədir;

- mürəkkəb quruluşlu obyektlərdə modelin tətbiqi nisbətən baha başa gəlir.

Hansı ki, bu məsələlərin həllini ardıcıl olaraq texnoloji prosesin əsas qanunauyğunluqlarının riyazi yazılış formasını aşkarlamaqla müəyyənləşdirmək olar. Əməliyyat riyazi modelləşdirmə metodu kimi qəbul olunur. Məsələn, istilik ötürmə

( $Q = -\lambda \cdot \frac{dT}{dx}$  Furye qanunu), kütlə ötürmə  $m_i = -\frac{D \cdot dC_i}{dx}$  Fik

nəzəriyyəsi), elektrik keçiriciliyi  $\left( i = -\frac{1}{\delta} \frac{du}{dx} \right)$  - Om qanunu oxşar

riyazi quruluşa malik diferensial tənliklərlə yazılır. Analoji ifadələr uyğun olaraq temperatur, qatılıq, gərginlik qradienti ilə formalaşır.

Riyazi modelləşdirmənin tətbiqi əsasında növbəti əməliyyatları reallaşdırmaq mümkündür:

- riyazi yazılış formasına malik ifadələr oxşar proseslər gedişini izləməyə imkan verir;

- yüksək tezlikli hesablama texnikasının tətbiqi sistem üzrə araşdırmanın effektivliyini artırır;

- təsir faktorlarının operativ dəyişdirilməsi hesabına texnoloji sistemin idarəetmə işinin əvvəlcədən qiymətləndirilməsi işinin təşkili;

Riyazi modelləri bəzi əlamətlərinə görə qruplaşdırmaq olar:

– Əgər təsir faktorları vaxta və fəza vəziyyətinə görə daimi dəyişirsə belə halda proses parametrlərin paylanmasını göstərən modellə yazılır və diferensial tənliklər şəklində ifadə olunur.

Dəyişmə halları ancaq vaxta görə baş verirsə, prosesin modeli müəyyən parametrlərin modeli formasında ifadə olunur.

– Kimyəvi – texnoloji sistem üzrə baş verən proseslər iş şəraitinin xarakterinə görə statistik və dinamik modellərlə müəyyənləşir. Statistik model nizamlanmış iş şəraitində prosesin əsas dəyişənləri arasındakı əlaqəni göstərir (məs., vaxta görə dəyişməyən tarazlıq halı). Əgər proses zamanı iş şəraiti bir haldan digər hala keçirsə, prosesin əsas dəyişənləri arasındakı əlaqə dinamik model formasında ifadə olunur.

Kimyəvi çevrilmələrin sürət təyinatı əhəmiyyətli dərəcədə reaksiya növündən asılıdır. Ona görə də kinetik araşdırmada kimyəvi reaksiyaların klassifikasiyasını da nəzərə almaq lazımdır. Kimya texnologiyasında çevrilmələrin klassifikasiyasının iştirakçısı fazaların sayına və növünə görə aparılması daha ehtimallıdır. Bu baxımdan bütün reaksiyaları iki qrupa bölmək olar: homogen və heterogen. Homogen proseslərdə çevrilmələr bir fazada baş verir. Heterogen sistemlərdə isə tələb olunan çevrilmə müxtəlif fazalarda və ya faza sərhədində yekunlaşır.

### 1.1. KTP-in sürəti. Kinetik modelləşdirmə

Reaksiya sürəti vahid zamanda homogen fazanın həcm vahidində və ya heterogen reaksiyaların fazalar səthi vahidində reaksiya aktlarının sayı ilə müəyyənləşir. Sürət ölçüsü sistem komponentlərindən birinin ( $j$ ) mol. miqdarının ( $N_j$ ) zamana ( $\tau$ ) görə dəyişməsi ilə təyin olunur:  $dN_j / d\tau$ .

Uyğun olaraq homogen sistemlər üçün reaksiya sürəti

$$v_j = \pm \frac{1}{V} \frac{dN_j}{d\tau} = \pm \frac{1}{V} \frac{d(c_j \cdot V)}{d\tau} \quad (1.1)$$

ifadəsi ilə müəyyənləşəcək.



İfadədəki «+» və «-» işarələri ( $c_j$ ) qatılığının proses müddətində artıb və ya azalmasını göstərir. Hansı ki, bu dəyişmənin intensivliyi energetik duruma aktiv təsir göstərən temperatur ( $T$ ), təzyiq ( $P$ ) faza tərkibi ( $c_i$ ) və katalitik aktivlikdən ( $A_k$ ) funksional asılıdır. Yəni  $J$  komponentinin sərfovlunma və ya əmələgəlmə sürətini aktiv təsir parametrlərinə görə funksional təsvir etmək olar.

$$\vec{v}_j = F(T, P, c_i, A_k) \quad (1.2)$$

(1.1) ifadəsinə əsasən,

$$\vec{v}_j = \frac{c_j dV}{V d\tau} + \frac{V dc_j}{V d\tau} \quad (1.3)$$

açıqlanması alındığını nəzərə alsaq, sabit həcm şəraitində ( $V = const$ ) sürətin konsentrasiyanın zamana görə paylanma nəticəsi olduğu məlum olur. Yəni,

$$\vec{v}_j = \pm \frac{dc_j}{d\tau} \quad (1.4)$$

Analoji olaraq, heterogen texnoloji proseslər üçün reaksiya sürəti

$$\vec{v}_j = \frac{1}{S} \frac{dN_j}{d\tau} \quad (1.5)$$

yazılışı ilə təyin olunacaq. Bütün hallarda KTP-in optimal layihələşdirilməsi və idarə olunması işinin təşkilində prosesin **başvermə sürətinin** və reaksiya məhsulunun lazımı çıxımını təmin edən **reaksiya müddətinin** təyinatı tələb olunur. Ona görə də KTP-in işlənməsində mümkün şərait intervalında proses zamanı ehtimal olunan bütün çevrilmələrin sürətinin nəzəri yazılış forması əvvəlcədən müəyyənləşdirilir. Əməliyyat toplanan məlumatların analizi əsasında proses zonası üzrə ehtimal olunan hal dəyişmələrinin

kinetik qanunauyğunluqlarının riyazi modelləşdirilməsi ilə aparılır. Bu mərhələ KTP-nin kinetik modelləşdirilməsi, tərtib olunan yazılış forması isə kinetik model kimi qəbul olunur [6,13].

Bu halda sürət dəyişikliyi əsas idarəedici funksiya ( $\vec{v}_i$ ) kimi qəbul olunaraq,  $\vec{v}_i$  funksiyasına proses zonasındakı intensiv təsirlərin aşkarlanması, yəni

$$\vec{v}_i(T, P, C_i, \dots) \quad (1.6)$$

funksiyasının müəyyənəşdirilmiş formaya gətirilməsi lazımdır. Hansı ki, KTP-in sürət funksiyasının göstərilən formada aşkarlanması və idarə olunması işinin təşkili kimya elmində kinetik nəzəriyyənin əsas bazasını təşkil edir.

(1.6) ifadəsinin aşkarlanması tədqiq olunan sistem üzrə aktiv komponentlərin məqsədli istiqamətdə çevirmə sürəti bazasında müəyyən olunur. Əməliyyatın reallaşdırılması üçün ilk növbədə tədqiq olunan sistemin mexanizmi əsasında ilkin yazılış modelinin qurulması və termodinamik əlverişli istiqamətlər üzrə aktiv iştirakçı komponentlərin konsentrasiyasının və ya çevirmə dərəcəsinin zamana görə paylanması yəni  $C_i(\tau)$  funksiyası aşkarlanır. Bu halda əsas kimi reaksiya zonasında aktiv konsentrasiyaların zamana görə məqsəduyğun koordinatlar üzrə paylanması qəbul olunur. Hansı ki, bu göstərici iştirakçı  $J$  komponentlərinin hərəkiliyi ilə bir başa əlaqəli dəyişir. Belə ki, hərəkiliyin idarə olunması reaksiya zonası üzrə ehtimal olunan reaksiyaların sürətini tənzimləməyə imkan verir. Ona görə də, kimyəvi çevirmələrin sürəti idarə olunarkən komponentlərin hərəkiliyini dəyişdirən təsir faktorlarının reaksiya zonası üzrə energetik paylanmaya və fiziki hal dəyişmələrinə təsirinin aşkar formaya gətirilməsi tələb olunur.

Kimyəvi çevirmələrin sürətinə təsir göstərən faktorları ümumi şəkildə iki qrupa bölmək olar:

- Molekulyar səviyyədə qarşılıqlı təsir sürəti ilə müəyyən olunan sırf kinetik və ya mikrokinetik faktorlar;
- Makrokinetik faktorlar, belə təsir göstəricilərindən reagentlərin reaksiya zonasına ötürülmə şəraitini, qarışdırmanın olub

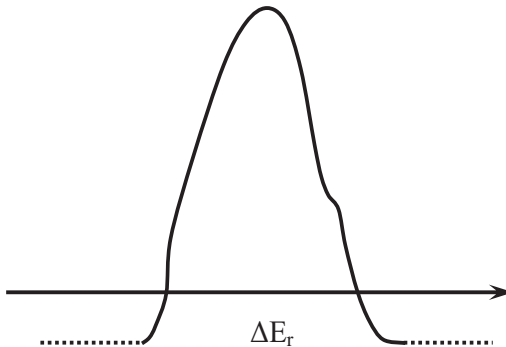
və ya olmamasını və reaktorların həndəsi ölçülərinin müxtəlifliyini göstərmək olar.

Kinetik nəzəriyyədən məlum olduğu kimi kimyəvi reaksiyanın sürəti birbaşa aktiv komponentlərin konsentrasiyasının koordinatlar üzrə zamana görə paylanması ilə qiymətləndirilir. Odur ki, reaksiya sürətinin iştirakçı komponentlərin qatılığından funksional asılılığı reaksiyanın kinetik tənliyi kimi qəbul olunur:

$$v_r = v_r(C_A, C_B, \dots, C_J) \quad (1.7)$$

Əgər proses zonasında sürəti ilə bir-birindən fərqlənən bir neçə ardıcıl mərhələ müşahidə olunursa, belə halda praktik müəyyənədicisi sürət kimi ən çətin mərhələnin sürəti qəbul olunur. Kinetik modelin, yəni ehtimal olunan mexanizmlər üzrə sürətin yazılış ifadəsinin formalaşdırılması və aşkar hala gətirilməsi üçün mümkün reaksiyaların keçid mərhələləri əvvəlcədən müəyyənəldirilməlidir.

Əgər proses elementar və ya birmərhələli mexanizm üzrə baş verərsə, onda reaksiya sisteminin hal dəyişikliyi ancaq bir energetik baryer ( $\Delta E_i$ ) keçidi hesabına baş verir. Məs. Elementar mexanizm üzrə baş verən dönməyən  $aA + bB \xrightarrow{k} rR$  reaksiyasının enerji keçidinin ( $\Delta E_i$ ) qrafiki paylanmasını aşağıdakı kimi təsvir etmək olar:



## 1.2. Kinetik modelin tərtibində reaksiya mexanizmi

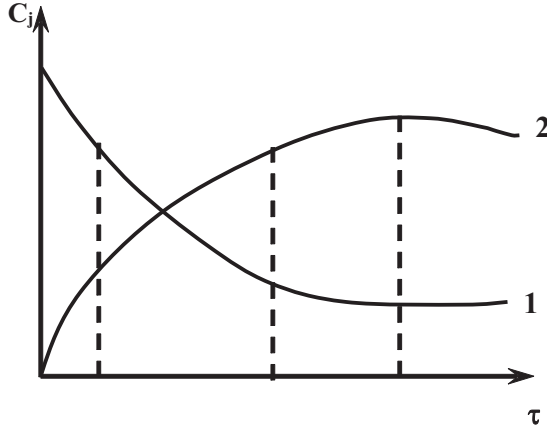
KTP-in gedişində məqsədli istiqamət üzrə çevrilməni təmin edən texnoloji şərait intervalında (temperatur, təzyiq, reaksiyanın reallaşdığı tərkib) reaksiya sürəti iştirakçı komponentlərin qatılıqlar funksiyası kimi dəyişir:

$$v_A = F(C_A, C_B, \dots, C_Z) \cdot k. \quad (1.8)$$

(1.4) və (1.8) ifadələrinin müqayisəli analizindən kinetik tənliyin ümumi yazılış forması alınır:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = F(C_A, C_B, \dots, C_Z) \cdot k. \quad (1.9)$$

Kimyəvi reaksiyanın gedişində konsentrasiyanın zamana görə dəyişməsinə açıqlayan (1.9) ifadəsi elmdə kinetik tənlik və ya kinetik model, iştirakçıların zamana görə paylanması fiziki təsviri isə – kinetik əyri kimi qəbul olunur (şəkil 1):



Şək.1. İştirakçı  $c_j$  konsentrasiyasının zamana ( $\tau$ ) görə paylanması

burada, 1 – proses zonası üzrə azalan, 2 – isə artan konsentrasiyanı göstərir.

Əgər reaksiya eyni zamanda  $A, B, \dots, D$ , komponentlərinin iştirakı ilə baş verərsə, maddə kütləsinin saxlanması qanununa görə reaksiya sürəti,

$$v_A = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot \dots \cdot C_D^d \quad (1.10)$$

$$a + b + \dots + d = n.$$

ifadəsi ilə müəyyənləşəcək.

Burada,  $n$  - reaksiyanın ümumi tərtibini,  $a, b, \dots, d$  isə öyrənilən reaksiyanın uyğun  $A, B, \dots, D$  komponentlərinə görə tərtibini göstərir.

Kinetik modelə [(1.9) tənliyinə] əsasən, reaksiya tənliyini iki iştirakçının hasili kimi vermək olar. Hansı ki, onlardan biri temperaturdan -  $F_1(T)$ , digəri isə tərkibdən -  $F_2(c_j)$  asılılığı göstərir;

$$v_j = F_1(\text{temperatur}) \cdot F_2(\text{tərkib}) = K \cdot F_2(c_j) \quad (1.11)$$

(1.7), (1.9) və (1.11) ifadələrinin müqayisəli analizinə əsasən belə qənaətə gəlmək olar ki, kinetik modeldə sürətin temperatur asılılığını ifadə edən tərkib hissəsi uyğun reaksiyanın sürət sabiti ( $K$ ) kimi qəbul olunur. Hansı ki, bu asılılıq Arrhenius tənliyi ilə açıqlanır [8, 22]:

$$K = K_0 e^{-E/RT} \quad (1.12)$$

burada,  $T$  - mütləq temperatur;  $R$  - universal qaz sabiti,  $col/(mol \cdot K)$ ;  $E$  - aktivləşmə enerjisi;  $col/mol$ ;  $e$  - natural loqarifm əsası,  $K_0$  - eksponensial əvəli vuruqdur.

Birtərtibli sadə reaksiyalar üçün sürət sabiti,

$$[K] = \left[ \frac{v_A}{C_A} \right] \frac{mol \cdot l}{l \cdot S \cdot mol} = [S^{-1}].$$

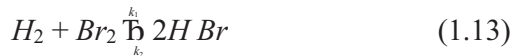
vahidi ilə ölçülür.

Müxtəlif tərtibli reaksiyaların sürət sabitləri ölçüyə görə fərqlənir. Birtərtibli monomolekulyar reaksiyalar üçün  $S^{-1}$ , biomolekulyar reaksiyaların sürət sabiti -  $l/(mol \cdot S)$ , lakin üçtərtibli

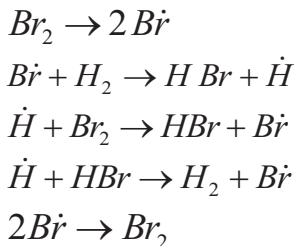
reaksiyaların uyğun göstəricisi -  $\frac{l^2}{mol^2 \cdot S}$  ölçüsü ilə təyin olunur.

Nəzərə almaq lazımdır ki, əksər kimyəvi çevrilmələrdə reagent molekullarının məhsul strukturuna çevrilməsi birbaşa keçidlə baş vermir. Əksər hallarda reaksiyalar mərhələli keçidlə baş verir. Yazılış aktiv qarşılıqlı təsirdə olan və çevrilmədə iştirak edən strukturların ehtimal istiqamətləri əsas götürülməklə təsvir olunur. Mərhələlər üzrə kimyəvi reaksiyaların ümumi **yazılış təsviri kimyəvi reaksiya** mexanizmi və ya stexiometrik təsviri kimi qəbul olunur. Kimyəvi reaksiyanın stexiometrik tənliyi qarşılıqlı təsirdə olan komponentlərin hansı nisbətdə iştirakını da nəzərə alır. Dəqiqləşdirilmiş reaksiya mexanizmi kinetik modelin tərtibində əsas kimi qəbul olunur [10].

Məsələn, hidrogen və bromun qarşılıqlı təsir reaksiyasının stexiometrik tənliyi

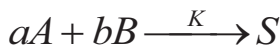


təsviri ilə yazılır. Əslində reaksiya daha mürəkkəb mexanizm üzrə baş verir:



Belə qənaətə gəlmək olur ki, stexiometrik tənlik sistem üzrə mümkün iştirakçı reaksiyaların ancaq cəm effektini ifadələşdirir. Daha sadə mexanizimli reaksiyalarda proses bir mərhələdə baş verir.

Stexiometrik tənlik və sürət ifadəsi arasında uyğunluq müşahidə olunur. **Elementar** yazılışlı belə reaksiyalar iştirakçı molekullar sayına (1;2;3) uyğun olaraq, monomolekulyar, bimolekulyar və trimolekulyar kimi qəbul olunur. Elementar reaksiyalar üçün reaksiya tərtibi və onun molekulyarlığı uyğunlaşır. Belə halda kinetik tənlik dərəcəli asılılıq formasında yazılır. Məsələn:



reaksiyası üçün kinetik tənlik

$$\frac{dC_S}{d\tau} = K \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (1.14)$$

ifadəsi ilə verilir.

Stexiometrik yazılış və sürət ifadəsi arasında birbaşa əlaqə olmadığı halda öyrənilən reaksiya **qeyri-elementar** kimi qəbul olunur. Məsələn, (1.13) reaksiyasında hidrogen və bromun qarşılıqlı təsiri qeyri-elementar mexanizm üzrə baş verir. Reaksiya sürəti isə,

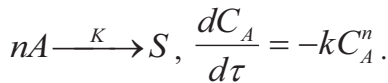
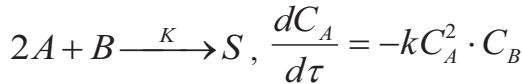
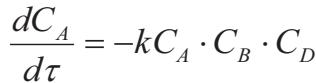
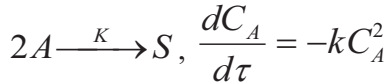
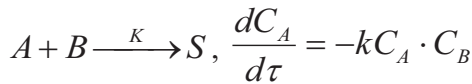
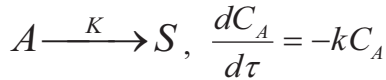
$$v_{HBr} = \frac{K_1[H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}}{K_2 + [HBr]/[Br_2]}$$

kinetik modeli ilə yazılır.

Kimyəvi çevrilmələrin yazılışı üçün lazım olan stexiometrik tənliklər miqdarına görə sadə və mürəkkəb reaksiyalar fərqlənir. Əgər prosesin təsviri bir stexiometrik tənliklə yekunlaşarsa, o, **sadə reaksiya** kimi qəbul olunur.

**Mürəkkəb reaksiyalarda** isə prosesin tam kimyəvi təsviri bir neçə stexiometrik tənliklə yazılır.

**Məsələn**, eyni komponentin iştirak etdiyi müxtəlif elementar reaksiyaların uyğun kinetik yazılış ifadələrini aşağıdakı kimi təsvir edə bilərik:



Əgər sadə elementar reaksiyalarda müxtəlif komponent molekulları eyni miqdarda iştirak edərsə, istənilən komponentə görə reaksiyanın sürət sabitləri eyni miqdarı qiymətlə təyin olunacaq. Yəni,  $k_A = k_B = \dots = k_S$  nəticəsi ödəniləcək. Digər halda iştirakçı komponentə görə sürət sabiti fərqlənir. Məsələn,  $A + 2B \xrightarrow{K} 3S$  mexanizmlı reaksiyada;

*A* komponentinə görə:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_A \cdot C_A \cdot C_B^2$$

*B* komponentinə görə:

$$\frac{dC_B}{d\tau} = -k_B \cdot C_A \cdot C_B^2$$

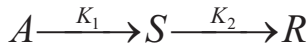
*S* komponentinə görə:

$$\frac{dC_S}{d\tau} = k_S \cdot C_A \cdot C_B^2$$



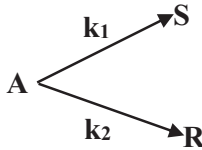
Kimyəvi – texnoloji proseslərin əksəriyyətinin mürəkkəb mexanizm üzrə baş verdiyini nəzərə alsaq onda, hər bir elementar keçid halında iştirakçı komponentlərin miqdarı dəyişikliyinə vahid sistem üzrə öyrənilməsi və nəticələrin ümumi kinetik yazılış ifadəsində nəzərə almaq lazımdır [6,22]. Nəticəni mürəkkəb mexanizm üzrə baş verən müxtəlif mexanizmlə çevrilmələrin kinetik modelinin tərtibi məsələlərində araşdıraraq:

- ardıcıl mexanizmlə reaksiyalar üçün:



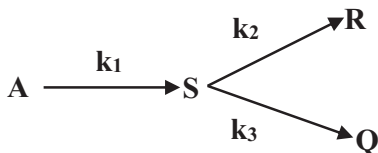
$$\begin{cases} \frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 \cdot C_A \\ \frac{dC_S}{d\tau} = -k_1 \cdot C_A + k_2 C_S \\ \frac{dC_R}{d\tau} = -k_2 C_S \end{cases} \quad (1.15)$$

- paralel reaksiyalara görə:



$$\begin{cases} \frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A - k_2 C_A \\ \frac{dC_S}{d\tau} = -k_1 \cdot C_A \\ \frac{dC_R}{d\tau} = -k_2 C_A \end{cases} \quad (1.16)$$

qarışıq mexanizmlərin gedişi ilə müşahidə olunan proseslər üçün:



$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A \\ \frac{dC_S}{d\tau} = -k_1 C_A + k_2 C_S + k_3 C_S \\ \frac{dC_R}{d\tau} = -k_2 C_S \\ \frac{dC_Q}{d\tau} = -k_3 C_S \end{array} \right. \quad (1.17)$$

### 1.3. Kinetik modelləşdirmədə reaksiyanın ekstensiv tamamlanma əməliyyatı

Nəticələrin analizindən məlum olur ki, mexanizmdən asılı olmayaraq bütün hallarda sürət aktiv komponentlərin işçi konsentrasiyasının zamana görə paylanması ilə müəyyən olunur. Nəzərə alsaq ki, işçi qatılığının dəyişikliyi eyni zamanda çevrilmə dərəcəsinin dəyişməsilə izlənilir, onda sürət dəyişməsinə çevrilmə dərəcəsilə də əvəz etmək olar. Əgər, aktiv  $A$  komponentinin başlanğıc qatılığı  $N_{A_0}$ , işçi qatılığı  $N_A$  olarsa, uyğun hala münasib çevrilmə dərəcəsinin

$$X_A = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}}$$

ifadəsi ilə təyin olunduğunu nəzərə alsaq, işçi qatılıq,

$$N_A = N_{A_0} (1 - X_A)$$

formasında müəyyən olunacaq.

Buradan,

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A_0} (1 - X_A)}{V} = C_{A_0} (1 - X_A)$$

olduğunu ümumi kinetik ifadədə nəzərə alsaq kimyəvi reaksiya sürətinin çevrilmə dərəcəsi ilə ifadəsini aşkarlaya bilirik:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{d[C_{A_0} (1 - X_A)]}{d\tau} = -C_{A_0} \frac{dX_A}{d\tau} \quad (1.18)$$

Tərtib olunmuş kinetik modelin nəticələri ehtimal mexanizminin təsdiqinə imkan verir. Qəbul etsək ki, proses zamanı iştirakçı aktiv  $A$  komponentinin reaksiyaya qədər və reaksiyadan sonrakı mollarının sayı uyğun olaraq,  $N_{A_0}$  və  $N_A$  ilə qiymətlənir. Onda reaksiyanın **ekstensiv tamamlanma** dərəcəsi ( $\varphi$ ) mol dəyişməsinin stexiometrik əmsala görə paylanması ilə müəyyənləşəcək [10]. Yəni,

$$\varphi = \frac{N_A - N_{A_0}}{\alpha_A}.$$

burada,  $\alpha_A$  - reaksiyada  $A$  kompoqentinin stexiometrik əmsalıdır.

Sonuncu ifadədən

$$N_A = N_{A_0} + \alpha_A \cdot \varphi$$

yazılışını alırıq.

Əgər proses sabit həcm şəraitində ( $V = const$ ) aparılırsa, aktiv komponentin molyar konsentrasiyasının

$$C_A = \frac{N_A}{V}$$

formasında paylandığını nəzərə alsaq, reaksiyanın tamamlanmış ifadəsində molyar konsentrasiyaya görə stexiometrik əmsalın təyinatı

$$C_A = C_{A_0} + \alpha_A \varphi'$$

ifadəsi ilə aparılacaq.

$\varphi'$  - **intensiv tamamlanma** dərəcəsini göstərir və qatılığın mütləq dəyişikliyi ilə müəyyənləşir.

Məsələnin həllini KTP-in reallaşdırılması işini aşkarlayarkən proses zonası üzrə hər bir iştirakçı  $A_j$  (burada  $j=1,2,\dots,S$ ) komponentinin mümkün olan  $R$  sayda reaksiyasının hər birində iştirak edən  $S$  sayda  $A_j$  komponentinin ehtimal olunan dəyişmələri izlənilir.

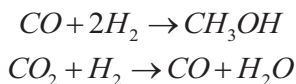
Mümkün  $i$  - reaksiyasında iştirakçı  $A_j$  komponentinin stexiometrik əmsalı şərti olaraq,  $\alpha_{ij}$  olarsa, maddə kütləsinin saxlanması qanununa görə sistem üzrə  $A_j$  komponentinin paylanması

$$\sum_{j=1}^S \alpha_{ij} A_j = 0 \quad (i=1,2,\dots,R)$$

ifadəsi ilə təyin olunacaq.

Nəzərə almaq lazımdır ki, sistem üzrə reaksiya məhsulu kimi  $A_j$  komponentinin artımı, başlanğıc maddə kimi azalması müşahidə olunur. Ona görə də  $i$  reaksiyasının tamamlanmış təsvirində uyğun  $\alpha_{ij}$  - stexiometrik əmsalı reaksiya məhsulları üçün müsbət, başlanğıc maddələrə görə mənfi göstəriciyə malik olacaq.

**Praktik olaraq,**



reaksiyalarının yazılış təsdiqini araşdıraraq:

Şerti olaraq,

$A_1 = CH_3OH$ ;  $A_2 = CO$ ;  $A_3 = H_2$ ;  $A_4 = H_2O$ ;  $A_5 = CO_2$  işarəsini qəbul etsək, onda reaksiyanı aşağıdakı kimi təsvir edə bilərik:

$$\begin{aligned}A_1 - A_2 - 2A_3 &= 0 \\A_2 - A_3 + A_4 - A_5 &= 0\end{aligned}$$

Göründüyü kimi prosesdə iştirak edən 5 maddənin ( $s = 5$ ) 2 reaksiya ( $R = 2$ ) üzrə çevrilməsi müşahidə olunur.

Burada,

$$\begin{aligned}\alpha_{11} = -\alpha_{12} = \alpha_{22} = \alpha_{23} = \alpha_{24} = -\alpha_{25} &= 1 \\ \alpha_{13} = -2; \alpha_{12} = \alpha_{14} = \alpha_{15} &= 0\end{aligned}$$

Mahiyyətinə görə  $\sum \alpha_j A_j = 0$  reaksiya tənliyi dəyişməz qalır.

Nəticədə,  $\frac{\alpha_{1j}}{\alpha_{2j}}$  nisbətinin  $j$ -dən asılı olmadığı hallar üçün

$\sum \alpha_{1j} A_j = 0$  və  $\sum \alpha_{2j} A_j = 0$  reaksiyalar eyni reaksiyalar kimi təsəvvür olunur. Başqa sözlə elə tapılmış  $\lambda_1$  və  $\lambda_2$  sabitləri öyrənilən reaksiyalar üçün  $\lambda_1 \alpha_{1j} + \lambda_2 \alpha_{2j} = 0$  bərabərliyinin ödənilməsini təmin edir.

Belə halda eyni zamanda baş verən  $R$  sayda reaksiya asılı olmayan reaksiyalar adlanır. Bu vəziyyətdə daimi olaraq,

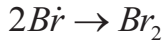
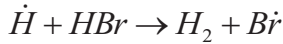
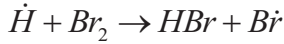
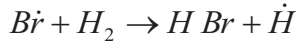
$$\sum_{i=1}^R \lambda_i \alpha_{ij} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, S)$$

şerti ödənilir.

Əməliyyat kimyəvi prosesin nisbətən az sayda reaksiya tənliyi ilə tamamlandığı hal üçün daha əlverişlidir.

Nisbətən mürəkkəb mexanizmlə kimyəvi reaksiyaların kinetik yazılış mexanizminin tamamlanması əməliyyatı ilə  $HBr$ -un alınması

prosesinin gedişində tanış olaq:



Mexanizmin iştirakçı üzvlərini,  $A_1 = Br_2$ ;  $A_2 = Br\dot{r}$ ;  $A_3 = H_2$ ;  $A_4 = H\dot{r}$ ;  $A_5 = HBr$  işarələmələri ilə əvəz etsək prosesin açıqlanmasını

$$-A_1 + 2A_2 = 0$$

$$-A_2 - 2A_3 + A_4 + A_5 = 0$$

$$-A_1 + A_2 - A_4 + A_5 = 0$$

$$-A_4 + A_3 - A_5 + A_2 = 0$$

$$A_1 - 2A_2 = 0$$

yazılışı ilə təsvir edə bilərik.

Uyğun stexiometrik  $\alpha_{ij}$  əmsallarını  $i$  - sətiri və  $j$  - sütunu üzrə matrisa şəklində təsvir edək:

$$\begin{array}{ccccc} -1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -2 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

Birinci sütunda sətirin «0» olmayan birinci elementini götürək və bu sətirin aparıcı elementinə  $(-1)$  bölək. Ümumi halda,  $\alpha_{ij} \neq 0$

olduqda matritsanın birinci sətiri aşağıdakı yazılış formasına gəlir:

$$1 \quad \alpha_{12} / \alpha_{11} \dots \alpha_{1s} / \alpha_{11}$$

Beləliklə, birinci sətiri  $(-1)$ -ə bölsək:

$$1 \quad -2 \quad 0 \quad 0 \quad 0$$

Bu sətir saxlanmaqla, əməliyyat elə aparılır ki, qalan sətirlərdə əzəl sütun elementləri “0”-a yaxınlaşsın. Əməliyyat zamanı  $i$  sətirindən birinci sətirin  $\alpha_{i1}$  dəfə dəyişən elementi çıxılır:

$$\alpha_{i1} - \alpha_{i1} \cdot \alpha_{11} / \alpha_{11} \quad \alpha_{i2} - \alpha_{i2} / \alpha_{11} \dots \alpha_{is} - \alpha_{i1} \alpha_{1s} / \alpha_{11}$$

Baxılan halda:

$$\begin{array}{ccccc} 1 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

Sonra birinci sətir və sütuna toxunmadan, qalan  $(R-1)$  sətirin hər biri üçün analoji əməliyyat aparılır:

$$\begin{array}{ccccc} 1 & & -2 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & & 0 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & & 0 & 0 & 1 & -2 \\ 0 & & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

Sətrlərin dəyişdirilməsi əməliyyatı onlardan biri “0”-dan təşkil olunana qədər aparılır. Asılı olmayan reaksiyaların sayı ümumi saydan “0”-dan təşkil olunan sətrləri çıxmaqla təyin olunur. Öyrənilən proses üçün asılı olmayan reaksiyaların sayı aşağıdakı “3” yazılışla müəyyən olunacaq:

$$A_1 - 2A_2 = 0$$

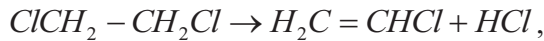
$$A_2 + A_3 - A_4 - A_5 = 0$$

$$A_3 - 2A_4 = 0$$

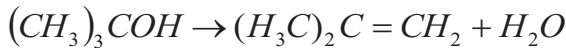
Ümumi reaksiyanın  $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$  yazılışı son nəticə ilə təsdiqlənir. Birinci sətirlə “2” dəfə artırılmış ikinci sətir elementlərini toplayaraq üçüncü mərhələ elementlərini çıxsaq  $A_1 + A_3 - 2A_5 = 0$  nəticəsini alırıq. Bu stexiometrik yazılışın təsdiqini göstərir.

Nəticələrin aşkar tətbiqini müxtəlif tərtibli **dönməyən** və **dönən** kimyəvi çevrilmələrin kinetik model tərtibində araşdırırıq.

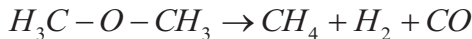
Məsələn, birinci tərtib **dönməyən** reaksiyalara misal olaraq, dixlorethanın dehidroxlorlaşması,



üçlü-butanolun dehidrotasiyası əsasında izobutilenin alınması



və dimetil efirinin



parçalanma reaksiyalarını göstərmək olar [8].

Misallarda reaksiyaya ancaq bir maddənin ( $A$ ) daxil olduğunu nəzərə alsaq, bir tərtibli dönməyən proseslərin ümumi kinetik modeli



$$-\frac{dC_H}{d\tau} = k_A C_A \quad (1.19)$$

yazılışı ilə ifadə olunacaq.

$0 - \tau$  zaman intervalında proses zonasında konsentrasiyanın  $C_A^0$ -dan  $C_A$ -ya qədər dəyişdiyini nəzərə alsaq, sonuncu ifadəni inteqrallamaqla,

$$-\int_{C_A^0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k_A \int_0^\tau d\tau$$

və ya

$$-\ln \frac{C_A}{C_A^0} = k_A \tau$$

ifadəsini alarıq.

Buradan,

$$C_A = C_A^0 e^{-k_A \tau}$$

$A$  maddəsinin çevrilmə dərəcəsi  $\chi_A$  olarsa,

$$C_A = \frac{n_A}{V} = \frac{n_A(1 - \chi_A)}{v} = C_A^0(1 - \chi_A)$$

və ya

$$-dC_A = C_A^0 d\chi_A \quad (1.20)$$

olduğunu nəzərə alsaq,

$$\frac{d\chi_A}{d\tau} = k_A(1 - \chi_A)$$

və ya

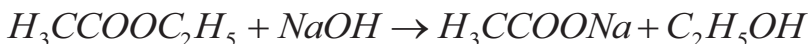
$$-\ln(1 - \chi_A) = k_A \tau$$

nəticəsini alarıq.

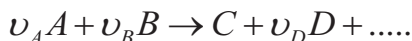
Məlum olur ki,  $k_A$  - kinetik sabitinin təyinatı  $\tau$  - müddətində iştirakçı molların sayını da qiymətləndirmək olar. Yəni,

$$\ln \frac{N_0}{N} = k_A \tau \quad \text{və ya} \quad N = N_0 e^{-k_A \tau}.$$

**İkinci tərtib dönməyən** reaksiyalara mürəkkəb efirlərin əsası məhlulda hidrolizini misal göstərmək olar [9,22].



Ümumi şəkildə,



Reagentlərin stexiometrik miqdarda iştirakında,  $A$  və  $B$  komponentlərinə görə prosesin sürəti

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_A C_A C_B$$

və

$$-\frac{dC_B}{d\tau} = k_B C_A C_B \quad (1.21)$$

ifadələri ilə təyin olunacaq.

Çevrilmədə başlanğıc qatılıqları  $C_A^0 = C_B^0$  və ekvimolekulyar şərtləri  $\nu_A = \nu_B$  eyni olan iki komponent iştirak etdikdə çevrilmə dərəcəsinə ( $x_i$ ) görə prosesin sürəti sonuncu ifadələrdə təyinat şərtləri nəzərə alınmaqla müəyyənləşəcək:

$$C_A = C_A^0 (1 - \chi_A)$$

və

$$C_B = \frac{n_B}{V} = \frac{n_B^0 - \frac{\nu_B}{\nu_A} n_A^0 \cdot \chi_A}{V} = \frac{\frac{\nu_B}{\nu_A} n_A^0 - \frac{\nu_B}{\nu_A} n_A^0 \nu_A}{V} = \frac{\nu_B}{\nu_A} C_A^0 (1 - \chi_A) \quad (1.22)$$

Nəticələri kinetik modeldə nəzərə alsaq,

$$\frac{d\chi_A}{d\tau} = \frac{\nu_B}{\nu_A} k_A C_A^0 (1 - \chi_A)^2 \quad \text{və ya} \quad \int_0^{\chi_A} \frac{d\chi_A}{(1 - \chi_A)^2} = \frac{\nu_B}{\nu_A} k_A C_A^0 \int_0^{\tau} d\tau \quad (1.23)$$

yazılışı müəyyənləşəcək.

Praktik olaraq [11,12], 205<sup>0</sup>C-də sirkə turşusunun etil efirinin qələvi məhlulunda hidroliz reaksiyasına baxaq (**Misal 1.1**). İlk qatılıq,  $C_{ef}^0 = C_{NOH}^0 = 0.02 \text{ mol/l}$ . Vaxta görə paylanma cədvəldə verilir.

### 205<sup>0</sup>C-də etil asetatın hidroliz reaksiyasının kinetikası

$\tau, \text{ san}$	$C_i, \text{ mol/l} \cdot 10$	$k_A = \frac{1}{q} \ln \frac{C_A^0}{C_A}$ $\text{san}^{-1}$	$k_B = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} \right)$ , $l / \text{mol} \cdot \text{san}$
300	1,280	14,9	0094
1380	0,540	9,3	0,090
3300	0,289	5,8	0,090
7200	0,138	3,7	0,095

Cədvəldəki  $k_i$  qiymətləri (1.19) və (1.22) ifadələri ilə hesablanmışdır. Komponentlərin 1:1 nisbətində sərf olunduğunu nəzərə alaraq, ümumi tərtibin təyinatını

$$\nu_A = k_A \cdot C_A^n$$

ifadəsi ilə aparmaq olar. Sürət sabitinin qiymətlərinin analizi reaksiyanın ikitərtibli olduğunu göstərir.

**Misal 1.2.** Əvvəlki misalda iştirakçı komponentlərin ilkin qatılıqları fərqlənir.  $C_{ef}^0 = 0.02 \text{ mol/l}$ ;  $C_{NaOH}^0 = 0.5618 \text{ mol/l}$ .

Cədvəldəki şərtlər daxilində hər bir komponentə görə reaksiya tərtibinin təyinatı aparılır.

$\tau, \text{san}$	$n_{NaOH}, \text{mol}$	$n_{ef}, \text{mol}$	$k \cdot 10^3, \text{mol} \cdot \text{san}^{-1}$
0	0,5618	0,3114	1,33
393	0,4866	0,2342	1,40
1010	0,4113	0,1589	1,42
669	0,4467	0,1943	1,43
1265	0,3879	0,1354	

$$\text{Əməliyyat } \ln \frac{C_B \cdot C_A^0}{C_A \cdot C_B^0} = \left( C_B^0 - \frac{\nu_B}{\nu_A} \cdot C_A^0 \right) k_A \cdot \tau \text{ ifadəsinin tətbiqi}$$

ilə aparılır.  $V = \text{const}$  şəraitində  $\nu_A = \nu_B$  olduğunu nəzərə alsaq

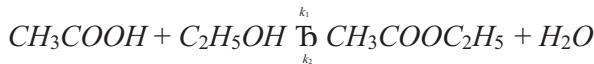
$$k = \frac{1}{\tau(n_{NaOH}^0 - n_{ef}^0)} \ln \frac{n_{NaOH}^0 - n_{ef}^0}{n_{ef} - n_{NaOH}^0}$$

nəticəsini alırıq. Burada,

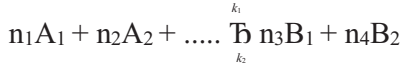
$$k = \frac{k_A}{V} \quad \text{və} \quad n = C_A \cdot V$$

Cədvəldən göründüyü kimi ayrı-ayrı komponentə görə reaksiya bir tərtiblikdir.

KTP zamanı proses zonası üzrə eyni vaxt intervalında düz və əks istiqamətli kimyəvi çevrilmələr müşahidə olunarsa, belə hallar **dönən** proseslər kimi qəbul olunur. **Məsələn**, sirkə turşusunun etanolla efirləşmə prosesi belə reaksiyalarla müşayət olunur [10]:



Ümumiləşdirilmiş halda,



Tarazlıq halında hər iki istiqamət üzrə sürət bərabərliyi müşahidə olunur.

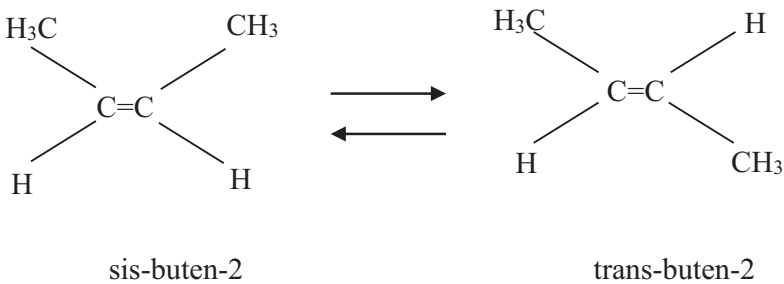
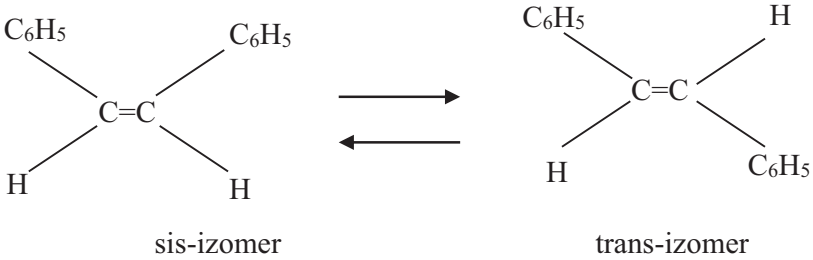
Sürətin ümumi ifadəsi,

$$v_A = k_1 C_{A_1}^{n_1} \cdot C_{A_2}^{n_2} - k_2 C_{B_1}^{n_3} \cdot C_{B_2}^{n_4} \quad (1.24)$$

Burada,  $n_i$  - komponentlərə görə reaksiya tərtibidir.

Kinetik modelin dönən proseslərdə iştirakçı komponentlərə görə reaksiya tərtibini nəzərə almaq lazımdır. Ümumi şəkildə

$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$  mexanizmi ilə baş verən bir tərtibli dönən proseslərə misal olaraq,  $\alpha - \beta$  - qlükoza çevrilməsini, üzvi quruluşların *sis-trans* izomerləşməsini və s. göstərmək olar.



$A$  və  $B$  maddələrinin xammalda mol payları  $N_A^0$  və  $N_B^0$ ,  $\tau$  müddətində  $A$  komponentinin reaksiyaya daxil olan mol miqdarının  $N_A$  olduğunu qəbul etsək, prosesə (1.23) ifadəsinin tətbiqi sonrakı nəticəni verir:

$$v_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_B$$

$$-\frac{d(N_A^0 - N_A)}{V d\tau} = \frac{k_1 (N_A^0 - N_A)}{V} - \frac{k_2 (N_B^0 - N_B)}{V}$$

Sabit həcm ( $V=\text{const}$ ) şəraitində:

$$\begin{aligned} \frac{k_1 N_A}{d\tau} &= k_1 (N_A^0 - N_A) - k_2 (N_B^0 - N_B) \rightarrow k_1 N_A^0 - k_2 N_B^0 - (k_1 + k_2) N_A \rightarrow \\ &\rightarrow (k_1 + k_2) \left[ \frac{k_1 N_A^0 - k_2 N_B^0}{k_1 + k_2} - N_A \right] = (k_1 + k_2) (M - N_A) \end{aligned}$$

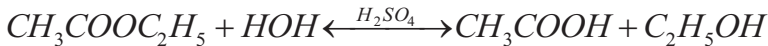
Tarazlıq anında  $\frac{dN_i}{d\tau} = 0$  olduğundan,  $(k_1 + k_2)(M - N_{tar}) = 0$

olur.

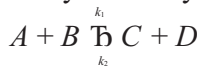
$N_{tar}$  - tarazlıq halında  $A$  maddəsinin mol miqdarıdır.

Bu halda  $k_1 + k_2 \neq 0$  olduğundan,  $M - N_{tar} = 0$ , yəni  $M = N_{tar}$  nəticəsi alınır.

İkinci tərtib döənən reaksiyalara mürəkkəb efiirlərin hidrolizini misal göstərmək olar:

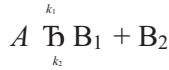


Döənən bimolekulyar reaksiyaların ümumi yazılışını



təsviri ilə vermək olar.

Elə hallar olur ki, reaksiyalardan biri iki, digəri isə bir tərtiblə baş verir.



Dönən bimolekulyar reaksiyaların sürəti düzünə və əks istiqamətli reaksiyaların sürətləri fərfinə bərabərdir.

$$-\frac{d(C_A^0 - C_A)}{V d\tau} = k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_D \quad (1.25)$$

Burada,  $C_A^0$  -  $A$  maddəsinin başlanğıc qatılığı,  $C_A$  -  $\tau$  müddətinə çevrilmiş miqdarı,  $V$  - sistemin həcmi,  $k_1$  və  $k_2$  - düzünə və əksinə gedən reaksiyaların sürət sabitləridir.

Diferensial formada,

$$\frac{dC_A}{V d\tau} = k_1 C_A \cdot C_B - k_2 C_C \cdot C_D.$$

Başlanğıc ( $\tau = 0$ ) halda reaksiya məhsullarının mol sayının «0» olduğunu nəzərə alsaq,

$$\frac{dC_A}{V d\tau} = k_1 \frac{(C_A^0 - C_A)^2}{V^2} - k_2 \frac{C_A^2}{V^2}$$

və ya

$$\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{k_1}{V} (C_A^0 - C_A)^2 - \frac{k_2}{V} C_A^2$$

yazılışı alınar.

Sürət sabitlərinin parametrlərə görə paylanması məlum olduqda dönən prosesin tarazlıq sabitini ( $k_r$ )-də qiymətləndirmək olar. Tarazlıq halında düz və əks istiqamətlər üzrə sürət bərabərliyi

müşahidə olunduğundan  $k_t = \frac{k_1}{k_2}$  tarazlıq sabitini

$$C_A^2 - \frac{2C_A k_t}{k_t - 1} C_A + \frac{(C_A^0)^2 k_t}{k_t - 1} = 0$$

kvadrat tənliyi əsasında müəyyənləşdirmək olar. Məsələni ümumi misal üzrə araşdıraq:

**Misal 1.3.**  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$  dönmən reaksiyası üçün  $A$  və  $B$

komponentlərinin ilkin qatılıqları  $C_A^0 = 13,3 \cdot 10^3 Pa$  və  $C_B^0 = 0$ , 10 dəqiqə keçdikdə  $C_A = 5,3 \cdot 10^3 Pa$  olarsa, reaksiya başlanmasından 20 dəq. sonra  $A$ -nın qatılığını təyin etməli.  $k_t = \frac{k_1}{k_2} = 3,0$  şərtini nəzərə almalı.

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_A^t}{C_A^t - C_A^0}, \quad \frac{C_B^0 + C_A^t}{C_A^0 - C_A^t} = k_t \quad \text{ifadələrinə əsasən}$$

tarazlıq qatılığının

$$C_A^t = \frac{k_t C_A^0 - C_B^0}{k_t + 1} = \frac{3 \cdot 13,3 \cdot 10^3}{3 + 1} = 9,975 \cdot 10^3 Pa$$

olduğunu tapırıq.

Onda,

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{10} \ln \frac{9,975 \cdot 10^3}{9,975 \cdot 10^3 - (13,3 \cdot 10^3 - 5,3 \cdot 10^3)} = \frac{1}{10} \ln 5,05 \quad \text{olar.}$$

Məlum olduğu kimi,



$$e^{(k_1+k_2)\tau} = \frac{C_A^t}{C_A^t - C_A}$$

təyinatı keçən vaxt müddətində qatılığın ( $C_A$ ) təyinatına imkan verir.

Yəni,

$$C_A = \frac{e^{(k_1+k_2)\tau} - 1}{e^{(k_1+k_2)\tau}} \cdot C_A^t$$

Məsələ üzrə 20 dəqiqədən sonra  $A$ -nın sərflənən qatılığı,

$$C_A^{20} = \frac{e^{0,16220} - 1}{e^{0,16220}} \cdot 9,975 \cdot 10^3 \approx 9,6 \cdot 10^3 Pa$$

Nəticədə,

$$C_A = C_A^0 - C_A^{20} = 13,3 \cdot 10^3 - 9,6 \cdot 10^3 = 3,7 \cdot 10^3 Pa$$

qatılığı qalmış olur.

## II FƏSİL

### KİMYƏVİ REAKSİYALARIN KİNETİKASININ RİYAZİ MODELİNİN AŞKAR TƏYİNAT MƏRHƏLƏLƏRİ

Kimyəvi-texnoloji sistemin ümumi riyazi modelinin tərtibatı və idarə olunması işinin təşkili proses zonası üzrə ehtimal olunan kimyəvi çevrilmələrin təsdiq olunmuş mexanizmi və uyğun kinetik modelin iştirakçı strukturu ilə əlaqəlidir [5,13].

Elementar reaksiyalar üçün stexiometrik tənlik reaksiyanın riyazi modeli ilə uyğunlaşdığına görə reaksiya mexanizminin təsdiqi və sürət təyinatında çətinlik müşahidə olunmur.

Əgər KTP qeyri-elementar reaksiyalar iştirakı ilə baş verərsə, stexiometrik tənlik riyazi modeli tamamlamır. Bu halda mürəkkəb kimyəvi reaksiyaların ehtimal mexanizmi dəqiqləşdirilir və ardıcıl olaraq hesablama nəticələrinin təcrübi göstəricilərə uyğunluğu müəyyənəndirilir. Yəni kinetik modelin adekvatlığı aşkarlanır.

Ümumiləşdirilmiş formada kimyəvi reaksiyaların kinetik modelinin aşkar tərtibatını növbəti mərhələlər üzrə reallaşdırmaq olar:

1. Eksperimental nəticələrin alınması.
2. Mümkün reaksiya mexanizmləri haqqında ehtimal formalaşması.
3. Hər bir ehtimal üçün təklif olunan mexanizm əsasında kinetik tənliklərin tərtibi (Kinetikanın riyazi yazılışının işlənməsi).
4. Kinetikanın riyazi modelinin təcrübi nəticələrlə adekvatlıq kriteriyasının formalaşması.
5. Hər bir ehtimal üçün kinetikanın riyazi model parametrlərinin adekvatlığı minimuma endirən seçimi.
6. Ən kiçik adekvatlıq kriteriyası nümayiş etdirən vəziyyət işçi hal kimi qəbul olunur.

#### **2.1. Kimyəvi reaksiyaların kinetikasının eksperimental araşdırılması**

KTS-lər haqqında toplanan məlumatların analizindən məlum olur ki, mümkünlüyü təsdiq olunmuş KTP-in kinetik göstəricilərinin

eksperimental təyinatı tələb olunur. Bu halda prosesin faza halı və reaktor şəraiti əsas götürülür. Əgər proses maye fazalı homogen sistemdə reallaşarsa, kinetik göstəricilərin təyinatı fasiləli təsir reaktorlarında eləcə də, axar şəraitdə aparılır. lakin heterogen KTS-də kinetik nəticələrin eksperimental təyinatı adətən axar reaktorlarda reallaşdırılır. Məsələn, qaz fazada aparılan bərk laylı katalitik proseslərdə hadisə katalizator layının seçilmiş ölçüsündə və ya tam katalizator layı boyunca axar reaktorda formalaşır.

Bütün hallarda kinetik göstəricilərin alınması hər hansı formada qatılığın funksiyası olan kimyəvi və ya fiziki parametrlərin zamandan asılılığının ölçülməsi ilə müəyyənləşir. Əməliyyatda növbəti təyinatlar əsas götürülür:

1. Qatılığın ( $c$ ) dəyişmə sürəti – zaman ( $\tau$ ) funksiyasıdır,

$$\frac{dc}{d\tau} = f(\tau) \quad (2.1)$$

2. Qatılığın ( $c$ ) dəyişmə sürəti qatılıq funksiyasıdır.

$$\frac{dc}{d\tau} = f(c) \quad (2.2)$$

3. Qatılıq ( $c$ ) - vaxtın ( $\tau$ ) funksiyası kimi dəyişir.

$$c = f(\tau) \quad (2.3)$$

4. Qatılığın ( $c$ ) dəyişmə sürəti qatılıq və temperaturun ( $T$ ) funksiyasıdır.

$$\frac{dc}{d\tau} = F(c, T) \quad (2.4)$$

Qeyd olunan təyinat yazılışlarının aşkarlanması ehtimal formulları nəzərə alınmaqla reaksiyaların sürəti təcrübələrini nəticələri əsasında aparılır. Əgər təcrübələrin gedişi reaksiya

sürətinin birbaşa təyinatı (differensial kəmiyyətdirsə) ilə aparılırsa, əməliyyat **differensial** metodun tətbiqi ilə tamamlanır. Digər halda maddə miqdarının təcrübi təyinatı hər hansı vaxt intervalı və ya reaktor sahəsi üzrə sərf olunan maddə miqdarı ilə müəyyənləşirsə, **inteqrallama** metodunun tətbiqi əlverişli qəbul olunur.

Kinetikaya aid təcrübi nəticələr adətən iki mərhələdə alınır:

- müəyyən olunmuş temperatur şəraitində aktiv iştirakçı komponentin konsentrasiya dəyişikliyi müəyyən olunur. Yəni şəkil 1-dən görüldüyü kimi konsentrasiya dəyişməsinin zamana görə

paylanması  $\left(\frac{dc_j}{d\tau}\right)$  fiziki aşkarlanır. Təsviri cədvəl və ya elektron

təsvir formasında da çətdırmaq olar. Hansı ki, bu göstərici mümkün temperatur şəraitində ehtimal istiqaməti üzrə iştirakçı komponentin çevrilmə sürətini xarakterizə edir [8,19].

- reaksiya sürətinin və ya sürət sabitinin temperaturdan asılılığı müəyyən olunur. (1.12) ifadəsindən məlumdur ki, bu asılılıq ehtimal mexanizminə Arrhenius nəzəriyyəsinin tətbiqi ilə tənzimlənir:

$$k_i = k_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (2.5)$$

Sonuncu ifadədən və ilkin eksperimental nəticələrdən istifadə etməklə hər bir ehtimal mərhələsinin aktivləşmə enerjisinin ( $E_i$ ) və eksponensialonu sabitin ( $k_i^0$ ) ədədi qiymətləri tapılır. Əgər (2.5) ifadəsini loqarifmləsək,

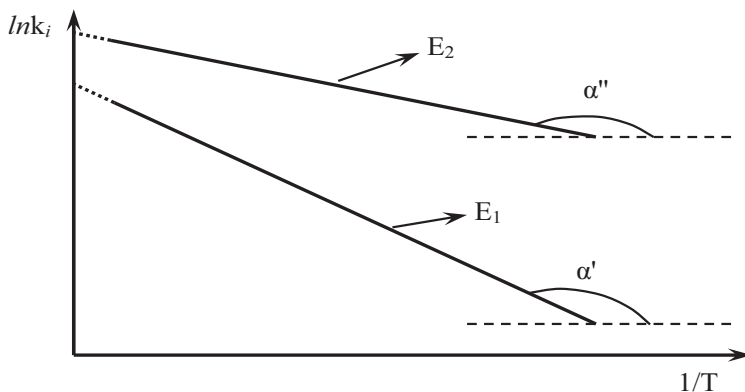
$$\ln k_i = \ln k_i^0 - \frac{E_i}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.6)$$

xətti asılılığını alarıq.

Vahid KTS-də müxtəlif aktivləşmə enerjisi ( $E_i$ ) ilə müşayiət

olunan mərhələlər üçün (2.6) ifadəsi – yəni  $\ln k_i = \left(\frac{1}{T}\right)$  asılılığı

texnoloji sistem üzrə ehtimal olunan mərhələlərin sürət fərqi aşkarlamağa və avtomatik idarəetmə işinin təşkilinə köməklik göstərir. Nəticələrin fiziki təsvirini şəkildəki kimi vermək olar:



**Şək.2. Sürət sabitinin temperaturdan asılılığı**

Şəkildən görüldüyü kimi temperaturun dəyişməsi vahid KTS-də ehtimal olunan müxtəlif istiqamətli kimyəvi çevrilmələr sürət sabitlərinə görə fərqlənir. Yəni mümkün istiqamətlər eyni temperatur dəyişməsində müxtəlif  $E_1 = -Rtg \alpha'$  və  $E_2 = -Rtg \alpha''$  aktivləşmə enerjisi ilə müşahidə olunur. Nəticələrin analizindən məlum olur ki, müxtəlif mexanizmlə kimyəvi çevrilmələrin iştirakı ilə baş verən KTP zamanı aktivləşmə enerjisi ( $E_i$ ) ədədi qiyməti nisbətən böyük olan mərhələ reaksiyasının sürəti nisbətən aşağı olur. Ən yüksək aktivləşmə enerjisi ilə müşahidə olunan mərhələ **limitləndirici** mərhələ kimi qəbul olunur. Heterogen KTP-in iştirakı ilə müşahidə olunan KTS-də limit mərhələsi praktik olaraq sürətmüəyyənləşdirici mərhələ kimi qəbul olunur. Hadisənin xarakterindən asılı olaraq heterogen KTP-in limit mərhələsi xarici, daxili diffuziyalar və kimyəvi reaksiyalarla müəyyənləşir.

## 2.2. KTP-in kinetikasının ümumi riyazi modeli

Kimyəvi reaksiyaların kinetikasının riyazi modeli texnoloji prosesin reallaşdırılma şəraitindən (qatılıq, temperatur, təzyiq və s.) asılı olaraq reaksiyada iştirak edən maddələrin qatılıq dəyişməsinə ifadə edən diferensial tənliklər sistemindən ibarətdir [6,13,22].

Adətən mürəkkəb kimyəvi reaksiyaların  $i$  - elementar mərhələsində iştirak edən  $j$  - maddəsinin konsentrasiya dəyişikliyinə bu mərhələnin sürəti ilə əlaqəsi növbəti formada ifadə olunur.

$$\frac{dc_{ij}}{d\tau} = \alpha_{ij}v_i \quad (2.7)$$

Əgər iştirakçı komponent mürəkkəb kimyəvi reaksiyanın bir neçə elementar mərhələsində iştirak edərsə, bu maddə konsentrasiyasının ümumi dəyişmə sürətinin onun müxtəlif mərhələlərdəki dəyişmə sürəti ilə əlaqəsini

$$\frac{dc_{ij}}{d\tau} = \sum_i \alpha_{ij}v_i \quad (2.8)$$

ifadəsi ilə vermək olar.

Beləliklə, məlum mexanizmlə reaksiyaların (2.7) və (2.8) kinetik tənliklər sisteminin aşkar durumu  $v_i$  - sürətinin strukturundan asılıdır. Kimyəvi kinetikada reaksiya sürəti yazılış strukturuna görə iki iştirakçının hasili ilə ifadə olunur [4]. Onlardan biri reaksiya sürətinin temperaturdan, digəri isə, iştirakçı qatılıqdan asılılığını xarakterizə edir:

$$v_i = k_i(\tau) f [c_1(\tau), c_2(\tau), \dots] \quad (2.9)$$

Məlumdur ki, (2.9) ifadəsinin temperaturdan asılılığı göstərən əzəl üzvi praktikada kifayət qədər dəqiqliklə özünü doğruldan

Arrhenius nəzəriyyəsi ilə müəyyənləşir [4,22].

$$k_i = k_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$

Reaksiya sürətinin iştirakçı komponentin konsentrasiyasından asılılığı maddə kütləsinin saxlanması qanunu ilə ifadələnilir. Bu halda nəzərə alınır ki, prosesin gedişində ancaq aktiv qarşılıqlı təsirdə olan molekullar iştirak edir. Yəni reaksiya sürəti iştirakçı molekulların vahid zamanda qarşılıqlı təsir sayından asılıdır. Hansı ki, stexiometrik əmsala uyğun dərəcə ilə mütənasib konsentrasiya ilə müəyyənləşir. Nəticəni (2.9) ifadəsində nəzərə alsaq:

$$v_i = k_i(T) Mc_j^{\alpha_j} \quad (2.10)$$

Çox halda kinetik modeldə dərəcə göstəricisi stexiometrik əmsalın qiyməti ilə uyğunlaşmır. Stexiometrik və kinetik tənliklər arasındakı uyğunsuzluq onunla izah olunur ki, stexiometrik tənlik kimyəvi reaksiyanın son nəticələri əsasında tərtib olunmuş formal kinetikadır. Belə vəziyyət əksər halda prosesin gedişində elementar mərhələləri nəzərə almır. Bu halda,

$$v_i = k_i(T) Mc_j^{n_j} \quad (2.11)$$

burada,  $n_j - c_j$  maddəsinə görə reaksiya tərtibini göstərən müsbət kəmiyyətdir.

(2.10) formal kinetika tənliyində reaksiya tərtibi fiziki mənə daşımır və əlverişli təcrübi nəticələrə görə seçilir. Bu göstərici kəsir qiyməti də ola bilər. Adətən,  $0 \leq \alpha_j \leq 3$  və  $0 \leq \sum n_j \leq 3$  intervalında dəyişir.

Əgər kimyəvi reaksiya bir neçə məhləni birləşdirən mürəkkəb mexanizmlidirsə, (2.9) kinetik tənliyi hər bir mərhələ üçün tərtib olunur.

### 2.3. Kinetik modelin adekvatlığı

Modelin doğruluğunun (adekvağlılığının) qiymətləndirilməsində hesablama və təcrübi nəticələrin müqayisəsi əsas kimi qəbul olunur.

Model və eksperimental nəticələrin miqdarı uyğunluğu elmdə adekvatlıq kriteriyası adlanır.

Əgər öyrəndiyimiz proses  $c_j(j=1, \dots, S)$  məxsusi dəyişəni və  $k_j(j=1, \dots, R)$  sabiti ilə xarakterizə olunursa, onda adekvatlıq kriteriyasını iki mümkün halda növbəti ifadələrlə müəyyənləşdirmək olar:

$$S = \int_0^{\tau} \sum_{j=1}^Z (c_j^{eks} - c_j^{hes})^2 d\tau \quad (2.12)$$

$$S = \sum_{j=1}^Z \sum_{i=1}^m (c_{ji}^{eks} - c_{ji}^{hes})^2 d\tau \quad (2.13)$$

Birinci halda kriteriya müqayisəsi ayrılmış fasiləsiz  $\tau$  - zaman intervalında bütün  $Z$  - dəyişənlərinə görə, ikinci halda isə  $m$  - təcrübi nöqtələri üçün aparılır.

Belə ki,

$$c_j^R = c^{hes}(k_1, k_2, \dots, k_R),$$
$$S = S(k_1, k_2, \dots, k_R).$$

Beləliklə, **adekvatlıq kriteriyasını** proses zonası üzrə dəyişənlərin və  $k_i$  - parametrlərinin funksiyası kimi qəbul etmək olar. Yəni, müəyyən olunmuş alqoritmləri və  $k_i$  parametrlərini dəyişdirməklə hesablama və eksperimental nəticələrin mümkün uyğunluğunu təmin edən  $S$  - kriteriyasının minimal təyinatını qiymətləndirmək olar.

Kinetik məsələlərin həlli üçün adekvatlıq kriteriyası eksperimental məlumatların alınması metodlarından asılıdır.



Məsələn, diferensial metod üçün:

$$S = \sum_{l=1}^Z \sum_{k=1}^n \left( v_i^{eks} - v_{ik}^{hes} \right)^2 \quad (2.14)$$

burada,  $v_{ik} - k$  - təcrübi nöqtəsində -  $i$  reaksiyasının sürətidir.

İnteqral metod üçün:

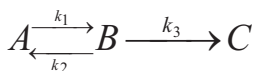
$$S = \int_0^{\tau} \sum_{j=1}^S \left( c_j^{eks} - c_j^{hes} \right)^2 d\tau \quad (2.15)$$

və ya

$$S = \sum_{j=1}^S \sum_{k=1}^m \left( c_{jk}^{eks} - c_{jk}^{hes} \right)^2 \quad (2.16)$$

$c_{jk} - k$  - təcrübi nöqtəsində  $j$  - maddəsinin qatılıqdır.

Kinetik modelin tərtibini və adekvatlığını **praktik** olaraq vahid tərtibli, dönən və ardıcıl reaksiyalar sistemi üzrə araşdıraraq [6,11,22]:



Məsələnin həllində iştirakçı konsentrasiyaların zamana görə paylanması ilə müəyyən olunan dinamik təsvirin diferensial tənliklər formasında aşkarlanmasına ehtiyac yaranır. Hansı ki, bu təsvir uyğun prosesin kinetik modeli kimi qəbul olunur.

Öyrənilən reaksiyada qarşılıqlı təsirdə aktiv  $C_A, C_B$  və  $C_C$  konsentrasiyaları iştirak edir. Uyğun konsentrasiyaların zamana görə paylanması  $dC_A/d\tau$ ;  $dC_B/d\tau$ ;  $dC_C/d\tau$  yazılışı ilə təyin olunur və maddə kütləsinin saxlanması qanununa görə iştirakçı komponentlərin mexanizm üzrə qarşılıqlı əlaqəsi nəzərə alınmaqla tamamlanır.

Mexanizmdən görüldüyü kimi  $A$  komponenti 2 reaksiyada

iştirak edir.  $A \xrightarrow{k_1} B$  mexanizmi üzrə  $C_A$ - konsentrasiyasının azalması,  $C_B$  -nin isə artması müşahidə olunur. Bu mexanizm üzrə  $C_A$  - sərfi  $v_{r_A} = -k_1 C_A$  (1) ifadəsi ilə təyin olunur. «-» işarəsi  $C_A$  -nin azalmasını göstərir.

$B \xrightarrow{k_2} A$  mexanizmi ilə baş verən 2-ci reaksiyada  $B$  maddəsinin əks proses üzrə çevrilməsi hesabına  $C_A$  qatılığının yenidən artması baş verir. Bu mərhələdə  $A$  maddəsinin əmələgəlmə sürəti yazılışı ilə müəyyən olunacaq:

$$v_{r_A} (2) = k_2 C_B$$

Bu halda  $A$  maddəsinə görə ümumi sürət:

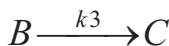
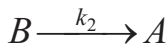
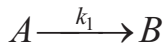
$$v_{r_A} = v_{r_A} (1) + v_{r_A} (2) = -k_1 C_A + k_2 C_B$$

Nəzərə alsaq ki,  $v_{i_A} = dC_A / d\tau$  yazılışı ilə təyin olunur, onda  $A$  maddəsinə görə kinetik model,

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A + k_2 C_B$$

ifadəsi ilə təyin olunacaq.

Analoji formada  $B$  maddəsinin sərf olunma sürətini müəyyənləşdirək. Öyrənilən sistemdə  $B$  maddəsi 3 reaksiya üzrə çevrilir:



$B$  maddəsinə görə ümumi sürət:

$$v_{r_B} = v_{r_B}(1) + v_{r_B}(2) + v_{r_B}(3)$$

Burada,

$$v_{r_B}(1) = k_1 C_A; \quad v_{r_B}(2) = -k_2 C_B;$$

$$v_{r_B}(3) = -k_3 C_B$$

Nəticəyə əsasən  $B$  maddəsinə görə kinetik model

$$\frac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_B - k_3 C_B$$

ifadəsi ilə yazılacaq.

Nəhayət ki,  $B \xrightarrow{k_3} C$  mexanizmi üzrə əmələ gələn  $C$  maddəsinə görə reaksiyanın sürəti  $v_{r_C} = k_3 C_B$  ifadəsi ilə, aşkar diferensial formada isə,

$$\frac{dC_c}{d\tau} = k_3 C_B$$

yazılışı əsasında təyin olunacaq.

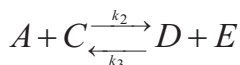
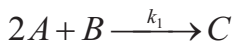
Yekunda öyrənilən sistemin ümumi kinetik modeli uyğun diferensial tənliklərin vahid sistemə gətirilməsi əsasında müəyyənləşdirilir:

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 \cdot C_A + k_2 C_B \\ \frac{dC_B}{d\tau} = k_1 \cdot C_A + k_2 \cdot C_B - k_3 \cdot C_B \\ \frac{dC_c}{d\tau} = -k_3 \cdot C_B \end{cases}$$

Sistemin aşkar formaya gətirilməsi başlanğıc şərtləri və ilkin eksperimental nəticələr əsasında aparılır.

Əməliyyat uyğun həll metodu və münasib proqram seçimi ilə nizamlanır.

Məsələnin həllini nisbətən mürəkkəb mexanizmalı növbəti reaksiyalar sistemində araşdıraraq.



Burada iştirakçı mexanizmlərdən uyğun istifadə etməklə  $C_A, C_B, C_c, C_D, C_E$  konsentrasiyalarını əlaqələndirmək lazımdır.

Əlaqələndirmə üçün öyrənilən sistemdə sütunlarının sayı iştirakçı komponentlərin miqdarı ilə, sətirlərin sayı isə sistemdəki reaksiyaların sayı ilə müəyyənləşən matrisanı tərtib edək. Bu matrisanın elementləri reaksiyalarda iştirak edən komponentlərin stexiometrik əmsalları ( $\alpha_{ij}$ ) ilə müəyyən olunacaq.

$$\alpha = \begin{array}{ccccc} C_A & C_B & C_c & C_D & C_E \\ \left| \begin{array}{ccccc} -2 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 1 & 1 \end{array} \right|_{\begin{array}{l} X_1 \\ X_2 \end{array}} \end{array}$$

$X_1$  və  $X_2$  uyğun reaksiyaların tamamlanma əmsallarını göstərir.

Matrisanın birinci sətiri üçün  $\alpha_1 = (-2 -1 1 0 0)$ . Hansı ki, birinci reaksiyada 2 mol  $A$ , 1 mol  $B$  maddəsinin sərf olduğunu və 1 mol  $C$  komponentinin alındığını ifadə edir.  $D$  və  $E$  maddələri isə reaksiyada iştirak etmir. Nəzərə almaq lazımdır ki, reaksiya məhsulları üçün  $\alpha_i > 0$ , reagentlər üçün  $\alpha_i < 0$ , halı ödənilir.

Matrisanın ikinci sətiri  $\alpha_2 = (-1 \ 0 \ -1 \ 1 \ 1)$  göstəricilərlə müəyyənləşir. Göründüyü kimi ikinci reaksiya 1 mol  $A$  və 1 mol  $C$  maddəsinin sərfilə hər biri 1 mol olmaqla  $D$  və  $E$  maddələrinin alınması ilə nəticələnir.  $B$  komponenti gedişdə iştirak etmir.

Nəticələr əsasında öyrənilən sistem üzrə tamamlanmış kinetik mexanizmi tərtib edə bilərik:

$$C_A = C_{A_0} - 2 \cdot X_1 - X_2$$

$$C_B = C_{B_0} - X_1$$

$$C_{C_0} = C_{C_0} + X_1 - X_2$$

$$C_D = C_{D_0} + X_2$$

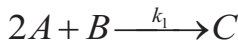
$$C_E = C_{E_0} + X_2$$

Beləliklə, konsentrasiyalar və tamamlanma əmsalları arasındakı əlaqə xətti asılılıqlar formasında təyin olunur.

Kimyəvi reaksiyanın sürətinin ümumi şəkilində,

$$v_I = \frac{dC_J}{d\tau} \quad \text{və ya} \quad v_r = \frac{dX_i}{d\tau}$$

yazılışı ilə müəyyənləşdiyini nəzərə almaqla uyğun reaksiyaların kinetik yazılışını açıqlayaq. Bu halda



mexanizmi üçün,  $dX_i / d\tau$  yazılışının açıqlanması

$$\frac{dX}{d\tau} = k_1 \cdot C_A^2 \cdot C_B$$

şəklində müəyyənləşəcək. Yəni reaksiyanın sürəti  $A$  və  $B$  reagentlərinin konsentrasiyalarına mütənasib dəyişir.  $k_1$  – mütənasiblik əmsalı uyğun reaksiyanın sürət sabitini göstərir.

Analoji qaydada sonrakı  $A + C \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} D + E$  reaksiyasının sürət dəyişməsi

$$\frac{dX_2}{d\tau} = k_2 \cdot C_A^0 \cdot C_B - k_3 \cdot C_D \cdot C_E$$

tənliyi ilə müəyyənləşir.

Vahid sistemdə baş verən hər iki reaksiyanın kinetik ifadələrində  $C_j$  konsentrasiyalarının açıqlanmasını nəzərə almaqla öyrənilən prosesin ümumi kinetik modelini aşkarlaya bilərik.

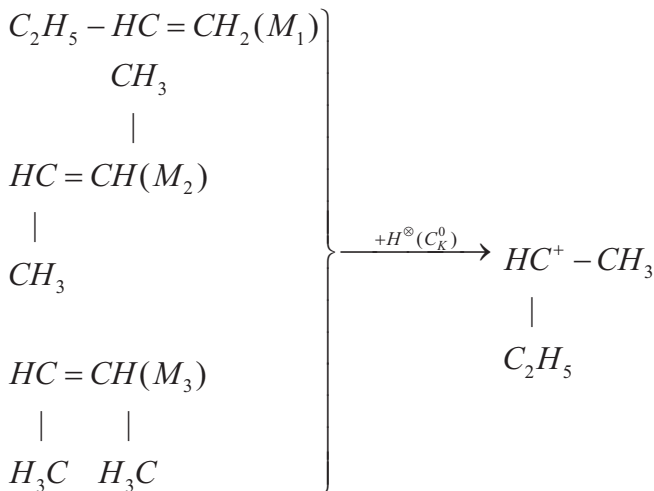
$$\begin{cases} \frac{dX_1}{d\tau} = k_1 \cdot (C_{A_0} - 2X_1 - X_2)^2 \cdot (C_{B_0} - X_1) \\ \frac{dX_2}{d\tau} = k_2 \cdot (C_{B_0} - 2X_1 - X_2) \cdot (C_{C_0} + X_1 - X_2) - k_3 \cdot (C_{D_0} + X_2) \cdot (C_{E_0} + X_2) \end{cases} \quad (2.17)$$

Əməliyyat zamanı başlanğıc  $\tau = 0$  halında  $X_1 = 0$  və  $X_2 = 0$  olduğunu nəzərə almaq lazımdır.

Alınan differensial tənliklər sisteminə uyğun hesablama metodlarının tətbiqi əsasında kinetik göstəricilərin təyinatı aparılır və kinetik model aşkar formaya gətirilir.

**Məsələ:**  $n$ -buten qarışıqlarının sooliqomerləşməsi prosesinin kinetik modelinin tərtibini araşdıraraq [9]. Məlumdur ki, katalitik krekinq prosesinin əlavə məhsullarından olan  $C_4$  fraksiyasının tərkibi müxtəlif nisbətlərdə  $n$ -buten [buten-1 ( $M_1$ ), sis-buten-2 ( $M_2$ ) və trans-buten-2 ( $M_3$ )] qarışıqlarından ibarətdir. Əgər proses turş xassəli, məsələn,  $H^+$  daşıyıcı katalizator iştirakında aparılırsa, onda ilkin aktivləşmə mərhələsi mexanizmi üzrə baş verəcək. Göründüyü

kimi hər 3 iştirakçı komponentinin katalitik mərkəzlə qarşılıqlı təsir sürəti kəskin fərqlənir, lakin aktivləşmə mərhələsindən alınan karbkation quruluşuna görə praktik olaraq fərqlənmir.



Odur ki, bu mərhələ  $M_1, M_2, M_3$ -ün və katalizatorun qatılığının ( $C_k$ ) zamana görə dəyişməsi ilə müşahidə olunduğuna görə aktivləşmə mərhələsinin sürətini

$$v_a = k_a \sum_{i=1}^3 [M_i] \cdot [M_k^0]$$

ifadəsi ilə müəyyənləşdirmək olar.

Sonrakı mərhələdə aktiv hissəciklərin komponentlərlə sürətinə görə fərqlənən qarşılıqlı təsiri aşağıdakı mexanizm üzrə müxtəlif quruluşlu oliqomerlərin alınması ilə müşahidə olunur.

Prosesin ümumi sürəti isə,

$$v_r = k_i \sum_{i=1}^3 [M_i] \cdot [M_i^\oplus]$$

Son mərhələdə polikarbkationun özbaşına və ya monomerlə qarşılıqlı təsiri əlavə yükün itirilməsi ilə, yəni prosesin dayanması ilə nəticələnir:

$$\nu_r = k_i \sum_{i=1}^3 [M_i].$$

Son mərhələnin sürəti  $\nu_q = k_q [\sim M_i^\oplus] + k_q [\sim M_i^\oplus] \cdot [M_i]$  formasında hesablanacaq. Bu halda aktivləşmə və qırılma mərhələlərinin sürətlərinin bərabərliyi, yəni  $|\nu_a| = |\nu_q|$  halı müşahidə olunur. Onda aktiv iştirakçı konsentrasiya ( $M_i^\oplus$ ) belə təyin olunur:

$$[M_i^\oplus] = \frac{k_a \sum_{i=1}^3 [M_i] \cdot [C_k]}{k_q (1 + [M_i])}$$

Nəticəni ümumi sürətin ifadəsində nəzərə alsaq sooliqomerləşmə prosesinin ümumi kinetik modeli,

$$\nu_r = k_i \sum_{i=1}^3 [M_i] \cdot \frac{k_a \sum_{i=1}^3 [M_i] \cdot [C_k]}{k_q (1 + [M_i])}$$

Öyrəndiyimiz misal üçün kinetik modelin aşkar ifadəsi aşağıdakı kimi yazılacaq:



$$\left\{ \frac{d[M_1]}{d\tau} \right\} = \left[ \frac{k_{11}([M_1] + [M_2] + [M_3]) + k_{11}[M_1] + k_{12}[M_2] + k_{13}[M_3]}{k_a([M_1] + [M_2] + [M_3]) + k_{11}[M_1] + k_{12}[M_2] + k_{13}[M_3] + kq} \right] k_a \cdot C_k^0 [M_1]$$

$$\left\{ \frac{d[M_2]}{d\tau} \right\} = \left[ \frac{k_{12}([M_1] + [M_2] + [M_3]) + k_{11}[M_1] + k_{12}[M_2] + k_{13}[M_3]}{k_a([M_1] + [M_2] + [M_3]) + k_{11}[M_1] + k_{12}[M_2] + k_{13}[M_3] + kq} \right] k_a \cdot C_k^0 [M_2]$$

$$\left\{ \frac{d[M_3]}{d\tau} \right\} = \left[ \frac{k_{13}([M_1] + [M_2] + [M_3]) + k_{11}[M_1] + k_{12}[M_2] + k_{13}[M_3]}{k_a([M_1] + [M_2] + [M_3]) + k_{11}[M_1] + k_{12}[M_2] + k_{13}[M_3] + kq} \right] k_a \cdot C_k^0 [M_3]$$

*n*-butenlərin müxtəlif mol. nisbətlərində ( $M_1 : M_2 = 1:1$ ;  $M_1 : M_2 = 1:1,5$ ;  $M_1 : M_2 = 1,5:1$ ) temperaturun 313-393 K intervalında dəyişdiyi şəraitdə vaxtın 0-60 dəqiqə keçən müddəti üçün iştirakçı sürət sabitlərinin ( $K_{ij}$ ) ədədi qiymətləri müəyyən olunmuşdur: əməliyyat sistemin quruluşuna uyğun olaraq seçilən maksimum yaxınlaşmalar və xətti inteqrallama metodlarının tətbiqi ilə aparılmışdır. Kinetik sabitlərin hesablama proqramı İBM CSMP alqoritmik dilində tərtib olunmuşdur. Nəticələr cədvəldə verilir:

### Müxtəlif temperaturda buten-1 və buten-2-nin sooliqomerləşməsi prosesinin sürət sabitlərinin qiymətləri

Sürət sabitləri, l/mol·dəq	Temperatur, k		
	313	343	393
k <sub>11</sub>	1.9544	1.8436	1.6427
k <sub>12</sub>	8.6735	7.3524	7.1526
k <sub>13</sub>	16.7231	13.5725	10.7837
k <sub>a</sub>	18.3519	22.4414	25.3622
k <sub>q</sub>	0.0194	0.02213	0.02814

Vant-Hof nəzəriyyəsi ilə məlum olduğu kimi reaksiya zonasında ehtimal olunan hər bir reaksiyanın sürətinin temperatura görə dəyişməsi ümumi formada Arrhenius tənliyi ilə müəyyən olunur:

$$K_i = K_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$

$n$  - butenlərin sooliqomerləşməsi prosesi üçün sürət sabitlərinin təyin olunmuş qiymətlərindən istifadə etməklə aktivləşmə enerjisinin uyğun qiymətləri hesablanmışdır:

$$k_{11} = 5,1 \cdot 10^{-2} \exp(2540 / RT)$$

$$k_{12} = 354 \cdot 10^{-1} \exp(25172 / RT)$$

$$k_{13} = 1,5 \cdot 10^{-1} \exp(1615 / RT)$$

$$k_a = 1,9 \cdot 10^{-1} \exp(-3512 / RT)$$

$$k_q = 3,1 \cdot 10^{-1} \exp(-4021 / RT)$$

Nəticələrdən görüldüyü kimi «buten-1-sis-buten-2» və buten-1-tr-buten-2 fraqmentlərinin əmələgəlmə ehtimalı daha çoxdur.

Sooliqomerləşmə prosesinin aşkarlanmış kinetik modeli iştirakçı monomerlərin prosesdə nisbi aktivliklərini ( $r_{ij}$ ) qiymətləndirməyə imkan verir. Çoxkomponentli sooliqomerləşmə prosesinin ümumi yazılış modelini

$$\frac{d[M_i]}{[M_j]} = \frac{\sum_{i=1}^n r_{ij} \alpha_{ij}}{\sum_{j=1}^m r_{ij} \alpha_{ij}} \quad (2.18)$$

$n$  - butenlərin vahid sistemdə baş verən sooliqomerləşməsi prosesinə tətbiq etsək,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_{12} \frac{[M_1]}{[M_2]} \\ \frac{d[M_3]}{d[M_1]} = r_{13} \frac{[M_3]}{[M_1]} \\ \frac{d[M_3]}{d[M_2]} = r_{32} \frac{[M_3]}{[M_2]} \end{array} \right. \quad (2.19)$$

yazılışını alarıq.

Sonuncu sistemin  $\sum_{i=1}^3 [M_i] = 100\%$  yazılışı ilə birgə həlli monomerlərin paylanma ehtimalının sürət sabitləri əsasında təyinatına imkan verir.

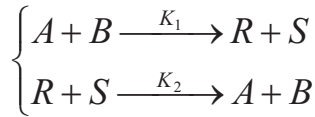
$$r_{12} = \frac{k_{11}}{k_{12}}; \quad r_{31} = \frac{k_{33}}{k_{31}}; \quad r_{32} = \frac{k_{33}}{k_{32}} \quad (2.20)$$

Müxtəlif temperaturalarda sis-, trans-buten-2 və buten-1 monomerlərinin öyrənilən prosesdəki nisbi aktivlikləri cədvəldə verilir.

Nisbi aktivlik	Temperatur, K		
	313	343	393
$r_{12}$	0.2253	0.2318	0.2397
$r_{21}$	4.4385	4.3141	4.1719
$r_{13}$	0.1187	0.1358	0.1523
$r_{31}$	8.4246	7.3638	6.5659
$r_{23}$	0.5186	0.5859	0.6633
$r_{32}$	1.9281	1.7067	1.5077

Kinetik modelin hesablama nəticələrinin eksperimental göstəricilərlə müqayisəli analizindən məlum olur ki, maksimal kənarçıxmalar 3-8 %-i ötmür. Yəni tərtib olunmuş adekvatlığını qəbul etmək olar.

Əgər proses zonasında **dönən** mexanizmlə baş verən reaksiya müşahidə olunarsa, onda kinetik nəzəriyyəyə görə bu mexanizmi müxtəlif sürətli ardıcıl reaksiyalar sistemi kimi qəbul etmək olar. Məs. eyni sistemdə aşağıdakı yazılış üzrə baş verən dönən kimyəvi çevrilmələrin sürətini iştirakçı komponentlərə görə müəyyənləşdirərkən baş verən reaksiyalar sistem kimi qəbul olunur. Yəni,  $A + B \rightleftharpoons R + S$  mexanizmini

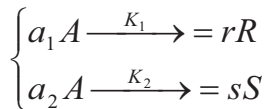


sistemi ilə əvəz etsək, onda iştirakçı komponentlərə görə reaksiyanın sürəti

$$\begin{cases} v_{r_A} = -\frac{dC_A}{d\tau} = v_{r_B} = -\frac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A \cdot C_B - k_2 C_R \cdot C_S \\ v_{r_R} = -\frac{dC_R}{d\tau} = v_{r_S} = -\frac{dC_S}{d\tau} = -k_1 C_A \cdot C_B + k_2 C_R \cdot C_S \end{cases} \quad (2.21)$$

sistemi ilə müəyyən olunacaq.

Proses zonasında aktiv iştirakçı komponentlərdən hər hansı birinin **paralel** mexanizm üzrə çevrilməsi müşahidə olunarsa, yəni iştirakçı A komponentinin reaksiya zonasında



mexanizmi ilə baş verən çevrilməsi zamanı reaksiyanın ümumi sürəti

paralel çevrilmə sürətlərinin cəmi ilə təyin olunacaq

$$\sum v_{r_A} = -\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{1}{r/a_1} \cdot \frac{dC_k}{d\tau} + \frac{1}{s/a_2} \cdot \frac{dC_s}{d\tau} = \frac{1}{\psi_{AR}} \cdot \frac{dC_s}{d\tau} + \frac{1}{\Psi_{AS}} \cdot \frac{dC_s}{d\tau} \quad (2.22)$$

burada,  $\psi_{AR}$  və  $\psi_{AS}$  normallaşdırma vuruqları uyğun reaksiyaların stexiometriyasını xarakterizə edir.

Qeyd edək ki, kinetik modelin aşkar ifadəsi əsasında texnoloji prosesin əsas göstəricilərinin təsir parametrlərinə görə paylanmasını qiymətləndirmək olar.

Tədqiq olunan prosədə R məhsulunu məqsədli məhsul kimi qəbul etsək, onda əsas istiqamət üzrə reaksiyanın sürətinin

$$\left| -\frac{dC_A}{d\tau} \right|_{A \rightarrow R} = \frac{1}{\psi_{AR}} \cdot \frac{dC_R}{d\tau} \quad (2.23)$$

formasında dəyişdiyini nəzərə alsaq (8) və (9) ifadələri əsasında prosesin diferensial selektivliyini qiymətləndirmək olar:

$$\varphi' = \frac{\frac{1}{\psi_{AR}} \cdot \frac{dC_R}{d\tau}}{\frac{dC_A}{d\tau}} = \frac{\frac{1}{\psi_{AR}} \cdot \frac{dC_R}{d\tau}}{\frac{1}{\psi_{AR}} \cdot \frac{dC_A}{d\tau} + \frac{1}{\psi_{AS}} \cdot \frac{dC_S}{d\tau}} \quad (2.24)$$

Son nəticələrdən məlum olur ki, proses zamanı müşahidə olunan reaksiyaların daimi sürət dəyişikliyi müşahidə olunduğuna görə uyğun olaraq diferensial selektivliyin də dəyişikliyi müşahidə olunacaq. Buradan belə qənaətə gəlmək olar ki, kinetik modelin tətbiqi əsasında əsas texnoloji göstəricilərin texnoloji parametrlərə görə idarə olunmasını aşkarlamaq mümkündür. Məs., qeyd etdiyimiz paralel mexanizm üzrə baş verən prosədə məqsədli reaksiya  $A$  komponentinə görə  $n_1$ , əlavə reaksiya isə  $n_2$  tərtibinə malik olarsa, onda əsas reaksiyanın sürəti,

$$v_{r(A \rightarrow R)} = k_1 C_A^{n_1} \quad (2.25)$$

Ümumi sürət isə

$$\sum v_r = k_1 C_A^{n_1} + k_2 C_A^{n_2} \quad (2.26)$$

ifadələri ilə müəyyən olunacaq. Onda prosesin diferensial selektivliyi aşağıdakı kimi dəyişəcək:

$$\varphi' = \frac{k_1 C_A^{n_1}}{k_1 C_A^{n_1} + k_1 C_A^{n_2}} \quad (2.27)$$

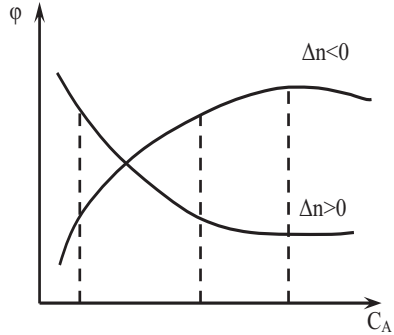
Alınan nəticə əsasında diferensial selektivliyin aktiv komponentin konsentrasiyasına görə dəyişikliyi müəyyənləşdirə bilərik:

$$\varphi' = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot C_A^{\Delta n_2 - n_1}} = \frac{1}{1 + \lambda C_A^{\Delta n}}$$

burada,  $\lambda = \frac{k_2}{k_1}$  - reagentin

konsentrasiyasından asılı olmayan sabit;  $\Delta n = n_2 - n_1$  isə ilkin A komponentinə görə əlavə və əsas reaksiya tərtiblərinin fərqi.

Əgər  $\varphi'(C_A)$  funksiyasının xarakterini müəyyən etsək:



$$\frac{d' \varphi'}{dC_A} = - \frac{\Delta n \lambda C_A^{n-1}}{(1 + \lambda C_A^{\Delta n})^2} \quad (2.28)$$

(2.28) ifadəsindən göründüyü kimi selektivliyin konsentrasiyaya görə paylanması əsas və əlavə reaksiyaların tərtibləri fərqiindən asılıdır. Nəzərə almaq lazımdır ki,  $\lambda = \frac{k_2}{k_1}$  və  $C_A$  istənilən çevrilmə halında müsbət göstəricidir. Əgər  $\Delta n < 0$  halı müşahidə olunarsa, bu halda  $\varphi'(C_A)$  artan funksiya kimi dəyişəcək və nəticədə reagentin konsentrasiyasının artması ilə əsas reaksiyanın sürəti əlavə reaksiyanın sürəti ilə müqayisədə daha kəskin artır. Əksinə  $\Delta n > 0$  halı müşahidə olunduqda  $\varphi'(C_A)$  azalan funksiya xarakteri göstərir və əsas məqsədə reagentin nisbətən aşağı konsentrasiyasında nail olunur. Nəticəni qrafik olaraq belə təsvir etmək olar:

Göründüyü kimi  $\Delta n = 0$  olduqda diferensial selektivlik aktiv komponentlərin konsentrasiyasının bütün qiymətlərində sabit qalır.

Məlumdur ki, prosesin şəraitindən asılı olmayaraq sistemdə energetik vəziyyətin dəyişməsi, yəni temperatur faktorunun dəyişdiyi mühitdə aktiv komponentlərin hərəkiliyinin və bunun nəticəsi olaraq komponentlərin reaksiya zonası üzrə görüşmə ehtimalının dəyişməsi müşahidə olunur. Bu fərq mühitə daxil olan enerji axınının  $\nu_E$  tezliyindən asılı olaraq, dəyişir və nəticədə reaksiya zonasında ehtimal olunan çevrilmələrin hər birinin uyğun sürət dəyişikliyi müşahidə olunur. Odur ki, energetik paylanmanın prosesin əsas göstəricilərinə, məs. selektivliyə təsirini araşdırarkən ilk növbədə zona üzrə ehtimal olunan hər bir çevrilmə sürətinə təsirin analitik ifadə forması aşkarlanmalı və nəticələr prosesin ümumi funksiyalaşdırılmasında nəzərə alınmalıdır.

Nəticəni yuxarıda göstərdiyimiz paralel mexanizm üzrə baş verən reaksiyalar sisteminə tətbiq etsək, onda əsas və əlavə reaksiyaların eyni tərtibli olduğu halda prosesin diferensial selektivliyi aşağıdakı kimi dəyişəcək:

$$\varphi' = \frac{1}{1 + \frac{K_0^2 \exp(-E_2 / RT)}{K_1^0 \exp(-E_1 / RT)}} = \frac{1}{1 + \delta \exp(\Delta E / RT)} \quad (2.29)$$

$\delta = \frac{K_2^0}{K_1^0}$  - göstəricisinin temperaturdan praktik olaraq asılı olmadığını nəzərə alsaq, selektivliyin temperatura görə dəyişməsi,

$$\frac{d\varphi'}{dT} = \frac{\frac{\Delta E}{RT^2} \delta \exp \frac{\Delta E}{RT}}{\left[1 + \delta \exp(\Delta E / RT)\right]^2} \quad (2.30)$$

ifadəsi ilə təyin olunacaq.

Alınan nəticəyə əsasən belə qənaətə gəlmək olar ki, əgər əsas reaksiyanın aktivləşmə enerjisi əlavə reaksiyanınkına nisbətən yüksəkdirsə, yəni  $\Delta E = E_1 - E_2 > 0$  halı müşahidə olunursa, temperaturun artması ilə diferensial selektivliyin artması baş verir. Bu halda əsas reaksiyanın sürət artımı əlavə reaksiyanın sürətinə və ümumi sürətə nisbətən daha yüksək olur. Əksinə, əgər  $E_1 < E_2$  halı müşahidə olunarsa, diferensial selektivliyin artırılması üçün temperaturun azaldılması tələb olunur.



### III FƏSİL

#### KİNETİK MODELİN HƏLL METODLARI

Kinetik modelin aşkarlanması məsələsinin əsasını KTP-in kinetikasının riyazi modelini təşkil edən tənliklər sisteminə uyğun həll metodunun tətbiqi ilə kinetik sabitlərin təyinatı təşkil edir. Adekvatlıq paralel izlənilir. Yəni,

$$-\frac{dC_j}{d\tau} = f(C_j, k_i); \quad S = S(C_j, k_i).$$

Məsələnin həlli bir-biri ilə qarşılıqlı əlaqədə olan növbəti iki mərhələdə reallaşdırılır;

- sürət sabitinin aşkar qiymətləndirilməsi üçün kinetik modelin tənliklər sisteminin həlli;

-  $k_i$  - sürət sabitinin təsir faktorlarına (arqumentə) görə dəyişdirilməsini adekvatlıq halına yəni,  $S$  funksiyasının minimumuna qədər davam etdirmək.

Əməliyyat iştirakçı funksiyaların müxtəlif hesablamə nəticələrinin müqayisəli analizinə əsaslanır. Bu halda ehtimal nəzəriyyəsinə əsaslanan **moment** anlayışından istifadə olunur. Hansı ki, müxtəlif hallarda paylanma funksiyasının göstəriciləri müəyyənlanmış ədədi qiymətlərlə xarakterizə olunur.

Başlanğıc anda  $\varphi$  - fiziki təsviri ilə xarakterizə olunan  $i$  - moment üçün yazılışın inteqral təsvirini

$$M_i = \int_0^{\infty} \tau^i \varphi(\tau) d\tau$$

yazılışı ilə keçmək olar.

Burada -  $\tau$ ,  $\varphi(\tau)$  vaxt və qatılığı göstərir.

Təyinat momentlərinin hesablanması eksperimental əyriyə və statistik model nəticələri baza kimi qəbul olunmaqla növbəti yazılışlar əsasında aparılır.

- başlanğıc hal:

$$M_0 = \sum_{i=1}^n \Delta\tau \cdot C_i; \quad M_i = \sum_{i=1}^n \Delta\tau \cdot \tau_i \cdot C_i; \quad M_i = \sum_{i=1}^n \Delta\tau \cdot \tau_i^2 \cdot C_i$$

$M_0 - q(\tau)$  əyrisi və  $\tau$  - oxu əhatə olunmuş sahə

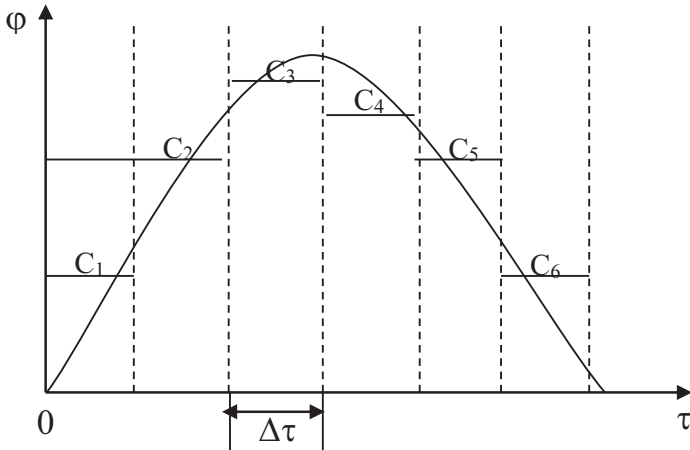
- sərhədli keçid momentləri:

$$M_0^M = \frac{M_0}{M_0} = 1; \quad M_1^M = \frac{M_1}{M_0}; \quad M_2^M = \frac{M_2}{M_0};$$

- ölçüsüz momentlər:

$$M_i^T = \frac{M_i^M}{M_i^M}; \quad M_2^T = \frac{M_2^M}{M_i^M}.$$

Formullarda başlanğıc moment üçün  $C_i$  göstəricisi  $\varphi(\tau)$  eksperimental qrafikindən hər bir interval üzrə orta qiymət kimi təyin olunur. Düzbucaqlı metodu ilə moment təyinatı növbəti təsvirdə verilir.



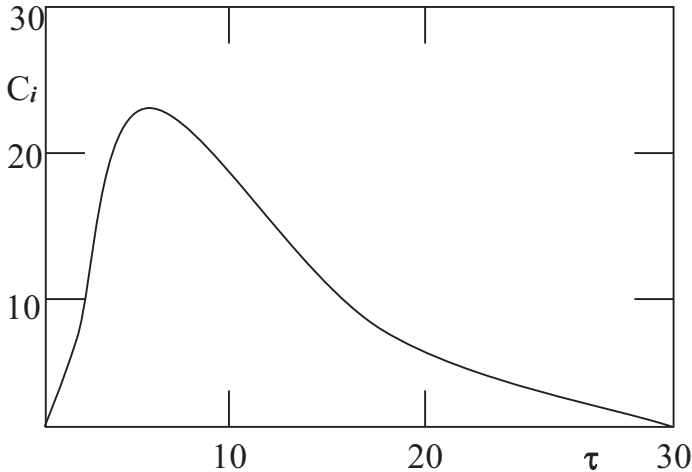
Beləliklə, tərtib olunmuş kinetik modelin alqoritm identifikasiyası əsasında iştirakçı strukturlar nəzərə alınmaqla hər bir moment təyinatına və seçilmiş modelin parametrlərini müəyyənləşdirməyə imkan yaranır.

Məsələnin **praktik** həlli uzunluğu -  $l = 10m$ , daxili diametri -  $d = 0,065m$  çökdürmə əmsalı -  $\varphi = 0,7$  olan və  $\nu = 0,001m^3/s$  həcmi sürəti ilə verilən maye axınlı ötürmə aparatında araşdırılıb. Qarşıya qoyulan məsələ aparatda hidrodinamik axın kinetikasının riyazi model tərtibatıdır.

Açıqlama növbəti mərhələlər üzrə reallaşdırılır:

- **təcrübələrin aparılması**: Aparat girişinə çevriləcək axın  $\delta$  - funksiyası formasında ötürülür. Aparat çıxımında onun qatılığı ölçülərək, zamana görə paylanan diferensial funksiya şəklində qəbul olunur. Nəticələrin cədvəl və qrafiki təsviri tərtib olunur:

$\tau$	0	1	2	4	6	7	8	10	12	16	20	24	28	30
$C_i$	0	1	3,8	14,6	21,3	22,6	21,8	18,4	14	6,2	2,3	1	3	1



- model formasının seçimi.

Modelin tərtibatında iştirakçı konsentrasiyaların aparatda qalma müddətinə görə paylanma əyrisindən və onun ölçüləri nisbətindən istifadə olunur. Aparat ölçüləri nisbətinin ( $l/d > 20$ ) məlum qiymətləri istənilən ideal çıxarma aparatı üçün birparametrlı diffuziya modelinin tərtibatına imkan verir. Eksperimental nəticələrin cədvəl qiymətləri əsasında qurulmuş diferensial funksiya qrafikindən məlum olur ki, diffuziya modeli,

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = -U \frac{\partial C_i}{\partial X} + D_x \frac{\partial^2 C_i}{\partial X^2}$$

ifadəsi ilə yazılır.

burada,  $U$  - axının xətti sürəti,  $D_x$  - diffuziya əmsalındır.

Başlangıç şəraiti

$$\tau = 0 \quad C(\tau, X) = C(0, X) = 0$$

Sərhəd şəraiti

$$X = 0 \quad C(\tau, X) = C(\tau, 0) = C_{bx}.$$

- seçilmiş asılılıqların parametr identifikasiyası: **Məsələnin həlli** *Mathcad* paketinin köməkliyi ilə aparılıb. Tərtib olunmuş  $\tau C$  matrisasında  $\tau$  vektoru birinci sətir element  $C$  vektoru isə ikinci sətiri təşkil edir.

$$\tau = (\tau C^T)^{<0>} ; C = (\tau C^T)^{<1>}$$

Moment hesablamaları üçün  $\tau_i$ -nin təyinat qiymətləri cədvəldə daxil edilir.  $X - Y$  **Trans** əməliyyatının tətbiqi ilə  $\tau_i$ -in uyğun qiymətləri üçün  $C_i$  koordinatı müəyyənləşdirilir. Nəticələr cədvəldə verilir:

## Paylanma funksiyasının hesablama nəticələri

$$\tau_i C_i = \begin{cases} 1 & 3 & 5 & 7 & 9 & 11 & 13 & 17 & 19 & 21 & 23 & 25 & 29 \\ 1 & 7,5 & 17,5 & 22,8 & 20,25 & 20,25 & 16,8 & 16,8 & 12,5 & 8,1 & 1,35 & 1,05 & 3,0 \end{cases}$$

Aparatın effektiv həcmi ( $\nu$ )

$$\nu = \frac{\pi d^2}{4} \cdot l \cdot (1 - \varphi)$$

yazılışı ilə təyin olunur və axının xətti sürəti ( $U$ ) müəyyənləşdirilir:

$$U = \frac{\nu}{V}$$

Aparat boyu proses xarakterindən asılı olaraq ötürülmə və diffuziya əmsallarını birinci mərhələnin cədvəl nəticələri və Pekle kriteriyası ( $P_e$ ) əsasında qiymətləndiririk.

$$D_X = \frac{Ul}{P_e}$$

Təyinatda ölçülü və ölçüsüz momentlərin hesablamaları nəzərə alınır. Əməliyyat  $i = 0 \dots 29$ ,  $\tau_2 = 2$ ,  $n = 14$  şəraitində aparılıb.

$$M_0 = \sum_{i=0}^n \tau_2 C_{1i}; \quad M_0 = 239,9;$$

$$M_1 = \sum_{i=0}^n \tau_2 \tau_{1i} C_{1i}; \quad M_1 = 2,393 \cdot 10^3;$$

$$M_2 = \sum_{i=0}^n \tau_2 (\tau_{1i})^2 C_{1i}; \quad M_2 = 2,981 \cdot 10^4$$

Nəticə ölçülü və ölçüsüz göstəricilərin təyinatına imkan verir:

$$M_1^M = \frac{M_1}{M_0} = 9,976$$

$$M_2^M = \frac{M_2}{M_0} = 124,251$$

$$M_2^T = \frac{M_S^M}{(M_1)^2} = 1,248$$

Nəticə **Pekle** kriteriyasını, diffuziya və ya ötürülmə əmsalını və xətti sürətin təyinatına imkan verir:

$$P_e = 2(M_2^T - 1) = 8,05; \quad D_x = 1,248; \quad U = 1,005.$$

Beləliklə, birparametrlı diffuziya prosesinin kinetik modeli aşkarlanır:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = -1,005 \frac{\partial C}{\partial X} + 1,248 \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}$$

Başlanğıc halı,

$$\tau = 0 \quad C(\tau, X) = C(0, X) = 0$$

Sərhəd şəraiti

$$X = 0 \quad C(\tau, X) = C(\tau, 0) = C_{bx}$$

müəyyənləşir.

Sonuncu diferensial modelin həlli müəyyən istehsal proseslərinə tətbiqdə nisbi çətinliklər ortaya çıxır. Ona görə də modelin adekvatlığı təyinatında mərhələli ötürmə modelinə keçilir. Mərhələlərin sayı,

$$N = \frac{1}{M_2^T - 1} = 4$$

ifadəsi ilə hesablanır.

Bu vəziyyətdə keçid halları üçün keçid modelini növbəti yazılışla vermək olar:

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{d\tau} = -k \cdot C_1 \\ \frac{dC_2}{d\tau} = k(C_1 - C_2) \\ \frac{dC_3}{d\tau} = k(C_2 - C_3) \\ \frac{dC_4}{d\tau} = k(C_3 - C_4) \end{cases}$$

Burada,  $k = \frac{N \cdot v}{V} = 0,404$ , başlanğıc halda, ( $C_1 = 100; C_2 = 0;$

$C_3 = 0; C_4 = 0$ ) axın ötürülməsinin sürət sabitidir.

- Yekun mərhələ modelin həlli və adekvatlığı haqqında çıxarışdır. Seçilmiş modeldə iştirakçı parametrlər əlaqələri 4 dəyişənli diferensial tənliklər sistemi ilə verilir. Nəzərə alaq ki, təyinat marağı sonuncu ötürməyə uyğun çıxım konsentrasiyasıdır. Rəqib funksiyasına görə növbəti əməliyyatlarla  $\tau_i$  vaxtına  $C_i$  - təyinatı aparılır:

Başlanğıc hal,

$$C = \begin{bmatrix} 100 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Diferensial tənliklərin açıqlanması:

$$D(\tau, C) = \begin{bmatrix} -k \cdot C_1 \\ k(C_1 - C_2) \\ k(C_2 - C_3) \\ k_3(C_3 - C_4) \end{bmatrix}$$

Rkfixed funksiyasının tətbiqi:

$$Z = rkfixed(C, 30, 100, D)$$

Burada,  $C$  - dəyişən əsası; 0,30 - inteqralına keçidi və ya təcrübə vaxtı; 100 - inteqrallama nöqtələrinin sayı və ya ölçülər;  $D$  - tənliklər sisteminin sağ tərəfi.

Hesablama nəticələri cədvəldə verilir.

	№	1	2	3	4	5
Z=	1	0	100	0	0	0
	2	0,3	88,577	10,744	0,652	0,026
	3	0,6	78,458	19,034	2,309	0,186
	4	0,9	69,496	25,289	4,602	0,558
	5	1,2	61,557	29,867	7,246	1,172
	6	1,5	54,525	33,07	10,029	2,027
	7	1,8	48,297	35,15	12,792	3,103
	8	2,1	42,78	36,324	15,422	4,365
	9	2,4	37,893	36,771	17,842	5,771
	10	2,7	33,564	36,642	20,002	7,278
	11	3	29,73	36,063	21,873	8,844
	12	3,3	26,334	31,137	23,443	10,426
	13	3,6	23,326	33,953	27,714	11,99
	14	3,9	20,661	32,581	25,689	13,503
	15	4,2	18,301	31,079	26,39	14,938
	16	4,5	16,211	29,495	26,834	16,275



### 3.1. Kinetik modelin həllində metod seçimi

Həll metodları kinetik modelin əsas təşkilediciləri olan diferensial tənliklərin strukturundan asılı olaraq seçilən müxtəlif riyazi **metodların** analizi və hesablama üsullarının tətbiqi ilə aparılır. Əməliyyat zamanı uyğun proqramların seçiminə ehtiyac yaranır. Bu halda rastlaşdığımız adi diferensial tənliklərin sadə hesablama metodlarından Eylər və ya Ringe-Kutta metodunu [14,15] göstərmək olar. Bu metoda əsasən arqumentin elementar dəyişməsi törəmədə (funksional gedişdə) izlənilir. Metodun əsasını

$$y_{i+1} = y_i + hf_i(x_i, y_i) \quad (3.1)$$

formulu təşkil edir.

Burada,  $x_{i+1}$  - arqumentin (təsir faktorunun) növbəti təsir qiyməti;

$x_i$  - təsir faktorunun öyrənilən mərhələ qiyməti;

$f_i$  - diferensial tənliyin sağ tərəfi;

$h$  - inteqrallama keçidi.

Məsələn,  $A \xrightarrow{k} B$  reaksiyası üçün kimyəvi reaksiyanın sürəti

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A \\ \frac{dC_B}{d\tau} = kC_A \end{array} \right. \quad (3.2)$$

ifadələri ilə təşkil olunacaq.

Burada,  $C_A, C_B$  - uyğun qatılıq,  $mol/l$ ;  $\tau$  - vaxt,  $S$ .

Kiçik  $\Delta\tau$  - zaman dəyişməsində qəbul etmək olar ki,

$$\left( \frac{dC_A}{d\tau} \right)_i \cong \frac{\Delta C_A}{\Delta \tau} = \frac{\Delta C_{A_{i+1}} - C_{A_i}}{\Delta \tau} = -k \cdot C_{A_i} \quad (3.3)$$

Burada,  $\Delta \tau$  - (3.3) ifadəsindəki  $h$  inteqrallama keçidi ilə uyğunlaşır, yəni  $\Delta \tau \approx h$ .

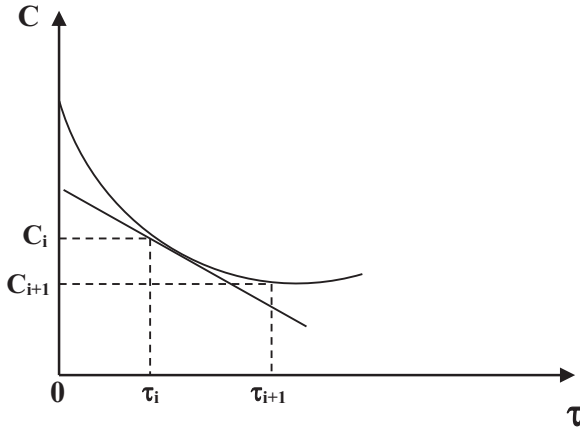
(3.2) ifadəsinin həlli əsasında Eylerin ümumi formulunu alırıq, yəni:

$$C_{A_{i+1}} = C_{A_i} + \Delta \tau, \text{ hansı ki, } f_i = -k - C_i, \Delta \tau = h.$$

Ümumi halda,

$$C_{i+1} = C_i + h \cdot f(C_i \cdot \tau_i) \quad (3.4)$$

Başlanğıc halda,  $\tau = 0, C_i = C_0$  olduğunu nəzərə alsaq,  $h$  inteqrallama keçidi üçün (3.3) ifadəsi əsasında aparılan hesablamada nəticələrini qrafiki olaraq növbəti təsvirlə vermək olar:



**Şək.2. Eyer təyinatında konsentrasiya paylanması qrafiki təsviri**

Əzəl inteqrallama keçidində (3.1) sisteminə əsasən Eylər metoduna görə:

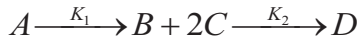
$$C_{A_i}(\tau_1) = C_{A_0}(\tau_0) + h(-kC_A);$$

$$C_{B_i}(\tau_1) = C_{B_0}(\tau_0) + h(kC_A).$$

təyinatı müəyyənləşəcək.

Yəni əzəl keçidin nəticələri reagentlərin başlanğıc konsentrasiyasından və inteqrallama keçidindən asılıdır. Hesablamaların (3.3) ifadəsi ilə təyin olunan nəticəsi kinetik model əsasında konsentrasiyanın zamana görə paylanması müəyyənləşdirməyə imkan verir.

Əgər proses zonasında mürəkkəb mexanizmlə kimyəvi çevrilmələr müşahidə olunarsa, bu halda sadə mexanizmlə reaksiyalarla oxşarlıq halları və maddə kütləsinin saxlanması qanunu təsdiq olunmuş mexanizmə tətbiq olunaraq kimyəvi reaksiyanın sürət tənliyi və ya kinetik model tərtib olunur. Məsələn,



reaksiyası ilə baş verən prosesin kinetik modeli hər 2 mərhələ üçün,

$$\begin{cases} v_1 = K_1 C_A \\ v_2 = K_2 C_B \cdot C_C^2 \end{cases}$$

Hər bir iştirakçı komponentin zamana görə paylanması sistemi ilə təyin olunacaq

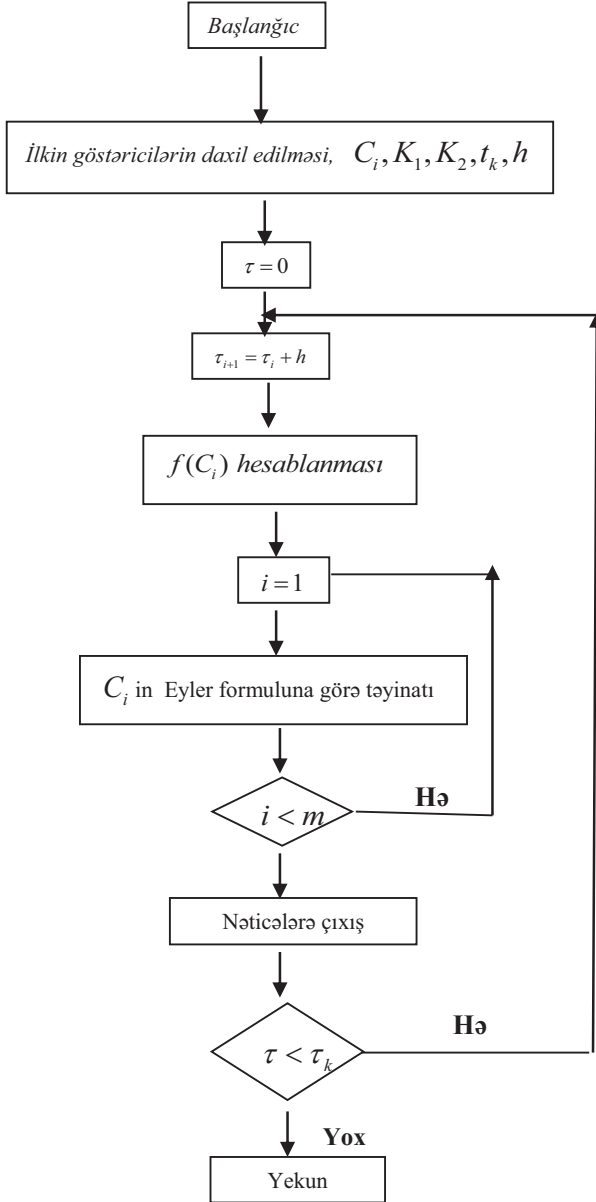
$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 \cdot C_A;$$

$$\frac{dC_C}{d\tau} = 2(k_1 C_A - k_2 C_B \cdot C_C^2);$$

$$\frac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_B \cdot C_C^2;$$

$$\frac{dC_D}{d\tau} = k_2 \cdot C_B \cdot C_C^2$$

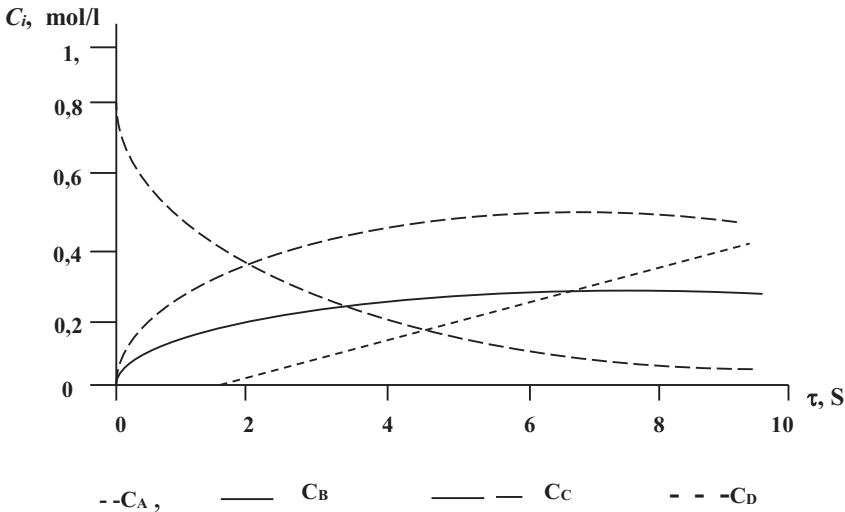
ifadələri ilə müəyyənləşəcək.



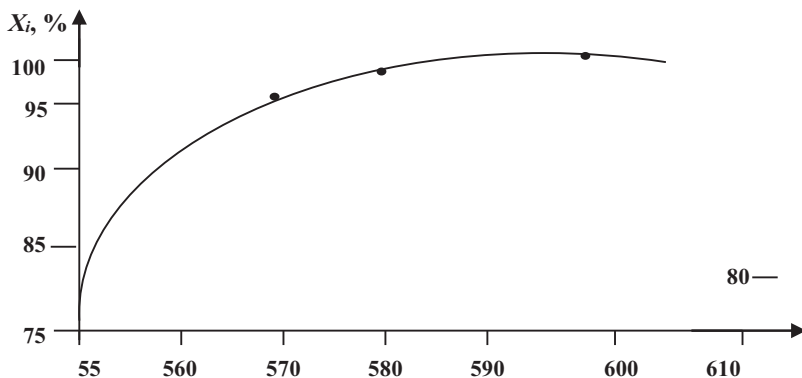
Şək.3. Eyer metodu əsasında homogen kimyəvi reaksiyaların kinetik təyinatının blok-sxemi

Burada,  $C_A, C_B, C_C, C_D$  - iştirakçı komponentlərin konsentrasiyası;  $mol/l$ ;  $k_i$  - uyğun kimyəvi reaksiyaların sürət sabiti, (münasib olaraq,  $san.$ ;  $l/mol \cdot san.$ ;  $l/mol^2 \cdot san.$ ),  $v_i$  - kimyəvi reaksiyaların  $i$  mərhələsinin sürəti,  $mol./l \cdot san.$   $\tau$  - reaksiya müddəti,  $san.$

Əgər sonuncu ifadələrdə iştirakçı konsentrasiyaların dəyişməsi alqoritm (3.3) ifadəsindəki paylanmasına oxşar formada baş verərsə, diferensial tənliklər sisteminin həllini Eylerin hesablaşma metodu əsasında reallaşdırmaq olar. Bu halda homogen kimyəvi çevrilmələrin kinetik təyinatı üçün blok-sxemi ümumi şəkildə belə göstərmək olar [8,16]. Kinetik göstəricilərin proses müddətində əsas texnoloji parametrlərə görə paylanması vahid sistemdə baş verir. Öyrənilən proses üzrə ilkin reagentlərin çevrilmə dərəcəsinə və iştirakçı maddələrin konsentrasiyasına temperatur və zaman təsirinin fiziki təsviri şəkil 4 və 5-də verilir:



Şəkil 4. İştirakçı konsentrasiyaların zamana görə dəyişməsi



Şək.5. Reagentlərin çevrilmə dərəcəsinin temperaturdan asılılığı

Alınan nəticələr məqsədli məhsulun alınmasını təmin edən optimal proses müddətinin təyinatına imkan verir. Məlum olur ki, hətta prosesin kinetikasının riyazi modeli əsasında məhsul çıxımını xammal tərkibinə görə idarə etmək olar. Sürət sabitinin və aktivləşmə enerjisinin temperaturdan asılılığı Arrhenius nəzəriyyəsi üzrə müəyyən olunur.

$$K_i = K_i^0 e^{-\frac{E_i}{kT}} = K_i^0 \exp\left[-\frac{E_i}{RT}\right], \quad (3.5)$$

Burada:  $E_i$  - aktivləşmə enerjisi;

$T$  - mütləq temperatur;

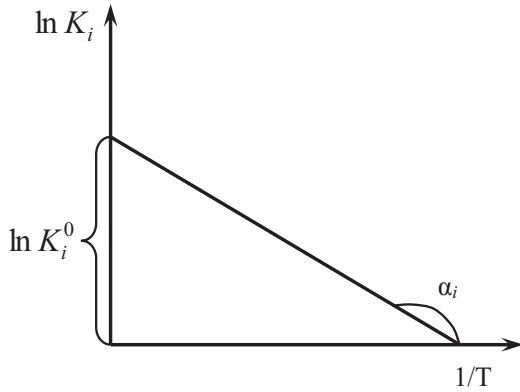
$R$  - universal qaz sabiti;

$K_i^0$  - inteqrallama sabiti (eksponensial önü sabit).

(3.5)-dən istifadə edərək  $E_i$  və  $K_i^0$ -in ədədi qiymətləri tapılır. İfadə loqarifmlənərək,

$$\ln K_i = \ln K_i^0 - \frac{E_i}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (3.6)$$

$\ln K_i$  ilə  $\frac{1}{T}$  -nin analitik və qrafiki asılılıqlar aşkarlanır.



Qrafikdən maillik bucağının tangensi hesablanır. (3.6) xətti tənliyindən məlum olur ki:

$$tg K_i = -\frac{E_i}{R} \quad \text{və ya} \quad E_i = -R \cdot tg \alpha_i$$

(3.6)-ın strukturundan asılı olaraq  $E_i$ -nin müxtəlif üsullarla təyinatı aparılır.

Beləliklə, hər mərhələ üçün  $E_1, \dots, E_i$  tapılır.  $E_i$ -nin ədədi qiyməti nisbətən yuxarı olan mərhələsi ümumi reaksiya sürətini limitləşdirir.

Texnoloji şəraitə və mexanizm müxtəlifliyinə görə kimyəvi-texnoloji proseslərin kinetik göstəriciləri fərqlənir.

İştirakçı komponentlərin seçilmiş konsentrasiyalarında müxtəlif mexanizmlə kimyəvi çevrilmələrin uyğun kinetik model bazasında kinetik göstəricilərinin təyinatı növbəti fiziki təsvirdə verilir [22]. (Mexanizm və hesablama nəticələrini təsdiq edən kinetik modellərin tərtibi və proqram seçimini praktik məsələlərin işlərin yerinə yetirilməsində nəzərə almaq olar). Proses müddəti intervalında

uyğun kinetik modelin sürət sabitləri aşkarlanaraq, mümkün istiqamətlər üzrə aktivləşmə enerjiləri müəyyənləşdirilib.

Təsvir olunan hər bir mexanizmə uyğun kinetik yazılış modeli tərtib olunmuşdur. İlk göstəricilər nəzərə alınmaqla iştirakçı konsentrasiyaların 50% çevrilməsini təmin edən KTP-in xarakterindən asılı olmayaraq bütün hallarda tərtib olunmuş kinetik modelin aşkarlanması əməliyyatı aparılarkən qatılıq funksiyası kimi təsir göstərən parametrin proses zonası üzrə zamana görə paylanması nəzərə alınır. Bu halda, konsentrasiyaların ( $C_i$ ) dəyişmə sürəti zamanın ( $\tau$ ) funksiyası kimi qəbul olunur.

$$\frac{dC_i}{d\tau} = f(\tau)$$

Nəzərə alsaq ki,  $C_i(\tau)$  paylanması  $\tau$  müddətində aktiv  $\chi_i(T, P, \dots)$  parametrlərinə görə dəyişir, onda ümumi təyinat

$$\frac{dC_i}{d\tau} = f[C_i, \tau, \chi_i(\tau)]$$

ifadəsi ilə müəyyənləşəcək.

Nəticələrin sabit temperatur şəraitində müxtəlif mexanizmlə proseslərə tətbiqi cədvəl şəklində verilmişdir. Təsvir olunan hər bir mexanizmə uyğun kinetik yazılış modeli tərtib olunmuşdur. Modelin iştirakçı sürət sabitləri aşkarlanaraq, mümkün istiqamətlər üzrə aktivləşmə enerjisi müəyyənləşdirilib.

Proses katalizatorun ( $C_k$ ) reaksiya iştirakçılarının ümumi kütləsinə görə ~10% iştirakında 373-403K temperatur (T) şəraitində ~180 dəq. müddətinə ( $\tau$ ) reallaşdırılıb.

$\alpha$  - heksadetsenin ( $X_2$ ) fenola ( $X_1$ ) görə mol. Nisbətinin 6:1 olduğu hal üçün reaksiya tərkibinin müxtəlif temperaturalarda vaxta görə paylanmasının eksperimental təyinatı növbəti cədvəldə verilir.



**Müxtəlif iştirakçı konsentrasiyalarda ehtimal olunan kimyəvi çevrilmələrin kinetik modeli və kinetik göstəriciləri**

Tapşırıq №	Kimyəvi çevrilmənin mexanizmi	Başlanğıc qatılıq, mol/l	Kinetik model	Sürət sabitləri, T=380			Aktivləşmə enerjisi – E, coul/mol		
				K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>
1	$2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2B + C$	$C_A^0 = 0,5$	$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A^2 + k_2 C_B^2 \cdot C_C$	0,2	0,15	-	$9,305 \cdot 10^4$	$10,1 \cdot 10^4$	-
2	$2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B + C$ $D + E \xrightarrow{k_2} B$	$C_A^0 = 0,3$ $C_E^0 = 0,2$ $C_D^0 = 0,2$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A^2 + k_2 C_B \cdot C_C \\ \frac{dB}{dt} = k_1 C_A^2 - k_2 C_B C_C + k_5 C_D C_E \end{array} \right.$	0,4	0,2	0,3	$11,514 \cdot 10^4$	$9,524 \cdot 10^4$	$7,254 \cdot 10^4$
3	$2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2B + C$ $B + D \xrightarrow{k_2} C$	$C_A^0 = 0,3$ $C_D^0 = 0,4$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A^2 + k_2 C_B^2 \cdot C_C \\ \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A^2 - k_2 C_B C_C - k_3 C_B C_D \end{array} \right.$	0,2	0,2	0,1	$12,444 \cdot 10^4$	$14,897 \cdot 10^4$	$14,1 \cdot 10^4$
4	$A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2C$ $C + D \xrightarrow{k_2} E$	$C_A^0 = 0,2$ $C_B^0 = 0,3$ $C_D^0 = 0,1$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B + k_2 C_C^2 \\ \frac{dC_D}{dt} = -k_3 C_C \cdot C_D \end{array} \right.$	0,4	0,2	0,15	$14,305 \cdot 10^4$	$12,594 \cdot 10^4$	$13,511 \cdot 10^4$
5	$2A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C$	$C_A^0 = 0,2$ $C_B^0 = 0,1$	$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A^2 C_B + k_2 C_C$	0,4	0,2	-	$11,514 \cdot 10^4$	$10,386 \cdot 10^4$	-

6	$A + 2C \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ $B \xrightarrow{k_3} 2D$	$CA_0 = 0,6$ $CC_0 = 0,8$	$\begin{cases} \frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A C_C^2 + k_2 C_B \\ \frac{dC_C}{d\tau} = -k_1 C_A C_C^2 + k_2 C_B - k_3 C_B C_C \end{cases}$	0,42	0,2	0,25	$11,354 \cdot 10^4$	$9,592 \cdot 10^4$	$9,431 \cdot 10^4$
7	$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} E + C$ $2C \xrightarrow{k_3} D$	$CA_0 = 0,3$	$\begin{cases} \frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A + k_2 C_E C_C \\ \frac{dC_C}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_E C_C - k_3 C_C^2 \end{cases}$	0,3	0,25	0,18	$14,18 \cdot 10^4$	$13,344 \cdot 10^4$	$13,762 \cdot 10^4$
8	$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B + C$ $2A \xrightarrow{k_3} D$	$CA_0 = 0,4$	$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A + k_2 C_B C_C - k_3 C_A^2$	0,5	0,2	0,1	$15,852 \cdot 10^4$	$15,016 \cdot 10^4$	$14,389 \cdot 10^4$
9	$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$	$CA_0 = 0,2$ $CB_0 = 0,05$	$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A + k_2 C_B$	0,37	0,16	-	$12,717 \cdot 10^4$	$13,727 \cdot 10^4$	-
10		$CA_0 = 0,7$ $CB_0 = CC_0 = 0$	$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A - k_2 C_A$	0,4	0,2	-	$10,351 \cdot 10^4$	$9,180 \cdot 10^4$	-
11		$CA_0 = 0,6$ $CB_0 = CC_0 = 0$	$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A - k_2 C_A + k_3 C_C$	0,19	0,2	0,12	$11,183 \cdot 10^4$	$12,103 \cdot 10^4$	$10,264 \cdot 10^4$
12	$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow[k_3]{k_2} C$	$CA_0 = 0,2$ $CB_0 = 0,1$ $CC_0 = 0$	$\begin{cases} \frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A \\ \frac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_B + k_3 C_C \end{cases}$	0,5	0,2	0,1	$10,0 \cdot 10^4$	$9,8 \cdot 10^4$	$9,5 \cdot 10^4$

## Müxtəlif temperaturlarda reaksiya tərkibinin vaxta görə paylanması

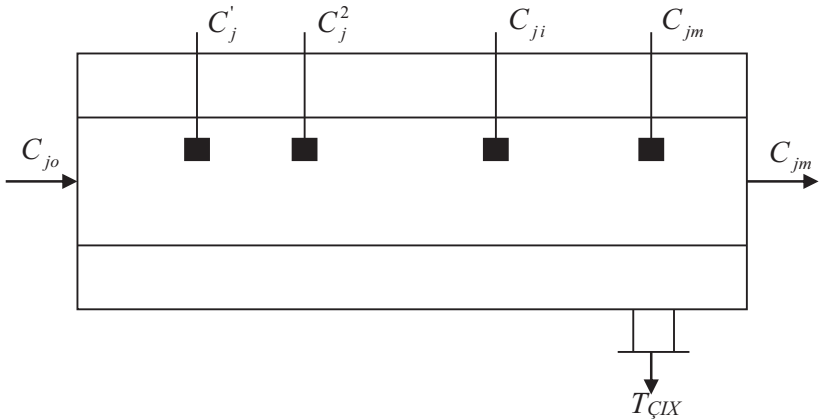
Vaxt ( $\tau$ ) dəq.	Mol/kq katalizator					
	fenol ( $X_1$ )	1-hek- sadsilsen ( $X_2$ )	Hd FE ( $X_3$ )	0-HdF ( $X_4$ )	P-HdF ( $X_5$ )	di- HdF ( $X_6$ )
T=373 K						
0	71,64	12,39	0,00	0,00	0,00	0,00
30	49,94	2,34	0,321	5,01	1,90	0,07
60	47,23	1,75	0,259	5,30	2,05	0,07
120	41,18	0,00	0,153	6,58	2,57	0,06
180	41,16	0,00	0,085	6,78	2,65	0,05
T=393 K						
0	70,22	12,27	0,00	0,00	0,00	0,00
30	51,57	0,00	0,335	6,03	2,35	0,08
60	47,69	0,00	0,154	7,19	2,88	0,07
120	47,89	0,00	0,097	7,11	2,84	0,06
T=403 K						
0	71,80	12,70	0,00	0,00	0,00	0,00
30	43,25	0,00	0,213	7,00	2,73	0,07
60	45,28	0,00	0,078	6,71	2,67	0,06
120	44,10	0,00	0,056	6,93	2,64	0,06

Məhsul tərkibinin analizi yüksək effektivli maye xromatoqrafiya metodunun köməkliliyi ilə aparılıb. Məlum olur ki, məhsul tərkibinin əsas iştirakçı komponentləri – heksadetsilfenil efiri ( $X_3$ ), 0 – heksadetsil fenol ( $X_4$ ), P – heksadetsil fenol ( $X_5$ ) və diheksadetsil fenol ( $X_6$ ) törəmələri şəraitdən asılı olaraq müxtəlif nisbətdə dəyişir.

Əgər təcrübələrin gedişində reaksiya sürətinin bilavasitə təyinatı aparılarsa, əməliyyat **diferensial** metodla reallaşdırılır. Reaktorun işçi zonasında zaman intervalı üzrə hal dəyişməsi maddə miqdarı ilə müəyyənləşirsə, **integral** metodu seçilir [8,17].

### 3.2. Kinetik modelləşdirmədə inteqrallama metodu

**İnteqrallama** metodu ehtimal mexanizminə uyğun kinetik modelin inteqrallanması və hesablama nəticələrinin eksperimental göstəricilərlə fiziki təsvir müqayisəsi ilə (məsələn, qrafiki) reallaşdırılır. Eksperimental kinetik nəticələr ilkin sınaq qurğularında əldə olunur. Məsələn, heterogen kimyəvi reaksiyaların eksperimental kinetik qrafikləri çıxarma strukturlu reaktorda aparılan təcrübi nəticələr əsasında tərtib olunur. Qurğunun prinsiplial sxemini belə təsvir etmək olar:



**Şək.6. Kinetikanın inteqral metodu ilə öyrənilməsi üçün qurğunun sxemi**

Aparatın  $l$  məsafəsi boyunca iştirakçı komponentin  $C_j$  qatılığının paylama sürəti

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \frac{1}{U} f[C_1(l), C_2(l), \dots, C_m(l), T(l)] \quad (3.7)$$

ifadəsi ilə müəyyənləşəcək.

Burada,  $U$  - axının xətti sürətidir.

Axının sabit sürətində  $\tau = \frac{l}{U}$  kontakt müddətini nəzərə alsaq,

$$\frac{dC_i}{d\tau} = f[C_1(\tau), C_2(\tau), \dots, C_m(\tau), T(\tau)] \quad (3.8)$$

nəticəsi alınır.

Yazılışın açıqlanmasında növbəti əməliyyat nəticələrindən istifadə olunur.

İdeal çıxarma reaktoruna fasiləsiz daxil olan  $J$  komponentinin başlanğıc konsentrasiyası  $C_j(\tau) = C_j^0$ , axar  $C_j(\tau)$  və ya  $C_j(l)$  konsentrasiyası isə reaktor boyunca bir neçə  $l_i$  nöqtəsində və ya  $\tau_i - \tau_{i+1}$  kontakt müddəti intervalında təyin olunur. Təcrübi nəticələr  $C_j(\tau_i)$  qrafiki və ya cədvəl formasında təsvir olunur.

Eksperimental nəticələr növbəti ardıcılıqla işlənir.

- Ehtimal olunan mexanizm üzrə çevrilmənin sürət tənliyi tərtib olunur. Sabit həcm şəraitində bu yazılış

$$\nu_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = f(KC) \quad (3.9)$$

formasında ifadə olunur.

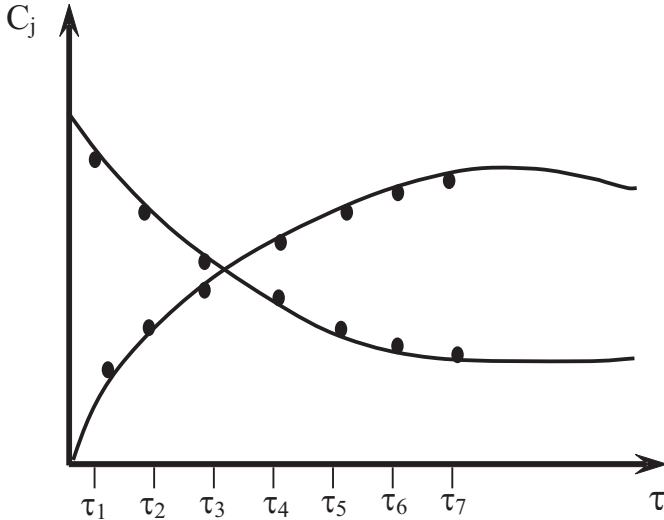
Sürət sabiti  $K$  qatılıqdan asılı olmadığını qəbul etsək,

$$\nu_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = kf(C) \quad (3.10)$$

(3.10) ifadəsinə əsasən təyinat funksiyasının qatılığa görə paylanması müəyyənləşir,

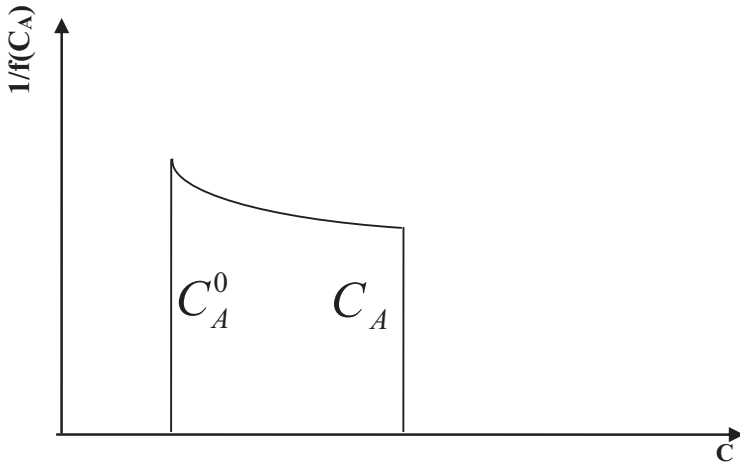
$$-\frac{dC_A}{f(c)} = k d\tau \quad (3.11)$$

(3.11) ifadəsi inteqrallanaraq



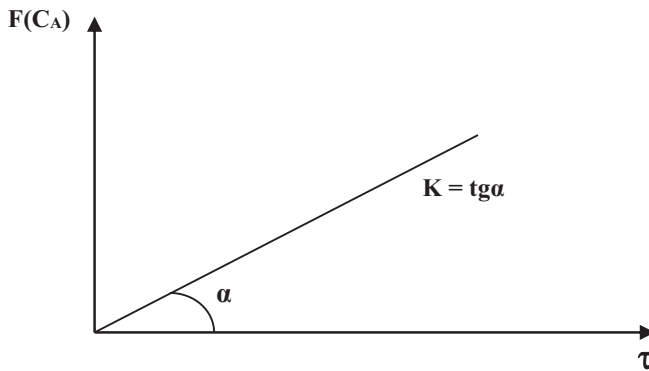
$$-\int_{C_A^0}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = F(C_A) = k \int_0^{\tau} d\tau = k \cdot \tau \quad (3.12)$$

-  $F(C_A)$  funksiyasının ədədi qiymətləri konsentrasiyanın müxtəlif vaxtlarda təyin olunmuş qiymətləri əsasında qrafiki inteqrallama ilə təyin olunur (Şək.7).



**Şək.7. Qrafiki integrallama təsviri**

-  $F(C_A)$ -in tapılmış inteqral qiymətləri əsasında  $[F(C_A), \tau]$  koordinatı üzrə təyinat aparılır. Əgər asılılıq düz xətt yazılışı ilə nəticələnərsə, ehtimal mexanizmi təsdiq olunur. Əməliyyat kinetik tənliyin loqarifmlənməsi ilə aparılır (Şəkil 8).

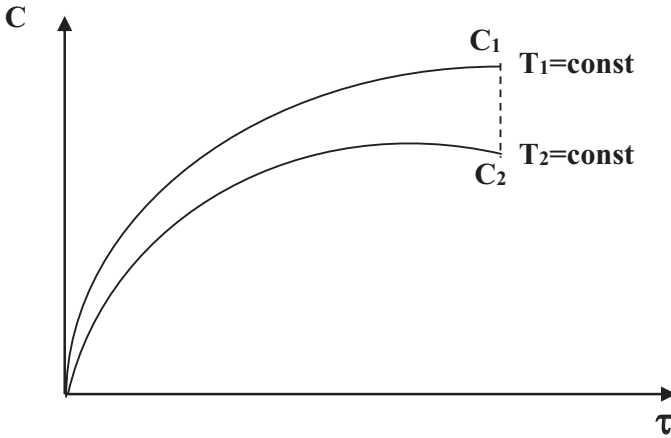


**Şək.8. Kinetik sabitin qrafik təyinatı**

Hərdən başqa mexanizmin qəbuluna ehtiyac yaranarsa, hesablama və qrafik təsvirin yenidən işlənməsi lazımdır.

### 3.3. Eksperimental nəticələrin diferensial analiz metodu

Diferensial metod ehtimal mexanizmi bazasında tərtib olunmuş kinetik modelin hesablama nəticələrinin eksperimental göstəricilərlə müqayisəli analizinə əsaslanır. Təcrübi nəticələr temperaturun müxtəlif qiymətlərində fərqlənən başlanğıc konsentrasiyaların zamana görə paylanması qrafik və ya cədvəl təsviri ilə verilir.



$C_j(\tau)$  asılılığına görə  $\frac{dC_j}{d\tau}$  sürət keçidi sxem üzrə dəyişən fərqlərlə müəyyənləşir,

$$\frac{dC_j}{d\tau} \approx \frac{C_{j,i+1} - C_{j,i}}{\tau_{i+1} - \tau_i} \quad (3.13)$$

Eksperimental nəticələr növbəti metodika ilə işlənir:



- Ehtimal mexanizminə əsaslanan kinetik yazılış tənliyi tərtib olunur:

$$g_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = f(kC) \quad (3.14)$$

$$g_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = kf(C) \quad (3.15)$$

-  $C - \tau$  koordinatının təcrübi əyrləri əsasında müxtəlif zaman ( $\tau$ ) qiymətlərində reaksiyanın sürətinin təcrübi göstəriciləri müəyyənləşir.

- Alınan məhsulların iştirakçı reagent konsentrasiyalarının zamana görə dəyişməsi və  $\left(\frac{dC_A}{d\tau}\right)$  sürəti təyinat cədvəlinə daxil edilir. Nəticələr bazasında  $f(C)$  funksiyası açıqlanır.

-  $\left[\frac{dC_A}{d\tau}, f(C)\right]$  koordinatında qrafik qurulur. Əgər nəticə koordinat başlanğıcından keçən düz xətlə müşahidə olunarsa, tərtib olunmuş kinetik model təcrübi nəticələrlə təsdiq olunur.

Diferensial metodla reaksiya tərtibinin və sürət sabitinin qiymətləndirilməsi diferensial tənliyin loqarifmik təyinatı ilə daha əlverişlidir. Əməliyyat reaksiya sürəti ( $\nu$ ) - qatılıq ( $C$ ) koordinatında aparılır.

Məsələn,  $aA + bB \rightarrow$  məhsul çevrilməsi üçün reaksiya sürətinin diferensial tənliyi,

$$-\nu_H - \frac{dC_A}{d\tau} = kC_A^a \cdot C_B^b$$

yazılışı ilə ifadə olunacaq.

$a + b = n$  olduğunu qəbul etsək,  $[C_A] = [C_B]$  halı üçün

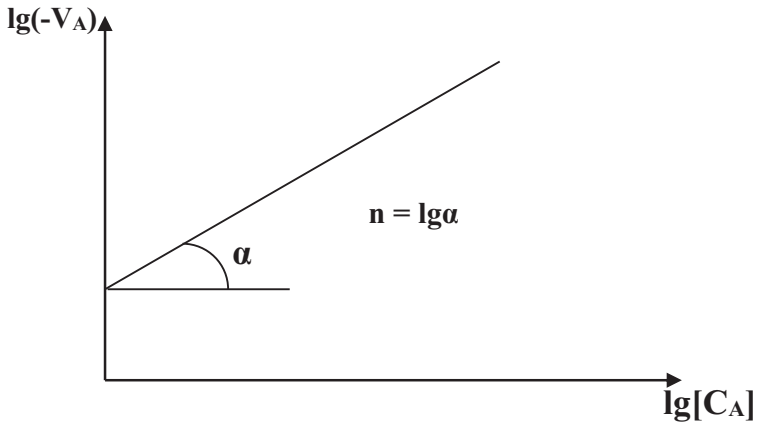
$$-\nu_A = k[C_A]^n \quad (3.16)$$

nəticəsi alınacaq.

Alınmış ifadəni loqarifmləsək,

$$-\lg v_A = \lg k + n \lg [C_A]$$

Sonuncu ifadə  $(-\lg v_A - \lg C_A [C_A])$  koordinatı üzrə reaksiya tərtibinin və sürət sabitinin qrafik təyinatına imkan verir (Şəkil 9).



**Şək.9. Kinetik model əsasında  
parametrlərin qrafik təyinatı**

Nəticə hər bir reagent tərtibinin təyinatına da imkan verir. Əgər  $[C_A]$  və  $[C_B]$  qatılıqları fərqlənərsə, ilkin yazılış modeli

$$-v_A = k_A [C_A]^a [C_B]^b = k [C_A]^a [C_B]^{n-a} = k [C_B]^n \left\{ \frac{C_A}{C_B} \right\}^a \quad (3.17)$$

ifadəsi ilə təyin olunacaq.

Sonuncu tənliyi loqarifmləsək:

$$\lg \frac{[-v_A]}{[C_B]^n} = \lg k + a \lg \frac{[C_A]}{[C_B]} \quad (3.18)$$

Alınan tənliyin  $\left[ \lg \frac{[-v_A]}{[C_B]^n} \dots \lg \frac{[C_A]}{[C_B]} \right]$  koordinatında

qrafiki qurulur və  $k$  - sürət sabitinin və  $n$  - tərtibinin qiymətləri müəyyənləşdirilir (Şək.9).

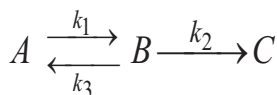
Kinetik göstəricilərin təyinatında eksperimental nəticələrin sadə riyazi emalı diferensial metodun üstünlüklərindən sayılır.

Kinetik modelin diferensial yazılış forması kinetic parametrlərin – reaksiya tərtibinin və sürət sabitinin nisbətən dəqiqliklə təyinatına imkan verir. Əməliyyat kinetik modelin

$\frac{dC_r}{d\tau} = f(C_i)$  strukturana uyğun seçilmiş həll metodunun tətbiqi ilə reallaşdırılır.

Nəticələrin **praktik tətbiqi** növbəti məsələlərlə verilir:

**Məsələ:** kinetik modelin tərtibini və aşkarlanmasını



mexanizmi üzrə baş verən sadə reaksiyalar sistemində araşdıraq:

İlkin göstəricilərin  $C_A^0 = 100 \text{ mol/l}$ ;  $C_B^0 = C_C^0 = 0$ ;  $k_1 = 1,5 S^{-1}$ ,  $k_2 = 0,5 S^{-1}$ ;  $k_3 = 0,15 S^{-1}$  qiymətləri ilə təyin olunduğu halda prosesin kinetik modelinin tərtibi tələb olunur. Hansı ki, iştirakçı maddələrin konsentrasiyasının zamana görə dəyişməsi ilə müəyyən olunan və prosesin dinamik hal dəyişməsini nəzərə alan diferensial tənliklərlə yazılır.

Göstərilən reaksiyada üç maddə qatılığı -  $C_A, C_B, C_C$  qarşılıqlı təsirdə iştirak edir. Bu maddə qatılıqlarının zamana görə dəyişməsinə diferensial formada  $dC_A/d\tau$ ,  $dC_B/d\tau$  və  $dC_C/d\tau$  yazılışı ilə vermək olar. Sürət dəyişməsinə ifadə edən bu göstəricilərin açıqlanması maddə kütləsinin saxlanması qanunu əsasında müəyyən olunur.

Mexanizm üzrə  $A$  nöqtəsinin 2 reaksiyada -  $A \xrightarrow{k_1} B$  və  $B \xrightarrow{k_3} A$  istiqamətləri üzrə dəyişdiyini nəzərə alsaq reaksiyalarda  $A$  maddəsinə görə uyğun sürətləri  $\nu_A(1) = -k_1 C_A$  və  $\nu_A(2) = -k_3 C_B$  ifadələri ilə təyin etmək olar.  $A$  maddəsinə görə ümumi sürət;

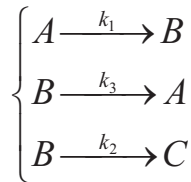
$$\nu_A = \nu_A(1) + \nu_A(2) = k_1 C_A + k_3 C_B .$$

Nəzərə alsaq ki,  $\nu_A = dC_A/d\tau$ , onda  $A$  maddəsinə görə kinetik tənliyin diferensial forması

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A + k_3 C_B$$

ifadəsi ilə müəyyən olacaq.

Analoji formada  $B$  və  $C$  maddələrinin qatılıqlarının zamana görə dəyişməsinin analitik yazılışını açıqlamaq olar. Öyrənilən sistemdə  $B$  maddəsi üç  $C$  maddəsi isə bir reaksiyada iştirak edir:



Sistem üzrə  $B$  maddəsinə görə ümumi sürət,  $\nu_B = \nu_B(1) + \nu_B(2) + \nu_B(3)$ ,  $C$  maddəsinə görə isə  $\nu_C = -\nu_B(3)$

ifadələri ilə təyin olunacaq. Burada,  $\nu_B(1) = k_1 C_A$ ;  $\nu_B(2) = -k_3 C_B$ ;  $\nu_B(3) = -k_2 C_B$ .

Nəticəyə əsasən  $B$  və  $C$  maddələrinə görə diferensial kinetik tənliklər.

$$\frac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A - k_3 C_B - k_2 C_B$$

$$\frac{dC_C}{d\tau} = k_2 C_B$$

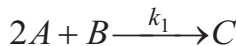
yazılışları ilə təyin olunacaq.

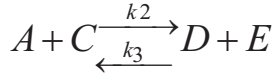
Yekun olaraq, öyrənilən prosesin ümumi kinetik modelini iştirakçı hər üç komponentin qatılıqlarının zamana görə dəyişməsinə ifadə edən ümumi diferensial tənliklər sistemi ilə ifadə etmək olar:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A + k_3 C_B \\ \frac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A - k_3 C_B - k_2 C_B \\ \frac{dC_C}{d\tau} = k_2 C_B \end{array} \right.$$

Beləliklə, başlanğıc şərtlər nəzərə alınmaqla diferensial tənliklər sisteminin həlli öyrəndiyimiz mexanizmin kinetik məsələlərini aşkarlamağa imkan verir.

Əgər proses nisbətən mürəkkəb gedişlə, məsələn;





mexanizmi üzrə baş verərsə, kinetik modelin tərtibində iştirakçı qatılıqların çevrilmə dərəcəsi ilə əlaqəsindən istifadə etmək maraqlıdır. Bu halda aktiv  $A$  komponentinin 1-ci və 2-ci reaksiyalarda çevrilmə dərəcəsinin uyğun olaraq  $X_1$  və  $X_2$  olduğunu qəbul etsək, uyğun əlaqələr,

$$C_A = C_A^0 - 2X_1 - X_2$$

$$C_B = C_A^0 - 2X_1$$

$$C_C = C_C^0 + X_1 - X_2$$

$$C_D = C_D^0 + X_2$$

$$C_E = C_E^0 + X_2$$

təyinatı ilə müəyyən olunur.

Nəticədən istifadə etməklə iştirakçı  $J$  komponentlərinin uyğun reaksiyalar üzrə  $v_j = dC_j/d\tau$  dəyişmə sürətlərini  $v_j = dX_j/d\tau$  yazılışı ilə əvəzləmək olar. Məlum olur ki, qeyd olunan şərtlər intervalında 1-ci və 2-ci reaksiyaların sürəti,

$$\frac{dX_1}{d\tau} = k_1 \cdot C_A^2 \cdot C_B$$

$$\frac{dX_2}{d\tau} = k_2 C_A \cdot C_C - k_3 C_D \cdot C_E$$

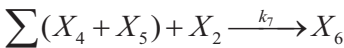
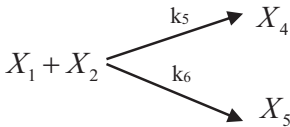
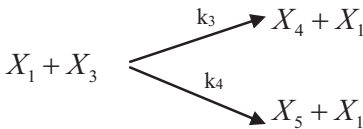
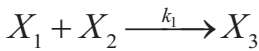
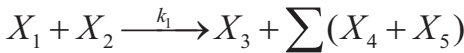
ifadələri ilə təyin olunacaq.  $C_j$  qatılıqlarının  $X_1$  və  $X_2$  çevrilmə dərəcələri ilə əlaqələrini sonuncu kinetik modeldə nəzərə olsaq:

$$\begin{cases} \frac{dX_1}{d\tau} = k_1 (C_A^0 - 2X_1 - X_2)^2 \cdot (C_B^0 - X_1) \\ \frac{dX_2}{d\tau} = k_2 (C_A^0 - 2X_1 - X_2) \cdot (C_C^0 + X_1 - X_2) - k_3 (C_D^0 + X) \cdot (C_E^0 + X_2) \end{cases}$$

Uyğun hesablamə metodlarının tətbiqi əsasında alınmış kinetik modelin həlli  $x_1(\tau)$  və  $x_2(\tau)$  asılılıqlarını, eləcə də  $C_j(\tau)$  kinetik yazılışını aşkarlamağa imkan verir.

**Məsələn**, sürtgü yağlarının çoxfunksiyalı aşqarlarından olan alkilfenol törəmələrinin istehsalında əsas proses kimi izlənən fenol sırası birləşmələrinin alkilləşməsi ilə baş verən çevrilmələrin kinetikasını araşdırmaq [11].

Hadisə sulfokationit tipli Tulsion T-66 MR Dry katalizatorları iştirakında fenolun ( $X_1$ )  $C_{16}$  - oliqomer ( $X_2$ ) fraksiyası ilə alkilləşməsi əsasında aparılıb.



$\kappa_i$  - uyğun sürət sabitlərini,  $X_i$  - qatılıqları göstərir. Təklif olunan mexanizm əsasında (3.10) və (3.16) kinetik yazılışlarından istifadə etməklə fenolun  $\alpha$  - heksadetsen (etilen oliqomeri) ilə alkülləşməsi prosesinin kinetik modeli tərtib olunmuşdur.

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{dX_1}{d\tau} = k_1 X_1 \cdot X_2 + k_2 X_1 \cdot X_2 + k_3 X_1 \cdot X_3 + k_4 X_1 \cdot X_3 + k_5 X_1 \cdot X_2 + k_6 X_1 \cdot X_2 \\ -\frac{dX_1}{d\tau} = k_1 X_1 \cdot X_2 + k_2 X_1 \cdot X_2 + k_5 X_1 \cdot X_2 + k_6 X_1 \cdot X_3 + k_7 X_2 \sum (X_4 + X_5) \end{array} \right.$$

Modelin aşkarlanması maksimum yaxınlaşmalar metodunun tətbiqi əsasında İBM CSMP və “Computer programs for chemical engineering education” hesablama proqramının 15; 17 tətbiqi ilə aparılıb. Müxtəlif temperaturlarda kinetik modelin iştirakçı sürət sabitlərinin ( $\kappa_i$ ) qiymətləri aşkarlanıb.

Reaksiya	$\kappa_i$ , kq.kat. mol.dəq.	373,K		393, K		403,K	
		$\kappa_i$	$\tau_1$	$\kappa_i$	$\tau_1$	$\kappa_i$	$\tau_1$
$X_1 + X_2 \xrightarrow{k_1} X_3 + \sum (X_4 + X_5)$	$\kappa_1$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	60	$1,8 \cdot 10^{-3}$	30	$2,1 \cdot 10^{-3}$	120
$X_1 + X_2 \xrightarrow{k_2} X_3$	$\kappa_2$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	60	$5,5 \cdot 10^{-3}$	30	$1,0 \cdot 10^{-4}$	60
$X_1 + X_3 \xrightarrow{k_3} X_4 + X_1$	$\kappa_3$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	180	$3,8 \cdot 10^{-4}$	120	$1,8 \cdot 10^{-3}$	120
$X_1 + X_3 \xrightarrow{k_4} X_5 + X_1$	$\kappa_4$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	180	$2,7 \cdot 10^{-3}$	120	$4,4 \cdot 10^{-4}$	30
$X_1 + X_2 \xrightarrow{k_5} X_4$	$\kappa_5$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	180	$5,5 \cdot 10^{-4}$	30	$4,2 \cdot 10^{-3}$	60
$X_1 + X_2 \xrightarrow{k_6} X_5$	$\kappa_6$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	60	$2,2 \cdot 10^{-4}$	30	$2,4 \cdot 10^{-4}$	30
$\sum (X_4 + X_5) + X_2 \xrightarrow{k_7} X_6$	$\kappa_7$	$0,21 \cdot 10^{-5}$	120	$0,01 \cdot 10^{-5}$	60	$0,21 \cdot 10^{-6}$	30



Nəzəri analiz və eksperimental nəticələrin birgə tətbiqi növbəti mexanizmin təsdiqinə imkan verir. Mexanizmdə iştirakçı qatılıqlar  $X_i$  - işarələməsi ilə verilir.

$$\begin{cases} \frac{dX_2^+}{d\tau} = -k_2 C_k^0 X_2 - k_5 X_2 X_2^+ \\ -\frac{dX_2}{d\tau} = k_3 X_2 X_2^+ + k_q X_2^+ \end{cases}$$

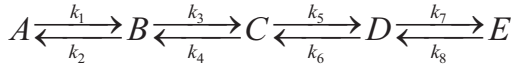
Nəticələr uyğun alkəlləşmə prosesinin hər bir mərhələsinin sürətinin temperatura görə paylanması və aktivləşmə enerjisinin təyinatına imkan verir. Köməkçi kimi xətti inteqrallama metodunun və MATLAB proqramının tətbiqi ilə Arenius nəzəriyyəsiindən ( $k_i = k_i^0 \exp(-E_i / RT)$ ) istifadə olunub:

$$\begin{cases} k_1 = 0,65 \cdot 10^{-2} \exp(-0,71 \cdot 10^2 / RT) \\ k_2 = 0,60 \cdot 10^2 \exp(-0,36 \cdot 10^2 / RT) \\ k_3 = 0,35 \cdot 10^3 \exp(-0,50 \cdot 10^2 / RT) \\ k_4 = 0,50 \cdot 10^3 \exp(-0,29 \cdot 10^2 / RT) \\ k_5 = 0,56 \cdot 10^2 \exp(-0,59 \cdot 10^2 / RT) \\ k_6 = 0,50 \cdot 10^2 \exp(-0,57 \cdot 10^2 / RT) \\ k_7 = 0,71 \cdot 10^3 \exp(-0,61 \cdot 10^3 / RT) \end{cases}$$

Nəzəri və eksperimental nəticələrin müqayisəli analizindən məlum olur ki, kənarçıxma 3-5 % həddini aşmır və tərtib olunmuş kinetik modelin adekvatlığını qəbul etmək olar.

## Mövzuya uyğun sərbəst iş variantları

Təklif olunan kimyəvi reaksiyaların kinetikasının müxtəlif 10 variantda riyazi modelinin tərtibi tələb olunur. Prosesin reaksiya mexanizmi, sürət sabitlərinin qiymətləri, iştirakçı maddələrin başlanğıc konsentrasiyaları, vaxt intervalı ( $\tau = 0 - \tau_{s.o.}$ ) ilkin şərt kimi verilir.



### Sərbəst işlərin ilk göstəriciləri

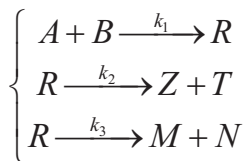
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10
A <sub>0</sub>	80	70	60	90	70	80	60	90	80	70
B <sub>0</sub>	20	20	20	10	30	10	30	10	20	20
C <sub>0</sub>	0	10	10	0	0	10	10	0	0	10
D <sub>0</sub>	0	0	10	0	0	0	0	0	0	0
E <sub>0</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
k <sub>1</sub>	0,9	0,8	0,8	0,9	0,7	0,9	0,8	0,7	0,9	0,8
k <sub>2</sub>	0,3	-	0,2	0,3	-	0,4	0,2	-	0,2	0,1
k <sub>3</sub>	0,5	0,6	0,4	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5
k <sub>4</sub>	0,2	-	-	0,1	0,1	-	0,2	0,1	-	0,2
k <sub>5</sub>	0,2	0,4	0,3	0,1	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2
k <sub>6</sub>	-	0,1	-	-	0,1	0,1	-	-	0,1	0,1
k <sub>7</sub>	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
k <sub>8</sub>	-	0,1	0,1	0,1	-	-	-	0,1	-	-

## IV FƏSİL

### MÜXTƏLİF FAZALI KİMYƏVİ-TEXNOLOJİ PROSESLƏRİN KİNETİK MODELİ

KTP-in texnologiyasının işlənməsi və idarə olunması işinin təşkilində xüsusi rolu olan kinetik modelin tərtibatında faza dəyişikliyinə izlənməsi iştirakçı funksiya təyinatında nəzərə alınır [13, 19]. Odur ki, texnoloji sistem üzrə faza paylanması və faza dəyişikliyi üzrə mümkün energetik keçid hallarının texnoloji prosesin kinetik qanunauyğunluqlarına təsiri daim izlənilir.

Əksər hallarda reaksiya zonasında müxtəlif energetik keçid halları müşahidə olunur. Bu da aralıq keçid hallarının, yəni mürəkkəb mexanizmin müşahidə olunması ilə nəticələnir. Belə halda prosesin ümumi sürəti reaksiya sistemində başlanğıc və son halların ümumi dəyişikliyi əsasında müəyyən edilir. Məsələn, mürəkkəb mexanizmlə ardıcıl və paralel keçid halları ilə müşahidə olunan prosesin ümumi sürəti,



$$v_r = k_1 \cdot C_A \cdot C_B + k_2 C_R + k_3 C_R \quad (4.1)$$

ifadəsi ilə təyin olunacaq. (4.1) ifadəsinin aşkar hala gətirilməsi üçün reaksiya zonası (və ya reaksiya həcmi) üzrə iştirakçı komponentlərin zamana görə miqdarı dəyişikliyi dəqiqləşdirilməlidir. Yəni, iştirakçı  $J$  komponentinin  $V$  reaksiya həcmi üzrə  $\tau$  müddətində sərf olunan və ya əmələ gələn miqdarı əvvəlcədən müəyyən edilərək

ümumi kinetik ifadədə nəzərə alınır. Ümumi formada qeyd olunan dəyişiklik  $J$  komponentinin sərf olunma sürəti kimi qəbul olunur və

$$v_{r_j} = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{d\tau} \quad (4.2)$$

yazılışı ilə təyin olunur. Əgər proses sabit həcm şəraitində baş verərsə, sürət molyar qatılığın ( $C_j$ ) zamana görə dəyişməsi kimi müəyyənləşəcək və (4.2) ifadəsinə görə

$$v_{r_j} = \pm \frac{dn_j / V}{d\tau} = \frac{dC_j}{d\tau}$$

şəklində qiymətləndiriləcək.

Onda iştirakçı  $A$  və  $R$  komponentlərinə görə qeyd olunan mürəkkəb reaksiyanın sürəti uyğun olaraq,

$$\begin{cases} v_{rA} = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A C_B \\ v_{rR} = -\frac{dC_R}{d\tau} = -k_1 C_A C_B + k_2 C_R + k_3 C_R \end{cases} \quad (4.3)$$

ifadələri əsasında müəyyən olunacaq.

Kinetik modelin aşkarlanması əməliyyatında məlum olur ki, iştirakçı konsentrasiyaların fazalar üzrə paylanması kinetik model strukturuna və sürət göstəricilərinə əsaslı təsir göstərir. Nəticəni müxtəlif fazalı KTP-lər üzərində araşdırmaq.

#### 4.1. Homogen KTP-nin kinetik modeli

Reallaşdırılması nəzərdə tutulan KTP-in iştirakçıları, başlanğıc halından ( $\tau = 0$ ) eyni fazada olarsa və reaksiya zonası üzrə prosesin gedişi əlavə faza keçidi ilə müşahidə olunmadığı halda texnoloji proses homogen fazalı sistem kimi qəbul olunur [19]. Bu halda stabil

faza üzrə iştirakçı komponentlərin aktiv qarşılıqlı təsiri mümkün istiqamətlərdə konsentrasiyaların zamana görə paylanması yəni  $\frac{dC_i}{d\tau}$  ilə müəyyənləşir. Homogen kimyəvi çevrilmələrin sürəti proses həcmində ( $V$ ) kimyəvi qarşılıqlı təsirdə iştirak edən reagentlərin mol. miqdarının zamana görə paylanması ilə müəyyən olunur [4,6]. Yəni,

$$v = \pm \frac{1}{V} \frac{dN_i}{d\tau} \quad (4.4)$$

burada,  $v$  - kimyəvi reaksiyanın sürəti,  $V$  - həcm  $m^3$ ,  $N_i$  - iştirakçı reagentlərin mol. miqdarı,  $\tau$  - proses müddəti, san.

(4.4) ifadəsində iştirakçı komponentlərin  $C_i$  konsentrasiyanı nəzərə alsaq,

$$v = \pm \frac{1}{V} \frac{d(C_i \cdot V)}{d\tau} \quad (4.5)$$

və ya

$$v = \pm \frac{dC_i}{d\tau} + \frac{C_i}{V} \frac{dV}{d\tau} \quad (4.6)$$

burada,  $C_i$  - qatılıq,  $mol/m^3$ .

Əgər proses sabit həcmdə aparılırsa, (4.6) ifadəsi

$$v = \pm \frac{dC_i}{d\tau} \quad \text{və ya} \quad v = k_i C_i \quad (4.7)$$

təyinatına keçir.  $k_i$  - sürət sabitini göstərir.

Məlum olur ki, elementar kimyəvi reaksiya sürətinin miqdarı təyinatı maddə kütləsinin saxlanması qanununa uyğunlaşır. Hadisə proses temperaturunda bir neçə komponentin iştirakı ilə baş verərsə, reagentlərin stexiometrik əmsalı konsentrasiya tərtibi kimi sürət ifadəsinə daxil olur [4, 22].

$$v = k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} \dots C_j^{n_j} \quad (4.8)$$

$C_j$  - reagentlərin ilkin konsentrasiyası;

$n_j$  - kimyəvi reaksiya mexanizmində uyğun stexiometrik əmsalı göstərir və (4.8) ifadəsində reaksiya tərtibi kimi qəbul olunur.

$k$  - sürət sabiti prosesin təsir faktorlarının funksiyası kimi dəyişir və onun temperatura görə paylanması Arrenius qanunu əsasında müəyyən olunur:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4.9)$$

Burada,  $k_0$  - eksponensial əvvəli vuruq;  $E$  - aktivləşmə enerjisi, col/mol.;  $T$  - temperatur,  $k$ ;  $R$  - qaz sabiti, col/(mol·K).

Müxtəlif tərtibli reaksiyaların sürət sabitləri müxtəlif ölçüyə malikdir. Birtərtibli monomolekulyar reaksiyalar üçün,  $S^{-1}$ , bimolekulyar reaksiyaların sürət sabiti -  $l/(mol \cdot S)$ , lakin üç tərtibli

reaksiyaların uyğun göstəricisi  $\left( \frac{l^2}{mol^2 \cdot S} \right)$  ölçüsü ilə təyin olunur.

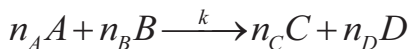
(4.7) və (4.8) ifadələrinin müqayisəli analizindən məlum olur ki, kimyəvi çevrilmə gedişində iştirakçı konsentrasiyaların zamana görə paylanması uyğun prosesin sürət təyinatını göstərir.

$$\frac{dC_i}{d\tau} = k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} \dots C_j^{n_j} \quad (4.10)$$

Sonuncu yazılış proses zonası üzrə baş verən kimyəvi çevrilmələrin kinetik tənliyi və ya kinetik modeli kimi qəbul olunur.

Kinetik model proses sürətinin əsas texnoloji parametrlərdən (temperatur, təzyiq, katalizator aktivliyi və s.) asılılığını aşkarlamağa imkan verir [8, 22].

Məsələn,



homogen reaksiyası üzərində araşdıraq.

Maddə kütləsinin saxlanması nəzərə alsaq (4.8) ifadəsinə əsasən mexanizmin ümumi sürəti

$$v = k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} \quad (4.11)$$

ifadəsi ilə təyin olunacaq.

Prosesin ümumi sürəti ( $v$ ) və hər bir iştirakçı komponentə görə sürət arasındakı asılılığın

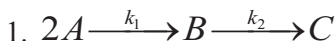
$$v = -\frac{v_A}{n_A} = -\frac{v_B}{n_B} = \frac{v_C}{n_C} = \frac{v_D}{n_D}$$

olduğunu nəzərə alsaq,

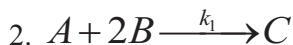
$$\begin{cases} v_A = -n_A v = -n_A \cdot k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} \\ v_B = -n_B v = -n_B \cdot k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} \\ v_C = -n_C v = -n_C \cdot k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} \\ v_D = -n_D v = -n_D \cdot k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} \end{cases} \quad (4.12)$$

(4.12) yazılışı proses zonasında ehtimal olunan hər bir elementar mərhələnin sürətini qiymətləndirməyə imkan verir.

Müxtəlif mexanizimli kimyəvi-texnoloji proseslərin kinetik modelinin tərtibini misallar üzərində araşdıraq:



$$\begin{cases} \frac{dC_A}{d\tau} = -2k_1 \cdot C_A^2; \\ \frac{dC_B}{d\tau} = k_1 \cdot C_A^2 - k_2 C_B \\ \frac{dC_C}{d\tau} = k_2 \cdot C_B \end{cases} \quad (4.13)$$



$$\begin{cases} \frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A \cdot C_B^2 \\ \frac{dC_B}{d\tau} = -k_1 C_A \cdot C_B^2 \\ \frac{dC_C}{d\tau} = k_1 C_A \cdot C_B^2 \end{cases} \quad (4.14)$$

Beləliklə, homogen kimyəvi reaksiyaların kinetik modelini material balansının adi differensial tənliklər sistemi kimi qəbul etmək olar. Nəticənin aşkarlanması aktiv kimyəvi çevrilmədə iştirak edən reagentlərin konsentrasiyasının zamana görə paylanmasını müəyyənləşdirməyə imkan verir.

Bu halda sabit həcmdəki ( $V = const$ ) homogen sistemdə  $i$  - komponentinin  $C_i$  qatılığını nəzərə alsaq qatılığın zamana görə paylanmasını

$$-\frac{dC_i}{d\tau} = k_i f(C_i)$$

yazılışı ilə təsvir etmək olar.

Prosesin gedişində  $0 - \tau$  zaman keçidində  $C_i$  - qatılığının  $C_i^0 - C_i$  intervalı üzrə dəyişdiyini nəzərə alsaq sonuncu ifadənin nisbətən aşkar forması alınır:

$$-\frac{dC_i}{f(C_i)} = k_i d\tau \quad \text{və ya} \quad -\int_{C_i^0}^{C_i} \frac{dC_i}{f(C_i)} = k_i \tau \quad (4.15)$$



## 4.2. Müxtəlif tərtibli dönməyən homogen KTP-in kinetik modeli

Sabit həcmli KTP-in gedişində xammalın iştirakçı aktiv komponentlərinin çevrilmə sürəti qatılıqdan asılı olmazsa reaksiya tərtibi sıfırla müəyyənləşir. Bu halda kimyəvi çevrilmənin kinetik modeli,

$$-\frac{dC_i}{f(C_i)} = k_i$$

ifadəsi ilə və ya inteqral formada,

$$C_i^0 - C_i = k_i \tau$$

ifadəsi ilə təyin olunacaq [8, 19].

Sonuncu yazılışda aktiv -  $i$  - komponentinin  $X_i$  - çevrilmə dərəcəsinin  $X_i = (C_i^0 - C_i) / C_i^0$  təyinatını nəzərə alsaq,

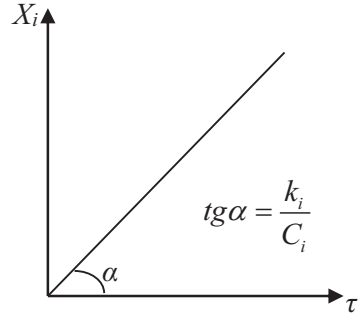
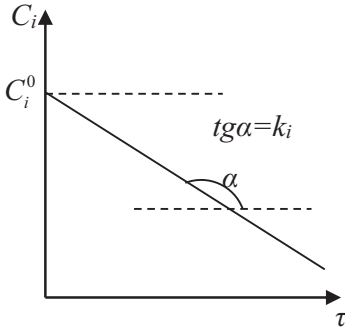
$$C_i^0 X_i = k_i \tau \quad (4.16)$$

Alınan xətti asılılıqdan məlum olur ki, «0» tərtibli kimyəvi çevrilmələrin gedişində aktiv komponentin konsentrasiyasının ( $C_i$ ) eləcə də, çevrilmə dərəcəsinin ( $X_i$ ) zamana görə paylanması fiziki təsviri qrafiklərdən görüldüyü kimi düz xətt formalıdır.

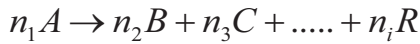
(4.16) ifadəsindən məlum olur ki, «0» tərtibli kimyəvi çevrilmələrin sürət sabiti

$$k_i = \frac{C_i^0 - C_i}{\tau} = \frac{C_i^0 - X_i}{\tau} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{vaxt}} \right]$$

yazılışı ilə müəyyənləşir.



KTP-in gedişində çevrilmə sürəti reaksiyada iştirak edən komponentlərdən birinin konsentrasiyası ilə mütənasib dəyişdiyi halda reaksiya bir tərtibli qəbul olunur. Yəni, proses ümumi şəkildə



stexiometrik mexanizmi ilə baş verərsə, (4.15) ifadəsinə əsasən qeyd olunan çevrilmənin kinetik modelini

$$-\frac{dC_i}{d\tau} = k_A C_A$$

və ya inteqral formada,

$$-\int_{C_A^0}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = k_A \int_0^{\tau} d\tau$$

ifadəsi ilə vermək olar. Sonuncu ifadəni loqarifmik forması,

$$-\ln \frac{C_A}{C_A^0} = k_A \tau \quad \text{və ya} \quad C_A = C_A^0 e^{-k_A \tau} \quad (4.17)$$

yazılışı ilə müəyyənləşir.

Çevrilmə dərəcəsinin  $X_A$  qiymətində  $C_A = C_A^0(1 - X_A)$  və ya  $-dC_A = C_A^0 dX_A$  olduğunu nəzərə alsaq, «1» tərtibli kimyəvi reaksiyaların kinetik modelini

$$\frac{dX_A}{d\tau} = k_A(1 - X_A),$$

eləcə də loqarifmik formada,

$$-\ln(1 - X_A) = k_A\tau \quad \text{və ya} \quad 1 - X_A = e^{-k_A\tau} \quad (4.18)$$

ifadələri ilə formalaşıdır bilərik.

Proses zamanı xammalın çevrilmə dərəcəsinin  $\tau_1 - \tau_2$  zaman keçidində  $X_1^A$ -dən  $X_2^A$ -ya dəyişdiyini nəzərə alsaq, (4.17) və (4.18) ifadələrinə əsasən

$$-\ln(1 - X_1^A) = k_A\tau_1 \quad \text{və} \quad -\ln(1 - X_2^A) = k_A\tau_2$$

nəticələri alınar.

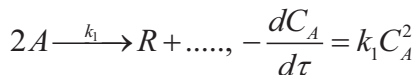
Hadisənin vahid sistem üzrə baş verdiyini nəzərə alsaq, çevrilmə dərəcəsi və ya konsentrasiyanın sistem üzrə paylanması

$$\ln \frac{1 - X_1^A}{1 - X_2^A} = k_A(\tau_2 - \tau_1) = \ln \frac{C_1^A}{C_2^A}$$

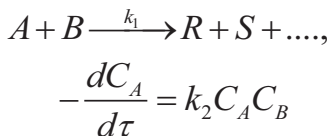
yazılışları ilə təsvir etmək olar.

Əgər proses zonasında məqsədli istiqamət koordinasiyası üzrə iştirakçı aktiv komponentin ( $A$ ) təkrar çevrilməsi və ya iştirakçı aktiv komponentlərin ( $A$  və  $B$ ) eyni zamanda qarşılıqlı çevrilməsi müşahidə olunarsa, proses həcmində ( $V$ ) baş verən kimyəvi çevrilmə iki tərtibli reaksiya kimi qəbul olunur.

Ümumi halda fikrimizi  $R$  məqsədli məhsulunun istehsal prosesləri üçün,



və



yazılışları ilə ifadələndirə bilərik.

Proses müddətində ( $\tau$ ) iştirakçı qatılıqların uyğun olaraq  $C_A^0 - C_A$  və  $C_B^0 - C_B$  intervallarında dəyişdiyini nəzərə alsaq, kinetik modelin inteqral təyinatı açıqlanar:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = k_1 \tau$$

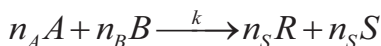
$C_A = C_A^0(1 - X_A)$  əlaqəsi sonuncu ifadə əsasında nəzərdə tutulan çevrilmə dərəcəsinə ( $X_A$ ) uyğun sürət sabitini qiymətləndirməyə imkan verir:

$$\frac{1}{C_A^0(1 - X_A)} - \frac{1}{C_A^0} = \frac{1}{C_A^0} \cdot \frac{X_A}{1 - X_A} k_1 \tau$$

və ya

$$k_A = \frac{1}{\tau C_A^0} \cdot \frac{X_A}{1 - X_A}$$

Əgər hadisə



mexanizmi ilə baş verərsə, reagentlərin stexiometrik miqdarında aktiv  $A$  komponentinə görə proses sürətinin

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_2 C_A \cdot C_B$$

ifadəsində aktiv reagentin prosesin  $\tau$  müddətinə uyğun  $X_A$  çevrilmə dərəcəsini və  $n_A, n_B$  stexiometrik əmsallarını nəzərə alsaq, kinetik modelin inteqral təyinat ifadəsini müəyyənlişdirərik:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)^2} = \frac{n_B}{n_A} k_2 C_A^0 \int_0^\tau d\tau$$

buradan,

$$\frac{1}{1 - X_A} - 1 = \frac{n_B}{n_A} \cdot k_2 C_A^0 \tau$$

və

$$\frac{X_A}{C_A^0 (1 - X_A)} = \frac{n_B}{n_A} \cdot k_2 \tau$$

Nəticələr təklif olunan ehtimal mexanizminin təsdiqinə və prosesin yarımçevrilmə müddətinin ( $\tau_{0,5}$ ) təyinatına imkan verir.

Məqsədli məhsul strukturunun aktiv komponentlərin eyni zamanda üçünün qarşılıqlı təsiri hesabına vahid koordinasiya formalaşdığı mexanizm üç tərtibli reaksiya kimi qəbul olunur.

Mexanizmdən asılı olaraq 3 tərtibli kimyəvi çevrilmələrdə aktiv komponentə ( $A$ ) görə kinetik modelin təyinatını

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A^3; \quad -\frac{dC_A}{d\tau} = k_2 C_A^2 \cdot C_B \quad -\frac{dC_A}{d\tau} = k_3 C_A C_B C_C$$

ifadələri ilə vermək olar.

Müxtəlif tərtibli dönməyən homogen kimyəvi-texnoloji proseslərin mexanizm, kinetik qanunauyğunluqları, kinetik model tərtibatları, haqqındakı informasiyaların analizi və müxtəlif tərtibatlı çevrilmələrin kinetik model tərtibatındakı analogiyanı nəzərə alaraq,

tərtibata görə kinetik model strukturundakı müxtəliflik və uyğun proseslərin kinetik göstəriciləri cədvəl formasında verilmişdir.

### Müxtəlif tərtibli homogen KTP-in kinetik göstəriciləri

Tərtib, $n_i$	Kinetik model	Sürət sabiti, $k_i$ (ölçü)	Yarımpçevrilmə dövrü, $\tau_{0,5}$
0	$-\frac{dC_i}{d\tau} = k_i$	$k_i = \frac{C_i^0 - C_i}{\tau}$ , mol/l·S	$\tau_{0,5} = \frac{C_i^0}{2k_i}$
1	$-\frac{dC_i}{d\tau} = k_i C_i$	$k_i = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_i^0}{C_i}$ , S <sup>-</sup>	$\tau_{0,5} = \frac{\ln 2}{k_i}$
2	$-\frac{dC_i}{d\tau} = k_i C_i^2$	$k_i = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{C_i} - \frac{1}{C_i^0} \right)$ , l/mol·S	
.....	.....	.....	.....
n	$-\frac{dC_i}{d\tau} = k_i C_i^n$	$k_i = \frac{1}{(n-1) \cdot \tau} \left[ \frac{1}{C_i^{n-1}} - \frac{1}{C_i^0^{n-1}} \right] \frac{e^{n-1}}{\text{mol}^{n-1} \cdot \text{S}}$	$\tau_{0,5} = \frac{2^{n-1} - 1}{k_i C_i^0^{n-1} (n-1)}$

Nəticələrin tətbiqini statik şəraitdə aparılan müxtəlif texnoloji proseslərin kinetik model tərtibatında araşdıraraq.

**Məsələn**, birinci tərtib dönməyən mexanizmlı reaksiyalardan azot (V) oksidinin, dialkilefirlərinin, etilasetatin (qaz fazada) parçalanma reaksiyalarını və s. göstərmək olar. Bu halda başlanğıc anda ( $\tau = 0$ )  $C_A^0$  qatılığı ilə iştirak edən aktiv A komponentinin qatılığının keçən  $\Delta\tau$  müddətində  $C_A$ -ya qədər azalması müşahidə olunarsa, birinci tərtib dönməyən mexanizmlı KTP-in kinetik modeli ümumi şəkildə

$$\frac{d(C_A^0 - C_A)}{d\tau} = k_2(C_A^0 - C_A) = \frac{dC_A}{d\tau}$$

ifadəsi ilə müəyyənələşəcək.

$0-\tau$  zaman intervalında dəyişən qatılığın  $0-C_A$  dəyişikliyinə nəzərə almaqla sonuncu ifadənin inteqral yazılışı əsasında reaksiya tərtibinin təsdiqini də dəqiqləşdirə bilərik. Belə ki,

$$\int_{C_A}^{C_i} \frac{dC_A}{C_A^0 - C_A} = k_1 \int_0^\tau d\tau$$

və ya

$$\ln \frac{C_A^0}{C_A^0 - C_A} = k_1 \tau \rightarrow k_1 = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{C_A^0}{C_A^0 - C_A}$$

Əgər təcrübə xətası daxilində  $k_1$  üçün eyni qiymətlər alınarsa, öyrənilən reaksiya bir tərtibli hesab olunur.

Bu sahədə sənayedə geniş tətbiq olunan istehsal sahələrindən karbohidrogenlərin energetik gestruksiyası prosesini (termiki krekinq, piroliz) göstərmək olar. Bu halda xammal proses məqsədinə əsaslanaraq seçilir. Məsələn, propanın təmizlik dərəcəsi 98,2 olduqda, propanın bir buraxılışdakı çevrilmə dərəcəsinin ~92,0% dəyişdiyi halda məhsul tərkibinin 36,7% etilen, 14,0% propilen, 3,1% butenlər, 33,2% quru qaz, 5,0% benzin fraksiyası ( $> C_5$ ) və 8,0%-ə qədər çevrilməmiş xammal qarışığından ibarət olduğu bildirilir [12, 13].

Məlumdur ki, prosesin gedişi ikili və üçlü çevrilmələr, proses gedişində dinamik dəyişmələr və stasionarlığın pozulması ilə müşahidə olunur. Ona görə də modelləşdirmə zamanı ehtimal olunan hər bir mərhələ üzrə çevrilən komponentlə məhsulların əlaqəsini quraşdırmaq lazımdır.

Çevrilmənin növbəti mexanizm üzrə baş verdiyini nəzərə alaraq, hər bir keçid halının uyğun kinetik modeli tərtib olunmuşdur (tərtibatda uyğun mərhələlərin  $k_i$  - sürət sabitləri və  $[C_j]$  - maddələr qatılığı nəzərə alınır:

1.  $C_3H_8 \xrightarrow{k_1} CH_4 + C_2H_4$
2.  $C_3H_8 \xrightarrow{k_2} C_3H_6 + H_2$
3.  $C_3H_8 \xrightarrow{k_3} C_2H_6 + CH_4$
4.  $C_2H_6 \xrightarrow{k_4} C_2H_4 + H_2$
5.  $C_3H_8 + CH_4 \xrightarrow{k_5} +C_2H_6 + C_2H_4 + H_2$
6.  $C_3H_6 + H_2 \xrightarrow{k_6} +C_2H_4 + CH_4$
7.  $C_2H_4 + 2H_2 \xrightarrow{k_7} +2CH_4$

Ehtimal mərhələlərinin vahid sistemdə baş verdiyini nəzərə almaqla, hər bir mərhələ üzrə uyğun sürət ( $v_i$ ) təyinatını növbəti sistemlə ifadələndirmək olar:

$$\left\{ \begin{array}{l} v_1 = k_1 [C_3H_8], \text{ mol}/(\text{san} \cdot \text{m}^3) \\ v_2 = k_2 [C_3H_8], \text{ mol}/(\text{san} \cdot \text{m}^3) \\ v_3 = k_3 [C_3H_8][H_2], \text{ mol}/(\text{san} \cdot \text{m}^3) \\ v_4 = k_4 [C_2H_6], \text{ mol}/(\text{san} \cdot \text{m}^3) \\ v_5 = k_5 [C_3H_8][CH_4], \text{ mol}/(\text{san} \cdot \text{m}^3) \\ v_6 = k_6 [C_3H_6][H_2], \text{ mol}/(\text{san} \cdot \text{m}^3) \\ v_7 = k_7 [C_2H_4][H_2]^2, \text{ mol}/(\text{san} \cdot \text{m}^3) \end{array} \right.$$

Nəticəni reaksiya mexanizmindəki hər bir iştirakçının balans tənliyində nəzərə almaqla propanın energetik destruksiyası prosesinin kinetik modelinin nisbi aşkar forması tərtib olunmuşdur:



$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[C_3H_8]}{d\tau} = -\nu_1 - \nu_2 - \nu_3 - \nu_5 \\ \frac{d[CH_4]}{d\tau} = \nu_1 + \nu_2 - \nu_5 + \nu_6 + 2\nu_7 \\ \frac{d[C_2H_4]}{d\tau} = \nu_1 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 - \nu_7 \\ \frac{d[H_2]}{d\tau} = \nu_2 - \nu_3 + \nu_4 + \nu_5 - \nu_6 - 2\nu_7 \\ \frac{d[C_2H_6]}{d\tau} = \nu_3 - \nu_4 + \nu_5 \end{array} \right.$$

Buradan,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[C_3H_8]}{d\tau} = -(k_1 + k_2 + k_3[H_2] + k_5[CH_4])[CH_8] \\ \frac{d[CH_4]}{d\tau} = (k + k_3[H_2] - k_5[CH_4])[C_3H_8] + (k_6[C_3H_6] + k_7[C_2H_4][H_2])[H_2] \\ \frac{d[C_2H_4]}{d\tau} = (k_1 + k_5 - [CH_4])[C_3H_8] + (k_6[C_3H_6] + k_7[C_2H_4][H_2])[H_2] \\ \frac{d[C_3H_6]}{d\tau} = k_2[C_3H_8] - k_6[C_3H_6][H_2] \\ \frac{d[H_2]}{d\tau} = (k_2 - k_3[H_2] + k_5[CH_4])[C_3H_8] - (k_6[C_3H_6] + k_7[C_2H_4][H_2])[H_2] + k_4[C_2H_8] \\ \frac{d[C_2H_6]}{d\tau} = (k_3[H_2] + k_5[CH_4])[C_3H_8] - k_4[C_2H_8] \end{array} \right.$$

Propanın energetik destruksiyası prosesinin kinetikasının riyazi modelini ifadə edən yekun sistem təcürbi nəticələr əsasında prosesin hər bir mərhələsinin aktivləşmə enerjisinin təyinatına və sistemin idarə olunması işinin təşkilinə imkan verir.

Kinetik modelləşdirmə nəticələrinin praktik məsələlərə tətbiqində seçilmiş reaktor quruluşunun müxtəlifliyini də nəzərə almaq lazımdır. Belə ki, oxşar mexanizimli proseslərin müxtəlif

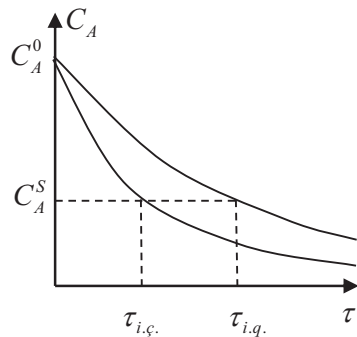
strukturulu reaktorlarda reallaşdırılması parametrlərə görə müxtəlif göstəricilərlə nəticələnir. Məsələn, maye mühitdə dönməyən  $2A \rightarrow R + S$  mexanizmi üzrə baş verən 2 tərtibli çevrilmənin reallaşdırılmasında reagentin başlanğıc qatılığının  $C_A^0 = 4,0 \text{ k Mol} \cdot \text{m}^{-3}$  iştirakında çevrilmə dərəcəsinin  $-X_A = 0,8$  qiymətinə uyğun reaktorda orta qalma müddətinin ( $\bar{\tau}$ ) müxtəlif tipli – axar qarışdırıcılı və ideal çıxarma reaktorları üçün təyinatını araşdıraraq. Əməliyyat uyğun reaktorlarda kinetik model quruluşu nəzərə alınmaqla aparılmışdır. Sabit temperaturda reallaşan prosesin  $\nu_{rA} = 2,5 C_A^2$  sürəti ilə baş verdiyini nəzərə alaraq, hər iki hal üçün reaktorda orta qalma müddətinin təyinatını müəyyənə bilərik:

$$\bar{\tau}_{i.c} = \frac{C_A^0 \cdot X_A}{\tau_{rA}} = \frac{C_A^0 \cdot X_A}{k \cdot C_A^2} = \frac{C_A^0 \cdot X_A}{k C_{A0}^2 (1 - X_A)^2} = \frac{0,8}{2,5 \cdot 4 (1 - 0,8)^2} = 2,0 \text{ s.}$$

$$\bar{\tau}_{i.c} = C_A^0 \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k \cdot C_A^2} = \frac{1}{k C_A} \cdot \frac{X_A}{(1 - X_A)} = \frac{1}{2,5 \cdot 4,0} \cdot \frac{1}{1 \cdot 0,8} \approx 4,0 \text{ s.}$$

Məlum olur ki, eyni göstəricilərin təmin olunması üçün ideal çıxarma reaktorunda aparılan proses üçün axar ideal qarşındurma reaktorunda reallaşan proseslə müqayisədə daha az vaxt tələb olunur. Nəticəni  $C_A(\tau)$  asılılığının fiziki təsviri də təsdiq edir:

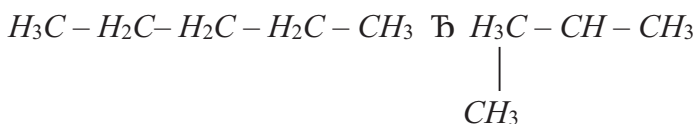
Reaktorda qalma müddətinin ( $\tau$ ) bütün hallarda aparat həcmi ( $V$ ) ilə mütənasib ( $\bar{\tau} = V/\nu$ ) dəyişdiyini nəzərə alsaq məlum olur ki, araşdırdığımız çevrilmənin təmin olunması üçün işlədiləcək qarışdırıcı reaktorun həcmi uyğun çıxarma reaktoruna nisbətən daha böyük olmalıdır.



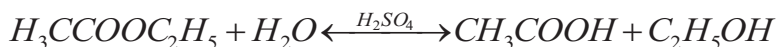
### 4.3. Homogen fazalı dönən proseslərin kinetik modeli

Dönən mexanizmlə kimyəvi-texnoloji proseslərin kinetik model tərtibatında ümumi sistem üzrə baş verən kimyəvi çevrilmələrin bir-birini tamamlayan ardıcıl proseslərin termodinamik tarazlıq halı ilə müşahidə olunduğunu nəzərə almaq lazımdır. Bu halda ehtimal mexanizmlərinin tərtibi izlənilir. Müxtəlif tərtibli dönən proseslərə misal olaraq növbəti mexanizmlərlə baş verən alkanların izomerləşməsi (1 tərtibli), mürəkkəb efirlərin hidrolizi (2 tərtibli) və s. çevrilmələri göstərmək olar:

1 tərtibli:



2 tərtibli:



Ümumi şəkildə dönən monomolekulyar çevrilmənin mexanizmi ilə baş verdiyini qəbul etsək proses sürəti düz və əks istiqamətli reaksiyaların sürətləri fərqi ilə müəyyən olunsun. İştirakçı komponentlərin uyğun başlanğıc qatılıqlarının  $C_A^0$  və  $C_B^0$  olduğunu qəbul etsək, keçən  $\tau$  müddətində  $A$  maddəsinin  $X$  miqdarının çevrildiyi halda proses sürəti,

$$-d(C_A^0 - X)/d\tau = k_1(C_A^0 - X) - k_2(C_B^0 + X)$$

ifadəsi ilə təyin olunacaq.

$$-d(C_A^0 - X)/d\tau = k_1(C_A^0 - X) - k_2(C_B^0 + X)$$

Əməliyyatın nəticəsi  $k_t = k_1/k_2$  - tarazlıq sabitini və komponentin tarazlıq qatılığını ( $X_t$ ) qiymətləndirməyə imkan verir. Tarazlıq halında,  $dx/d\tau = 0$  olduğunu nəzərə alsaq,

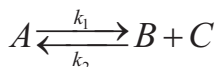
$$k_1(C_A^0 - X_t) - k_2(C_B^0 + X_t) = 0$$

və buradan,

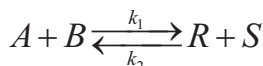
$$k_t = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_B^0 + X_t}{C_A^0 - X_t}$$

nəticəsini alırıq.

Əksər homogen KTP-in gedişi nisbətən yüksək -2,3 tərtibli mexanizmlə baş verir. Ümumi şəkildə düz və əks reaksiyalarda istiqamətlərdən biri 1, digəri 2 tərtibli, yəni



mexanizmi ilə müşahidə olunarsa, başqa halda məsələn, mürəkkəb efirlərin alınması və hidrolizi vahid sistemdə hər iki istiqamət üzrə 2 tərtibli mexanizmlə reallaşır. Yəni,



mexanizmi müşahidə olunur. Bu halda da nəzərə alsaq ki, sistem bir-birini tamamlayan ardıcıl reaksiyalarla tarazlaşır. Onda dönən bimolekulyar reaksiyaların ümumi sürəti hər iki istiqamətin sürətlər fərqi ilə təyin olunacaq.

$$-\frac{d(C_A^0 - X)}{Vd\tau} = k_1 C_A - k_2 C_B C_C$$

və ya

$$-\frac{d(C_A^0 - X)}{Vd\tau} = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_S$$

burada,  $C_A^0$  - aktiv  $A$  komponentinin başlanğıc qatılığı,  $X - \tau$  müddətində  $A$ -nın çevrilmiş miqdarı,  $C_i - \tau$  anında  $V$  həcmi üzrə qarşılıqlı təsirdə olan keomponentlərin qatılığı,  $k_1$  və  $k_2$  - uyğun çevrilmələrin sürət sabitləridir.

Nəzərə alsaq ki,  $\tau = 0$  başlanğıc anında  $C_A^0 = const$ , reaksiya məhsullarının mol sayı isə sıfıra bərabərdir, bu halda sonuncu ifadə

$$-\frac{dX}{Vd\tau} = k_1 \frac{(C_A^0 - X)^2}{V^2} - k_2 \frac{X^2}{V^2}$$

və ya

$$dX / d\tau = \frac{k_1}{V} (C_A^0 - X)^2 - \frac{k_2}{V} X^2$$

yazılışları ilə tamamlanar.

Məsələn, qaz fazada baş verən  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$  dönən reaksiyası üçün  $A$  və  $B$  komponentlərinin ilk parsial təzyiqlərinin  $P_A^0 = 13,3 \cdot 10^3 Pa$  və  $P_B^0 = 0$  olduğu halda proses müddətindən  $\tau = 10$  dəq. keçdikdən sonra  $P_A^0 = 5,3 \cdot 10^3 Pa$  olur. Tarazlıq sabitinin  $k_t = k_1 / k_2 = 3,0$  şərtini nəzərə almaqla proses başlanğıcından 20 dəqiqə keçdikdən sonra  $A$ -nın iştirakçı qatılığını təyin etməli.

Uyğun mexanizmin göstərilmiş kinetik tənliyinə əsasən,

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{X_t}{X_t - X}$$

və tarazlıq qatılığının

$$X_t = \frac{P_B^0 + X_t}{P_A^0 - X_t}$$

təyinatını nəzərə alsaq

$X_t$ -nin tapılmış qiymətini  $k_1 + k_2$  təyinatında nəzərə almaqla nəzərdə tutulan vaxta ( $\tau = 20$  dəq.) görə axtarılan qatılığı və ya uyğun

parsial təzyiqli qiymətləndirə bilərik. Belə ki,

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{X_t}{X_t - X} = \frac{1}{10} \ln \frac{9,975 \cdot 10^3}{9,975 \cdot 10^3 - (13,3 \cdot 10^3 - 5,3 \cdot 10^3)} = \frac{1}{10} \ln 5,05$$

olar. Buradan,

$$k_1 + k_2 = 0,612 \text{ dəq.}$$

Nəticəni,  $e^{(k_1+k_2)\tau} = \frac{X_t}{X_t - X}$  ifadəsində nəzərə alsaq,  $X(\tau)$  təyinatının açıqlamasını alarıq,

$$X = \frac{e^{(k_1+k_2)\tau} - 1}{e^{(k_1+k_2)\tau}} X_t$$

Yəni,  $\tau=20$  dəq. Müddətində prosesdə iştirak edən miqdar,

$$X_{20} = \frac{e^{0,16220} - 1}{e^{0,16220}} \cdot 9,975 \cdot 10^3 = 9,6 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

olar.

Bu halda  $A$  -nın iştirakçı təzyiqli,

$$P_A^{20} = P_A^0 - X_{20} = 13,3 \cdot 10^3 - 9,6 \cdot 10^3 = 3,7 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

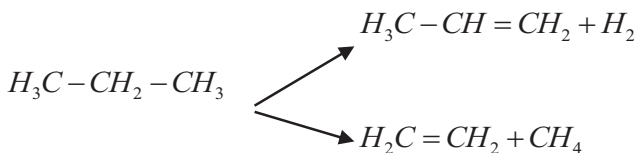
təyinatı ilə müəyyənləşəcək.

#### 4.4. Paralel mexanizimli homogen KTP-in kinetik modeli

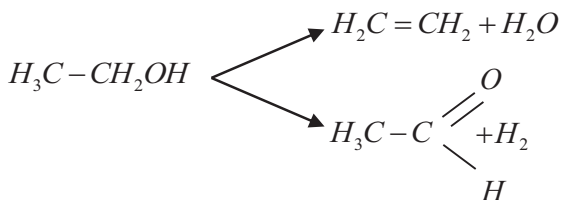
KTP-in seçilmiş sabit  $V$  həcmi üzrə eyni zaman ( $\tau$ ) müddətində iştirakçı aktiv komponentin müxtəlif istiqamətli çevrilmələri müşahidə olunarsa, proses paralel mexanizimli qəbul olunur. Belə proseslərin idarə olunması sürət müxtəlifliyinin təyinatı ilə tənzimlənir. Belə çevrilmələrə misal olaraq, növbəti mexanizmləri



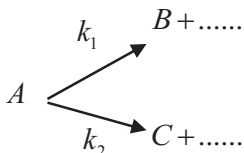
göstərmək olar:



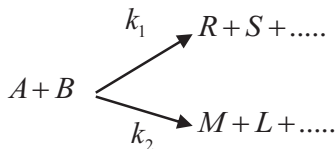
və ya



Paralel çevrilmələrin gedişində tərtib müxtəlifliyini nəzərə almaqla mexanizmin ümumi yazılış sxemini belə təsvir etmək olar:



Paralel çevrilmənin iki tərtibli olduğu halda,



I və II fəsillərdəki araşdırmalardan məlumdur ki, paralel mexanizmlə KTP-in ümumi sürəti mümkün istiqamətlərin sürətləri cəmi ilə müəyyənləşir.

Bir tərtibli mexanizm üzrə çevrilmədə  $A$  maddəsinin əzəl

miqdarı  $n_A^0$  mol olarsa,  $\tau$  müddətində çevrilən  $X_A$  miqdarının paralel istiqamətlər üzrə  $X_B$  və  $X_C$  mol-u sərf olunarsa, aktiv komponentin iştirakçı miqdarı  $X_A = X_B + X_C$  yazılışı ilə müəyyənələcək. Sərf olunma sürəti isə,

$$\frac{dX_A}{d\tau} = \frac{dX_B}{d\tau} + \frac{dX_C}{d\tau}$$

Hər bir komponentin çevrilməsi və ya əmələgəlməsi halının vahid sistemdə baş verdiyini nəzərə alsaq, təyinatı növbəti sistem üzrə aparmaq olar:

$$\begin{cases} -\frac{dX_A}{Vd\tau} = \frac{d(n_A^0 - X_A)}{Vd\tau} \\ \frac{dX_B}{Vd\tau} = k_1 \frac{(n_A^0 - X_A)}{V} \\ \frac{dX_C}{Vd\tau} = k_2 \frac{(n_A^0 - X_A)}{V} \end{cases}$$

Buradan,

$$\frac{dX_A}{d\tau} = k_1(n_A^0 - X_A) + k_2(n_A^0 - X_A)$$

və ya

$$\frac{dX_A}{d\tau} = (k_1 + k_2)(n_A^0 - X_A)$$

nəticəsi alınır.

Əgər hadisənin gedişi iki tərtibli mexanizmlə baş verirsə, əvəzliki tərtibata analogi formada aktiv komponentin çevrilmə sürətinin kinetik modeli

$$\frac{dX_A}{d\tau} = (k_1 + k_2)(n_A^0 - X_A)(n_B^0 - X_B)$$

və ya



$$k_1 + k_2 = \frac{1}{(n_A^0 - n_B^0)\tau} \ln \frac{n_B^0(n_A^0 - X_A)}{n_A^0(n_B^0 - X_A)}$$

ifadələri ilə təyin olunacaq.

Məsələnin praktik tətbiqini mexanizmi üzrə baş verməsi ehtimal olunan prosesin sürət sabitlərinin ( $k_1$  və  $k_2$ ) miqdar təyinatı üzərində araşdıraq.

Şerti olaraq iştirakçı qatılıqların ( $C_A, C_C$ ) zamana ( $\tau$ ) görə dəyişməsi növbəti qaydada düşərsə,

$\tau$ (vaxt), dəq.	0	10	20	30	90	120
$C_A$ , mol/l	1	0,921	0,845	0,782	0,565	0,323
$C_C$ , mol/l	0	0,006	0,012	0,021	0,036	0,060

mexanizmə görə,  $X_A = X_B + X_C$  olduğunu nəzərə alsaq  $B$ -nin qatılığını müəyyənləşdirə bilərik.

$\tau$ (vaxt), dəq.	0	10	20	30	90	120
$C_B$ , mol/l	0	0,073	0,143	0,197	0,399	0,617

Öyrənilən mexanizm üzrə sürət təyinatının

$$\frac{dX_A}{d\tau} = (k_1 + k_2)(n_A^0 - X_A) \quad \text{və ya} \quad k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{n_A^0}{n_A^0 - X_A}$$

ifadələri ilə hesablandığını nəzərə alsaq  $f(\tau) = \ln \frac{n_A^0}{n_A^0 - X_A}$

asılılığına görə qrafik və ya analitik yolla  $\ln \frac{n_A^0}{(n_A^0 - X_A)}$  göstəricisini

hesablamaq olar:

$\tau$ (vaxt), dəq.	0	10	20	30	90	120
$\ln n_A^0 / (n_A^0 - X_A) \ln$	0	0,082	0,168	0,246	0,571	0,130

Məlum olur ki,

$$\frac{k_1}{k_2} = 10,5 \quad \text{və} \quad k_1 + k_2 = 1,4 \cdot 10^{-3}$$

Buradan:

$$k_1 = 10,5k_2 \quad \text{və} \quad 11,5k_2 = 1,4 \cdot 10^{-3}$$

Yekunda

$$k_1 = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ san}$$

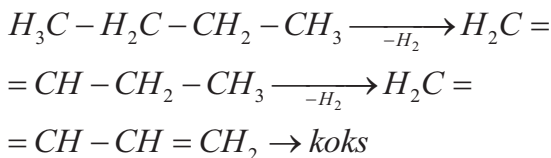
$$k_2 = 0,12 \cdot 10^{-3} \text{ san}$$

nəticəsi alınır.

#### 4.5. Ardıcıl mexanizmlə homogen KTP-in kinetik modeli

KTP-in gedişi məqsədli istiqamət üzrə əmələ gələn kimyəvi strukturun seçilmiş şərait intervalında energetik qeyri-stabilliyi ilə müşahidə olunarsa, proses istiqaməti əlavə energetik hal dəyişmələri və yeni strukturların alınması ilə nəticələnir. Bu hal KTP-nin gedişində mərhələlər üzrə müxtəlif reagentlər təsiri və bütün mərhələlərdə eyni reagentlərlə baş verən reaksiyalarla müşahidə olunur. Göstərilən mexanizmlə baş verən çevrilmələr elmdə ardıcıl reaksiyalar kimi qəbul olunur.

Eyni reagentin ardıcıl çevrilməsinə misal olaraq, alkanların dehidrogenləşməsi, məsələn,



mexanizmini, əlavə reagent iştirakı ilə baş verən ardıcıl KTP-ə isə karbohidrogenlərin hallogenləşməsi, oksidləşmə, sulfolaşma, hidrogenləşmə, alkilləşmə və s. reaksiyalarını misal göstərmək olar.

Ümumi halda  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D \rightarrow$  mexanizmi ilə müşahidə olunan ardıcıl mexanizimli proseslərdə xammalın sərf olunan qatılığı hər bir ardıcıl mərhələnin məhsul çıxımını tamamladığına görə ümumi sistem üzrə aktiv komponentin ( $A$ ) çevrilmə sürəti ardıcıl mərhələlərin sürətləri fərqi ilə müəyyən olacaqdır. Təklif olunan mexanizm iştirakçılarından başlanğıc anda ( $\tau = 0$ ) sistemdə  $a$  mol  $A$  maddəsi iştirak edir, lakin  $B$  və  $D$  komponentləri iştirak etmir.  $\tau$ -proses müddətindən sonra  $X$  mol  $A$  maddəsi çevrilərsə, onun qalıq miqdarı  $(a - x)$  mol təşkil edəcəkdir. Bu halda  $y$  mol  $D$  maddəsi müşahidə olunarsa,  $\tau$  müddətində sistemdə  $(X - Y)$  mol  $B$  maddəsi təyin olunacaq. Prosesin birinci mərhələsinin ( $A \xrightarrow{k_1} B$ ) sürəti qeyd olunan şərtlər əsasında

$$\frac{dX}{d\tau} = k_1(a - X)$$

modeli ilə ifadə olunacaq. Buradan,

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a - X} \quad \text{və} \quad a - X = ae^{-k_1\tau}$$

alınır.

$B$ -nin əmələgəlmə sürətinin

$$\frac{d(X - Y)}{d\tau} = k_1(a - X) - k_2(X - Y)$$

olduğunu nəzərə alsaq,

$$\frac{d(X - Y)}{d\tau} = k_1ae^{k_1\tau} - k_2(X - Y)$$

$$\frac{d(X - Y)}{d\tau} + k_2(X - Y) = k_1 a e^{-k_1 \tau}$$

tənliklərini alarıq. Şerti olaraq  $X - Y = Z$  qəbul etsək, Runge-Kutta metodunun tətbiqi əsasında (III fəsil)

$$[Z \exp(k_1 \tau)]' = k_1 \exp(k_2 - k_1) \cdot \tau$$

yazılışını müəyyənləşdirə bilərik. Başlanğıc anda ( $\tau = 0$ )  $Z = 0$  olduğunu nəzərə almaqla modelin integral formasını alarıq.

$$Z \exp(k_1 \tau) = [k_1 a / (k_2 - k_1)]$$

ifadəni  $Z$ -ə görə həll edib,  $Z = X - Y$  olduğunu nəzərə alsaq,

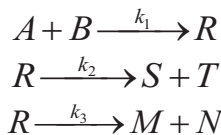
$$X - Y = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau})$$

ifadəsini alarıq.

Sonuncu yazılışda  $X$ -in  $a - x = a \exp(-k_1 \tau)$  təyinatından istifadə etsək,  $Y$ -in qiymətləndirilməsini aşkarlaya bilərik:

$$Y = a(1 - e^{-k_1 \tau}) - a \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau})$$

Nəticələrin yekunu olaraq ardıcıl və paralel reaksiyaların iştirakı ilə müşahidə olunan mürəkkəb mexanizmlı KTP-in məqsədli  $R$  məhsuluna və  $A$  reagentinə görə kinetik modelini tərtib edək. Əgər proses növbəti mexanizmlə baş verərsə:



$A$  reagentinə görə sürət,

$$v_{r_A} = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A C_B$$

ifadəsi ilə təyin olunacaq. Məqsədli  $R$  məhsulunun əmələgəlmə sürətinin idarə olunmasında isə nəzərə almaq lazımdır ki, məhsulun ardıcıl olaraq paralel mexanizmlə çevrilməsi müşahidə olunur:

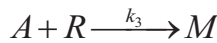
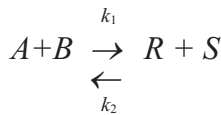
$$v_{r_A} = -\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A C_B + k_2 C_R + k_3 C_R$$

Burada,  $k_i$  - uyğun mərhələlərin sürət sabitini,  $C_i$  - iştirakçı qatılıqları göstərir.

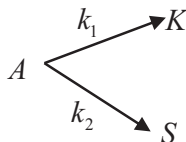
### Bölmənin təkrarı və sərbəst iş seçiminə aid tapşırıqlar

1. Homogen və heterogen KTP-in kinetik model tərtibatından fərqin izahı.

2. Göstəriləndən mexanizmlə baş verən texnoloji sistemin  $A, B, R$  və  $M$  iştirakçı komponentlərinə görə kinetik modelinin tərtibatı,

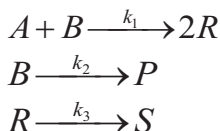


3. Sabit temperaturda ( $T = const$ )  $k_1 = 10^{-3} s^{-1}$ ,  $k_2 = 10^{-2} s^{-1}$  sürət sabitləri ilə xarakterizə olunan paralel mexanizmlə



prosesin növbəti şərtlər daxilində  $C_R = 0,05 \text{ k Mol} / \text{m}^3$  və  $C_S = 0,5 \text{ k Mol} / \text{m}^3$  qatılıq çıxımını təmin edən vaxt üçün sürətini  $A$  reagentinə ( $v_{r_A}$ ) və  $S$  məhsuluna ( $v_{r_A}$ ) görə hesablamalı. Başlanğıc ( $\tau = 0$ ) şərtlər,  $C_A^0 = 2 \text{ k mol} / \text{m}^3$ ,  $C_k^0 = 0$ ;  $C_S^0 = 0$ .

#### 4. Sabit temperaturda ( $T = \text{const}$ )



mürəkkəb mexanizmilə baş verən KTP-in yğun mərhələlər üzrə sürət sabiti -  $k_1 = 0,02 \text{ m}^3 / (\text{k mol} \cdot \text{s})$ ,  $k_2 = 0,15 \cdot 10^{-2} \text{ s}$ ,  $k_3 = 0,28 \cdot 10^{-2} \text{ s}$  olarsa, başlanğıc reaksiya tərkibinin -  $C_A^0 = 0,1 \text{ k Mol} / \text{m}^3$ ,  $C_B^0 = 0,3 \text{ k Mol} / \text{m}^3$ ,  $C_R^0 = C_S^0 = 0$  olduğunu nəzərə alaraq,  $A$  reagentinin çevrilmə dərəcəsinin  $X_A = 0,2$  olduğu halda  $R$  - məhsulunun iştirakçı qatılığının  $C_R^0 = 0,028 \text{ k Mol} / \text{m}^3$  təmin olduğu vaxt üçün  $R$  və  $P$  maddələrinə görə prosesin sürətini müəyyənləşdirmək.

5.  $A$  reagentinin müxtəlif tərtibli iştirakı ilə baş verən paralel mexanizmlə KTP-in diferensial selektivliyinin reagentin iştirakçı qatılığına görə paylanmasını açıqlamaq.

6. Kimyəvi-texnoloji sistemdə temperaturun  $450^\circ\text{C}$ -dən  $500^\circ\text{C}$ -ə yüksəlməsi reaksiya sürətini 2,73 dəfə artırarsa, çevrilmə reaksiyasının aktivləşmə enerjisini hesablamaq.

7. Aktivləşmə enerjisi -  $E = 87,9 \text{ k cal} / \text{mol}$  olan kimyəvi çevrilmənin  $T = 748 \text{ K}$  temperaturda sürət saəitinin -  $k_{748} = 3,2 \cdot 10^5 \text{ s}$  olduğunu nəzərə alaraq bu reaksiyanın  $793 \text{ K}$  temperaturda sürət sabitinin ( $k_{793}$ ) təyinatı.

8. Sürət sabitinin temperatura görə dəyişən eksperimental nəticələri əsasında aktivləşmə enerjisini müəyyənləşdirmək:

T, K	.....	298	323	348	373	398
k, m <sup>3</sup> .(k mol/s)	.....	0,51	0,82	1,35	1,92	2,62

9. Eyni tərtibli iki paralel reaksiya ilə müşahidə olunan KTP-in diferensial selektivliyinin temperatura görə paylanmasını araşdırmaq.

10. Periodik reaktorda sabit temperatur şəraitində reallaşan  $n$  - tərtibli  $nA \rightarrow$  məhsul mexanizmi ilə baş verən texnoloji prosesin gedişində reagent qatılığının ( $C_A$ ) zamana ( $\tau$ ) görə dəyişməsinin təcrübi nəticələri əsasında reaksiya tərtibini ( $n$ ) və sürət sabitini ( $k$ ) müəyyənləşdirmək.

$\tau$ , dəq.....	0	1	2	3	4	5
$C_A$ , k mol/m <sup>3</sup> ...	2,0	0,96	0,63	0,47	0,39	0,31

#### 4.6. Heterogen kimyəvi-texnoloji proseslərin kinetik modelinin işlənməsi

Kimyəvi-texnoloji proseslərin (KTP) əksəriyyəti müxtəlif fazalı komponentlərin iştirakı ilə və ya proses zonası üzrə faza keçidi ilə müşahidə olunur. Bu sıradan olan heterogen və ya heterogen-katalitik proseslər reallaşdırılarkən prosesin sürətinin ümumi qiymətləndirilməsi, yəni kinetik modelin tam aşkarlanması üçün proses zonasında ehtimal olunan kimyəvi çevrilmələrlə yanaşı prosesin ümumi sürətinə təsir göstərəcək diffuziya halları, müxtəlif adsorbsiya və absorbsiya prosesləri, bu halların aktiv komponentlərin görüşmə ehtimalına təsiri nəticələrin analitik qiymətləndirilməsi üçün tələb olunur. Heterogen mühitdə baş verən çevrilmələr zamanı hər-hansı  $J$  komponentinə görə prosesin sürəti ümumi şəkildə

$$v_J = \pm \frac{1}{i} \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_j}{d\tau} \quad (4.19)$$

ifadəsi ilə müəyyən olunur [13, 19, 22].

$n_j$  - aktiv  $J$  komponentinin mol. miqdarı,  $S$  - reaksiya səthinin sahəsi,  $i$  - reagentə və ya məhsula görə, stexiometrik əmsal.

Heterogen kimyəvi-texnoloji proseslərin ümumi analizindən məlum olur ki, kinetik baxımdan bu prosesləri aşağıdakı formada qruplaşdırmaq olar:

- kimyəvi reaksiya nisbətən yüksək sürətlə baş verir və prosesin gedişi zamanı kimyəvi çevrilmələrin sürəti daimi olaraq diffuziya mərhələsinin sürətindən yüksək olur.

- digər halda isə müəyyən olunmuş çevrilmə şəraitində diffuziya mərhələsinin sürəti nisbətən yüksək olur və kimyəvi çevrilməni tamamlayır.

Proses zamanı diffuziya mərhələsində baş verən çevrilmələrin yazılış ifadələrini müəyyənləşdirərkən diffuziya prosesinin heterogen fazada kordinatlar üzrə sürətinin dəyişmə qanunauyğunluğu və bu halda komponentlərin koordinatlar üzrə paylanmasına xarici təsir faktorları qiymətləndirilməlidir. Bu halda nəzərə almaq lazımdır ki, diffuziyanın əsas göstəriciləri iştirakçı komponentin qatılıq qradienti ilə müəyyən olunur.

Fik nəzəriyyəsindən məlumdur ki, hər hansı iştirakçı  $J$  komponentinin qatılıq qradienti ümumi şəkildə

$$-\frac{1}{S} \cdot \frac{dn_j}{d\tau} = D \left( \frac{\partial C_j}{\partial z} \right)_\tau \quad (4.20)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Burada,  $D$ -molekulyar diffuziya əmsalını göstərir və (məsafə<sup>2</sup>·vaxt<sup>-1</sup>) vahidi ilə müəyyən olunur, məs.  $sm^2 \cdot S^{-1}$ .

(2) ifadəsi ümumi şəkildə zamana görə koordinatlar üzrə komponentlərin paylanmasını göstərir və Fik nəzəriyyəsinin I qanunu əsasında müəyyən olunur. Bu qanuna əsasən vahid zamanda axına perpendikulyar istiqamətdə diffuziya hesabına  $S$  səthindən keçən  $J$  maddəsinin miqdarı bu maddənin qatılıq qradientinə mütənasib formada dəyişir.

Ümumi şəkildə heterogen fazalı proseslərin gedişində konsentrasiyanın paylanması həm faza üzrə həm də, zamana görə paralel dəyişir. Molekulyar diffuziya hesabına iştirakçı  $J$



komponentinin zamana görə dəyişən miqdarı Fik nəzəriyyəsinin II qanunu əsasında müəyyənləşdirilir:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D \frac{\partial C_i}{\partial z^2} \quad (4.21)$$

Əgər proses zamanı diffuziya üçölçülü koordinatlar üzrə müşahidə olunarsa, onda prosesin sürəti

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) \quad (4.22)$$

formasında dəyişəcək.

Nəticəni (4.20) ifadəsində nəzərə alsaq diffuziya prosesinin sürətini ümumi şəkildə aşağıdakı kimi qiymətləndirə bilərik:

$$v_d = \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_j}{d\tau} = D \frac{\partial C_j}{\partial l} \approx D \frac{\Delta C_j}{\Delta l} \quad (4.23)$$

burada,  $\Delta C_j$  - diffuziya axınının keçdiyi  $\Delta l$  məsafəsi üzrə qatılığın dəyişməsinə göstərir.  $D/\Delta l$  - nisbəti kütləötürməni xarakterizə edir.

Nəticəyə əsasən belə qənaətə gəlmək olar ki, heterogen prosesin gedişi zamanı fazalararası səth üzrə ilkin reagentlərin sərfi və reaksiya məhsullarının əmələ gəlməsi müşahidə olunur. Ona görə də prosesin məqsədinə, şəraitinə və heterogen iştirakçı komponentlərin strukturuna uyğun olaraq reagentlərin reaksiya səthinə fasiləsiz çatdırılması və əmələ gələn məhsulların sistemdən çıxarılması əməliyyatlarının reallaşdırılması üçün ehtimal olunan bütün fiziki keçid halları və kimyəvi proseslərin qanunauyğunluqları aşkarlanmalıdır.

Praktik hesablamalarda heterogen proseslərin kinetik modeli tərtib olunarkən prosesin aşağıdakı əsas keçid halları ətraflı araşdırılır.

- Xarici diffuziya - reagentin və ya reaksiya məhsullarının heterogen səth üzrə diffuziyası;
  - Daxili diffuziya - heterogen həcm üzrə reagentlərin və ya məhsulların diffuziya prosesi vasitəsilə paylanması;
  - Heterogen səth üzrə baş verən kimyəvi çevrilmələr.
- Qeyd olunan hadisələrin ümumi kinetik modelin tərtibində nəzərə alınmasını  $A(q) + B(b) \rightarrow (\text{məhsul})$  reaksiyası üzərində araşdırmaq.

Bu növ reaksiyaların gedişi nəticəsində qaz axınının mərkəzi ilə müqayisədə bərk hissəciklərin səthində qazşəkilli aktiv A komponentinin konsentrasiyası nisbətən az olur. Prosesin gedişi zamanı qaz fazanın aktiv iştirakçısı A komponentinin bərk səth üzrə diffuziyası qatılığın aktiv komponentin ilkin  $C_{A,s}$  göstəricisindən səth üzrə paylanan  $C_{A,s}$  qiymətinə qədər azalması ilə müşahidə olunur. Bu halda xarici səth üzrə baş verən molekulyar diffuziya və konvektiv paylanma ümumi şəkildə konvektiv diffuziya kimi qəbul olunur və bu prosesin sürətini ümumi şəkildə belə ifadə etmək olar:

$$-U_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - U_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - U_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + D \left( \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial C_A}{\partial \tau} \quad (4.24)$$

qısa formada

$$-U \text{grad} C_A + D \nabla^2 C_A = \frac{\partial C_A}{\partial \tau}$$

$U_x, U_y, U_z$  - axının uyğun olaraq  $x, y, z$  koordinatları üzrə xətti sürətidir.

Sadə praktik hesablamalarda,

$$v_{k,d} = -\frac{1}{S} \frac{dn_A}{\partial \tau} = \beta (C_{A_q} - C_{A_s}) \quad (4.25)$$

ifadəsi tətbiq olunur.

$\beta = D / \Delta l$  - hidrodinamik axından asılı olan kütləötürmə əmsəlidir.

Son nəticədən görüldüyü kimi konvektiv diffuziya prosesinin sürəti  $(C_{A_q} - C_{A_s})$  fərqi və  $\beta$ -dan asılı olaraq dəyişir. Buradan belə qənaətə gəlmək olar ki, xarici diffuziya prosesinin sürətini artırmaq üçün  $(C_{A_q} - C_{A_s})$  fərqi ilə təyin olunan hərəkətverici qüvvənin və  $\beta$ -nın artırılması əlverişlidir. Qeyd edək ki,  $\beta$ -nin artırılması üçün imkan daxilində molekulyar diffuziya əmsalının ( $D$ ) artırılması və qaz layı qalınlığının azaldılması tələb olunur.

Əgər qaz və bərk fazalı reagentlərin heterogen qarşılıqlı təsiri eyni zamanda qaz və bərk reaksiya məhsullarının alınması ilə nəticələnirsə, bu mərhələ mümkün kimyəvi reaksiyalar və ardıcıl olaraq qaz fazalı reagentlərin bərk reaksiya məhsullarının təbəqələri üzrə səthdən mərkəz istiqamətində kimyəvi çevrilmələri və daxili diffuziyası ilə müşahidə olunur.

**Daxili diffuziya** prosesinin sürəti belə qiymətləndirilir:

$$v_{d,d} = -\frac{1}{S} \frac{dn_A}{\partial \tau} = D_{ef} \frac{dC_A}{d\tau} \quad (4.26)$$

$D_{ef}$  - bərk hissəciklərin strukturundan və paylanmasından asılı olan effektiv diffuziya əmsalını göstərir.

Beləliklə, bərk reaksiya məhsullarının təbəqələri  $A$  reagentinin ötürülməsinə qarşı müqavimət təsiri göstərir və reagentin konsentrasiyasının bərk fazanın təbiətindən asılı olaraq səthdən mərkəzə doğru  $(C_{A_q} - C_{A_s})$  fərqi ilə qiymətləndirilir. Əgər paylanan bərk hissəcik laylarının qalınlığı nisbətən kiçikdirsə, onda şərti olaraq qəbul etmək olar ki,

$$\frac{dC_A}{d\tau} \approx \frac{\Delta C_A}{\Delta \tau} = \frac{C_{A,s} - C_{A,N}}{R - \tau} \quad (4.27)$$

burada,  $R$  - bərk hissəciyin xarici radiusudur, hansı ki, araşdırılan çərçivədə sabit qalır;  $\tau$  - prosesin gedişi zamanı azalması müşahidə olunan nüvə radiusudur.

Bu halda xarici diffuziya prosesinin sürətinin təyinatını belə təsvir etmək olar:

$$v_d = -\frac{1}{S} \frac{dn_A}{\partial \tau} \approx \frac{D_{ef}}{\Delta \tau} (C_{A_S} - C_{A_N}) = \beta^1 (C_{A_S} - C_{A_N}) \quad (4.28)$$

Göründüyü kimi, bərk hissəciklərin ölçülərinin azalması bərk məhsulların lay qalınlıqlarının azalması ilə nəticələnir ki, bu da kütləötürmə əmsalının ( $\beta^1$ ) artmasına səbəb olur. Beləliklə, bərk hissəciklərin xırdalanması daxili diffuziyanın intensivləşməsilə nəticələnir.

Səthdə baş verən kimyəvi çevrilmələr heterogen kimyəvi proseslərin əsas mərhələsidir.

Əgər bu halda kimyəvi reaksiya dönməyən mexanizm üzrə baş verirsə, mərkəzi zonada (nüvə) qazşəkilli reagentin konsentrasiyası  $C_{A_N}$ -ə qədər azalır və daxili diffuziya mərhələsindən sonra onun nisbətən tam sərfi müşahidə olunur.

Bu halda **səth reaksiyasının sürəti** kimyəvi kinetikanın qanunları əsasında belə təyin olunur:

$$v_\tau = -\frac{1}{S} \frac{dn_A}{\partial \tau} \approx k_S \cdot C_{A_N}^n \quad (4.29)$$

Heterogen prosesin müxtəlif mərhələlərinin sürəti qeyd etdiyimiz (4.25), (4.28) və (4.29) tənlikləri əsasında təyin olunur. Eyni zamanda bu mərhələlərin gedişi bir-biri ilə qarşılıqlı əlaqədə müşahidə olunur. Ona görə də, heterogen prosesin ümumi kinetik modelinin təyinatında bütün mərhələlərin əsas xüsusiyyətləri nəzərə alınmalıdır.

Stasionar şəraitdə mərhələlərin sürəti arasında belə əlaqə müşahidə olunur:  $v_{r_A} = v_{A_k} = v_{A_d} = v_A$ . Əgər ifadələri nəzərə alsaq,

$$v_{AK} \frac{1}{\beta} = C_{A_q} - C_{A_S}$$

$$v_{A_d} \frac{1}{\beta^1} = C_{A_s} - C_{A_N}$$

$$v_{r_A} \frac{1}{K_S} = C_{A_N}$$

Buradan,

$$v_A = \frac{1}{1/\beta + 1/\beta^1 + 1/K_S} C_{A_q} = KC_{A_q} \quad (4.30)$$

Beləliklə, heterogen prosesin ümumi kinetik modeli ümumi sürət sabiti və aktiv komponentin qaz fazadakı konsentrasiyası ilə müəyyən olunacaq.

Nəzərdə tutulan heterogen kimyəvi - texnoloji prosesin kinetik modelinin tərtibi əməliyyatında texnoloq - kimyaçı kimyəvi prosesin kimyaçı tərəfindən təklif edilən mexanizmindən istifadə edərək kinetik model işləyib hazırlayır.

Kinetik modelin **praktik** tərtibi işini 9 mərhələli mexanizmlə baş verən etanın termiki parçalanması reaksiyası üzrə araşdıraraq [13]. Proses aşağıdakı elementar mərhələlərdən ibarətdir:

1.  $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} \dot{C}H_3 + \dot{C}H_3,$
2.  $C_2H_6 + \dot{C}H_3 \xrightarrow{k_2} \dot{C}_2H_5 + CH_3,$
3.  $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + H,$
4.  $C_2H_6 + \dot{H} \xrightarrow{k_4} \dot{C}_2H_5 + H_2,$
5.  $H_3\dot{C} + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_3H_8,$
6.  $H_3\dot{C} + \dot{H} \xrightarrow{k_6} CH_4,$
7.  $\dot{C}_2H_5 + \dot{H} \xrightarrow{k_7} H_2 + C_2H_4,$
8.  $\dot{C}_2H_5 + \dot{C}_2\dot{H}_5 \xrightarrow{k_8} C_2H_4 + C_2H_6,$
9.  $\dot{H} + \dot{H} \xrightarrow{k_9} H_2.$

Uyğun reaksiyaların  $k_i$  ( $i = 1, \dots, 9$ ) sürət sabitlərini və iştirakçı komponentlərin qatılıq paylanmasını nəzərə almaqla hər bir mərhələnin sürət ifadəsini tərtib etmək olar.

$$\begin{aligned} \nu_1 &= k_1 \cdot [C_2H_6], \\ \nu_2 &= k_2 \cdot [C_2H_6] \cdot [\dot{C}H_3], \\ \nu_3 &= k_3 \cdot [\dot{C}_2H_5], \\ \nu_4 &= k_4 \cdot [C_2H_6] \cdot [\dot{H}], \\ \nu_5 &= k_5 \cdot [\dot{C}H_3] \cdot [\dot{C}_2H_5], \\ \nu_6 &= k_6 \cdot [CH_3] \cdot [\dot{H}], \\ \nu_7 &= k_7 \cdot [\dot{C}_2H_5] \cdot [\dot{H}], \\ \nu_8 &= k_8 \cdot [\dot{C}_2H_5] [\dot{C}_2H_5], \\ \nu_9 &= k_9 \cdot [\dot{H}] \cdot [\dot{H}] \end{aligned}$$

Nəticələr, ehtimal olunan mexanizmlərin reaksiya sürətini əks etdirir.

Qeyd edək ki, mərhələlərin sürətlərindən asılı olaraq sistemdə iştirak edən hər bir komponentin əmələ gəlmə və ya sərf olma sürətlərinin diferensial tənlikləri tərtib olunur.

Bu halda elə elementar mərhələləri seçmək lazımdır ki, orada həmin maddə ya əmələ gəlir, ya da sərf olunur. Ümumi kinetik model tərtib olunarkən nəzərə almaq lazımdır ki, differensial tənlik üzrə qatılığının zamana görə dəyişməsi izlənən komponent əgər mexanizm üzrə sərf olunursa, kinetik modelə onun sərf olma sürəti «mənfii» işarəsi ilə daxil olur, əksinə, əgər maddə uyğun mərhələ üçün məhsuldursa, onda bu mərhələnin sürəti kinetik tənliyə «müsbət» işarə ilə daxil olur.

Belə qənaətə gəlmək olar ki, öyrəndiyimiz prosesin ümumi kinetik modelini tərtib edərkən nəzərə almaq lazımdır ki, iştirakçı komponentlərin proses müddətində ( $\tau$ ) vahid sistem üzrə paylandığını ifadə edən differensial tənliklər sisteminin aşkarlanmasına ehtiyac yaranır:

$$\begin{cases}
\frac{d(C_2H_6)}{d\tau} = -\nu_1 - \nu_2 - \nu_4 + \nu_8 = k_1[C_2H_6] - k_2[C_2H_6] \cdot [\dot{C}H_3] - k_4[C_2H_6] \cdot k_2[\dot{H}] \\
\frac{d(C_2H_4)}{d\tau} = \nu_3 + \nu_7 + \nu_8 = -k_3[C_2H_5] + k_7[C_2H_5] \cdot [\dot{H}_3] + k_8[\dot{C}_2H_5] \cdot [\dot{C}_2H_5] \\
\frac{d(C_3H_8)}{d\tau} = \nu_5 = \nu_5 = k_5[\dot{C}H_3] \cdot [\dot{C}_2H_5] \\
\frac{d(CH_4)}{d\tau} = \nu_2 + \nu_6 = k_2[C_2H_6] \cdot [\dot{C}H_3] + k_6[\dot{C}H_3] \cdot [\dot{H}] \\
\frac{d(H_2)}{d\tau} = \nu_2 + \nu_7 + \nu_9 = -k_4[C_2H_6] \cdot [\dot{H}] + k_7[\dot{C}_2H_5] \cdot [\dot{H}] + k_9[\dot{H}] \cdot [\dot{H}]
\end{cases} \quad (4.31)$$

İştirakçı konsentrasiyaların təcrübi qiymətləri əsasında (4.31) kinetik modeli  $k_i$  ( $i=1.....9$ ) sürət sabitlərinə görə həll edilir.

$k_i - k_9$ -un ədədi qiymətlərinin müqayisəli analizi limitləşdirici mərhələni müəyyənləşdirməyə imkan verir. Sürət sabitlərinin müxtəlif temperaturlar üçün təyin olunmuş qiymətlərindən istifadə etməklə Arrenius nəzəriyyəsinin köməkliyi əsasında mümkün elementar mərhələlərin aktivləşmə enerjilərinin  $E_i$  təyinatı aparılır. Əməliyyat zamanı əlverişli həl metodunun və uyğun proqramın seçimi ümumi kinetik modelin iştirakçısı funksiyalarının quruluşu əsas götürülməklə aparılır. Təsir faktorlarının elementar mərhələlər üzrə təsir effekti və onların qarşılıqlı əlaqəsinin nəzərə alınması nəticələrin effektivliyini artırır. Qeyd etdiyimiz kimi ehtimal olunan çevrilmələrin sürət sabitinin temperaturla əlaqəsi Arrenius tənliyi ilə müəyyən olunur:

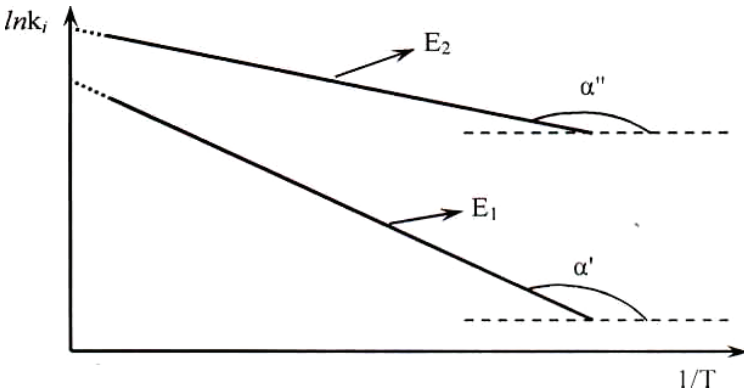
$$k_i = k_i^0 \exp(-E_i / RT)$$

Burada:  $k_i$  -sürət sabiti,  $R$  - universal qaz sabiti,  $\tau$  - mütləq temperatur,  $E_i$  - aktivləşmə enerjisi,  $k_i^0$  - eksponensial önü (inteqrallama) sabiti.

Sonuncu ifadədən və ilkin eksperimental nəticələrdən istifadə etməklə  $E_i$  və  $k_i^0$  - in ədədi qiymətləri tapılır. Əgər ifadəni loqarifmləsək,

$$\ln k_i = \ln k_i^0 - \frac{E_i}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

xətti asılılığını alarıq. Nəzərə almaq lazımdır ki, müxtəlif aktivləşmə enerjisi  $E_i$  ilə müşahidə olunan mərhələlər üçün  $\ln k_i = f\left(\frac{1}{T}\right)$  asılılığı texnoloji sistem üzrə ehtimal olunan mərhələlərin sürət fərqi aşkarlayır. Nəticələrin təsviri aşağıdakı şəkildə verilmişdir:



Şəkilə göstərilən  $E_1 = -Rtg \alpha'$  və  $E_2 = -Rtg \alpha''$  göstəriciləri uyğun olaraq müşahidə olunması ehtimal olunan müxtəlif mərhələlərin aktivləşmə enerjisini ifadə edir. Nəticədən məlum olur ki, müxtəlif mərhələli proseslər üçün aktivləşmə enerjisinin ( $E_i$ ) ədədi qiyməti ən böyük olan mərhələ reaksiyasının sürəti aşağı olur və həmin mərhələ limitləşdirici mərhələ kimi qəbul olunur. Bu mərhələ heterogen proseslər üçün praktik olaraq sürət müəyyənləşdirici mərhələ kimi qəbul olunur. Hadisənin xarakterindən asılı olaraq heterogen KTP-in limit mərhələsi xarici, daxili diffuziyalar və kimyəvi reaksiyalarla müəyyənləşir.

Əgər proses A (qaz) və B (bərk) reagentlərinin qarşılıqlı təsiri hesabına  $A(q) + B(b) \rightarrow rR(q) + sS(b)$  mexanizmi üzrə baş verərsə, prosesin **xarici diffuziya** ilə limitləşdiyi halda heterogen prosesin



sürəti qaz formalı  $A$  reagentinin konvektiv diffuziyası ilə müəyyənləşir;

$$v_A = v_{kA} - \frac{1}{S} \frac{dn_A}{\partial \tau} = \beta (C_{A_q} - C_{A_s}) \quad (4.32)$$

Diffuziya zamanı bərk səthə qədər qaz layları üzrə  $A$  reagentinin paylanması nəzərə çarpacaq fərq olmur. Əsas müqavimət göstərən səth üzrə reagentin  $C_{A_s}$  konsentrasiyası «0»-a yaxınlaşır. Ona görə də (4.32) ifadəsi nisbətən sadələşir:

$$v_A = -\frac{1}{S} \cdot \frac{dn_A}{\partial \tau} = \beta \cdot C_{A_q}$$

Belə halda paralel olaraq bərk  $B$  reagentinin miqdarı dəyişikliyinə baş verdiyini nəzərə alsaq,

$$v_A = v_B - \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_A}{\partial \tau} = \beta \cdot C_{A_q} \quad (4.33)$$

Molyar həcmi  $V_B$  olan bərk reagentin sıxlığının  $\rho_B$  olduğunu nəzərə alsaq onun iştirakçı molyar konsentrasiyası,  $n_B = v_B \cdot \rho$  (kmol/m<sup>3</sup>).

Hadisə zamanı iştirakçı bərk komponent  $r$  - radiuslu sferik hissəciklərdən təşkil olunarsa,  $v_B = 4/3\pi \cdot r^3$  ilə təyin olunacaq.

Onda  $n_B$  - molyar qatılığın prosesin gedişindəki dəyişikliyi

$$dn_B = d(v_B \cdot \rho_B) = d(4/3\pi \cdot r^3 \cdot \rho) = 4\pi\rho \cdot r^2 dr, \quad (4.34)$$

formasında baş verər.

Alınmış nəticəni və  $R$  radiusu ilə müəyyənləşən xarici səthin  $S = 4\pi R^2$  sahəsini (4.33) ifadəsində nəzərə alsaq,

$$\frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4\pi R^2} \cdot 4\pi\rho_B \cdot r^2 \frac{dr}{\partial \tau} = \beta \cdot C_{A_q}$$

Sonuncu differensial tənliyin həlli proses üçün orta çevrilmə müddətinin təyinatına imkan verir.

$$\int_0^{\tau} d\tau = -\frac{\rho_B}{b \cdot \beta \cdot C_{A,q} R^2} \int_R^r r^2 dr,$$

Buradan,

$$\tau = \frac{\rho_B}{b \cdot \beta \cdot C_{A,q} R^2} \left( \frac{R^3}{3} - \frac{r^3}{3} \right) = \frac{\rho_B \cdot R}{3b\beta \cdot C_{A,q}} \left[ 1 - \frac{r^3}{R^3} \right] \quad (4.35)$$

Alınmış ifadəyə daxil olan  $\frac{r^3}{R^3}$  nisbətini bərk hissəciyin nüvə həcmi ( $V_B$ ) və ümumi həcmə əvəzləsək,

$$\frac{R^3}{3} = \frac{V_B}{V_{\dot{U}}} = \frac{V_B \cdot \rho_B}{V_{\dot{U}} \cdot \rho_B} = \frac{n_B}{n_{B\dot{U}}} = 1 - X_B$$

nəticəsini alırıq. Nəticənin (4.34) ifadəsində nəzərə almaqla xarici diffuziya müddətinin aşkar təyinat ifadəsi müəyyənləşir.

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot R}{3b \cdot \beta \cdot C_{A,q}} [1 - (1 - X_B)] = \frac{\rho_B \cdot R}{3b\beta \cdot C_{A,q}} \cdot X_B \quad (4.36)$$

Əgər heterogen proses xarici diffuziya ilə limitləşərsə, bərk reagentin tam çevrilmə müddəti (yəni,  $X_B = 1$  halı üçün) (4.36)

ifadəsindən istifadə etməklə,  $\tau_1 = \frac{\rho_B \cdot R}{3b\beta \cdot C_{A,q}}$  şəklində təyin olunur.

Buradan belə qənaətə gəlmək olar ki, heterogen prosesin xarici diffuziya oblastında baş vermə müddəti ( $\tau$ ) və reagentin çevrilmə dərəcəsi ( $X_B$ ) xətti asılılıq formasında dəyişir.

$$\tau = \tau_i \cdot X_B$$

Nəticə göstərir ki, heterogen KTP xarici diffuziya hadisəsi ilə limitləşirsə, prosesin məhsuldarlığının artırılması üçün bərk hissəciklərin tam çevrilmə müddətinin ( $\tau_i$ ) azaldılmasına ehtiyac yaranır. Məsələnin həllini bərk hissəciklərin radiusunu azaltmaqla, qazşəkilli reagentin konsentrasiyasını ( $C_{A,q}$ ) və həmçinin kütləötürmə əmsalını ( $\beta$ ) artırmaqla reallaşdırmaq olar.

Heterogen KTP-in **daxili diffuziya hadisəsilə limitləşdiyi** halda qazşəkilli reagentin konsentrasiyası ( $C_{A,q}$ ) xarici səth sahəsindəki qiymətindən «0»-a qədər (yəni bərk hissəciyin nüvə sahəsinə qədər) dəyişir. Bu halda heterogen prosesin sürəti bərk hissəciklərin keçid layları üzrə diffuziya sürəti ilə müəyyənləşəcək:

$$v_A = -\frac{1}{S} \cdot \frac{dn_A}{\partial \tau} = \frac{1}{S} \cdot \frac{1}{b} \cdot \frac{dn_A}{\partial \tau} = D \frac{dC_A}{\partial r} \quad (4.37)$$

İştirakçı bərk komponentin  $r$  - radiuslu  $S = 4\pi r^2$  sahəsinə malik nüvə ölçülərinin dəyişmə sürətinin  $\left(\frac{dn_B}{d\tau}\right)$  qazşəkilli komponentin diffuziya sürətinə  $\left(\frac{dC_A}{d\tau}\right)$  nisbəti sabit qalır. Nəticəni (4.36) ifadəsində nəzərə alsaq,

$$-\frac{dn_B}{\partial \tau} \int_R^r \frac{dr}{r^2} = 4\pi D \cdot b \int_{C_{A,S}=C_{A,q}}^{C_{A,r}=0} dC_A$$

yazılışı alınar. Buradan,

$$-\frac{dn_B}{\partial \tau} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi D \cdot b C_{A,q}. \quad (4.38)$$

Sonuncu ifadədə  $dn_B = 4\pi r^2 \rho_B dr$  (4.34) açıqlaması verilməklə,

$$-4\pi r^2 \rho_B \frac{dr}{\partial \tau} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi D \cdot b C_{n,q}. \quad (4.39)$$

Əgər (4.39) ifadəsini  $\tau = 0$  halından, yəni nüvə ölçüsünün bərk hissəciyin ölçüsü ilə müəyyənləşdiyi vəziyyətdən ( $r = R$ ) çevrilməyən  $r$  - radiuslu nüvə mərkəzinə qədər keçən  $\tau$  - müddəti intervalında inteqrallasaq daxili diffuziya müddətinin təyinatını nisbətən aşkarlamaq olar.

$$\int_0^{\tau} d\tau = \frac{\rho_B}{bDC_{A,q}} \left[ \int_R^r r dr - \frac{1}{R} \int_R^r r^2 dr \right] = \frac{\rho_B}{bDC_{A,q}} \left[ \left( \frac{r^2}{2} - \frac{R^2}{2} \right) - \frac{1}{R} \left( \frac{r^3}{3} - \frac{R^3}{3} \right) \right]$$

Buradan,

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bDC_{A,q}} \left[ 1 - 3 \frac{r^2}{R^2} + 2 \frac{r^3}{R^3} \right]$$

$\frac{r^3}{R^3} = 1 - X_B$  təyinatını nəzərə alsaq,

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bDC_{A,q}} \left[ 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \right] \quad (4.40)$$

nəticəsi alınar.

Əgər daxili diffuziya şəraitində bərk hissəciklər tam çevrilərsə, yəni  $X_B = 1$  halında (4.40) ifadəsinə görə tam çevrilmə müddəti

$\tau_1 = \frac{\rho_B R^2}{6b \cdot D \cdot C_{A,q}}$  ifadəsilə təyin olunacaq. Bu halda daxili diffuziya

oblastı üzrə çevrilmə müddətini

$$\tau = \tau_1 \left[ 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \right]$$

şəklində müəyyənləşdirmək olar.

Təyinat ifadələrində kütləötürmə əmsalının  $\beta^1 = D / \Delta r = D / R / 2$  qiymətini nəzərə alsaq, bərk hissəciyin tam çevrilmə müddəti üçün  $\tau_1 = \frac{\rho_B R^2}{3\beta^1 \dots C_{A.q.}}$  açıqlamasını alarıq.

Nəticədən məlum olur ki, daxili diffuziya müqavimətinin azaldılması üçün bərk materialların xırdalanması tələb olunur.

Heterogen KTP-in gedişində praktik olaraq xarici və daxili diffuziya hadisələrinin prosesə müqaviməti müşahidə olunmursa, səth reaksiyalarının sürəti sırf kinetik faktorlardan asılı olaraq dəyişir. Bu halda prosesin limit mərhələsi kimyəvi reaksiyanın sürəti ilə müəyyənləşir:

$$v_A = -\frac{1}{s} \frac{dn_A}{d\tau} = k_S C_{A.n.}^n = k_3 \cdot C_{A.q.}^n.$$

Əgər, səth reaksiyası bir tərtibli olarsa,

$$v_A = -\frac{1}{4\pi r^2} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} = C_{A.q.} \quad (4.41)$$

(4.41) ifadəsində reagentin sərf olunma sürətinin  $\left(\frac{dn_A}{d\tau}\right)$  nüvə

radiusunun dəyişmə sürətinə  $\left(\frac{dr}{d\tau}\right)$  nisbətini nəzərə alsaq,

$$-\frac{1}{4\pi r^2} \cdot \frac{1}{b} \rho_B 4\pi r^2 \frac{dr}{d\tau} = k_3 \cdot C_{A.q.}$$

nəticəsi alınır. Buradan,

$$\tau = \frac{\rho_B}{bk_S C_{A.q.}} \int_R^r dr = \frac{\rho_B}{bk_S C_{A.q.}} (R - r) = \frac{\rho_B \cdot R}{bk_S C_{A.q.}} \left(1 - \frac{r}{R}\right) \quad (4.42)$$

Bərk reagentin çevrilmə dərəcəsini ( $X_B$ ) sonuncu ifadəyə daxil

etməklə reaksiya müddətini aşkarlamaq olar.

$$\tau = \frac{\rho_B}{bk_S C_{A.q.}} \left[ 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (4.43)$$

Nəticələr tədqiq olunan prosesin ümumi riyazi modelinin işlənməsində, optimal texnoloji şəraitin və optimal texnoloji layihənin seçilməsində əsas baza kimi istifadə olunur.

Heterogen proses **qaz-maye sistemində** baş verərsə, qaz axınının maye həcmi ( $V$ ) üzrə absorpsion paylanması və proses müddətində ( $\tau$ ) ehtimal olunan kimyəvi çevrilmələr vahid sistemdə öyrənilir. Bu növ qaz-maye fazalı reaksiyalar kimya texnologiyasında geniş tətbiq olunur. Məs., ammoniyakın azot turşusu və ya sulfat turşusu məhlullarında absorpsiya əsasında  $N$ -daşıyıcı gübrələrin istehsalı, üzvi sintezin əsas proseslərindən olan maye aromatik karbohidrogenlərin xlorlaşdırılması və s. istehsal sahələrini göstərmək olar. Bu hadisələrin gedişi kimyəvi çevrilmələrlə müşahidə olunan absorpsiya prosesinin qanunauyğunluqları əsasında baş verir [6, 11]. Bu zaman kimyəvi çevrilmənin gedişi qaz-maye sərhəddində və ya maye faza dərinliyində absorpsiya prosesini sürətləndirir. Yəni hadisə sürətinin aşkar təyinatı proses zonası üzrə kütləötürmələrin izlənməsi ilə aparılır. Henri qanunundan məlum olduğu kimi qazın mayədə həll olmasında onun parsial təzyiqi ( $P_{A.e}$ ) maye fazadakı qatılığı ilə ( $C_{A.L}$ ) mütənasib dəyişir:

$$P_{A.e} = H_A \cdot C_{A.L}, \quad (4.44)$$

burada,  $H_A$  - mütənasiblik əmsalı Henri sabiti və ya fazalar tarazlığı sabitidir.

Kütləötürmənin sürəti qaz-maye absorpsiyasının hərəkətverici qüvvəsi kimi  $A$  komponentinin qaz axını mərkəzində

$(P_A)$  və fazalar sərhəddindəki  $(P_{A.S})$  parsial təzyiqləri fərqi ilə mütənəsb dəyişir.

$$v_A = -\frac{1}{aS} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} = \beta_q (P_A - P_{A.S.}), \quad (4.45)$$

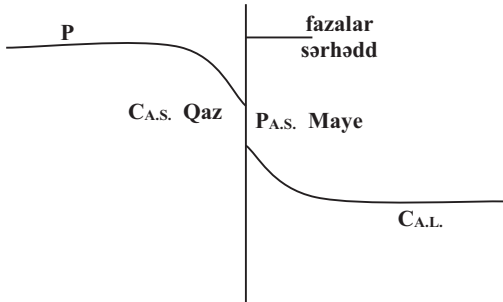
burada  $\beta_q$  - qaz fazanın kütləötürmə əmsalındır.

Maye fazadan qaz axınına olan kütləötürmənin sürəti isə belə təyin olunur:

$$v_A = -\frac{1}{aS} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} = \beta_L (C_{A.S.} - C_{A.L.}), \quad (4.46)$$

burada  $\beta_L$  - maye faza tərəfdən kütləötürmə əmsalı;  $C_{A.S.}$  - həll olan  $A$  reagentinin fazalar sərhəddində qatılığı;  $C_{A.L.}$  -  $A$  komponentinin maye fazadakı qatılığıdır.

Hadisənin fiziki təsviri növbəti sxemdə verilir:



Kütləötürmə prosesinin hesabı zamanı şərti olaraq fazalar sərhəddi tarazlıq halı ilə uyğunlaşdırılır. Bu halda iştirakçı qazın tarazlıq konsentrasiyası  $C_{A.S.}$  paylanma qanununa görə

$$C_{A.S.} = \frac{1}{H_A} \cdot P_{A.S.}, \quad (4.47)$$

ifadəsi ilə təyin olunacaq.

Nəticələr kütləötürmə sürətinin təyinat ifadəsini açıqlamağa imkan verir. (4.45) və (4.46) ifadələrinin

$$\frac{v_A}{\beta_q} = P_A - P_{A.S.}, \quad (4.48)$$

$$\frac{v_A}{\beta_L / H_A} = P_{A.S.} - H_A C_{A.L.}, \quad (4.49)$$

yazılış formalarında (38) ifadəsini nəzərə almaqla kütləötürmə sürətinin təyinat modelini müəyyənləşdirə bilərik:

$$v_A = \left( \frac{1}{\beta_q} + \frac{H_A}{\beta_L} \right) = P_A - H_A C_{A.L.}$$

və ya

$$v_A = \frac{1}{1/\beta_q + H_A/\beta_L} (P_A - H_A C_{A.L.}). \quad (4.50)$$

Bu halda kütləötürmə əmsalı,

$$K_m = \frac{1}{1/\beta_q + H_A/\beta_L} \quad (4.51)$$

ifadəsi ilə təyin olunacaq.

Sənaye şəraitində qaz-maye qarşılıqlı təsiri ilə aparılan proseslərin əksəriyyəti qarışdırıcı axar reaktorlarda reallaşdırılır ki, bu da absorbsiya prosesinə görə intensivliyin artması ilə müşahidə olunur. Qaz-maye sistemində qarışdırma həm də fazaların kontakt səthini dəyişdirir ki, reaktor məhsuldarlığının artması ilə nəticələnir.



Qarışdırmanın hansı metodla aparılmasından asılı olmayaraq bütün hallarda absorbsiya prosesinin aşkar yazılışı diffuziya və konvektiv ötürmə, kimyəvi kinetika tənliklərinin vahid sistemdə həlli əsasında müəyyən olunur. Qazın maye fazada paylanması kimyəvi çevrilmə müşahidə olunmursa, komponentlərin qatılıq dəyişməsi xətti xarakterli olur. Qaz-maye kütləötürməsi molekulyar diffuziya üçün Fik nəzəriyyəsi ilə müəyyənləşir:

$$v_A = -\frac{1}{aS} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} = D \frac{dC_H}{dZ}$$

Stasionar şəraitdə səth axını dəyişmədiyinə görə molekulyar diffuziya əmsalı ( $D$ ) sabit qalır:

$$\frac{dC_A}{dZ} = const = \frac{dC_{A.q.} - C_{A.L.}}{\delta}$$

Yəni,

$$v_A = \frac{D}{\delta} (C_{A.q.} - C_{A.L.}) = \beta_L (C_{A.q.} - C_{A.L.}) \quad (4.52)$$

təyinatı müəyyənləşir. Burada,  $\beta = \frac{D}{\delta}$  diffuziya örtüyündə kütləötürmə əmsalıdır.

Qaz ( $A$ ) - maye ( $B$ ) sistemində qarşılıqlı paylanma paralel olaraq kimyəvi reaksiya ilə müşahidə olunarsa, ( $A$ ) - reagentinin sərhəd örtüyü üzrə qatılığının azalması həm absorbsiya, həm də kimyəvi çevrilmə hesabına baş verir. Nəticədə qaz-maye keçidi üzrə  $v_A = D \text{grad} C_A$  ifadəsi ilə müəyyənləşən artması baş verir.

Kimyəvi çevrilmənin iştirakı ilə baş verən qaz-maye sistemində  $\underset{\text{qaz}}{aA} + \underset{\text{maye}}{bB} \rightarrow \underset{\text{məhsul}}{R}$  kimyəvi çevrilməsinin absorbsiya prosesinə təsirini araşdırmaq.

Şərti olaraq qəbul edək ki, proses qarışdırıcılı aparatda  $A$  maddəsinin 1 tərtibli çevrilməsi ilə ümumi maye həcmi ( $V$ ) əhatə edir. Bu halda kimyəvi çevrilmə sistemin elementar həcmli daxilində laminar layları üzrə baş verir və onun yazılışını kimyəvi reaktorun elementar həcmi üçün material balansı ilə ifadə etmək olar. Yazılışda laminar layda qaz-maye reaksiyası üçün diffuziya axınının  $Z$  oxu istiqamətində paylanması nəzərə alınır [12, 13]. Bu halda stasionar şəraitdə  $A$  reagentinin 1 tərtibli çevrilməsi ilə izlənen diffuziya prosesi növbəti yazılış modeli ilə ifadə olunacaq:

$$D \frac{d^2 C_A}{dZ^2} - k C_A = 0$$

və ya

$$\frac{d^2 C_A}{dZ^2} - \frac{k}{D} C_A = 0 \quad (4.53)$$

Sonuncu (4.53) modeli ikinci dərəcəli xətti differensial kimi sərhəd şərtləri fazasında həll olunur.

- Məs.: 1)  $C_A = C_{A.S.}$ ,  $Z = 0$  (fazaların ayrılma sərhəddi);  
 2)  $C_A = C_{A.L.}$ ,  $Z = \delta$  (diffuziya örtüyünün əsas maye kütləsindən ayrılma sərhəddi),

hansı ki,

$$\delta = D / \beta_L$$

təyinatı ilə müəyyənləşir.

Burada,  $\beta_L$  - fiziki absorbsiya üçün maye layına kütləötürmə əmsalıdır,  $D$  - diffuziya əmsalını göstərir.

## **HETEROGEN KTP-NİN KİNETİKASININ MODELLƏŞDİRİLMƏSİNƏ AİD SƏRBƏST İŞ VƏ TAPŞIRIQLAR**

1. Heterogen kimyəvi proseslərin kinetikasının əsas məsələləri;
2. Qaz-bərk sistemində baş verən heterogen KTP-nin kinetik model tərtibatına aid məsələlər;

3. Qaz-maye sistemində reallaşan KTP-nin kinetik model tərtibatı;
4. Heterogen KTP-in gedişində «kinetik» və «diffuziya» sahələrinin praktik məsələlərlə izahı;
5. Xarici diffuziya mərhələsində kütləötürmə əmsalının artırılması üsulları;
6. Qaz-bərk sistemində baş verən KTP-in sürət sabitinin təyinatına aid məsələlər;
7. Heterogen KTP-in limit mərhələlərinin izahı;
8. Heterogen KTP-də reaktorda qalma müddətinin kinetik model əsasında təyinatı;
9. Heterogen KTP-in limit mərhələsinin parametrlərdən asılılığına aid məsələlər;
10. Kimyəvi reaksiyaların iştirakı ilə baş verən qaz-maye sistemində absorbsiya sürətinin artırılması üsulları.

## V FƏSİL

### KATALİTİK KTP-İN KİNETİKASININ MODELLƏŞDİRİLMƏSİ

Qəbul etmək olar ki, növbədən asılı olmayaraq bütün hallarda KTP-in iştirakçı aktiv komponentlərinin qatılığının zamana görə paylanması (yəni sürətin) texnoloji parametrlərə görə sistem üzrə dəyişməsi kimyəvi kinetikanın əsasını təşkil edir. Bu vəziyyətin aşkarlanması sistemin energetik durumunu dəyişdirmək imkanına malik təsir faktorlarına görə texnoloji prosesin idarə olunması işini asanlaşdırır. Prosesin növbədən asılı olaraq belə təsir faktorları (yəni texnoloji parametrlər) kimi texnoloji sistemin temperatur, təzyiq, zaman dəyişməsinə, komponentin çevrilmə dərəcəsinə və s. göstərmək olar. Yəni sistem üzrə KTP-in  $\bar{v}_g(\chi_i, T, P, \tau)$  sürət funksiyasının aşkar təyinatı məqsədli istiqamət üzrə proses sürətini tənzimləməyə imkan verir. Seçilmiş parametrlərin təsir intervalında qarşılıqlı əlaqə nəzərə alınmaqla dəyişdirilməsi məqsədli məhsulun nəzərdə tutulan maksimal çıxımını ( $Y_i^{\max}$ ) təmin etmədiyi halda proses zonası üzrə əsas reaksiya sürətinin ( $v$ ) əlavə köməkçi təsir hesabına artırılmasına ehtiyac yaranır. Məsələnin həllində köməkçi təsir vasitəsinin seçimi proses zonasının iştirakçı komponentlərinin kimyəvi potensialı ( $\mu_b$ ), ehtimal olunan çevrilmələrin istilik effekti  $O_2$ , iştirakçı komponentlərin proses zonası üzrə diffuzion paylanması, hidrodinamik hal dəyişmələri və s. nəzərə alınmaqla aparılır. Əməliyyat zamanı əsas reaksiyanın aktivləşmə enerjisinin ( $E_{A.k.}$ ) əlavə təsir hesabına dəyişən qiyməti -  $\Delta E_{A.k.}$  proses müddəti ( $\tau$ ) üzrə daim izlənilir. Təsir hesabına prosesin energetik durumunun dəyişdirilməsini təmin edən təsir vasitəsi kimi əlavə komponent və ya komponentlər kompleksi istifadə olunarsa, bu təsir vasitəsi elmdə **katalizator** kimi qəbul olunur və bu iştirakçının təsir aktivliyi texnoloji prosesin parametrləri sırasına daxil edilir. Belə texnoloji proseslərin reaksiyaları **katalitik**, reaksiyanın sürətinə təsir edən maddə **katalizator**, hadisə özü isə **kataliz** adlanır.

Katalizator – proses zamanı reaksiya iştirakçıları ilə bir neçə

mümkün qarşılıqlı təsirdə olub, reaksiya mexanizmini nisbətən dəyişdirən və reaksiyanın sürətini artıran iştirakçı maddədir. Hansı ki, aralıq qarşılıqlı təsirlər sonunda öz kimyəvi struktur tərkibini bərpa etmək imkanına malikdir.

Kimya elminə 1835-ci ildə Berselus tərəfindən daxil edilən «kataliz» haqqında müxtəlif fikirlər mövcuddur.

Katalizin əsas xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, katalizator kimyəvi reaksiyanın aralıq mərhələlərində iştirak edərək tərkibi dəyişmir və proses zamanı sərf olunmur.

Beləliklə, kataliz hadisəsi katalizatorun sərbəst enerjisinin dəyişməsi ilə əlaqədar deyildir. Lakin, qeyd etmək lazımdır ki, bəzi hallarda kimyəvi reaksiyada stasionar hal yaranana qədər katalizatorun tərkibi və quruluşunun dəyişməsi müşahidə olunur.

Katalizator prosesdə enerji və kütlə sərf etmədən kimyəvi çevrilməni sürətləndirdiyindən sənayedə əhəmiyyəti daha böyükdür. Neft-kimya və neft emalı sənayesində proseslərin 80%-i katalitkdir.

Sənayedə XX əsrin əvvəlində sulfat turşusunun platin (Filips, 1931) katalizatorunun üzərində alınması, dəmir katalizatoru iştirakı ilə azot və hidrogendən ammoniyakın sintezi (Haber, 1918), etanoldan sintetik kauçukun istehsalı (Lebedev, 1932), alümosilikat üzərində katalitik krekinq prosesi (Qudri, 1935), riforminq prosesi (Kazanskiy, 1936) və s. katalitik prosesləri göstərmək olar. Buradan bir daha aydın görünür ki, kimyəvi çevrilmələri sənayedə katalizatorsuz dərk etmək çox çətinidir. Termodinamik mümkün olan kimyəvi reaksiyaları ancaq katalitik yolla aparmaq olar.

Beləliklə, katalizator reaksiyanın heç olmasa bir mərhələsində iştirak edib, reaksiyanın sürətini artırır. Bunları nəzərə alaraq, katalizə dərin mənə vermək olar.

Kimyəvi çevrilmələrin bir və ya bir neçə mərhələsinin aktiv kompleksinin əmələ gəlməsində iştirak edərək kimyəvi reaksiyanın sürətini dəyişən və yekun məhsulların tərkibinə daxil olmayan maddələr **katalizator** adlanır [6, 22].

Buna uyğun olaraq, **kataliz** anlayışını kimyəvi çevrilmələrin bir və ya bir neçə mərhələsinin aktiv kompleksinin əmələ gəlməsində iştirak edən və son məhsulların tərkibinə daxil olmayan maddələrin - katalizatorların təsiri altında kimyəvi reaksiyanın sürətinin dəyişməsi

hadisəsi kimi qəbul etmək olar.

Katalitik proseslərin ən sadə təsnifatı faza halına əsaslanır.

**Homogen katalizdə** - reaksiyaya girən maddələr ilə katalizator eyni fazada olurlar. Aqreqat halından asılı olaraq homogen kataliz qaz fazada və maye fazada olur.

Əgər katalitik sistem bir neçə fazadan, yəni, reaksiyaya girən maddələr ilə katalizator müxtəlif fazada olarsa, onda belə proseslər **heterogen kataliz** adlanır.

Katalizator və reaksiyaya girən maddələrin aqreqat halından asılı olaraq heterogen katalizi bir neçə qrupa bölmək olar (cədvəl 5.1).

**Cədvəl 5.1.**

**Katalitik proseslərin təsnifatı**

<b>Qrupların nömrəsi</b>	<b>Reaksiya gedən Faza</b>	<b>Katalizator fazası</b>
1	Q	M
2	Q	B
3	M	Q
4	M	M
5	M	B
6	B	Q
7	B	M
8	B	B

**İşarələr: Q-qaz; M-maye; B-bərk.**

Ən çox praktiki əhəmiyyəti olan 2 və 5 qruplarıdır. Bu kimyəvi çevrilmələr katalizatorun səthində və ya ona yaxın sahədə gedir. Bəzi reaksiyalar üçün müəyyən olunmuşdur ki, onların bir hissəsi həcmdə gedirlər. Kalorimetrik üsulla bərk katalizatorun səthində və qaz fazada gedən reaksiyaların miqdarını təyin etmək olar. Katalizatorun səthindən xaricdə gedən reaksiyalara misal olaraq, bəzi oksidləşmə reaksiyalarını, hidrazinin parçalanma reaksiyasını və b. göstərmək olar. Belə reaksiyalar, yəni, kimyəvi reaksiyaların müəyyən hissəsi

səthdə və sonradan isə həcmdə gedən reaksiyalar, **heterogen-homogen kataliz** adlanır.

Ümumiyyətlə, kimyəvi reaksiyalar iki qrupa bölünürlər: homolitik və heterolitik. Homolitik-kimyəvi reaksiyalarda bəzi elektron cütləri qırılır və yeniləri yaranır. Heterolitik reaksiyalarda isə kimyəvi reaksiya zamanı iki elektron cütü qırılmaz və yenisi yaranmır. Belə bölgünü reaksiya gedən maddə ilə katalizator arasında əlaqəyə də tətbiq etmək olar. Reaksiyaya girən maddə ilə katalizator arasında aralıq əlaqə homolitik mexanizm ilə gedirsə, homolitik kataliz adlanır, aralıq əlaqə heterolitik təbiətli olarsa, heterolitik kataliz adlanır.

Bu təsnifatın mahiyyəti ondadır ki, aralıq əlaqənin təbiəti katalizatorun aktivliyinin hansı xassəli olmasını ifadə edir.

Homolitik mexanizm ilə oksidləşmə reduksiya tipli reaksiyalar: oksidləşmə, hidrogenləşmə, dehidrogenləşmə və s. gedir. Bu reaksiyalarda katalizatorlar keçid elementlərinin metalları, oksidləri, sulfidlər və s. ola bilərlər. Heterolitik mexanizm ilə isə spirtlərin dehidratasiyası, olefinlərin hidratlaşması, krekinq, izomerləşmə, karbohidrogenlərin alkilləşməsi, hidroliz və bir sıra katalitik reaksiyalar baş verir. Bu qrup katalitik reaksiyalarda katalizatorlar koordinasiya rəbitəsi yaratmaq qabiliyyətinə, yeni elektron cütü verib və ya almağa malik olmalıdırlar. Onlar proton və ya aproton turşular və ya əsaslar ola bilərlər. Bu təsnifat tam qəti deyildir. Katalizdə aralıq mərhələ çox səviyyəli və mürəkkəbdir. Çox hallarda katalizatorun elektron cütü ilə kovalent rəbitə və ya koordinativ rəbitə əmələ gəlməsi izah olunmur.

Reaksiyaya girən maddə ilə katalizator arasında enerji əlaqəsi həm reaksiyaya girən maddənin, həm də, katalizatorun elektron quruluşundan asılıdır. Homolitik və heterolitik proseslərin ümumi bölgüsündə də katalizatorların spesifik kimyəvi təbiəti əks olunmuşdur - sənaye əhəmiyyətli katalitik proseslərdə və onlarda istifadə olunan katalizatorlarda bu çox aydın görünür (cədvəl 5.2).

**Cədvəl 5.2.**

**Sənaye əhəmiyyətli katalitik proseslər və katalizatorlar**

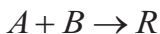
<b>Proseslər</b>	<b>Katalizatorlar</b>
<b>I. Homolitik proseslər</b>	
Benzolun, fenolun, anilinin ikiqat rəbitəsinin hidrogenləşməsi	Ni, Pd, Pt, Ru, Co inert daşıyıcılar üzərində
CO-nun CH <sub>4</sub> -ə qədər hidrogenləşməsi	Ni-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO üzərində
Hidrogen və azotdan ammonyakın sintezi	Fe-promotor kimi K <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO və s.
CO və hidrogendən karbohidrogenlərin sintezi	Co-promotor ThO <sub>2</sub> , Fe, Ni inert daşıyıcı üzərində
Neftdəki kükürlü birləşmələrin hidrogenolizi	Co və Mo sulfidləri Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> üzərində
CO və H <sub>2</sub> O-dan hidrogenin alınması	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> və Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
NH <sub>3</sub> -ün NO-ya oksidləşməsi	Pt-nin Rh-lə ərintisi, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , F <sub>1</sub> O <sub>3</sub> və Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Etilenin etilen oksidinə oksidləşməsi	Ag pemza, fayans üzərində
Metil spirtinin formaldehidə oksidləşməsi	Ag, Fe <sub>2</sub> (MO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> - MO <sub>3</sub>
Benzolun malein anhidridinə oksidləşməsi	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -yə MoO <sub>s</sub>
Propilenin akroleinə və nitril akril turşusuna çevrilməsi	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MO <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub> - Sb <sub>2</sub> O <sub>s</sub>
Butilenin divinilə dehidrogenləşməsi	Sinkin xromit və ferrit birləşməsi
Etilbenzolun stirola dehidrogenləşməsi	<i>Fe, C<sub>s</sub>, K, Mg, Ca, Cu</i> qarışıqları



<b>II. Heterolitik proseslər</b>	
Karbohidrogenlərin krekinqi	Amorf alümosilikat seolitlər
Spirtlərin dehidratasiyası	$\gamma - Al_2O_3, ThO_2$
İzomerləşmə və alkilləşmə	$AlCl_3, AlBr_3, HF$ , fosfatlar seolitlər
Olenfinlərin hidratlaşması	Daşıyıcılar üzərində fosfor turşusu, volfram silisium turşusu
<b>III Çox funksiyalı katalizatorlar üzərində mürəkkəb proseslər</b>	
Riforminq	$Pt$ flor, xlorlaşmış $Al_2O_3, MoO_3 / Al_2O_3$
Hidrokrekinq	$Pt, Ni / SiO_2 - MoO$ üzərində $Co - Mo$ katalizatoru $Al_2O_3$ üzərində
Lebedev üsulu ilə etil spirtindən divinilin alınması	$MgO, ZnO$ və $Al_2O_3$ qarışığı

Buradan görünür ki, şərti olaraq katalitik prosesləri təsnifatına ayırmaqla müəyyən qanunauyğunluq yaradılmışdır. Homogen və heterogen kataliz sonrakı fəsilərdə ətraflı izah olunacaqdır.

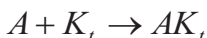
Kimyəvi çevrilmənin mexanizminə katalizator təsirini  $E_0$  - aktivləşmə enerjisinə malik, bir mərhələli



mexanizmlə reaksiya üzərində araşdırmaq.

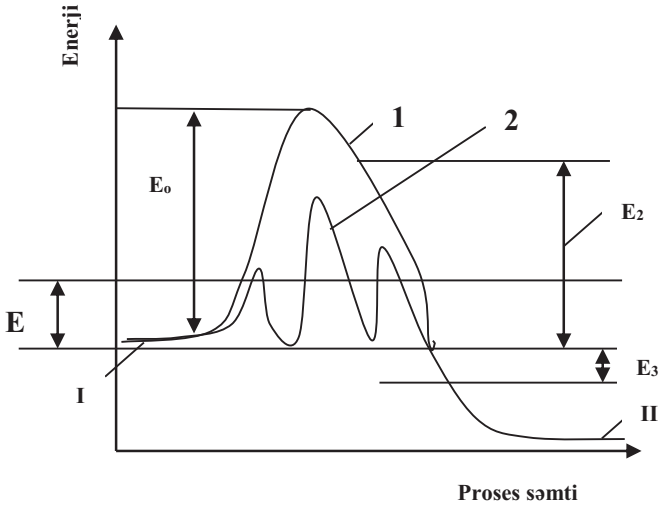
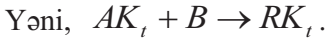
Reaksiya səmti üzrə uyğun çevrilmənin energetik paylanma diaqramı növbəti fiziki təsvirlərlə verilir. Burada, 1 – əyrisi qeyri-katalitik, 2 – isə katalitik çevrilmənin energetik keçid baryerini göstərir.

2 – əyrisindən görüldüyü kimi katalizator ( $K_i$ ) iştirakında reaksiya mexanizmi dəyişərək bir neçə ardıcıl mərhələdən keçir. Məs., əzəl mərhələ aktivləşmiş aralıq kompleksin əmələ gəlməsi ilə baş verərsə,

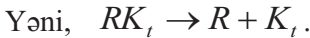


mexanizmi üzrə əmələ gələn aktiv  $AK_i$  sonrakı mərhələdə əlavə

iştirakçı reagentlə məhsul  $(R)K_l$  kompleksinə çevrilir.



Ardıcıl olaraq,  $RK_l$  kompleksi  $R$  məhsuluna və katalizatorun əzəl strukturuna çevrilir.



Ardıcıl mərhələlərdən hər biri özünəməxsus  $E_1, E_2, E_3$  - aktivləşmə enerjiləri ilə xarakterizə olunur. Diaqramdan görüldüyü kimi bu potensial enerji baryerləri bütün hallarda  $E_0$  - aktivləşmə enerjisindən az olur. Beləliklə, katalizator iştirakında prosesin energetik baxımdan daha əlverişli səmt üzrə nisbətən yüksək sürətlə reallaşdırılması imkanı yaranır. Lakin başlanğıc (I) və son (II) energetik vəziyyət hər iki halda eyni qiymətlə xarakterizə olunur. Onu da nəzərə almaq lazımdır ki, katalizator ancaq termodinamik cəhətdən mümkünlüyü təsdiqlənmiş proseslərin sürətini artırmaq imkanına malikdir. Ona görə də, istənilən katalitik prosesin öyrənilməsi üçün əvvəlcədən termodinamik analiz vacibdir.

## 5.1. Katalitik proseslərin kinetik modelləşdirilməsində termodinamik analiz

Məsələnin araşdırılmasında nəzərə almaq lazımdır ki, reaksiya zonası üzrə maksimum intensivliyin təmin olunması prosesin növündən asılı olmayaraq onun sürəti əsasında tənzimlənir. Ona görə optimal texnoloji şəraitin müəyyənləşdirilməsi üçün texnoloji parametrlərin xüsusilə, energetik axının prosesin sürət dəyişməsinə idarə edən əsas aparıcı funksiyaya təsirini araşdırmaq maraqlıdır. Bu halda texnoloji proses üçün elə şəraitin seçilməsi tələb olunur ki, proses zonasında əsas reaksiyanın sürəti maksimuma yaxınlaşsın. Ona görə də texnoloji proses zonasında əsas reaksiyanın sürəti aparıcı funksiya ( $f_v$ ) kimi qəbul olunaraq, bu funksiyaya kənar parametrlərin təsiri geniş intervalda araşdırılmalı və  $f_v$  - funksiyasının parametrlərdən aşkar asılılığı müəyyənləşdirilməlidir. Bu əməliyyatların reallaşdırılması üçün əvvəlcədən reaksiya zonasında ehtimal olunan mümkün proseslərin hər birinin başlanması üçün ilkin şəraitin müəyyənləşdirilməsi və şəraitə uyğun olaraq proseslərin müqayisəli analizi tələb olunur. Ona görə də hər bir iştirakçı komponentin reaksiya zonası üzrə aktivliyinin dəyişikliyi qiymətləndirilməlidir. Bunu nəzərə alaraq istənilən texnoloji tədqiqat zamanı iştirakçı komponentlərin hərəkiliyinin təsir faktorlarına görə paylanması əvvəlcədən nəzəri olaraq dəqiqləşdirilir. Hansı ki, proses zonasında komponentlərin qarşılıqlı təsir ehtimalı hərəkiliyin nəticəsi kimi tənzimlənir. Bu halda hidrodinamik dəyişikliklərin nəzərə alınması vacibdir. Qeyd edək ki, proses zonasında o vaxt dəyişiklik baş verir ki, öyrəndiyimiz sistemdə energetik keçid vəziyyəti müşahidə olunsun. Enerji anlayışı özü ümumi şəkildə materiayada hərəkətdən ayrılmazdır, yəni energetik dəyişikliyin sistemdə baş verməsi hərəkiliyin dəyişməsi ilə nəticələnir. Ona görə də istənilən texnoloji proses araşdırılarkən əvvəlcədən məqsədli istiqamətin maksimal mümkünlüyünü təmin edən enerji sərfi nəzəri qiymətləndirilir. Bundan əlavə əsas istiqamət üzrə energetik paylanmanın təsir faktorlarından asılılığı və ümumi kütləyə təsir dəqiqləşdirilir. Bütün bunların reallaşdırılması nəzəri olaraq, əvvəlcədən elə göstəricilərin tətbiqi əsasında aparılır ki,

onların reaksiya zonası üzrə dəyişikliyi energetik paylanma, iştirakçı komponentlərin kütlə dəyişikliyi və parametrlərin təsiri ilə paralel dəyişir. Buradan belə qənaətə gəlmək olar ki, istənilən KTP üçün qeyd olunan göstəricilər ümumi halda energetik hal dəyişikliyinə funksiyası kimi təyin olunmalıdır. KTP zamanı energetik hal dəyişikliyinə ümumi qanunauyğunluqları və nəticələrin proseslərə tətbiqi **termodinamika** elminin qanunları əsasında öyrənilir. Əgər hal dəyişikliyinə əsas göstəriciləri iştirakçı kütlə ilə mütənəsb dəyişirsə, belə göstəricilər şərti olaraq termodinamik sistemin **ekstensiv**, kütlədən asılı olmayaraq sistemin energetik hal dəyişikliyinə səbəb olan göstəricilər isə **intensiv** parametrlər kimi qəbul olunur. Hansı ki, termodinamik sistemin həcmi ( $V$ ), daxili eneji ( $U$ ), entalpiyası ( $H$ ), entropiyası ( $S$ ) və s. göstəriciləri ekstensiv, təzyiq ( $P$ ), temperatur ( $T$ ), katalizatorun konsentrasiyası ( $C_K$ ) və s. intensiv parametrlər sırasına daxil edilir. Texnoloji proses reallaşdınlarkən ümumi energetik dəyişikliyin miqdar tənzimlənməsi termodinamik sistemin intensiv və ekstensiv göstəricilərinin dəyişikliyi ilə birbaşa əlaqəlidir. Odur ki, bu əlaqənin aşkarlanması texnoloji proses zamanı ehtimal olunacaq reaksiyaların istiqamətini əvvəlcədən müəyyənləşdirməyə və ona uyğun texnoloji şəraitin nəzəri seçiminə imkan verir [5].

Tədqiq olunan sistemdə energetik təsirin paylanmasından asılı olaraq təşkeildici komponentlərin energetik axınının təsirinə qarşı aktivliyi müxtəlif olduğuna görə sistemə daxil olan və ya sistemdən çıxan  $\nu$  tezlikli enerji axınının təsiri hesabına hər bir komponentin hərəkiliyi müxtəlif olur. Plank nəzəriyyəsindən məlum olduğu kimi  $h\nu$  enerji axınının hər bir komponent üzrə sterik fəzada kordinatlar üzrə paylanması fərqləndiyindən komponentlərin energetik təsir hesabına daxil enerjisinin ( $U_i$ ) dəyişikliyi və sterik fəzadakı qatılıq qradiyenti  $\left[ dC_i / d_{(x,y,z)} \right]$  fərqlənir. Bunun nəticəsi olaraq sərf olunan  $\Delta E$  enerjisi hesabına komponentlərin axıcılıqları da fərqlənir və miqdarı olaraq  $\vec{S} = \frac{\Delta E}{RT}$  ifadəsi ilə təyin olunur.

Burada,  $T$  - energetik təsir hesabına əldə olunan son temperaturu

göstərir,  $\Delta E = h\nu$ .

Bu halda texnoloji aparatın  $S$  səthi və ya  $V = sh$  həcmi üzrə hidrodinamik dəyişiklikləri mütləq nəzərə almaq lazımdır.

Əgər proses qaz fazada baş verərsə, hərəkiliyə əsas təsir faktorlarından olan təzyiq ( $P$ ) və temperatur ( $T$ ) arasındakı əlaqə qaz qanunlarına görə  $PV = nRT$  formasında təyin olunacaq. Bu halda hərəkiliyin dəyişməsi hesabına görülən iş  $A = pV$  olduğunu nəzərə alsaq, son ifadələrin müqayisəli təhlili əsasında belə qənaətə gəlmək olar ki,  $T$  temperaturunu təmin edən energetik təsir hesabına görülən işi  $A = nRT$  ifadəsi əsasında nəzəri qiymətləndirmək olar.

Nəzərə almaq lazımdır ki, proses zonası üzrə energetik təsir hesabına müşahidə olunan hal dəyişikliyi komponentlərin daxili enerji dəyişikliyi ( $\Delta U$ ) və faydalı işin temperatura görə idarə olunması ilə dəqiqləşdirilir. Əgər proses sabit həcmdə aparılırsa,

daxili enerjinin temperatura görə paylanması  $\left(\frac{dU}{dT}\right)_v$ , sabit təzyiq

şəraitində isə  $\left(\frac{dU}{dT}\right)_p$  şəklində müşahidə olunacaq. Qeyd edək ki,

göstərilən paylanma halları istilik tutumlarının fərqi kimi ifadə olunur.

Buradan belə qənaətə gəlmək olar ki, energetik hal dəyişikliyinə əsas göstərici funksiyası daxili enerji dəyişikliyi və faydalı işin cəmi əsasında təyin oluna bilər. Hansı ki, bu funksiya termodinamika elmində entalpiya ( $H$ ) kimi qəbul olunur.

$$H = U + A = U + PV \quad (5.1)$$

Entalpiyanın texnoloji parametrlərə görə paylanması sistemin təşkil edicilərinin istilik tutumlarından və mühitin özlüliyündən asılı olaraq müxtəlif formada xətti və qeyri-xətti paylanma qanunauyğunluqlarına malikdir. Qeyd edək ki,  $P = const$  halında temperatura görə paylanma istilik tutumlarının fərqi ( $\Delta C_p$ ) ilə

hesablanır. Temperatur dəyişikliyi hesabına entalpiyanın  $dH$  dəyişikliyi müşahidə olunarsa, onda ümumi şəkildə

$$\begin{aligned} H + dH &= (U + dU) + (P + dP)(V + dV) = \\ &= U + dU + PV + PdV + VdP + dP \cdot dV \end{aligned} \quad (5.2)$$

Burada,  $U + pV = H$  olduğunu nəzərə alsaq,

$$dH = dU + PdV + VdP + dP \cdot dV$$

$PV = nRT$  olduğundan son nəticəyə əsasən  $dN = dU + nRdT$  ifadəsini alırıq.  $dH = C_p dT$  və  $dU = C_v dT$  olduğunu  $dH$  -in ifadəsində nəzərə alsaq,  $C_p - C_v = nR$  nəticəsinə gəlirik.

Aparılan araşdırmalardan məlum olur ki, sistemdə energetik dəyişiklik zamanı müşahidə olunan hal dəyişikliyi ehtimal olunan proseslərin gediş yolundan asılı olmayaraq başlanğıc və son vəziyyətlərin hal fərqi ilə xarakterizə olunmalıdır. Qeyd etdiyimiz kimi bu halda parametrlərin dəyişməsi ilə komponentlərin məxsusi göstəriciləri, məs. istilik tutumu hansı formada dəyişirsə, entalpiyanın da uyğun dəyişikliyi müşahidə olunur. Məs. temperatura görə ümumi formada entalpiyanın dəyişikliyi

$$\Delta H_T = \Delta H_T^0 + \int_{T_0}^T C_p dT \quad (5.3)$$

ifadəsi ilə hesablamaq olar.

Məlumdur ki, müşahidə olunan hal dəyişikliyi zamanı energetik təsir zonasında komponentlərin hərəkiliyi və bunun nəticəsi olaraq paylanma ehtimalı da dəyişir. Bu dəyişməni xarakterizə edən əsas göstərici kimi sistemin entropiyası ( $S$ ) qəbul olunur və onun temperatura görə dəyişikliyi

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{C_p dT}{T} \quad (5.4)$$

ifadəsi ilə təyin olunur.

Əgər proses zamanı  $T_i$  temperaturuna uyğun halda  $q_j$  -istilik effektinə malik faza keçidi müşahidə olunarsa, entropiyanın dəyişməsi

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{C_p dT}{T} + \sum \frac{q_j}{T_j} \quad (5.5)$$

formasında müəyyənləşir.

Qeyd olunan hər iki hal funksiyası ( $H$  və  $S$ ) energetik təsirə məruz qalan ümumi kütlədən asılıdır və kütlənin təşkilədiçi komponentlərinin məxsusi fiziki-kimyəvi göstəricilərinin dəyişmə nəticəsi kimi xarakterizə olunur. Ona görə də araşdırma zamanı energetik paylanmanın qanunauyğunluqları ilə yanaşı sistemdə xassə dəyişikliyi və onun nəticəsi kimi paylanma ehtimalının qiymətləndirilməsi aparılmalıdır. Bu əməliyyat termodinamikanın qanunlarının proseslərə tətbiqi əsasında reallaşdırılır.

Kimyəvi-texnoloji proseslərin dayanıqlılığı isə sistem zonasında parametrlərin dəyişmə intervalında texnoloji prosesin əsas göstəricilərinin parametrlərə görə funksiyalaşdırılması və parametrlər intervalında funksiyanın idarə olunması əsasında reallaşdırılır. Nəzərə alsaq ki, reaksiya zonasında əsas qarşılıqlı təsir aktiv komponentlərin daşdığı enerji ilə idarə olunur, onda komponent enerjisinin parametrlərə görə paylanması aktiv komponentin reaksiya qabiliyyəti kimi qəbul olunur. Bu kimya elmində komponentlərin kimyəvi potensialı kimi qəbul olunur və analitik formada

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_j} = \bar{G}_j \quad (5.6)$$

ifadəsi ilə müəyyənləşdirilir. Burada,  $G_j$  komponentin sərbəst enerjisini göstərir, və onun reaksiya zonasındaki paylanması komponentin reaksiya qabiliyyətini xarakterizə edir. Odur ki, sərbəst enerjinin proses zonasındaki dəyişmə qanunauyğunluqlarının tətbiqi əsasında nəzərdə tutulan proses istiqamətləndirilir.

İstiqamətləndirmə zamanı termodinamika qanunlarının prosesə ardıcıl tətbiqi əsasında sərbəst enerjinin intensiv parametrlərə görə paylanması aşkarlanır. Məs. dönən mexanizm üzrə baş verən  $aA + bB \Leftrightarrow rR + sS$  reaksiyasının sərbəst enerji dəyişikliyi sistemdə əmələ gələn məhsul komponentlərinin və reagentlərin kimyəvi potensiallarının fərqi ilə müəyyənləşir.

$$\Delta G_r = r\mu_R + s\mu_S - a\mu_A - b\mu_B \quad (5.7)$$

Nəzərə almaq lazımdır ki, hər hansı bir  $i$  komponentinin kimyəvi potensialının parametrlərə görə paylanması məs.  $T = \text{const}$  halında təziyiqin dəyişməsinə görə

$$\mu_i = \mu_i^\Delta + RT \ln P_i \quad (5.8)$$

ifadəsi ilə hesablanır.

Bəzi praktik hesablamalarda Mendeleev-Klapeyron nəzəriyyəsinə əsasən  $P_i = C_i RT$  şəklində dəyişdiyini nəzərə almaq lazımdır.

Alınan nəticələri araşdıraraq belə qənaətə gəlmək olar ki, uyğun proseslərin sərbəst enerji dəyişikliyi onun kimyəvi potensialının dəyişikliyinə analogi olaraq aşağıdakı ifadə əsasında müəyyən oluna bilər:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_R^r \cdot P_S^s}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (5.9)$$

və ya  $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$  burada  $K_T$  - tarazlıq sabitini göstərir.

Tarazlıq halında  $\Delta G = 0$  olduğunu nəzərə alsaq, standart hala



( $T=298 \text{ K}$ ) uyğun  $\Delta G^0 = +RT \ln K_T$  formasında təyin olunur. Termodinamik analizdən məlum olur ki, sərbəst enerjinin dəyişikliyi proses zonası üzrə entalpiya və entropiyanın dəyişməsi ilə paralel baş verir. Bu asılılıq Gibbs nəzəriyyəsi əsasında

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.10)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Son nəticədən istifadə etməklə tarazlıq sabitini ( $K_T$ ) nəzəri olaraq hesablaya bilərik.

$$K_T = e^{\Delta G_r^0 / RT} = e^{\Delta H^0 / RT} \cdot e^{\Delta S^0 / RT} \quad (5.11)$$

Sonuncu ifadədən görüldüyü kimi ekzotermiki reaksiyalar ( $\Delta H < 0$ ) entropiyanın artması ilə müşahidə olunduqda tarazlıq sabiti,  $K_T > 1$  olur və sərbəst enerji dəyişikliyi, ( $\Delta G_r < 0$ ) intervalında dəyişir. Endotermik proseslər ( $\Delta H > 0$ ) üçün isə entropiyanın azalması, yəni ( $\Delta S < 0$ ) müşahidə olunarsa, prosesin özbaşına getməsi mümkün deyil. Əgər  $\Delta H$  və  $\Delta S$  eyni işarə ilə dəyişərsə, prosesin termodinamik cəhətdən getmə ehtimalı  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  və  $T$ -nin konkret qiymətləri əsasında müəyyən olunur.

Katalitik proseslərin termodinamiki analizi zamanı katalizin aşağıdakı iki mühüm xüsusiyyətini nəzərə almaq lazımdır:

1. Reaksiyanın həyata keçirilməsi üçün istifadə olunan katalizatorun miqdarı, bir qayda olaraq, bu katalizator vasitəsi ilə reaksiyaya daxil olan və əmələ gələn maddələrin miqdarı ilə müqayisədə çox az olur;

2. Katalitik proses nəticəsində katalizatorun tərkibi və miqdarı praktiki olaraq dəyişmir (hər halda bu dəyişikliyi nəzərə almamaq olar).

Katalizatorun iştirakı ilə və katalizatorsuz həyata keçirilən eyni bir kimyəvi reaksiyanın istilik effektlərini nəzərdən keçirək. Katalizatorsuz sistemin reaksiyadan əvvəlki daxili enerjisini  $U_1$  və entalpiyasını  $H$  ilə, həmin termodinamiki funksiyaları reaksiyadan

sonra isə  $U_2$  və  $H_2$  ilə işarə edək. Onda istilik effekti, reaksiya izobar-izotermiki ( $P = const, T = const$ ) şəraitdə həyata keçirilərsə,

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (5.12)$$

İzoxor-izotermiki ( $V = const, T = const$ ) proses baş verərsə onda,

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (5.13)$$

kimi ifadə olunur.

Əgər katalizatorun daxili enerjisini və entalpiyasını  $u$  və  $h$  ilə işarə etsək, onda katalitik proses zamanı sistemin başlanğıc və son daxili enerjiləri  $U_1 + u_1$  və  $U_2 + u_2$ , uyğun entalpiyaları  $H_1 + h_1$  və  $H_2 + h_2$  olar. Katalitik reaksiyanın istilik effektləri  $Q_p^1$  və  $Q_v^1$  belə ifadə olunur:

$$Q_p^1 = (H_2 + h_2) - (H_1 + h_1) \quad (5.14)$$

və

$$Q_v^1 = (U_2 + u_2) - (U_1 + u_1) \quad (5.15)$$

Proses zamanı katalizatorun tərkibi və miqdarı dəyişmədiyi üçün,  $u_2 = u_1$  və  $h_2 = h_1$  olar. Buna görə də,

$$Q_p^1 = H_2 - H_1 = Q_p \quad (5.16)$$

və

$$Q_v^1 = U_2 - U_1 = Q_v \quad (5.17)$$

Buradan birinci nəticə almır:

***“Kimyəvi reaksiyanın istilik effekti onun katalizator iştirakı ilə və ya katalizatorsuz aparılmasından asılı deyildir”.***

Katalizin yuxarıda göstərilən xüsusiyyətlərinə əsaslanaraq, reaksiya məhsullarının maksimal mümkün çıxımının əldə

olunmasında katalizatorların rolunu nəzərdən keçirək.

İstənilən kimyəvi reaksiyanın getməsinin prinsipial olaraq mümkünlüyü onun termiki funksiyaları ilə müəyyən olunur. İzolə olunmuş sistemlərdə, yəni ətraf mühitlə enerji mübadiləsi olmayan sistemlərdə yalnız o reaksiyalar baş verə bilər ki, nəticədə sistemin entropiyası ( $S$ ) artmış olsun ( $\Delta S > 0$ ). İzolə olunmamış sistemlərdə reaksiyanın mümkünlüyü sərbəst enerjinin dəyişməsindən asılıdır: sabit temperatur və təzyiqdə Hibbs enerjisini ( $G$ ) azaldan, sabit temperatur və həcmdə isə sistemin Helmhols enerjisini ( $F$ ) azaldan reaksiyalar mümkündür. Buna uyğun olaraq, kimyəvi reaksiyalar verilən şəraitdə termodinamiki cəhətdən mümkün olan və termodinamiki cəhətdən mümkün olmayan ola bilər [22].

$bB + dD \leftrightarrow gG + rR$  reaksiyası nəticəsində sistemin Hibbs enerjisinin ( $\Delta G$ ) (eləcə də Helmhols enerjisinin) dəyişməsi reaksiyadan əvvəl və sonra sistemin uyğun termodinamiki funksiyalarının fərqinə bərabərdir:

$$\Delta G = G_2 - G_1 \quad (5.18)$$

Burada,  $G_1$  və  $G_2$  - reaksiyadan əvvəl və sonrakı Hibbs enerjisidir. Əgər, seçilən şərtlər daxilində  $\Delta G < 0$  olarsa, onda nəzərdən keçirilən reaksiya termodinamiki mümkündür. Əks halda, yəni,  $\Delta G > 0$  olarsa, verilən şəraitdə reaksiya baş verə bilməz.

Əgər həmin kimyəvi reaksiya katalizator iştirakı ilə aparılırsa, onda sistemin reaksiyadan əvvəlki Hibbs enerjisi  $G_1 + g_1$ , reaksiyadan sonra isə  $G_2 + g_2$  olar. Burada  $g_1$  və  $g_2$  katalizatorun reaksiyadan əvvəl və sonra Hibbs enerjisidir.

Analoji olaraq, katalitik reaksiya nəticəsində Hibbs enerjisinin dəyişməsi ( $\Delta G'$ ) belə hesablanı bilər:

$$\Delta G' = (G_2 + g_2) - (G_1 + g_1) \quad (5.19)$$

Prosesin gedişində katalizatorun tərkibi və miqdarı sabit qaldığı üçün, onun termodinamiki funksiyaları dəyişmir ( $g_2 = g_1$  və bunun nəticəsində  $\Delta G' = \Delta G$  olur.

Əgər  $\Delta G > 0$ , onda  $\Delta G' > 0$  olacaqdır.

Qapalı sistemdə entropiyanın dəyişməsinə və izolə olunmamış sistemdə sabit temperatur və həcm şəraitində baş verən reaksiya nəticəsində Helmhols enerjisinin dəyişməsinə nəzərdən keçirməklə analogi nəticəyə gəlmək olar.

Yuxarıda göstərilənləri nəticə iki kimi ümumiləşdirmək olar:

***“Katalizator reaksiyanın termodinamiki cəhətdən mümkünliyünü dəyişmir: əgər termodinamiki hesablamalara əsasən nəzərdən keçirilən reaksiya mümkün deyilsə, heç bir katalizator mümkün şəraitdə onu getməyə məcbur edə bilməz”.***

Katalizator, yalnız termodinamiki mümkün olan reaksiyalara təsir göstərə bilər. Məsələn bundadır ki, əgər termodinamiki hesablamalara əsasən reaksiya mümkündürsə ( $\Delta G < 0$ ), bu heç də o demək deyildir ki, həmin şəraitdə o mütləq baş verəcək. Reaksiyanın termodinamiki mümkünlüyü onun həyata keçmə üsulu tapılana qədər potensial olaraq qalır. Çoxlu sayda reaksiyanı misal göstərmək olar ki, onlar termodinamiki cəhətdən mümkün olmaqlarına baxmayaraq, adi şəraitdə getmirlər. Məsələn, üzvi maddələrin oksigenlə oksidləşməsi, olefinlərin polimerləşməsi, azot oksidlərinin parçalanması və bir çox digər reaksiyalar belələrinə aiddir. Məlumdur ki, karbohidrogen və hava qarışığı hətta yüksək temperaturda uzun müddət dəyişməz qala bilər. Ancaq, onu dənəvər platin katalizatoru qatından buraxsaq, aşağı temperaturda belə (150-250<sup>0</sup>C) karbohidrogenlər yüksək sürətlə CO<sub>2</sub> və H<sub>2</sub>O-ya qədər yanacaqlar. Etilen uzun illər ərzində heç bir dəyişiklik olmadan balonlarda saxlanıla bilər, ancaq, onu Siqler-Hatta katalizatoru olan mühitdən buraxsaq, o hətta otaq temperaturunda polietilenə çevrilir. Termodinamikanın qanunlarına əsasən NO-nun N<sub>2</sub> və O<sub>2</sub>-yə parçalanması reaksiyası otaq temperaturunda belə mümkündür, ancaq, bu günə qədər həmin reaksiyanı 400-500<sup>0</sup>C-dən aşağı temperaturlarda qənaətbəxş sürətlə aparmağa imkan verən katalizatorlar yaradılmayıbdır.

Reaksiya məhsullarının maksimal mümkün çıxımları tarazlıq sabitinə ( $K_p$ ) əsasən hesablanır ki, o da standart şəraitdə sərbəst Hibbs enerjisi ( $\Delta G^0$ ) ilə məlum tənliklə əlaqədardır:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (5.20)$$

$\Delta G^0$  katalizatoradan asılı olmadığı üçün,  $K_p$  -nin qiyməti də katalizator iştirakında dəyişmir.

Buradan üçüncü nəticə çıxır:

***“Katalizator sistemin tarazlıq halını dəyişmir və deməli, reaksiyanın məqsədli məhsullarının mümkün maksimal çıxımı reaksiyanın katalizatorun köməyi ilə və ya katalizatorsuz həyata keçirilməsindən asılı deyildir”.***

Katalizatorun rolu sistemin tarazlıq halının əldə olunmasını və deməli, verilən şərait üçün reaksiya məhsullarının çıxımının maksimal mümkün qiymətinin əldə olunmasını sürətləndirməkdən ibarətdir.

Sistemin kimyəvi tarazlığı dinamikdir, yəni, sistemdə eyni zamanda həm düz, həm də əks reaksiya gedir. Onun tərkibcə sabitliyi isə tarazlıq halında düz və əks reaksiyanın sürətlərinin eyni olmasının nəticəsidir. Katalitik sistemdə düz və əks reaksiyanın sürətlərinin eyniliyi yalnız o halda əldə oluna bilər ki, katalizator hər iki reaksiyaya eyni dərəcədə təsir göstərmiş olsun.

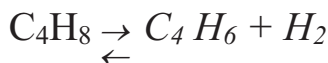
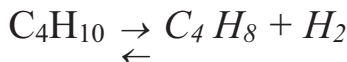
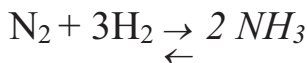
Buradan nəticə dörd almır:

***“Düzünə reaksiyanın katalizatorları həm də dönən reaksiyanı sürətləndirir; tarazlıq halında eyni bir katalizatorun təsiri ilə düzünə və dönən reaksiyanın sürətləri eyni bir ədəd dəfə artır”.***

Katalitik reaksiyanın məhsullarının mümkün maksimal çıxımını bu və ya digər tərəfə dəyişmək üçün adi kimyəvi reaksiyalar zamanı istifadə olunan üsullar tətbiq olunur.

Məlumdur ki, ümumi təzyiğin dəyişməsi qaz fazadakı tarazlığın molekullar sayının azalmasına gətirib çıxaran reaksiyaya doğru yönəlməsinə səbəb olur. Buna görə də, ammoniyakın azot və hidrogenə alınması katalitik reaksiyasını yüksək təzyiqlərdə, butan

və butenin dehidrogenləşməsi reaksiyasını isə aşağı təzyiqdə aparmaq məqsəduyğundur və praktikada da məhz belədir.



$\text{NH}_3$ -ün katalitik sintezi 70 MPa təzyiqdə, karbohidrogenlərin katalitik dehidrogenləşməsi isə atmosfer təzyiqində və ya daha aşağı təzyiqdə (vakuumda) aparılır.

Kimyəvi reaksiyanın izobar və izoxor tənliliklərinə əsasən,

$$\frac{d \ln K_t}{dT} = -\frac{Q_p}{RT^2} \quad \text{və} \quad \frac{d \ln K_c}{dT} = -\frac{Q_v}{RT^2} \quad (5.21)$$

temperaturun yüksəlməsi ilə sistemin tarazlığı endotermiki reaksiyaya ( $Q < 0$ ) doğru yönəlir. Buna görə də, əgər məqsədli məhsullar endotermiki reaksiya nəticəsində almırsa, onda temperaturu yüksəltməklə həmin məhsulların mümkün maksimal çıxımını, həm də, onun əldə olunma sürətini artırmaq olar.

Düzünə gedən reaksiya ekzotermiki olduğu halda isə, temperaturun prosesin göstəricilərinə təsiri ziddiyyətli olur. Temperaturun yüksəlməsi məqsədli məhsulların termodinamiki mümkün çıxımını aşağı salır, ancaq, bu çıxımın əldə olunmasını sürətləndirir.

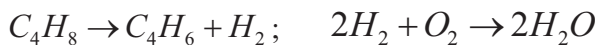
Tarazlığı istənilən istiqamətə yönəltmək üçün istifadə olunan məlum üsullardan biri reaksiya mühitindən bu və ya digər reagentin çıxarılmasıdır. Katalizatorların tətbiqi bu üsulun istifadə olunması üçün əlavə imkanlar yaradır.

Məsələn,



sistemində qaz fazadan hidrogeni çıxarmaqla tarazlığı divinizl əmələ

gəlməsi istiqamətinə yönəltmək olar. Bu, əmələ gələn hidrogenin oksigenlə bağlanması yolu ilə əldə edilir. O səbəbdən də katalizator butilenin dehidrogenləşməsi reaksiyasında aktiv olmaqla yanaşı, (karbohidrogenlərin oksidləşməsi reaksiyasını yox) hidrogenin oksidləşməsi reaksiyasını seçicilik istiqamətində sürətləndirməlidir. Məsələn, dəmir xrom sink oksid katalizatoru belə xassəyə malikdir. Onun iştirakı ilə aşağıdakı reaksiyalar baş verir:



Sonuncu reaksiyanın hesabına bütün proses termodinamiki olaraq dönməz olur.

Dehidrogenləşmə reaksiyasını nazik divarlı platin və ya palladium borularda aparmaqla da, qaz şəkilli hidrogenin reaksiya mühitindən çıxarılmasına nail olmaq olar. Məlumdur ki, hidrogen platin, palladium və onların ərintilərindən diffuziya etmək qabiliyyətinə malikdir. Temperaturun yüksəlməsi ilə diffuziya sürəti artır.

Əgər 380°C temperaturda palladium ərintisindən olan borunun içərisindən butan keçirilsə, borunun daxili səthində  $C_4H_{10}$ -un katalitik dehidrogenləşməsi baş verəcək. Əmələ gələn hidrogen borunun divarından boralararası sahəyə keçir və bu reaksiya üzrə divinin çıxımı termodinamiki məhdudiyətlərdən azad olur.



Aşağıdakı cədvəldə bəzi reaksiyalar üçün  $\Delta G$ ,  $K_p$  və  $Y$  (məhsulun çıxımı) göstəriciləri verilmişdir.

### Termodinamiki göstəricilər ilə məhsulun çıxımı arasında əlaqə

Reaksiya	$T^{\circ}C$	$\Delta G$ , Kcoul/mol	$K_p$	$Y$ , %
$CH_4 + CO_2 \Leftrightarrow CH_3COOH$	100	91.25	10	0
$CH_3CHOHCH_3 \Leftrightarrow CH_3COOH_3 + H_2$	200	-0.225	1.06	70

$C_4H_8 \Leftrightarrow C_4H_6 + H_2$	680	12.5	0.22	39
$CH_4 + CO_2 \Leftrightarrow CH_3COOH$	400	-39.62	6.1	100

Yəni, katalizator seçimi termodinamik mümkünlüyü təsdiqlənmiş proseslər üçün aparılmalıdır.

## 5.2. Katalitik aktivlik və selektivliyin kinetik modelləşdirmədə izlənməsi

Kimyəvi-texnoloji proseslərin əsas texnoloji tələbatlarına uyğunlaşan katalizator seçimi mümkün aktivləşdirici komponentin katalitik aktivliyi ( $A_K$ ) ilə müəyyənləşir.

Katalitik aktivlik – kimyəvi texnoloji sistem üzrə mümkün kimyəvi çevrilmə səmtində qarşılıqlı təsirin sürətləndirmə ölçüsü kimi qəbul olunur. Bu təyinatın qiymətləndirilməsi katalizatorların müxtəlif kimyəvi reaksiyalara görə məxsusiliyini, eləcə də məqsədli istiqamət üzrə energetik və geometrik müxtəlifliyi ilə müəyyənləşir.

Bu onunla əlaqəlidir ki, hətta eyni reaksiyalar üçün müxtəlif katalizatorların tətbiqi prosesinin gedişinə müxtəlif mexanizmlə dəyişmələrlə təsir göstərir. Hansı ki, mexanizm dəyişikliyi reaksiya tərtibi, aktivləşmə enerjisi və s. kinetik göstəricilərin dəyişikliyi ilə nəticələnir [6, 13, 10].

Texnoloji proseslərdə katalitik aktivlik, adətən standart şəraitli reaksiyalar üçün sürətin katalizator kütləsinə və ya həcm vahidinə görə paylanması ilə müəyyənləşir. Yəni katalizatorlara görə fərqlənən sürəti və ya reagentlərin çevrilmə dərəcəsini vahid zamanda katalizator həcmi və ya səthi üzrə reagentlərin aktiv qarşılıqlı təsiri ilə qiymətləndirmək olar. Əgər katalitik və münasib qeyri-katalitik çevrilmə eyni tərtiblə baş verirsə, bu halda uyğun kimyəvi reaksiyaların sürət sabitləri ( $K_{kt}$  və  $K$ ) eyni ölçü vahidinə malik olur. Katalitik aktivlik ( $A$ ) isə sürət sabitlərinin nisbəti ilə müəyyənləşəcək:



$$A = \frac{K_{K_t}}{K} = \frac{K_0^{K_t} \exp\left[-\frac{E_{kt}}{RT}\right]}{K_0 \exp\left[-\frac{E}{RT}\right]} \quad (5.22)$$

burada,  $E_{kt}$  və  $E$  - katalitik və qeyri-katalitik reaksiyaların aktivləşmə enerjisini göstərir.

(5.22) ifadəsindən görüldüyü kimi katalitik təsirin artması münasib istiqamət üzrə aktivləşmə enerjisinin azalması ilə müşahidə olunur. Eyni zamanda aktivləşmə enerjisinin dəyişməsi ilə yanaşı eksponensial əzəli vuruq nisbətlərinin  $K_{kt}$  yəni, kompensasiya effektinin azalması baş verir.

Nəzərə alsaq ki, katalitik aktivlik kimyəvi reaksiyanın sürətlənməsinə səbəb olur, onda onun miqdarı cəhətdən qiymətləndirilməsi reaksiyanın sürətinə əsaslanmalıdır. Ancaq, reaksiyanın sürəti ixtiyari seçilmiş şəraitdə deyil, maddənin bu xassəsini tam aşkar etməyə imkan verən, ciddi əsaslandırılmış şəraitdə təyin olunmalıdır.

Müasir təsəvvürlərə əsasən kimyəvi reaksiyanın sürətlənməsi bu reaksiyaya katalizatorun aktiv mərkəzlərinin cəlb olunması nəticəsində əldə olunur. Heterogen katalizdə aktiv mərkəzlər kimi adətən bərk katalizatorun səthinin atom və ya ionlardan təşkil olunmuş, bir-birinə nəzərən müəyyən qaydada yerləşmiş və bir-birilə qarşılıqlı təsirdə olan ayrı-ayrı sahələri iştirak edir. Homogen katalizdə belə mərkəzlər kimi müxtəlif dərəcədə mürəkkəb molekullar və solvatlaşmış ionlar ola bilər.

Mexanizmindən asılı olmayaraq, hər bir katalitik reaksiya özlüyündə müxtəlif ardıcıl mərhələlərin toplusundan ibarətdir və bunlar arasında ikisi vacibdir. Bunlardan birincisi-reaksiyaya girən maddələrin aktiv mərkəzlə qarşılıqlı təsirdə olduğu və onunla müəyyən aralıq birləşmə əmələ gətirdiyi mərhələdir. Əmələ gələn aralıq maddə sonrakı mərhələlərdə müxtəlif çevrilmələrə məruz qalır. İkinci zəruri mərhələ nəticəsində isə aktiv mərkəz reaksiya məhsullarından azad olur və növbəti tsikl başlayana qədər müəyyən

müddət ərzində boş qalır. Bir-birinin ardınca gələn iki tsiklin başlanğıcı arasındakı vaxt  $\tau$ , çox güman ki, iki vaxt intervalının cəmindən ibarətdir: aktiv mərkəzin reaksiyada bilavasitə iştirak etdiyi vaxt ( $\tau_p$ ) və həmin mərkəzin reaksiyaya girən maddələrdən və reaksiya məhsullarından azad olduğu vaxt  $\tau_{azad}$ , yəni,

$$\tau = \tau_p + \tau_{azad} \quad (5.23)$$

$\tau_p$  - kəmiyyəti reaksiyaya girən maddələrin qatılığından asılı deyildir və qatılığın artması ilə katalitik reaksiyanın sürətinin müşahidə olunan artımı  $\tau_{azad}$ -ın azaldılması nəticəsində baş verir. Reaksiyanın maksimal sürəti  $\tau_{azad} = 0$  olduqda əldə olunur; qatılığın sonrakı artımı reaksiyanın sürətini dəyişmir. Belə şəraitdə maddələrin katalitik aktivliyi tam surətdə özünü biruzə verir.

Göstərilən təsəvvürlər çərçivəsində katalizatorun aktivliyi kimi katalitik reaksiyanın verilən temperaturda əldə oluna biləcək maksimal sürəti qəbul edilmişdir.

Belə təyin edilmə zamanı həqiqi katalitik aktivliyin tapılması üçün 2 yol vardır. Birincisi-reaksiya qarışığının tərkibinin dəyişməsi zamanı sürətin dəyişmədiyi (sıfır kinetik tərtibli) şəraitdə katalitik reaksiyanın sürətinin təcrübi yolla təyini. Güman olunur ki, belə şərtlər reaksiyaya daxil olan maddələrin yüksək qatdıqlarında və ya yüksək parsial təzyiqlərində və məhsulların reaksiya zonasından tez bir vaxtda çıxarılması zamanı realizə oluna bilər. Bu halda vacibdir ki, müşahidə olunan sürətin sabitliyi diffuziya ilə əlaqədar çətinliklərin aradan qaldırılması nəticəsində olmasın.

İkinci üsul həqiqi kinetik tənlik əsasında uyğun ekstrapolyasiya yolu ilə maksimal sürətin hesablanmasıdır.

Katalitik reaksiyanın sürətinin maksimal qiymət aldığı şəraiti eksperimental olaraq təyin etmək və kimyəvi reaksiyanı həmin şəraitdə həyata keçirmək çox çətin məsələdir. Katalitik reaksiyanın sürətinin ölçülməsi özü bir sıra eksperimental çətinliklərin öhdəsindən gəlməyi tələb edir: ölçmə izotermiki şəraitdə, katalizatorun səthinin stasionar halında və kütlə və istilik ötürülməsi

proseslərinin təsiri olmadığı halda, yəni, kinetik oblastda aparılmalıdır. Nəzərə almaq lazımdır ki, reaksiyanın müşahidə olunan sürəti, əks istiqamətdə reaksiyanın getməsi və məqsədli məhsulun sonrakı çevrilmələri nəticəsində dəyişə bilər.

Reaksiyaya girən maddələrin qatılığının bütün qiymətləri üçün reaksiyanın sürətini ifadə edən doğru kinetik tənliyin müəyyənləşdirilməsi zamanı da xeyli çətinliklər meydana çıxır.

Bununla əlaqədar olaraq, bərk cismin həqiqi katalitik aktivliyinin miqdarı cəhətdən təyini mürəkkəb eksperimental məsələyə çevrilir. Buna görə də, hər bir konkret halda həmin xarakteristikam bilməyin nə dərəcədə vacib olduğunu aydın təsəvvür etmək lazımdır. Məsələn, verilən kimyəvi reaksiyanın praktiki olaraq həyata keçirilməsi üçün katalizatorun seçilməsi zamanı həmin reaksiyanın qanəddici şərtlər daxilində həyata keçirilə biləcəyi sürətini bilmək kifayətdir.

Reaktorların hesabı və proseslərin optimallaşdırılması üçün kimyəvi reaksiyanın sürətinin reaksiya mühitinin lazım olan tərkib intervalında reagentlərin qatılığından asılılığını ifadə edən kinetik tənliklərin olması tələb olunur.

Başqa sözlə, göstərilən hər iki halda katalizatorun həqiqi aktivliyi haqda məlumatın olması praktiki məsələnin həllini şərtləndirmir.

Katalizin fundamental problemlərinə gəldikdə isə, vəziyyət kökündən dəyişmiş olur. Məsələn, bərk cisimlərin katalitik aktivliyinin onların kimyəvi və faza tərkibindən asılılığının öyrənilməsi, qatıqların təsir təbiətinin öyrənilməsi, katalitik aktivlik ilə maddənin digər substansional xassələri arasındakı funksional əlaqənin, katalitik təsir mexanizminin müəyyən edilməsi və s. zamanı vəziyyət kökündən dəyişir. Sonuncu məsələnin həlli üçün həqiqi katalitik aktivliyi bilmək zəruridir. Həmin kəmiyyətlərin təyin edilməsinin eksperimental çətinlikləri, bu məqsəd üçün dəqiq olmayan və qabaqcadan müvəffəqiyyətsizliyə düşər olacaq metodların tətbiq edilməsinə bəraət qazandıra bilməz.

Hər bir katalizatorun aktivliyinin müqayisəsi üçün onun aktiv mərkəzlərinin sayının hesablanması daha düzgün olardı. Lakin işlək aktiv mərkəzlərin sayını dəqiq təyin etmək olduqca mürəkkəb

olduğundan çox nadir hallarda hesablanmış aktivlikdən istifadə olunur.

Yuxarıda göstərilən üsulla təyin olunan xarakteristika katalizatorun həqiqi, mütləq və ya xüsusi aktivliyi adlandırıla bilər. Həmin kəmiyyətin mühüm xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, o təkcə katalizatorun özünün tərkibi və quruluşu ilə müəyyən olunur və sabit temperaturda müəyyən bir kəmiyyətdir.

Katalitik reaksiyanın ixtiyari seçilən şərtlər daxilində həyata keçirilməsi zamanı, bu şərtlər standartlaşdırılsa belə, katalizatorun kimyəvi reaksiyanı sürətləndirmək qabiliyyəti tam şəkildə üzə çıxmır. Belə şəraitdə katalitik reaksiyanın sürəti katalizatorun həqiqi aktivliyini yalnız qismən əks etdirir. O səbəbdən də belə xarakteristikam zahiri və ya nisbi aktivlik adlandırmaq məqsədəuyğun olardı, çünki, onun qiyməti standart kimi seçilmiş şəraitdən asılı olur.

Katalizatorun zahiri (nisbi) aktivliyi həmişə onun həqiqi (xüsusi, mütləq) aktivliyindən kiçik olur. Bununla belə, kataliz üzrə ədəbiyyatlarda qəbul olunmuş terminologiyaya əsasən, gələcəkdə zahiri (nisbi) aktivliyi sadəcə olaraq aktivlik adlandıracağıq və yaddan çıxarmaq lazım deyildir ki, o, katalizatorun həqiqi (xüsusi, mütləq) aktivliyi anlayışından fərqlidir.

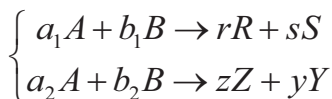
Mürəkkəb katalitik kimyəvi çevrilmələrin əksəriyyəti adətən, bir neçə termodinamik mümkün istiqamət üzrə müxtəlif proses məhsullarının alınması ilə baş verir. İstifadə olunan katalizatorun **seçiciliyindən** asılı olaraq vahid sistem üzrə termodinamik mümkün proses reaksiyaların sürətləndirilməsinə katalizator müxtəlif təsir effekti göstərir.

Katalizatorun **seçiciliyi** və ya **selektivliyi** proses zonasında müşahidə olunan əlavə reaksiya sürətləri ilə müqayisədə əsas reaksiya sürətinə seçici təsiri ilə müəyyənləşir.

**Katalizator selektivliyini** miqdarı olaraq proses selektivliyinə analogi olaraq, inteqral və differensial formada qiymətləndirmək olar.

Selektivlik – ümumi formada prosesin başlanğıc vəziyyətindən ( $\tau_0$ ) reaksiya sonuna ( $\tau_s$ ) qədər bütün keçidləri nəzərə alan kəmiyyət şəklində ya da prosesin istənilən anı üçün sistemdə ehtimal olunan çevrilmələrin effektivliyini xarakterizə edən göstəricidir.

Ümumi selektivlik ( $\varphi$ ) reagentin məqsədli istiqamət üzrə sərf olunan miqdarının prosesə sərf olunan ümumi miqdarına olan nisbəti ilə təyin olunur. Differensial selektivlik ( $\varphi'$ ) isə reagentin məqsədli məhsula çevrilmə sürətinin onun proses müddətində ümumi sərf olunma sürətinə olan nisbəti ilə müəyyənləşdirilir. Əgər proses zonası üzrə məqsədli  $R$  məhsulun alınması  $A$  və  $B$  reagentləri bazasında növbəti mexanizm üzrə baş verərsə,



$R$  - məhsuluna görə prosesin differensial selektivliyi ( $\varphi'$ ),

$$\varphi' = \frac{|\mathcal{G}_{A \rightarrow R}|}{\sum \mathcal{G}_A} \quad (5.24)$$

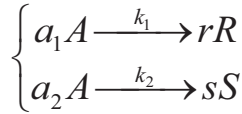
ifadəsi ilə təyin olunacaq. Bu halda aktiv  $A$  reagentinin  $R$  məhsuluna çevrilən miqdarı -  $n_{A \rightarrow R}$ , proses zonasından çıxan məhsul qarışığında qalan miqdarı -  $n_A$  olarsa, onda prosesə sərf olunan ümumi miqdar -  $(n_A^0 - n_A)$  fərqi ilə, ümumi selektivlik ( $\varphi$ ) isə

$$\varphi = \frac{n_{A \rightarrow R}}{n_A^0 - n_A} \quad (5.25)$$

təyinatı ilə müəyyənləşəcək. (5.24) ifadəsindən göründüyü kimi istənilən proses üçün selektivliyin qiymətləndirilməsi və əsas göstəricilərin əlaqəli tənzimlənməsini məqsədli istiqamət üzrə çevrilmənin kinetik modeli və ümumi kinetik model əsasında nizamlamaq olar.

Məs., əgər proses zonasında iştirakçı aktiv  $A$  - reagentinin

paralel mexanizm üzrə məqsədli –  $R$  və əlavə –  $S$  məhsuluna çevrilməsi müşahidə olunarsa, prosesin mexanizmini ümumi halda



yazılışı ilə təsvir etmək olar. Bu halda əsas istiqamət üzrə  $A$  reagentinin çevrilmə sürəti ( $v_{A \rightarrow R}$ ).

$$v_{A \rightarrow R} = \left| -\frac{dC_A}{d\tau} \right|_{A \rightarrow r} = k_1 C_A^{n_1}$$

Ümumi sürət isə,

$$\sum \mathcal{G}_{A \rightarrow R} = \left| -\frac{dC_A}{d\tau} \right| = k_1 C_A^{n_1} + k_2 C_A^{n_2}$$

ifadələri ilə müəyyənləşəcək.

Nəticələri (5.24) ifadəsində nəzərə alsaq differensial selektivliyi,

$$\varphi^1 = \frac{k_1 C_A^{n_1}}{k_1 C_A^{n_1} + k_2 C_A^{n_2}} \quad (5.26)$$

təyinatı ilə hesablamaq olar.

Katalitik proseslərin gedişində mümkün istiqamətlər üzrə aktivləşmə enerjisi ( $\Delta E$ ) və tərtiblər fərqi ( $\Delta n = n_2 - n_1$ ) iştirakçı konsentrasiya ilə paralel olaraq həm də katalitik aktivliyə görə funksional  $[f(C_i, A_K)]$  formada dəyişir. Ona görə də kinetik model tərtibatında və selektivliyin konsentrasiyaya və temperatura görə paylanmasında katalitik aktivliyi nəzərə almaq lazımdır.  $A_K$ -nın mümkün istiqamətlər üzrə təsirinin  $\Delta E$  və  $\Delta n$  göstəricilərinin

dəyişən qiymətlərinə görə aşkar izləndiyini qəbul etsək selektivliyin qatılıq ( $C_A$ ) və temperatura görə paylanmasını aşkarlamaq olar. Aşkar təyinat üçün (5.26) ifadəsinin

$$\varphi' = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot C_A^{\Delta n}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2^0 \exp(-E_2 / RT)}{k_1^0 \exp(-E_1 / RT)}}$$

yazılış formasından istifadə etsək, sonrakı nəticələr alınır:

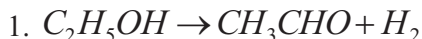
$$\frac{d\varphi'}{dC_A} = - \frac{\Delta n \frac{k_2}{k_1} \cdot C_A^{\Delta n-1}}{\left(1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot C_A^{\Delta n-1}\right)^2} \quad (5.27)$$

$$\frac{d\varphi'}{d\tau} = \frac{\frac{\Delta E}{RT^2} \cdot \frac{k_2}{k_1} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)}{\left[1 + \frac{k_2^0}{k_1^0} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)\right]^2} \quad (5.28)$$

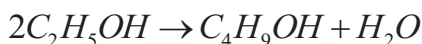
Nəticələrin analizindən məlum olur ki,  $\Delta n < 0$  halı müşahidə olunursa, reagent konsentrasiyasının artması ilə əsas reaksiyanın sürəti əlavə çevrilmə ilə müqayisədə daha yüksək olur. Əksinə  $\Delta n > 0$  halında isə əsas məqsədi reagentin nisbətən aşağı qatılığını təmin edir.

(5.28) ifadəsindən məlum olur ki, eyni tərtibli paralel çevrilmələr sistemində  $\Delta E = E_1 - E_2 > 0$  halı müşahidə olunursa, temperaturun artması ilə differensial selektivlik artır. Əks halda ( $\Delta E < 0$ ) isə  $\varphi'$ -in artırılması temperaturun azaldılması ilə tənzimlənir. Bütün hallarda əməliyyat parametrlərinin prosesə uyğun termodinamik mümkün intervalında aparılır.

Məsələ burasındadır ki, eyni bir reaksiya mühitində bir çox reaksiyalar termodinamiki cəhətdən mümkündür və istifadə olunan katalizatorlardan asılı olaraq müxtəlif sürətlə həyata keçirlər. Bu müxtəliflik çox böyük ola bilər: termodinamiki mümkün reaksiyaların bəzilərinin sürəti praktiki olaraq sıfıra bərabər olduğu halda, digərləri çox sürətlə gedə bilər. Məsələn, etanolun iki cür parçalanma reaksiyasını güman etmək olar:



Bu reaksiyaların hər ikisi termodinamiki mümkündür. Əgər mis katalizatoru istifadə olunursa, əsasən, dehidrogenləşmə reaksiyası gedir. Katalizator kimi  $\gamma - Al_2O_3$  istifadə olunduqda isə spirt dehidratasiya olunur. Digər katalizatorlar istifadə etməklə, etil spirtinin daha mürəkkəb çevrilmələrinə nail olmaq olar. Belə ki, *Na* iştirakında butanol alınır:



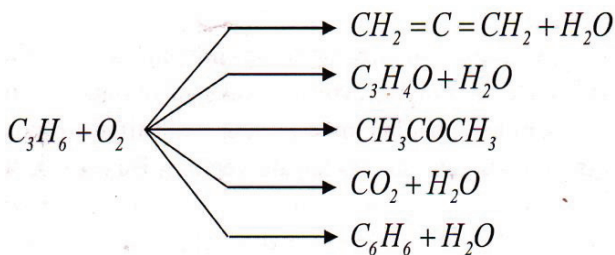
mürəkkəb  $ZnO - Al_2O_3$  katalizatoru istifadə etməklə isə etil spirtindən divinil almaq olar:



Bir sistemdə çoxlu sayda reaksiyanın eyni zamanda baş verməsinin termodinamiki mümkünlüyü neft kimya prosesləri üçün xarakterikdir. Bu xeyli dərəcədə üzvi maddələrin izomerliyi ilə və eyni bir homoloji sıralanan nümayəndələrinin xassələrinin yaxınlığı ilə əlaqədardır.

Buna misal olaraq, propilen və oksigen molekulları arasında geniş temperatur intervalında termodinamiki mümkün olan reaksiyalar göstərilmişdir:





Həmin reaksiyalar sistemin Hibbs enerjisinin xeyli dərəcədə azalması ilə müşayiət olunur ki, bu da onların praktiki olaraq dönməzliyini təmin edir.

Göstərilən reaksiyalardan hansının daha böyük sürətlə getməsi, birinci növbədə, istifadə olunan katalizatorundan asılıdır. Mürəkkəb *FeSb* katalizatoru üzərində propilenin oksidləşməsi nəticəsində əsasən akrolein, *CoMo* katalizatoru üzərində - akrolein və akril turşusu, *SnMo* katalizatoru üzərində - aseton, *VSb* katalizatoru üzərində-heksadien və benzol alınır, *Pt* - katalizatoru üzərində isə dərin oksidləşmə baş verir.  $\text{C}_3\text{H}_6$ -nın propilen oksidə və ya allənə oksidləşməsi reaksiyalarının sürətini xeyli dərəcədə artırmağa imkan verən və bu zaman propilenin digər oksidləşmə reaksiyalarını sürətləndirən katalizatorlar hələ müəyyən olunmamışdır.

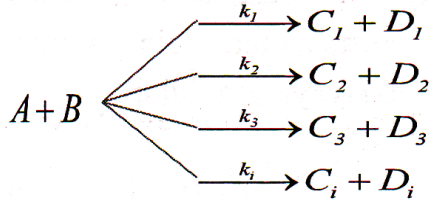
Konkret olaraq seçilmiş şəraitdə termodinamiki mümkün reaksiyalar sırasında, bir qayda olaraq, yalnız biri məqsədli məhsulun alınmasını təmin edir və buna görə də arzu olunandır. Kənar reaksiyalar nəticəsində əlavə maddələr almır. Bu da məqsədli məhsulun təmizlənməsi üçün çox zəhmət tələb edən əlavə əməliyyatların aparılması zərurətini yaradır. Buna görə də, katalizatorların seçilməsi və onların praktiki istifadə olunması üçün seçicilik və ya selektivlik çox vacibxarakterfisiqadır.

Katalizatorların təsir xarakterinə görə iki tip seçiciliyi ayırmaq olar:

1. Reaksiyanın istiqamətinə görə seçicilik (direction's selectivity); 2. Reaktanta görə seçicilik (reactant's selectivity).

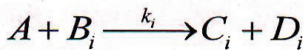
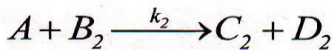
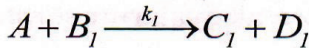
Birinci tip seçicilik o halda olur ki, yuxarıda etanolun və propilenin oksidləşməsi misalında göstəriləyi kimi, reaksiya sistemi

ilkin vəziyyətdə bir neçə maddədən təşkil olunub və onlar bir-biri ilə reaksiyaya girərək müxtəlif maddələr əmələ gətirir. Bu halda katalizator eyni maddələrin qarşılıqlı təsirini termodinamiki mümkün olan hər hansı bir istiqamətə yönəldir. Bu vəziyyət sxemdə göstərilmişdir:



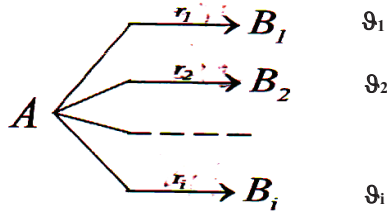
Burada eyni maddələr ( $A$  və  $B$ ) qarşılıqlı təsirdə olur, ancaq, reaksiyanın gedəcəyi istiqamət və qarşılıqlı təsir nəticəsində alınan məhsullar ( $C_1$  və  $D_1$  və ya  $C_2$  və  $D_2$ ), istifadə olunan katalizatorun asılıdır ( $k_1$  və ya  $k_2$  və ya  $k_3 \dots$ ).

Katalizatorun ikinci tip seçiciliyi o sistemdə özünü göstərir ki, orada eyni bir  $A$  maddəsi müxtəlif  $B_1, B_2, B_3$  maddələri ilə reaksiyaya girə bilər və bu aşağıdakı sxemdə göstərilmişdir:



$A$ -nın bu maddələrdən hansı ilə daha çox reaksiyaya girəcəyi istifadə olunan katalizatorlardan asılıdır. Bu cür yüksək seçiciliyə malik olan katalizatorlar təmizləmə proseslərində geniş tətbiq olunurlar.

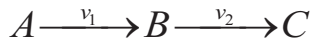
Əgər sistemdə  $i$  sayda paralel reaksiya  $v_g$  sürəti ilə gedirsə,



prosesin seçilmiş reaksiyaya görə diferensial seçiciliyi

$$\varphi_i = \frac{v_i}{\sum v_i}$$

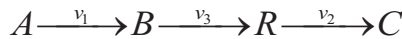
Əgər məqsədli məhsul proses şəraitində sonrakı çevrilmələrə məruz qalırsa, bu çevrilmənin sürəti də nəzərə alınmalıdır. Belə ki, ardıcıl



reaksiyası üçün  $B$  və  $C$  maddələrinə görə seçicilik

$$\varphi_B = \frac{v_1 - v_2}{v_1} \quad \text{və} \quad \varphi_C = \frac{v_2}{v_1}$$

Əgər sistemdə paralel-ardıcıl çevrilmələr baş verirsə,



$B$  maddəsinə görə seçicilik

$$\varphi_B = \frac{v_1 - v_2}{v_1 + v_3}$$

$$\varphi_C = \frac{v_2 + v_3}{v_1 + v_3}$$

olacaq.

Beləliklə, prosesin diferensial seçiciliyinin hesabı üçün məqsədli məhsulun əmələ gəldiyi və sərf olunduğu bütün reaksiyalar dəqiq məlum olmalıdır.

Real katalitik proseslərdə məhsullar arasındakı genetik əlaqə daha mürəkkəb ola bilər və bu da katalitik prosesin seçiciliyinin hesablanması zamanı belə sadə nisbətlərdən istifadə etməyə heç də həmişə imkan vermir.

Prosesin inteqral seçiciliyi prosesdə alınan məqsədli məhsulun miqdarının, onun kimyəvi reaksiya tənliklərinə görə alın biləcək miqdarına olan nisbətini göstərir.

Prosesin həm diferensial, həm də, inteqral seçiciliyi, katalizatorun özünün seçiciliyindən başqa, prosesin həyata keçirilmə şəraitindən asılıdır. Belə asılılığın konkret forması katalitik reaksiyaların kinetik tənlikləri, onların aktivləşmə enerjisi və mümkün diffuziya çətinlikləri ilə müəyyən olunur.

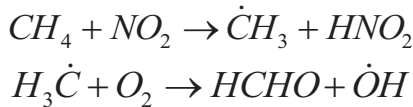
Yekun olaraq məlum olur ki, **selektivlik**, ancaq seçilmiş katalizatordan yox, eyni zamanda proses şəraitindən, hidrodinamik hal dəyişməsindən, mübadilə keçidlərindən və s. asılıdır.

### 5.3. Homogen katalitik texnoloji proseslərin kinetikasının modelləşdirilməsi

Kimyəvi-texnoloji sistemin iştirakçı komponentləri və katalizator proses müddətində eyni faza halını saxlamaqla reallaşırsa, mümkün çevrilmələr homogen-katalitik proses kimi qəbul olunur. Bu növ proseslərin sürət təyinatında iştirakçı konsentrasiyaların ( $C_i$ ) ilkin kimyəvi potensialının ( $\mu_i^0$ ) katalitik təsir effekti hesabına dəyişməsi ( $\Delta\mu_i$ ) proses müddətində ( $\tau$ ) işçi həcm ( $V$ ) üzrə əsas kimi qəbul olunur. Hansı ki, seçilmiş katalizatorun aktivliyini ( $A_K$ )

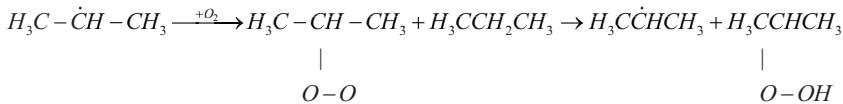
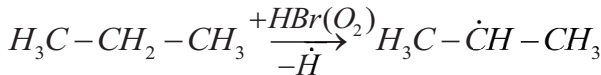
və selektivliyini ( $\phi$ ) uyğun prosesə görə tənzimləməyə imkan verir. Belə halda kinetik model tərtibatı aparılarkən ehtimal mexanizmləri bazasında hər bir mərhələ üzrə katalizatorun işçi konsentrasiyası, aktivləşmiş mərkəzlərin çevrilmələri və məhsula keçid mərhələsi nəzərə alınır. Kimya sənayesində qaz və maye fazalı homogen-katalitik proseslərə daha çox rast gəlinir [7, 20, 22].

Məs., qaz fazalı homogen-katalitik reaksiyalardan metanın ( $CH_4$ ) -  $NO_2$  katalizatoru iştirakında formaldehidə oksidləşməsinə göstərmək olar.

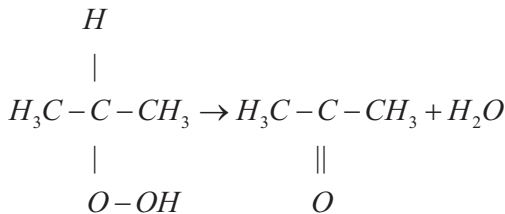


Adi oksidləşmə ilə müqayisədə prosesin aktivləşmə enerjisi ( $E = 30 \text{ kkal/mol}$ ) xeyli aşağı düşür.

Əksər hallarda karbohidrogenlərin qaz fazalı oksidləşməsi zəncirvari radikal mexanizmlə baş verir. Məs., propanın  $HBr$  iştirakı ilə oksidləşməsinin növbəti mexanizmi müəyyənləşdirilib:



Hidroperoksid dehidratlaşma ilə asetona çevrilir:



KTP-nin katalitin maye fazada aparıldığı halda maye fazalı

homogen katalizdə reaksiyalar sistem üzrə enerjinin tarazlıq paylanmasını pozmadan katalizator ilə aralıq əlaqə yaradan çevilmələrlə baş verir. Maye fazada və məhlullarda katalitik reaksiyaların əksəriyyəti ion mexanizmi ilə iştirakçı maddələr, katalizator və ya aralıq yüklü strukturların iştirakı ilə baş verir.

Məhlullarda homogen kataliz proseslərindən hərtərəfli araşdırılan **heterolitik** çevrilmələrdir. Bu sahədən turşu-əsas katalizi ilə öyrənilən izomerləşmə, hidrotasiya, dehidratlaşma, alkilləşmə, oliqomerləşmə və bir çox başqa prosesləri göstərmək olar. Qeyd olunan proseslərdə mexanizm keçid halında katalizatorun aktiv komponentlə protolitik əlaqəsi ilə müəyyənləşir.

Məsələn, turş mühitdə mürəkkəb efirlərin hidrolizi reaksiyasında aşağıdakı kinetik asılılığın olması müəyyən olunmuşdur:

$$v_H = k_H [S] [H_3O^+]$$

qələvi məhlullarda isə

$$v_{OH} = k_{OH^-} [S] [OH^-]$$

olur.

Ümumi halda qeyri-katalitik reaksiyaların getməsinə nəzərə alsaq, onda reaksiyanın sürəti:

$$v_H = k_0 [S] + k_{H^+} [S] [H_3O^+] + k_{OH^-} [S] [OH^-] = k [S]$$

burada,

$$k = k_0 + k_{H^+} [H_3O^+] + k_{OH^-} [OH^-]$$

Bildiyimiz kimi,

$$[H_3O^+][OH^-] = K_D$$

sabitdir.

Onda,

$$k = k_0 + k_{H^+} [H_3O^+] + \frac{k_{OH^-} K_D}{[H_3O^+]}$$

Turş mühit üçün ikinci ifadəyə nisbətən birinci və üçüncü ifadəni nəzərə almamaq olar.

Tənliyi loqarifmlədikdə,

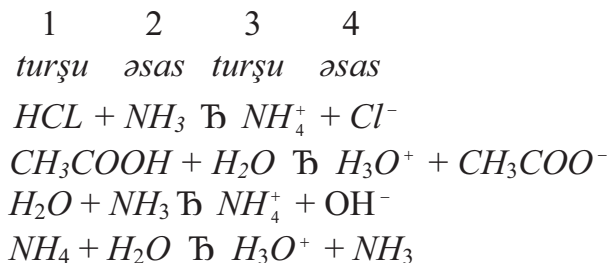
$$\lg k = \lg k_{H^+} + \lg [H_3O^+] = \lg k_{H^+} - pH$$

Qələvi mühit üçün isə birinci və ikinci ifadəni nəzərə almamaq olar, onda,

$$\lg k = \lg k_{OH^-} + \lg K_D - \lg [H_3O^+] = \lg(k_{OH^-} \cdot K_D) + pH$$

Kataliz sahəsində aparıcı mütəxəssis olan ADNSU-nun professoru Keykavus Əcəmovun qeyd etdiyi kimi katalitik reaksiyaların sürəti təkcə hidrogen ionlarının qatılığından asılı deyildir, dissosiasiya olunmamış zəif turşu molekullarının, turşu ionlarının qatılığından və neytral duzlardan da asılı olur [22]. Beləliklə, dəqiq və ardıcıl tədqiqat nəticələri göstərir ki, ilk nəzəriyyəyə yenidən baxılmalıdır. Qeyd olunmuşdur ki, praktiki olaraq bütün həll olmuş hissəciklər dissosiasiya olunmuş və dissosiasiya olunmamış formada katalitik təsirdə olurlar. Burada qeyd etmək lazımdır ki, neytral duzların təsiri («duz effekti») hələ aydınlaşdırılmamış qalmışdır.

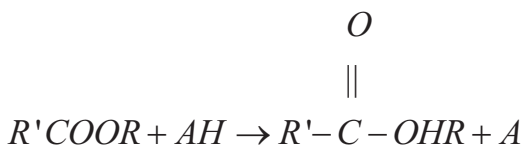
Katalizin bu bölməsində müəyyən qanunauyğunluq yaradan **Lyuis** və **Brensted** olmuşlar. Brenstedə görə müvafiq akseptora proton verən maddə turşu, protonu əlaqələndirən maddələr isə əsas adlanırlar. Bu da müasir təyində proton və ya «brensted» turşu anlayışını ifadə edir. Protolitik mübadilədə həmişə turşu və əsas iştirak edir və mübadilə məhsulu da turşu və əsas olur. Məsələn:



Turşu - əsas katalizi nəzərdən keçirdikdə iki maddə  $H_3O^+$  və  $OH^-$  ilə məhdudlaşmaq olmaz. Katalitik aktivliyə başqa turşu və əsaslar da malikdirlər, yəni reaksiyaya girən maddəyə proton verib və ya almaq qabiliyyətinə malik maddələr protolitik sxemə müvafiq mübadilədə ola bilər. Məsələn, turşu-kataliz sistemində hidroliz və dehidrotasiya növbəti mexanizmlə verilir.

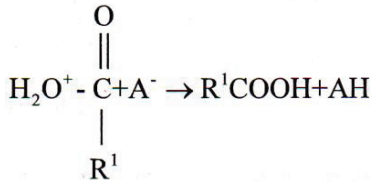
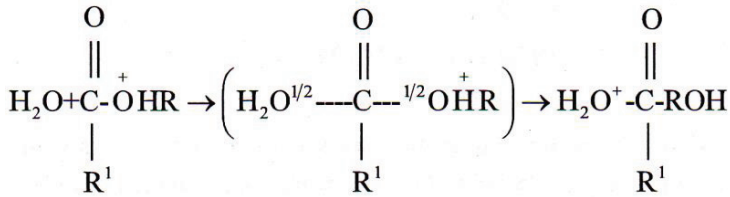
### Mürəkkəb efirlərin hidrolizi

Birinci mərhələdə katalizatorun protonu efir molekuluna birləşməsidir:

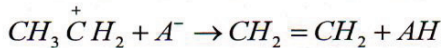
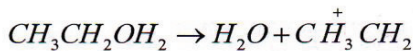
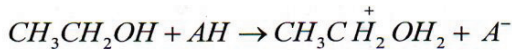


Əmələ gəlmiş ion su ilə nukleofil əvəz etmə tipində əlaqələnir və sonradan katalizator regenerasiya olunur.

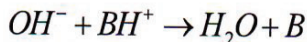
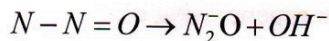
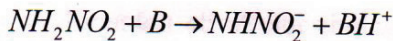




### Spiritin dehidratasiyası



Əsas kataliz iştirakında çevrilməyə nitramidin parçalanmasını misal göstərə bilərik:



Bu deyilənləri nəzərə alaraq turşu-əsas katalizi üçün reaksiyanın sürət sabitinin ümumi şəkildə belə ifadə olunması daha məqsəduyğun olur:

$$k = k_0 + \sum_i k_{b_i} [A_i H] + \sum_i k_{o_j} [B_i]$$

Bu tənlikdə məhlulda olan bütün turşu və əsasların qatdıqları nəzərə alınmışdır.

#### 5.4. Heterogen-katalitik proseslərin kinetik modelləşdirilməsi

KTP-in reallaşdırılmasında texnoloji sistemin xammal komponentləri və seçilmiş katalizator müxtəlif fazalı olarsa, hadisə heterogen-katalitik proses kimi qəbul olunur. Eləcə də faza dəyişikliyi proses gedişində müşahidə oluna bilər. Bərk katalizator iştirakı ilə aparılan heterogen proseslərin gedişində heterogen-katalitik reaksiya çoxmərhələli keçidlərlə katalizator səthində baş verir. Bu halda katalitik reaksiyanın ümumi sürəti fiziki və kimyəvi təbiətinə görə fərqlənən müxtəlif mərhələlərin məxsusi sürət yekunu ilə müəyyənləşir.

Məsələnin aşkar təyinatını fiziki təsviri növbəti sxemdə verilmiş bərk katalizator dənəciyi səthində qaz fazalı reagentlərin çevrilməsi misalında araşdıraraq:

Burada, I – katalizator səthinə ötürülən qaz axını; II – səthin qaz örtüyü; III – katalizator daxili məsamələr; A – ilkin reagent; R – reaksiya məhsulu.

Məsaməli katalizator dənəciyinin qaz fazalı reagentlə qarşılıqlı təsir prosesinin mümkün mərhələlərini araşdıraraq;

- Xarici diffuziya mərhələsində qeyri-katalitik heterogen proseslərdə olduğu kimi qaz fazalı reagentin katalizatorun xarici səthi üzrə diffuziyası başlayır. Prosesin gediş müddəti xarici qaz örtüyündə məhsul konsentrasiyanın ( $C_R$ ) reagent qatılığını tamamladığı dövrlə müəyyənləşir.

Daxili diffuziya halında qaz fazalı reagent molekullarının əksəriyyəti katalizator məsamələrinin daxilinə diffuziya olunur. Məlumdur ki, hadisənin qanunauyğunluqları Fik nəzəriyyəsinin qanunları ilə müəyyənləşir.

- Reagent və məhsul molekullarının fiziki və kimyəvi

adsorbsiyasının sürəti qarşılıqlı tənzimləmə ilə nizamlanır.

- Katalizator səthində məhsulun ( $R$ ) desorbsiyası katalizatorun məxsusi xassələri və şəraitlə müəyyənləşir. Adsorbsiya olunan məhsul və adsorbentin energetik əlaqəsi elə tənzimlənir ki, həcmdə desorbsiya çətinliyi yaranmasın;

- Qaz fazalı məzulların katalitik məsamələrdən xarici katalizator səthinə diffuziyası ilə baş verən əks daxili diffuziya və katalizator səthindən ətrafa ötürmə. Bu halda hərəkətverici qüvvə reaksiya məhsullarının qatılıq qradientidir.

Hadisələr ya eyni faza daxilində, ya da fazaların ayrılma sərhəddində qatılıqlar fərqi hesabına baş verir. Komponentlərin ötürülməsində gecikmə prosesin özünü ləngidir. Məsələn, diffuziyanın ləngiməsi proses şəraitindən, katalizatorun quruluş və aktivliyindən, komponentlərin qatılığından, mübadilə hallarından və s. asılıdır.

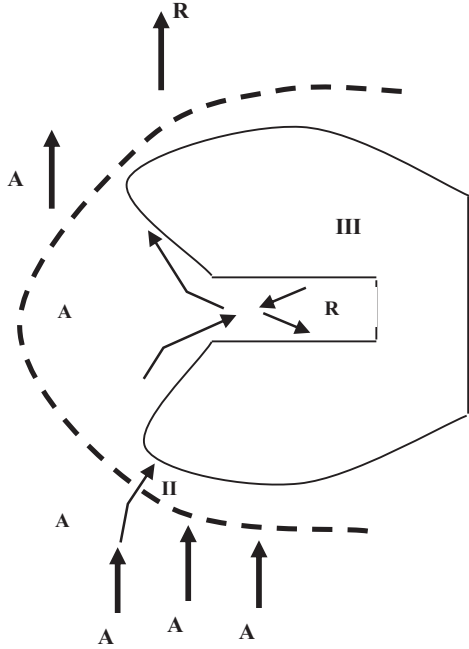
Bunları nəzərə alaraq, heterogen-katalitik proseslərin getmə sahəsini belə fərqləndirmək olar:

- Kinetik sahə – diffuziya mərhələsi kimya mərhələsindən daha sürətlə gedir;

- Xarici diffuziya sahəsi – xarici ləngiyir;

- Daxili diffuziya – daxili diffuziyanın nisbətən ləngidiyi hal;

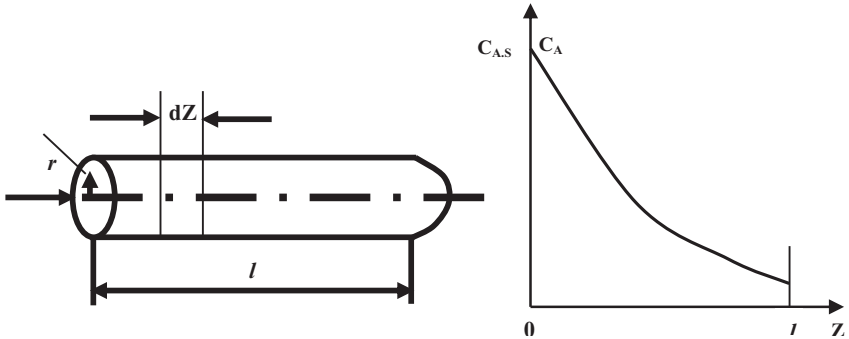
- Keçid sahəsi müxtəlif hal dəyişmələri ilə müşahidə olunur və sürətlərin nisbi tamamlanması ilə baş verir.



Yekun olaraq, toplanmış informasiyaların analizindən məlum olur ki, heterogen-katalitik çevrilmələrin kinetikası mexanizm əsasında formalaşdırılır.

Elementar reaksiyaların stexiometrik tənlikləri yazılır və yekun stexiometrik tənlik ayrı-ayrı mərhələlərin vahid sisteminə gətirilir.

Nəzərə almaq lazımdır ki, heterogen katalizatorların eyni sistem üzrə təsiri effektivliklərinə görə fərqlənir. Bu göstərici effektivlik əmsalı ( $E$ ) kimi qəbul olunur. Hansı ki, reagentin katalizator məsələləri üzrə orta paylanma sürətinin maksimal sərf olunma sürətinə nisbəti ilə müəyyənəşir. Effektivlik əmsalının təyinat ifadəsini daxili strukturu silindrik formalı  $r$  - radiuslu,  $l$  ölçülü məsələrdən ibarət olan katalizator səthində baş verən bir tərtibli  $A \rightarrow R$  prosesi üzərində araşdırıq. Hadisənin fiziki gedişi və reagent konsentrasiyasının məsələlər boyunca paylanmasını sxematik olaraq belə təsvir etmək olar:



Məlumdur ki, katalizatorun aktiv  $S$  səthində  $K_S$  sürət sabiti ilə müşahidə olunan kimyəvi çevrilmənin təsvir olunan sxem üzrə sürəti,

$$g_{rA} = -\frac{1}{aS} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} = k_S C_A \quad (5.29)$$

ifadəsi ilə müəyyənləşəcək. Bu halda  $l$  məsamə keçidi boyunca daxili diffuziyanın əks təsiri hesabına  $A$  reagentinin qatılıq azalması baş verir. Ona görə də başlanğıc və məsamə keçidinin son halı reaksiya sürətinə görə fərqlənir. Konsentrasiyası katalizator məsamələri üzrə paylanan reagentin maksimal sərf olunma sürəti xarici səth qatılığına  $C_{A.S.}$  uyğun gəlir:

$$-\frac{1}{a} \left( \frac{dn_A}{d\tau} \right)_{\max} = k_S S C_{A.S.}$$

burada,  $S = 2\pi r l$ .

## VI FƏSİL

### MÜBADİLƏ PROSESLƏRİNİN KİNETİK MODELLƏŞDİRİLMƏSİ

Kimya texnologiyasında proseslərin əsas göstəriciləri məqsədli məhsulun ötürülmə sürətinin funksiyası kimi dəyişir. Sistemin hal dəyişmələri (məs., tarazlıq halı) proses istiqamətində kütlə və enerji mübadilələri ilə müəyyənləşir. Bu hal hər bir faza koordinatında və fazalararası keçid hallarında aşkar müşahidə olunur. Mübadilənin əsas göstəricisi kimi kütlə və enerji ötürməsi proseslərinin hərəkətverici qüvvəsi qəbul olunur. Hansı ki, sistem üzrə tarazlıq halından kənar çıxma dərəcəsi ilə mütənasib dəyişir. Dəyişmə dərəcəsi təsir faktorlarının  $(T, P, C_i, \tau, \dots, X_i)$  sistem üzrə paylanması ilə yanaşı qarşılıqlı təsirdə olan iştirakçı fazaların aqreqat halından (qaz, bərk-qaz, bərk-mye, maye-qaz, maye-maye) asılıdır. Beləliklə, texnoloji proseslərin gedişi əksər hallarda fiziki-kimyəvi xassələrinə görə fərqlənən iştirakçı axınların mübadilə halları ilə müşahidə olunur [5, 8, 19].

Fiziki mahiyyətinə görə sistemin mübadilə prosesləri fazalar sərhədi daxilində və hərəkətdə olan fazalar səthi üzrə fərqlənir. Ona görə də hadisənin analitik təyinatında hər bir fazada və ümumi sistemdə ehtimal koordinatları üzrə xətti paylanma sürətləri  $\mathcal{G}_{x,y,z}$

və qatılıq qradiyenti  $\left[ \frac{\partial C_i}{\partial (X, Y, Z)} \right]$  mütləq nəzərə alınır. Əgər

proses  $\mathcal{G}_r$  sürəti ilə baş verən kimyəvi çevrilmələrin iştirakı ilə baş verirsə, sistemin enerji və kütlə mübadiləsi ümumi formada

$$\begin{aligned} \frac{dC_i}{d\tau} = \mathcal{G}_r - \left( \mathcal{G}_x \frac{dC_i}{dX} + \mathcal{G}_y \frac{dC_i}{dY} + \mathcal{G}_z \frac{dC_i}{dZ} \right) + \\ + D \left( \mathcal{G}_x \frac{d^2 C_i}{dX^2} + \mathcal{G}_y \frac{d^2 C_i}{dY^2} + \mathcal{G}_z \frac{d^2 C_i}{dZ^2} \right) \end{aligned} \quad (6.1)$$

$$V \frac{d(C_p \int T)}{d\tau} = \mathcal{G}_0 C_p^0 \int T^0 - \mathcal{G} C_p \int T - \Delta H_2 V \mathcal{G}_r \pm K_T F_{i.d.} \Delta T_{i.d.} \quad (6.2)$$

ifadələri ilə müəyyənləşir.

(6.1) və (6.2) yazılış modelləri kimyəvi-texnoloji proseslərin gedişində ehtimal olunan kütlə və enerji axınlarının zamana ( $\tau$ ) görə paylanmasının konvektiv və diffuzion ötürmələr, eləcə də istilik effekti ( $Q_r = \Delta H_2 V \mathcal{G}_r$ ) və enerji mübadiləsi nəzərə alınmaqla ümumi yazılışını verir [5]. Yazılış modellərinin həlli vahid sistem üzrə başlanğıc və sərhəd şərtləri nəzərə alınmaqla aparılır. Əməliyyat proses zonasında ( $V$  həcmi)  $Q = f(\tau)$  energetik hal dəyişməsinin təsir sahəsi üzrə iştirakçı komponentlərin  $C_i = f'(\tau)$  qatılıq paylanmasının təyinatı istiqamətində aparılır.

Açıqlanma  $f(\tau)$  və  $f'(\tau)$  funksiyalarının struktur yazılışına uyğun seçilmiş riyazi həll metodlarının və münasib proqramların tətbiqi ilə reallaşdırılır [III fəsil, 18].

Məlum olur ki, istənilən KTP-in təşkili və idarə olunması işi ümumi riyazi modelin struktur tərkibi ilə müəyyənləşir. Hansı ki, tərkib üzrə iştirakçı funksiyaların əsas bazasını ümumi kinetik model təşkil edir [19]. Odur ki, ümumi kinetik modelin dəqiq açıqlanması proses müddətində ( $\tau = \bar{\tau}$ ) mümkün kimyəvi çevrilmələrlə yanaşı ehtimal olunan mübadilə prosesinin sürət ( $\mathcal{G}_m$ ) təyinatı ilə aparılır.

### 6.1. Kütlə mübadiləsi proseslərinin keçid halları

Kimyəvi-texnoloji proseslərin (KTP) təşkili və idarə olunması kimyəvi-texnoloji sistem (KTS) üzrə ehtimal olunan fiziki hal dəyişmələri və kimyəvi çevrilmələrin əsasını təşkil edən mübadilə proseslərinin vahid sistemdə məqsədli istiqamət üzrə araşdırılması ilə reallaşdırılır. Bu halda nəzərə almaq lazımdır ki, mübadilə hallarının daxili və xarici təsir faktoralarına ( $X_i$ ) görə paylanması bütün hallarda sistemin ümumi riyazi modelinin aşkarlanması ilə müəyyənləşdirilir. Hansı ki, mübadilə proseslərinin riyazi modeli

növbəti məsələləri reallaşdırmağa imkan verir; layihələşdirmə, optimallaşdırma, idarəetmə və proses zonası üzrə qanunauyğunluqların öyrənilməsi.

Tərtib olunmuş model şərait və konstruktiv parametrlərin mübadilə proseslərinə təsirini araşdırmağa imkan verir. Bundan əlavə sistem üzrə iştirakçı fraksiyaların optimal giriş və çıxışını təmin edən aparat strukturlarının optimal ölçülərini və energetik dəyişmələri ( $\Delta T$ ) əvvəlcədən müəyyənləşdirməyə imkan yaranır.

Hadisə zamanı kütlə mübadiləsinin analitik yazılışı material balansının tərtibatına əsaslanır. Bu halda nəzərə almaq lazımdır ki, iştirakçı, aktiv komponentin fazalardan biri üzrə dəyişən miqdarı onun keçid fazasında paylanan miqdarı ilə tarazlaşır.

$$-C_r dy = LdX \quad (6.3)$$

Burada,  $C_r$  və  $L$  - müxtəlif fazalarda maddə miqdarı,  $X$  və  $Y$  - uyğun fazalarda məqsədli komponentin qatılığıdır.

Nəzərə almaq lazımdır ki, istənilən prosesin gedişində mübadilə hallarının keçid sürətlərinin yaxınlaşması hadisənin tarazlıq halına qədər davam edir. Bu halda KTS üzrə mayelərin axını müxtəlif strukturlar arasında səviyyələr fərqi götürülünə qədər davam edir. İstilik axını isə nisbətən aşağı temperaturlu axın istiqamətində kontakt axınları üzrə energetik fərq götürülünə qədər müşahidə olunur. Əgər KTP duzların suda paylanması ilə baş verirsə, hadisə doymuş məhlul əmələ gələnə qədər, ionit iştirakı ilə baş verən hadisələrin gedişində isə, proses ionitin məqsədli komponent konsentrasiyası ilə doydurması ilə yekunlaşır. Tarazlıq şəraiti ilə xarakterizə olunan bu hal sistemin statistikasını göstərir və öyrənilən prosesin limit şəraiti kimi qəbul olunur. Bu texnoloji vəziyyət prosesin dayanması ilə müşahidə olunur [5].

KTP zamanı fazalar qaydasına görə sistemdə tarazlığı təmin edən parametrlər sayını əvvəlcədən qiymətləndirmək olar. Belə ki, iştirakçı komponentlərin ( $K$ ) və fazalar ( $F$ ) sayı məlum olarsa, tarazlıq halında sistemin iştirakçı parametrlərinin sayı ( $N$ ) növbəti ifadə ilə təyin olunur:



$$K + 2 = F + N \quad (6.4)$$

Məs., ikifazlı sistemlə xarakterizə olunan ( $F = 2$ ) kütlə mübadiləsi prosesləri üçün iki komponentli ( $K = 2$ ) texnoloji sistemin tarazlıq halı,

$$N = (K + 2) - F = 2$$

ifadəsinə əsasən cəmi iki parametrlə dəyişməsi ilə reallaşa bilər. Nəticəyə əsasən, tarazlıq növbəti parametrlər kombinasiyası ilə reallaşdırıla bilər:

$$X - P; \quad X - t; \quad Y - X$$

burada,  $t$  - temperatur,  $P$  - komponentin parsial təzyiqi,  $Y$  - komponentin fazalardan birindəki miqdarı,  $X$  - onun digər fazadakı tarazlıq konsentrasiyasıdır.

Tarazlıq əlaqəsini cədvəl, qrafik və tənlik formasında təsvir etmək olar. Məsələn, adsorbsiya prosesində tarazlığın analitik təsvirini Lenqmyür ifadəsi ilə aşkarlaya bilərik:

$$a = \frac{a_L \cdot b \cdot p^*}{a + b \cdot p^*} \quad (6.5)$$

burada,  $a_L$  - lay tutumu,  $p^*$  - parsial təzyiq,  $b$  - sabit,  $a$  - müxtəlif fazalarda məqsədli komponent konsentrasiyası.

Bərk sorbentlər iştirakı ilə baş verən proseslərin əksəriyyəti adsorbsiyanın dinamika qanunları əsasında formalaşır. Bu halda prosesin istənilən vaxt müddətində adsorbsiya həcmi üzrə emal dərəcəsinin təyinatı, həmçinin şəraitdən asılı olaraq, adsorbsiyanın sərbəst həcm və qranullar arasında paylanma dərəcəsi də nəzərə alınır.

Sorbsiya proseslərinin dinamikasını sistemdə komponentlərin bir-birilə nisbi qarışmasında ortaya çıxan fazalar arasında

komponentlərin fəza-vaxt-fəza paylanması kimi baxmaq olar. Sorbsiya dinamikasının model tərtibatında növbəti şərtlər gözlənilir;

- axının iştirakçı komponentlərindən ancaq biri adsorbsiya olunur;

- sıxılmayan hərəkətverici baza və adsorbsiya olunan maddənin elementar konsentrasiyası adsorbentin iştirakçı axın sıxlığını dəyişdirmir;

- axın hərəkəti bir istiqamətdə ( $X$ ) sabit orta sürətlə ( $U = const$ ) baş verir.

Bu halda adsorbsiya dinamikası növbəti tənliklər sistemi ilə ifadə olunur:

- material və istilik balans tənlikləri;
- adsorbsiya və istilikötürmənin kinetik modelləri;
- adsorbsiyanın tarazlıq tənlikləri (izotermələr)

Adsorbsiya şəraitindən asılı olaraq tarazlıq halı müxtəlif nəzəriyyələrlə xarakterizə olunur. (6.5) ifadəsindən görüldüyü kimi Lenqmyür nəzəriyyəsinə görə adsorbentin molekulunun adsorbentin aktiv səthi ilə dinamik qarşılıqlı təsiri nəticəsində tatarazlıq halı

$$a = \frac{a_m BP}{1 + BP} \quad (6.6)$$

ifadəsi ilə təsvir olunur.

Burada,  $a_m$  - monolay tutumu;  $P$  - parsial təzyiq.

$$B = \frac{a_0 \exp(q_m / kT)}{K_0 (2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \quad (6.7)$$

Burada,  $m$  - molekul kütləsi,  $K$  - Bolsman sabiti,  $T$  - mütləq temperatur,  $a_0$  - kondensasiya əmsalı,  $K_0$  - entropiya əmsalı,  $q_m$  - molekulun adsorbsiya istiliyi.

Yüksək temperaturlu xətti izoterm hallarında tarazlıq halı

Henri nəzəriyyəsi ilə müəyyənləşir:

$$H = \frac{a}{C^*} \quad (6.8)$$

Burada,  $H$  - Henri sabiti,  $C^*$  - minimal doyma konsentrasiyasını göstərir və Freyndlix tənliyi ilə qiymətləndirilir:

$$C^* = b \cdot a^{\frac{1}{m}} \quad (6.9)$$

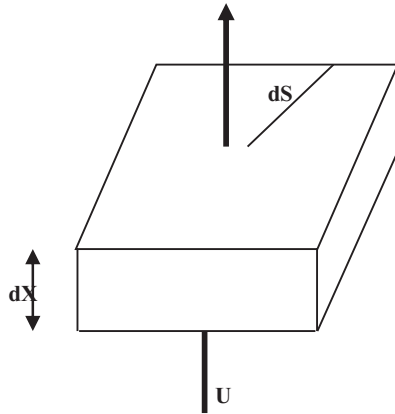
Hansı ki,  $m > 1$  halında temperaturun artması ilə  $b$  əmsalı azalır.

## 6.2. Mübadilə proseslərinin material balans tənlikləri

KTS-in işçi zonasının  $S$  – en kəsiyinə malik  $X$  - qalınlıqlı elementar həcmi üzrə işçi axınların  $X$  - koordinatı istiqamətində  $U$  - sürəti ilə qarışması baş verərsə, hadisənin ehtimal olunan fiziki təsvirini belə vermək olar:

Bu halda  $d\tau$  müddətində  $dS$  səthindən elementar həcmə daxil olacaq maddə miqdarını  $m = Uc \cdot dS \cdot d\tau$  ifadəsi ilə qiymətləndirə bilərik. Ayrılan

ümumi maddə miqdarı isə  $Uc \cdot dS \cdot d\tau + d(Uc \cdot dS \cdot d\tau) / dX$  təyinatı ilə qiymətləndiriləcəkdir. Elementar həcmdə  $d\tau$  müddətində  $X$  – koordinatı üzrə aktiv komponentin miqdarı paylanması:



$$-\frac{\partial(Uc \cdot dS \cdot d\tau)X}{\partial(X)} = -\frac{\partial(Uc\varepsilon)}{\partial X} dSdX \quad (6.10)$$

ifadəsinə əsasən müəyyənləşəcək.

Elementar həcmdə maddə konsentrasiyasının dəyişməsi adsorbentdə və hərəkətverici fazada uyğun konsentrasiya dəyişikliyi ilə nəticələnir:

- adsorbentdə –  $(dc/d\tau)d\tau dX ds$  ;
- axında -  $(dc/d\tau)d\tau dX ds \varepsilon$  .

Nəticəyə əsasən elementar layda material balansını belə ifadə etmək olar:

$$-\frac{\partial(Ca)}{\partial X} \cdot ds \cdot dX \cdot d\tau = \frac{\partial a}{\partial \tau} d\tau dX dS + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial \tau} d\tau \cdot dS \cdot dX \cdot \varepsilon$$

və ya

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{\partial(UC)}{\partial X} = 0 \quad (6.11)$$

Uyğun konsentrasiyon paylanmaları nəzərə almaqla elementar həcmdə diffuziyanın izlənməsini

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{\partial(UC)}{\partial X} = D^* \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (6.12)$$

ifadəsi ilə müəyyənləşdirə bilərik. Burada,  $D^*$  - limit diffuziya əmsalıdır.

Əgər,  $U = const$  olarsa, axının sıxlıq dəyişməsi olmayacaq və bu halda,

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial \tau} + U \frac{\partial C}{\partial X} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (6.13)$$

təyinatı adsorbsiyanın material balansını tamamlayacaq.

### 6.3. Mübadilə proseslərinin enerji balansı

Stabil KTS-in reallaşdırılması material və enerji balanslarının bir-birini daimi tamamlaması ilə paralel izlənən texnoloji struktur kimi qəbul olunur [19].

Enerji balansının analitik yazılış modeli mübadilə ( $U$ ) prosesindəki qarşılıqlı axınlar və enerji effektlərinin göstəriciləri ( $C_{pi}, \tau_i, Q$ ) nəzərə alınmaqla material balans tənliyinə analoji formada tərtib olunur.

$$C_{pa} \frac{\partial T_a}{\partial \tau} = -C_p \frac{\partial T_{ax}}{\partial \tau} - UC_{pax} \frac{\partial T_{ax}}{\partial \tau} - \frac{\partial(Qa)}{\partial \tau} \quad (6.14)$$

Burada,  $C_{pa}, C_{pax}$  - adsorbent və axının istilik tutumu;  $T_a$  və  $T_{ax}$  - adsorbent və axının temperaturu;  $Q$  - mübadilənin istilik effekti.

Məs., adsorbsiya prosesinin gedişində bərk səth və axın arasında enerji mübadiləsinin limitləşməsi kənar enerji ötürülməsi və ya adsorbent kütlələrinin istilikkeçirməsi ilə eləcə də, hər iki halın birgə gedişi ilə baş verir.

Proses zamanı istilikötürmə adsorbent temperaturunun zamana görə paylanması ilə yazıla bilər:

$$C_{pa} \frac{\partial T_a}{\partial \tau} = K(T_q - T_a) + Q \frac{\partial a}{\partial \tau} \quad (6.15)$$

burada,  $K$  - həcm üzrə istilikötürmə əmsalı;  $T_q$  - axının orta temperaturu;  $T_a$  - adsorbentin işçi temperaturu.

Hadisəyə uyğun material və enerji mübadiləsi tənlikləri (6.13) və (6.15) başlanğıc və sərhəd şərtləri nəzərə alınmaqla həll edilir. Bununla yanaşı mübadilə modellərinin açıqlanması proses zonasında

ehtimal olunan hər bir keçid halının sürət təyinatının ( $U_i$ ) - kinetik modelinin aşkarlanması ilə reallaşdırılır.

#### 6.4. Mübadilə proseslərinin kinetik modeli

Tarazlıq halında olmayan istənilən KTS-də sistemi tarazlıq halına yaxınlaşdırmağa çalışan müxtəlif hal dəyişmələri gözlənilir. Bu zaman tarazlıq vəziyyətindən kənar çıxmanın çoxluğu proses sürətinin artması ilə nəticələnir. Hansı ki, sistemin tarazlıq halından  $\xi$  kənar çıxmaçı prosesin hərəkətverici qüvvəsi kimi qəbul olunur. Yəni hərəkətverici qüvvənin çoxalması proses sürətini artırır. Əks zalda, hərəkətverici qüvvənin azalması tarazlıq halında proses sürətini sifra yaxınlaşdırır. Özbaşına tarazlıq halına yaxınlaşma kiçik sürətlə baş verir. Ona görə də tarazlıq halına yaxınlaşmaya sonsuz çox vaxt tələbə olunur. Yəni öyrənilən proses müddətinin nəzərdə tutulan keçid halına uyğun azaldılmasını hərəkətverici qüvvəni dəyişdirməklə reallaşdırmaq olar.

Odur ki, texnoloji proseslərin təşkili və idarə olunması proses zonasında ehtimal olunan mübadilə hallarının hər bir mərhələsinin və ümumi sürətin praktik təyinatı ilə aparılır. Hansı ki, müəyyən olunmuş şəraitdə uyğun mübadilə prosesinin kinetikası kimi qəbul olunur [9, 13].

Belə qənaətə gəlmək olar ki, mübadilə prosesinin kinetik modeli prosesin hərəkətverici qüvvəsi ilə ötürülən maddə miqdarı arasındakı əlaqəni ifadə edir. Əgər vahid zaman ( $\tau$ )  $F$  səthinə ötürülən diffuzion axında  $C_i$  maddə miqdarı iştirak edərsə, kinetik yazılış ifadəsini ümumi şəkildə belə tərtib etmək olar:

$$q_D = \frac{C_i}{F \cdot \tau} = f(\Delta x) \quad (6.16)$$

$f(\Delta x)$  funksiyasının açıqlanması kinetik modelin aşkar tərtibatına imkan verir. Adətən, diffuzion axın və hərəkətverici qüvvə

arasındaki əlaqə müəyyən mütənasiblik əmsalları (məs., kütləötürmə əmsalı -  $K$ ) ilə tənzimlənir:

$$q_D = K \cdot \Delta x \quad (6.17)$$

Kütləötürmə əmsalı müxtəlif konstruksiyalı aparatlarda emal olunan maddənin fiziki xassələrindən (mikroparametrlər) və prosesin hidrodinamik durumundan (makroparametrlər) asılıdır. Beləliklə, mübadilə proseslərinin kinetikasının riyazi modeli tərtib olunarkən növbəti şərtlər mütləq nəzərə alınmalıdır:

- model proses zonası üzrə maddə və enerji axınlarının xarakterini kifayət qədər sadə riyazi yazılışla tam ifadə etməlidir;
- model parametrlərinin eksperimental və hesablama metodları ilə təyinat imkanı olmalıdır;
- heterogen sistem üçün model tərtibatı hər bir iştirakçı fazalar və ümumi sistem üçün aparılır;
- həmçinin nəzərə almaq lazımdır ki, sistemin hidrodinamik şəraitinin dəyişməsi model strukturunun dəyişməsi ilə nəticələnə bilər.

Məsələn, sorbsiya prosesinin kinetik model tərtibatını izləyək. Məlumdur ki, diffuziya təbiətli olan adsorbsiya prosesi növbəti mexanizmlə baş verir – axın mərkəzindən aktiv komponentin bərk fazanın xarici səthinə ötürülməsi (xarici diffuziya) və komponentin adsorbent daxilinə diffuziyası (daxili diffuziya). Bundan əlavə limit vəziyyəti və hər iki diffuziya mexanizmi ilə müşahidə olunan keçid sahəli adsorbsiya halı [4, 22].

Xarici kütlə mübadiləsinin (konvektiv) kinetik modelini ümumi şəkildə

$$\frac{da}{d\tau} = \beta(C - C^*) \quad (6.18)$$

ifadəsilə çatdıra bilərik, burada  $a$  - adsorbsiya göstəricisi;  $\tau$  - vaxt;  $\beta_x$  - adsorbent tutumuna görə xarici mübadilə əmsalı;  $C$  - adsorbentin axar konsentrasiyası;  $C^*$  - proses gedişində adsorbentin tarazlıq qatılığı.

Adsorbentin  $r$  - məsafəsi üzrə baş verən daxili diffuziya prosesində isə  $\beta$  - daxili kütlə mübadiləsi əmsalına malik sistem üçün (6.18) ifadəsinə analogi olaraq, sürət təyinatı

$$\frac{da}{d\tau} = \beta_d (C - C^*) \quad (6.19)$$

yazılışı ilə aparılacaq.

### **KİMYƏVİ - TEXNOLOJİ SİSTEMLƏRDƏ MÜBADİLƏ PROSESLƏRİNİN KİNETİK MODEL TƏYİNATINA AİD SƏRBƏST İŞ VƏ TAPŞIRIQLAR:**

1. KTS-də əsas mübadilə hallarının qarşılıqlı əlaqəsi;
2. KTS-in mübadilə proseslərinin material balans tənliklərinin praktik məsələlər üzərində tərtibatı;
3. KTS-in mübadilə proseslərinin enerji balans tənliklərinin praktik məsələlər üzərində tərtibatı;
4. KTP-in kütlə mübadiləsinin kinetikasi;
5. KTP-in enerji mübadiləsinin kinetik model tərtibatı;
6. Heterogen KTP-in ümumi kinetik model tərtibatında mübadilə hallarının praktik məsələlərdə işlənməsi;
7. Heterogen-katalitik texnoloji sistemlərdə mübadilə proseslərinin kinetikasi;
8. Mübadilə proseslərinin kinetik model tərtibatında əsas şərtlərin praktik tətbiqi;
9. Sorbsiya ilə müşahidə olunan KTP-in kinetik model tərtibatına aid məsələlər;
10. KTR-in idarə olunması işinin təşkilində mübadilə şərtlərinin nəzərə alınması.



## VII FƏSİL

### KİMYƏVİ KİBERNETİKANIN FORMALAŞMASINDA KİNETİK MODELLEŞDİRMƏNİN ROLU

İstehsal sahələrinin təşkili və idarə olunması işinin avtomatlaşdırılması müasir dövrün aktual problemi kimi qəbul olunur. Bu sahədə KTS-in reallaşdırılması KTP haqqında informasiyaların toplanması və analizi, öyrənilən sistem üzrə baş verməsi ehtimal olunan qanunauyğunluqların dəqiqləşdirilməsi, texnoloji şərait, xammal və enerji mənbələrinin optimal seçimi, eləcə də əməliyyat zamanı ekoloji təsir effektini nəzərə almaqla KTP-in əsas idarəedici funksiyalarının aşkarlanması və tətbiqi ilə aparılır. Məsələnin həllində öyrənilən texnoloji strukturun vahid sistem kimi qəbulu, sistemin hər bir elementinin işçi modelinin və KTS-in ümumi riyazi modelinin tərtibi, uyğun həll metodlarının və işçi proqramların seçimi xüsusilə maraqlıdır. Nəticələrin nisbətən yüksək dəqiqliklə əldə olunması işində vasitə kimi elektrotexnika şəbəkələrinin tətbiqi daha əlverişlidir. Elektrotexnikanın (kompüter şəbəkələri) texnoloji proseslərin təşkilində istifadəsi kibernetika elminin köməyi ilə reallaşdırılır.

Kibernetika informasiyanı qavraaq imkanına malik, onu yadda saxlayan, emal edən və müxtəlif təbiətli sistemləri idarə etmək məqsədilə onları öyrənən elmdir.

Elm kimi kibernetikanın araşdırma predmeti istənilən təbiətli sistemlər və onların idarə olunması metodlarıdır. Tədqiqat metodu – riyazi modelləşdirmə, tədqiqat vasitəsi isə elektrotexnika – komputer şəbəkəsidir.

Riyazi modelləşdirmə prinsipləri və müasir informasiya texnologiyasının [14] tətbiqi istənilən KTP-i daha dəqiqliklə araşdırmağa imkan verir.

Prosesin başlanğıc anından ( $\tau = 0$ ) son məhsulun tətbiq məkanına qədər keçən dövrdə ( $\tau = \tau_s$ ) informasiya analizinin nəticələri, işçi modellərin aşkar təyinatı, optimal şəraitin və optimal texnoloji layihənin seçimi eləcə də, sistemin avtomatik idarə olunması işinin təşkili daimi izəlnir. Müasir kimya texnologiyasının

əsasını təşkil edən bu sahə elmdə **kimyəvi kibernetika** kimi qəbul olunur.

### 7.1. Kimyəvi kibernetikanın əsasları

Müasir kimya texnologiyasının əsasını təşkil edən əlverişli mənbə seçimi, optimal şəraitin və optimal layihənin təyinatı, eləcə də optimal idarəetmə işində kibernetika elminin öyrənilən sistem üzrə tərkib hissəsi kimi iştirakı «Kimyəvi kibernetika» elminin formalaşması ilə nəticələnir. Texnoloji göstəricilərin «kimyəvi kibernetika»nın iştirakı ilə aparılan təyinat dəqiqliyində elektron hesablama aparatlarının (EHA) əməliyyat vasitəsi kimi istifadəsi vacibdir [13, 18].

**İnformatika** – kompüterlərdən və şəbəkələrdən, xüsusən İnternetdən istifadə etməklə bağlı olan yeni fənn və yeni informasiya sənayesi sahəsidir. «İnformatika» fənn və elmi istiqamət kimi kompüterlərin köməyi ilə informasiyanın yığılması, emalı və ötürülməsinin metod, prinsip və qanunlarını öyrənir. Bu elm informasiyanın kompüterdə və kompüter şəbəkələrində emalına aid həm nəzəri, həm də praktiki fənləri özündə saxlayır.

İnformatikanın tədqiq etdiyi mövzuların əhatə dairəsi çox genişdir. İnformatikanın fundamenti (əzası) – hesablama prosesləri və hesablama maşınları sistemləri şəbəkələrinin təşkili haqqında olan hesablama elmləridir. Akademik B.M. Qluşkovun və B.S. Mixaleviçin fikrinə görə informatika və kompüterləşdirilmiş sistemlərin fəaliyyətinin layihələşdirilməsinin, işlənilməsinin, yaradılmasının, səmərəliliyinin qiymətləndirilməsinin, onun müxtəlif sahələrdə tətbiqinin və təsirinin bütün aspektlərini öyrənən kompleks elmdir.

Qeyd olunmalıdır ki, son illərdə «İnformatika» termini əvəzinə «Kompüter texnologiyası» ya «İnformasiya texnologiyası» terminlərindən də çox istifadə olunur. «Texnologiya» yunan sözü olub (techne (ba-cariq)+logos (öyrənmə)) məhsulun hazırlanması bacarı-ğı, istehsal proseslərinin yerinə yetirilməsi üçün üsul və vasitələr haqqında biliklər toplusu deməkdir. Bu nöqtəyi-nəzərdən kompüter texnologiyası baxılan sahədə kompüter texnikasının aparat və proqram vasitələrindən istifadə texnologiyası deməkdir.

İnformasiya (latınca informatio) ifadə olunma formasından asılı olmayaraq insanlar, canlılar, cansızlar, faktlar, hadisələr, proseslər və s. haqqında olan məlumat və biliklərdir. Biliklər isə müəyyən faktlar və onlar arasındakı asılılıqlar şəklində ifadə olunur. İnformatikada informasiya ilkin və təyin olunmamış anlayış kimi qəbul olunur.

İnsanlar min illər ərzində çox böyük həcmli informasiyalar toplamış və onları müxtəlif üsul və vasitələrlə saxlamışlar. İnformasiya təbiətdə siqnallar şəklində ötürülür və iki tipə ayrılır: analoq və rəqəmli. İnsanlar öz hissiyat üzvlərinə görə analoq, kompüterlər isə rəqəmli informasiyaların köməyiylə fəaliyyət göstərir.

Analoq informasiya təsvir edilir və insanın duyğu üzvləri ilə qəbul edilir. Rəqəmli informasiya isə kompüterin emal etdiyi informasiyadır və kodlarla ifadə olunur.

İnformasiyanın 1) faydalılıq, 2) tamlıq, 3) həqiqilik, 4) qiymətlik, 5) təzəlilik və s. kimi xassələri vardır. İnformasiyalar yaranmasına, qəbul edilməsinə, ötürülməsinə, ifadə formalarına və vasitələrinə, istifadəsinə və s. görə müxtəlif cür qruplaşdırıla bilər. İnformasiyaları hər hansı əlifba simvollarının köməyi ilə ifadə etmək və onu digər əlifbaya da keçirmək olar.

İnformatikada fakt, məlumat, xəbər terminləri çox vaxt «verilənlər» sözü ilə ifadə olunur. «Verilənlər» (ingiliscə data) texniki vasitələrlə saxlanması, emal edilməsi və ötürülməsi üçün formal şəkildə təsvir olunan (kodlaşdırılan) məlumatdır.

Tipinə görə verilənləri 4 qrupa ayırırlar: 1) hesabi (və ya rəqəm tipli); 2) mətn (və ya simvol tipli); 3) Məntiqi tipli; 4) göstərici tipli.

Hesabi verilənlərdə qiymət rəqəmlərlə ifadə olunur (məs., «yaşı-28»). Mətn tipli verilənlərdə qiymət sözlə (simvollarla) ifadə olunur (məs., «qırmızı rəngli»). Məntiqi verilənlərdə qiymət məntiqi kəmiyyətlə ifadə olunur (məs., «18 ədədinin tək ədəd olması doğru deyil»). Göstərici tipli verilənlərdə isə proqramlaşdırmada yaddaş ünvanları ilə işləmək üçün istifadə olunur.

Kompüterdə verilənlər ikilik say sisteminin rəqəmləri ilə təsvir olunur. Verilənlərin bu cür təsviri ikilik kod adlanır. İnformasiyanın ikilik rəqəmlərlə yazılması ikilik kodlaşdırma, ikilik rəqəmlərin özləri isə bit (ing.binary digit-ikilik rəqəm) adlanır.

Mətn tipli informasiyanın baytlarla kodlaşdırılması bir neçə müxtəlif standartda əsaslanır, lakin əsas standart ABŞ-da ANSI Milli İnstitutunda işlənmiş ASCİİ (American Standart Code or Information Inter-change) standartı olmuşdur.

Bütün tələblərin hər kəs tərəfindən ödənilməsinin təmin edilməsi üçün aşağıdakılar qəbul edilmişdir: 1. Hər biri bir bayt təşkil edən 256 koddan ilk 32-si (0-dan 31-ə qədər) kompüter, printer və başqa qurğuların istehsalçılara verilmişdir. Onlar bu kodları istədikləri əməliyyat üçün təyin edirlər. 2. Qalan kodlar cədvəli iki hissəyə bölür: 32-dən 127-yə qədər olan kodlar dünya-dakı bütün kompüter sistemlərinin istifadə etdiyi simvolların kodlarını təşkil edir. 128-dən 255-ə qədər olan kodları isə hər bir ölkə özünə uyğun şəkildə yerləşdirə bilər.

1991-ci ildə 16-bitlik Unicode (Yunikod) sistemi təklif edilmişdir. Bu sistemdə hər bir simvolun kodlaşdırılması üçün 2 bayt istifadə edilir: 1 bayt-simvolun kodlaşdırılması üçün, bir bayt isə əlamətinə görə ayrılır. Bununla yanaşı Unicod kodlaşdırma üsulunun ASCİİ standartı ilə informasiya uyğunluğu təmin edilir.

Əvvəllər hər bir simvolun kodu yalnız bir baytdan ibarət idi, Unicod standartında isə hər bir simvol 2 bayt ilə kodlaşdırılır, bu da eyni zamanda 65536 simvolun işlədilməsinə yol açır. Bu ədəd isə dünyanın bütün əlifbalarını özündə saxlaya bilər. Bu 65536 kodun arasında «Ə», «ə» hərfi üçün də (türk əlifbasında olduğundan dilimizin o biri «qeyri-standart» hərflərinin Unicod kodları əvvəldən məlum idi) yer tapıldı.

Nəhayət, 28 iyul 2001-ci ildə Azərbaycan dili üçün Unicode (2-baytlıq) və qeyri – Unicode(1-baytlıq) simvol kodlaşdırılmaları və həmçinin klaviatura düzümü qəbul edildi. Əslində Unicode standartları çoxdan tətbiq olunurdu və bu sadəcə rəsmiləşdirildi.

İnformasiyanı ölçmək üçün ən minimal informasiya vahidi kimi bit (ingiliscə binary digit sözündən) qəbul edilmişdir. Praktikada isə əsasən aşağıdakı daha böyük informasiya ölçü vahidləri işlədilir.

1 bayt=8 bit; 1 Kb=1024 bayt = 210 bayt;

1Mb = 1024Kb = 220bayt;

1Gb = 1024 Mb = 230bayt; 1Tb = 1024 Gb = 240bayt;

İnformasiya əldə olunmasının əsas prinsipləri aşağıdakılardır:

- informasiya sorğusunun sərbəst, maneəsiz və hamı üçün bərabər şərtlərlə təmin edilməsi;
- informasiyanın əldə olunmasının qanuniliyi;
- dövlət orqanlarının və bələdiyyələrin informasiyanı açıqlamaq vəzifəsi;
- informasiyanın əldə edilməsinin qanunla nəzərdə tutulmuş məqsədlərə zidd olunması;
- bəzi hallar istisna olmaqla informasiyanın əldə edilməsinin ödənişsiz həyata keçirilməsi;
- informasiya əldə etmək hüququnun pozulmasına görə informasiya sahiblərinin məsuliyyət daşması;
- ictimaiyyətdə maraq doğuran hüquq pozuntuları barədə məlumatı açıqlamağa görə vəzifəli şəxslərin təqib olunmaması.
- Əməliyyat-axtarış tədbirləri keçirilən hallar istisna olmaqla, şəxsin onun xəbəri olmadan və ya etirazına baxmayaraq kütləvi informasiya vasitələrinin nümayəndələri və başqa şəxslər tərəfindən izlənilməsi, video və foto çəkilişinə, səs yazısına və digər bu cür hərəkətlərə məruz qalması qanunvericiliklə müəyyən edilmiş məsuliyyətə səbəb olur.

Sənədləşdirilmiş informasiya haqqında. Maddi daşıyıcıda mətn, səs və ya təsvir formasında qeydə alınan və identifikasiyaya imkan verən istənilən rekvizitli informasiya mənbəyindən, saxlanma yerindən, rəsmi statusundan, mülkiyyət növündən, mənsub olduğu təşkilat tərəfindən yaradılıb-yaradılmadığından asılı olmayaraq sənədləşdirilmiş informasiya (sənəd) hesab olunur. İnformasiya sahibi sənədə malikdir, əgər: 1) informasiya sahibində mövcud olan sənəd digər informasiya sahibinə məxsus deyilsə; 2) digər informasiya sahibində mövcud olan sənəd informasiya sahibinə məxsusdursa.

İnformasiya ehtiyatlarının yaradılması. Dövlət orqanları və bələdiyyələr ictimai informasiyaları açıqlamaq üçün İnternet informasiya ehtiyatları yaradırlar. Müvafiq icra hakimiyyəti orqanları onların beliyində olan dövlət orqanlarının İnternet informasiya ehtiyatları formalaşdırmalarına şərait yaratmalıdırlar. Bu məqsədlə sahə (korporativ), regional və s. formada İnternet informasiya

ehtiyatları yaradıla bilər. İnformasiya sahibləri ictimai informasiyaları açıqlamaq məqsədi ilə İnternet şəbəkəsində ayrı-ayrılıqda və ya birgə informasiya ehtiyatları yarada bilərlər. İnternet informasiya ehtiyatlarının yaradılması formaları və qaydaları müvafiq icra hakimiyyəti orqanı tərəfindən müəyyənləşdirilir.

İnternet informasiya ehtiyatlarına verilən tələblər:

– İnformasiya sahibləri: İnternet informasiya ehtiyatları ilə tanış olmaq imkanları barədə məlumatı əks etdirən müvafiq ünvanları və ya onlara edilən dəyişiklikləri kütləvi informasiya vasitələrində açıqlamaq yolu ilə ictimaiyyətə çatdırırlar;

– İnternet informasiya ehtiyatlarında ən yeni və aktual informasiyaları yerləşdirilər;

– Köhnəlmiş, natamam, qeyri-dəqiq və ya çəşqinlik yaradan informasiyaları İnternet informasiya ehtiyatlarında yerləşdirməkdən imtina edirlər;

– İnternet informasiya ehtiyatlarının etibarlı fəaliyyətini təmin edirlər.

İnformasiya sahibi İnternet informasiya ehtiyatlarında sənədin yerləşdirildiyi vaxtı göstərməlidir. Onlar İnternet informasiya ehtiyatlarında yerləşdirilən ictimai informasiyaların tez və asan əldə edilməsi üçün şərait yaradılmalıdır.

İnformatika elmi inkişaf etdikdə onun müxtəlif sahələrdə tətbiqi intensiv xarakter aldı. Nəticədə fundamental informatikanın yeni bölümləri formalaşdı. Bunlardan biri də informasiya proseslərinin avtomatlaşdırılmasına imkan yaradan İKT-dir. İKT-in yaranması və inkişafı nəticəsində informasiya proseslərinin avtomatlaşdırılması daha da sürətlənmişdir.

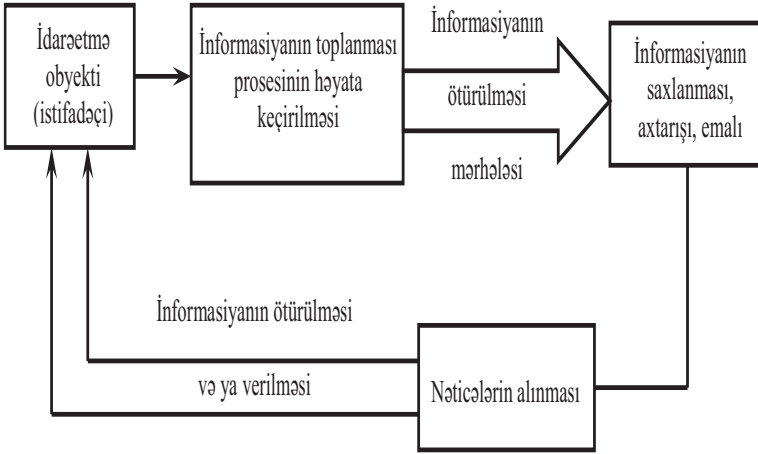
İnformasiyanın ötürülməsi. Toplanan informasiyanın emal edilməsi üçün o, simli və ya simsiz rabitə kanalları ilə emal vasitələrinə ötürülməlidir.

İnformasiyanın saxlanması. İnformasiya emal edilməzdən əvvəl və sonra müasir kompüterlərdə istifadə olunan daşıyıcıları da – fləş disklərdə və digər saxlama qurğularında saxlanır.

İnformasiya axtarışı və emalı. İnformasiyanın emalı qarşıya qoyulan məsələnin həlli deməkdir. bunun üçün əvvəlcədən hazırlanmış alqoritmlərdən və proqramlardan istifadə olunur.

Avtomatlaşdırılmış üsulla kompüterdə emal olunan informasiya istifadəçilərə adətən kompüterin xarici qurğuları ilə (monitor, printer, qrafikçəkən qurğu və s.) mətn, cədvəl, qrafik və s. şəkildə çatdırılır [19].

İnformasiya proseslərinin avtomatlaşdırılmasının ümumi sxemi şəkildə verilmişdir.



İnformatika eləcə də İnformasiya texnologiyaları (İT) elmi inkişaf etdikcə yeni-yeni elmi terminlər, anlayışlar da meydana gəlmiş və gündəlik həyata daxil olmuşdur. Bunlara misal olaraq: İnfokommunikasiya, informasiya infrastrukturu, informasiyalaşma, informasiya mühiti, informasiya cəmiyyəti, informasiya resursları və xidmətləri, biliklər bazası, audio-video konfrans, telekonfrans, axtarış serverləri, relevant informasiya, spam, provayder, host, çat, meynfreym, LAN, WAN, HTTP və s. göstərmək olar.

Kompüter qrafikası, rahat interfeyslər, multimedia texnologiyaları, geoinformasiya sistemləri, intellektual korporativ şəbəkələr, neyroşəbəkə texnologiyaları, tərcümə proqramları, virtual sistemlər və s. kimi bir çox aktual elmi-praktik problemlər İKT elminin perspektiv fundamental və tətbiqi tədqiqat istiqamətləridir.

Elmi sahələrdə informasiyalaşdırma kompüter, telekommunikasiya texnologiyalarının və müasir informasiya sistemlərinin tətbiqi yeni səviyyədə və keyfiyyətdə biliklərin alınmasını, ümumiləşdirilməsini, yaranmasını və istifadəsini təmin edir. Alim və mütəxəssislərin zəruri elmi informasiyalarla vaxtında təmin edilməməsi elmin və sənayenin inkişaf tempinin düşməsinə apara bilər. Bunun qarşısı isə yalnız ən yeni İKT-dan istifadə etməklə, informasiya fondlarını elektronlaşdırmaqla, başqa sözlə E-science konsepsiyasını reallaşdırmaqla almaq olar.

Müasir informasiya texnologiyalarının tətbiqi ilə ölkədə elmi fəaliyyətin elektron mühitə gətirilməsi, elmi tədqiqatların müasir standartlar səviyyəsində aparılması, o cümlədən Azərbaycan elminin beynəlxalq elmi aləmə inteqrasiyası üçün «Elektron elm» proqramının hazırlanması zəruri məsələlərdəndir.

Respublikanın elmi qurumlarının strukturunun müəyyənəşdirilməsi, elmi tədqiqatların müasir standartlar səviyyəsində aparılması və maliyyələşdirilməsi, ölkənin elmi kadr potensialının artırılması və onun sosial müdafiəsinin gücləndirilməsi, bütövlükdə elmin inkişafı üçün milli strategiyanın həyata keçirilməsi proseslərinin sürətləndirilməsi «E-elm» konsepsiyasının işlənilməsi və həyata keçirilməsi məsələlərini aktuallaşdırır.

«E-elm» proqramının reallaşdırılmasında başlıca məqsəd Azərbaycan elminin müasir tələblərə uyğun inkişaf etdirilməsi, elmi idarəçiliyin təkmilləşdirilməsi, respublikanın elmi qurumlarında İKQ-nin geniş tətbiq edilməsi, informasiya təhlükəsizliyinin təmini, həmçinin Azərbaycan alimləri ilə dünya alimləri arasında əməkdaşlıq əlaqələrinin möhkəmləndirilməsi, müxtəlif elmi problemlərlə bağlı fikir mübadiləsinin aparılması, təcrübələrin bölüşdürülməsi üçün vahid milli elmi informasiya fəzasının formalaşdırılması, alimlərin sosial şəbəkəsinin yaradılması, tədqiqat işlərinin səmərəliliyinin yüksəldilməsi və bununla da dünya elmi məkanına inteqrasiyasına nail olmaqdır. Beləliklə, «E-elm» elmi məsələlərin həlli ilə məşğul olan və lazımı informasiya – kommunikasiya infrastrukturuna malik, yüksək sürətli İnternet şəbəkəsi ilə elmi – texniki informasiya və



hesablama resurslarına çıxışı olan müxtəlif elmi müəssisə və təşkilatların birgə fəaliyyətinin təşkilinə xidmət edən bir layihədir.

AMEA İnformasiya Texnologiyaları İnstitutunda «E-elm» proqramının layihəsi işlənir. Hazırda proqramın konseptual, hüquqi, iqtisadi və texnoloji əsasları müəyyənləşdirilmiş, institutun mütəxəssisləri tərəfindən dünyada bu istiqamətdə gedən proseslər, qəbul olunan məqsədyönlü proqramlarla bağlı araşdırmalar aparılmış, müvafiq işlər görülmüşdür.

Hazırda Azərbaycanda ETİ-nin informasiyalaşdırılması elektron nəşrlər, bir çox elmi-kütləvi, təhsil, mədəni-maarif və s. tipli saytlar-portallar, tədris proqramları, informasiya sistemləri, elektron dərsliklər, distant tədris texnologiyaları yaradılır və istifadə edilir. Əksər sahə və akademik elmi tədqiqat institutları, kitabxanaları, muzeyləri, arxivləri kompüterləşdirilmiş və İnternetə qoşulmuşdur. Bununla yanaşı bir çox məsələlərin kompleks həlli tam həyata keçirilməmişdir və bu sahədə aşağıdakı istiqamətlərdə işlər davam etdirilir.

- İnformasiya resurslarının elektronlaşması;
- Müasir informasiya resurslarından alim və mütəxəssislərin sərbəst istifadə imkanı;
- Elektron kitabxanalar şəbəkəsinin yaradılması və sərbəst istifadə edilməsi;
- ET-da kompüter modelləşdirmənin, riyazi-statistik təhlil və s. kimi müasir tədqiqat metodlarının tətbiqi;
- Elmi verilənlər bazasının yaradılması və ona sərbəst girişin təmini;
- Elmi informasiyaların ümumiləşdirilməsi, sistemləşdirilməsi vasitələrinin işlənməsi;
- İnformasiya mərkəzləri və fondları arasında səmərəli əlaqənin qurulması;
- Alim və mütəxəssislərin müəlliflik hüququnun tanınması və qorunması;
- Elektron kəşflərin hüquqi statusunun müəyyənləşdirilməsi;
- Elmi tədqiqatların informasiya təminatının yaxşılaşdırılması;
- Elmi tədqiqatların və informasiyaların kommersiyalaşdırılması prosesinin sürətləndirilməsi;

– İKT yönümlü Milli innovasiya sisteminin yaradılması.

Onu da qeyd etmək lazımdır ki, bütün bunları, həmçinin digər zəruri məsələləri özündə saxlayan Elektron-elm konsepsiyasının icrası üzrə müəyyən işlər aparılır. Bu sahədə tətbiq olunan hesablama texnika-sının əməliyyat imkanları xüsusilə maraqlıdır.

Hesablama texnikasının inkişaf tarixinə uyğun olaraq elektron hesablama maşınlarını (EHM) dörd nəslə bölürlər. Bu nəsillər element bazasına, proqram təminatlarına, texniki və istismar göstəricilərinə görə bir-birindən köklü surətdəfərqlənirlər. Birinci nəsil EHM-lər elektron lampalar üzərində yaradılmışdır. Bu tip maşınlar böyük ölçüyə, kiçik əməli yaddaşa, aşağı hesablama məhsuldarlığına (saniyədə min əməliyyat yerinə yetirirdi) malik olub, etibarlı işləmirdi və tez-tez sıradan çıxırdı. Bu nəsil EHM-lərə misal olaraq: «Ural», «Strela», «Minsk-1» maşınlarını göstərə bilərik. İkinci nəsil EHM-də elektron lampalar yarımkəçirici elementlərlə-tranzistorlarla və diodlarla əvəz olunurdu. Bu nəsil EHM-lər daha yüksək hesablama məhsul-darlığına (saniyədə milyon əməliyyat yerinə yetirirdi), əməli yaddaşa malik oldular və onların ölçüləri hiss ediləcək dərəcədə kiçildi. Bu cür EHM-də alqoritmik dillərin tətbiqi geniş vüsət aldı və məsələlərin maşında həlli qaydaları sadələşdi. Bu nəsil EHM-lərə misal olaraq «BESM», «Minsk-22» və s. misal göstərə bilərik .

Ötən əsrin 70-ci illərinin əvvəllərində inteqral sxemlərin tətbiqi ilə üçüncü nəsil EHM-lərin (İBM-370, ES EHM, SM EHM və s.) yaradılması mərhələsi başlandı. İnteqral sxemlərin tətbiqi ilə EHM-lərin texniki və istismar xarakteristikalarında böyük sıçrayış oldu. Bu nəsil EHM-lərin hesablama məhsuldarlığı saniyədə on milyonlarla əməliyyata çatdırıldı. Əməli yaddaşın həcmi xeyli artırıldı, maşınların əməliyyat sistemində müxtəlif emal rejimlərindən (sual-cavab, vaxtın bölünməsi, paket emalı və s.) istifadə edilməsi EHM-in idarə olunmasını asanlaşdırdı. Üçüncü nəsil EHM-in əsasında tele-emal sistemlərinin yaradılmasını həyata keçirdilər. Bu işə uzaqda yerləşən istifadəçilərin terminallar vasitəsi ilə EHM-lərə daxil olub, onlardan lazım olan məlumatların oxunmasına imkan yaratdı.

70-ci illərin sonlarından başlayaraq dördüncü nəsil EHM-lərin (Elbrus, Apple Macintosh, IBM PC və s.) yaradılmasına başlandı.

Bu cür EHM-lərdə böyük inteqral sxemlərdən (BİS) istifadə olunmağa başlandı. Bu da eyni zamanda maşınların məhsuldarlığının və etibarlılığının artmasına böyük təkan verdi. Maşınların ölçüsü və çəkisi hiss olunacaq dərəcədə azaldı. BİS-lərdən istifadə maşınların proqram təminatlarının yaxşılaşmasına böyük təkan verdi.

1971-ci ildən mikroprosessorların yaradılması dördüncü nəsil maşınların yeni növünün-fərdi kompüterlərin yaranmasına imkan yaratdı. Fərdi kompüterlərin yaranması hesablama texnikası sahəsində böyük hadisəyə səbəb oldu və kompüter şəbəkələrinin yaranmasına təkan verdi.

Müasir hesablama maşınlarını əsasən üç böyük sinifə bölmək olar:

- Superkompüterlər
- Meynfreymlər
- Mini – EHM-lər

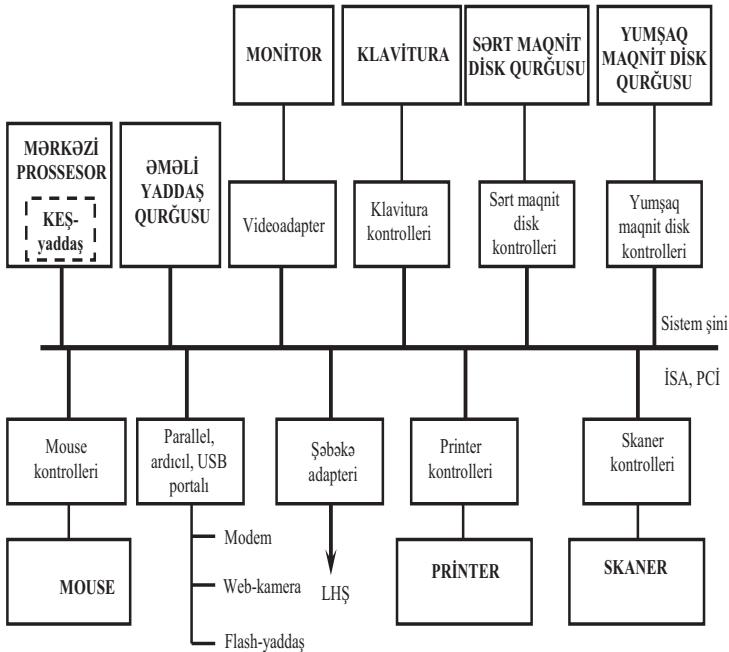
Superkompüter – çox prosessorlu hesablama sistemidir. İlk superkompüter amerikalı elektronçu-mühəndis Seymur Krey tərəfindən 1975-ci ildə yaradılmışdır. Superkompüterlərin məhsuldarlığı ədədlər (sürüşkən vergüllü) üzərində bir saniyədə aparılan hesab əmə-liyyatlarının sayı ilə ölçülür. Superkompüterlərin məhsul-darlığı sürüşkən vergüllü ədədlər üzərində saniyədə yerinə yetirilən trilyon əməliyyatlarla ölçülür. Superkompüterlərdən aerodinamika, seysmologiya, nüvə fizikasında və s. kimi elm sahələrində meydana çıxan mürəkkəb məsələlərin həllində geniş istifadə olunur. Superkompüterlərdə çoxsaylı mikroprosessorların paralel işləməsi nəticəsində yüksək məhsuldarlığı əldə etmək olur. Superkompüterlərin qiyməti təqribən 10 milyon dollarla ölçülür.

Meynfreym – ümumi məqsədli universal elektron-hesablama maşınıdır. 70-ci illərdə dünya kompüter parkının böyük hissəsini meynfreym kompüterləri təşkil edirdi. Fərdi kompüterin inkişafı ilə əlaqədar olaraq meynfreymlərin tətbiq sahələri azalmağa başladı. Buna baxmayaraq bu kompüterlərdən müdafiə, maliyyə və sənaye sahələrində geniş istifadə olunur. Meynfreym kompüterləri böyük, mürəkkəb hesablamalar aparmaqla yanaşı özündə çoxlu sayda terminal birləşdirir. Təyyarə və qatarlara sərnəşin biletlərinin satışını mərkəzləşdirilmiş qaydada həyata keçirən hesablama sistemlərində

meynfreymlərdən istifadə olunur. Meynfreym kompüterləri əsasən İBM firmasında istehsal olunur. Bu cür kompüterlərin qiyməti 1 milyon dollar dəyərində olur. Hal-hazırda istifadə olunan 16-32 mikroprosessorlu server kompüterlər meynfreym kompüterlərin sələfləri sayılır.

Mini – EHM –ölçüləri və hesablama məhsuldarlığı meynfreym kompüterlərə nəzərən kiçik olan kompüterlər 1965 – 1980-si illərdə mini – EHM adlanırdı. Hal-hazırda mini – EHM dedikdə fərdi kompüterlər nəzərdə tutulur. Fərdi kompüterlərin kütləvi istehsalına 1981-ci ildən başlanmışdır.

Müasir hesablama maşınları yalnız xarici ölçülərinə görə deyil, eyni zamanda funksional imkanlarına görə də bir-birindən fərqlənilirlər. Fərdi kompüterlərin struktur sxemi aşağıdakı şəkildə göstərilmişdir.



LHŞ – Lokal hesablama şəbəkəsi

Şəkildən göründüyü kimi kompüterin bütün hissələri bir-biri ilə sistem şini vasitəsilə birləşmişdir. Şin–processorla yaddaş arasında və ya giriş–çıxış qurğularının kontrollerləri (idarə sxemləri) arasında verilənlərin və idarə siqnallarının ötürülməsini təmin edən naqillər yığımından ibarətdir. Fərdi kompüterlərdə sistem şini kimi İSA (Industry Standart Architecture), EISA (Extended Industry Standart Architecture) və PSI (Component Interconnect bus) standartlarından istifadə edilir. ISA şinlər: verilənlər (16 bit), ünvan (20 bit) və idarə şinindən (8 xətt) ibarət olur. Fərdi kompüterlərin əsasını processor və yaddaş bloku təşkil edir. Processor hesab–məntiq qurğusundan və idarə qurğusundan ibarətdir. İdarə qurğusu proqramdakı əməlləri qəbul edir və onların yerinə yetirilməsini təşkil edir. Hesab–məntiq qurğusu isə hesablama əməllərini yerinə yetirir. Cari vaxtda yerinə yetirilən proqramları və aralıq nəticələri yadda saxlamaq üçün əməli yaddaş qurğusundan (RAM – Random Access Memory) istifadə edirlər. Fərdi kompüterlərdə istifadə olunan xarici qurğuları (monitor, çap qurğuları, disk qurğuları və s.) kompüterə qoşmaq üçün kontrollerdən (idarə sxemi) istifadə edirlər.

Kontroller idarə qurğusu olub giriş–çıxış qurğularını mərkəzi processorla əlaqələndirir. Bəzi qurğuların (klaviatura, mouse, printeri və s.) kontrolleri fərdi kompüterin ana platasının üzərində olur. Bəzi qurğuların (monitor, sərt maqnit disk qurğusu və s.) kontrolleri isə ayrıca plata şəklində olur və onlar ana plata üzərində olan sökmələrdə (razyomlarda) yerləşdirilir.

Kompüterlərdə ikilik say sistemindən istifadə edirlər. Bu say sistemi iki rəqəmdən «0» və «1»-dən ibarətdir. İstənilən məlumat bu iki rəqəmin köməyi ilə kodlaşdırılıb kompüterin əməli və xarici yaddaş qurğusunda yerləşdirilə bilər. Kompüter tətbiqi ilə aparılan əməliyyatlar proqram seçimi və tətbiqi aparılır.

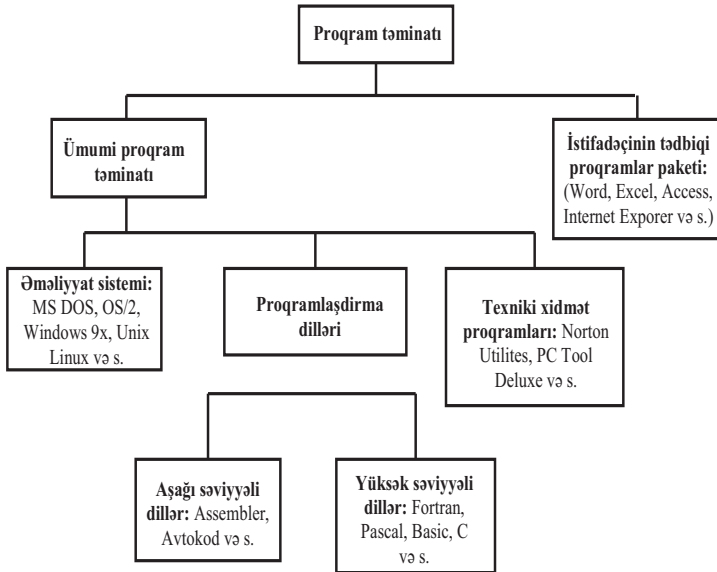
Fərdi kompüterin proqram təminatı – təlimatlar yığımından ibarət olub, kompüter idarə edir və onun köməyi ilə lazım olan məsələni həll edir. Proqram təminatı iki hissəyə bölünür: ümumi və tətbiqi.

Ümumi proqram təminatı hesablama sisteminin resurslarının düzgün bölünməsini və istifadə edilməsini təmin edir.

Tətbiqi proqram təminatı özündə istifadəçinin tətbiqi

proqramlar paketini birləşdirir. Bu proqramlar paketində istifadəçinin konkret məsələsini həll edə biləcək proqramlar olur.

Proqram təminatının təsnifatı sxematik olaraq belə təsvir olunur:



Ümumi proqram təminatının tərkibinə aşağıdakı proqramlar daxildir.

- əməliyyat sistemi;
- proqramlaşdırma dilləri;
- texniki xidmət proqramları.

Əməliyyat sistemi – hesablama prosesini həyata keçirən texniki vasitələrin idarə olunmasını təmin edən proqramlar toplusundan ibarətdir. Kompüter işə salındıqda əməliyyat sistemi başqa proqramlara nəzərən ilkin olaraq əməli yaddaş qurğusuna yüklənir və o digər proqramların işləməsi üçün mühit yaradır. Əməliyyat sistemi eyni zamanda kompüterlərdə çoxməsələli (yaddaşın və həll vaxtının bölünməsi, qırılmaların təşkili və s.) iş rejiminin təşkilini təmin edir. Kompüterlərdə bir neçə tip əməliyyat sistemlərindən istifadə edirlər. MS DOS, OS/2, Windows 9x, Unix və s. Fərdi kompüterlərdə əsasən

Windows 9x (1995-ci ildə yaradılmışdır) əməliyyat sistemi proqram təminatından geniş istifadə olunur. Windows 9x çoxməsələli əməliyyat sistem olub, qrafiki pəncərə istifadəçi interfeysinə malikdir.

Proqramlaşdırma dilləri – proqram modullarından ibarət olub, məsələnin həll mərhələsinə hazırlığını təmin edir. Proqramlaşdırma dilləri iki hissəyə bölünür: aşağı səviyyəli dillər (Assembler, Avtokod və s.), yüksək səviyyəli dillər (Fortran, Alqol, Kobol, Basic, Pascal, Ci və s.). Aşağı səviyyəli proqramlaşdırma dillərində hər operatora bir məşin əmri uyğun gəlir. Bu dildə yazılan proqram az yer tutur və tez yerinə yetirilir. Aşağı səviyyəli dillərdən sistem proqramçılar istifadə edir. Yuxarı səviyyəli proqramlaşdırma dillərində hər operator bir neçə məşin əmri ilə əvəz edilə bilər, bu isə yaddaşda çox yer tutur. Yüksək səviyyəli dillərdən isə tətbiqi proqramçılar istifadə edir.

Tətbiqi proqram paketi (TPP) – istifadəçilərin müəyyən sinif məsələlərini həll etmək üçündür. Bu proqram paketləri istifadəçilərin aşağıda göstərilən işlərini yerinə yetirir:

- mətnlərin emalı (Lexicon, Chi Writer, Word və s.)
- elektron cədvəllərin emalı (Excel, Lotus və s.)
- verilənlər bazasının idarəsi (Fox, Pro, Paradox, Access və s.)
- kommunikasiya (Internet Explorer, Netscape Communicator).

Texniki xidmət proqramları – kompüterlərin işləmə vəziyyətini yoxlamaq üçündür. Bu proqramlar (Norton Utilities, PC Tool Deluxe və s.) kompüterin ayrı-ayrı qurğularının normal fəaliyyətinin yoxlanmasını həyata keçirir.

Apple firmasının kompüterləri «Macintosh», IBM firmasının kompüterləri isə «Pentium» adı ilə satışa çıxarılır. Hazırda dünya fərdi kompüter parkının 10%-ni «Macintosh», 80%-ni isə IBM PC fərdi kompüterləri təşkil edir. Ümumiyyətlə dünya kompüter parkının 90%-ni fərdi kompüterlər təşkil edir.

Müasir fərdi kompüterlərdə ifrat böyük inteqral sxemlərdən istifadə portativ kompüterlərin yaranmasına səbəb olmuşdur. Ölçülərinə və çəkisinə görə bu kompüterlər çox kiçik formada olur. Portativ kompüterlərin özləri də «Laptop», «Notebook», «Palm-top» sinfinə bölünür. Portativ kompüterlər hesablama məhsuldarlığına

görə stolüstü kompüterlərdən geri iqlalmır və az elektrik enerjisi tələb edir, akkumlyatorla uzun müddət işləyə bilər, ekranları mayekristaldan hazırlanır. «Notebook»-un ölçüsü təqribən 50x279 x 215 mm, çəkisi 2,2÷4,5kq, ekranın ölçüsü isə 11,3÷17 duyum olur.

Fərdi kompüterin tərkibi sistem blokundan, klavia-turadan, «mouse»-dan, monitorndan və giriş-çıxış qurğularından ibarət olur.

Sistem bloku qida mənbəyinin yerləşdiyi korpusdan, üzərində əməli yaddaş və mikroprosessor olan ana palatadan, səs kartından, yumşaq maqnit disk qurğusundan (3,5/FDD), sərt maqnit disk qurğusundan (HDD), CD-ROM-dan və bəzi əlavə qovşaqlardan ibarət olur. Eyni zamanda sistem blokunda giriş və çıxış qurğularını, klaviaturanı, mouse, monitoru və printeri qoşmaq üçün bir neçə ardıcıl və paralel portlar yerləşir. Fərdi kompüterlərdə əsasən iki tip sistem blokundan: AT-Advanced Technology (qabaqcıl texnologiya) və ATX- Advanced Technology eXtended (genişləndirilmiş qabaqcıl texnologiya) istifadə olunur. IBM PC/AT-286, 386, 486, Pentium I və II tipli kompüterlərdə AT tipli-sistem blokundan istifadə olunub.

Pentium II, III və IV tipli fərdi kompüterlərdə isə ATX tipli sistem blokundan istifadə olunur. ATX sistem blokunda enerjiyə tələbat çox azdır. Bəzi firmaların (Apple, Compaq) fərdi kompüterlərində sistem bloku monitorla birlikdə bir korpusda yerləşmişdir.

Ana plata (motherboard)–fərdi kompüterin qovşaq və hissələrini bir-biri ilə fiziki əlaqələndirən platadır, üzərində mikroprosessor, əməli yaddaş, Keş-yaddaş, çıxış-giriş qurğularının kontrolleri, CMOS, BIOS, Chipset mikrosxemləri yerləşir. Eyni zamanda ana platanın üzərində müxtəlif razyomlar yerləşir. Bəzi ana platalarda videoadapterin və səs kartının mikrosxemləri də yerləşir.

Mikroprosessor (CPU) - fərdi kompüterlərin düşünən beyni olub ana plata üzərində yerləşir, ədədlər üzərində hesab-məntiq əməllərini və idarəni həyata keçirir. Mikroprosessor hesab-məntiq və idarə qurğusunu özündə birləşdirir. Mikroprosessorları əsasən Pentium markası ilə istehsal edir. Bu cür mikrosxem özündə təqribən 3,1 milyon tranzistoru birləşdirir. Pentium tipli mikroprosessorun arxitekturası özündə iki hesab-məntiq qurğusunu birləşdirir. Bu da bir taktıda iki əmrin yerinə yetirilməsinə imkan verir. 75 Mhz tezlikli



Pentium prosessorunun hesablama məhsuldarlığı saniyədə 112 milyon əməliyyatdır. Pentium tipli mikroprosessorlar işləmə (takt) tezliyinə görə aşağıdakı siniflərə bölünür.

- Pentium I – 75 Mhs ÷ 300 Mhs
- Pentium II – 300 Mhs ÷ 600 Mhs
- Pentium III – 600 Mhs ÷ 1100 Mhs
- Pentium IV – 1100 Mhs(1,1Ghs) ÷ 4000 Mhs(4 Ghs)

Müasir fərdi kompüterlərin hesablama məhsuldarlığı saniyədə milyard əməliyyata (Gflops) bərabərdir.

Əməli yaddaş qurğusu ana palata üzərində yerləşir və mikroprosessorada yerinə yetirilən əməliyyat üçün lazım olan verilənləri və əmrləri müvəqqəti yadda saxlamaq üçündür və məlumat tutumunun həcmi 4 Gbayt-a qədər olur. Əməli yaddaş qurğusu dinamik və statik tiplərdə olur. Statik tipli yaddaşın qiymətinin bahalı olmasına baxmayaraq işləmə sürəti daha yüksək olur. Əməli yaddaşdan ədədin oxunması təqribən 50÷60 nanosaniyə müddətində olur. Bu isə yüksəksürətli mikroprosessorun (CPU) işini ləngidir. Bu problemi aradan qaldırmaq üçün Keş yaddaşdan istifadə edirlər. Keş yaddaş ana palata üzərində mikroprosessorla (CPU) əməli yaddaş arasında yerləşir. Keş yaddaşa müraciət vaxtı 5÷6 nanosaniyə olur. Keş yaddaşın məlumat tutumu 128-1024 Kbayt həcmində olur. Keş yaddaşın özü əsasən iki səviyyəli olur. I səviyyəli keş yaddaş Level 1 adlanır və mikroprosessorun içərisində olur. II səviyyəli keş yaddaş Level 1 adlanır və mikroprosessorla əməli yaddaş arasında ana palata üzərində yerləşir. Ana palata üzərində yerləşən SMOS (Complimentary Metal Oxide Semiconductor – metal – oksid - yarımkeçirici) mikrosxemi fərdi kompüterin konfigurasiyasını, zamanı və tarixi yadda saxlamaq funksiyasını həyata keçirir.

BIOS (Basic Input/Output System – giriş / çıxış baza sistem) proqram olub sabit yaddaş qurğusunda saxlanılır və fərdi kompüterin diaqnostikasını təmin edərək, fərdi kompüterini işə saldıqda əməliyyat sisteminin yüklənən hissəsini əməli yaddaşa çağırır.

Sistem bloku üzərində yerləşən qurğular ana palataya qoşmaq üçün interfeyslərdən istifadə edirlər. İnterfeys əlaqə kanallarının

proqram, elektrik və mexaniki xarakteristikalarını özündə birləşdirir. Bu tip interfeyslərə misal olaraq ATA (İDE), Serial SATA, SCSI göstərmək olar. Xarici qurğuları qoşmaq üçün isə paralel (LPT), ardıcıl (RS-232, USB) interfeyslərdən istifadə olunur.

Xarici yaddaş qurğusu kimi fərdi kompüterlərdə əsasən maqnit disk qurğusundan istifadə olunur. Maqnit disk qurğusunun əsasən iki tipi mövcuddur: yumşaq maqnit disk qurğusu – vençester (məlumat daşıyıcısı – maqnit disklər).

Sərt maqnit disk qurğusunun işləmə sürəti və məlumat tutumu yumşaq maqnit disk qurğusundan dəfələrlə çoxdur. Yumşaq maqnit disk qurğularının məlumat daşıyıcısının həcmi 1,44 Mbayt olur. BU cür məlumat daşıyıcılarını bir yerdən başqa yerə rahatlıqla aparmaq olur. Sərt maqnit disk qurğularını (vinçester) ana plataya qoşmaq üçün IDE, Serial ATA, SCSI interfeyslərindən istifadə olunur. Bu qurğudan məlumatın oxunması – yazılması vaxtı  $5 \div 15$  ms olur. Sərt maqnit disk qurğularında şpindelini (oxun) fırlanma sürəti 5400, 7200, 10000, 15000 döndürmə/dəqiqə olur. Məlumat tutumu 100 Gbaytlarla ölçülür. Sərt maqnit disk qurğusu məlumatı yadda saxlamaq imkanlarına görə enerji mənbəyindən asılı deyil. Ona görə də əməliyyat sistemi, tətbiqi proqramları və istifadəçinin digər proqramlarını sərt maqnit disk qurğusunda yadda saxlayır.

Son illərdə optik məlumat daşıyıcılarına informasiyanı yazıb-oxuyan CD-RW, DVD-RW xarici yaddaş qurğularından geniş istifadə olunur. Optik məlumat daşıyıcılarına (CD, DVD) məlumatın yazılması – oxunması lazer şüasının köməyi ilə həyata keçirilir. CD-RW qurğularında istifadə olunan CD – disklərdə audio məlumatlar rəqəm formasında saxlanılır. Məlumat tutumu 650 Mbaytdır (74 dəqiqəlik audio məlumat). DVD (digital video disk) – rəqəmli video-disk məlumat daşıyıcı xarici görünüşünə görə CD – disklərə oxşayır. Məlumat tutumu  $4,7 \div 17,4$  Gbayt-dır. Əsasən bu disklərdə videofilmlər yerləşdirilir. DVD-lər 1997-ci ildən istehsal olunmağa başlanmışdır.

Hal-hazırda fərdi kompüterlərdə məlumat daşıyıcıları kimi Flash yaddaş qurğularından geniş istifadə olunur. Bu qurğular böyük inteqral sxemlər (BİS) üzərində yığılır və ölçüləri çox kiçikdir, bu da məlumatın bir yerdən başqa yerə rahatlıqla aparılmasına imkan verir.

Məlumat tutumu 100 Gbayta qədər olur.

Hesablama əməliyyatlarında giriş-çıkış qurğularının köməyi ilə kompüterlər ətraf mühitlə əlaqədə olur. Giriş qurğularına misal olaraq: klaviaturanı, mouse (siçanı), skaneri, qrafiki, planşeti (digitizer), web-kameranı, TV-tüneri və s. göstərmək olar.

Klaviatura – kompüterə məlumatı daxil edən əsas xarici qurğulardan biri hesab olunur. Klaviaturanın köməyi ilə kompüterə istənilən simvolları (rəqəm, hərf, və s.) daxil etmək mümkündür.

Klaviaturanın köməyi ilə monitorun kursorunu ekranın istənilən nöqtəsinə aparmaq və ekranda olan məlumatı printerə göndərmək mümkündür. Ümumiyyətlə, klaviaturada 102/104 klaviş (düymə) olur.

Mouse (siçan) - kompüterə məlumatı daxil edən giriş qurğusudur. Yerdəyişdirmə vericilərdən (datçiklərdən) və klavişlərdən ibarət olub əl ilə idarə edilən qurğudur. «Mous»-u hərəkət etdirməklə kursurun displeyin üzərində hərəkətini təmin edirik. Son dövrlərdə optik və radio siqnallar vasitəsi ilə işləyən mouse-dan geniş istifadə olunur.

Mikrofon – səs elektrik siqnalına çevrilməsinə təmin edən giriş qurğusudur. Mikrofonun köməyi ilə audio məlumat kompüterə daxil edilir.

Web-kamera – video informasiyanı (görüntüləri) kompüterə daxil edən giriş qurğusudur.

Qrafiki planşet (digitizer) – əllə çəkilən şəkilləri, sxemləri, imzaları, xəritələri birbaşa kompüterə daxil edən giriş qurğusudur. Qurğu qrafiki planşetdən və qələmdən ibarətdir.

TV – tüner – müxtəlif formalı (PAL, SECAM, NTSC) televiziya verilişlərini qəbul edib, monitora göstərilməsini təmin edən giriş qurğusudur.

Skaner – xarici qurğusu olub, kağız üzərində olan mətn, şəkil və qrafik məlumatları kompüterə daxil etmək üçündür. Skaner məlumatı qrafiki formada oxuyur və maşının yaddaşına daxil edir. Daha sonra lazımi qrafiki redaktor proqramlarının köməyi ilə onu ikilik koda çevirərək disklərə və ya çap qurğusuna ötürülməsini təmin edir. Skaner fərdi kompüterə USB portu vasitəsi ilə qoşulur.

Fərdi kompüterin çıxış qurğularına misal olaraq, monitoru,

printeri, səs kalonkasını, qrafikçəkəni, strimmeri və s. göstərmək olar.

Monitor - çıxış qurğusu olub kompüterə daxil olan məlumatlara və alınmış nəticələrə nəzarət etmək üçün istifadə olunur. Fərdi kompüterlərdə istifadə olunan monitorlar ekranın ölçülərinə görə aşağıdakı ölçüdə olurlar: 14, 15, 17, 19, 21 və 23 dyüm. Monitorlar şəklən formalaşdırılması prinsiplərinə görə aşağıdakı növlərə bölünürlər: elektron-şüa borusu, mayekristal və plazma. Plazma və mayekristal monitorlar nazik səth formasında olur, çəkələri çox kiçik olur.

Printer – kompüterin xarici qurğusu olub, informasiyanı kağız üzərində çap etmək üçündür. İnformasiyanın çıxışa verilməsi üsuluna görə printerlər iki qrupa bölünür: simvollar və qrafiki. Simvollar printerlər sərtdəki ayrı – ayrı simvolları bütöv şəkildə çap başlığına ötürülür. Qrafiki printerlərlə məlumat simvollar şəkildə deyil, ayrı – ayrı nöqtələr şəkildə çıxışa ötürülür. Vahid uzunluqda bir dyümdə (1 dyüm-25,4mm) olan nöqtələrin sayı printerin imkanlarını göstərir. Kağız üzərində şəklən qeyd edilməsi üsuluna görə printerlər iki qrupa bölünür: zərb ilə əvə zərbsiz çap qurğuları.

Zərb çap qurğularına misal olaraq matris çap qurğularını misal göstərmək olar.

Matris çap qurğularının başlığı 9, 18 və ya 24 iynədən ibarət olur. Çap başlığı ilə kağız arasında rəngli lent olur. Çap başlığında simvol formalaşandan sonra iynələr hərəkətə gəlir, rəngli lentə zərbə vuraraq kağız üzərində simvolu formalaşdırır. Zərbsiz çap qurğularına misal olaraq lazer və şırıqlı çap qurğularını göstərmək olar. Lazer çap qurğularında şəkillər kağız üzərinə aralıq məlumat daşıyıcısı vasitəsilə yazılır. Şəkil lazer şüvünün köməyi ilə əvvəlcə aralıq məlumat daşıyıcısına yazılır (neqativ alınır) və daha sonra bu məlumat daşıyıcısının üst qatı quru toz ilə örtülür. Ağ kağız bu barabanın üstü ilə dartılaraq və yüksək istilik hesabına barabandakı şəkil (neqativ) kağız üzərinə hopur. Lazer qurğularının çap keyfiyyəti və sürəti çox yüksəkdir. Bu çap qurğuları dəqiqədə 4-16 səhifə çap edə bilən 1 dyümdə 600÷2400 nöqtə yazabilir.

Şırıqlı printerlərin işləmə prinsipi başqa printerlərdən fərqlənir. Bu printerlərdə çap başlığı mürəkkəblə doldurulur.

Başlıqda çox kiçik ölçülü dəşiklər olur və bu dəşiklərdən mürəkkəbi kağız üzərinə püskürdülür. Şırıqlı printerin qiyməti nisbətən ucuz olur. Rəngli çap etmə qabiliyyətinə malik olurlar. 1 dyüm məsafədə  $300 \div 720$  nöqtə vura bilirlər. Çap sürəti dəqiqədə  $2 \div 6$  səhifədir. Çap başlığında 48-dən 416-ya qədər dəşik olur.

Səs kolonkasından (çıxış qurğusu kimi) audio məlumatları dinləmək üçün istifadə olunur.

Qrafikçəkən qurğu – kompüterdən alınan qrafiki məlumatları, mürəkkəb sxemləri və şəkilləri qələmin köməyi ilə kağız üzərində çəkən çıxış qurğusudur.

Ştrimmer (maqnit lent qurğusu) - məlumatı maqnit lenti üzərində saxlayan yaddaş qurğusudur. Bu qurğular etibarlı işləyir, qiyməti ucuz və böyük yaddaş həcminə malik olur. Məlumatın oxunma və yazma sürəti digər yaddaş qurğularına nəzərən çox aşağıdır.

Kompüterlərdə mətnin, səsin, şəkilin və görüntülərin birgə eməal edilməsini təmin edən qurğu multimedia adlanır. Bu qurğu özündə mikrofonu, web – kameranı, səs kolonkasını və səs kartını birləşdirir. Səs kartından audio – video informasiyanı (analoq formasında olan) ikilik-rəqəm koduna çevirmək və əksinə ikilik kodu audio – video informasiyaya çevirmək üçün istifadə edirlər. Multimedia qurğusunun köməyi ilə kompüter şəbəkələri üzərində audio – video konfransların təşkil olunmasını həyata keçirirlər.

Modem (modulyator - demodulyator) – əlaqə kanallarının (telefon xətləri, radio kanal və s.) köməyi ilə məlumatları uzaq məsafələrə ötürmək və qəbul etmək üçün istifadə olunan qurğudur. Konstruktiv olaraq modemlər iki formada olur: daxili və xarici. Daxili modemlər ana plata üzərində olan sistem şinə qoşulur. Xarici modemlər isə ardıcıl Com, USB portuna qoşulur. Xarici modemlərin qiyməti nisbətən baha olur və fərdi kompüterə rahat qoşulur. Məlumatı ötürmə sürəti  $56 \text{ Kbit/san} \div 2 \text{ Kbit/san}$  qədər olur. Modem qurğusunun köməyi ilə istifadəçilərin kompüterləri kompüter şəbəkəsinə (İnternet) qoşulur.

## 7.2. KTP-in optimallaşdırılmasında kinetik modelləşdirmənin əhəmiyyəti

Texnoloji proseslərin keyfiyyət göstəricilərinin ekstremumunun tapılması əməliyyatı elmdə optimallaşdırma kimi qəbul olunur. Məsələn:

$$\begin{cases} \max f_y[u_1, \tau, x_i(\tau)] \\ \max f_i[u_1, \tau, x_i(\tau)] \\ \max f_e[u_1, \tau, x_i(\tau)] \end{cases} \quad (7.1)$$

Burada:  $u_i$  – ilkin parametrlər;  $\tau$ - prosesin müddəti;  $x_i(\tau)$  – hal trayektoriyası;  $f_y, f_i$  və  $f_e$  – uyğun olaraq prosesin məhsul çıxımı və keyfiyyət göstəricisini, texnoloji sistemin iqtisadi səmərəliliyini və ekoloji təsir effektini ifadə edən funksiyalardır.

Ardıcıl olaraq (7.1) sistemi üzrə iştirakçı funksiyaların ekstremal qiymətlərinin tapılması əməliyyatı aparılır. Məsələnin həllində müəyyənləşdirilir ki, təsir faktorlarının ( $x_1, x_2, x_3, \dots$ ) hansı qiymətlərində ektemuma yaxınlaşmaq olar. Əməliyyat zamanı sistemin iştirakçı funksiyalarının təsir faktorlarına görə paylanması aşkarlanır. Bu halda təsir faktorları funksional ifadələrin arqumentləri ( $x_1, x_2, x_3, \dots$ ) kimi iştirak etdiyinə görə ifadələr  $x_i$  – arqumentlərinə görə diferensiallanır. Nəticələr sıfıra bərabər edilir və alınan sistem  $x_i$  – faktorlarına görə həll edilir. Bu halda  $x_i$  – arqumentinin təyinatı zamanı göstəricinin uyğun ölçülü təsir faktoru ( $z_i$ ) ilə  $x_i = (z_i - z_{ii}^0) / \Delta z_i$  əlaqə ifadəsi istifadə olunur.

$$\begin{cases} \frac{df_y}{dx_i} = 0 \\ \frac{df_i}{dx_i} = 0 \\ \frac{df_e}{dx_i} = 0 \end{cases} \quad (7.2)$$

Ekstremumun tapılması əməliyyatının nəticəsi optimal göstəricini ( $f_j^{0pt}$  ...) təmin edən arqument qiymətlərini ( $X_1^{0pt}, X_{2j}^{0pt}$  ...) yəni optimal texnoloji şəraiti təyin etməyə imkan verir.

Hesablanmış optimal şəraitin təsdiqi eksperimental yoxlamalarla dəqiqləşdirilir.

Kimyəvi – texnoloji proseslərin (KTP) işlənməsində məqsədli məhsula görə reaktorun vahid həcminə düşən maksimal məhsuldarlığı təmin edən iqtisadi və ekoloji cəhətdən səmərəli texnoloji şərait kimyəvi – texnoloji prosesin optimal şəraiti kimi qəbul olunur.

Texnoloji proseslərin optimallaşdırılması sahəsində dünya şöhrətli alim, elmdə qeyri-səlis məntiq nəzəriyyəsinin banisi akademik Lütfi Zadənin tətbiq olunan fikirləri xüsusilə maraqlıdır. Bu ideya «Aristotel məntiqidən» üzə bəri bütün keçid hallarını əlaqələndirir.

«Aristotel məntiqi» ilə mühakimə yürüdən beyin dünyanı yalnız ağ və ya qara rəngdə qavrayır, «Zadə məntiqi» isə dünyanı bütün çalarları ilə qavramağa imkan verir. Çünki, «Aristotel məntiqi» ikili (binar) məntiqdir, «Zadə məntiqi» çoxmənali (kəsilməz qiymətli) məntiqdir. Aristotela görə, bir müddəə ya doğru, ya da yalan ola bilər. Lütfi Zadəyə görə, hər bir müddəanın doğruluq dərəcəsi doğru və ya yalan arasında (və ya sıfırla bir arasında) kəsilməz qiymətlər alır.

Tətbiq olunan prosesin mexanizmindən və sintez şəraitindən asılı olaraq optimal şəraitin müəyyənləşdirilməsi müxtəlif metodlar əsasında reallaşdırılır. Ümumi kinetik nəzəriyyənin araşdırılması göstərir ki, reaksiya zonası üzrə maksimum intensivliyin təmin olunması ilk növbədə prosesin növündən asılı olmayaraq onun sürəti əsasında tənzimlənir. Ona görə optimal texnoloji şəraitin müəyyənləşdirilməsi üçün ilk növbədə texnoloji parametrlərin xüsusilə, energetik axının prosesin sürət dəyişməsinə idarə edən əsas aparıcı funksiyaya təsirini araşdırmaq maraqlıdır. Əməliyyatı uyğun kinetik modelin tətbiqi əsasında reallaşdırmaq olar. Məs. dönməyən ekzo- və endotermik reaksiyaların sürətinə temperaturun təsirini sadə mexanizm üzrə baş verən 1 tərtibli  $A \rightarrow R \pm Q$  reaksiyası üzrə araşdırmaq:

Məlumdur ki, qeyd olunan prosesin sürəti ümumi şəkildə

$$v_{r_A} = K_0 \exp(-E/RT) \cdot f(X_A) \quad (7.3)$$

ifadəsi ilə təyin olunacaq.  $n = 1$  olduğunu nəzərə alsaq, onda

$$v_{r_A} = K_0 \exp(-E/RT) \cdot C_{A_0}^0 \cdot (1 - X_A) \quad (7.4)$$

Ümumi kinetik nəzəriyyədən məlum olduğu kimi prosesin sürəti eyni zamanda bir neçə təsir faktorunun, məs., temperaturun, çevrilmə dərəcəsinin və s. funksiyası şəklində dəyişir. Vant-Hof nəzəriyyəsindən məlum olduğu kimi temperaturun dəyişməsilə sürət monoton dəyişir və bu halda paralel olaraq digər təsir faktorlarının texnoloji mühitə və nəticə olaraq sürət funksiyasına təsiri müşahidə olunur.

Nəticələr ikonoqrafik modelin tərtibində nəzərə alınaraq, parametrlərin reaksiya zonası üzrə aktiv komponentlərin qatılığının zamana görə paylanmasına, yəni praktik olaraq sürətə təsiri ilkin tədqiqatın nəticəsi kimi qəbul olunur. Alınmış nəticələr kinetik modelin əsas göstəricilərinin, əsasən iştirakçısı sürət sabitlərinin dəqiqləşdirilməsində istifadə olunur. Bu halda kinetik modelin funksional yazılış formasından asılı olaraq kimyəvi kibernetikanın və seçilmiş əlverişli riyazi analiz metodunun tələbinə uyğun olaraq modelin proqramlaşdırılması əməliyyatı aparılır.

İkonoqrafik modelin analizi, ilkin eksperimental nəticələr və seçilmiş əlverişli proqram bazasında sürət sabitlərinin dəqiq qiymətləri və  $K_i(T, P, \dots)$  asılılığı aşkarlanır. (7.3) və (7.4) ifadələrindən görüldüyü kimi dönməyən mexanizm üzrə baş verən kimyəvi proseslərdə sürətin artırılması məqsədilə temperatur artımına prinsipial sərhəd, yəni ümumi parametrlərin limitləşdirilməsinə ehtiyac qalmır. Görüldüyü kimi reagentin çevrilmə dərəcəsinin artması ilə reaksiyanın sürəti azalır. Bu azalmanın komponsasiyası üçün temperaturun qeyd olunan azalma sürətinə münasib intervalda artırılması məqsədəuyğundur. Məlumdur ki, endotermik mexanizm üzrə baş verən proseslərdə istiliyin daimi



udulması müşahidə olunur. Ona görə bu vəziyyətdə əvvəlcədən müəyyənləşdirilmiş şəraitə uyğun olaraq tələb olunan aktiv qarşılıqlı təsir ehtimalını tənzimləmək üçün energetik mühitin kənar axın hesabına komposasiyası tələb olunur.

Aparılan analizlərin nəticəsinə əsasən belə qənaətə gəlmək olar ki, endotermik mexanizm üzrə baş verən proseslərin gedişi zamanı temperaturun azalması və paralel olaraq çevrilmə dərəcəsinin artması ilə prosesin sürət azalması müşahidə olunur və bu növ proseslərin adiabatik şəraitdə aparılması əlverişli deyil. Ona görə də endotermiki reaksiyaların reallaşdırılması üçün proses zonasına, yəni reaktora prosesin gedişi zamanı daimi istilik axını verilməlidir ki, bu da əlavə istidəyişdirici mühitin istifadə olunmasını tələb edir.

Ona görə də bu növ proseslər izotermiki və ya aralıq istilik şəraitində işləyən reaktorların istifadəsi ilə reallaşdırılır. Qeyd etmək lazımdır ki, belə hallarda temperaturun maksimum təsir sərhəddini müəyyənləşdirərkən işçi aparatların konstruksiyasında nəzərə alınır və bundan əlavə texnoloji şəraitin optimallaşdırılması zamanı iqtisadi və ekoloji təsir göstəricilərinin əlaqələliyi qiymətləndirilir.

Əgər proses ekzotermiki mexanizm üzrə baş verərsə, çevrilmə dərəcəsinin artması ilə paralel olaraq prosesdən əlavə istilik axınının ayrılması müşahidə olunur ki, bu da nəticədə reaksiya qarışığının temperaturunun artması hesabına adiabatik şəraitdə aktiv qarşılıqlı təsir ehtimalının artması ilə nəticələnir. Bu növ proseslərin axar adiabatik reaktorlarda reallaşdırılması ilə kimyəvi reaksiyanın maksimal sürətini və adiabatik iş şəraitində əlavə energetik axın təsirindən istifadə etməməklə, reaktorun maksimum məhsuldarlığını təmin etmək olar.

Araşdırılan nəticələrin analizindən məlum olur ki, kimyəvi-texnoloji prosesin növündən asılı olmayaraq tətbiq olunan proseslərin uyğun kinetik və riyazi modellərinin iştirakçı funksiyaları əsasında optimal texnoloji şəraitin nəzəri qiymətləndirilməsi əməliyyatını aparmaq olar. Məs., proses sadə dönmə mexanizm üzrə

baş verərsə,  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R$  bu halda reaksiya zonasında A komponentinə görə prosesin sürəti,

$$v_{r_A} = K_1 C_A - k_2 C_R = K_1^0 \cdot \exp(-E_1 / RT) - K_2^0 \cdot \exp(-E_2 / RT) \quad (7.5)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Əgər  $C_n$  və  $C_R$  konsentrasiyalarının çevrilmə dərəcəsi  $X_A$  və  $C_A^0$  ilə əvəz etsək, alarıq:

$$v_{r_A} = K_1 \cdot C_A^0 (1 - X_A) - k_2 \cdot C_A^0 \cdot X_A = C_A^0 \left[ 1 - \frac{k_1 + k_2}{k_1} \cdot X_A \right] \quad (7.6)$$

Qeyd olunan prosesin tarazlıq şəraitində düz və əks reaksiyaların sürət bərabərliyinin baş verdiyini nəzərə alsaq, bunun nəticəsi kimi,  $k_1 \cdot C_A^0 (1 - X_A) = K_2 \cdot C_A^0 \cdot X_A$  ifadəsindən məlum olur ki,

$$X_{Ae} = \frac{K_1}{k_1 + k_2} \quad (7.7)$$

burada,  $X_{Ae}$  - tarazlıq çevrilmə dərəcəsinə göstərir. Nəticəni (7.6) ifadəsində nəzərə alsaq,

$$v_{r_A} = k_1 \cdot C_A^0 \left( 1 - \frac{X_A}{X_{Ae}} \right) \quad (7.8)$$

ifadəsini alarıq.

Nəticələr göstərir ki, sürətin təsir faktorlarına görə dəyişmə xarakteri endo- və ekzotermik reaksiyalar üçün müxtəlif qanunauyğunluqlar üzrə baş verəcək. Bu təsir faktorlarının dəyişmə müddəti intervalında iştirakçı komponentlərin ümumi təsir nəticəsində müxtəlif energetik vəziyyətləri müşahidə olunur. Ona görə ki, ümumi reaksiya zonasında koordinatlar üzrə iştirakçı komponentlərin görüşmə ehtimallarının komponent strukturundan və xarici təsir faktorlarının təbiətindən asılı olaraq müxtəlif xarakterli olması müşahidə olunur.

Bu fərqin qiymətləndirilməsi üçün reaksiya zonasında ehtimal olunan qanunauyğunluqlar araşdırılmalı və nəticələr prosesin ümumi

idarəedicilə funksiyalarının aşkarlanmasında mütləq nəzərə alınmalıdır. Optimal texnoloji şəraitin təyini zamanı qeyd olunan funksional dəyişikliyin tam aşkarlanması tələb olunur.

Dönən kimyəvi proseslərdə sürət funksiyası eyni zamanda bir neçə dəyişənin ( $x_i$ ) mürəkkəb funksiyası kimi dəyişəcək, yəni halı ilə  $v_{r_i} = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  təsvir olunacaq. Sadə halda proses zonasında əsas dəyişənlər kimi çevrilmə dərəcəsi və temperaturu göstərsək, onda bu hal üçün sürət funksiyası ümumi şəkildə  $v_{r_i} = v_r(X_A, T)$  ifadəsi ilə dəyişəcək.

Bu halda  $X_A$  – çevrilmə dərəcəsinin tələb olunan qiymətinin əldə olunması üçün bu çevrilmə dərəcəsinə uyğun maksimal sürəti təmin edən optimal temperatur şəraitinin ( $T = T_{op}$ ) müəyyənəndirilməsi üçün sürət funksiyasının temperatura görə paylanma ehtimalı aşkarlanmalıdır. Əməliyyat funksiyasının quruluşunun uyğun seçilmiş müxtəlif riyazi analiz metodlarının, məsələn funksiya ekstremumunun təyini metodu və s. tətbiqi əsasında reallaşdırılır.

Məsələnin həllini araşdırdığımız  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R$  dönən prosesinin sürətinin temperatura görə paylanması əsasında müəyyənəndirmək olar. Oudur ki, sürətin ümumi (7.5) ifadəsinin temperatura görə differensiallanması əməliyyatını aparmaq lazımdır. Tarazlıq halında  $C_A$  və  $C_R$  qatılıqlarının sabitliyini qəbul etsək;

$$\left( \frac{\partial v_{rA}}{\partial T} \right)_{C_A, C_R} = C_A \cdot K_1^0 \cdot \frac{E_1}{RT^2} \cdot \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right) - C_R \cdot K_2^0 \cdot \frac{E_2}{RT^2} \exp\left(\frac{E_2}{RT}\right) \quad (7.9)$$

Buradan,  $T = T_{op}$  şəraitində;

$$\frac{E_2 - E_1}{RT_{op}} = \ln \frac{k_2^0 \cdot C_R \cdot E_2}{k_1^2 \cdot C_A \cdot E_1} \quad (7.10)$$

(7.10) ifadəsindən

$$T_{op} = \frac{E_2 - E_1}{R \cdot \ln \frac{k_2^0 \cdot C_R \cdot E_2}{k_1^2 \cdot C_A \cdot E_1}} \quad (7.11)$$

Əgər çevrilmə dərəcəsi məlum olarsa;

$$T_{op} = \frac{E_2 - E_1}{R \cdot \ln \frac{k_2^0 \cdot E_2 \cdot X_A}{k_1^0 \cdot E_1 (1 - X_A)}} \quad (7.12)$$

Alınan nəticə istənilən çevrilmə dərəcəsinə uyğun optimal temperaturu əvvəlcədən təyin etməyə və nəzəri müəyyənləşdirməyə imkan verir. Bu halda nəzərə almaq lazımdır ki,  $X_A$  və  $X_A = 1$  hallarında  $v_{r_A}(T_1, X_A)$  funksiyası maksimum qiymət almır.

Araşdırma zamanı iştirakçı komponentlərin reaksiya zonasında temperatura görə paylanma ehtimalı tələb olunan energetik axın təsirinə uyğun olaraq mümkün çevrilmələrin aktivliyinə enerjinin qiyməti əsas götürülməklə tənzimlənir. Münasib asılılığa uyğun funksiyanın analitik ifadəsi Vant-Hof və Arenius nəzəriyyəsi bazasında təyin olunur. Ümumi şəkildə,

$$v_{r_A}^0 = v_{r_i}^0 \cdot e^{-E_i/RT} \quad (7.13)$$

Əgər kütlələrin təsir qanununu nəzərə alsaq,

$$v_{r_i}^0 = K_0 [A_1]^{n_1} \cdot [A_2]^{n_2} \cdot \dots \quad (7.14)$$

Qeyd olunan tənliklərin tətbiqi əsasında sürətin hər bir təsir dəyişməsinə, yəni sistem üzrə ehtimal faktorlarına görə paylanmasının tam aşkarlanması tələb olunur. Hansı ki, nəticədən

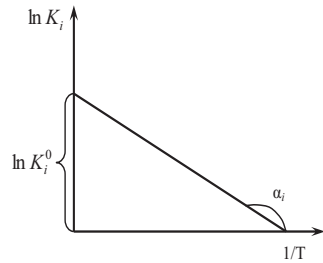
istifadə edərək hər bir faktorun zaman üzrə dəyişməsinə uyğun olaraq sürətin maksimumu müəyyənləşdirilir və bu halda əsas reaksiya üzrə məhsulun çıxımı ilə paralel olaraq iqtisadi və ekoloji təsir funksiyaları da dəqiqləşdirilir. Ona görə də optimal texnoloji şəraitin müəyyənləşdirilməsi zamanı qeyd olunan əməliyyatlar vahid sistem çərçivəsində paralel olaraq reallaşdırılır.

Temperatura görə şəraitin nisbi dəyişkənliyini bu funksiyanın temperatura görə törəməsinin laqarifmik paylanması əsasında qiymətləndirmək olar:

$$\frac{d\nu_1}{\nu_1 dT} = \frac{d \ln \nu_1}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (7.15)$$

(7.15) ifadəsindən görüldüyü kimi reaksiya sürətinin temperatura görə artımı aktivləşmə enerjisinin qiymətindən asılıdır.

$E$  və  $K_0$  göstəricilərinin ədədi qiymətləri sürət sabitinin temperaturdan asılılığı  $K_i(T)$  əsasında aşağıdakı kimi təyin olunur.



$$\ln k_i = \ln k_i^0 - \frac{E_i}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (7.16)$$

$k_i$ ,  $T$  və  $R$  təcrübə və sorğu ədəbiyyatlarından məlumdur.  $\ln k_i$  ilə  $1/T$  arasındakı qrafiki asılılıqdan görüldüyü kimi  $\alpha_i$  – maillik bucağı və (7.16) ifadəsi əsasında  $E_i$  aktivləşmə enerjisini hesablaya bilərik.

$$E_i = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha_i$$

Beləliklə, sürət sabitinin ( $\ln K_i$ ) temperatura ( $1/T$ ) görə

dəyişməsi xətti qanunauyğunluq üzrə baş verir. Uyğun xətti asılılıq əsasında ən kiçik kvadratlar metodu və maksimum xətti yaxınlaşmalar üsulunun tətbiqi ilə  $\ln k_i^0$  və  $E_i$  göstəricilərinin ədədi qiymətlərini nəzəri olaraq müəyyənləşdirmək olar:

$$\ln k_i^0 = \frac{\sum_i \frac{1}{T_i^2} \cdot \sum_i \ln k_i - \sum_i \frac{1}{T_i} \cdot \sum_i \frac{1}{T} \ln k_i}{n \sum_i \frac{1}{T_i^2} - \left( \sum_i \frac{1}{T_i} \right)^2} \quad (7.17)$$

$$E = -R \cdot \frac{n \sum_i \frac{1}{T_i} \ln k_i - \sum_i \frac{1}{T_i} \cdot \sum_i \ln k_i}{n \sum_i \frac{1}{T_i^2} - \left( \sum_i \frac{1}{T_i} \right)^2} \quad (7.18)$$

burada,  $k_i - T_i$  temperaturuna uyğun sürət sabitini,  $n$  - isə ümumi əməliyyata daxil olan reaksiyaların miqdarı göstəricisidir.

Əgər sadə halda, iki temperatur intervalında, məs., sintez prosesinin aşağı və yuxarı temperatur sərhədlərində uyğun  $k_i$  və  $k_2$  sürət sabitinin qiymətləri məlum olarsa, onda aktivləşmə enerjisini

$$E = \frac{R \ln(k_2 / k_i)}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (7.19)$$

ifadəsinin tətbiqi əsasında dəqiqləşdirə bilirik [9].

**Məsələn;** Aşağıdakı ilkin parametrlərlə xarakterizə olunan döənən mexanizmlı ekkzotermiki  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R$  reaksiyası üçün optimal

temperatur ( $T_{op}$ ) şəraitinin və reaktorda optimal qalma müddətinin təyinatı tələb olunur.

- proses ideal çıxarma reaktorunda aparılır;
- reaktor həcmnin ( $V$ ) həcmi sürətə  $\nu$  nisbəti –  $\bar{\tau} = \nu / \nu = 1s$ . təşkil edir;
- reaksiyanın istilik effekti -  $\Delta H_r = -7,0 \cdot 10^4 kcl / mol$ ;
- normal şəraitdə tarazlıq sabiti -  $k_{298} = 20,0$
- $A \rightarrow R$  çevrilməsinin sürət sabiti -  $k_1 = 5 \cdot 10^8 \exp(-50000 / RT) s^{-1}$

Kinetik araşdırmaların analizindən məlum olduğu kimi ideal çıxarma reaktorunda baş verən proseslər üçün reaktorda qalma müddəti ilə aktiv komponentin çevrilmə dərəcəsi ( $X_A$ ) arasındakı asılılıq;

$$\bar{\tau} = C_H^0 \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{\nu_2(X_A)} = C_A^0 \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k_1 C_A^0 (1 - X_A / X_A^{tr})} = -\frac{1}{k_1} X_A^{tr} \ln \left( 1 - \frac{X_A}{X_A^{tr}} \right)$$

yazılışı ilə təyin olunur. Buradan,

$$X_A = X_A^{tr} \left[ 1 - \exp \left( 1 - k_1 \bar{\tau} / X_A^{tr} \right) \right]$$

Sonuncu ifadədə sürət sabitinin  $k_1 = k_1(T)$  və tarazlıq çevrilmə dərəcəsinin  $X_A^{tr} = X_A^{tr}(T)$  açıqlamalarını nəzərə alsaq çevrilmə dərəcəsinin ( $X_A$ ) temperaturdan asılılığını müəyyən edə bilərik. Çevrilmə dərəcəsinin temperatura görə paylanması  $dX_A / dT$  formasında dəyişdiyini nəzərə almaqla  $dX_A / dT = 0$  halını təmin edən optimal temperatur və bu şəraitə uyğun çevrilmə dərəcəsi qiymətləndirilir.

Çevrilmə dərəcəsinin təyinat ifadəsi müxtəlif temperaturlarda  $X_A$  - çevrilmə dərəcəsinin qiymətini və münasib reaksiya müddətini aşkarlamağa imkan verir. Öyrənilən məsələnin nəticələri aşağıdakı cədvəldə verilmişdir.

**Çevrilmə dərəcəsinin müxtəlif temperaturalarda  
hesablanmış nəticələri**

Temperatur, $k$	Tarazlıq sabiti, $kt$	Tarazlıq çevrilmə dərəcəsi $X_A^{tr}$	Əsas reaksiyanın sürət sabiti, $Kr, \bar{S}$	$X_A$
273	263	0,996	0,145	0,135
283	89,0	0,989	0,316	0,270
293	32,3	0,970	0,650	0,474
303	12,6	0,926	0,478	0,693
313	5,19	0,838	2,404	0,791
323	2,26	0,693	4,350	0,692
333	1,04	0,509	7,596	0,509
343	0,50	0,332	12,80	0,332

Hesablama gedişində tarazlıq çevrilmə dərəcəsi ( $X_A^{tr}$ ),  $X_A^{tr} = k/(1+k)$  ifadəsi ilə müəyyənləşir. Burada tarazlıq sabiti  $k$  Vant-Hof tənliyi  $\rightarrow d \ln k / dT = \Delta H_r / RT^2$  əsasında

$$\ln \frac{k_T}{k_{298}} = -\frac{\Delta H_r}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

ifadəsi ilə təyin olunur.

Nəticələrə əsasən belə qənaətə gəlmək olar ki, öyrənilən proses üçün  $\bar{\tau} = 1s$  reaksiya müddətində  $A$  komponentinin maksimal çevrilmə dərəcəsi  $X_A^{\max} \approx 0,80$  temperaturun  $T_{opt} = 316K$  qiymətində təmin olunur.

Kinetik model əsasında reaktorda optimal qalma müddətinin qabaqcadan qiymətləndirilməsi imkanı eyni texnoloji prosesin reallaşdırılması üçün effektiv reaktor seçimində xüsusilə maraqlıdır. Müxtəlif tipli kiməvi reaktorlarda aparılan eyni proseslərin modelləşdirilməsindən məlum olur ki, təqribən eyni texnoloji şərait



intervalında, axar ideal qarışdırma və ideal çıxarma reaktorlarında reagentin qalma müddəti ( $\tau$ ) fərqlənir.

Nəticənin aşkarlanmasını misal olaraq, sabit həcmli izotermiki şəraitdə işləyən ideal qarışdırıcı və ideal çıxarma reaktorlarında aparılan elementar  $A \rightarrow S$  reaksiyası üzərində araşdıraq. Bu məqsədlə uyğun reaktorlarda aktiv  $A$  komponentinin qalma müddətlərinin ( $\bar{\tau}_{i.q.}$  və  $\bar{\tau}_{i.c.}$ ) aşkar ifadələrindən istifadə olunur:

$$\bar{\tau}_{i.q.} = \frac{X_A}{k(1 - X_A)} \quad (7.20)$$

$$\bar{\tau}_{i.c.} = \frac{1}{k} \ln(1 - X_A) \quad (7.21)$$

Buradan aydın olur ki,  $\bar{\tau}_{i.q.} / \bar{\tau}_{i.c.}$  nisbəti çevrilmə dərəcəsinin ( $X_A$ ) funksiyası ( $f(x) = \bar{\tau}_{i.q.} / \bar{\tau}_{i.c.}$ ) kimi müəyyənləşir.

$$\bar{\tau}_{i.q.} / \bar{\tau}_{i.c.} = - \frac{X_A}{(1 + X_A) \ln(1 - X_A)} \quad (7.22)$$

Yekun olaraq, KTP-in mexanizmindən asılı olmayaraq bütün hallarda texnoloji prosesin kinetik modelinin aşkarlanması texnoloji sistemin əsas göstəricilərinin optimal təyinatına, proses müddətinin qabaqcadan qiymətləndirilməsinə və texnoloji prosesin optimal reaktor seçiminə köməklik göstərir.

### **7.3. KTS-in avtomatik idarə olunmasında kinetik modelləşdirmənin rolu**

Hər bir texnoloji sistemin layihələndirilməsi, təşkili və idarə olunması işi ümumi texnoloji sistem və sistem elementləri fəzasında əsas qanunauyğunluqların yazılış modelləri bazasında reallaşdırılır [3,13,15]. Kimyəvi texnoloji sistemin (KTS) əsas qanunauyğun-

luqları kimi proses zonası üzrə sürət enerji və kütlə dəyişmələrinin parametrlərə görə paylanması qəbul olunur. Hansı ki, öyrənilən KTP-in əsas yazılış modelləri ilə təsvir olunur. Bütün hallarda modellərin aşkar təyinatı hər bir iştirakçı elementə və ümumi sistemə daxil olan və çıxan axınların sürətlər fərqi eləcə də, proses zonası üzrə mümkün çevrilmə sürətləri ilə müəyyənləşir. Nəzərə almaq lazımdır ki, KTS-in qeyd olunan göstəriciləri texnoloji prosesin ümumi riyazi modelinin əsas iştirakçı funksiyalarıdır. KTS-in əsas iştirakçılarının optimal seçimi, texnoloji prosesin optimallaşdırılması və idarə olunması əməliyyatı ümumi riyazi modelin aşkarlanması ilə nisbətən yüksək dəqiqliklə tənzimlənir. Ona görə də riyazi modelin əsas tərkib hissəsini təşkil edən enerji və kütlə mübadiləsi tənliklərinin əvvəlcədən aşkar tərtibatı aparılır. Hansı ki, hər iki yazılış modeli əsaslı şəkildə mümkün hal dəyişmələrinin sürətindən asılıdır. Bu halda texnoloji sistemin geometrik quruluşundan asılı olaraq əvvəlcədən sistemə daxil olan ( $v_0$ ) və çıxan ( $v$ ) axınların, eyni zamanda proses zonası ( $V$ ) üzrə mümkün kimyəvi çevrilmə ( $v_r$ ) sürətlərinin texnoloji parametrlərə görə funksional dəyişmələri əvvəlcədən müəyyənləşdirilir. Aşkarlanmış kinetik modellər ümumi riyazi modelin tərtibində KTS-in optimallaşdırılması və avtomatik idarə olunması işinin təşkilində əsas baza kimi istifadə olunur. Kinetika modelin tərtibi və idarəetmə işinin təşkilində  $V$  həcmi üzrə ehtimal mexanizmləri, hidrodinamik vəziyyət və faza dəyişikliyi üçün paralel izlənməsi vacibdir. Məsələnin həllində proses sürətinin və ümumi riyazi modelin iştirakçı funksiyalarının parametrlərə görə paylanmasının aşkar təyinatına ehtiyac yaranır. Odur ki, növbədən asılı olmayaraq istənilən KTS-in idarə olunması işinin təşkilində texnoloji parametrləri nəzəri optimal təsir intervalı tənzimlənir. Müasir texnoloji strukturların təşkilində tənzimləmə yüksək tezlikli təsir imkanına malik kompüter texnologiyasının tətbiqi ilə reallaşdırılır.

KTS-in layihə strukturundan asılı olaraq idarəetmə bir sıra metodlarla reallaşdırılır [13]:

1. Avtomatik tənzimləmə köməyi ilə stabilləşdirmə. Proses müəyyən olunmuş şəraitdə tənzimlənir.
2. Statik optimallaşdırma metodunun tətbiqi ilə prosesin idarə

edilməsi elektrotexnikanın köməyi ilə aparılır. Prosesin riyazi modelindən istifadə etməklə idarəetmə nəzərdə tutulan səviyyədə saxlanılır. Əməliyyat xarici faktorların tənzimlənməsi əsasında nəzəri və eksperimental nəticələrdən istifadə etməklə optimum təyinatına imkan verir.

3. Optimal şəraitdə nəzərdə tutulan vəziyyət dinamik təsir hesabına nizamlanır. Nəticələrin izlənməsi ümumi riyazi modelin tətbiqi ilə kompüter texnologiyasının köməkliyi ilə reallaşdırılır.

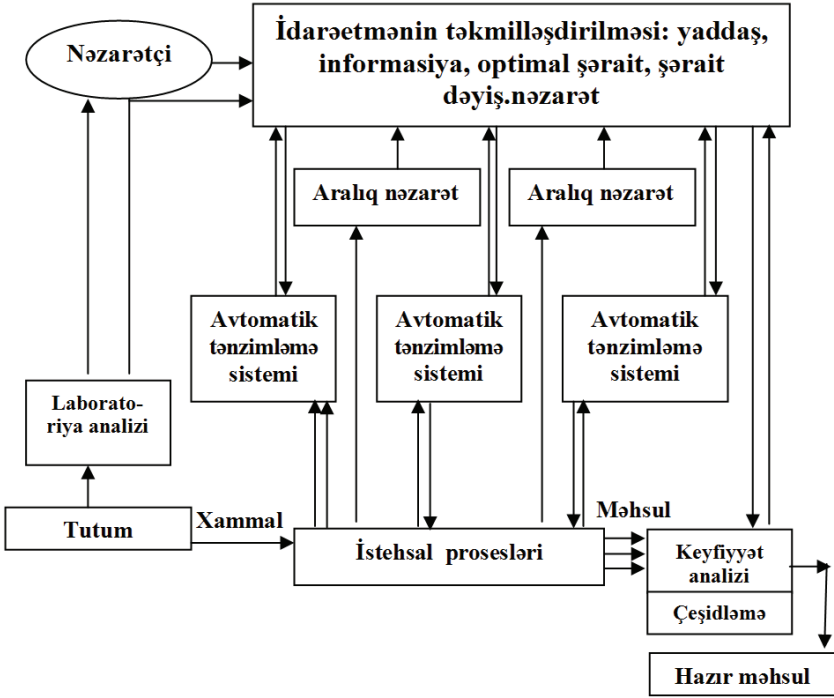
Ümumi analizdən məlum olur ki, bütün hallarda avtomatik idarəetmə işinin əsas məsələsi KTS-in işçi modellərinin qurulması və nəticələrin məqsədli istiqamət üzrə tənzimlənməsində elektrotexnikanın tətbiqidir.

Məlum ədəbiyyatlarda avtomatik idarəetmə işinin KTS-lər üçün təklif olunan prinsiplial sxemi belə təsvir olunur [21].

Sxemdən görüldüyü kimi informasiya mübadiləsi idarəetmə sisteminin bütün qovşaqları arasında əsasən ikitərəfli aparılır. İstehsal proseslərindən alınan informasiya idarəetmənin təkmilləşdirilməsi qovşağında analiz və emal edildikdən sonra aralıq nəzarət və avtomatik tənzimləmə qovşaqları vasitəsilə istehsal prosesləri sisteminə örtülür. Keyfiyyətə analizə nəzarətdən keçən məhsul çeşidlənərək, uyğunlaşan istifadəyə göndərilir.

Layihə üzrə idarəetmə əməliyyatının təşkilində texnoloji sistemin hər bir elementi və ümumi sistemin idarəetmə işinin əsas bazası olan ümumi riyazi modelin tərtibatında sistem üzrə hərəkətin paylanma sürəti, kütlə və enerji mübadilələri ilə vahid sistemə gətirilir [13, 19].

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial v}{\partial \tau} = - \left( v_x \frac{\partial v_x}{\partial X} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial Y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial Z} \right) + \nu \nabla^2 v_x + g - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial X} \\ \frac{\partial t}{\partial \tau} = - \left( v_x \frac{\partial t}{\partial X} + v_y \frac{\partial t}{\partial Y} + v_z \frac{\partial t}{\partial Z} \right) + a \nabla^2 Z + \frac{q_r}{\rho C_p} \\ \frac{\partial C}{\partial \tau} = - \left( v_x \frac{\partial C}{\partial X} + v_y \frac{\partial C}{\partial Y} + v_z \frac{\partial C}{\partial Z} \right) + D \nabla^2 C + r_g \end{array} \right.$$



burada,  $v = \frac{\mu}{\rho}$  - kinematik özlülük,  $g$  - sərbəstləşmə təcili,  $a$  - temperatur keçiriciliyi əmsalı,  $D$  - diffuziya əmsalı,  $v$  - axın sürəti,  $P$  - təzyiq,  $t$  - temperatur,  $C$  - qatılıq,  $C_p$  - istilik tutumu,  $r_g$  - diffuziya sürəri.

Riyazi modelin aşqılanmasından görüldüyü kimi layihələşdirmə və idarəetmə işinin təşkilində ehtimal olunan hər bir keçid halının kinetik modeli aşkarlanmalıdır.

Avtomatik layihələşdirmə sistemi (ALS) avtomatik lahiyələndirilmiş şəbəkələr kompleksindən ibarətdir:

- ALS-nin texniki təminatı (iştirakçı texniki vasitələrin qarşılıqlı əlaqə təyinatı);
- ALS-nin riyazi təminatı (layihələndiriləcək mənbənin riyazi model təşkili uyğun metod və alqoritmlərin seçilməsi);
- ALS-nin proqram təminatı (işçi aparatlar və proqram

sənədlərinin emal göstəricilərinin sistem üçün proqram təminatı);

- ALS-nin informasiya təminatı (avtomatik layihələşdirmənin reallaşdırılması üçün mümkün məlumatlar);
- ALS-nin təşkilində linqvistik seçim (layihələşdirmə üçün dil seçimi);
- ALS-nin metodik təminatı (sənədlər, tərkib seçimi, seçim qaydası, avtomatik layihə şəxələrinin tənzimlənməsi);
- ALS-nin təşkili (təşkil olunan əayihə şəbəkələrinin əlaqəli təşkili, işçi vəziyyət, məqsədli istiqamətləndirmə).

ALS-nin işlənməsi və tətbiqi layihə şəbəkələrinin texniki inkişafını sürətləndirməyə, məhsuldarlığı, iqtisadi və ekoloji səmərəliliyi artırmağa imkan verir.

### **KİMYƏVİ KİBERNETİKANIN TƏŞKİLİNDƏ KİNETİK MODELLƏŞDİRMƏNİN TƏTBİQİNƏ AİD SƏRBƏST İŞ VƏ TAPŞIRIQLAR:**

1. Kinetik modelləşdirmənin kimyəvi kibernetikada tətbiqinə aid praktik məsələlər;
2. Dönməyən mexanizmlı üzvi sintez proseslərinin kimyəvi kibernetikasında kinetik modelləşmə;
3. Dönən KTP-in kimyəvi kibernetikasında kinetik modelləşdirmə;
4. Paralel mexanizmlı KTP-in kimyəvi kibernetikasında kinetik modelləşdirmənin tətbiqinə aid praktik məsələlər;
5. Ardıcıl mexanizmlı üzvi sintez prosesinin kimyəvi kibernetikasında kinetik modelin istifadəsinin praktik məsələlərlə izahı;
6. Dönən və dönməyən mexanizmlı KTP-in optimallaşdırılmasında kinetik modelin tətbiqinə aid praktik məsələlər;
7. Ardıcıl və paralel mexanizmlı KTP-in optimallaşdırılmasında kinetik modelin istifadəsinin praktik izahı;
8. KTP-in optimal reaktor seçimində kinetik modelləşdirmənin rolu;
9. Kinetik modelin tətbiqi əsasında KTP-in axar reaktorlarının effektivliklərinin müqayisəli analizi;
10. KTP-in avtomatik idarə olunması işinin təşkilində kinetik modelin praktik məsələlərlə tətbiqi.

## Ə D Ə V İ Y U A T

1. Химико – технологические системы. Синтез, оптимизация, управление под. ред. И.П.Мухленова. – Л.: Химия, 1986, - 344 с.
2. Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химико – технологических процессов, Учеб. пособ., М.: Химия, 1982, 288 с.
3. Моделирование и оптимизации химического процессов / Под.ред. Т.Н.Шахтактинского. Баку, Элм, 1990, 200 с.
4. Эмануель Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. Учеб. для Универстетоов, М., Высшая школа, 1984, 463 с.
5. Беренгартен М.Г., Бондарева Т.И., Кутепов А.М. Общая химическая технология. Уч.пособие, М., Высшая школа, 2007, 528 ст.
6. Əhmədov E.İ., Rzayeva N.A. Kimyəvi kinetika və kataliz, Bakı, 2005, 165 s.
7. Гумеров Ас.М. и др. Математическое моделирование химико-технологических процессов. Учеб. пособ., Казань, гос. технол. ун-т. Казань, 2006. – 216 с.
8. Похомов А.Н. и др. Основы моделирование химико-технических систем, Учеб. пособ., Тамбов, Изд-во Тамб. гос.техн. ун-та, 2008, 80 с.
9. Зейналов Н.Ю. Изучение кинетических закономерностей процесса соолигомеризации н-бутетнов (Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2008, № 2, с.96-100.
10. Səlimova N.Ə. və b. Üzvi maddələr sintezinin nəzəri əsasları. Dərslik, Bakı, “Elm”, 2005, 424 s.
11. С.В.Котов и др. Кинетика алкилиования фенола 1-гексадетценом на сульфокатионите Tuhsion T-66 MP DRY // Нефтехимия, 2016, т.56, № 1, с.30-34.
12. İbrahimov G., Babayev Ə.İ. Kimya kibernetikasının elmi əsasları və praktiki məsələləri. (Ali məktəb üçün dərs vəsaiti), Bakı: “ADNA”, 2011, 340 s.
13. İbrahimov Ç.Ş. Kimya texnologiyası proseslərinin kibernetikası (dərs vəsaiti). Bak: “ELM” -2013, 104 s.

14. Yusubov F.V. Kimya texnologiyası proseslərinin riyazi modelləşdirilməsi və optimallaşdırılması. Dərslik, Bakı: "ADNA", 2015, 598 s.
15. Мойзес О.Е., Ушева Н.В. Моделирование кинетики гомогенных химических реакций, методические указания., Томск/Политехнический Университет. Томск-2007, 11 с.
16. Корнеев В.В. Вычислительные системы, М., Гелиос, 2004, 512 с.
17. Комлева Н.В., Смирнова А.А., Хрипков Д.В. Информатика и программирование. М., ЕАОИ, 2008.
18. Zeynalov N.Y. KTR-in riyazi modelləşdirilməsi. Dərs vəsaiti. Bakı, "Bakı Universiteti", 2016, 180 s.
19. Tağıyev D.B. və b. Kinetika və kataliz. Bakı, "Elm", 2014, 616 s.
20. Слинько М.Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. Новосибирск, Инс-т катализа со ПАН, 2004, 488 с.
21. Əfəndiyev İ.R., Mustafayev İ.A. Texnoloji proseslərin optimal idarəetmə sistemlərinin layihələşdirilməsi metodları. Bakı, "Çaşıoğlu", 2005, 238 s.
22. Əсəmov K.Y., Hüseynova E.Ə. Kinetika və kataliz. Dərslik, Bakı, "Elm", 2019, 446 s.
23. Полковникова Н.А. Научные и инженерные расчеты в среде Матлаб: учеб.пособие. Изд-во «МОРКНИГА», 2019, -143 с.

## M Ü N D Ə R İ C A T

<b>GİRİŞ</b> .....	3
<b>I FƏSİL. KİMYA TEXNOLOGİYASININ İŞLƏNMƏSİNDƏ KİNETİK MODELƏŞDİRMƏ</b> .....	5
1.1. KTP-in sürəti. Kinetik modelləşdirmə.....	16
1.2. Kinetik modelin tərtibində reaksiya mexanizmi.....	20
1.3. Kinetik modelləşdirmədə reaksiyanın ekstensiv tamamlanma əməliyyatı.....	26
<b>II FƏSİL. KİMYƏVİ REAKSİYALARIN KİNETİKASININ RİYAZİ MODELİNİN AŞKAR TƏYİNAT MƏRHƏLƏLƏRİ</b> .....	42
2.1. Kimyəvi reaksiyaların kinetikasının eksperimental araşdırılması .....	42
2.2. KTP-in kinetikasının ümumi riyazi modeli .....	46
2.3. Kinetik modelin adekvatlığı .....	48
<b>III FƏSİL. KİNETİK MODELİN HƏLL METODLARI</b> .....	65
3.1. Kinetik modelin həllində metod seçimi.....	73
3.2. Kinetik modelləşdirmədə inteqrallama metodu.....	84
3.3. Eksperimental nəticələrin diferensial analiz metodu.....	88
<b>IV FƏSİL. MÜXTƏLİF FAZALI KİMYƏVİ- TEXNOLOJİ PROSESLƏRİN KİNETİK MODELİ</b> .....	99
4.1. Homogen KTP-nin kinetik modeli .....	100
4.2. Müxtəlif tərtibli dönməyən homogen KTP-in kinetik modeli .....	105
4.3. Homogen fazalı dönmən proseslərin kinetik modeli.....	115
4.4. Paralel mexanizimli homogen KTP-in kinetik modeli .....	118
4.5. Ardıcıl mexanizimli homogen KTP-in kinetik modeli .....	122
4.6. Heterogen kimyəvi-texnoloji proseslərin kinetik modelinin işlənməsi.....	127
<b>Heterogen KTP-nin kinetikasının modelləşdirilməsinə aid sərbəst iş və tapşırıqlar</b> .....	146



<b>V FƏSİL. KATALİTİK KTP-İN KİNETİKASININ MODELLƏŞDİRİLMƏSİ .....</b>	<b>148</b>
5.1. Katalitik proseslərin kinetik modelləşdirilməsində termodinamik analiz .....	155
5.2. Katalitik aktivik və selektivliyin kinetik modelləşdirmədə izlənməsi .....	168
5.3. Homogen katalitik texnoloji proseslərin kinetikasının modelləşdirilməsi .....	180
5.4. Heterogen-katalitik proseslərin kinetik modelləşdirilməsi .....	186
<b>VI FƏSİL. MÜBADİLƏ PROSESLƏRİNİN KİNETİK MODELLƏŞDİRİLMƏSİ.....</b>	<b>190</b>
6.1. Kütlə mübadiləsi proseslərinin keçid halları .....	191
6.2. Mübadilə proseslərinin material balans tənlikləri.....	195
6.3. Mübadilə proseslərinin enerji balansı.....	197
6.4. Mübadilə proseslərinin kinetik modeli .....	198
<b>Kimyəvi - texnoloji sistemlərdə mübadilə proseslərinin kinetik model təyinatına aid sərbəst iş və tapşırıqlar .....</b>	<b>200</b>
<b>VII FƏSİL. KİMYƏVİ KİBERNETİKANIN FORMALAŞMASINDA KİNETİK MODELLƏŞDİRMƏNİN ROLU .....</b>	<b>201</b>
7.1. Kimyəvi kibernetikanın əsasları .....	202
7.2. KTP-in optimallaşdırılmasında kinetik modelləşdirmənin əhəmiyyəti .....	222
7.3. KTS-in avtomatik idarə olunmasında kinetik modelləşdirmənin rolu.....	233
<b>Kimyəvi kibernetikanın təşkilində kinetik modelləşdirmənin təbiiqinə aid sərbəst iş və tapşırıqlar .....</b>	<b>237</b>
<b>ƏDƏBİYYAT .....</b>	<b>238</b>

**N.Y.Zeynalov**

**KİMYA TEXNOLOGİYASI PROSESLƏRİ  
KİNETİKASININ MODELƏŞDİRİLMƏSİ**

Formatı: 60x84 <sup>1</sup>/16

Həcmi: 15,25 ç.v.

Tirajı: 50

