

# 1-MA'RUZA.

## KATALIZNING AHAMIYATI VA UNING NAZARIY ASOSLARI

### Reja:

1. Katalizning klassifikatsiyasi (tasnifi).
2. Katalizning umumiy xususiyatlari.
3. Katalizatorlarning reaksiya muvozanatiga ta'siri.
4. Katalizator ta'sirida qaytar reaksiyalarining tezlanishi.

### 1. Katalitik reaksiyalar va ularning ahamiyati

Katalizatorlar reaksiyaning aktivlanish energiyasini kamaytiradi. Reaksiyani tezligi aktivlanish energiyasiga teskari proporsional ekanligini bilamiz. Qanday bo'lsin, biror reaksiya katalizatorsiz sezilarli tezlik bilan borsin, bu hol reaksiyaning aktivlanish energiyasi, hatto katta energiya zahirasiga ega bo'lgan molekulalarning energiyasidan ham yuqori ekanligini ko'rsatadi.

$W, W_k$  – reaksiya tezligi, katalizatorsiz va katalizator ishtirokida

$YE$  – aktivlanish energiyasi bo'lsin.

Katalizator reaksiyaning aktivlanish energiyasini ma'lum sharoitda molekulalarni o'zaro kuchini yengib oladigan darajaga qadar kamaytiradi, natijada reaksiya tezligi oshadi ( $W_k > W$ ). Demak katalizatorlarning reaksiyalar tezligini oshirishiga asosiy sabab, katalizator ishtirokida reaksiyani aktivlanish energiyasini kamaytirish yoki uning parchalanishidir ( $YE \rightarrow YE_1 + YE_2 + YE_3$ ). Turli katalizatorlar reaksiyani aktivlanish energiyasini turli darajagacha kamaytiradi.

Quyidagi jadvalda ayrim moddalarni gidrogenlash reaksiyasini aktivlanish energiyasining, turli katalizatorlar ishtirokida qanday kamayishi ko'rsatilgan (1 - jadval).

1 – jadval

Ayrim moddalarni aktivlanish energiyasi.

| Katalizator/<br>Moddalar | Aktivlanish energiyasi (kal/mol) |               |       |      |
|--------------------------|----------------------------------|---------------|-------|------|
|                          | Pt/<br>Asbest                    | Pt/<br>ko'mir | Pd    | Ni   |
| Geksagidrobenzol         | 18040                            | 18040         | 15300 | 9170 |
| Dekagidronaftalin        | 18990                            | 18890         | -     | -    |
| Piperidin                | 1930                             | -             | 16250 | -    |

#### 1.1. Katalizning klassifikatsiyasi (sinflanishi)

Kataliz reaksiyani borish sharoitiga va reaksiya mexanizmiga qarab ikki xil klassifikatsiyalanadi, ya'ni gamogen va geterogen katalizga bo'linadi. Gamogen katalizda reagentlar va katalizator bir muhitda, bir xil agregat holatda bo'ladi. Masalan, efirlarni ishqorlanish reaksiyasida, reagent efir-suyuqlik, katalizator kislota-suyuqlik, nitroz usuli bilan  $HNO_3$  olishda esa, reagent ham katalizator ham gazdir.



Geterogen katalizda reagentlar va katalizatorlar turli muhitda, turli agregat holatda bo'ladi. Masalan, ammiakni sintez reaksiyasi ( $3N_2 + N_2 = 2NH_3$ ) da reagentlar gaz holatda, katalizator (Fe, Pt) esa qattiq holatda bo'ladi. Bu xilda sinflash faqat rasman bo'libgina qolmasdan, harakterlidir.

Amalda keng tarqalgan kataliz – geterogen kataliz bo'lib, kimyo sanoatida 80% mahsulot shu kataliz yordamida olinadi. Kataliz reaksiyaning mexanizmiga qarab, kislota – asos katalizi bilan oksidlanish-qaytarilish kataliziga bo'linadi.

Ko'pchilik gamogen katalizlar kislota – asos katalizi mexanizmi bilan, geterogen kataliz esa, asosan oksidlanish – qaytarilish katalizi – almashish mexanizmi bilan boradi.

#### 1.2. Katalizning umumiy xususiyatlari

Katalizatorlar saylash (selektivlik) xossasiga ega

Hamma kimyoviy reaksiyalar uchun umumiy katalizator bo'lmaydi. Ma'lum reaksiyani yoki reaksiyalar guruhini, ayrim katalizatorgina tezlatadi. Biror reaksiyani tezlatadigan katalizator boshqa reaksiya uchun katalizator bo'la olmasligi mumkin. Reaksiya bir nechta yo'nalishda borish mumkin bo'lsa, ma'lum katalizator, ma'lum yo'nalishnigina tezlatadi. Masalan, etil spirtini turli katalizatorlar yordamida parchalab, bir qancha yo'nalishda olib borishi mumkin (2 – jadval).

2 – jadval.

### Etil spirtini turli katalizatorlar yordamida parchalash.

| Katalizatorlar                                      | Reaksiyaning yo'nalishi                                                               |
|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Maxsus Cu(200-250 <sup>0</sup> C)                   | CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + 2H <sub>2</sub><br>etilasetat efir |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (350 <sup>0</sup> C) | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O etilen                               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (250 <sup>0</sup> C) | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O atseton<br>(keton) |
| Aktivlangan Cu(200 <sup>0</sup> C)                  | CH <sub>3</sub> CHO + H <sub>2</sub> sirka<br>aldegidi                                |
| ZnO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | CH <sub>2</sub> =CH·CH=CH <sub>2</sub> 1,3-<br>butadiyen (divinil)                    |
| NaC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O                   | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH + H <sub>2</sub> O butanol                           |

Katalizatorlarning selektivligidan, katalizatorning ma'lum reaksiyani yo'nalishini tezlatishidan sanoatda keng foydalaniladi. Katalizatorning bu xossasi kerakli reaksiya yo'nalishinigina tezlatishi hamda qo'shimcha reaksiyalarni borishiga yo'l qo'ymaydi.

### 1.3. Katalizatorlarni reaksiya muvozanatiga ta'siri

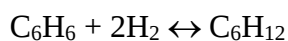
Katalizatorlar nazariy yo'l bilan hisoblab topilganiga qaraganda ko'p mahsulot hosil qilishga yordam bermaydi. YA'ni muvozanat konstantasining qiymatini o'zgartirmaydi ( $f(k) = \text{const}$ ). Katalizatorlar nazariy jihatdan hosil bo'lishi kerak bo'lgan mahsulot miqdorini qisqa vaqt ichida olishga imkon beradi xolos, masalan,  $H_2 + J_2 = 2HJ$  reaksiyaning muvozanati katalizatorlarsiz va turli katalizatorlar ishtirokida mukammal tekshirilgan. 350<sup>0</sup>S da HJ ning dissotsiylanish darajasi katalizatorlarsiz 0,186 ga, Pt katalizator ishtirokida esa 0,19 ga teng bo'lgan.

### 1.4. Katalizator ta'sirida qaytar reaksiyaning tezlanishi

Katalizatorning reaksiya muvozanatini siljitmasligidan, ular to'g'ri va teskari reaksiyalar tezligini bir xilda oshiradi degan xulosa kelib chiqadi. Masalan,



Bu reaksiya bosim ostida turli katalizatorlar (ZnO, CrO<sub>3</sub> va boshqalar) ishtirokida olib boriladi. Ular yuqori bosimda reaksiyani chapdan o'ngga, past bosimda esa o'ngdan chap tomonga tezlatadi. Yana bir misol: Bu reaksiya



Pt, Pd, Ni katalizatorlarida tezlashib 200-240<sup>0</sup>C da benzol faqat siklogeksanga, 260-300<sup>0</sup>C da esa siklogeksan deyarli to'la parchalanib, benzol va vodorodga aylanadi. Oraliq temperaturada 240-260<sup>0</sup>C da esa bu moddalarni hammasi mavjud bo'ladi.

## **2-MA'RUZA.**

### **KATALITIK JARAYONLARNI SANOATDA TUTGAN O'RNI VA VAZIFALARI**

#### **REJA:**

1. Katalizator to'g'risida umumiy tushunchalar.
2. Katalizatorli reaksiyalarni borish mexanizmi.
3. Reaksiyalarning aktivlanish energiyasi.

Yaqin yillar ichida o'zbekiston neft, gaz va gazokondensat qazib olish bo'yicha MDXda yetakchi o'rinlardan birini egalladi. Bu esa respublikada yuqori sifatli yoqilg'i ishlab chiqarishga va kelgusida kimyo sanoati uchun mahsulotlar yetkazib beradigan xom ashyo bazasini tashkil etishga yordam beradi. o'zbekistonda tabiiy gaz konlari va ularning zahirallari juda ko'p. Bu esa gaz qazib olinganda chiqadigan (gaz bilan) gazokondensatni ishlab chiqarishni ko'paytiradi. Shuningdek neftning ham zahirallari katta, shuning uchun Buxoro neftni qayta ishlash zavodi 1997 yil ishga tushirildi (quvvati 5,5 mln. t/yil, gazokondensat bo'yicha).

Gazokondensatlarni yuqori sifatli ekanligi – ularni tarkibida naften va aromatik uglevodorodlarning ko'pligi (70% gacha) va undagi smola – asfaltenli birikmalarni deyarli yo'qligi, oltingugurtli organik birikmalarni kamligi, ulardan neftkimyo sanoati uchun va boshqa kimyoviy mahsulotlar olish uchun qimmatbaho xom ashyo ekanligini ko'rsatib turibdi.

Neftni qayta ishlash sanoatiga yangi jarayonlarning kirib kelishi rangsiz (benzin, kerosin, dizel yoqilg'isi) neft mahsulotlarini ko'plab ishlab chiqarishga olib keldi. Respublikamizda xalq xo'jaligini neft mahsulotlariga bo'lgan ehtiyojini qondirib, hozirda, neft va neft mahsulotlari mustaqilligiga erishishga muvaffaq bo'lindi.

Lekin neft qayta ishlash sanoatining va boshqa sohalarning yutuqlari qancha yuqori bo'lmasin – ularni rivojlanishini texnikaviy darajasi jahon texnika darajasidan, mahsulotlarni kompleks qayta ishlash sohasida, ayniqsa, yuqori sifatli neft mahsulotlari – benzin, kerosin, dizel yoqilg'isi, moylar, spirtlar, plastifikatorlar, qattiq parafinlar va boshqa qimmatbaho kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishda orqada qolmoqda.

Bu masalalarni hal qilish uchun yangi katalitik jarayonlarni sanoatga tadbiq qilish bilan bir paytda (katalitik kreking, katalitik riforming, alkillash, polimerlash, gidrotozalash va hokazo jarayonlar uchun) yangi katalizatorlarni sintez qilish va sanoatga joriy qilish kerak. Bir reaktorda, polifunksional katalizator yordamida ikki-uch jarayonni olib borish yuqorida ko'rsatilgan kamchiliklarga barham berishga yordam beradi.

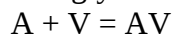
Yangi katalizatorlarni yaratish, sanoat miqyosida sinab ko'rish ko'p vaqt talab qiladi, shuning uchun ilmiy tekshiruv ishlarini olib borish uchun yangi uskunalarni qo'llash kerak bo'ladi. Bu esa ilmiy-tadqiqot ishlarni bajarish uchun ketadigan vaqt va harajatlarni ancha kamaytiradi. Bu yerda analitik tahlilda qo'llaniladigan xromotograf va fizik-kimyoviy anjomlar, ularni tadqiq qilish masalasi turadi.

Neftni qayta ishlash va neftkimyosi sanoatida hozirgi vaqtda sanoat miqyosida juda ko'p katalizatorlar ishlab chiqarilmoqda. Lekin bu katalizatorlarni ko'pchiligi 20-30 yil avval yaratilib sanoatga tadbiq etilgan. Yangi nazariyalar asosida tayyorlangan va tadbiq etilgan katalizatorlar deyarli yo'q.

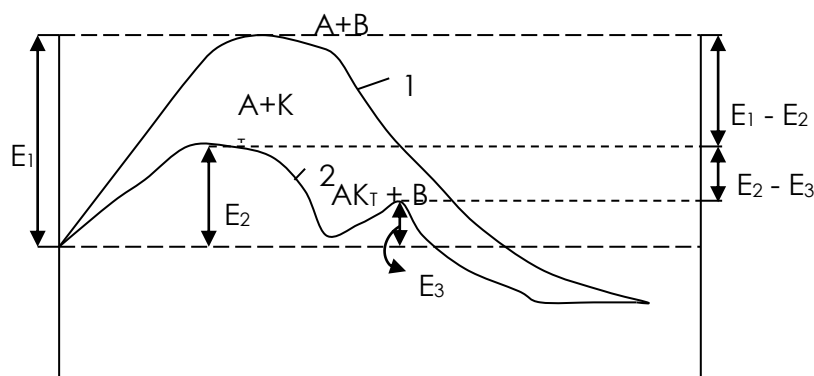
#### **2.1. Katalizator to'g'risida umumiy tushunchalar**

Katalizatorlar – bular shunday moddalarki, reaksiyaga kirishayotgan reagentlar bilan ko‘plab oraliq reaksiyalarga kirishib, reaksiyani mexanizmini o‘zgartirib, uni tezligini oshiradi. Oraliq reaksiyalarda ishtirok etib bo‘lgandan keyin (har sikldan) ular o‘zlarining kimyoviy tarkiblarini qayta tiklaydi, ya’ni boshlang‘ich holatga qaytadi. Katalizatorni kimyoviy reaksiyani mexanizmiga bo‘lgan ta’sirini quyidagi misolda ko‘rish mumkin.

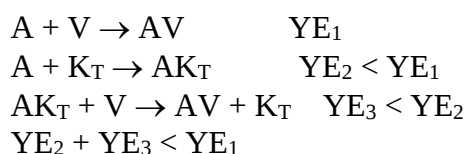
Energiya aktivligi  $YE_1$  bo‘lgan bir bosqichli reaksiya ketayotgan bo‘lsin,



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

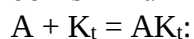


1 – rasm. Katalizator va katalizatorsiz reaksiyalarning energiyasini o‘zgarishi.

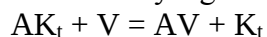


1 – egri chiziq – reaksiya katalizator ishtirokisiz borganda.

2 – egri chiziq shuni ko‘rsatadiki, katalizator ishtirokida reaksiya bir nechta ketma-ket bosqichda boradi. Masalan, birinchi bosqichda aktivlangan oraliq kompleks ( $AK_t$ ) hosil bo‘lishi mumkin.



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



Har bir bosqich reaksiyasi o‘zining aktivlanish energiyasiga ega bo‘ladi. ( $YE_2$ ,  $YE_3$ , 2-chiziq). Bu potensial to‘siqlarning balandligi, katalizatorsiz borayotgan reaksiyani aktivlanish energiyasidan  $YE_1$  dan kichikdir.

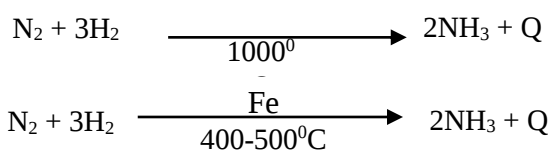
Shunday qilib, katalizator ishtirokida reaksiya energetik qulay yo‘nalishda boradi va reaksiyani katta tezlikda olib borishga yordam beradi.

Boshlang'ich (1) va (2) energetik holat (reaksion sistemani) katalizator ishtirokida va katalizatorsiz bir xil bo'lib qoladi. Demak, katalizator kimyoviy muvozanatni o'zgartira olmaydi, chunki u reaksiya yo'nalishiga bog'liq emas.

Katalizatorning vazifasi reaksiya muvozanati tezligini o'zgartirishdadir. Katalizator termodinamik mumkin bo'lgan reaksiyalarni tezligini oshiradi, termodinamik mumkin bo'lmagan reaksiyalarni tezligini o'zgartira olmaydi.

Ba'zi bir kimyoviy reaksiyalar aktivlanish energiyasi katta bo'lganligi uchun katalizatorsiz umuman bormaydi.

Yuqori energiya to'sig'ini temperaturani ko'tarish bilan reaksiyani olib borish mumkindek bo'lib ko'rinadi. Lekin ko'pgina qaytar reaksiyalar uchun temperaturani yuqori ko'tarish muvozanatni teskari tomonga burib yuboradi. Bunday hollarda katalizatorlarni qo'llash muhim ahamiyatga egadir. Masalan, ammiakni sintez qilish reaksiyasini ko'rsak, bu reaksiyani aktivlanish energiyasi 280 kJ/mol. Shunday energiya to'sig'ini yengib o'tish uchun reagentlarni 1000°C dan yuqori darajaga ko'tarish kerak. Shunda ham reaksiya muvozanatida hosil bo'ladigan mahsulot juda oz miqdorda bo'ladi.

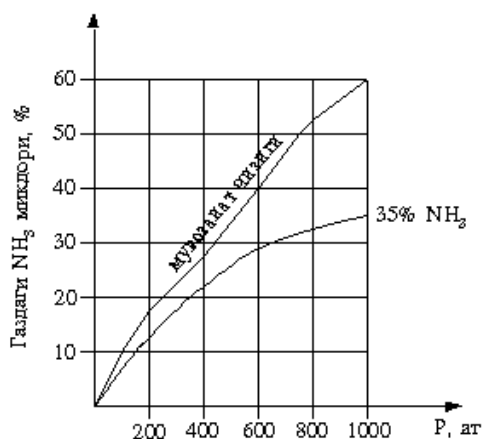


$$E_0 = 280 \text{ kJ/mol}$$

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

$$YE_0 = YE_1 - \text{aktivlanish energiyasi.}$$

| $\text{N}_2 : \text{H}_2 =$<br>1:3 | P, at | $\text{NH}_3, \%$ | E, kJ/mol |
|------------------------------------|-------|-------------------|-----------|
| $T = 200^\circ\text{C}$            | 300   | 89,94             | 55,8      |
| $T = 200^\circ\text{C}$            | 1000  | 98,29             | 66,8      |



## 2-rasm. Ammiakni chiqishini bosimga bog'liqligi.

Ammiakni sintezi temir katalizatori ishtirokida, gazlarning hajmiy tezligi 30000 soat<sup>-1</sup> bilan boradi. Temperaturani oshishi bilan ammiakni hosil bo'lishi kamayadi.

Temir asosida olingan katalizator ishtirokida ammiakni sintez qilish reaksiyasini energiya to'sig'i, aktivlanish energiyasi – 160 kJ/mol gacha pasayadi va jarayoni yuqori tezlikda, yuqori bosimda, 400-500°C da olib boriladi. Boshlang'ich moddalar bu sharoitda 20-35% gacha reaksiyaga kirishadi.

## 3-MA'RUZA.

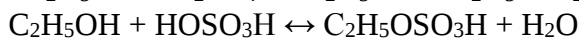
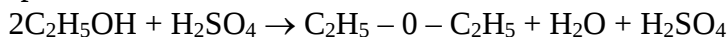
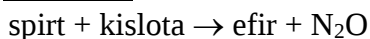
### GOMOGEN KATALIZ VA UNI BORISH MEXANIZMI

Reja:

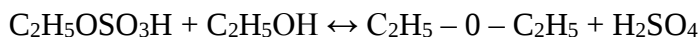
1. Kislota – asos katalizi.
2. Katalizatorli reaksiyalarni borish mexanizmi.
3. Reaksiyalarning aktivlanish energiyasi.

Reagent va katalizator bir xil agregat holatida bo‘lgan kataliz gamogen kataliz deyiladi. Efirlarni gidrolizi, efirlanish, alkillash, suyuq fazada olefinlarni polimerlanishi gamogen katalizga misol bo‘ladi.

a) efirlanish:

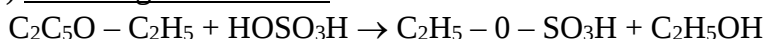


etilsulfat kislota



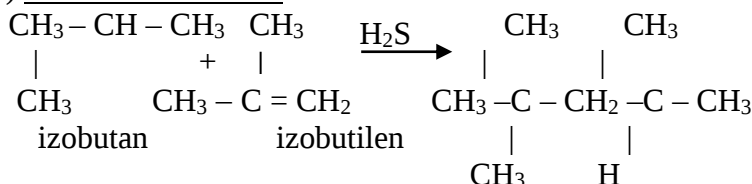
dietil efir

b) efirlarni gidrolizlanishi:

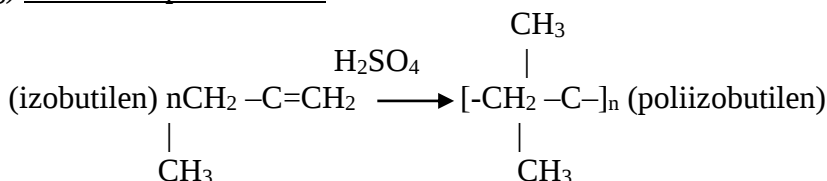


etilsulfat kislota

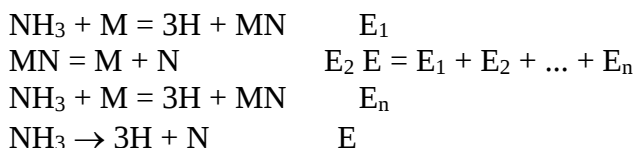
v) olefinlarni alkillash:



g) olefinlarni polimerlash:

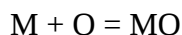
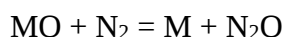


Gamogen katalizni sababini (mexanizmini), katalizning kimyoviy nazariyasi bilan tushuntiriladi. Bu nazariya oraliq birikmalar nazariyasi deb ham aytiladi. Bu nazariyaga muvofiq, gamogen katalizda jarayonning tezlanishiga asosiy sabab aktivlanish energiyasini bo‘linishidir (parchalanishidir). Jarayon birin-ketin boradigan qator reaksiyalardan iborat bo‘lib, bunda beqaror bir nechta oraliq moddalar hosil bo‘ladi. Bu oraliq moddalarni hamma vaqt ajratib olib bo‘lmasa ham, ularni borligini turli usullar bilan aniqlash mumkin. Metall (M) katalizatorlar ishtirokida ammiakni parchalash uchun quyidagi mexanizm taklif qilingan:



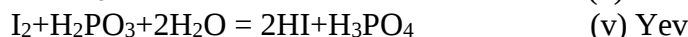
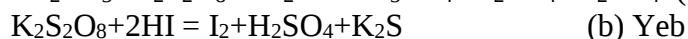
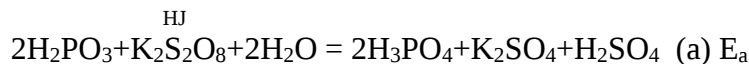
Haqiqatdan, bu reaksiyada metall nitrid (MN) oraliq modda (birikma) hosil bo‘lganligi tajribada tasdiqlangan. Maydalangan Cu, Pd, Fe, Co, Ni, Ag metallari ( $\text{N}_2 + \text{O}_2$ ) aralashmasini suvga aylanish reaksiyasida katalizator bo‘la oladi. Lekin bu metallarda katalizatorlik xossasi faqat ularni oksidlari, vodorod bilan qaytarilishi mumkin bo‘lgan temperaturadan yuqori temperaturada namoyon bo‘ladi. Bu kuzatishlardan ( $\text{N}_2 + \text{O}_2$ ) aralashmaning metall katalizatorlar ishtirokida suv hosil qilish reaksiyasi birin-ketin boradigan oksidlanish – qaytarilish reaksiyalardan iborat degan xulosa chiqarilgan.





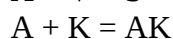
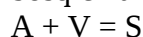
$$\begin{array}{l} \text{Y} \\ \text{E}_2 \\ \text{Ye} \\ \text{n} \\ \text{Y} \\ \text{E} \end{array} \quad \text{YE} = \text{YE}_1 + \text{YE}_2 + \dots + \text{Yen}$$

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

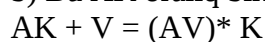


Bu birin-ketin boradigan (b, v) reaksiyalardan, har qaysisi – (a) reaksiya aktivlanish energiyasidan kichik bo‘ladi.  $\text{Yea} = \text{Yeb} + \text{Yev}$ : Shunga ko‘ra, (b, v) reaksiyalar umumiy (a) reaksiyaga nisbatan tez boradi. Bu katalizni kimyoviy nazariyasidir, faraz qilaylik:

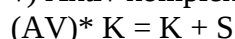
a)  $\text{A} + \text{V} = \text{S}$  reaksiyasi K katalizator ishtirokida boradigan bo‘lsin, bu reaksiya quyidagi bosqichlar bilan boradi.



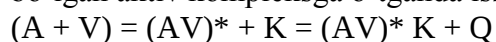
b) Bu AK oraliq birikma ikkinchi komponent bilan aktiv kompleks hosil qiladi:



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

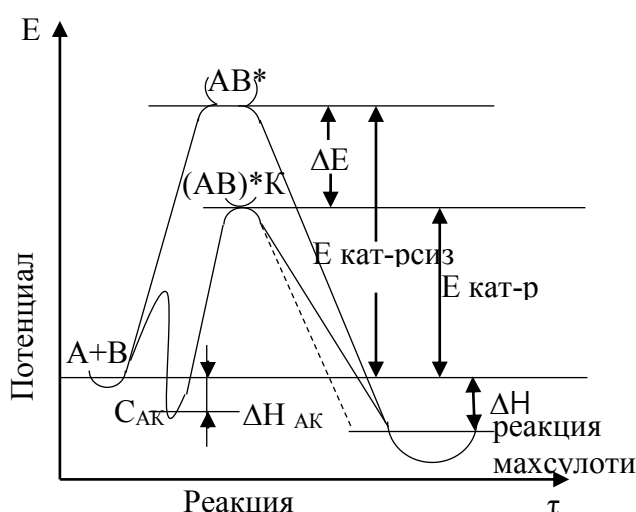


Agar katalizator ishtirokisiz hosil bo‘lgan aktiv kompleks, katalizator mavjudligida hosil bo‘lgan aktiv kompleksga o‘tganda issiqlik ajralsa, ya’ni,



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

$$\text{YE} = \text{Yene}_{\text{kat}} - \Delta\text{E} \quad \text{Yene}_{\text{kat}} = \text{YE} + \Delta\text{E}$$



**3-rasm. Katalizator va katalizatorsiz reaksiyalarni borish grafigi.**

1 – katalizatorsiz boruvchi reaksiya

2 – katalizator ishtirokida boruvchi reaksiya, ya’ni katalitik reaksiya

Agar bunda, masalan,  $T = 300^0\text{K}$  da,  $\Delta YE = 10000 \text{ kal/mol}$  bo'lsa, reaksiya tezligi,  $W = e^{E/RT}$  bo'lsa, unda  
 $W = (e^{-(YE + 10000)/RT}) / (ye^{-E/RT}) = ye^{-\Delta E/RT} = e^{-10000/1.98 \cdot 300} \approx 2.5 \cdot 10^8$  yoki  
 katalizatorli      katalizatorsiz

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

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

### 3.1. Kislota – asos katalizi

Ko'pchilik reaksiyalar uchun  $\text{H}_3\text{O}^+$  va  $\text{OH}^-$  ionlari katalizatoridir. Demak, kuchsiz kislota va asoslar katalitik aktivligi

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

Kuchli kislota va asoslarda esa ularning katalitik aktivligi kislotalik funksiyasiga  $N_0$  (yoki asoslik funksiya) bog'liq.  $H_0$  ba'zan Hammet funksiyasi deb ham ataladi.

$$N_0 = -\lg h_0; h_0 = [(\text{AH}_3\text{O}^+)/(\text{AH}_2\text{O})] \cdot (\text{YA}/\text{YAH}^+)$$

YA,  $\text{YAH}^+$  ionlanmagan va ionlangan asosning aktivlik koeffitsiyenti. Suyultirilgan eritmada  $\text{AH}_2\text{O} = \text{YA} = \text{YAH}^+ \approx 1$  va demak,  $\text{AH}_3\text{O}^+ \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$  bo'ladi. Ma'lum kislota turli konsentratsiyada turlicha  $N_0$  qiymatga ega bo'ladi. Turli kislota bir xil  $N_0$  qiymatida baravar katalitik aktivlikka ega bo'ladi.

$$rK = A - H_0, A - \text{const (turg'un son)}$$

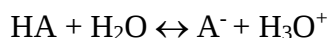
Tajribalar ko'rsatishicha, ma'lum muhitda (kislota - ma'lum konsentratsiyasida)  $(\text{YA}/\text{YAH}^+)$  nisbati - qiymati asos - A ning tabiatiga bog'liq emas.

Shunday qilib,  $h_0$  - qiymati asosan muhitning sharoitiga bog'liq.  $h_0$  - qiymati qancha katta bo'lsa,  $\text{AN}^+/\text{A}$  nisbat qiymati ham shunchalik katta bo'ladi, ya'ni ma'lum asos protonlashgan bo'ladi. Shunday qilib,  $h_0$  - qiymati muhitning proton berish qobiliyatini harakterlaydi, shunga ko'ra  $h_0$  ni muhitni kislotaliligi deyiladi.

Agar reaksiya aralashmaga kislota bilan birga shu kislota tuzi qo'shilsa, katalitik effekt ortadi. Vaxolanki, tuz ta'sirida kislotani dissotsiyanlashi kamayishi natijasida vodorod ionlari ham kamayib, pirovardida katalitik aktivlik kamayishi kerak.

Bu hodisa ikkilamchi tuz effekti deyiladi. Kislotaga shu kislota tuzi qo'shilganda anion ko'payadi, demak kislota anioni ham katalizatoridir.

Ikkinchi tuz effekti.

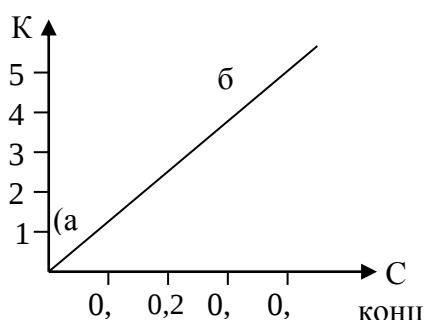


$K_S$  – kuchsiz kislota elektrolitik dissotsiatsiyasi

$$a) K_C = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

b) bunga  $\text{A}_1^-$  tuz qo'shilsa,  $K_S$  katta bo'ladi, ya'ni

$$K_C = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-] \cdot [\text{A}_1^-]}{[\text{HA}]}$$



4-rasm. Dissotsatsiyanish koeffitsiyentini modda konsentratsiyasiga bog'likligi.

Reaksion aralashmaga kislota bilan bir qatorda boshqa kislota tuzi qo'shilganda ham katalitik effekt ortadi. Bu hodisa birlamchi tuz effekti deyiladi. Bu hodisaga sabab tuz qo'shilganda eritmaning ion kuchi ortadi.  $\text{N}_3\text{O}^+$  ning termodinamik aktivligi ortadi, aktiv massalar qonuniga binoan tezlik oshadi.

Birinchi tuz effekti

$$K_C = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-][\text{A}_1^-]}{[\text{HA}]}$$

#### **4- MA'RUZA.** **GETEROGEN KATALIZ**

**Reja:**

1. Geterogen katalitik jarayonining bosqichlari.
2. Katalizator aktivligiga turli faktorlarning ta'siri.
3. Katalizatorning maydalanganlik darajasining ta'siri.
4. Katalizatorning eskirishi.

##### **4.1. Geterogen katalitik jarayonlarning bosqichlari**

Bu xil jarayonlarda ko'pincha katalizator qattiq modda, reagentlar esa suyuq yoki gaz (bug') holida bo'ladi. Jarayon fazalar chegarasida boradi, shunga ko'ra kataliz asosan birin-ketin boradigan jarayonlardan iborat bo'lib, ular;

Dastlabki moddalarni katalizator yuzasiga olib kelish.

Katalizator yuzasida molekulalarni joylanishi va deformatsiyanishi.

Katalizator yuzasiga adsorblanish.

Katalizator yuzasidagi reaksiyalar.

Reaksiyada hosil bo'lgan moddani desorbsiyanishi.

Hosil bo'lgan moddani katalizator yuzasidan olib ketilishi va aktiv markazlarni bo'sh qolishi.

Bu jarayonlarni qaysi biri sekin borsa, umumiy jarayon tezligi shu bosqichni tezligiga teng bo'ladi. Bu bosqichga chegaralovchi (limitlovchi) bosqich deyiladi. Odatda, ikkinchi bosqich (kinetik soha) chegaralovchi bo'lishga intiladi. Qaysi bosqichni chegaralovchi bo'lishi, katalizatorning xossasiga (aktivligiga) va reaksiya sharoitiga bog'liq.

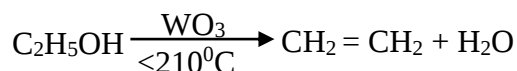
##### **4.2. Katalizator aktivligiga turli faktorlarning ta'siri**

Temperaturaning ta'siri. Katalitik reaksiyani unumiga nisbatan Vant-Goff izoxora – izobara tenglamasi, bu tenglamadan chiqadigan xulosalar o'z kuchini saqlab qoladi. Lekin temperatura katalizatorni aktivligiga ta'sir ko'rsatadi. Har bir katalizator tarkibi va tayyorlanish sharoitiga qarab, ma'lum reaksiya uchun ma'lum temperatura chegarasida eng katta aktivlikka ega bo'ladi.

Odatda, katalizator qancha aktiv bo'lsa, uni past temperaturadagi aktivligi shuncha katta bo'ladi va temperaturani katalizator aktivligiga ta'siri keskinroq seziladi. Temperaturani katalizator normal ishlaydigan ish temperaturasidan oshishi uni aktivligini kamaytiradi va hatto, uni passiv qilib qo'yadi. Katalizator yuzasida koks va smolalar hosil bo'lib, uni zaharlaydi. Shuning uchun katalitik reaksiyalarda temperaturani o'zgarib turishi va ayniqsa, haddan tashqari oshib ketishi katalizator uchun zarardir. Shunga ko'ra, reaksiya natijasida,

ayniqsa, ekzotermik reaksiyalarda chiqayotgan issiqlikni keraksiz qismini reaksiya muhitidan chetlatish kerak bo'ladi.

Ko'pincha, katalizator ma'lum temperaturadan pastda uncha aktivlik ko'rsatmaydi. Masalan: ko'k tusli volfram oksidi  $210^{\circ}\text{S}$  dan past temperaturada etil spirtidan etilen hosil bo'lish reaksiyasini uncha tezlatmaydi.



Vant-Goff tenglamasi:

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

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

$R_{\text{osm}}$  = osmatik bosim,

$n$ - $V$  hajmdagi moddaning devorga uriladigan molekulalar soni.

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

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

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

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

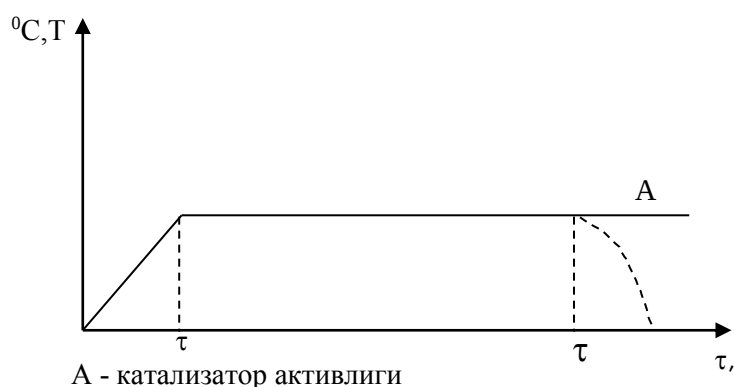
$V$  va  $T$  – aralashmaning hajmi va temperaturasi.

$\mu_i$  –  $i$ -ninchil gazning molekulyar og'irligi.

$M_i$  – gazning massasi.

$R$  – Bolsman doimiyligi.

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



## 5 – rasm. Katalizator aktivligini reaksiya temperaturasi bog'likligi.

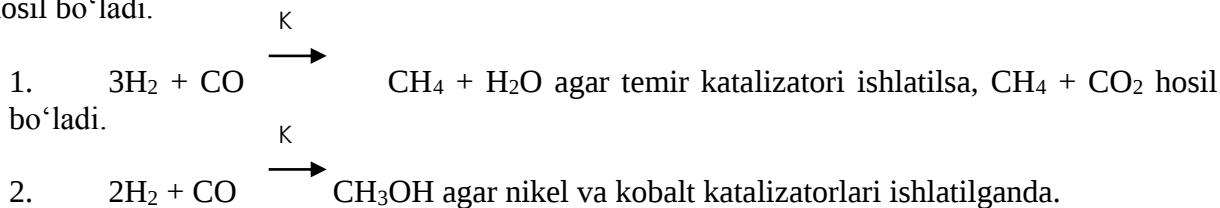
Katalizatorlarni aktivligi namoyon bo'ladigan minimum temperaturaga, katalizatorni qanday usulda tayyorlanganligiga va reaksiyani mexanizmiga bog'liq. Bosimning ta'siri

Bosim o'zgarishi bilan katalitik reaksiyalarni unumi, umuman, Le-Shatellye prinsipiga bo'ysunadi. Lekin geterogen katalitik reaksiyalarda jarayonni birinchi bosqichi adsorbsiyalanish bo'lganligi uchun bosim o'zgarishi bilan reaksiya tezligi, binobarin, katalizatorni aktivligi ham o'ziga xos ravishda o'zgaradi.

Geterogen katalitik reaksiyalar effektiv konsentratsiya muhitdagi gazlarni parsional bosimga emas, balki ularni katalizatorlarga adsorbsiyalangan konsentratsiyasiga teng bo'lgani va adsorbsiyalanish to'yinguncha bu konsentratsiya oshib borgan sababli, to'yinish, bosim oshishi bilan reaksiyani tezligi ham osha boradi. Shuning uchun bosimni o'zgarishi faqat molekular sonini o'zgarishi bilan boradigan reaksiyani (masalan,  $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$ ) tezligini emas, hatto molekula soni o'zgarmasdan boradigan reaksiyalarni tezligini ham o'zgartiradi. Adsorbsiyalanish, to'yinish bosimidan so'ng yuzadagi konsentratsiya o'zgarmaganligi uchun yuqori bosimda reaksiya tezligini o'zgartirmaydi.

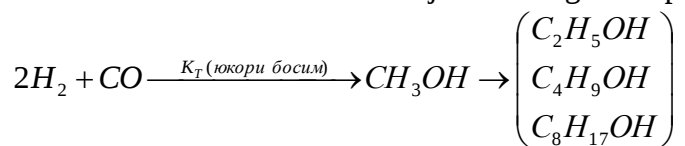
Bosim o'zgarishi bilan reaksiya tezligi o'zgarishini harakteri turlicha bo'lishi mumkin. Ba'zan, to'g'ri chiziqli qonuni asosida, lekin ko'pincha o'ziga xos ravishda o'zgaradi.

Ba'zan bosimni o'zgarishi reaksiyani yo'nalishini ham o'zgartirishi mumkin. Vodorod bilan uglerod (II) oksid orasida boradigan reaksiya bunga misol bo'ladi. Normal bosimda reaksiyaning asosiy mahsuli metan bo'ladi. Reaksiya oksid katalizator (Ni yoki Co) ishtirokida yuqori bosimda olib borilsa, metil spirt, juda yuqori bosimda esa yuqori molekular spirtlar hosil bo'ladi.



### 4.3. Katalizatorning maydalanganlik darajasining ta'siri

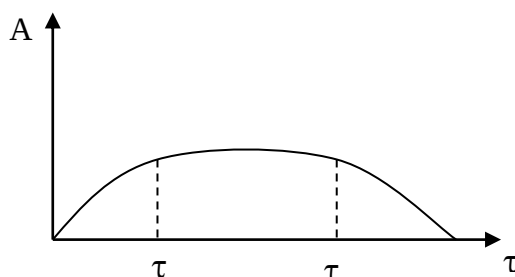
Ma'lum miqdorda katalizator donachalarini o'lchami maydalashgan sari uning yuzasi ortib boradi, natijada uni aktivligi ham ortadi. Ikkinchi tomondan donachalar kichiklashtirilgan sari reagentlarini diffuziyalanishi kamaya boradi, bu esa katalizator aktivligini kamayishiga olib keladi. Kolloid holda katalizatorlar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



Katalizator sifatida ZnO va ZnO·CuO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ishlatiladi. Bunda temperaturaga bardoshligi ortadi. (8ZnO · Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CrO<sub>3</sub>) katalizatori turg'un ishlaydi. Hozirda Ag/ yoyuvchi (penza, aliyumosilikat va boshqa) yuqori temperaturaga chidamli katalizatorlar qo'llaniladi.

### 4.4. Katalizatorni eskirishi

Reaksiya davomida har qanday katalizatorni aktivligi o'zgaradi, ba'zan aktivligi oshadi, lekin ko'pincha kamayadi va bora-bora butunlay aktivsizlanadi, ya'ni hamma katalizator ham abadiy ishlamaydi. Vaqt o'tishi bilan katalizator aktivligining kamayishiga katalizatorni eskirishi deyiladi. Katalizatorni ko'p vaqtga chidamli qilish amaliy ahamiyatga ega, chunki bu jarayon katalizatorning zaharlanishi bilan ham uzviy bog'liq.



**6-rasm. Katalizator aktivligini vaktga bog'likligi.**

Yuqoridagi chizmadan ko'rinib turibdiki, ma'lum vaqtdan ( $\tau_2$ ) so'ng, katalizator aktivligi kamaya borib, aktivligi butunlay yo'qoladi, ya'ni katalizator eskiradi.

## **5-MA'RUZA.**

### **KATALIZATORLAR HAQIDA**

#### **Reja:**

1. Katalizator tayyorlash usullari.
2. Katalizatorlarning kaytarilishi.
3. Katalizatorning xizmat vaqti .

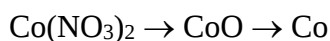
Gomogen jarayonining katalizatorlari gazlar ( $\text{NSl}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{BF}_3$ , azot oksidlari) yoki suyuq moddalar (mineral kislotalar,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , organik asoslar va hokazo) dir. Ular tayyor holda olinadi va ma'lum miqdorda reaksiya sistemaga kirgiziladi.

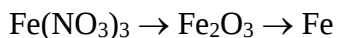
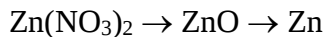
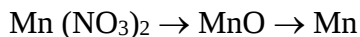
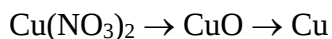
Reaksiyalarni geterogen fazada olib borish uchun qattiq katalizatorlar kerak. Ular yuqori darajada aktiv bo'lishlari kerak, bu esa o'z navbatida katalizatorni yuzasiga bog'liq bo'ladi, ya'ni katalizatorni tayyorlash usullariga va ularni reaksiyada ishlatishdan oldin qayta ishlashga bog'liqdir. Qattiq katalizatorlarga qo'yiladigan asosiy talablar: uning aktivligi, barqarorligi (turg'unligi), tanlovchanligi (selektivligi), uzoq muddat ishlashi, zaharlarga va yuqori temperaturaga chidamliligi, regenerirlashni osonligi. Katalizatorni ishga yaroqliligini uni tayyorlashda ishlatilgan materiallarga va ishlab chiqarish sharoitiga bog'liqdir. Katalizatorni uzoq muddat ishlashi, uni optimal ish sharoitini to'g'ri olib borishga bog'liqdir. Ishlash sharoitlariga rioya qilmaslik katalizatorni tezda ishdan chiqishiga olib keladi. Hozirgi zamon katalizatorlari murakkab va ko'p komponentli aralashmalar va birikmalardan tuzilgan bo'lib, ularning tarkibiga aktivlovchi qo'shimchalar kiritilgan bo'ladi. Bu katalizatorlarni tarkibini atom-adsorbsiyalash usulida aniqlanadi. Katalizatorni cho'ktirib tayyorlash uchun ko'pincha nitrat tuzlarining yoki organik karbon kislota tuzlarini eritmalaridan foydalaniladi. Sulfatlar va galogenidlarni ishlatish taklif qilinmaydi, chunki  $\text{SO}_4^{2-}$  va  $\text{Cl}^-$  ionlari gellarga adsorblanib tayyor katalizatorni aktivligini pasaytiradi.

#### **5.1. Katalizator tayyorlash usullari**

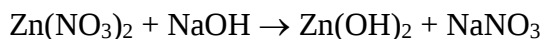
- 1) Quruq usulda (yondirish, toblash).
- 2) Ho'l (nam) usulda (cho'ktirish bilan).
- 3) Qotishma (splavi).
- 4) Kolloid metallar olish yo'li bilan.

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

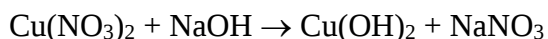




Cho'ktirish, ammiakni suvli eritmasini  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3]$  tuzlari bilan amalga oshiriladi. Cho'ktirish jarayoni sovuq yoki issiq sharoitda, konsentrlangan va konsentrlanmagan eritmalarida olib borilishi mumkin. Cho'ktirilayotgan vaqtda to'la cho'ktirishga erishish kerak, bu esa empirik usulida amalga oshiriladi. Cho'ktirish tezligini, temperaturasini va eritmalar konsentratsiyasini keng miqyosda o'zgartirish mumkin. Masalan, aktiv  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ni olish uchun suyultirilgan ishqorni rux nitrat tuziga ta'sir ettirilsa,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ni olish uchun esa ishqorni konsentrlangan eritmasidan foydalaniladi, bunda cho'ktirish harorati  $60-80^\circ\text{S}$  bo'lishini taqazo etadi.



suyultirilgan



konsentrlangan

Aralash katalizatorlarni olish uchun aktiv komponentlar tuzlari eritmasini birgalikda cho'ktirib olish maqsadga muvofiqdir. Hisoblarni metallar nisbatiga qarab olish kerak. Olingan cho'kmalarni distillangan suv bilan  $\text{OH}^-$  yoki  $\text{NO}_3^-$  ionlari yo'qolguncha yuvish kerak. Ko'rsatilgan ionlar yuvilmaguncha katalizator aktivligi past bo'ladi va u tez ishdan chiqadi. Cho'kmada ortiqcha ishqorni bo'lishi kondensatsiya jarayonini tezlashtiradi. Buning natijasida yuzada kondensatsiya mahsulotlarining parchalanmaydigan birikmalar plyonkasi hosil bo'ladi, bu esa adsorbsiyani qiyinlashtiradi, natijada katalizatorning aktivligi tez yo'qolib, uning ishlash vaqti ancha qisqaradi.

Yuvilgan cho'kmalar termostatlarda har xil temperaturalarda quritiladi va ulardan katalizatorlar tayyorlanadi. Katalizatorlar tabletka, donador, simsimon va boshqa shakllarda tayyorlanadi va maxsus pechlarda qizdirilib meyoriga yetkaziladi.

Katalitik aktivlik yuza bilan chambarchas bog'liqdir. Shuning uchun aktiv komponentlar neytral bo'lgan g'ovak materiallar yuzasiga cho'ktiriladi. Bu materiallarni yoyuvchilar (nositel) yoki «tregerlar» deyiladi.

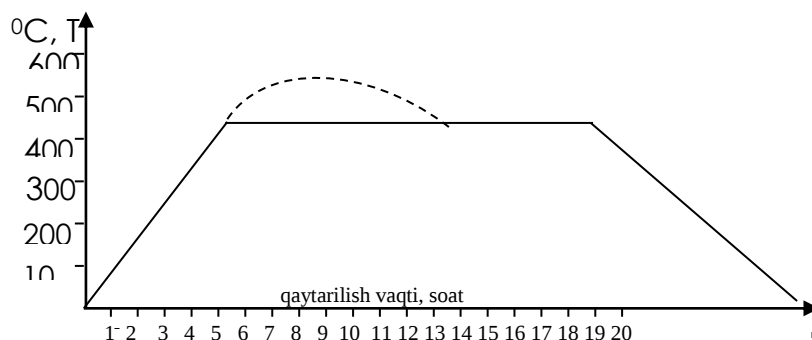
## 5.2. Katalizatorlarni qaytarilishi

Cho'ktirish yoki shimdirish, qizdirish usullari bilan olingan katalizatorlarni aktiv komponentlari oksid xolida bo'lganligi uchun ularni metall holigacha qaytarish mumkin.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_3$  (toriy), shu kabilar vodorod ta'sirida umuman qaytarilmaydi yoki juda qiyin qaytariladi (yuqoridagi reaksiya asosida boradi).

Qaytarilish (vosstanovleniye) – metall oksidlarini (gidrooksidlarini) vodorod ta'sirida metall holiga o'tkazishga aytiladi.

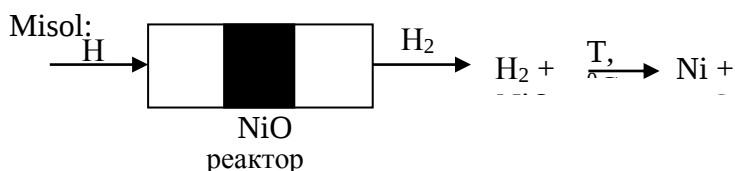


Qaytarilish jarayoni quyidagi grafikda ifodalangan (7-rasm).



7-rasm. Katalizatorni kaytarilish egri chizigi.

$\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$  – vodorod ta'sirida oson qaytariladi. Qaytarilgan metall juda rivojlangan yuzaga ega bo'ladi. Katalizatorning aktivligi, ya'ni uning yuzasini rivojlanganligi qaytarilish jarayonining parametrlariga bog'liqdir. Bu parametrlar o'zgarmas bo'lib, katalizatorlarni qayta tayyorlaganda ham shu natija qaytarilishi kerak. Odatda, qaytarilish jarayoni katalizator solingan reaktorda o'tkaziladi va keyin katalitik reaksiya boshlanadi.



Har bir katalizator o'zini qaytarilish tartibiga ega bo'lganligi uchun bu jarayonni hamma katalizator uchun bir xil sharoitda o'tkazish mumkin emas. Mis katalizatorlari  $180 - 200^\circ\text{C}$  da, nikel oksidi  $250 - 300^\circ\text{C}$  da, kobalt oksidi esa  $400^\circ\text{C}$  da qaytariladi. Qaytarilish jarayoni asosan toza vodorod yordamida olib boriladi, lekin ba'zan bu maqsadda suv bug'i, azot-vodorod aralashmasi, toza uglerod oksidi, metanol yoki etanol bug'lari va x.k. qo'llaniladi.

Qaytarilish jarayonining usullari turlicha bo'lishiga qaramay, jarayonni umumiy qoidalariga rioya qilishi kerak. Katalizatorni qaytarilishi temperaturasigacha qizdirish va qaytarilish jarayoni tugagandan so'ng uni sovutish sekin-asta, bir xil tezlikda olib borilishi kerak.

Qaytarilgan katalizatolar juda ko'p vodorod yutgan (adsorblangan) bo'ladi, shuning uchun ular piroforli bo'lib, sovutish vaqtida ba'zida yonib ketishi mumkin. Piroforligini sababi yuzaga adsorblangan vodorodni kislorod (havo) yordamida yonishidir.

Qaytarilgan katalizatorlarni havoga olib chiqib bo'lmaydi, chunki ular o'z aktivligini yo'qotib qo'yadi, shuning uchun qaytarilgan katalizatorlar vodorod atmosferasida saqlanadi.

### 5.3. Katalizatorni xizmat vaqti

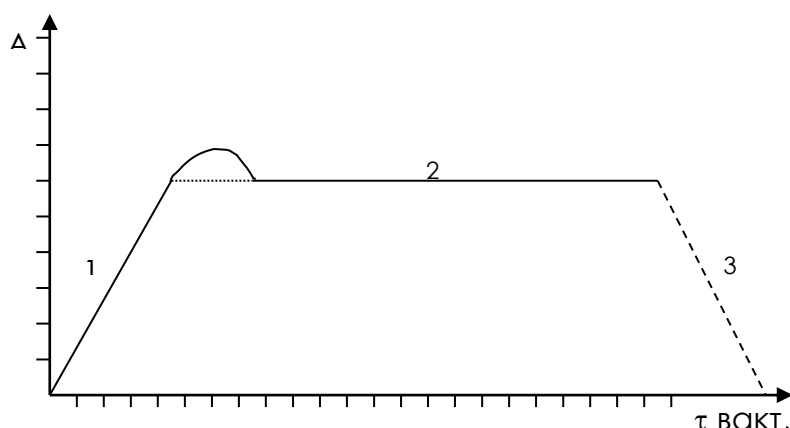
U yoki bu reaksiyani olib borishda ishlatilgan katalizator vaqt o'tishi bilan o'zgaradigan, ya'ni u o'zini aktivlik xususiyatini yo'qota boshlaydi, shuning uchun katalizatorni ishlashi uch davrga bo'linadi (8-rasm) Ular quyidagicha:

1. «Sozrevaniye»- yetilish davri.
2. O'zgarmas aktivlik davri.
3. Ortib borayotgan charchoqlik (aktivligini pasayishi), rasmdagi mos egri chiziqlar.

Ko'p katalizatorlar uchun reaksiya birdan boshlanmaydi, balki biroz induksion (yetilish) vaqtdan so'ng boshlanadi. Bu davrda katalizatorni aktivligi ortib boradi va maksimumga erishadi. Shundan so'ng aktivlik biroz pasayib barqarorlashadi va katalizator optimal ish sharoitiga rioya qilganda barqaror ishlaydi. Bu davr katalizator aktivligining eng sermaxsul foydali, davri hisoblanadi va uni xususiyatiga bog'liq bo'ladi. Bu davr bir necha soatdan bir necha yilgacha bo'lishi mumkin. masalan, nikelli gidrirlash katalizatorlari bir necha hafta

aktivligini yo‘qotmaydi, alyumosilikat katalizatori esa kreking jarayonida 10 minutgina ishlaydi.

Aktivli, %



8-rasm. Katalizatorni xizmat vaqti.

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

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

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

## 6. MA'RUZA. KATALIZATOR ZAHARLARI

### Reja:

1. Zaharlanish turlari.
2. Promotorlar (aktivatorlar).
3. Zaharlanishda YE. Meksted usuli.

Ba'zi moddalar katalizator ishlashi jarayonida, uning aktivligini kamaytiradi yoki butunlay yo‘qotadi. Bunday modda katalizator zahari yoki kontakt zahari, ba‘zan esa antikatalizator deb aytiladi. Aniq zaharlarga Vr birikmalari, HCN, As, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Hg(CN)<sub>2</sub>CO, H<sub>2</sub>S misol bo‘ladi.

Katalizatorning zaharlanishi 4 xil bo‘lishi mumkin.

1. Qaytar zaharlanish (sorbsion zaharlanish).
2. Qaytmas zaharlanish (kimyoviy zaharlanish).
3. Kumulyativ zaharlanish (asta-sekin yig‘iladigan zaharlanish).
4. Qulay zaharlanish.

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

2. Qaytmas zaharlanishda, zahar katalizatorning aktivligini yo'qotadi.

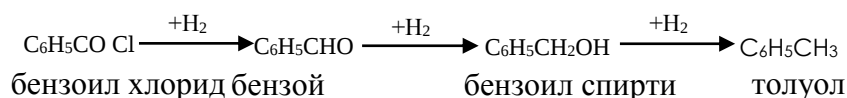
Zaharlangan katalizatorning aktivligini tiklab bo'lmaydi. Masalan:

$N_2S$ ,  $RN_3$  gazlari ko'p katalizatorlarni qaytmas zaharlaydi.

3. Ba'zan reagentdagi oz miqdordagi zahar ta'sirida katalizator progressiv ravishda passivlanadi. Bu zaharlanish kumulyativ yoki yig'ilib boradigan zaharlanish deyiladi.

4 Ba'zan katalizatorning aktivligini kamaytiruvchi qo'shimcha katalizator aktivligini kamaytirish bilan birga, o'z xususiyatini va ba'zan funksiyasini o'zgartiradi. Natijada ko'p bosqich bilan boradigan jarayon, biror oraliq bosqichda to'xtab qoladi. Katalizatorning bunday zaharlanishini qulay zaharlanish deyiladi.

Masalan, benzol eritmasida benzol xlorid platina katalizatori ishtirokida gidrogenlanganda toluol hosil bo'ladi. Lekin bu reaksiya bir necha bosqichda boradi.



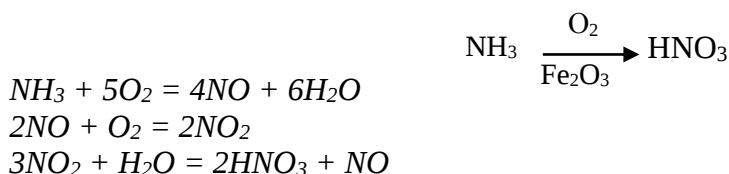
Agar toza benzol o'rniga iflosroq benzol yoki xinolin aralashgan benzol ishlatilsa, katalizatorning aktivligi kamayadi va jarayon aldegid hosil bo'lish bosqichida to'xtab qoladi. Bu esa katalizator yuzasini bir jinsli bo'lmasdan, turlicha aktivlikka ega bo'lgan aktiv markazlar mavjudligini, yuzani ko'p jinsligini ko'rsatadi.

Kontakt zaharlarning o'ziga xos xususiyatlaridan biri, juda oz miqdorda bo'lganda ham katalizator aktivligini sezilarli kamaytirib yuboraolishi va xatto butunlay yo'q qilishi mumkin. Masalan, nikelli katalizatorlarning aktivligi 0,000005g HCN ta'sirida 2 barobar kamaydi, 0,00003g HCN ta'sirida esa katalizator tamomila passivlashadi. Mis katalizatori ishtirokida metil spirtini gidrogenlashda  $CS_2$ ,  $CHCl_2$ ,  $Br_2$ ,  $HgI_2$  lar zahardir. Bu reaksiyada I g – atom katalizatorning aktivligini tamomila yo'qotish uchun quyidagi miqdorda (2-atom hisobida) zahar kifoya kiladi;  $CS_2$  dan 0,0069r;  $Br_2$  dan 0,016r,  $HgI_2$  dan 0,00022r. Zaharning birinchi porsiyasi katalizatorni aktivligini 70-80% ga kamaytiradi. Bu chegarada aktivlik to'g'ri chiziqli qonuni bo'yicha kamayadi.

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

$A_0$ ,  $A_3$  – katalizatorni oldingi va zaharlanganidan keyingi aktivligi.  $\alpha$  - zaharlanish koeffitsiyenti,  $G$  – zahar miqdori (konsentratsiyasi). Zaharning so'nggi porsiyalarida aktivlik sekinlik bilan o'zgaradi.

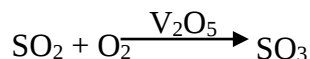
Zaharlarda ham katalizatorlar singari saylash xususiyati bor. Biror zahar ma'lum katalizator uchun birgina reaksiyaga zahar bo'laolishi mumkin. Bir reaksiyada katalizatorning aktivligini kamaytiruvchi zahar, boshqa bir reaksiyada shu katalizator uchun zahar bo'lmasligi ham mumkin. Masalan, temir gruppasi (So, Ni) katalizatorlari uchun gidrogenlash reaksiyasida vismut birikmalari ( $Bi_2O_3$ ,  $BiS$ ,  $BiSO_4$ ) zahar hisoblansa, boshqa reaksiyalarda esa, masalan, temir (III) oksidi katalizatori ishtirokida ammiakni nitrat kislotagacha oksidlanganda zahar emas, balki promotor (aktivlovchi) dir.



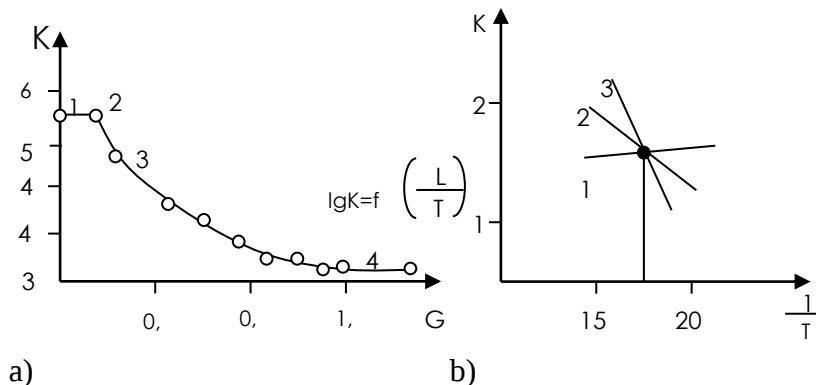
Temperatura ko'tarilishi bilan zaharning ta'siri kamayadi. Masalan,  $V_2O_5$  katalizatori odatdagi temperaturada mishyak birikmalari ta'siridan juda tez zaharlanadi, lekin 500<sup>0</sup>S da

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ta'siriga bardosh beradi. Umuman yuqori temperaturada, masalan, 700-1000°S dan yuqori temperaturada zaharlanish hodisasi juda kam kuzatiladi.

Vannadiy katalizatori (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ishtirokida oksidlanish



T > 500°С da V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – aktivligi oshadi, katalizator zaharni sezmaydi (9-rasm).



**9-rasm. Katalizator zaharlarini temperaturaga bog'liqligi.**

a) zaharlanish darajasi -  $\gamma_0 = k_0/k_z$

b) 1-zaharsiz, 2, 3 - zaharli

tezlik konstantasi, avvalgi –  $k_0$

zaharlangandan keyingi –  $k_3$

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

$$A_3/A_0 = I \quad A_0 = A_3$$

1 – 2 qism uchun

katalizatorning avvalgi aktivligi –  $A_0$

zharlangandan keyingi aktivligi –  $A_3$

2 – 3 qism uchun

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

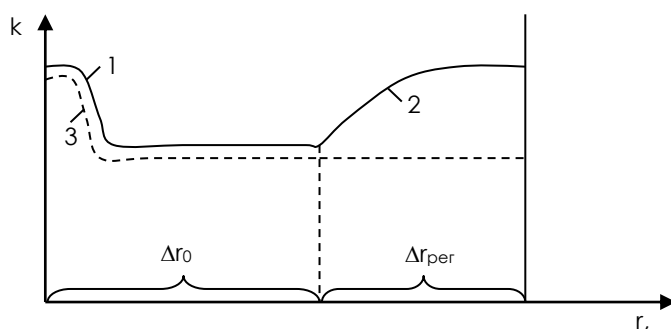
$G_3$  – katalizator yuzasiga adsorbsiyalangan zahar miqdori

$\alpha$  – zaharlanish ko'effitsiyenti

Qilingan hisoblar shuni ko'rsatadiki, katalizatorni aktivligini tamomila yo'q qiluvchi zaharlarning miqdori, ba'zan yuzada monomolekulyar qavat hosil qilishga ham yetmaydi, ya'ni zahar juda kam bo'ladi.

Aktiv markazlar nazariyasiga muvofiq, zaharlanishning asosiy sababi, zaharning katalizatoridagi aktiv markazlarga mustahkam adsorblanib, ularni qoplab qo'yishi va katalizator bilan kimyoviy birikmalar hosil qilishidir. Shunday ekan, zahar bilan katalizator orasida kimyoviy moyillik bor va shuning uchun zahar katalizatorning aktiv markazlariga mahkam adsorblanadi, keyin desorblanmaydi. Natijada reagentlar molekulasini zaharni siqib chiqarib, aktiv markazlarga o'tirishi juda qiyinlashadi. Masalan, zahar SO ning ko'pchilik metall katalizatorlarga juda mustahkam adsorblanishi aniqlangan. Platina g'ovagiga adsorblangan 5 sm<sup>3</sup> SO dan 250°S da nasos yordamida atigi 0,3 sm<sup>3</sup> SO ni bug'latib chiqarish mumkin bo'lgan.

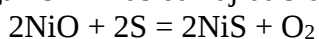
Katalizatorni zaharlanishi oshib borgan sari, uni aktiv yuzasi kamayadi.



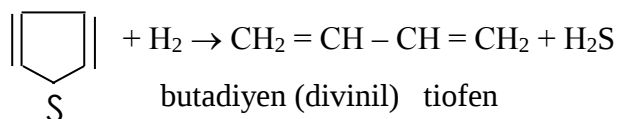
### 10-rasm. Katalizatorni zaharlanishi va regeneratsiyalash.

$k$  – regeneratsiya tezlik konstantasi, 1 – qaytar zaharlanish, 2 – regeneratsiyadan keyingi aktivlik, 3 – qaytmas zaharlanish,  $\Delta r_0$  – zaharlanish davri,  $\Delta r_{\text{per}}$  – regeneratsiya (aktivlash) qilish davri.

Oltigugurt birikmalari bilan nikel katalizatorining zaharlanishi NiS birikmasini hosil bo‘lishidir, Ni ning S ga moyilligi shu qadar kuchliki, nikel katalizatori oltigugurttni, uning istalgan birikmasidan ajratib o‘ziga biriktirib oladi.



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



Katalizator tarkibidagi Pt va uning gruppasi uchun (Pd, Co, Ni, Ru (ruteniy)) oltigugurt birikmalari – zahar hisoblanadi.

YE. Meksted tomonidan «yakor effekti» hodisasi ixtiro qilingan, bunda zahar bilan uni zaharlanish orasidagi bog‘liqligi ko‘rsatilgan, oltigugurtli birikma molekulasi kattalashgan sari, uning zaharliligi oshgan, chunki oltigugurt ioni aktiv markazni zaharlagach, uni qolgan qoldig‘i katalizator yuzasini qoplab, aktivligini yo‘qotgan (reagentlarni adsorbsiyalanishi yo‘qolgan).

### 3-jadval

Katalizator yuzasini ayrim oltigugurtli birikmalari ta’sirida zaharlanishi.

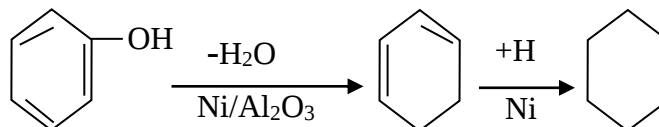
| Zaharlar                                          | Molekulyar og‘irligi | Zanjir uzunligi, Å | Nisbiy zaharlanish |
|---------------------------------------------------|----------------------|--------------------|--------------------|
| H <sub>2</sub> S                                  | 34      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

### 6.1. Promotorlar (aktivatorlar)

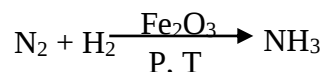
Ko‘pincha katalizator aktivligi turli qo‘shimchalar ta’sirida oshiriladi. Bu qo‘shimcha – aktivlovchi (yoki promotor) deyiladi.

Ma'lum reaksiya uchun katalizator bo'lmagan, shu reaksiyada katalizatorni aktivligini oshiruvchi qo'shimchalar – promotorlar deb, promotor qo'shish promotorlash deyiladi.

Promotorlar ikki gruppaga; struktura hosil qiluvchilar va modifikatsiyalovchi promotorlarga bo'linadi. Struktura hosil qiluvchi promotorlar katta konsentratsiyada bo'lganda ta'sir qiladi. Masalan, nikel katalizatori mavjudligida fenol siklogeksanga aylanishi 20% li soda eritmasi qo'shilgandagina yaxshi promotorlanib, aktivligi oshadi.



Struktura hosil qiluvchi promotorlar katalizatorlar tuzilishini yaxshilaydi, xususan katalizator struktura tuzilishini mustahkamlaydi, kristallni amorflanishiga to'sqinlik qiladi, yuzani ko'p jinslilikni saqlaydi, solishtirma yuzani ko'paytiradi. Masalan, ammiak sintezida  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  katalizator,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – promotordir, reaksiya o'tgandan so'ng,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  g'ovak-g'ovak zarrachalardan iborat bo'lib, kristallarini bir-biriga birlashishiga yo'l qo'ymaydi,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pardasi bilan qoplanganligi kuzatilgan. temir katalizatorlari uchun  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  lar promotorlar hisoblanadi.



Promotorlar yuzani ko'paytiradi (g'ovaklar), kristallarni bir-biri bilan birlashishiga yo'l qo'ymaydi va katalizatorni:

- 1) aktivligini oshiradi.
- 2) turg'unligini oshiradi.
- 3) zaharlarga qarshiligini oshiradi.

### Arrenius tenglamasiga muvofiq

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

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

$A_G$  – promotorlangan katalizatorning aktivligi

$A$  – toza katalizatorning aktivligi

### G – qo'shimchani (promotorni) miqdori

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

Masalan, (Se) seriy va (Th) toriy metallari gidrogenlovchi katalizator emas, lekin ularning har biridan nikelga birdaniga 5% gacha qo'shilganda, CO ni  $\text{CH}_4$  konversiya katalizatorining aktivligini 10 marta oshiradi. Nikelga 14,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qo'shib tayyorlangan katalizator CO ni metangacha konversiya jarayonini 15 martagacha oshiradi.

Aktivlovchi qo'shimchalar o'z holiga, asosiy (aktivlanuvchi) katalizator ham bo'lishi mumkin. Sanoatda, ko'pincha, katalizator ma'lum nisbatda olingan moddalar aralashmasi ishlatiladi. Bunday aralashmadan tayyorlangan katalizator aralash katalizator deyiladi. Aralash katalizator aktivligi, uni tashkil qilgan katalizatorlar aktivliklarini yig'indisidan ortiq bo'ladi. Masalan, vodorodni NaCl bilan oksidlashda osmiy oksidi va palladiy o'z holiga katalizator bo'la oladi. Bu ikki katalizatorni birga qo'shib, aralash katalizator hosil qilinsa va ma'lum og'irlikdagi osmiy oksidi ( $\text{OsO}$ ) aktivligini = 1 deb, va palladiy (Rd) (shu og'irlikdagi) ni aktivligini 3 deb olinsa, hosil bo'lgan aralash katalizatorni aktivligi esa 15 ga teng bo'ladi.

Modifikatsiyalovchi promotorlar juda kam miqdorda ta'sir qiladi. S.Z. Roginskiy fikricha, bu xil promotor ta'sirida yuzada kimyoviy va ko'p jinslilik yuza hosil bo'ladi va natijada, aktiv markazlar soni ortadi. Har qanday katalizator ham xech qachon sof bo'lmaydi, uning yuzasida

ma'lum miqdorda boshqa moddalar hamma vaqt adsorblangan bo'ladi va u promotor (aktivlovchi) rolini o'ynaydi.

Katalizator aktivligini oshishi faqat qo'shimchalar harakterigagina emas, uni miqdoriga ham bog'liq. Ko'pincha, asosiy katalizator aktivlanishi uchun qo'shimchalar konsentratsiyasi (miqdori) ma'lum minimumdan oshmasligi kerak.

Bu murakkab o'zgarishlarni – zaharlanish va promotorlanish kabi oddiy tushunchalar o'z ichiga ololmaydi. Shunga ko'ra bu hodisani S.Z. Roginskiy modifikatsiyalanish deb atadi.

Katalizator mavjudligida reaksiyaning tezlanishiga asosiy sabab aktivlanish energiyasining kamayishi deyilgan edi.

Katalizator aktivligini turli qo'shimchalar ta'sirida o'zgarishiga sabab, aktivlanish energiyasi bilan bir qatorda Arrenius tenglamasidagi:

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

eksponensial oldidagi sonning ( $R_0$ ) o'zgarishi ekanligini aniqlaydi.

Katalizator aktivligi o'zgarganda  $E_a$  ni qiymati kamayishi bilan bir qatorda  $R_0$  qiymati ortadi, bir effekt ikkinchi effekt bilan qoplanadi. Bu hodisa kompensatsion (qoplanish) effekt deyiladi. Bu miqdor quyidagi tenglama bo'yicha o'zgaradi.

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

Biror  $T$  temperaturada  $E_a$  ni kamayishi  $R_0$  ning ko'payishi bilan to'la qoplanadi va bunday katalizator aktivligi o'zgarimasdan qoladi. Aktivlik egri chiziqni minimumidan, maksimumidan o'tishiga sabab,  $E_a$ ,  $R_0$  ni qarama-qarshi tomoniga o'zgarishidir.  $R_0 = f(T)$ .

## 7-MA'RUZA.

### YOYUVCHILAR (Tashuvchilar)

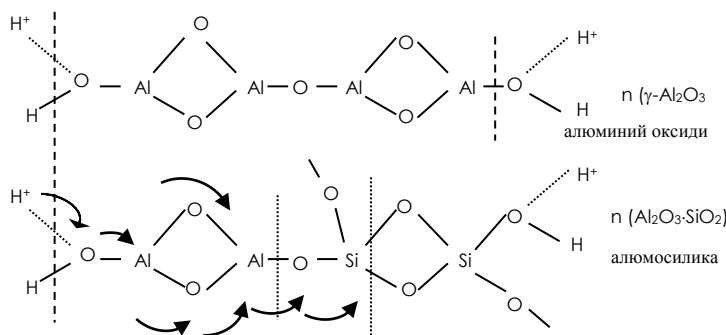
#### Raja:

1. Yoyuvchilar to'g'risida umumiy tushunchalar.
2. Alyuminiy suboksidlari.
3. Glinozem va uning gidratlarining xossalari.
4. Alyuminiy oksidini olish usullari.

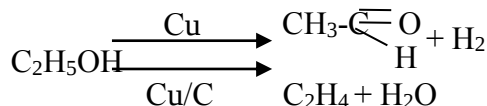
Ko'pincha katalizatorlar g'ovak materiallar (moddalar) yuzasiga surtilgan (yoyilgan) holda qo'llaniladi. Bunday g'ovak moddalar katalizator yoyuvchilari yoki tregerlar deyiladi. Yoyuvchilardan foydalanishni quyidagi afzalliklari bor.

1. Qimmatbaho metallar (Rt, Pd, Ag va boshqalar) tejaladi.
2. Katalizatorni aktiv markazlarini bir joyda to'planib qolishiga yo'l qo'ymay, ya'ni yoyilgan, tarqalgan holda saqlaydi, buning natijasida aktiv yuza ko'payadi.
3. Katalizator ishlash vaqtida aktivligini tez yo'qotmaydi.
4. Katalizatorni mexanik mustahkamligi ortadi va suyuqlanganda bir-biriga yopishishi qiyinlashadi.
5. Yoyilgan katalizatorlar zaharlanshga kamroq moyil bo'ladi.

Yoyuvchilar ma'lum reaksiyalar uchun inert yoki o'z holicha katalizator bo'lishi mumkin, yoyuvchi sifatida, ko'pincha tuproq, asbest, ko'mir, metallar, ularni oksidlari kabi g'ovak materiallar qo'llaniladi. Quyida ko'p ishlatiladigan alyuminiy oksidi va alyumosilikatni struktura tuzilishini ko'rib chikamiz.



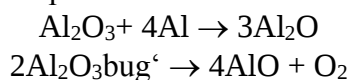
Ma'lum reaksiya va katalizator uchun yoyuvchi tanlashda uning tabiatini va xossasini hisobga olish kerak, chunki yoyuvchi katalizatorni faqat yoyadi degan faraz noto'g'ridir. Yoyuvchi katalizatorni fizik-kimyoviy xususiyatini o'zgartiradi va buning natijasida katalizatorni aktivligi ortadi. I.YE Abadurov fikricha yoyuvchi ta'sirida katalizatorlarni aktivligini oshishini sababi shundaki, yoyuvchi katalizatorni atom va molekulalarini deformatsiyalaydi, ularni qutblantiradi va tashqi maydon potensialini o'zgartiradi. Yoyuvchi ta'sirida katalizatorni tabiati o'zgarishi hamda jarayon yo'nalishi o'zgarishi mumkin. Masalan, mis katalizatori etil spirtidan vodorodni chiqarib sirka aldegidga aylantiradi. Xuddi shu mis ko'mirga yoyilganda spirtni etilen bilan suvga parchalaydi.



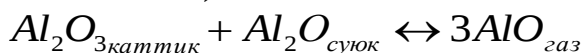
Sanoatda oksid katalizatorlarini tayyorlashda yoyuvchi sifatida alyuminiy oksidi keng qo'llaniladi. Alyuminiy oksidi toza holida yoki kremnezemni stabilashtirilgan holida ishlatiladi.

### 7.1. Alyuminiy sub'oksidlari

Alyuminiy kislorod bilan uchta birikma beradi.  $\text{Al}_2\text{O}$ ,  $\text{AlO}$  va  $\text{Al}_2\text{O}_3$  birinchi va ikkinchi sub'oksidlari sun'iy usulda yuqori temperaturada olinadi.



Bu sub'oksidlar yuqori temperaturada alyuminiyni korund bilan  $1450^\circ\text{S}$  da vakuum ostida qizdirib olish mumkin ( $10^{-3}$  mm. sim. ust.).



### 7.2. Glinazem va uni gidratlarining xossalari

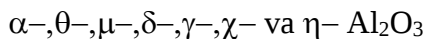
Alyuminiy oksidining barcha poliamorf ko'rinishidagi turlari ichida korund mustahkam strukturaga ega va kimyoviy barqarordir.

$\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  alyuminiy oksidining kimyoviy aktiv formasidir.

Past temperaturada olingan  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ni kislota va ishqorlar bilan reaksiyaga kirishish tezligi, 3 mol suvli alyuminiy oksidi – gidrargillitga o'xshaydi. Shuni e'tirof etish kerakki, glinozemni va uni gidratlarini kimyoviy xususiyatlari, ularni hosil bo'lish sharoitiga bog'liq.

Alyuminiy gidrooksidini barqaror formallari – gidrargillit, bemit, diasporlar  $500^\circ\text{C}$  dan yuqori temperaturada  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ga va  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ga aylanadi ( $700 - 1000^\circ\text{C}$ ).

Keyingi paytlarda alyuminiy gidrooksidini yuqori temperaturadagi fazoviy o'zgarishlari o'rganilib  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan tashqari yana 6 ta turi aniqlangan. Ilgari bu turdagi alyuminiy oksidini  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deb kelinar edi.



Bu hosil bo'lgan har bir alyuminiy oksidni barqaror turining temperatura chegarasi  $\eta$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ga qarab o'zgaradi.

Alyuminiy eritmasidan cho'ktirib olingan gidrargillit, shu eritmadan karbonizatsiya usuli bilan tez cho'ktirib olingan ( $40^\circ\text{S}$ ) bayerit, gidrargillitdan olingan bemitlarni qizdirilganda alyuminiy oksidni har xil turlari olingan.

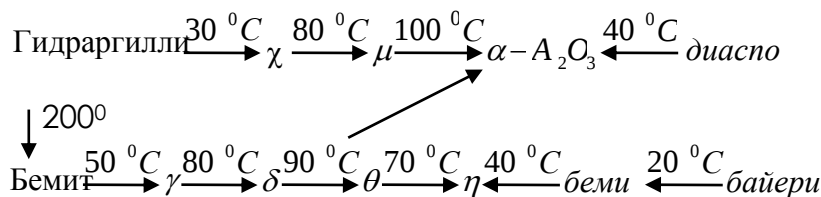
Gidrargillit  $\rightarrow$  bemit  $\rightarrow \chi \rightarrow \gamma \rightarrow \mu \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Bayerit  $\rightarrow$  bemit  $\rightarrow \eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Bemit  $\rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Diaspor  $\rightarrow \alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$

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



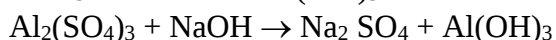
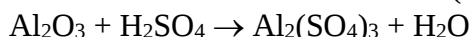
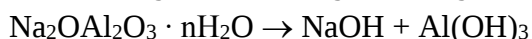
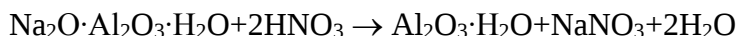
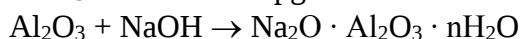
(yaxshi kristallar) (yomon kristallar)

Boshlang'ich xom ashyoda ishqorni miqdori yuqori bo'lsa, hamma fazoviy o'zgarishlar sekinlashadi.

Alyuminiy oksidini tabiiy birikmalarini aktivligi gidrargillit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $d = 2,3 - 2,4 \text{ g/sm}^3$ , boksitlar tarkibiga kiradi)  $\rightarrow$  bemit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $d = 3,01 \text{ g/sm}^3$ ) va diasporga ( $d - \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $d = 3.5 \text{ g/sm}^3$ ) qarab pasayib boradi.

### 7.3. Alyuminiy oksidini olish usullari.

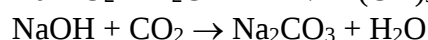
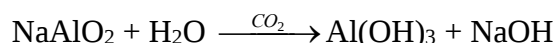
Sanoatda suvsiz glinazemni olishni eng rivojlangan usuli Bayer usulidir. Bu usulda boksitdan ishqor eritmasi bilan alyuminat natriy olinadi va alyuminat natriydan alyuminiy gidrooksidi cho'ktiriladi.  $1200^\circ\text{S}$  da qizdirilib undan suvsiz texnik glinazem olinadi, u asosan  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$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



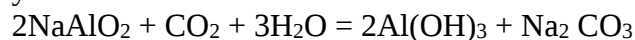
$$\text{pH} = 9.5-10.5$$

Tayyor glinazemni sifati olingan gidratni tozaligiga bog'liq bo'lib, har xil qo'shimchalarni,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  glinazemdagi miqdori bilan aniqlanadi. Gidratni sifati esa alyuminat eritmalarini tozaligiga bog'liqdir. Alyuminiy eritmasi qancha toza bo'lsa, hosil bo'lgan gidrat shuncha toza bo'ladi. Gidratni karbonizatsiya usuli bilan olinganda yuqori sifatli gidrat olish mumkin.

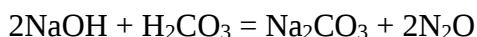
Alyuminat eritmasini karbonat angidrid gazi bilan to'yintirilganda, undan  $\text{Al}(\text{OH})_3$  cho'kma tushadi.

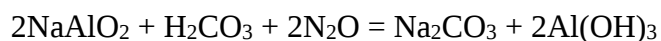


yoki



Lilev fikricha:





#### 4-jadval

##### Kristall shakldagi glinozem va uni gidratlarini sinflanishi

| Dastlabki birikma                  | Formu-lasi                                        | Kristall shakli | Zichligi, g/sm <sup>3</sup> | Qattiq-ligi, kg/tabl. | Qizdirilganda formaga o'tadi       | $\alpha$ |
|------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------|------------------------------------|----------|
| $\gamma$ - qator                   |                                                   |                 |                             |                       |                                    |          |
| Gidrargillit(gibbsit)              | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | <b>Monoklin</b> | 2,3-2,4                     | 2,5-3,0               | Bemit                              |          |
| Bemit                              | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  | Rombik          | 3,0                         | 3,5-4,0               | $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ |          |
| $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$                           | Kubik           | 3,42                        | -                     | $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ |          |
| $\alpha$ - qator                   |                                                   |                 |                             |                       |                                    |          |
| Diaspor                            | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  | Rombik          | 3,3-3,5                     | 6,5-7                 | $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ |          |
| Korund                             | $\text{Al}_2\text{O}_3$                           | Geksagonal      | 4,0                         | 9,0                   | Erib ketadi                        |          |

#### 5-jadval.

##### Alyuminiy oksidini cho'ktirilishi, uni fizik xususiyatiga ta'siri

| Tempera-tura, °C      | Solishtirma yuza, m <sup>2</sup> /g | G'ovak hajmi, sm <sup>3</sup> /g | G'ovakning o'rtacha radiusi, Å | Mustaxkamlik koeff., kg/mm | Sochiluvchan zichlik, g/sm <sup>3</sup> |
|-----------------------|-------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------|
| 20 - 40 <sup>0</sup>  | 150                                 | 0,45                             | 57                             | 4,2                        | 1,0                                     |
| 50 - 80 <sup>0</sup>  | 180                                 | 0,6                              | 68                             | 1,7                        | 0,7                                     |
| 90 - 102 <sup>0</sup> | 230                                 | 0,9                              | 72                             | 1,4                        | 0,6                                     |

Hozirda sanoatda seolitlar (yoyuvchi) asosida tayyorlangan katalizatorlar ko'plab ishlatiladi.

Seolitlar.  $\text{Me}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{M} \cdot \text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$  umumiy formula bilan ifodalanadi.

Me – n ta zaryadli kation.

M –  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  molekular nisbatining moduli.

$\text{SiO}_2$  va  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – tetraedrik guruhlari o'zaro umumiy kislorod ionlari bilan bog'langan bo'ladi.

## 8. MA'RUZA

### KATALIZNING ASOSIY NAZARIYALARI

#### Reja:

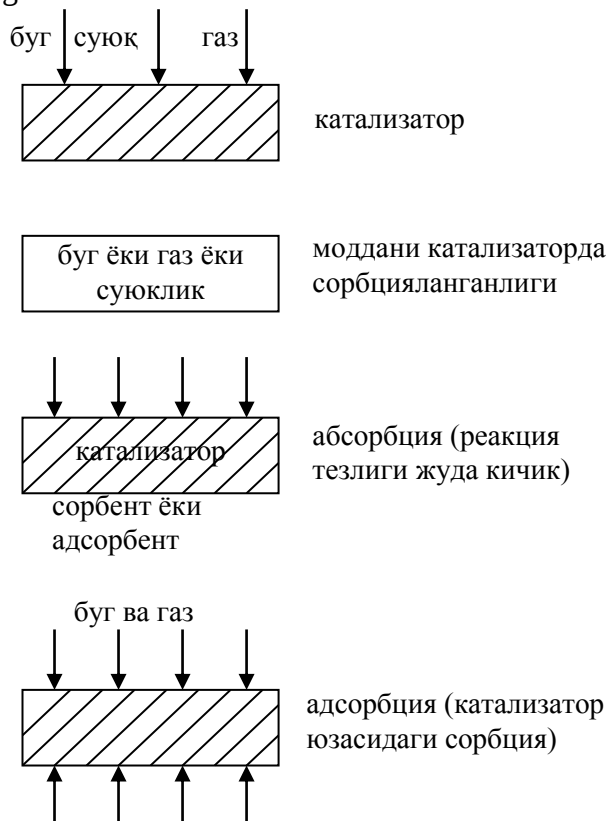
1. Adsorbsiyalanish jarayonini katalizdagi ahamiyati.
2. Katalizning fizikaviy nazariyasi.

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

va sirtidan qaraganda tushunish qiyin bo'lgan o'zgarishlarni yuz berishi oqibatida, katalizning nazariyasini o'rganish zaruriyati tug'ildi. So'nggi vaqtlarda, ayniqsa, MDX olimlari tomonidan kataliz nazariyasini yaratishga keng miqyosda kirishildi. Hozirda katalizni to'la – to'kis tushuntirib beradigan yagona nazariya yo'q, lekin katalizning turli tomonlarini ayrim – ayrim tushuntirib beruvchi nazariyalar mavjud. Ammo bu nazariyalar hali mukammal emas. Ularni yaxlit nazariya qilib birlashtirish yo'lida intilishlar bo'lsa ham, bu sohada ishlar hanuzgacha bir to'plamga kelingan emas.

Kataliz nazariyasi tarixiy nuqtai nazardan ikki guruxga:

Kimyoviy nazariyaga (oraliq birikmalar nazariyasi) va fizikaviy nazariyaga bo'linadi. Kataliz jarayoni asosan katalizator bilan reagentlarni sorbsiyalanishda namoyon bo'ladi. Buni quyidagicha ifodalash mumkin:



Bunda Van – der – Waals tortish kuchlari hisobiga  $k$  ning miqdori katta bo'ladi.

3. Qoldiq valentlik bilan yuzaga sorbsiyalanish yoki xemosorbsiya (kimyoviy sorbsiya), bunda kimyoviy birikmalar hosil bo'ladi. Aktiv adsorbsiya jarayoni ketadi.

4. Kapillyar kondensatsiya – bug' va gazlarni katalizator g'ovaklarida kondensatsiyalanishi, bu ham tez boradi.

Oraliq birikmalar nazariyasi gamogen katalizini yaxshi tushuntirib bersada, geterogen katalizida kuzatilgan turli o'zgarishlarni tushuntirib bera olmaydi. Masalan, katalizator yuzasini tuzilishini, uni reaksiyaga ta'sirini va zaharlanish hodisasi singari bir qancha faktorlarni tushuntirib bera olmaydi. Bundan tashqari, bu nazariya kataliz hodisasini kimyoviy tomonini hisobga olib, fizikaviy tomonini e'tibordan chetda qoldiradi.

So'nggi vaqtlarda bu nazariya katalizni fizikaviy tomonini e'tiborga olinishi natijasida kataliz nazariyasini to'laroq tushuntirish imkonini bermiqda.

### 8.1. Katalizning fizikaviy nazariyasi

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

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

$a/V_0^2$  – ichki bosim, molekulalar orasidagi o‘zaro kuch,  
 $b$  – molekulani xususiy hajmini tuzatmasi,  
 $P$  – bosim,  
 $V_0 = V$  hajmdagi 1 mol gazning hajmi.

Fizikaviy nazariya geterogen katalizdagi ko‘pgina kuzatishlar va tajribadan olingan natijalarni tushuntirib bera oladi. Shuning uchun adsorbsiya haqida qisqacha to‘xtalib o‘tamiz.

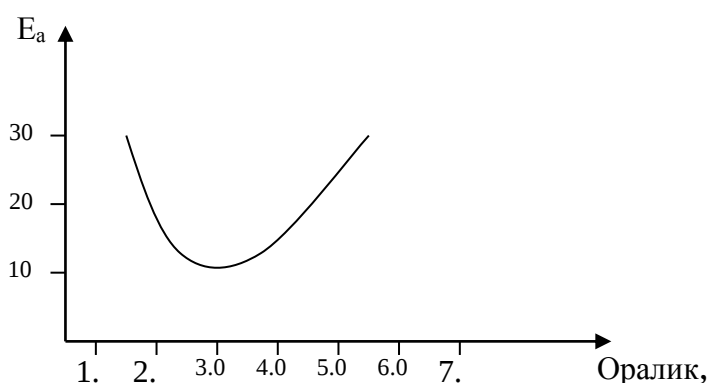
Gaz va bug‘larning qattiq moddalarga yutilishi murakkab jarayon bo‘lib, asosan uch xil ayrim jarayonlardan – adsorblanish, absorblanish va kapillyar suyuqlanish deb atalgan bosqichlardan iborat.

Gazning biror modda ichida diffuziyalanib, uning butun massasi bo‘yicha yutilishi, umuman bir moddaning ikkinchi modda ichida erishi absorblanish deyiladi. Gazning qattiq modda yuzasiga zichlanishi va umuman, bir moddani ikkinchi modda yuzasida ushlanib qolishi adsorblanish deyiladi. Ko‘pincha adsorblanish va absorblanish jarayonlari bir vaqtda boradi. Bunday jarayon sorblanish deyiladi.

Yutuvchi modda adsorbent (sorbent), yutilayotgan modda esa adsorbtiv (sorbktiv) deb ataladi.

Adsorblanish 2 xil bo‘ladi – fizikaviy va kimyoviy. Adsorblanishda – adsorbtiv adsorbent yuzasiga turli kuchlar vositasi bilan tortilishi mumkin. Bu ularni tabiatiga bog‘liq.

Fizikaviy adsorblanishda adsorbtiv adsorbent yuzasiga kuchsiz bog‘langan bo‘lib, ular bir-biriga Van–Der–Vaals kuchi bilan tortilib turadi. Jumladan, agar adsorbtiv molekulalari qutblangan bo‘lsa, u yuzaga oriyentatsion kuch bilan tortiladi. Adsorbtiv molekulalari qutblanmagan bo‘lsa, adsorbent yuzasidagi mavjud zarayadlar yoki dipol molekulalar ta’sirida induksion dipolga ega bo‘lishi mumkin. Bunday holda ular yuzaga induksion kuch ta’sirida tortiladi va nihoyat dispersion kuch bilan vodorod bog‘lanish vositasida tortiladi. Aktivlanish energiyasini bog‘lar masofasi bilan bog‘ligi quyidagi chizmada keltirilgan (11-rasm).



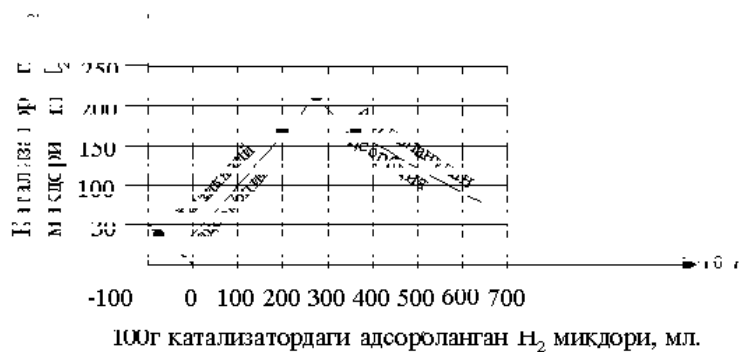
**11-rasm. Aktivlanish energiyasini boglar masofasi bilan boglikligi.**

$E_a$  – aktivlanish energiyasi, kkal/mol

$\text{\AA}$  – angstrom,  $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{m} = 10^{-8} \text{sm}$

Masalan, benzol halqasidagi S-S bog‘lar masofasi  $1.40 \text{\AA}$  ga, S=S  $1.32 \text{\AA}$  ga, S – N bog‘ esa  $1.1 \text{\AA}$  ga teng.

$\text{N}_2$  ko‘mirda absorbsiyalanishi S-S ga muvofiq fizik adsorbsiya tez ketadi. Bunda aktivlanish energiyasi  $E_a = 0$  ga teng bo‘lib, past temperatura va past bosimda boradi.



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

## 9-MA'RUZA. KIMYOVIY ADSORBSIYA

### Reja:

1. Kimyoviy adsorblanishda valent kuchlari ta'siri.
2. D.I. Mendeleyev va A.S.Sultonovlarning kimyoviy adsorbsiyalanish nazariyasiga qo'shgan xissalari.
3. Reaksiyada aktiv kompleksni hosil bo'lishi.

Kimyoviy adsorblanishda valent kuchlari ta'sirida adsorbktiv molekulalari adsorbent yuzasiga kimyoviy bog'langan bo'ladi. Bunday adsorblanish, kimyoviy adsorblanish – xemosorbsiya deyiladi. Adsorbktiv adsorbent yuzasidagi molekula yoki ionlar kimyoviy reaksiyaga kirishib yoki bo'linmagan elektron juft hisobiga (Lyuis turidagi birikma holida) sirt birikma hosil qiladi.

Masalan, kislorodni aktiv ko'mirga  $0^\circ\text{S}$  da adsorblab, so'ngra desorblansa, uning ko'p qismi shu temperaturada qayta kislorod holida, bir qismi esa yuqori temperaturada va kuchli tortish natijasida SO va  $\text{SO}_2$  holida ajralib chiqqanligi kuzatilgan. Demak, bu tajribaga muvofiq, kislorodni ko'p qismi ko'mir bilan fizikaviy adsorblangan bo'lsa, ozroq qismi ko'mir sirtidagi atomlar

bilan juda mustahkam kimyoviy bog'langan bo'ladi. Xemosorbsiya va unda hosil bo'lgan sirtidagi birikmalar kimyoviy reaksiya va kimyoviy birikmalardan farq qiladi.

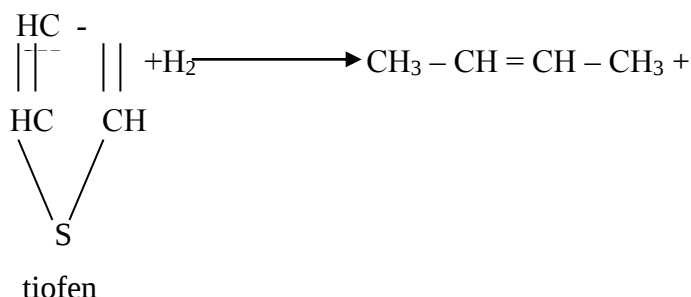
Geterogen katalizda birinchi jarayon reagentlarni katalizator yuzasiga adsorblanishdan iborat. Faradey fikricha, reaksiyaga kirishuvchi moddalar katalizator yuzasiga adsorblanganda, ular bir – biriga shu qadar yaqin masofada turadiki, natijada ular orasida kimyoviy ta'sirlanish vujudga kelib, reaksiya boshlanadi. hosil bo'lgan modda katalizator yuzasidan uchib chiqadi va uni o'rniga reaksiyaga kirishuvchi moddalarni yangi qismi adsorblanadi.

Ba'zi mualliflarni fikricha, reaksiyaga kirishuvchi moddalar adsorbsiyalanganda, ularni yuza birligidagi konsentratsiyasi ortadi va natijada massalar ta'siri qonuniga muvofiq, kimyoviy reaksiyalarni tezligi ham ortadi.

Katalizni kimyoviy nazariyasini D.I. Mendeleyev yaratdi. Bu nazariyaga ko'ra adsorblangan molekula ma'lum o'zgarishlarga uchraydi. Yuza ta'siri natijasida molekuladagi bog'lanishlar zaiflashadi va hatto uziladi. Buning natijasida reaksiya uchun kam aktivlanish energiyasi kerak bo'ladi va reaksiyani borishi osonlashadi. Bu nazariya fanning so'nggi yutuqlaridan biri bo'lib, uni A.S. Sultonov mukammallashtirdi.

So'nggi vaqtda olib borilgan tekshiruvlar haqiqatdan ham katalizning birinchi bosqichi reagent bilan katalizator orasida kimyoviy birikmalar hosil bo'lishidan iborat ekanini ko'rsatadi. Shularni hisobga olganda kimyoviy va fizikaviy nazariyalar orasida prinsipial farq yo'q. Kimyoviy va fizikaviy nazariyalar birgalikdagina kataliz hodisasini tushuntiradi. Kimyoviy

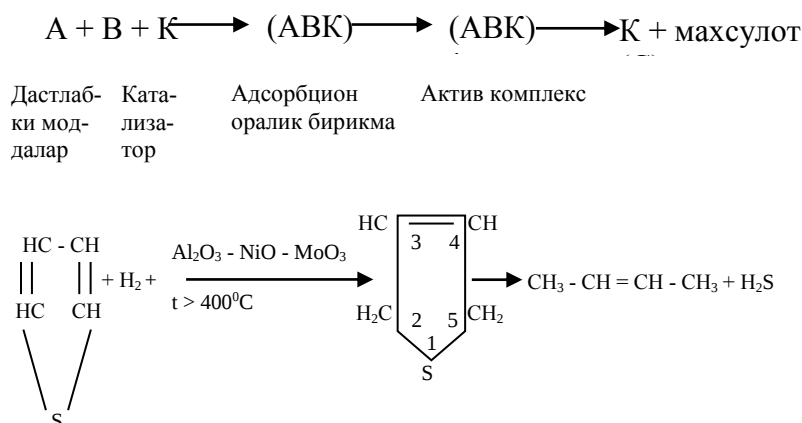
adsorbsiyaning katalitik jarayondagi rolini tiofenni gidrirlash misolida ko'rib o'tamiz. Bu jarayonda katalizator sifatida  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NiO} - \text{MoO}_3$  olingan.  $100 - 400^\circ\text{C}$  oralig'ida olib borilgan tajribalarda tiofenni katalizatorga fizikaviy adsorblanganligi tegishli asboblardan, usullardan bilan tasdiqlangan va bu temperatura oralig'ida gidrogenlash jarayoni bormagan.  $400^\circ\text{C}$  dan yuqorida reaksiya borgan va reaksiya natijasida trans-buten - 2 va  $\text{H}_2\text{S}$  hosil bo'lgan.



Hozirda optik usullar vositasida moddalarni adsorblangan holatini aniqlash mumkin, yuqoridagi reaksiyada katalizatorni yuzasida yangi birikma hosil bo'lishini, IR - spektr, UV - spektr vositasida tasdiqlangan.

Demak, yuzada Lyuis turidagi, ya'ni kovalent turdagi birikma hosil bo'lgan, ikki qo'sh bog' o'rniga bitta qo'sh bog' qolgan va bu qo'sh bog' 3.4 holatga ko'chgan. 2.5 holatdagi gidrogenlash  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tarkibidagi ON<sup>-</sup> dagi vodorod hisobiga borgan.

Reaksiyani so'nggi bosqichida dastlab 1 - 5, so'ngra 1 - 2 bog'lar uzilib m - buten - 2 hosil bo'lgan. Katalizator yuzasida reagent va katalizator atomlari aktiv kompleks hosil qilishi mumkin. Bu jarayon chizma ravishda quyidagicha ifodalanadi.



Yuzada hosil bo'lgan birikmalarni tabiati (tuzilishi va ulardagi bog'lanishlar harakteri), asosan yuzada birikma hosil qilgan molekullarni tuzilishi va kimyoviy xossalariga, katalizator yuzasini xususiyatlariga bog'liq.

1). Reagent molekulasi katalizator yuzasida kam deformatsiyalanmasa, vodorod bog'lanish yoki bo'linmagan elektron juft hisobiga, Lyuis turdagi kuchsiz bog'lanishlar hisobiga birikma hosil bo'ladi.

2). Molekula qisman deformatsiyalansa, geteropolyar bog'lanishli radikal yoki ion birikmalar hosil bo'ladi. Yuzada hosil bo'lgan birikmalar oraliq birikmalar bo'lishi mumkin. Bu holda kimyoviy nazariyada bayon etilgan fikr o'z kuchini saqlab qoladi. Shunday qilib, kataliz jarayoni adsorblanish jarayonida va yuzada birin - ketin boradigan bir qancha kimyoviy jarayonlardan iborat bo'ladi.

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

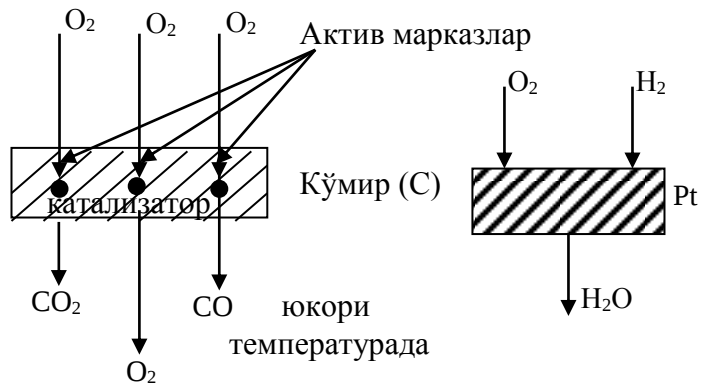
3). Reagent molekulasini katalizatorning yuzasi (S) ta'sirida dissotsiyalanganda radikal yoki ion birikmalar hosil bo'ladi. Masalan,

$N^+$ ,  $ON^-$  - Lyuis aktiv markazlari

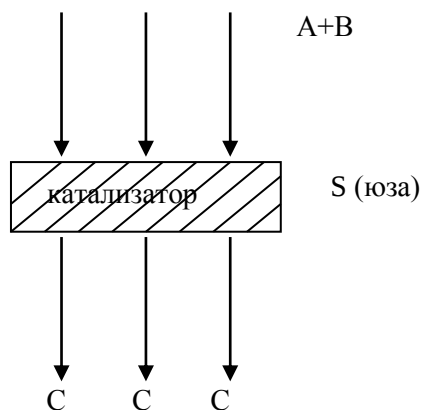
$R^1$ ,  $(Al_2O_3)^-$

$(Al_2O_3 * SiO_2)^-$

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



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



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

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

