АЗӘРБАЈЧАН ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЈАСЫ
ҜЕЈРИ-ҮЗВИ ВӘ ФИЗИКИ КИМЈА ИНСТИТУТУ

Д. Б. ТАҒЫЈЕВ

# һЕТЕРОҜЕН КАТАЛИЗ НЕФТ КИМЈАСЫНДА

11170

Azərbaycan
Sənaye İnstitutu
KİTABXANASI

Бакы — Елм — 1992

УДК 541.128.13,66.097.13;66563

Нәшрин спонсору Азәрбајчан ЕА Гејри-үзви в Физики Кимја Институту, Азәрбајчан Сәнај Институту, «Сәрвәт» ассосиасијасы вә «Макр биосид» фирмасыдыр

*Азәрбајчан Елмләр Академијасы Елми-Нәшријјат Шурасынын гәрары илә чап олунур*

Редактору академик **М. И. Рүстәмов**
Рә'јчиләр: Азәрбајчан ЕА-нын мүхбир үзвү
**А. М. Әлијев**, професор **К. Ј. Әдчәмов**

**Тағыјев Д. Б.** Һетерокен катализ нефт кимјасында— Бакы: Елм, 1992.—248 с.

ISBN 5—8066—0446—2

Али мәктәб тәләбәләри үчүн јазылмыш бу китаб нефт кимјасында тәтбиг едилән һетерокен катализаторлара вә онларын иштиракы илә апарылан нефт-кимја проселәринин елми әсасларына һәср олунмушдур.

Китабы шәрти олараг ики һиссәјә бөлмәк олар. Биринчи һиссәдә катализаторлар һаггында үмуми тәсәввүрләр, катализатор илә реаксија мүһити арасында гаршылыглы тә'сир, һетерокен-каталитик реаксијаларын кинетикасы вә макрокинетикасы, сәнаје катализаторларынын синтези вә технолокијасы, ән чох истифадә олунан катализаторлар вә дашыјычылар һаггында мә'лумат верилир. Икинчи һиссәдә исә һетерокен катализаторларын иштиракы илә апарылан мүһүм нефт-кимја просесләринин—каталитик крекинг, риформинг, изомерләшмә, алкилләшмә, һидротәмизләмә, һидрокенләшмә, полимерләшмә, һидрокрекинг, деһидрокенләшмә, оксидләшмә вә башга каталитик реаксијаларын елми әсаслары верилмишдир.

Т $\frac{2804020200-272}{655(07)-92}$ 57—92

© Д. Б. Тағыјев, 1992

# КИРИШ

Катализ тәбиәт һадисәләриндән бири һесаб едилир. Реаксија тәнлијинә дахил олмајан компонентин иштирак етмәси нәтичәсиндә кимјәви реаксијанын сүр'әтләнмәсинә катализ дејилир. Һәмин компонент реаксијанын ахырында демәк олар ки, дәјишилмәз галыр вә она да катализатор дејилир.

Бир чох үзви вә гејри-үзви маддәләр каталитик хассәјә маликдирләр. Әкәр катализатор вә реаксијада иштирак едән маддәләр мүхтәлиф фазалар тәшкил едирсә, буна һетерокен катализ дејилир. Белә һалда катализаторун вә реакентләрин агрегат вәзијјәтләринин мүхтәлиф комбинасијасы ола биләр. Сәнаједә һетерокен-каталитик просесләрин әксәријјәтиндә бәрк катализаторлардан истифадә едилир. Лакин бунунла белә маје катализаторларын—әринтиләрин дә тәтбиг олунма һаллары мә'лумдур. Һомокен катализдә реакентләр вә катализатор арасында фаза сәрһәдди олмур, башга сөзлә, онлар ејни бир фаза тәшкил едирләр.

Беләликлә, гејри-каталитик просесләрдән фәргли оларағ, каталитик просесләрдә реакентләрдән башга ән азы бир әлавә компонент иштирак едир ки, онун да тә'сир механизми каталитик реаксијаларын хүсусијјәтләрини мүәјјән едир.

Нефт кимјасында катализаторларын ролу олдугча бөјүкдүр. Әкәр әввәлләр кимја сәнајеси әсасән классик кимјанын методларына әсасланырдыса, јә'ни каталитик просесләрин сајы аз идисә вә үзви синтездә катализатор кими јалныз туршу вә гәләвиләрдән истифадә едилирдисә, һазырда тәтбиг олунан бөјүк һәчмли просесләрин 90%-дән чоху мәһз каталитик просесләрдир. Онларын әксәријјәти исә һетерокен-каталитик просесләрдир. Она көрә дә бу китабда биз јалныз нефт кимјасында истифадә олунан бәрк катализаторлар вә онларын иштиракы илә кедән каталитик реаксијалары нәзәрдән кечирәчәјик.

Һәр шејдән әввәл гејд етмәк лазымдыр ки, тәтбиги вә ја техники һетерокен катализ чох мүрәккәб просесдир вә онун тәдгиги һәртәрәфли олмалыдыр. Бу катализ мүхтәлиф елм саһәләринә аид олан биликләрә әсасланыр, онун башлыча вәзифәси исә нефт кимјасы сәнајеси үчүн һетерокен-каталитик просесләр ишләјиб һазырламагдыр. Үмуми шәкилдә һәр бир каталитик просесин һазырланмасы үч мәрһәләдән ибарәтдир:

1. Катализаторун сечилмәси.
2. Просес үчүн оптимал шәраитин тапылмасы.
3. Каталитик реакторун сечилмәси.

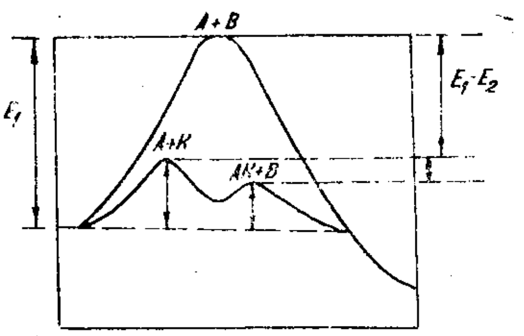
Биринчи мәрһәләни јеринә јетирмәк үчүн сырф емпирик мә'луматдан башга һетерокен катализин механизми һаггында анлајышлары, катализаторун физики-кимјәви хассәләри илә реаксијанын механизми арасында олан әлагәни, реаксија иштиракчыларынын катализаторла гаршылыглы тә'сирини билмәк лазымдыр.

Каталитик реаксијанын оптимал шәраити кимјәви кинетиканын көмәји илә мүәјјән едилир. Һетерокен катализдә баш верән кимјәви просесләр күтлә вә истиликкөчүрмә кими физики просесләрлә јахын әлагәдә олдуғу үчүн кимја әдәбијјатында макрокинетика адланан хүсуси терминдән истифадә едилир.

Каталитик реакторун сечилмәси билаваситә кимјәви кинетика илә әлагәдардыр, чүнки просесин шәраити реакторун гурулушуну тә'јин етдији кими, реакторун да гурулушу өз нөвбәсиндә, просесин апарылмасы үчүн мүәјјән тәләбләр вә мәһдудијјәтләр гојур. Она көрә дә оптимал реакторун сечилмәси чох мүһүм әһәмијјәт кәсб едир. Бу мәгсәдә наил олмаг үчүн давамлылыг нәзәријјәсинин вә оптимал идарәетмә нәзәријјәсинин хүсуси ријази апараты илә таныш олмаг лазымдыр.

Беләликлә, тәтбиги һетерокен катализин кимјасы дедикдә һетерокен катализин физики-кимјәви әсаслары, каталитик просесләрин кинетикасы вә макрокинетикасы, каталитик реакторлар нәзәријјәсинин мәчмусу нәзәрдә тутулур.

Китабы шәрти олараг ики һиссәјә бөлмәк олар. Биринчи һиссәдә һетерокен катализ нәзәријјәси, кинетика вә макрокинетика, сәнаје катализаторларынын синтези вә технолокијасы һаггында, икинчи һиссәдә исә һетерокен катализаторларын иштиракы илә апарылан мүһүм нефт-кимја просесләри һаггында гыса вә јығчам мә'лумат вериләчәк. Ајры-ајры проблемләр һаггында кениш вә әтрафлы мә'лумат алмаг үчүн китабын ахырында көстәрилән хүсуси әдәбијјата мүрачиәт етмәк олар.




*1-чи шәкил.* Каталитик вә гејри-каталитик реаксијанын енеркетик јолу.

Адәтән, һетерокен реаксијаларын активләшмә енержиси һомокен реаксијалара нисбәтән аз олур. Бу онунла изаһ едилир ки, адсорбсија олунмуш молекуллар сәтһ гүввәләринин тә'сири алтында деформасијаја мә'руз галырлар, полјарлашма нәтичәсиндә електронлар бу вә ја дикәр атома тәрәф јерләрини дәјиширләр, молекулларын активләшмәси асанлашыр ки, бу да активләшмә енержисинин азалмасына кәтириб чыхарыр.

**Таразлыг јаранмасынын сүр'әтләнмәси.** Катализатор јалныз таразлыг јаранмасыны сүр'әтләндирир, онун гијмәтинә исә тә'сир етмир. Чүнки әкс һалда даими мүһәррик моделинә кәлиб чыхмаг олар. Белә ки, реаксијаны катализатор илә вә онсуз апармагла һеч нәдән иш алмаг олар. Башга сөзлә, катализаторун олмасы вә олмамасы сәрбәст енержинин дәјишмәсинә ($\Delta F$) һеч бир тә'сир етмир. Таразлыг әмсалы $K_p$ өз нөвбәсиндә $\Delta F$ васитәсилә

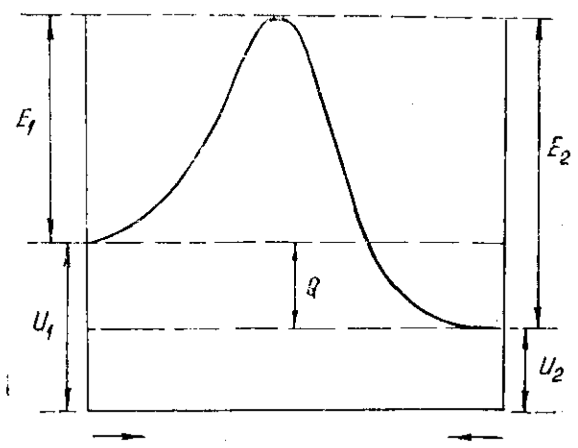
$$\Delta F = -RT\ln K_p \qquad (2.1)$$

тәнлијинин көмәји илә тә'јин едилдијиндән таразлыг һалы катализатордан асылы олмајараг дәјишмәз галыр. Бу принсипә һетерокен реаксијалар јахшы табе олурлар, лакин һомокен реаксијаларда вә хүсусән һәлледичи мүһитиндә кедән реаксијаларда кәнара чыхмалар чох олур. Буну онунла әлагәләндирирләр ки, просес заманы катализаторун бир һиссәси иткијә мә'руз галыр, функсијасыны дәјишир, әлавә бирләшмәләр верир, башга формаја кечир вә бунларын һесабына таразлығын «јаланчы» јердәјишмәси мүшаһидә олунур.

### Дүз вә әкс истигамәтдә кедән реаксијаларын сүр'әтләнмәси

Мадам ки, катализатор таразлығы дәјишмәдән јалныз онун јаранмасыны сүр'әтләндирир, демәли, катализатор таразлыгда олан системләрдә дүз вә әкс истигамәтдә кедән реаксијаларын сүр'әтинә ејни тә'сир көстәрмәлидир. Мәсәлән, һидрокенләшдиричи катализаторлар деһидрокенләшмә

реаксиjасыны да апарырлар: Ni— вә Pt—катализаторлары үзәриндә бензол 200—240°С-дә тсиклоhексана гәдәр hидрокенләшир, тсиклоhексан исә 260—300°С-дә бензола гәдәр деhидрокенләшир. Дүз вә экс истигамәтдә кедән реаксиjаларын јолу 2-чи шәкилдә графики көстәрилмишдир.




*2-чи шәкил.* Дүз вә экс истигамәтдә кедән реаксиjаларын енеркетик јолу.

Көрүндүјү кими, реаксиjанын дүз истигамәтдә кетмәси үчүн дахили енержиси $U_1$ олан системә $E_1$ активләшмә енержиси вермәк лазымдыр ки, мүәjјән мигдарда истилик Q аjырандан сонра систем дахили енержиси $U_2$ олан jени hала кечсин. Экс истигамәтдә олан ендотермик реаксиjаны кетмәси үчүн системә $E_2 = E_1 + Q$ гәдәр енержи вермәк лазымдыр. Онда jазмаг олар ки,

$$Q = E_2 — E_1$$

Беләликлә, реаксиjанын истилик ефекти дүз вә экс истигамәтдә кедән реаксиjаларын активләшмә енержиләринин фәргинә бәрабәрдир.

## I. 4. Катализин факторлары

Каталитик просесин нормал кетмәси бир чох факторлардан асылыдыр. Бунлары билмәдән просеси дүзкүн апармаг вә катализатордан сәмәрәли истифадә етмәк мүмкүн деjил. Просесин кедишинә күчлү тә'сир көстәрән башлыча факторлар ашағыдакылардыр:

**Температур.** Реаксиjа сүр'әтинин температурдан асылылығы Аррениус тәнлиjи илә ифадә едилир:

# *I Фәсил.* КАТАЛИЗ ҺАГГЫНДА ҮМУМИ ТӘСӘВВҮРЛӘР

## 1. 1. Әсас анлајышлар

Каталитик просесдә баш верән кимјәви чеврилмәләр ади кимјәви чеврилмәләрдән ән азы онунла фәргләнир ки, просесдә бир әлавә компонент—катализатор иштирак едир вә бунун нәтичәсиндә реаксијанын хүсусијјәти тамамилә дәјишир.

Үмуми һалда кимјәви реаксијанын сүр'әти ашағыдакы тәнликлә ифадә едилир:

$$r = A \cdot e^{-E/RT} f(c) \qquad (1.1).$$

бурада A—експонентгабағы вурғу, E—активләшмә енержиси, R—универсал газ сабити, T—мүтләг температур, f(c)—реаксија сүр'әтинин компонентләрин гатылығындан асылылығыны мүәјјән едән функсијадыр.

(1. 1) тәнлијинин енеркетик параметри олан E-нин тәбиәти һетерокен катализдә о гәдәр дә ајдын дејил, чүнки адсорбсија олунмуш молекулларын гаршылыглы тә'сири һеч дә тоггушма характери дашымыр вә буна көрә дә һәмин молекулларын кинетик енержиси илә тә'јин олуна билмәз. Көрүнүр ки, E кәмијјәти реаксијаја дахил олан молекуллардакы атомларын рәгси вә фырланма һәрәкәтләри һесабына рабитәләрин бә'зиләринин гырылмасы вә бә'зиләринин јаранмасы үчүн лазым олан молекулдахили енержи еһтијатыны характеризә едир. Експонентгабағы вурғу лазыми енержијә малик олан молекулларын гаршылыглы тә'сиринин еһтималыны тә'јин едир вә ашағыдакы формула илә ифадә олунур:

$$A = A_0 e^{\Delta S/R} \qquad (1. 2).$$

Һомокен газ системләриндә $A_0$ мономолекулјар реаксијалар үчүн реаксијанын јолу истигамәтиндә рәгс тезлији, бимолекулјар реаксијалар үчүнсә молекулларарасы тоггушманын тезлији кими тә'јин едилир. Һетерокен каталитик реаксијалар үчүн $A_0$-ын гијмәти тәкчә молекуллар илә катализаторун сәтһи арасындакы тоггушмаларын сајындан дејил, һәмчинин һәмин сәтһдә олан актив мәркәзләрин гатылығындан асылыдыр. Она көрә дә $A_0$ сырф емпирик јолла тапылыр вә ону нәзәри јолла һесабламаг мүмкүн дејил.

Експонентгабағы вурғунун икинчи һиссәси ($e^{\Delta S/R}$) еһтимал характери дашыјыр, чүнки молекулларын (о чүм-

ләдән икиөлчүлү фаза олан катализаторун сәтһиндәки) һеч дә бүтүн тоггушмалары кимјәви реаксијанын баш вермәсинә кәтириб чыхармыр. Бунун үчүн стерик, фаза факторлары вә симметрија елементләри илә әлагәдар олан әлавә шәртләр өдәнилмәлидир.

(I. 1) вә (I. 2) тәнликләриндән көрүнүр ки, каталитик реаксијанын сүр'әтинин артмасы кечид вәзијјәтинин (вә ја аралыг комплексин) ентропијасынын азалмасы илә әлагәдар олдуғундан $\triangle S$ һәм азала, һәм дә арта биләр. Һетерокен катализдә адсорбсија олунмуш вәзијјәтдә олан аралыг бирләшмәләрин јаранмасы һесабына активләшмә енержиси адәтән азалыр. Лакин ентропија фактору һесабына реаксија сүр'әтинин артмасыны да јаддан чыхармаг олмаз. Буну ферментатив катализин механизмини тәдгиг едән заман алынан нәтичәләр сүбут едир. Белә ки, еһтимал факторун дәјишмәсинин һесабына ферментатив реаксијаларын сүр'әти бир нечә тәртиб арта билир. Белә механизм һетерокен катализдә мә'лум олан «матриса еффекти»нин әсасында дурур. Мәсәлән, бәрк полимерин сәтһиндә актив мәркәзләрин чидди низамлы вәзијјәтдә олмасы реаксијаја кирән молекулларын елә адсорбсија едилмәсинә шәраит јарадыр ки, онларын гаршылыглы тә'сир еһтималы бөјүк олур. Бу сәбәбдән һетерокен катализдә елә һаллара раст кәлмәк олур ки, активләшмә енержисинин артмасы илә реаксија сүр'әтинин азалмасы арасында бирбаша асылылыг мүшаһидә едилмир. Експонентгабағы вурғунун гијмәти бә'зи һалларда 7-дән 12 тәртибә гәдәр дәјишә билир вә бунун нәтичәсиндә активләшмә енержисинин артмасына бахмајараг реаксијанын сүр'әти кәскин сурәтдә артыр.

Реаксијанын сүр'әти илә активләшмә енержиси арасындакы асылылығын ејни характердә олмамасы компенсасија еффектинин мөвчудлуғу илә изаһ едилә биләр. Бу еффект експонентгабағы вурғу илә активләшмә енержиси арасында хәтти асылылығы көстәрир:

$$\lg A = B + \alpha E$$

бурада B вә $\alpha$—сабитләрдир. Компенсасија еффектинин мөвчудлуғу бир сыра конкрет һаллар үчүн дәгиг мүәјјән едилмишдир. Лакин онун механизми вә нә дәрәчәдә үмуми олмасы индијә гәдәр дә мүбаһисәли галыр.

Һетерокен катализ нәзәријјәсинин јаранмасында әсас чәтинлик ондан ибарәтдир ки, тәчрүбәдә мүшаһидә едилән ејни ганунауј ғунлуг чох вахт мүхтәлиф тәбиәтли просесләрин нәтичәси кими тәзаһүр едир. Һазырда тәдгигатчылар әсас диггәти каталитик просесин ајры-ајры мәрһәләләринин тәдгигинә вә изаһ едилмәсинә верирләр, алынан нәтичәләри исә ејни типли реаксијалар үчүн үмумиләшдирмәјә чалы-

шырлар. Бунунла белә һетерокен катализ һаггындакы әсас нәзәри бахышларла таныш олмаг чох вачибдир.

Истәнилән һетерокен каталитик реаксија һеч олмазса бир реакентин катализаторун сәтһиндә адсорбсијасындан башлајыр. Она көрә катализин механизмини баша дүшмәк үчүн адсорбсија просесинин ганунаујғунлуглары илә таныш олмаг лазымдыр.

## 1. 2. Адсорбсија

Катализ просесинин вачиб мәрһәләләриндән бири реаксијада иштирак едән маддәләрин катализаторун сәтһиндә адсорбсијасыдыр. Адсорбсијанын ики формасы мөвчуддур: физики вә кимјәви адсорбсија. Ахырынчыны һәм дә хемосорбсија адландырырлар. Физики адсорбсија Ван-дер-Ваалс гүввәләри һесабына баш верир, адәтән онун кетмәси үчүн активләшмә енержиси тәләб олунмур. Хемосорбсија исә маддә молекуллары илә бәрк чисмин сәтһиндә олан атомлар арасында баш верән кимјәви реаксијадыр вә истәнилән кимјәви чеврилмәдә олдуғу кими, мүәјјән енеркетик манеәнин кечилмәси илә әлагәдардыр.

Хемосорбсија олунмуш молекулун кимјәви чеврилмәләрә мә'руз галмасы онун катализаторун сәтһи илә әмәлә кәтирдији рабитәнин мөһкәмлијиндән вә адсорбсија комплексинин гурулушундан асылыдыр. Чох зәиф адсорбсија олунмуш молекулун структурунда елә бир чидди дәјишиклик баш вермир, електрон гурулушу дәјишилмәз галыр. Белә молекуллар башгалары илә гаршылыглы тә'сирә кирмәдән асанлыгла десорбсија олунурлар. Әкәр молекул мөһкәм адсорбсија олунубса, онда онун десорбсијасы чәтин олур вә катализаторун сәтһиндә галараг адсорбсија тутумуну азалдыр.

Беләликлә, катализдә елә хемосорбсија олунмуш молекуллар иштирак едир ки, онларын катализатор илә гаршылыглы тә'сири кимјәви чеврилмә үчүн имкан јарадыр. Хемосорбсија рабитәсинин мөһкәмлији катализаторун кимјәви тәбиәтиндән, сәтһдәки атомларын координасија әдәдиндән, сәтһдәки атомлара нисбәтән молекулун фәзада јерләшмәсиндән, адсорбсија олунмуш молекулларын диссосиасија дәрәчәсиндән асылыдыр.

Каталитик реаксијанын сүр'әти хемосорбсија олунмуш молекулларын сајы илә дүз мүтәнасибдир. Она көрә реаксијанын сүр'әтини һесабламаг үчүн бу кәмијјәтин билаваситә тәчрүбәдә өлчүлән параметрләрдән—температурдан вә гатылыгдан асылылығыны билмәк лазымдыр. Белә асылылығын график тәсвири адсорбсија изотермини верир. Бу саһәдә апарылан илк нәзәри тәдгигатын мүәллифи Ленгмјур олмушдур. Онун нәзәријјәсинин әсасында ашағыдакы постулатлар дурур.

1. Хемосорбсија анчаг бир лајда кедир.
2. Бүтүн адсорбсија мәркәзләри ејнидир (јекчинс сәтһ).
3. Адсорбсија олунмуш һиссәчикләр арасында гаршылыглы тә'сир јохдур.
4. Адсорбсија просесиндә сәтһин характери дәјишилмир.

Бахмајараг ки, бу постулатлар һеч дә һәмишә өзләрини доғрултмурлар, лакин Ленгмјурун инкишаф етдирдији тәсәввүрләр һәгигәтә кифајәт гәдәр јахынлашмаға имкан верир, онун мәнтиги фикирләриндән исә даһа мүрәккәб адсорбсија ганунаујғунлугларыны чыхартмагда истифадә едилир.

Әввәлчә бир маддәнин адсорбсијасына бахаг. Шүбһәсиздир ки, адсорбсијанын сүр'әти бәрк сәтһин тутулмамыш һиссәси $(1-\theta)$ вә адсорбатын һәчмдәки гатылығы $(c)$ илә, десорбсијанын сүр'әти исә сәтһин тутулмуш һиссәси $(\theta)$ илә дүз мүтәнасиб олачаг. Таразлыг вәзијјәтиндә һәр ики просесин сүр'әтләри бәрабәрдир:

$$K_{\text{адс}} \cdot c \cdot (1-\theta) = K_{\text{дес}} \cdot \theta \qquad (1.3)$$

бурада $K_{\text{адс}}$ вә $K_{\text{дес}}$ —адсорбсијанын вә десорбсијанын сүр'әт әмсалларыдыр.

Бә'зи садә чеврилмәләрдән вә адсорбсија әмсалы $b = K_{\text{адс}}/K_{\text{дес}}$ дахил едиләндән сонра (1.3) тәнлији ашағыдакы шәкил алыр:

$$\theta = \frac{K_{\text{адс}} \cdot c}{K_{\text{дес}} + K_{\text{адс}} \cdot c} = \frac{bc}{1+bc} \qquad (1.4)$$

бурада b адсорбсија таразлығынын сабити олуб.

$$b = b_0 e^{\lambda/RT} \qquad (1.5)$$

тәнлији илә ифадә олунур ($\lambda$—адсорбсија истилијидир). (1.4) тәнлијиндән көрүндүјү кими $bc \ll 1$ олдугда адсорбсија Һенри ганунуна табе олур, јә'ни $\theta \approx bc$; $bc \gg 1$ шәрти өдәнилдикдә исә сәтһин адсорбат илә дојмасы баш верир.

Әкәр бәрк сәтһдә бир нечә маддәнин гарышығы адсорбсија олунурса, онда i маддәнин тутдуғу һиссәни

$$\theta_i = \frac{b_i c_i}{1 + \sum_{j=1}^{n} b_j c_j} \qquad (1.6)$$

тәнлији васитәсилә тапмаг олар $(i = 1, 2....j)$.

Адсорбсија заманы Ленгмјур постулатларындан кәнара чыхмалар ашағыдакы сәбәбләрдән баш верә биләр:

1. Сәтһин јекчинс олмамасы.
2. Адсорбсија олунмуш молекулларын бир-бирини итәләмәси.
3. Чохлајлы адсорбсијанын баш вермәси.
4. Адсорбатын бәрк чисмин һәчминдә һәлл олмасы.

Гејри-јекчинс сәтһдә адсорбсија нәзәријјәсини ријази чәһәтдән Рогински әсасландырмышдыр. Онун фикринчә, гејри-јекчинс сәтһ сонсуз сајда елементар саһәләрдән ибарәтдир вә адсорбсија һәр бир саһәдә адсорбсија истилијинин $\lambda$ мүәјјән гијмәти илә характеризә олунан Ленгмјур изотерми илә ифадә едилир. Онда там сәтһин адсорбсија изотерми ашағыдакы интегралла көстәрилә биләр:

$$\theta = \int_{\lambda^*}^{\lambda_{макс}} \varphi(\lambda) \cdot d\lambda \qquad (1.7)$$

бурада $\varphi(\lambda)$ —актив мәркәзләрин адсорбсија истиликләринә көрә дифференсиал пајланма функсијасы, $\lambda^* = RT lnb_0 c$ кәмијјәти сәтһин 50%-нин адсорбат илә дојмасына ујғун кәлән адсорбсија истилијидир. Тәнликдән көрүндүјү кими, адсорбсија изотерминин конкрет формасы $\varphi(\lambda)$ пајланма функсијасындан асылыдыр. Тәчрүбәдә ән чох ашағыдакы формалара раст кәлинир: експоненсиал $\varphi(\lambda) = H \cdot e^{-\alpha\lambda}$, дәрәчәли $\varphi(\lambda) = H\lambda^n$, бәрабәр пајланма $\varphi(\lambda) = H$ (H вә $\alpha$—сабитләрдир). Бу ифадәләри (1. 7) тәнлијиндә јеринә гојуб интегралласаг, биринчи һалда Фрејндлихин адсорбсија изотермини $\theta = Ac^n - B$; икинчи вә үчүнчү һалларда исә мүхтәлиф сабитләри бирләшдирәндән сонра логарифмик изотерми $\theta = AlnC + B$ аларыг.

Адсорбсија заманы биринчи адсорбсија лајынын сыхлығы кифајәт гәдәр јүксәк оларса, онда икинчи вә сонракы адсорбсија лајларынын әмәлә кәлмәси илә полимолекулјар адсорбсија баш верәр. Әкәр биринчи вә сонракы адсорбсија лајларынын адсорбсија истиликләри кифајәт гәдәр фәргләнирсә, полимолекулјар адсорбсија тәнлији хәтти Брунауер—Еммет-Тејлор тәнлијинә (гысача БЕТ) апроксимасија олуна биләр:

$$V = \frac{V_m}{1 - p/p_s} \qquad (1.8)$$

Бурада V—адсорбсија олунмуш сорбатын һәчми, $V_m$ —онун бир лајы јаратмаг үчүн лазым олан һәчми, р—сорбатын порсиал тәзјиги, $p_s$ —реаксија температурунда сорбатын дојмуш бухарынын тәзјигидир.

Јүксәк адсорбсија габилијјәтинә малик олан сеолитләрдә—кристаллик алүмосиликатларда адсорбсија сәтһдә дејил, дахили мәсамәләрдә кедир. Она көрә ади адсорбсија изотермләри сеолитләрдә тәтбиг едилә билмир. Сеолитләрдә адсорбсијанын нәзәријјәси Дубинин тәрәфиндән ишләниб һазырланмыш вә бу һал үчүн ашағыдакы тәнлик тәклиф едилмишдир:

$$lg\ W = lg\frac{W_0}{V} - BT^2\left(lg\frac{p_s}{p}\right)^2 \quad (1.9)$$

Бурада $W_0$—мәсамәнин һәчми, W—адсорбатын һәчми (маје һалда), V—маје адсорбатын молјар һәчми, p—адсорбатын T температурда таразлыгда олан тәзјиги, $p_s$—адсорбатын T температурда дојмуш бухарынын тәзјиги, B—сабитдир.

(1.9) тәнлији $p_s/p$ -нин ашағы гијмәтләриндә тәтбиг едилир. Она көрә адсорбсија олунмуш маддәнин мигдарыны тапмаг үчүн

$$a = \frac{Ap}{(1+Bp^g)}$$

емпирик тәнлијиндән истифадә едирләр (бурада A; B вә $o < g < 1$ сабитләрдир).

## 1. 3. Катализин әсас принсипләри

Каталитик просесләрин механизми вә катализаторун реаксијаны сүр'әтләндирмә јолларынын мүхтәлиф олмасына бахмајараг, катализ үчүн үмуми олан бир сыра принсипиал хүсусијјәтләр мөвчуддур. Катализ һаггында бизим тәсәввүрләримиз кенишләндикчә бу принсипләр дә мүәјјән дәјишиклијә мә'руз галыр. Лакин бу принсипләрин әсасыны тәшкил едән мүддәалар өз әһәмијјәтини индијә гәдәр сахлаја билмишләр. Гысача олараг бу принсипләри көздән кечирәк.

**Катализаторун реакентләрә кимјәви һәрислији.** Каталитик реаксијаларын өјрәнилмәси һәлә өтән әсрдә алимләрин белә бир фикрә кәлмәсинә әсас вермишдир ки, катализатор сүр'әтләндирдији реаксијада мүһүм компонент ролуну ојнајыр. Әкәр катализатор олмајан системдә A вә B маддәләри $A+B \rightarrow AB$ схеми үзрә реаксијаја кирирләрсә, катализатор иштирак етдикдә һәмин реаксијаны ашағыдакы кими тәсәввүр етмәк олар:

$$A+K \rightarrow AK$$
$$AK+B \rightarrow AB+K$$

Демәли, катализаторун иштиракы илә актив, лабил вә сәрбәст енержиси нисбәтән јүксәк олан аралыг бирләшмә әмәлә кәлир ки, онун да сонракы чеврилмәләриндән сон мәһсул алыныр, катализатор исә рекенерасија олунур.

Һетерокен каталитик просесләрдә аралыг бирләшмәләр катализаторун сәтһиндә әмәлә кәлир вә бә'зи һалларда онлары мүшаһидә етмәк мүкүн олур. Мәсәлән, $Fe_2O_3$ катализатору үзәриндә күкүрд газынын оксидләшмәси заманы ашағыдакы реаксијалар кедир:

$$SO_2+3Fe_2O_3\rightarrow 2Fe_3O_4+SO_3$$
$$2Fe_3O_4+2SO_2+O_2\rightarrow 2Fe_2O_3+2FeSO_4$$
$$2FeSO_4+{}^1/_2O_2\rightarrow Fe_2O_3+2SO_3$$
$$3SO_2+{}^3/_2O_2\rightarrow 3SO_3$$

Бу реаксијада аралыг бирләшмә кими $FeSO_4$ әмәлә кәлмәси дә мүшаһидә едилмишдир. Лакин әксәр һалларда аралыг бирләшмәләри ајырмаг тәчрүбәдә мүмкүн олмур, һәрчәнд ки, онларын чох гыса мүддәтдә дә олса мөвчудлуғу елә бир шүбһә доғурмур.

**Катализаторун сечичилији.** Реаксија сүр'әтинин дәјишмәси үчүн катализаторун реакентләрә гаршы кимјәви һәрислији олмалыдыр. Демәли, һәр һансы бир просеси апармаг үчүн мүәјјән катализаторлар јарарлы олурлар, өзү дә һәр бир катализатор реаксијаны анчаг бир истигамәтдә апарыр. Там мә'насы илә бу фикри јалныз идеал катализаторлара аид етмәк олар, чүнки реал катализаторлар чох вахт әлавә реаксијалар да апарырлар.

Бу чәһәтдән реал катализаторларын сечичилик габилијјәтинин мүһүм техники әһәмијјәти вар. Мәсәлән, мә'лумдур ки, етил спиртиндән катализаторун көмәји илә мүхтәлиф мәһсуллар алына биләр: етилен, диетил ефири, асеталдеһид, етиласетат ефири, бутил спирти, дивинил, асетон вә карбоһидрокенләр гарышығы. Һәр бир мәһсулу алмаг үчүн хүсуси катализаторлардан истифадә едирләр. Белә ки, $Al_2O_3$ үзәриндә етил спиртиндән 250°С-дә диетил ефири, 350—360°С-дә исә етилен алыныр: мис катализаторунда 200—250°С-дә етил спирти деһидрокенләшиб асеталдеһид, активләшмиш мис үзәриндә исә етиласетат ефири вә ја асетон верир; синкхром катализатору етил спиртинин дивинилә чеврилмәсиндә, металлик натриум бутил спиртинин алынмасында вә нәһајәт ZSM типли синтетик сеолитләр исә мүхтәлиф карбоһидрокенләрә чеврилмәсиндә активлик көстәрир.

Башга бир мисал кими синтез-газын ($CO+H_2$) чеврилмәләрини көстәрмәк олар. Бу һалда да катализаторун тәбиәтиндән асылы олараг синтез-газдан метанол, метан, синтин (парафин вә олефинләрин гарышығы), јүксәк молекуллу спиртләр, изопарафинләр (башлыча олараг изобутан вә изопентан), бәрк парафинләр вә с. алмаг олар.

Ајры-ајры просесләр үчүн катализаторларын сечилмәси чәтин проблемләрдән бири олараг галыр. Чүнки јүксәк активлијә вә сечичилијә малик олан катализатор јаратмағын һәртәрәфли елми әсаслары һәлә индијә гәдәр дә мә'лум дејил. Лакин алынан нәтичәләр бә'зи конкрет һаллар үчүн белә катализаторлар алмағын реал јолларыны мүәјјәнләшдирмәјә имкан верир.

**Активләшмә енержисинин азалмасы.** Кимјәви кинетикада реаксијанын сүр'әтини вә истигамәтини тә'јин етмәк

үчүн истифадә олунан әсас параметрләрдән бири активләшмә енержисидир. Физики кимјадан мә'лум олдуғу кими, бүтүн тоггушан молекуллардан анчаг бир гисми реаксијаја дахил олур (еффектив тоггушмалар нәтичәсиндә); галанлары исә реаксијаја кирмирләр (гејри-еффектив тоггушмалар). Аррениусун фикринчә, енержиси јүксәк олан «актив молекуллар» реаксијаја кирмәјә габилдирләр. Молекулларын активләшмәсиндә һәм кинетик, һәм дә молекулдахили енержинин ролу вар, башга сөзлә, активләшмә енержиси молекулун һәјәчанлашмыш һала кечмәси үчүн тәләб олунан енержи артыглығына ујғун кәлир. Һәјәчанланмыш молекулун һәрәкәт сүр'әти артыр, атом вә атомлар групунун рәгси һәрәкәт енержиси чохалыр вә електронларын даһа јүксәк енержи сәвијјәләринә кечмәси һесабына молекулун електрон гурулушу дәјишир. Тоггушма нәзәријјәсинин әсас чатышмазлығы ондан ибарәтдир ки, онун әсасында апарылан һесабламалар тәчрүбә илә јалныз тез кедән реаксијалар үчүн, өзү дә кичик температур интервалында үст-үстә дүшүр. Јаваш кедән реаксијалар үчүн чидди кәнара чыхмалар мүшаһидә олунур. Бу ујғунсузлуг реаксијаларын мүтләг сүр'әтинин статистик нәзәријјәсинин көмәји илә арадан галдырылмышдыр.

Молекулларын активләшмәсинин башга типи дә мүмкүндүр. Белә ки, актив молекулларын сајы реаксијанын даһа кичик енеркетик манеәни кечмәси һесабына да арта биләр. Каталитик вә хүсусән ферментатив реаксијаларын јүксәк сүр'әтлә кетмәсинин сәбәби мәһз активләшмә енержисинин даһа ашағы гијмәтә малик олмасыдыр. Чүнки катализатор иштирак етдикдә реаксија бир сыра јени аралыг мәрһәләләрдән кечир вә онларын һәр биринин енеркетик манеәси кичик олур. Буну мүхтәлиф просесләр үчүн активләшмә енержисинин гијмәти (ккал/мол) ајдын әкс етдирир.

| | |
|---|---|
| Гејри-каталитик реаксијалар | 30—45 |
| Каталитик реаксијалар | 16—30 |
| Ферментатив реаксијалар | 8—12 |

1-чи шәкилдә $A+B \to AB$ реаксијасы үчүн каталитик вә гејри-каталитик реаксијаларын енеркетик јолу көстәрилмишдир.

Көрүндүјү кими, гејри-каталитик реаксијанын кетмәси үчүн $E_1$ енеркетик манеәсини кечмәк лазымдыр. Каталитик реаксијада исә аралыг бирләшмәләрин әмәлә кәлмәси енеркетик манеәләрин һүндүрлүјүнү азалдыр:

$A+K \to AK$ $(E_2 < E_1)$

$AK+B \to AB+K$ $(E_3 < E_2)$

вә чәм һалда

$$E_2+E_3 < E_1$$

$$r = A \cdot e^{-E/RT} (f(c)) \qquad (2.2)$$

Таразлыг әмсалынын температурдан асылылығы Ле-Шаталје принсипи илә мүәјјән едилир: әкәр таразлыгда олан системдә таразлыг шәртләри дәјишилсә, онда системдә бу дәјишиклијә мане олан просес кетмәјә башлајыр. Бу принсипдән белә бир нәтичә чыхыр ки, температурун артмасы истилијин удулмасы илә алынан маддәләрин әмәлә кәлмәсинә мүсбәт тә'сир көстәрир (јә'ни ендотермик реаксијаларда Кр-ин гијмәти бөјүјүр, екзотермик реаксијаларда исә кичилир). Температурун Кр-ә тә'сирини ашағыдакы тәнликлә көстәрмәк олар:

$$\left(\frac{d\ln K_p}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (2.3)$$

бурада ΔН—системин енталпијасынын дәјишмәсидир. (2.3) тәнлијини интегралласаг ашағыдакыны аларыг:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{R}\frac{1}{T} + c \qquad (2.4)$$

Көрүндүјү кими, таразлыг сабити ΔН/Т гијмәтиндән асылыдыр.

ΔН-ын мәнфи гијмәтләриндә (екзотермик реаксијаларда) температур артдыгча Кр азалыр, ΔН-ын мүсбәт гијмәтләриндә исә (ендотермик реаксијалар) әксинә Кр бөјүјүр. Она көрә дә аммонјакын синтези, метанолун синтези, һидрокенләшмә вә дикәр екзотермик реаксијаларда температур артанда чыхым азалыр, чүнки бу системләрин таразлығы ендотермик реаксијалара тәрәф јерини дәјишир. Елә бу сәбәбдән температурун артмасы деһидрокенләшмә, деһидратлашма вә дикәр ендотермик реаксијаларын кедишинә мүсбәт тә'сир көстәрир.

Каталитик просесләрдә тәркибиндән вә алынма шәраитиндән асылы олараг һәр бир катализатор онун үчүн оптимал олан бир температурда ән јүксәк активлик көстәрир. Катализатор актив олдугча һәмин температур ашағы олур. Температурун һәддән артыг галдырылмасы чох вахт катализаторун активлијинин итмәсинә кәтириб чыхарыр.

**Тәзјиг.** Үмуми шәкилдә тәзјигин тә'сири илә системин таразлығынын дәјишмәси Ле-Шаталје принсипи илә верилир: тәзјигин артмасы һәчмин азалмасы илә кедән реаксијалара мүсбәт тә'сир көстәрир. Она көрә аммонјакын, метанолун, јүксәк молекуллу спиртләрин синтези вә һидрокенләшмә просесләри үчүн тәзјигин јухары олмасы әлверишлидир. Әксинә, һәчмин артмасы илә кедән просесләрә (деһидрокенләшмә, парчаланма реаксијалары) тәзјиг мәнфи тә'сир көстәрир.

Таразлыг сабити илә тәзјиг арасындакы термодинамик асылылыг

$$\frac{d \ln K}{dp} = - \frac{\Delta V}{RT} \qquad (2.5)$$

тәнлији илә верилир (бурада $\Delta V$—реаксија заманы системин һәчминин дәјишмәсидир, јә'ни реаксија мәһсуллары лә башланғыч маддәләрин молјар һәчмләринин фәргидир).

Даһа дәгиг асылылығы реаксијаларын мүтләг сүр'әт нәзәријјәсиндән алмаг олар:

$$\left(\frac{d \ln K_v}{dp}\right)_T = - \frac{\Delta V^{\pm}}{RT} \qquad (2.6)$$

бурада $\Delta V^{\pm} = V_a - V^{\pm}$ молекулларын активләшмиш һалда молјар һәчминин дәјишмәсини көстәрир. Беләликлә, $V_a > V_{\pm}$ олан һалда (башланғыч һалын молјар һәчми активләшмиш һалын молјар һәчминдән бөјүкдүр) тәзјиг азаланда $K_v$ артыр вә тәрсинә $V_a < V^{\pm}$ оланда $K_v$ азалыр.

**Һәчми сүр'әт вә контакт мүддәти.** Каталитик просесләри апаран заман реаксијанын истигамәти вә мәһсулларын чыхымы реакентләрин вә катализаторун мигдарындан асылы олур. Ахын режиминдә ишләјән системләрдә һәчми сүр'әт анлајышындан истифадә едирләр. Һәчми сүр'әт дедикдә, бир саат әрзиндә катализатордан кечән газын (вә ја бухарын) нормал шәраитдә һәчминин ($V_г$) катализаторун һәчминә ($V_к$) олан нисбәти баша дүшүлүр. Нормал тәзјигдә

$$\text{һәчми сүр'әт} = \frac{V_г}{V_к} \qquad (2.7)$$

Реаксија бухар фазасында вә нормал тәзјигдә апарылырса

$$\text{һәчми сүр'әт} = \frac{22400 \cdot V \cdot d}{M \cdot V_к} \qquad (2.8)$$

формулундан да истифадә етмәк олар (бурада $V$—бир саатда кечән реакентләрин һәчми, $d$—онун сыхлығы, $M$—молекулјар чәкисидир).

Һетероқен катализдә мүһүм рол ојнајан факторлардан бири дә газын вә ја бухарын катализаторун сәтһи илә тәмасда (контактда) олма мүддәтидир. Шәрти олараг контакт мүддәтини һәчми сүр'әтин тәрс гијмәти кими тә'јин едирләр.

$$\text{контакт мүддәти} = \frac{3600}{\text{һәчми сүр'әт}}, \text{ сан} \qquad (2.9)$$

Контакт мүддәти газ вә ја бухар һәчминин нечә санијә әрзиндә ејни һәчмли катализатор илә тәмасда олдуғуну көстәрир.

**Һәллетичинин реаксија сүр'әтинә тә'сири.** Һазырда гәти мүәјјән едилмишдир ки, полјар һәлледичиләр реаксијанын сүр'әтини артырырлар, һәрчәнд ки, бә'зән бу гајдадан кәнара чыхма олур. Үмумијјәтлә, һәлледичинин тә'сири алтында о реаксијаларын сүр'әти артыр ки, полјарлашмаја мејли олан мүһитдә реаксијаја кирән һомополјар молекулларын һетерополјар (јә'ни, ионлашмыш) формаја кечмә сүр'әти артмыш олсун. Башга сөзлә, һәлледичи реаксијаја кирән молекулун реаксијаја даһа габил һала кечмәсиндә мүәјјән рол ојнајыр. Һәлледичинин реаксија сүр'әтинә тә'сири һаггында әдәбијјатда чохлу мә'лумат олмасына бахмајараг, бу һалда үмуми нәзәријјә һәлә дә јохдур.

## 1. 5. Каталитик реаксијаларын механизми

Каталитик реаксијаларын дәгиг механизминин өјрәнилмәси мүрәккәб мәсәләдир. Бу, илк нөвбәдә, һәр бир катализаторун вә кимјәви реаксијанын өзүнә мәхсус хүсусијјәтләрә малик олмасы илә әлагәдардыр. Лакин бә'зи әламәтләрә көрә һетерокен-каталитик чеврилмәләри бир нечә синфә бөлүрләр. Рогинскинин тәснифатына көрә, каталитик реаксијалары ики бөјүк синфә: оксидләшмә-редуксија вә туршу-әсаси реаксијалара бөлмәк олар. Биринчи синфә оксидләшмә, редуксија, һидрокенләшмә, деһидрокенләшмә реаксијалары аиддир, онлар һомолитик реаксија олуб молекулда електрон чүтүнүн бөлүнмәси илә кедирләр. Бу реаксијалары електрики кечирән бәрк чисимләр, металлар вә јарымкечиричиләр јахшы апарырлар. Катализаторун үмуми тә'сир механизми бу һалда ондан ибарәтдир ки, катализаторун електронлары һесабына реаксијаја кирән молекулларда електрон кечидләри асанлашыр.

Икинчи синфә аид олан реаксијаларын (изомерләшмә, деһидратлашма, алкилләшмә, крекинг вә башгалары) кетмәси үчүн катализаторда сәрбәст електрик јүкү дашыјычыларынын олмасы вачиб дејил; онлар диелектрик үзәриндә јахшы чыхымла кечирләр. Бу катализаторларын електрик кечиричилији ион кечиричилији олуб, јалныз јүксәк температурда нәзәрә чарпачаг гијмәт алыр.

Каталитик реаксијаларын көстәрилән ики бөјүк синфи һеч дә катализин мүмкүн механизмләринин һамысыны әһатә етмир. Лакин бу синифләрә аид олан бир чох реаксијаларын үмуми ганунаујғунлуғуну мүәјјән етмәјә имкан верир. Бу чәһәтдән катализдә електрон вә ион тәсәввүрләри илә танышлыг реаксија механизминин баша дүшүлмәсиндә мүһүм әһәмијјәт кәсб едир.

Azərbaycan Sənaye İnstitutu KİTABXANASI

### *1. 5. 1. Катализдә електрон тәсәввүрләри*

Бәрк сәтһдә баш верән каталитик просесләрин маһијјәтини дәрк етмәк үчүн катализаторун сәтһиндәки електронларын вә адсорбсија олунмуш атомларын вәзијјәти һаггында мүәјјән тәсәввүр олмалыдыр. Бәзи тәдгигатчыларын фикринчә, металларда хемосорбсија һадисәсини, јә'ни метал илә сорбат арасында кимјәви рабитә јаранмасыны металда донор вә ја акцептор типли електрон сәвијјәләринин мөвчудлуғу илә изаһ етмәк олар. Лакин металларын бә'зиси електрон акцептору характери дашыјан молекуллары, јә'ни оксидләшдиричиләри, адсорбсија едәндә о гәдәр мөһкәм рабитә јарадыр ки, (бунун һесабына метал оксид, сулфид вә башга фазалара кечир) онлардан катализатор кими истифадә етмәк олмур.

Узун илләр әрзиндә топланан тәчрүби материал көстәрир ки, металларын каталитик активлији кечид елементләринә хас олан долмамыш d—електрон сәвијјәләринин олмасы илә әлагәдардыр. Бу металларын кристалларында s—вә p—зоналарынын бир-бирини өртмәси нәтичәсиндә валентлик зоналары әмәлә кәлир. Бу заман кристалдакы әлагәләрин бир һиссәси чүтләшмәмиш d—електронларын һесабына јараныр. Кечид металлары һәм електродонор, һәм дә електронакцептор типли молекуллар илә рабитә јарада билирләр, бу рабитәнин мөһкәмлији чох кениш интервалда дәјишир. Металда електронларын вәзијјәтини там тәсвир едән нәзәријјәнин олмамасы онларын үзәриндә кедән каталитик реаксија механизмини јалныз донор-акцептор кечидләри илә изаһ етмәјә әсас вермир. Она көрә метал катализаторларында мүхтәлиф шәраитдә апарылан електрик өлчмәләринин каталитик активлик илә әлагәләндирилмәси дә мүәјјән чәтинлик доғурур.

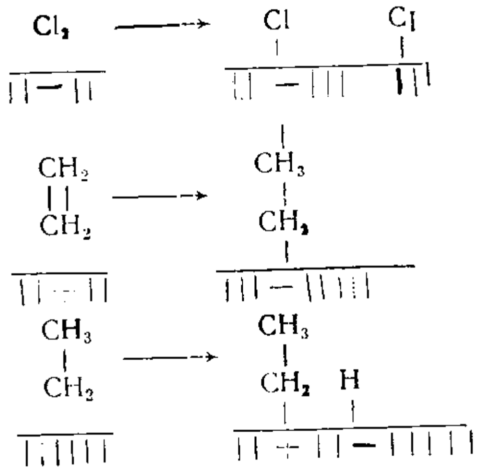
Јарымкечиричиләрин сәтһинин каталитик тә'сири Волкенштејн тәрәфиндән өјрәнилмишдир. Онун нәзәријјәсинә көрә, хемосорбсија олунмуш һиссәчикләрә сәтһдәки ашгар кими бахылыр вә онлар һамысы бир јердә ваһид квант-механик систем тәшкил едир. Бу тәсәввүрләрә көрә бирвалентли атом вә ја радикал кристалын сәтһиндә ики формада хемосорбсија олуна биләр.

1) «Зәиф» формада; бу заман адсорбсија олунмуш һиссәчик електронејтрал галыр, һиссәчик илә кристаллик гәфәс арасындакы әлагәдә исә сәрбәст електрон вә ја гәфәсин електрон «дешији» иштирак етмир.

2) «Мөһкәм» формада исә адсорбсија олунмуш һиссәчик өз јанында сәрбәст електрон вә електрон «дешији» сахлајыр ки, онлар да хемосорбсија рабитәсинин јаранмасында билаваситә иштирак едирләр.

Бу ики форма кимјәви рабитә мөһкәмлијинин ашағы вә јухары һәдләринә ујғун кәлир; биринчи тәмиз һомополјар, икинчи исә—тәмиз ион рабитәсидир. Һәгигәтдә исә рабитә, адәтән, бу ики һәдд арасында аралыг јер тутур.

«Зәиф» рабитә бирелектронлу олуд (молекулјар $H_2^+$ типли ионда олдуғу кими), «мөһкәм» рабитә исә сәрбәст електрон вә ја молекул илә гаршылыглы тә'сир заманы рабитәләрин јенидән пајланмасына сәбәб олур.



Волкенштејн көстәрмишдир ки, електрон таразлығы јаранан һалда ајры-ајры хемосорбсија олунмуш һиссәчикләрин нисби мигдары вә еләчә дә, реаксијаја кирә билән һиссәчикләрин гатылығы илә мүтәнасиб олан каталитик реаксијанын сүр'әти Ферми сәвијјәсинин вәзијјәтиндән, кечиричилик зонасы илә валент зонасы арасындакы енеркетик интервалдан вә хемосорбсија олунмуш молекулун локал сәвијјәсинин вәзијјәтиндән асылыдыр.

Ферми сәвијјәсинин реаксија сүр'әтинә тә'сир характериндән асылы олараг каталитик реаксијалары шәрти олараг донор вә аксептор типли реаксијалара бөлмәк олар. Биринчи тип реаксијаларын сүр'әти Ферми сәвијјәси ашағы дүшәндә артыр, икинчи һалда исә, әксинә, азалыр.

Мә'лум олдуғу кими, јарымкечиричиләр n- вә p- тип олурлар. n- Тип јарымкечиричиләр електрон кечиричилијинә маликдирләр, онларда хемосорбсија әсасән аксептор характерли олур (катализаторун електронлары адсорбата кечир). p- Тип јарымкечиричиләрә исә «дешик» характерли кечиричилик хас олуб, електронун адсорбатдан катализатора кечмәси илә баш верән донор типли хемосорбсијаја имкан јарадыр. Адсорбатын катализаторун сәтһиндә адсорбсијасы

үчүн актив мәркәз ролуну катализаторда олан дефектләр ојнаја биләр. Сәрбәст електронлар вә «дешик»ләр белә дефектләрин әтрафында стабилләширләр. Дефектләрин јаранмасы чох вахт катализаторун һазырланма просеси илә әлагәдардыр. Бир чох һалларда кристаллик гәфәсинин дефектли олмасы каталитик активлијә мүсбәт тә'сир көстәрдијиндән чалышырлар ки, катализаторун һазырланмасы заманы белә дефектләр галсын. Катализаторларын белә алынма шәраити Рогинскинин ифрат дојма нәзәријјәсинин принсипинә ујғун кәлир. Бу принсипә көрә катализаторун һазырланма шәраити термодинамик таразлыгдан узаглашдыгча онун каталитик активлији дә јүксәк олур.

### *1. 5. 2. Аралыг бирләшмәләр. Катализдә енеркетик вә структур факторлар*

Һетерокен катализ һадисәсини изаһ етмәјә чалышан илк нәзәријјәләрдән бири аралыг бирләшмәләр нәзәријјәси олмушдур. Лакин сонралар әлдә едилән бир сыра нәтичәләр (катализаторун активлији илә онун һазырланма шәраити арасында әлагә, катализаторун зәһәрләнмәси вә көһнәлмәси) аралыг бирләшмәләр нәзәријјәси илә бир јерә сығмадығындан ондан тәдричән имтина етмәјә башладылар. Лакин даһа сонралар һетерокен катализ һаггында тәсәввүрләр инкишаф етдикчә ајдын олду ки, аралыг бирләшмәләрин јаранмасы вә парчаланмасы һетерокен катализин механизмләриндән бири ола биләр. Бу заман бәрк чисимдә олан атом вә ионларын елементләрин дөври системдәки вәзијјәти илә мүәјјән едилән фәрди хүсусијјәтләри мүһүм әһәмијјәт кәсб едир. Адсорбсија олунмуш молекулларын инфрагырмызы спектрләринин тәдгиги көстәрир ки, адсорбсија просесиндә, јә'ни катализин илкин мәрһәләсиндә һәгигәтән аралыг бирләшмәләр әмәлә кәлир. Бу аралыг бирләшмәләр әксәр һалларда каталитик реаксијаларын механизминдә күман едилән ади кимјәви бирләшмәләрә јахындырлар.

Катализаторун сәһтиндә кедән кимјәви реаксијалары сәтһин һәндәси гурулушу илә илк дәфә әлагәләндирмәјә чалышан Баландин олмушдур. Онун мултиплет нәзәријјәсинә көрә актив мәркәзләр катализаторун сәтһиндә хаотик шәкилдә јох, катализаторун кристаллик гәфәсинә ујғун олараг һәндәси низамланмыш шәкилдә олур. Баландинин мултиплет нәзәријјәси катализатор илә реакентләр арасында енеркетик вә структур ујғунлуғу үзә чыхарыр, катализаторун молекул илә әмәлә кәтирдији рабитәнин узунлуғуну вә енержисини тапмаға имкан верир. Баландинин нәзәријјәсинә көрә актив мәркәз ролуну атомлар групу—мултиплетләр ојнајыр. Молекулларын белә актив мәркәзләрдә адсорбси-

јасы нәтичәсиндә деформасија олундуғундан атомлар арасындакы валент рабитәси гырылыр вә ејни вахтда катализаторун сәтһиндәки молекуллар арасында јени рабитәләр јараныр. Мултиплет нәзәријјәсинә көрә катализаторун сәтһиндәки мултиплетин атомлары арасында мәсафә илә адсорбсија олунмуш молекулдакы атомлар арасы мәсафә ујғун олмалыдыр.

Баландинин енеркетик ујғунлуг принсипинә көрә фәзада олан сәрбәст А—В молекулларына нисбәтән катализаторун сәтһиндә адсорбсија олунмуш А—В молекулунун дахили рабитәсинин гырылмасы үчүн даһа аз енержи лазымдыр, чүнки һәмин молекулларын катализаторун сәтһиндәки атомлар илә гаршылыглы әлагәси заманы енержи ајрылыр. Мәсәлән, АВ+СD=АС+ВD реаксијасы заманы адсорбсија вә десорбсија мәрһәләләринин енеркетик манеәси ашағыдакы тәнликләрлә ифадә олунур:

$$E_{адс} = q - \frac{s}{2} + \frac{h}{2} \qquad (2.1)$$

$$E_{дес} = -q + \frac{s}{2} + \frac{h}{2} \qquad (2.2)$$

бурада h-реаксија истилији, $S = Q_{AB} + Q_{CД} + Q_{AC} + Q_{BД}$ јаранан вә гырылан рабитәләрин енержиләри чәми, $q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{ДK}$ адсорбсија потенсиалы олуб, катализаторун кимјәви чеврилмә заманы әмәлә кәлән атомларла вә радикалларла јаратдығы рабитә енержиләринин чәминә бәрабәрдир, башга сөзлә, аралыг һиссәчикләрин адсорбсија истиликләринин чәмидир.

Мултиплет комплекси јарананда молекулдахили рабитә там гырылырса, онда комплексин әмәләкәлмә вә парчаланма истиликләри (E′ вә E″) атомлары арасы рабитә енержисинин васитәсилә ашағыдакы кими ифадә олунурлар:

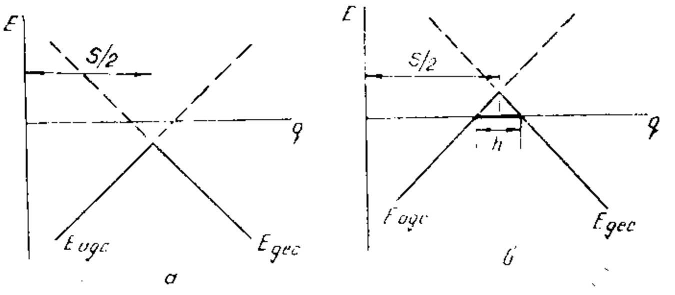
$$E' = -Q_{AB} - Q_{CД} + q$$
$$E'' = -q + Q_{AC} + Q_{BД}$$

Баландинә көрә реаксијанын активләшмә енержиси

$$E = \frac{3}{4}\varepsilon \qquad (2.3)$$

тәнлији илә верилир. Бурада ε ән ендотермик мәрһәләнин енеркетик манеәсидир, ¾—әмсалы исә нәзәрә алыр ки, катализ просесиндә кимјәви рабитәләр там гырылмајыб, деформасијаја уғрајырлар.

Катализаторун верилән реаксијада активлији q=s/2 оланда ән јүксәк гијмәт алыр. 3-чү шәкилдә верилән $E_{адс}$ вә $E_{дес}$ кәмијјәтләринин q-дән асылылығында дејиләнләр ајдын




*3-чу шәкил.* Реаксијанын енеркетик манеәсинин катализаторун адсорбсија потенсиалындан асылылығы; а мәрһәләләрин бири ендотермикдир, б—һәр ики мәрһәлә екзотермикдир.

көрүнүр. q-нүн сабит гијмәтләриндә енеркетик манеә h вә s-ин һансынын гијмәти даһа кичикдирсә, онунла тә'јин олунур. Бу асылылыглар әдәбијјатда вулканабәнзәр әјриләр адыны алмышлар.

Енеркетик вә структур ујғунлуғу принсипинин садәлијинә бахмајараг, онун нәтичәләриндә дәрин кимјәви мә'на вар. Белә ки, енеркетик ујғунлуг принсипи кечид металларын каталитик хассәләринә көрә тәснифатыны әсасландырмаға имкан верир. Мәсәлән, адсорбсија истилијинин дәјишмәсинә, ассосиатив вә диссосиатив формада адсорбсија олунмуш һиссәчикләр сајынын нисбәтинә көрә металлары бир нечә група бөлмәк олар.

1 2 3 4

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu |
| Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag |
| Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au |

Биринчи група дахил олан металларда үзви бирләшмәләр вә еләчә дә $CO_2$, $N_2$ кими газлар диссосиатив формада хемосорбсија олунур. Бу металлардан молекулларын десорбсија сүр'әти чох кичикдир, она көрә онлардан јахшы катализатор алынмыр. Икинчи груп металлар CO вә $N_2$ молекулларыны диссосиатив формада адсорбсија едирләр. Бу металлардан Фишер-Тропш вә аммонјак синтезиндә истифадә етмәк олар, чүнки онлар үчүн реаксија мәһсулларынын десорбсија сүр'әти 400—800°C-дә кифајәт гәдәр бөјүкдүр. Үчүнчү група дахил олан металлар һидрокенләшмә процессләрини