

**C₃-C₄ KARBOHİDROGENLƏRİN OKSİDLƏŞDİRİCİ
DEHİDROGENLƏŞMƏSİNDƏ HOMOGEN-HETEROGEN
PROSESLƏRİN ROLU****N.T.ŞƏMİLOV***Bakı Dövlət Universiteti**shamilov@bakinter.net*

Reaktor qurğusunun, katalizator hissəciklərinin ölçülərinin və boş həcmə propan və izobutanın oksidləşdirici-dehidrogenləşmə (ODH) reaksiyasına təsiri öyrənilmişdir. Boş kvarts reaktorda alkanın yüksək çevirmə dərəcəsi 40% seçicilikdə 36%-ə qədər olur. Reaktorun müxtəlif bərk maddələrlə kvarts ovuntusu, γ -Al₂O₃ və γ -Al₂O₃ üzərinə hopdurulmuş vanadiumlu oksid katalizatorlarla yüklənməsi reaksiyanın bərk maddələrin kimyəvi təbiətindən və hissəciklərin ölçülərindən asılı olan parametrlərinin kəskin dəyişməsinə səbəb olur. Müşahidə olunan hadisələrin analizi göstərmişdir ki: a) qaz fazada reallaşan zəncirvari reaksiya istənilən bərk maddənin səthində baş verə bilər, b) müəyyən bərk maddələr özlərini çox aktiv sərbəst radikal əmələgətirici kimi aparır və beləliklə, həm qaz fazada, həm də bərk səthdə yeni zəncirvari reaksiyanın yaranmasına səbəb olur.

Parafin molekulunun az reaksiya qabiliyyətli olması səbəbindən onların oksidləşdirici katalitik dehidrogenləşməsi (ODH) yüksək temperaturlarda baş verir. Həmin temperaturlarda qaz fazada kənar proseslər də gedə bilər. Heterogen katalitik reaksiyalara homogen faktorların təsiri həmişə müzakirə obyektinə olmuş və olmaqdadır [1-4]. Digər tərəfdən hər bir ayrı proses üçün homogen reaksiyaların sadəcə əlavə reaksiyalar olduğu və yaxud onların məqsədli məhsulun əmələ gəlməsi reaksiyasının gedişində mühüm rol oynadığını aydınlaşdırmaq məqsədilə əlavə təcrübi nəticələr və kinetik analizin aparılması vacibdir.

Əksər hallarda kinetik göstəricilərin analizi homogen faktorların heterogen katalitik reaksiyalarda rolunu izah etməyə və hər bir komponentin (homogen və ya heterogen) yekun prosesə təsirini aydınlaşdırmağa imkan vermişdir [4].

Həcmə variasiyası metodu bu məqsədlə geniş tətbiq olunmuşdur [1,2,4]. Nguen və Kung qazın əks axın metodunu tətbiq etmişlər [5]. Bu metodda katalizator təbəqəsinin yalnız bir tərəfində sərbəst boş fəza saxlanılır. Göstərilmişdir ki, V-Mg oksid katalizatoru üzərində və boş həcmdə propanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin additiv xarakteri qaz fazada baş verən zəncirvari reaksiya ilə izah olunur.

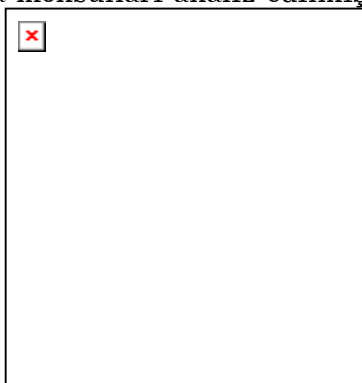
Eyni zamanda qaz fazanın ölçülərinin yekun reaksiyanın parametrlərinə kifayət qədər təsiri olduğu söylənilmişdir [6].

Təqdim olunan işdə bu yanaşmaların kombinasiyası tətbiq olunmaqla propan və izobutanın ODH reaksiyasına homogen və heterogen amillərin təsirinin öyrənilməsinə cəhd göstərilmişdir. Bu məqsədlə V-Sb oksidləri əsasında oksid katalizatorlar seçilmişdir. Bu katalizatorlar kiçikmolekullu alkanların ODH reaksiyasında yüksək temperaturlarda yüksək effektivlik nümayiş etdirirlər [7,8]. Lakin onların təsirinin xarakteri hələ tam öyrənilməmişdir.

Təcrübi hissə

V-Sb əsasında iki qrup katalizator hazırlanmışdır. Bu məqsədlə müvafiq miqdarda metal saxlayan NH_4VO_3 , SbCl_3 , SnCl_2 və müvafiq metalların nitrat duzları götürülmüş, onların suda məhlulları $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (diametri 1,8-2,0 mm olan sferik formalı) üzərinə hopdurulmuşdur. İriölçülü katalizatorlar üçün (A qrup) 1,8-2,0 mm ölçülü mikrosferik formalı $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, kiçik ölçülü katalizatorlar üçün isə (B qrup) həmin $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ xırdalanaraq 0,3-0,8 mm ölçülü dənəvərlər götürülmüşdür. Hopdurulduqdan sonra bütün nümunələr əvvəlcə 100-120°C-də qurudulmuş, sonra 650°C-də közərdilmişdir. V və Sb-un bütün katalizatorlarda miqdarı eyni (17,73 çəki %-i) olmuşdur. Digər elementlər isə ikinci dərəcəli əlavələr olaraq götürülmüşdür.

Propan və izobutanın ODH reaksiyası atmosfer təzyiqində, iki müxtəlif tip reaktor tətbiq olunmaqla aparılmışdır. Şəkil 1-də U-şəkilli reaktorun sxemi verilmişdir. Bu reaktorda katalizator A qolunda yerləşdirilmişdir. Katalizatorun alt tərəf hissəsi istisna olmaqla reaktorun boş həcmi kvars ovuntusu ilə doldurulmuşdur. Ölçüləri 0,5-1,0 mm olan kvars qırıntılarının hündürlüyü 5-135 mm arasında dəyişdirilmişdir. Qaz axınının istiqaməti reaktorun A və B qolu dəyişdirilməklə nizamlanmışdır. Beləliklə, kvarsla doldurulmuş zona katalizator təbəqəsinin gah üst, gah da alt tərəfində yerləşmiş olur. Müqayisə üçün düz reaktordan istifadə edilmişdir. Bu tip reaktorda qaz fazanın təsirini minimuma endirmək mümkün olur. Paralel olaraq Porapak-Q (CO_2 , $\text{C}_2\text{-C}_4$ karbohidrogenlər üçün) və NaX molekulyar ələklə (H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO üçün) təchiz edilmiş xromatoqraf tətbiq olunmaqla reagentlər və reaksiya məhsulları analiz edilmişdir.



Şəkil 1. U-şəkilli reaktorun sxemi: 1 – kvars reaktor; 2 – katalizator təbəqəsi; 3 – kvars qırıntıları; 4 – sərbəst (boş) fəza; 5 – elektrik qızdırıcısı; A və B reaktorun giriş və çıxışı; h-kvarts qırıntıları ilə doldurulmuş hissənin hündürlüyü.

Nəticələrin müzakirəsi

İzobutanın U-şəkilli reaktorda seçici katalizatorlar üzərində ODH reaksiyasının nəticələri cədvəl 1-də verilmişdir:

Cədvəl 1

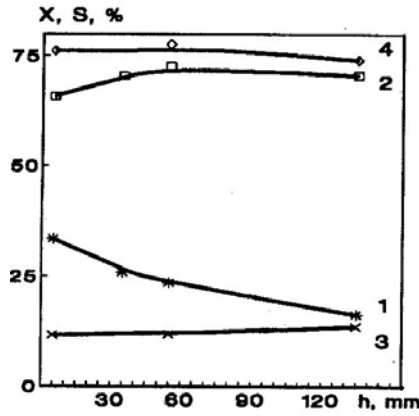
İzobutanın U-şəkilli reaktorda oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasının nəticələri (550°C, 22% i-C₄H₁₀ +12% O₂, N₂, xətti sürət 54,5ml/dəq., V_{kat}=4ml)

Katalizator	Giriş	h(mm)	Konversiya, i-C ₄ H ₁₀ (%)	Seçicilik,%				Çıxım, i-C ₄ H ₈ %
				i-C ₄ H ₈	C ₁ -C ₂	CO ₂	CO	
Boş reaktor	A	0	35.9	40.0	51.2	2.9	5.9	14.4
Kvars qırıntıları	A	135	1.3	58.8	31.1	10.0	izi	0.7
γ- Al ₂ O ₃ , B	A	135	8.2	29.1	4.1	39.3	27.5	2.4
γ- Al ₂ O ₃ , A			14.4	26.7	10.8	34.4	28.1	3.8
VSbCr/Al ₂ O ₃ , B	A	135	12.5	74.0	11.6	7.1	7.3	9.3
VSbCr/Al ₂ O ₃ , A			18.9	75.6	4.9	12.9	6.6	14.3
VSbCr/Al ₂ O ₃ , A	A	0	34.5	59.5	21.0	14.0	5.5	20.5
VSbSn/Al ₂ O ₃ , B	A	135	4.2	77.4	5.6	13.6	3.4	3.2
VSbSn/Al ₂ O ₃ , A			21.0	67.6	7.2	15.8	9.4	14.2
VSbNi/Al ₂ O ₃ , B	A	135	12.8	77.3	8.7	9.6	4.4	9.9
VSbNi/Al ₂ O ₃ , A			17.0	68.7	8.0	13.4	9.9	11.7
VSbCrNi/Al ₂ O ₃ , B	A	135	10.0	71.9	11.8	9.4	6.9	7.2
VSbCrNi/Al ₂ O ₃ , A			19.2	68.8	8.6	15.2	7.4	13.2
VSbBiBa/Al ₂ O ₃ , B	A	135	26.6	71.3	10.3	9.8	8.6	19.0
VSbBiBa/Al ₂ O ₃ , A			30.2	72.2	7.3	14.4	6.1	21.8
VSbBiBa/Al ₂ O ₃ , B	B	5	11.6	76.1	12.8	6.8	4.3	8.8
	B	55	11.8	77.6	10.9	6.6	4.9	9.2
	B	135	13.6	74.0	15.6	6.1	4.3	10.1
VSbBiBa/Al ₂ O ₃ , A	B	5	33.3	65.9	16.1	7.9	9.1	21.9
	B	35	25.8	70.6	11.0	14.1	4.3	18.2
	B	55	23.5	72.6	7.2	15.0	5.2	17.1
	B	135	16.3	70.7	12.1	12.5	4.7	11.5

Boş reaktorda 350°C-də izobutanın nisbətən aşağı seçiciliklə yüksək çevrilmə dərəcəsi (X≈36%) müşahidə edilmişdir. Reaktorun müxtəlif bərk maddələrlə doldurulması reaksiyanın parametrlərinin kəskin dəyişməsinə səbəb olmuşdur. Bu parametrlər öz növbəsində həmin maddələrin təbiətindən və reaktorun doldurulma dərəcəsindən asılı olur. Reaktorun tutumunun ~35%-i kvars ovuntuları ilə doldurularsa, i-C₄H₁₀ çevrilmə dərəcəsi 1%-dən başlayaraq dəyişir və seçiciliyin qiyməti S_{ODH} =75%-ə çatır. Bundan başqa katalizator təbəqəsi üzərində və altında boş fazanın da çox böyük təsiri olduğu müşahidə olunmuşdur.

Yekun reaksiyanın parametrləri katalizator hissəciklərinin ölçülərindən də asılı olur. Müxtəlif katalizatorların tətbiq olunması ilə alınmış nəticələr geniş intervalda dəyişməsinə baxmayaraq, bütövlükdə alkanların çevrilmə dərəcəsinin qiyməti eyni tərkibli "B" qrup katalizatorlardan "A" qrup katalizatorlara keçdikdə S_{ODH} cüzi azalması ilə kifayət qədər artır. Burada boş həcm və hissəciklərin ölçü-

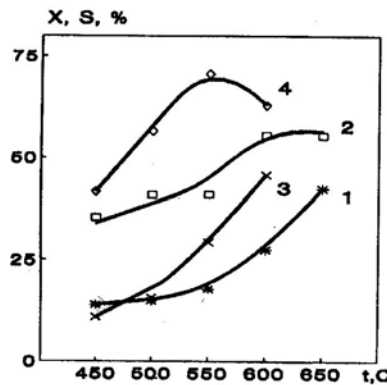
lərinin təsirinin qarşılıqlı əlaqəsini qeyd etmək çox vacibdir. Belə ki, boş həcm katalizatorla tədricən doldurulmasının "B" qrup katalizatorlar halında daha güclü effektə malik olduğu müəyyən edilmişdir (bax: şəkil 2).



Şəkil 2. $i-C_4H_{10}$ konversiyasının (1,3) və S_{ODH} (2,4) katalizator layı üzərindəki kvarts doldurucunun hündürlüyündən asılılığı: $550^{\circ}C$, 22% $i-C_4H_{10}$ + 12% O_2 (N_2 -də); VSbBiBa / $\gamma-Al_2O_3$ (1,2)-A, VSbBiBa / $\gamma-Al_2O_3$ (3,4)-B.

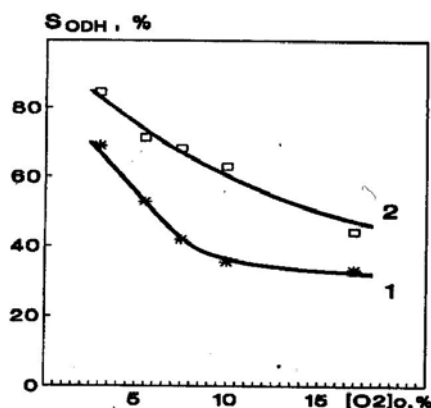
Müxtəlifölçülü katalizatorların tətbiqlə əldə olunmuş nəticələr katalizator layı üzərində boş həcm kvarts qırıntıları ilə doldurulduğu halda alınmış nəticələr ilə uzlaşır. Kvars ovuntusu ilə doldurulmuş düzformalı reaktorda alkanların qeyri-katalitik oksidləşməsinin qarşısı alınır. Propanla olan təcrübədə $550^{\circ}C$ -də konversiya 0,6% təşkil edir və $650^{\circ}C$ -də 1,8%-ə çatır. İzobutanın konversiyası isə $550-600^{\circ}C$ -də müvafiq olaraq ~1 və ~3% təşkil edir. Göründüyü kimi, propan katalitik oksidləşmə reaksiyalarında izobutana nisbətən az reaksiya qabiliyyətlidir (bax: şəkil 3).

Çoxsaylı vanadiumlu oksid katalizatorların tətbiqi zamanı ODH reaksiyasının seçiciliyi alkanın konversiyasının 40%-dən yüksək olduğu təcrübələr istisna olmaqla, temperatur artdıqca artır. Oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasının seçiciliyinə güclü təsir edən digər amil oksigenin qatılığdır.



Şəkil 3. VSbBiBa/ $\gamma-Al_2O_3$ katalizatoru üzərində propan və izobutanın konversiya (X) və seçiciliyinin (S_{ODH}) temperaturdan asılılığı: 1 - X(C_3); 2 - S(C_3), 3 - X($i-C_4$), 4 - S($i-C_4$).

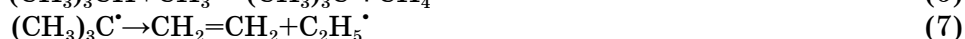
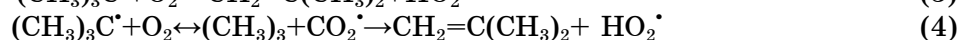
Bütün öyrənilən temperatur intervallarında ODH seçiciliyi ilkin qarışıqda oksigenin miqdarı artdıqca tədricən azalır (bax: şəkil 4).



Şəkil 4. İzobutanın seçiciliyinin ilkin qarışıqda olan oksigenin miqdarından asılılığı [i-C₄H₁₀]=15 həcm%-i 1 - 335°C. 2 - 550°C.

Qeyri-katalitik oksidləşmənin və reaktorun doldurulma dərəcəsinin təsiri

Boş reaktorda alınmış nəticələr göstərir ki, katalitik ODH reaksiyası üçün optimal hesab olunan şərtlər daxilində C_N (N=3,4) karbohidrogenlərin homogen oksidləşməsi böyük sürətlə baş verir. Zəncirvari reaksiyanın əsas yolu müvafiq olefinlərin və krekinq məhsullarının əmələ gəlməsinə səbəb olur. Bu, çox güman ki, həyəcanlanma mərhələsində əmələ gələn alkil radikalların parçalanması hesabına baş verir. Məsələn, izobutan misalında bu mərhələlərdən bir qismi aşağıdakı kimi olur:



Karbohidrogen məhsulların yekun paylanması ilkin alkil radikalların rəqabət mərhələsində müşayiət olunur. Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi, boş reaktorda aparılan təcrübədə krekinq prosesi (5)-(8) dehidrogenləşmə mərhələsini (2)-(4) üstələyir, digər tərəfdən bu zaman CO-nun miqdarı CO₂-dən çox olur. Bu hal homogen oksidləşmə üçün də xarakterikdir.

Reaktor bərk material ilə doldurulduqda prosesin parametrləri kəskin dəyişir, reaksiya məhsulları adi krekinq məhsullarından fərqlənir və CO₂-nin miqdarı çoxalır. Buna oxşar qanunauyğunluqlar Nguen və Kung tərəfindən də təsdiqlənmişdir [5]. Qeyd etmək lazımdır ki, bu dəyişikliklər reaktora doldurulan materialın kimyəvi təbiətindən, hissəciklərin ölçülərindən, katalizatorun aktivliyindən və ODH seçiciliyindən asılı deyildir. Digər tərəfdən belə güclü təsir katalizator hissəciklərinin ölçüləri və onların reaktorda qalma müddətilə də izah oluna bilmir. Bu onu göstərir ki, istənilən turş səth yalnız sərbəst radikal prosesini yekunlaşdırmır, həmçinin müəyyən dərəcədə onu modifikasiya edir.

Katalizator hissəciklərinin ölçülərinin təsiri

Məlumdur ki, katalizatorun səthində baş verən reaksiyanın kinetik parametrləri onun hissəciklərinin ölçülərindən yalnız diffuzion məhdudiyyətlərin mövcud olduğu halda asılı ola bilər. Belə halda hissəciklər nə qədər böyük olarsa, həmin məhdudiyyətlər bir o qədər çox biruzə verir. Başqa sözlə, reaksiyanın sürəti katalizator hissəciklərinin ölçülərinin böyüməsilə azalmalıdır. Bir qayda olaraq istənilən natamam oksidləşmə məhsuluna görə seçicilik katalizatorun məsələlərində reallaşan tam oksidləşmə reaksiyası ilə əlaqədar olaraq azalmağa yaxınlaşır. Cədvəl 1-də verilən nəticələr öyrənilən prosesin başqa cür getdiyini göstərir. γ -Al₂O₃ də daxil olmaqla hopdurulmuş oksid katalizatorların tədqiqi göstərmişdir ki, hissəciklərin ölçüləri nə qədər böyük olarsa, alkanın konversiyası o qədər yüksək olur. Bəzi hallarda hətta konversiyanın beş qat artdığı da müşahidə olunur. Asanlıqla göstərmək olar ki, yaxın yerləşmiş eyniölçülü hissəciklər arasında sərbəst fəzanın həcmi sferik formalı hissəciklərin diametrindən asılı olmur. “A” və “B” qrup katalizatorlar arasında fərq:

- a. Hissəciklər arasında boşluğun xarakterik ölçüləri;
- b. Katalizator daxilində qaz fazanın sərbəst həcmi ilə əlaqədardır.

Bu iki amil səbəbindən “B” qrup katalizatorlarda reaksiyanın qaz fazada baş verməsi daha ehtimallı olur.

Reaktorun boş həcmnin katalizator yüklənənə qədər və sonra təsiri

Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, boş həcmnin propanın ODH reaksiyasına təsirini öyrənmək üçün əks axın metodu tətbiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, katalizator doldurulana qədər boş həcmdə propanın əlavə konversiyası katalitik suyun əmələgəlmə reaksiyasının istiliyi hesabına baş verir. Bizim boş həcmdən kvarts doldurucu ilə ayrılmış dənəvər katalizator üzərində apardığımız təcrübələrdə isə boş həcm heç bir təsirinin olmadığı müşahidə edilmişdir. “B” qrup katalizatorlar tətbiq olunduqda da boş həcmnin təsiri müşahidə edilməmişdir (bax: cədvəl 1). Bu o deməkdir ki, istilik effektinin alınan nəticələrə təsirini istisna etmək olar. “A” qrupdan olan VSbBiBa/Al₂O₃ katalizatoru tətbiq olunduqda alkanın konversiyası kvarts doldurucunun hündürlüyü 135 mm-dən 5 mm-ə qədər azaldıqda, demək olar ki, 2 dəfə artır. Əgər bu effektin boş həcmdə baş verən homogen oksidləşmə ilə əlaqədar olduğunu fərz etsək, katalizator təbəqəsinin üzərindən qaz axınının buraxılması zamanı baş verən reaksiyanın parametrləri

lərini $h=135$ mm olduqda əmələ gələn reaksiya məhsullarının miqdarından h -ın daha aşağı qiymətlərində əmələ gələn reaksiya məhsullarının miqdarını çıxmaqla hesablamaq olar. Hər hansı i -ninci h hündürlüyündə konversiya seçicilik və çıxımını müvafiq olaraq $X_i(h)$, $S_i(h)$ və $Y_i(h)$, $h=135$ mm də isə $X_i(135)$, $S_i(135)$ və $Y_i(135)$ ilə işarə edək. Əlavə konversiya ΔX və müvafiq seçicilik $S(\Delta)_i$ katalizator yükləndikdən sonra cədvəl 1-ə əsasən aşağıdakı kimi hesablanabilir:
 $\Delta X = X(h) - X(135)$

$$S(\Delta)_i = \frac{\Delta Y}{\Delta X} = \frac{X(h)S_i(h) - X(135)S_i(135)}{X(h) - X(135)}$$

Burada, $\Delta Y = Y_i(h) - Y_i(135)$

ΔX və $S(\Delta)_i$ üçün alınmış qiymətlərin (cədvəl 2) cədvəl 1-dəki qiymətlərlə müqayisəsi göstərmişdir ki, reaksiya məhsulunun reaktorun katalizatorla doldurulduğu və boş halında paylanması kəskin fərqlənir.

Cədvəl 2

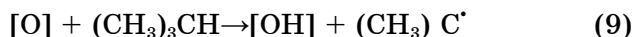
Kvars doldurucunun hündürlüyünün katalizatorun katalitik xüsusiyyətlərinə təsiri

h (mm)	ΔX (%)	$S(\Delta)_{\text{odH}}(\%)$	$S(\Delta)_{\text{kreç.}}(\%)$	$S(\Delta)_{\text{coz}}(\%)$	$S(\Delta)_{\text{co}}(\%)$	$C_{\text{kreç.}}/\text{ODH}$	CO/CO_2
5	17	61,3	19,9	3,5	13,3	0,325	3,82
35	9,5	70,4	9,1	16,85	3,6	0,13	0,21
55	7,2	76,9	-3,9	20,65	6,3	-0,051	0,31
135	0	-	-	-	-	-	-

Boş həcm nə qədər çox olarsa, bu fərq də o qədər böyük olur. Başqa sözlə, katalizator yükləndikdən sonra katalizator layının daxilində və həcmində baş verən proses additiv deyildir. Təcrübələr əsasında əldə olunmuş nəticələri ümumiləşdirək.

1. Propan və izobutanın homogen və katalitik oksidləşməsi eyni temperatur intervalında baş verir.
2. Reaktorun istənilən bərk maddə ilə doldurulması homogen oksidləşmənin sürətini kəskin aşağı salır və reaksiya məhsulunun paylanmasını dəyişir.
3. Hətta ən aktiv katalizatorun iştirakında belə, alkanların oksidləşməsi katalizator hissəcikləri arasındakı boşluğun qaz fazasında və katalizator layı üzərindəki boş həcmdə də baş verir.
4. Katalizator səthində gedən homogen proseslər katalizatorun doldurulma sıxlığına qarşı çox həssasdır. Bu təcrübi nəticələr yekun prosesin parametrlərini heterogen və homogen faktorların kombinasiyasından asılı olduğunu göstərir. Bu kombinasiya ümumi şəkildə aşağıdakı kimi verilə bilər: reaksiya qaz fazada həyəcanlanma (1) reaksiyasına oxşar olaraq sərbəst radi-

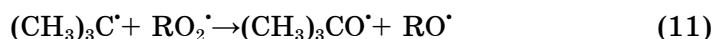
kalların əmələ gəlməsi və [O] mərkəzlərinin oksidləşməsilə müşayiət olunan C-H rabitəsinin homolitik qırılması ilə başlayır:



V-Sb katalizatoru üzərində (9) mərhələsinin sürəti homogen həyəcənlanma reaksiyasının sürətindən kifayət qədər yüksək olur. Prosesin sonrakı inkişafı əmələ gələn ilkin sərbəst radikaldan asılı olur. Təbii ki, onlar homogen zəncirvari reaksiyalarda olduğu kimi (2)-(8) müxtəlif tip dəyişikliyə məruz qala bilər. Bundan başqa "A" qrup katalizatorların tətbiqi zamanı alınan nəticələr göstərir ki, zəncirvari reaksiya hətta katalizator hissəcikləri arasındakı boşluğun qaz fazasında da gedə bilər. Reaksiya məhsulunun paylanması göstərir ki, katalizator iştirakında alkil radikalı [O] mərkəzlərilə aktiv qarşılıqlı təsirdə olaraq olefin molekulu əmələ gətirir:



Nəticədə dehidrogenləşmənin sürəti krekinq prosesinin sürətindən xeyli artıq olur və ODH seçiciliyi kəskin artır. Müxtəlif temperatur və qatılıqlarda S_{ODH} -in müşahidə olunan artım tendensiyası aşağıdakı kimi başa düşülə bilər: (10) mərhələsinin aktivləşmə enerjisi çox aşağı olur və belə fərz etmək olar ki, ODH reaksiyasının seçiciliyinin müşahidə olunan artımı yüksək temperaturlarda bir sıra oksidləşmə proseslərinin rolunun azalmasını göstərir. Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, qaz fazada tam oksidləşmə peroksi-radikallar hesabına baş verir. Onlardan istəniləni qaz fazadakı digər tip radikalla (məsələn, alkil) sərbəst şəkildə qarşılıqlı təsirdə olaraq alkoksi radikal (11) əmələ gətirir və olefin molekulu müvafiq olefin oksidinə qədər oksidləşdirir:



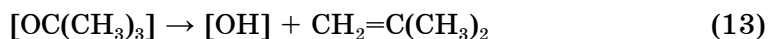
ODH şəraitində həm alkoksi radikal, həm də olefin oksidləri CO əmələ gəlməsinə gətirib çıxaran sürətli ardıcıl transformasiyalara məruz qalır. Bu transformasiyalar bir qayda olaraq aşağı aktivləşmə enerjisi ilə baş verir və aşağı temperaturlarda onların yekun prosesə təsiri nisbətən yüksək olur. Bundan başqa aşağı temperaturlarda (4) reaksiyasının tarazlığı sağa yönəlir və bununla da S_{ODH} azalır. Digər tərəfdən oksigenin qatılığının artması (3) və (4) reaksiyaları vasitəsilə RO_2^{\cdot} əmələ gəlməsini promotorlaşdırır.

Reaktorda katalizator olduqda CO/CO₂ nisbətinin artımı bu halda tam heterogen oksidləşmənin baş verdiyini göstərir:



Sonuncu, səthin aktiv mərkəzləri tərəfindən sərbəst radikalın tutulması yolu ilə reallaşır və səthin aralıq alkoksi radikalın həmləsinə məruz qalması, həmçinin səthi aralıq karboksilat və karba-

nion vasitəsilə CO₂-nin əmələ gəlməsinə gətirib çıxara bilər. Proses olefinin β- əvəz olunması ilə sona çatır:



Reaksiyanın müxtəlif heterogen və homogen qaz faza mərhələsindən ibarət olan sonuncu mərhələsi və sərbəst radikalların transformasiyası sərbəst radikalların heterogen kimyası nöqtəyi-nəzərindən analiz olunmalıdır. Müvafiq olaraq qaz qarışığının tərkibi hər şeydən əlavə müxtəlif radikalların mütləq və nisbi qatılığı katalizator iştirakında baş verən homogen reaksiyadan fərqlənir və bu reaksiya məhsullarının müxtəlif cür paylanmasına səbəb olur. İstənilən halda bu məsələ əlavə analizlər tələb edir.

ƏDƏBİYYAT

1. Gorokhovatskii Ya.B., Kornienko T.P., Shalya V.V., Heterogenous-Homogenous Reactions, Kiev, Tekhnika, 1972
2. Марголис Л.Я. Окисление углеводов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977, с.328
3. Driscoll D.J., Campbell K.D., Lunsford J.H.// Adv.Catal. 1987, №35, s.139
4. Sinev M.Yu., Margolis L.Ya., Korchak V.N., Uspekhi Khimii (Russ. Chem.Rev.) 1995, №64, s.373
5. Nguen K.T., Kung H.H.// J.Catal. 1990, № 122, s.415.
6. Sinev M.Yu., Margolis L.Ya., Bychkov V.Yu., Korchak V.N.//Stud. Surf.Sci.Catal. 1997, №110, s.327
7. Vislovskiy V.P., Shamilov N.T., Sardarly A.M., Sinev M.Yu., Bychkov V.Yu., Ruiz P., Valenzuela R.X., Cortes Corberan V. //Chemical Engineering J. 2003, №95, s.1-3:37
8. N. T.Şamilov, V.P.Vislovski //Kimya Prob.J. 2004, №2, 72

РОЛЬ ГОМОГЕННО-ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ДЕГИДРИРОВАНИИ C₃-C₄ АЛКАНОВ

Н.Т.ШАМИЛОВ

РЕЗЮМЕ

Изучено влияние типа реактора, размера частиц катализатора и свободного объема на окислительное дегидрирование (ОДГ) пропана и изобутана. Высокая степень превращения алкана в пустом кварцевом реакторе составляет 36% при избирательности 40%. Загрузка реактора различными твердыми веществами- кварцом, γ-Al₂O₃ и нанесенным на γ-Al₂O₃ ванадийсодержащими оксидными катализаторами ведет к резкому изменению параметров реакции, которые зависят от химической природы твердых веществ и размеров их частиц. Анализ наблюдаемых явлений показывает, что а) цепная реакция, реализуемая в газовой фазе, так же может осуществляться на поверхности любого твердого вещества; в) некоторые твердые вещества ведут себя как очень активные генераторы свободных радикалов, которые способствуют образованию и развитию новой цепной реакции в газовой фазе и на поверхности твердого тела.

**ROLE OF HOMOGEN-HETEROGENEOUS PROCESSES
IN OXIDATIVE DEHYDROGENATION S₃-S₄ ALKANES**

N.T.SHAMILOV

SUMMARY

Influence of type of a reactor, the size of particles of the catalyst and void volume on the oxidative dehydrogenation (ODH) of propane and iso-butane are studied. In an empty quartz reactor, a high conversion of alkane (up to 36% with a 40% ODH selectivity) can be achieved. Packing of the reactor with different solids – quartz, γ -Al₂O₃, V-containing oxide catalysts leads to a drastic change in reaction parameters, which is strongly dependent on the chemical nature of solids and their particle size. The analysis of observed phenomena indicates that: a) the termination of gas-phase chain reaction takes place on the surface of any solid material; b) certain solids behave as active generators of free radicals, thus initiating the new reaction pathway which develops both in the gas-phase and on the solid surface.