

UOT 541.128.542.547

*İ.H.Məlikova, N.F.Aykan, A.C.Əfəndi, C.T.Rüstəмова,
H.M.Fərəcov, N.R.Əliyeva*
Azərbaycan Elm və Təhsil Nazirliyinin akad. M.Nağıyev adına
Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
iradam@rambler.ru

**MODİFİKASIYA OLUNMUŞ XROM OKSİD KATALİZATORU
SƏTHİNDƏ EMAL EDİLMİŞ-NEFTDƏN AYRILAN QAZIN,
BENZOLUN VƏ BUTENİN KATALİTİK
OKSİDLƏSMƏSİNİN KİNETİKASI**

<https://doi.org/10.30546/2520-2049.72.3.2024.321>

Açar sözlər: kinetika, katalizator, uçucu üzvi birləşmələr, benzol, buten, alifatik və aromatik karbohidrogenlər

Son on ildə əldə edilən nailiyyətlərlə, uçucu üzvi birləşmələrin (UÜB) yandırılaraq çevrilməsi (külə çevrilməsi) texnologiyası, çirklənmənin azaldılması strategiyalarını geniş spektrdə seçim texnologiyasına çevirdi. Bu tədqiqatda, xrom oksid katalizatoru ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Co}_2\text{O}_3$) səthində benzolun, butenin və emal edilmiş-neft/su ayırıcısından ayrılan qazinkatalitik yandırılması testi həyata keçirilmişdir. Reaksiyalar, müvafiq olaraq $1300\text{--}14700 \text{ mq/m}^3$ və $373\text{--}673 \text{ K}$ intervallarında UÜB-nin qatılığını və temperaturusabit saxlamaq üçün maddənin ötürülmə axınına nəzarət etməklə həyata keçirilmişdir. Hər üç UÜB üçün ayrı-ayrılıqda daxil olan qazın temperaturu və boş katalizator layında qazın qalma müddətinin funksiyası kimi parçalanma effektivliyi əldə edilmişdir. Nəticələr göstərir ki, buten və düz zəncirli yaxud budaqlanmış alifatik karbohidrogen-tərkibli neft buxarı oxşar katalitik oksidləşmə effektləri nümayiş etdirir, benzol üçün isə müqayisə edilə bilən nəticələrə nail olmaq üçün oksidləşmə temperaturunun daha yüksək və ya qazın qalma müddətinin daha çox olması tələb olunmuşdur.

*И.Г.Меликова, Н.Ф.Айкан, А.Дж.Эфенди, Дж.Т.Рустамова,
Г.М.Фараджев, Н.Р.Алиева*

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЯНОГО ГАЗА, БЕНЗОЛА И БУТЕНА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ХРОМОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Ключевые слова: *кинетика, катализатор, летучие органические соединения, бензол, бутен, алифатические и ароматические углеводороды*

Благодаря достижениям, достигнутым за последнее десятилетие, каталитическое сжигание летучих органических соединений (ЛОС) стало предпочтительной технологией в борьбе с загрязнением. В этом исследовании было проведено испытание каталитического сжигания над модифицированным катализаторе на основе оксида хрома ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Co}_2\text{O}_3$) бутена, бензола и смеси выбросов воздуха и пара, собранной из водомасляного сепаратора нефтеперерабатывающего завода. Реакции проводились путем регулирования потока сырья до постоянных концентраций и температуры ЛОС в диапазонах 1300–14700 мг/м^3 и 513–673К соответственно. Была получена эффективность деструкции каждого из трех ЛОС в зависимости от температуры входящего газа и времени пребывания газа в пустом слое. Результаты показывают, что бутен и пары нефти, содержащие алифатические углеводороды с прямой и разветвленной цепью, проявляют схожие каталитические эффекты при сжигании, в то время как бензол требует более высокой температуры сжигания или более длительного времени удерживания газа для достижения сопоставимых результатов.

*I.G.Malikova, N.F.Aykan, A.J.Efendi, J.T.Rustamova,
G.M.Faradjev, N.R.Aliyeva*

KINETICS OF CATALYTIC OXIDATION OF PROCESSED-OIL GAS, BENZENE, AND BUTENE OVER A MODIFIED CHROMIUM OXIDE CATALYST SURFACE

Keywords: *kinetics, catalyst, volatile organic compounds, benzene, butene, aliphatic and aromatic hydrocarbons*

With the advances in the last decade, volatile organic compound (VOC) incineration (ashing) technology has become the technology of choice in a wide range of pollution abatement strategies. In this study, a catalytic combustion test of benzene, butene, and refined-oil/water separator gas was performed on the surface of a chromium oxide catalyst ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Co}_2\text{O}_3$). The reactions were carried out by controlling the material transfer flow to keep the concentration and temperature of the UUB constant in the ranges of 1300-14700 mg/m^3 and 373-673 K, respectively. Degradation efficiency as a function of inlet gas temperature and gas residence time in the empty catalyst bed was obtained separately for all three UUBs. The results show that butene and straight-chain or branched-chain aliphatic hydrocarbon-containing

petroleum vapor exhibit similar catalytic oxidation effects, while for benzene, higher oxidation temperatures or longer gas residence times were required to achieve comparable results.

Neft emalı zamanı ayrılan neft/su ayırıcılarının emissiyaları ümumiyyətlə minlərlə mq/m^3 yüngül alifatik və aromatik karbohidrogenlər saxlayır. Tam katalitik oksidləşmə bu uçucu birləşmələrin azaldılması üçün ən ucuz və səmərəli üsullardan biri kimi müəyyən edilmişdir. Bu birləşmələrin metal oksid katalizatorları, xüsusilə $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Co}_2\text{O}_3$ səthində tam katalitik oksidləşməsinin kinetik tədqiqi ilə bağlı ədəbiyyat məlumatları var. Təqdim olunan iş benzolun, butenin və emal edilmiş-neft/su ayırıcısından ayrılan qazın və tullantı neft buxarının dərin katalitik oksidləşməsinin kinetikasına aydınlıq gətirir. Hazırkı iş həmçinin kommersiya Cr_2O_3 katalizatorları səthində hər üç UÜB-nin katalitik oksidləşməsi üçün müvafiq oksidləşmə temperaturları və qazın qalma müddətləri haqqında məlumat verir.

UÜB-nin tədqiq olunan qatılıq intervallarında, qazların verilmiş kontakt müddətində, katalizator layının işləmə temperaturunun artırılması parçalanma effektivliyini artırır. Bununla belə, 99%-dən çox parçalanma effektivliyi üçün tələb olunan daha yüksək temperatur qiymətləri iqtisadi baxımdan qənaətbəxş olmaya bilər və məsləhət görülmür. UÜB-nin qatılığına görə bir tərtibli kinetika və kinetik sabitin Arrhenius temperatur asılılığı bu uçucu üzvi maddələrin katalitik oksidləşməsi üçün uyğun təqdimat kimi görünür. UÜB-nin hər biri üçün aktivləşmə enerjisi və kinetik sabitlərin qiyməti verilmişdir. Hədəflənmiş uçucu üzvi maddələrin aşağı temperaturda parçalanmasına $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Co}_2\text{O}_3$ katalizatorundan istifadə etməklə nail olmaq olar.

Giriş

Karbohidrogenlərin heterogen katalitik oksidləşməsi sənaye baxımından əhəmiyyətli bir prosesdir. Mövzu geniş şəkildə tədqiq edilmiş və dərinlən nəzərdən keçirilmişdir [1, s.1631-1641; 2, s.119311; 3, s.2964-2974; 4, 3-4; 5, 447-468]. Tədqiqat işlərinin əksəriyyəti kommersiya dəyəri olan məhsulların istehsalı üçün neft-kimya xammalının selektiv oksidləşməsinə, eləcə də avtomobil tullantılarında tam oksidləşməmiş yanacaqların və CO-nun tam oksidləşməsinə həsr olunmuşdur [5, s.447-468; 6, s.1966; 7, s.273-281; 8, 221-227]. Son onillikdə aparılan tədqiqatlar və nailiyyətlərlə katalitik oksidləşmə geniş tətbiqi imkanlarına görə orta və yüksək dərəcəli qatılıqlarda ($500-10.000 \text{ mq karbon/m}^3$) havaya atılan uçucu üzvi birləşmələrin və zəhərli maddələrin azaldılması üçün seçim texnologiyasına çevrilmişdir [9, s.261-269; 10, s.1943-

1953; 11, s.231–247; 12, s.1061–1065; 13, s.809–812; 14, s.87-92; 15, s.227-237].

Sənaye səviyyəsində aparılan oksidləşmə reaksiyalarından fərqli olaraq, UÜB-nin tam katalitik oksidləşməsi adətən daha aşağı temperaturlarda, başlanğıc maddələrin daha aşağı qatılıqlarında və oksigeni artıqlaması ilə stexiometrik miqdardagötürməklə həyata keçirilir [3, s.2964-2974; 10, s.1943-1953; 14, s.87–92]. Beləliklə, buradaaktivliyi yüksək,lakin qeyri-selektiv xassələrə malik katalizatorlar tələb olunur. Məlumdur ki, karbohidrogenlərin daha kiçik molekulara çevrilməsi ilə gedən oksidləşmə reaksiyasınakatalizator kimi ya daşıyıcı nəcib metallar və ya keçid metallarının oksidləri və yaxudbu metalların qarışıq oksidlərimüsbət təsir göstərir. CO və aşağı molekullu karbohidrogenlərin oksidləşməsi üçün nəcib metalların və əsasi metal oksidlərinin katalitik aktivliyi bir sıra tədqiqatçılar tərəfindən tədqiq edilmişdir [1, s.1631-1641; 2, s.119311; 3, s. 2964–2974; 4, 3-4; 5, 447-468]. Metal oksid katalizatorları, ümumiyyətlə, nəcib metallardan daha az aktivdir, lakin onlar praktiki olaraq maraq doğuran bir çox UÜB axınında mövcud olan üzvi halogen birləşmələri, qurğuşun, fosfor və ya kükürd tərkibli birləşmələr saxlayanqarışıqlar ilə zəhərlənməyə qarşı davamlıdır. Bundan əlavə, baha olması və məhdud miqdarda əldə edilməsi nəcib metallardan istifadənin çatışmayan cəhətidir ki, bu da nəcib metallardan heç də geri qalmayan keçid metal oksidləri arasında uyğun katalizatorların axtarışına səbəb olmuşdur. Xrom oksid ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Co}_2\text{O}_3$) yüksək aktivliyə malik belə katalizatorlardan biri olaraq bilinir [1, s.1631-1641; 3, s.2964-2974; 15, s.227-237]. Neft emalı zavodlarında neft/su ayırıcılarından çıxan tullantı qazları adətən 50-5000 mq/m³ qatılıqlı alifatik və aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir. Ümid edilir ki, katalitik oksidləşmə bu emissiya qazları üçün iqtisadi baxımdan ən səmərəli və effektiv azaltma strategiyalarından biri olacaq. Neft/su ayırıcılarından UÜB-in yandırılması üçün optimal reaksiya şəraitini müəyyən etmək üçün verilmiş katalizator üçün xüsusi reaksiya kinetikasi təyin edilməlidir.

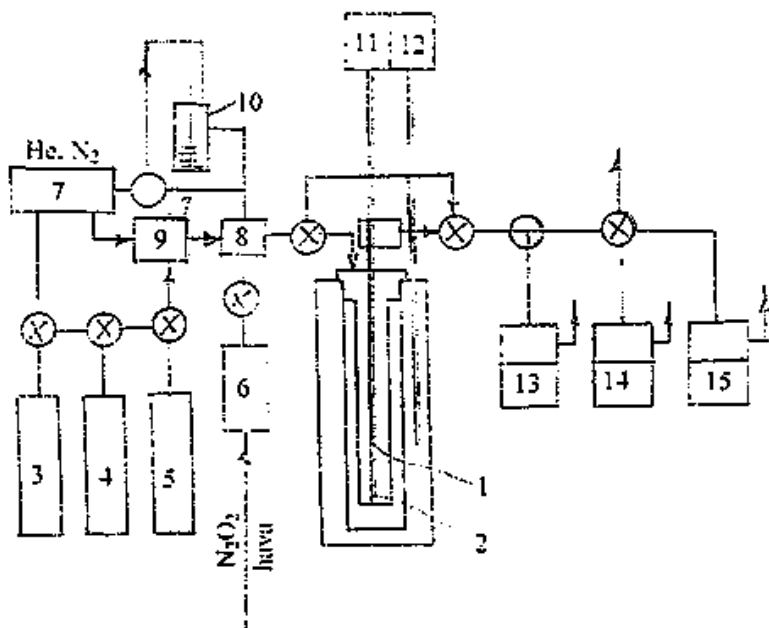
Karbohidrogenlərin katalitik oksidləşməsinin kinetikasi geniş şəkildə tədqiq edilmişdir [3, s.2964-2974; 9, s.261-269; 16, s.13–18; 17, s. 47-52; 18, s 193–205; 19, s.2500-2508; 20, s.13-17]. Bu tədqiqatlar göstərir ki, reaksiya xarakteristikası və oksidləşmə mexanizmləri nəcib metallarda və metal oksid sistemlərində fərqlidir. Tipik UÜB katalizatorları üzərində alkanların, alkenlərin, aromatik və oksigenli üzvi birləşmələrin və s. oksidləşməsi kinetikasını hərtərəfli təsvir edən heç bir dəqiq mexanizm yoxdur [9-20]. Bir sıra müəlliflər benzolun, butenin oksidləşməsinin zəiflətməsini göstərmək üçün platin və nikel katalizatoru üzərində benzol-buten qarışığından istifadə etmişdir [12, s. 1061-1065]. Qarışıq təsirlərini öyrənmək üçün Mars-van Krevelen qiymətləndirmə modelinə müraciət etmişdir. Digər müəlliflər, Barresi və Baldi kommersiya məqsədli istifadə olunan platin katalizatoru üzərində benzol, stiro

və onların qarışıqlarının dərin katalitik oksidləşməsini tədqiq etmişdilər. Onlar təklif etmişdilər ki, hər iki birləşmənin birgə (ümumi) inhibitor təsirlərini hərtərəfli təsvir etmək üçün iki birləşmə üçün iki fərqli kinetik mexanizm verilməlidir [11, s.231–247]. Sinha və Şankar işlərində qeyd etmişdilər ki, daşıyıcı üzərində kobalt oksid katalizatoru səthindəbutenin oksidləşmə kinetikasi butenin qatılığının birtərtibli asılılığına uyğundur [13, s.809–812]. Benzolun oksidləşməsi butenə nisbətən daha geniş şəkildə tədqiq edilmişdir. Ümumiyyətlə, platin katalizatorları səthində 453–523 K temperatur intervalında benzolun 90%-dən çox parçalanmasına nail olmaq olar.

Təqdim olunan işdə Cr_2O_3 və onun modifikasiya olunmuş katalizatoru üzərində benzolun, butenin və emal edilmiş-neft/su ayırıcısından ayrılan qazın katalitik oksidləşməsinin laboratoriya tədqiqatlarının nəticələri verilmişdir. Məqsəd qazın temperaturu və VOC-nin qatılıqlarının hədəflənmiş UÜB-nin təmizlənməsi effektivliyinə təsirini öyrənməkdir. Reaksiyaların kinetikasi və aktivləşmə enerjiləri də təqdim edilmişdir. Müqayisə məqsədi ilə aromatik birləşmələrin homoloqu kimi benzol, alifatik karbohidrogenlər kimibuten seçilmişdir. Tullantılarda kükürdün olması səbəbindən metal oksidi katalizatorlarından Cr_2O_3 bir qədər zəhərə davamlılıq qabiliyyətinə və daha yüksək oksidləşmə aktivliyinə görə seçilmişdir.

Təcrübi hissə

Şəkil 1 təcrübə üçün hazırlanmış qurğunu sxematik olaraq əks etdirir. Reaksiyalar tərpənməz katalizator laylı reaktordan istifadə etməklə sabit vəziyyətli impuls rejimində aparılmışdır. Katalizator nümunələri bir çox hallarda 30 dəqiqə müddətində hava şəraitində 470, 573, 673 K temperaturunda saxlanılır. 4000–40000 saat⁻¹, 573–753 K temperatur intervalında reaksiyanın həcmi sürəti dəyişir. Əvvəlcədən nəzərdə tutulduğu kimi müəyyən həcm faiz nisbətində hazırlanaraq 3,4,5 tutumlarına doldurulmuş qazlar hava (7) və təsirsiz qazlarla (7) qozatorda (9) və yaxud qaz qarışdırıcısında (8) qarışdırılır və bunun ardınca katalizator nümunəsi (2) doldurulmuş reaktora (1) verilir. Temperatur reaktorda reaksiya temperaturuna qızdırıcı (12) vasitəsilə çatdırılır və buna nəzarət etmək üçün termocütdən (11) istifadə olunur. Su buxarı (10) reaksiya mühitinə eyni zamanda katalizatorun səthinə verilir. Qaz qarışığı reaksiyadan çıxandan sonra analizator və xromatoqraflarla (14,15) aparılır.



Şəkil 1. Təcrübi qurğunun sxematik təsviri

1 – reaktor, 2 – katalizator nümunəsi, 3, 4, 5 – qazlar üçün müvafiq tutumlar, 6 – hava quruducusu, 7 – təsirsiz qaz vericisi, 8 – qaz qarışdırıcısı, 9 – dozator, 10 – su buxarı vericisi, 11 – termocüt, 12 – qızdırıcı termostat, 13, 14, 15 – qaz qarışdırıcılarının analizi üçün xromotoqraf və qaz analizatoru.

Bildiyimiz kimi, impuls rejimindən açıq axın tipli reaktorlarda istifadə olunduqda katalizator səthinin xarakteri və həmçinin heterogen-katalitik reaksiyaların ilkin mərhələləri barədə daha ətraflı məlumat əldə etmək olur. Bu üsulan eyni zamanda katalitik reaksiyaların mərhələlərinin müqayisəsini həyata keçirmək mümkündür. Burada reduksiya, oksidləşmə və kataliz mərhələlərinin sürətlərini rahatlıqla müqayisə etmək mümkündür və bununlada kataliz barədə daha dəqiq məlumat əldə etmək olur. Katalizator səthinin çevrilmələri və reaksiya sürəti barədə, katalizatorun səthi ilə qazın qarşılıqlı təsirindən sonra onun dəyişməsi barədə daha dəqiq və ətraflı məlumat əldə etmək üçün reagentlərin az çevrilmələrini qeyd edə bilən məlum cihazlardan istifadə etmək məqsədə uyğundur. Bir çox hallarda reaksiyanın kinetikasının öyrənilməsi qaz impulslarının çevrilməsinin az olmasına görə çətin olduğundan, optimal olaraq differensial reaktorun integral detektordan birlikdə istifadəsi daha uyğundur.

Hədəflənmiş UÜB mənbələri kimi benzol, buten və emal edilmiş-neft/su ayırıcısından ayrılan qazdan istifadə edilmişdir. Benzol, buten və emal edilmiş-neft/su ayırıcısından ayrılan qaz neftayırma zavodunda (BNEZ) toplanıb. 30°C-də tullantı neftlə tarazlıq vəziyyətində olan qaz nümunəsinin tərkibi Cədvəl 1-də göstərilmişdir. Qaz nümunəsindəki UÜB-nin 98-% (həcmcə)-dən çoxu 3-8 karbonlu alifatik karbohidrogenlər ibarət olmuşdur. Tarazlıq buxarında karbohidrogenlərin cəmi 1%-ni benzol və toluol təşkil edir. Ölçmə nasosundan istifadə edilərək UÜB ilə zəngin hava axını yaratmaq üçün hədəflənmiş üç üzvi mayedən birini saxlayan 100 ml-lik borunun buxar boşluğundan hava ötürülmüşdür.

Cədvəl 1.
30 °C-də tullantı yağı ilə tarazlıqda olan qaz nümunəsinin tərkibləri

Komponent	Karbon sayı	Həcmi, %
İzoparafin	4–6	11.10
	7	14.81
	6	9.09
	8	6.91
	>10	0.0
	cəmi	41.91
Normal parafin	5	5.12
	4	14.51
	7	8.43
	6	11.62
	9	1.94
	cəmi	41.62
Olefin	4	0.97
	5	3.85
	6	7.36
	7	2.93
	>8	0.27
	cəmi	16.38
Aromatik karbohidrogenlər	8	0.38
	9	0.71
	cəmi	1.09
CƏMİ		100.00

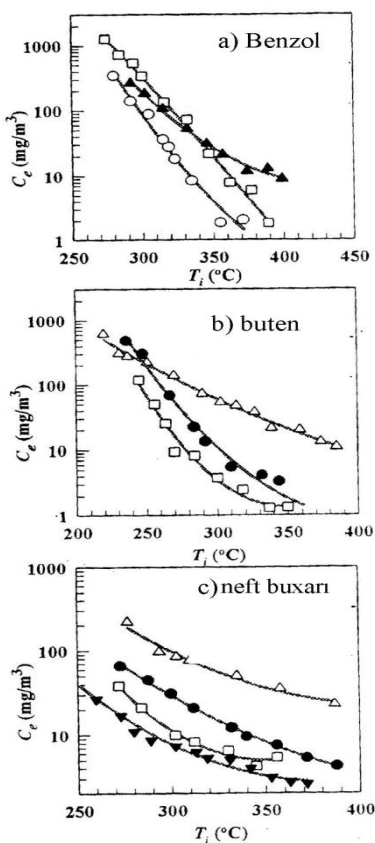
Borudakı üzvi mayedə, borunu termostatik su hamamında tutmaqla şərti olaraq izotermik vəziyyət yaradılmışdır. UÜB ilə zəngin hava axınında UÜB-nin qatılığını su hamamının temperaturunu tənzimləməklə dəyişmək olar. UÜB

ilə zəngin hava axını reaktora daxil edilməzdən əvvəl əsas hava axını ilə əvvəlcədən qarışdırılır. Hər bir testdə su hamamının, katalizator layının və ötürülən qazın temperaturlarının əvvəlcədən təyin edilmiş sabit qiymətləri əldə edildikdən sonra reaktorun giriş və çıxış axınlarından analiz üçün nümunələr götürülür. Bu tədqiqatda katalizator layının və qidalandırıcı qazın temperaturu 513 ilə 673 K arasında, ötürülən qazda UÜB-in qatılıqları isə 1300 ilə 14700 mq/m³ arasında ($T_0=300$ K götürülüb) saxlanmışdır. Nümunələrdəki UÜB-in qatılıqları alov-ionlaşdırma detektoru ilə təchiz edilmiş Varian 3400 qaz xromatoqrafiyası ilə təhlil edilmişdir.

Nəticə və onların müzakirəsi

Təcrübi qiymətlər əsasında qazın boş təbəqədə müəyyən (verilmiş) qalma müddətində (t_0) və ötürülən UÜB-in verilmiş qatılıqlarında (C_0) reaktora daxil olan qazın temperaturu). Bu tədqiqatda UÜB-in qatılıqları (C_e və C_0) $T_0 = 300$ K-də mg/m³ olaraq təyin edilmişdir. Qaz axınının boş layda qazın qalma müddəti t_0 aşağıdakı kimi müəyyən edilir:

$$t_0 = \text{Boş layın həcmi}/T_0\text{-da qaz axınının sürəti} \quad (1)$$



Şəkil 2a–2c. Təcrübi qiymətlər: boş layda qazın qalma müddətinin (t_0) və daxil olan UÜB-in qatılıqlarının (C_0) müəyyən qiymətlərində tullantı UÜB-in qatılıqlarının (C_e) reaktora daxil olan qazın temperaturundan (T_i) asılı olaraq dəyişməsi

Şəkildən göründüyü kimi, tədqiq edilmiş UÜB-in qatılıqlarının müəyyən qiymətlərində və verilmiş təcrübi şəraitdə, T_i -niartırdıqda C_e -nin eksponensialazalması baş verir. Bu nəticələr qəbulolunandır, çünki kimyəvi reaksiya sürətinin artan reaksiya temperaturu ilə eksponensial olaraq artması konsepsiyasına dayanır. Əksər UÜB tullantılarının emalı proseslərindəki şəraitdə qaz axınındakı oksigenin parsial təzyiqi həmişə üzvi reaktivinkindən çox böyük olur. Oksigenin parsial təzyiqi faktiki olaraq sabit götürülə bilər ki, müşahidə olunan reaksiya sürəti yalnız UÜB-in parsial təzyiqi və ya qatılıqları ilə mütənəşib dəyişsin.

Praktikada rast gəlinən əksər katalizatorlar və VOC qatılıqları üçün sürətin UÜB-in qatılıqlarından asılılığı birinci dərəcəli kinetikaya uyğun gəlir. Bu işdə tədqiq edilən ilkin qazda UÜB-in qatılıqlarına gəldikdə, O_2/VOC -in molyar nisbəti benzol üçün 150–300, buten üçün 140–240, və neft buxarı üçün 140–570 kimi qiymətləndirilmişdir ($C_0 = 14.700 \text{ mq/m}^3$ nəzərə alınmadan). Beləliklə, bu tədqiqatda UÜB-in qatılığına görə birinci tərtibkinetic tənliklər məntiqi olaraq fərz edilərək aşağıdakı formada verilmişdir:

$$-dC/dt = kC = Ae^{-E/RT}C \quad (2)$$

burada C – UÜB-in qatılığı, T – reaksiya temperaturu, k – sürət sabiti, A toqquşma əmsalı, E isə reaksiyanın aktivləşmə enerjisidir.

Sürət qanununun bu sadə növü katalizator səthində baş verənlər haqqında heç bir məlumat verməyə də, müxtəlif katalizatorların kinetik davranışını qısa vaxtda müqayisə etməyə yarayır. Bu tədqiqatda istifadə edilən kiçik katalitik reaktoru nəzərə alsaq, onun divarının istilik ötürmə sahəsinin katalizator təbəqəsinin həcminə nisbəti $20 \text{ sm}^2/10 \text{ sm}^3$ təşkil edir ki, bu da $17.000 \text{ sm}^2/763.000 \text{ sm}^3$ (30 sm hündürlüyü və 180 sm diametrli tipik kommersiya katalizator təbəqəsi) ilə müqayisədə xeyli böyükdür. Buna görə də katalitik reaksiyanın izotermik şəkildə aparıldığını fərz etmək məqsədəuyğundur. (2) tənliyi aşağıdakı kimi inteqrasiya olunmuşdur :

$$C_e / C_0 = e^{-k(T_i)t_i} \quad (3)$$

burada $k(T_i)$ sürət sabiti, t_i boş layda qazın qalma müddəti, hər ikisi tullantı qazının T_i temperaturunda ölçülmüşdür. Qazın ideal qaz qanunlarına tabe olduğunu fərz edərək, aşağıdakı münasibət doğru qəbul edilir:

$$T_i / T_0 = T_0 / T_i \quad (4)$$

(2) və (4) tənliklərini (3)-də yerinə qoysaq və (3)-ün hər iki tərəfinin loqarifmini tapsaq:

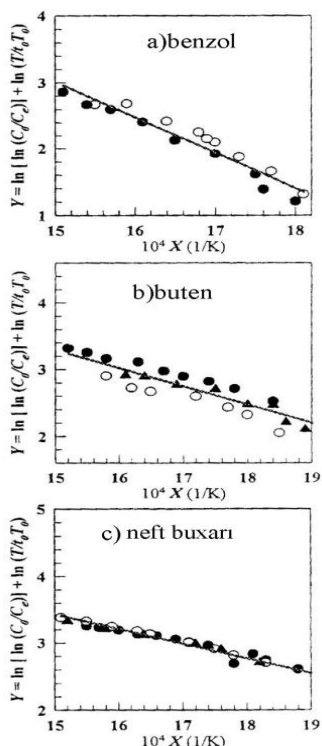
$$\ln(C_0 / C_e) = Ae^{-E/RT_i t_0} (T_0 / T_i) \quad (5)$$

təqdim olunan işdə, $t_0=0.5-1.0$ san. və T_i 493–673 K aralığında saxlanılır. (5)-in hər iki tərəfinin yenidən loqarifmini tapsaq:

$$\ln[\ln(C_0/C_e)] + \ln(T_i / T_0 t_0) = \ln A + (-E / R)(1 / T_i) \quad (6)$$

$Y = \ln[\ln(C_0/C_e)] + \ln(T_i / T_0 t_0)$ and $X = 1/T_i$ əvəz etdikdə, Y -nin X -ə görə xətti reqressiyasından, yəni $-E/R$ meylindən E və reqressiya düz xətti ilə $\ln A$ -nın kəsişməsindən A əldə edilir. Üç UÜB maddələri üçün $Y-X$ qrafikləri Şəkil

3a-3c-də göstərilmişdir.



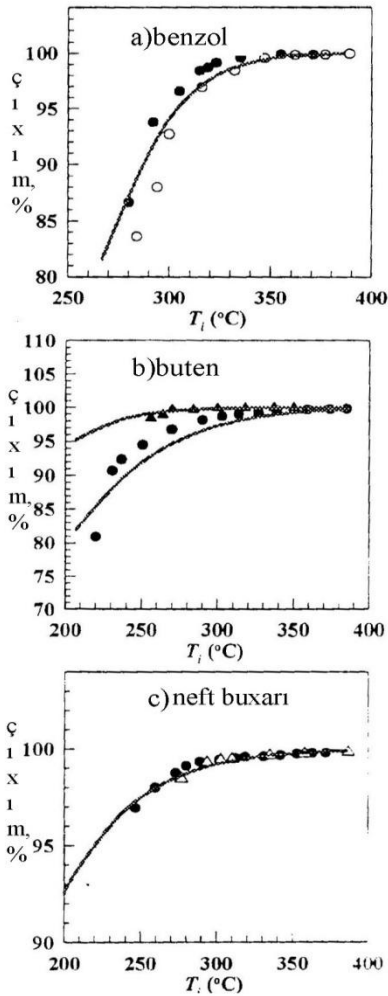
Şəkil 3a–3c. Təklif olunan kinetic modelin düzgünlüyünü yoxlamaq və A və E kinetic parametrlərinin qiymətləndirilməsi üçün Y-X qrafikləri

Bu qrafiklərin xətti olması sübut edir ki, təklif olunan birtərtibli reaksiya sxemi bu iş şəraitində uçucu üzvi maddələrin katalitik oksidləşməsini düzgün təsvir edir. Kinetik parametrlər, E və A və bu qrafiklərdən əldə edilmiş birgə korrelyasiya əmsalı r cədvəl 2-də göstərilmişdir. Təklif olunan modelin etibarlılığını nümayiş etdirmək üçün təcrübi qiymətlər və modelə görə hesablananlar Şəkil 4a-4c-də müqayisə edilmişdir. Buten üçün eksperimental və hesablanmış məlumatlar arasında bəzi uyğunsuzluqlar görülmüşdür.

Cədvəl 2.

Cr_2O_3 katalizatoru üzərində benzol, buten və neft buxarının katalitik oksidləşməsinin kinetic parametrləri

ÜÜB	A (1/dəq)	E, (kC/mol)	Korrelyasiya ya faktoru	Tətbiq olunan şərtlər
Benzol	65.200	10.7	0.939	$C_0=2200-4000 \text{ mg/m}^3$, $T_i=543-663K$
Buten	1.610	5.42	0.866	$C_0=3000-5200 \text{ mg/m}^3$, $T_i=493-653 K$
Yağ buxarı	859	4.41	0.955	$C_0=1300-14.700 \text{ mg/m}^3$, $T_i=513-663$

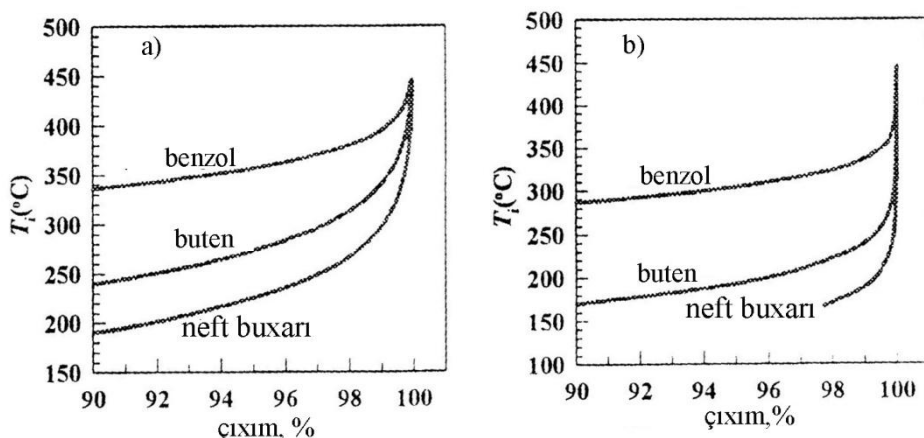


Şəkil 4a–4c. Boş layda qazın qalma müddətinin (t_0) və daxil olan UÜB-in qatılıqlarının (C_0) müəyyən qiymətlərində tullantı UÜB-in qatılıqlarının (C_e) reaktora daxil olan qazın temperaturundan (T_i) asılı olaraq dəyişməsi (simvollar – təcrübi qiymətlər; xəttlər: təklif olunan modelə görə hesablanan qiymətlər)

Cədvəl 2-dəki korrelyasiya əmsalının r bir qədər aşağı olması (0.866) onu göstərir ki, model digər iki UÜB ilə müqayisədə butenin təcrübi qiymətlərinin analizi üçün daha az qənaətbəxşdir. Şəkil 5a və 5b, üç UÜB üçün müvafiq olaraq $t_0 = 0.5$ və 1.0 saniyədə UÜB-inkənar edilməsi effektivliyindən asılı olaraq hesablanan T_i -nin dəyişmələrini göstərir. Görüldüyü kimi, buten və neft buxarı oxşar katalitik oksidləşmə təsirlərinə malikdir, benzol isə müqayisə edilə bilən nəticələr əldə etmək üçün oksidləşmə temperaturundaha yüksək və ya qazın qalma müddətində daha uzun olmasını tələb edir.

Budaq zəncirli alifatik karbohidrogenlər düz zəncirlərə nisbətən daha yüksək reaktivlik nümayiş etdirdiklərinə görə, neft buxarı butendən daha aşağı temperaturda və ya qazın daha qısa qalma müddətində oksidləşə bilər. Benzol, oksidləşməsi ən çətin karbohidrogenlərdən biri olduğuna görə istifadə olunan

katalizator ilə ən aşağı oksidləşmə reaktivliyini nümayiş etdirir. Tichenor və Palazzolo qeyd etmişlər ki, butenin oksidləşməsi benzoldan bir qədər yüksəkdir, yəni 623 K-də platin-palladium katalizatoru üzərində 50.000 saat⁻¹ həcmi sürətdə 90% konversiya göstərir. Burada ehtimal edilir ki, benzolun aşağı reaktivliyi onun rezonans quruluşunun sabitliyi ilə bağlıdır. Spivey bildirmişdir ki, Cr₂O₃ kimi p-tipli oksid katalizatorlarında, ümumiyyətlə, oksidləşmə mexanizminin oksid qəfəsindəki anionun (oksigen ionu) vəziyyətində üzvi birləşmənin güclü adsorbsiyasının fərz edilməsindən ibarətdir. Burada təxmin edilmişdir ki, benzol qaz fazasından reaksiyaya girir və ya sadəcə katalizator səthində zəif adsorbsiya olunur. Barresi və başqaları bu mexanizmi benzol və stiol qarışığında benzolun sürətinin azalmasını izah etmək üçün təklif etmişdilər. Anderson və başqaları metan və benzolun katalitik oksidləşməsində yüksək aktivlik göstərən katalizatorların nümayiş etdirmək üçün bir çox təcrübə aparmışlar [14].



Şəkil 5a–5b. Boş layda qazın qalma müddətinin (t_0) və daxil olan UÜB-in qatılıqlarının qazın temperaturundan (T_i) asılı olaraq dəyişməsi: a) 0.5 san və b) 1.0 san.

Ədəbiyyatlarda qeyd edilir ki, daşıyıcı üzərində Cr₂O₃ katalizatoru iştirakında benzolun tam konversiyası 350°C temperaturda və 8 dəq⁻¹ həcmi sürətlə normal şəraitdə baş verir. Müqayisə etmək üçün, şəkil 4a-da göstərildiyi kimi, benzolun 99 %-dən yüksək konversiyasını qazın qalma müddətinin 1 san. qiymətində əldə etmək olar. Şəkil 5a və 5b-dən görünür ki, UÜB-in verilmiş qatılıq intervalında qazın qalma müddətinin verilmiş qiymətində parçalanma effektivliyini katalizator layının temperaturunun artırılması ilə yüksəltmək olar. Lakin parçalanma effektivliyini 99%-dən yuxarı etmək üçün temperaturun çox artırılması iqtisadi baxımdan sərfəli deyil və məsləhət görülmür. Bu uçucu maddələrin aşağı temperaturda tam oksidləşməsini Cr₂O₃ katalizator sistemləri ilə əldə etmək mümkündür.

Nəticə

Butenin, benzolun və neft emalı zavodunun tullantı sularının təmizlənməsi qurğusundan toplanmış neft buxarının Cr_2O_3 katalizatoru üzərində katalitik oksidləşmə xüsusiyyətləri tədqiq edilmişdir. Təcrübi qiymətlərə əsasən aşağıdakı nəticəyə gələ bilərik: ilkin qazın temperaturu və qazın qalma müddətinin funksiyası kimi hər üç UÜB-nin parçalanma effektivliyi əldə edilmişdir. İstifadə olunan Cr_2O_3 katalizatoru benzolun oksidləşməsində ən aşağı reaktivlik, buten və neft buxarı isə oxşar, daha yüksək katalitik oksidləşmə effektivliyi nümayiş etdirmişdir. Tədqiq olunan UÜB-inqatılıq intervalında, qazınqalma müddətinin müəyyən qiymətində, katalizator layının işləmə temperaturunun artırılması parçalanmanın effektivliyini artırır. Bununla belə, 99%-dən çox parçalanma effektivliyi üçün tələb olunan daha yüksək temperatursərfəli olmaya bilər və təklif olunmur. Tədqiq olunan uçucu üzvi maddələrin aşağı temperaturda parçalanması Cr_2O_3 katalizatorlarından istifadə etməklə həyata keçirilə bilər. Bu işin şərtləri altında, UÜB qatılığı və kinetik sabitin Arrenius temperatur asılılığına görə birtərtibli kinetik tənlikləri bu UÜB-in katalitik oksidləşməsi üçün uyğun təqdimat kimi irəli sürülmüşdür. Aktivləşdirmə enerjisi E və toqquşma faktoru A UÜB-in hər biri üçün qiymətləndirilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. *Ching-Huei Wang*¹, *Shiow-Shyung Lin*. Study on catalytic incineration of methane using $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{gamma-Al}_2\text{O}_3$ as the catalyst // *Journal of Environmental Science and Health*. 2004. V.39.P.1631-1641. <https://doi.org/10.1081/ESE-120037859>
2. *Ruiming Fang* , *Zhongqing Yang*^b, *Xianwei Liu*, *Yunfei Yan*, *Jingyu Ran*, *Li Zhang*. Catalytic oxidation and reaction kinetics of low concentration benzene over $\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ // *Fuel*. 2021. V. 286, Part 1, P.119311. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119311>
3. *Antonello A. Barresi and Giancarlo Baldi*. Deep Catalytic Oxidation of Aromatic Hydrocarbon Mixtures: Reciprocal Inhibition Effects and Kinetics // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33, 12, 2964–2974. <https://doi.org/10.1021/ie00036a011>
4. *Chen-Bin Wang*^a, *Chih-Wei Tanga*, *Hsin-Chi Tsaia*, and *Shu-Hua Chien*. Characterization and Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide Over Supported Cobalt Catalysts // *Catalysis Letters*. 2006, v. 107, p.3–4.
5. *Slinko, M.M., Makeyev, A.G.* // *Kinetics and catalysis*, 2020. V. 61. № 4. P. 447-468; DOI: 10.31857/S0453881120040140
6. *Rozovsky, A.Y.* Study of the kinetics of chemical reactions in heterogeneous systems. Diss. doc. chem. sciences. M.: CICI of AS of USSR, p.1966
7. *Solsona B. et al.* Total oxidation of VOCs on mesoporous iron oxide catalysts: Soft chemistry route versus hard template method // *Chemical Engineering Journal*. 2015, v. 290, pp. 273–281. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.109>
8. *Zeng J., Liu X., Wang J., Lv H. & Zhu, T.* Catalytic oxidation of benzene over

- MnOx/TiO₂ catalysts and the mechanism study. //Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2015, vol. 408, pp. 221–227. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.07.024>
9. *Jing Xu, Like Ouyang, Wei Mao, Xue-Jing Yang, Xin-Chao Xu, Jun-Jie Su, Ting-Zhou Zhuang, Hui Li, and Yi-Fan Han.* Operando and Kinetic Study of Low-Temperature, Lean-Burn Methane Combustion over a Pd/γ-Al₂O₃ Catalyst. ACS Catalysis 2012, 2 (2), 261-269. <https://doi.org/10.1021/cs200694k>
 10. *Antonello A. Barresi, Giancarlo Baldi.* Deep catalytic oxidation kinetics of benzene—ethenylbenzene mixtures// Chemical Engineering Science. 1992. V.47. Issue 8. P. 1943-1953
 11. *Gangwal S.K., Mullins M.E., Spivey J.J., Caffrey P.R., Tichenor B.A.* Kinetics and Selectivity of Deep Catalytic Oxidation of n-Hexane and Benzene // Applied Catalysis. 1988. V.36, P. 231-247. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80118-9](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80118-9)
 12. *Sinha A.S.K., Shankar V.* Low-temperature catalysts for total oxidation of n-hexane. //Ind. Eng. Chem. Res. 1993. V.32. P.1061–1065.
 13. *Anderson R. B., Stein K. C., Feenan J. J., Hofer L. J. E.* Catalytic Oxidation of Methane. // Ind. Eng. Chem. 1961, 53, 10, 809–812. <https://doi.org/10.1021/ie50622a024>
 14. *Меликова И.Г., Эфенди А.Дж., Фараджев Г.М. и др.* Каталитическое окисление хлоруглеводородов на катализаторах из благородных металлов // Achievements and prospects of modern scientific research. Abstracts of I International scientific and practical conference. December 6-8, 2020. BUENOS AIRES, pp. 87-92.
 15. *Einaga H., Teraoka Y., Ogata A.* Catalytic oxidation of benzene by ozone over manganese oxides supported on USY zeolite. // J. Catal. 2013. V.305. P. 227–237.
 16. *Melikova, I.G., Efendiev, A.D., Yunisova, F.A.* Reactivity of chlorohydrocarbons in catalytic oxidation reactions.// Azerbaijan Chemistry Journal, 2001. No. 2. pp.13–18
 17. *Melikova, I.H.* (2022). Oxidation of chlorotoluene, toluene and chlorobenzene in the presence of Ag/MnO₂ catalyst. Azerbaijan Oil Industry, 10, 47-52. DOI: 10.37474/0365-8554/ 2022-10-47-52
 18. *Malikova, I., Efendi, A., Babayev, E., İsmayilova, B., Aykan, N.* (2016). Gas phase heterogeneous catalytic oxidation of chlorohydrocarbons. Azerbaijan Chemistry Journal, 3, 193-205.
 19. *Acharyya, S., Ghosh S., Tiwari R., Sarka B., Kumar R. et al.* (2014). Preparation of the CuCr₂O₄ spinel nanoparticles catalyst for selective oxidation of toluene to benzaldehyde. Green Chemistry, 16, 2500-2508.
 20. *Shakhtakinsky, T.N., Efendi, A.J., Salehli, N.F., Malikova, I.H., Manafov, M.R. et al.* (2004). Study of oxidation reactions of o-Dichlorobenzene on oxide catalysts. Azerbaijan Chemistry Journal, 3, 13-17 (in Russian)