

ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УТВЕРЖДАЮ

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Kon', written over a horizontal line.

Руководитель ОПОП ВО
профессор Н.К. Кондрашева

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО
ИЗУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
И ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Уровень высшего образования:	Подготовка кадров высшей квалификации
Направление подготовки:	18.06.01 Химическая технология
Направленность (профиль):	Технология неорганических веществ
Форма обучения:	очная
Нормативный срок обучения:	4 года
Составитель:	д.т.н., профессор Н.К. Кондрашева, д.т.н., профессор А.И. Алексеев

Санкт-Петербург

ВВЕДЕНИЕ

Настоящие методические рекомендации разработаны на основе рабочей программы дисциплины «Теоретические основы каталитических процессов и технологии катализаторов» и предназначены для самостоятельного изучения обучающимися.

Грамотный специалист для успешной работы в данной области должен иметь представление о физико-химической сущности катализа химических реакций, о теориях катализа, о технологии производства катализаторов и носителей.

Для успешного выполнения научно-исследовательской и научно-инновационной деятельности необходимо владеть теоретическими знаниями касательно синтеза и физико-химических методов анализа катализаторов и носителей, а также навыками владения и умениями применения этих знаний.

**СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО
ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ
«ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И
ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ»**

Тема 1. Вводный раздел

Цели и задачи занятия:

Обозначить цели и задачи курса, связь с другими дисциплинами и организацию изучения дисциплины. Ознакомиться с ролью катализа в современной промышленности. Изучить гомогенные и гетерогенные системы. Рассмотреть общие факторы, определяющие скорость химического превращения.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Равновесие в технологических процессах;
2. Скорость реакционного процесса и способы её увеличения;
3. Константы скорости химической реакции;
4. Порядок химической реакции.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Каталитические процессы в химической промышленности;
2. Каталитические процессы в нефтеперерабатывающей промышленности;
3. Каталитические процессы в пищевой промышленности;
4. Каталитические процессы в экологии.

Методические указания:

Роль катализа в промышленности.

Катализ – химическое явление, суть которого заключается в изменении скоростей химических реакций при действии некоторых веществ (их называют катализаторами).

Важное свойство катализаторов заключается в способности повышать избирательность протекания реакций. Если какие-то реагенты могут реагировать между собой по разным направлениям (то есть давать несколько

различных продуктов), то с участием катализаторов во многих случаях образуется только какой-то один продукт реакции. Избирательное протекание реакции называется селективностью. Таким образом, главные полезные свойства катализаторов заключаются в повышении скорости и селективности химических реакций.

Катализ является основным средством осуществления химических превращений в природе и в практической деятельности человека. Современные процессы производства аммиака, азотной кислоты и азотных удобрений основываются на использовании каталитических реакций. Ежегодное производство этих продуктов достигает нескольких десятков миллионов тонн. В области нефтепереработки каталитические процессы за последние 50 лет привели к техническому перевороту в этой области, существенно повысив выход моторного топлива и других ценных продуктов из нефти и резко улучшив их качество. Мощность основных каталитических процессов нефтепереработки — крекинга, гидроочистки, риформинга, гидрокрекинга, изомеризации — достигает сотен миллионов тонн. На применении катализаторов основаны все процессы нефтехимии, в том числе получение всех мономеров для производства синтетического каучука и других эластомеров, синтетических волокон и многих других полимерных материалов. В последние годы катализаторы нашли применение и для осуществления полимеризации, особенно стереоспецифичной. Катализ получил широкое применение и в других отраслях промышленности для осуществления химических превращений. Каталитическое действие является основой жизнедеятельности в природе. Все химические превращения в организмах инициируются особыми катализаторами — ферментами.

Основным потребителем катализаторов являются нефтеперерабатывающие, нефтехимические, химические предприятия и экология.оборот катализаторов в год составляет около 700 тысяч тонн. Примерно половина — катализаторы каталитического крекинга. Потребности химической промышленности — около одной трети, экологии — десятая часть.

Если средняя стоимость катализаторов – 4 доллара за килограмм, а средняя доля в себестоимости – 0,3%, то с помощью катализаторов производят продуктов на сумму не менее 1000 миллиардов долларов. Катализ позволяет экономить сырье и энергию, а также не загрязнять окружающую среду.

Гомогенные и гетерогенные системы.

Гомогенная система – система, химический состав и физические свойства которой во всех частях одинаковы или меняются непрерывно, без скачков (между частями системы нет поверхностей раздела). В гомогенной системе из двух и более химических компонентов каждый компонент распределен в массе другого в виде молекул, атомов, ионов

Гетерогенная система – неоднородная система, состоящая из однородных частей (фаз), разделенных поверхностью раздела. Однородные части (фазы) могут отличаться друг от друга по составу и свойствам. Число веществ (компонентов), термодинамических фаз и степеней свободы связаны правилом фаз.

Общие факторы, определяющие скорость химического превращения.

Все химико-технологические процессы в зависимости от условий его осуществления могут быть обратимыми, то есть протекать как в сторону образования исходных веществ, так и в сторону продуктов. Если условия проведения процесса таковы, что равновесие смещено в сторону образования продуктов, то считается, что процесс является необратимым. Если равновесие смещено в сторону образования исходных веществ, то реакция по термодинамическому признаку невозможна.

Состояние равновесия характеризуется следующими свойствами:

- 1) Скорость реакции в прямом направлении численно равна скорости реакции в обратном направлении;
- 2) Состав реакционной смеси в состоянии равновесия не изменяется при постоянстве внешних условий;
- 3) При изменении внешних условий равновесие смещается в соответствии с принципом Ле-Шателье-Брауна, который можно

сформулировать следующим образом: если систему, находящуюся в равновесии подвергнуть внешнему воздействию, то система будет компенсировать это внешнее воздействие.

4) Энергия Гиббса реагирующей системы в состоянии равновесия равна 0.

Скорость реакционного процесса.

Химическая реакция (химический процесс) - превращение одного или нескольких химических веществ, называемых исходными веществами, в одно или несколько других химических веществ, называемых продуктами реакции.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-6];

дополнительная: [7-11].

Тема 2 Основные положения в катализе

Цели и задачи занятия:

Ознакомится со следующими теориями и положениями в катализе: мультиплетная теория Баландина; теория активных ансамблей Кобозева; теория насыщенных активных центров Тейлора; электронная теория Волькенштейна, теория пересыщения Рогинского.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Спектр кислотности.
2. Методы определения кислотно-основных свойств поверхности твердого тела;
3. Функция кислотности Гаммета
4. Кислотно-основные центры на поверхности твердого тела.

Тезисы докладов, сообщений, эссе:

1. Способы определения кристаллической структуры твердых тел;
2. Донорно-акцепторные центры на поверхности гидроксидалюминиевого сырья;
3. Кислотность по Льюису и Бренстеду;

4. Определение кислотно-основных свойств методом ИК-спектроскопии.

Методические указания:

Мультиплетная теория Баландина. В основу мультиплетной теории легли принципы структурного и энергетического соответствия, в совокупности своей объединяющие влияние физических и химических факторов в катализе. Структурное соответствие заключается в том, что для протекания каталитической реакции пространственное расположение атомов в реагирующих молекулах и в катализаторе должно быть таким, чтобы молекулы своими реагирующими атомами (индексной группой) налагались с сохранением валентных углов на катализатор, соприкасаясь с его атомами (мультиплетом). Мультиплетная теория учитывает реальные расстояния между атомами в молекулах и расстояния между атомами поверхности катализатора (стереохимия катализа). Отсюда вытекает принцип структурного соответствия между реагирующими молекулами и катализатором, определяющий необходимость оптимальной кристаллической структуры катализатора.

Носителем каталитической активности по Баландину является кристаллическая фаза. Для структурного соответствия в мультиплетной теории важно определенное взаимное расположение атомов в каталитически активном центре, в который входит небольшое число атомов. Поэтому активными центрами могут быть не только кристаллы, но и определенные небольшие части больших молекул, например высокополимерных кислот в ферментативном катализе, и отдельные рентгеноаморфные осколки кристаллической решетки, содержащие для секстетов шесть, а для дублетов и триплетов и еще меньшее число атомов.

Теория активных ансамблей Кобозева. В теории активных ансамблей активный центр рассматривается, как докристаллическое образование из нескольких атомов, n-атомный «ансамбль», закрепленный на поверхности носителя адсорбционными силами. Неустойчивые к ассоциации атомы

активной фазы катализатора Кобозев предложил стабилизировать на поверхности адсорбента, т. е. получать на каталитически не активном носителе слой металла в атомарно-дисперсном, а не в кристаллическом состоянии. Такие катализаторы были названы адсорбционными.

Физико-химические и каталитические свойства докристаллических систем представляют интерес, так как они относятся к системам, переходным от молекулярного к кристаллическому состоянию, являются своеобразным переходом от гомогенного и ферментативного к гетерогенному катализу. Для получения такого типа катализаторов необходимо использовать очень разбавленные растворы солей металлов и вести их приготовление в мягких условиях сушки и восстановления. Изучение каталитической активности адсорбционных катализаторов в зависимости от степени заполнения поверхности активным веществом открыло ряд своеобразных закономерностей. Общая и удельная активности проходят через максимумы при очень небольшой степени заполнения, хотя следовало ожидать непрерывного роста активности с увеличением количества наносимого металла. Всякая реальная поверхность носителя характеризуется блочным, мозаичным строением, в результате чего на поверхности возможно возникновение изолированных областей миграции, отделенных друг от друга энергетическими или геометрическими барьерами.

Это могут быть как реальные ячейки, например, грани элементарных кристаллов, так и области носителя, прилегающие к центрам адсорбции с повышенным адсорбционным потенциалом, характерные для энергетически неоднородной поверхности. Трещины и другие нарушения поверхности, дефекты кристаллов, нарушение стехиометрического состава также могут служить причиной возникновения областей миграции. Для образования активных центров в виде скопления n -атомов безразлично, каковы происхождение и природа этих неоднородностей или мозаики. Важно, что при формировании слоя металла поверхность носителя допускает свободную миграцию частиц только на ограниченных площадях — областях миграции.

Эти поверхностные нарушения являются препятствием для свободного движения атомов катализатора по носителю, образуя потенциальные ямы, где должны скапливаться нанесенные атомы, попавшие в одну миграционную ячейку.

Поверхность носителя представляет собой совокупность замкнутых областей миграции. Подтверждением этих представлений явились экспериментальные данные по спеканию адсорбционных катализаторов. Скорость дезактивации катализаторов подчиняется уравнению первого порядка по концентрации активных ансамблей на поверхности. Следовательно, активные ансамбли на поверхности не зависят друг от друга и не взаимодействуют между собой. Размер областей миграции, особенно на пористых носителях, значительно превышает радиус действия молекулярных сил (в десятки раз). Поэтому попадания отдельных атомов катализатора в одну и ту же область миграции являются независимыми событиями, распределение активной фазы по поверхности носителя подчиняется закону случайности. Если активная фаза достаточно равномерно наносится на поверхность носителя, то количество атомов, сосредоточенных в данной области миграции, будет изменяться с изменением степени заполнения.

Поэтому на поверхности будут области миграции, содержащие различные количества атомов активной фазы (рис. 15, а). Атомы активной фазы, попавшие в одну область миграции, в результате поверхностного движения внутри миграционной ячейки и относительно высокой энергии связи $Me - Me$ ассоциируются в один n -атомный ансамбль (рис. 15, б). Носителем каталитической активности — активными центрами каталитического процесса — для каждой, данной реакции являются ансамбли, состоящие из определенного числа атомов. Кобозев пришел к выводу, что количество атомов, необходимое для создания активного ансамбля, зависит от механизма процесса и от типа превращаемой связи.

Теория активных ансамблей может быть сведена к трем основным положениям:

1. Носителем каталитической активности служит атомная (докристаллическая) фаза катализатора; поверхность носителя выполняет, как правило, роль инертной подложки.

2. Для каждого процесса активным центром является группировка (ансамбль) из определенного числа n атомов катализатора.

3. Атомы катализатора, попавшие по закону случайности в одну область миграции, скатываются в потенциальную яму и ассоциируют там в n -атомный ансамбль. Теория активных ансамблей не отвергает специфического влияния носителя на активность катализатора.

Теория активных центров Тейлора. Рассмотрение каталитического акта как процесса превращения в хемосорбционном слое позволило Тейлору выдвинуть новую идею, к которой трудно было прийти, используя только теорию промежуточных (поверхностных) соединений в духе представлений Сабатье или В. Н. Ипатьева.

Электронная теория катализа на полупроводниках Ф.Ф. Волькенштейна. Основные положения теории:

– катализатор – ионный кристалл, часть электронов которого переходит при температуре выше 0 K к поверхности, образуя положительные и отрицательные свободные валентности;

– доля валентностей при каждой температуре постоянна и определяет адсорбционную способность поверхности кристалла.

При осуществлении катализа на полупроводниках наблюдается три типа взаимодействия кристалла и молекулы адсорбата:

1) затягивание валентных электронов адсорбата в поверхностную зону кристаллической решетки – «слабая» связь;

2) образование связи донорно-акцепторного типа – «сильная» связь;

3) ионная связь, образующаяся за счет полного перехода электрона к адсорбенту от адсорбата (или наоборот).

В зависимости от реализации того или иного типа взаимодействия происходит большая или меньшая активация молекул.

Теория активной поверхности С.З. Рогинского. Теория предполагает следующие основные моменты:

– в ходе каталитического процесса физические неоднородности (дефекты) поверхности постепенно сглаживаются, химические неоднородности в элементном составе катализатора на разных участках поверхности устойчивы при катализе;

– введение новых компонентов (в т.ч. примесей) в состав катализатора увеличивает химическую неоднородность его поверхности;

– абсолютно чистые вещества не могут быть катализаторами, а активные центры – это участки, которые отличаются от остальной поверхности химическим составом.

Теория активной поверхности объясняет влияние каталитических ядов тем, что, размещаясь на неоднородной поверхности различным образом, одно и то же вещество может оказывать отравляющий или промотирующий эффект.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-6];

дополнительная: [7-11].

Тема 3. Теоретические основы процессов адсорбции

Цели и задачи занятия:

Изучить основные положения теории гомогенного катализа. Изучить гомогенный катализ в газовой и в жидкой фазе. Классификация гомогенных катализаторов. Рассмотреть гомогенный катализ кислотами и основаниями в растворе.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Кислотно-основный катализ;
2. Металлокомплексный катализ;
3. Ферментативный катализ;
2. Электрофильный катализ;
3. Протонные и апротонные катализаторы;

4. Автокатализ.
5. Промышленные гомогенно-каталитические процессы.

Тезисы докладов, сообщений, эссе:

1. Синтез с участием CO;
2. Олигомеризация этилена;
3. Гидрирование функционально замещенных алкенов;
4. Окисление алкилароматических соединений.

Теория гомогенного катализа.

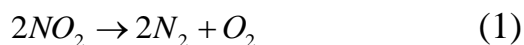
Гомогенный катализ осуществляется, когда катализатор и реагирующая система находятся в одинаковом фазовом состоянии. Для объяснения катализа такого типа обычно привлекаются представления об образовании промежуточного соединения либо интермедиатного радикала или иона, как это можно показать на следующих двух примерах.

Исходя из природы катализатора, т. е. специфичных возможностей для взаимодействия с субстратом, гомогенные каталитические процессы подразделяют на следующие виды: кислотнoосновнoй катализ протонными кислотами или основаниями Бренстеда, электрофильный (с участием апротонных кислот Льюиса) и нуклеофильный (с участием оснований Льюиса) катализ, металлокомплексный катализ комплексными соединениями металлов, катализ органическими синтетическими соединениями, а также ферментативный катализ.

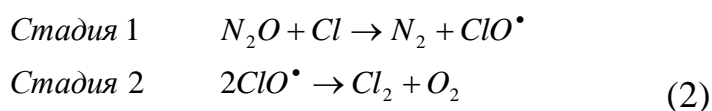
Кислотный катализ – активация субстратов, имеющих свободные электронные пары, протонными кислотами происходит в результате присоединения протона кислоты HA к субстрату. Протонирование субстрата в водных растворах кислот является обычно реакцией замещения воды в гидратированном катионе $H_{(H_2O)}^+$ молекулой субстрата.

Электрофильный катализ – активация электрофильными апротонными кислотами Льюиса – сопровождается понижением электронной плотности на реакционном центре субстрата (основания Льюиса) вплоть до образования иона карбения.

Гомогенный катализ в газовой фазе. Примером катализа этого типа может служить каталитическое разложение оксида азота N_2O в газовой фазе по уравнению 1. Оксид азота-распространенное анестезирующее средство, известное под названием «веселящий газ». При комнатной температуре он сравнительно инертен, разлагается только при температурах выше 1000 К.



Однако его разложение катализируется следами газообразного хлора, особенно в присутствии света. По-видимому, роль катализатора выполняют радикалы хлора, которые образуются в результате фотолиза газообразного хлора. Предположительно, радикал хлора реагирует с N_2O , образуя промежуточный радикал:



Рекомендуемая литература:

основная: [1-6];

дополнительная: [7-11].

Тема 4. Общие закономерности гетерогенного катализа

Цели и задачи занятия:

Изучить адсорбционную теорию гетерогенного катализа. Классы гетерогенных катализаторов. Изучить требования к качеству гетерогенных катализаторов. Ознакомиться с понятием удельная каталитическая активность, каталитическая активность и энергия промежуточного взаимодействия с катализатором.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Адсорбция реагентов на внутренней поверхности катализатора;
2. Химическая реакция на поверхности катализатора;
3. Десорбция продуктов с поверхности катализатора.

Тезисы докладов, сообщений, эссе:

1. Классы гетерогенных катализаторов;

2. Роль промежуточного химического взаимодействия в гетерогенном катализе;
3. Изменение удельной каталитической активности в зависимости от метода приготовления;
4. Распределение концентраций реагентов по глубине проникновения в поры катализатора.

Методические указания:

Адсорбционная теория гетерогенного катализа. Гетерогенный катализ осуществляется в том случае, когда катализатор и реагирующая система находятся в различных фазовых состояниях. Все гетерогенные процессы происходят на поверхности фазового раздела. Больше всего изучены те гетерогенные процессы, при которых молекулы газовой фазы реагируют с поверхностью твердого тела. Гетерогенный катализ на твердой поверхности может быть объяснен на основе представлений теории адсорбции.

Термин адсорбция означает накопление молекул на поверхности раздела фаз. (Необходимо различать термины адсорбция и абсорбция. Последний означает проникновение молекул в объем другого вещества.) Различают адсорбцию двух типов.

Гетерогенный катализ обычно включает как физическую адсорбцию, так и хемосорбцию. Некоторые химики полагают, что механизм гетерогенного катализа включает пять названных ниже стадий, причем все они обратимы.

1. Диффузия. Реагирующие молекулы диффундируют к поверхности твёрдого вещества.
2. Адсорбция. Реагирующие молекулы сначала подвергаются физической адсорбции на активных центрах поверхности твердого вещества. Затем они хемосорбируются на ней.
3. Химическая реакция. Реагирующие молекулы, оказывающиеся рядом друг другом, вступают в реакцию между собой с образованием продуктов.

Сравнение гомогенного и гетерогенного катализа. Гомогенные катализаторы отличаются значительно большей степенью дисперсности. Каждая молекула гомогенного катализатора является каталитическим центром, в то время как в гетерогенном катализаторе активны только доступные для реагентов центры на поверхности. Гомогенный катализатор обладает гораздо большей активностью на единицу массы катализатора. Это позволяет использовать его в гораздо меньших концентрациях, чем гетерогенный.

Гомогенно-каталитические реакции протекают чаще всего под кинетическим контролем, так как скорость диффузии реагентов к каталитическому центру значительно выше скорости собственно химической реакции. Так как гомогенные катализаторы – это легко идентифицируемые химические соединения, то механизмы гомогенно-каталитических реакций изучены, как правило, хорошо. Для гетерогенных же каталитических процессов представление о механизме реакций часто достаточно туманно и противоречиво. Основным недостатком гомогенного катализа является сложность отделения катализатора от продуктов реакции и его рециркуляция. Наоборот, для гетерогенного катализа сепарация (выделение) либо не требуется вообще (в случае стационарного слоя катализатора), либо осуществляется такими простыми способами как фильтрация или центрифугирование. Для выделения гомогенных катализаторов требуются значительно более сложные (энергоёмкие) процессы, такие как экстракция, ректификация или ионный обмен.

Идеальным выглядело бы создание катализаторов, обладающих положительными свойствами как гомогенных (высокая удельная активность и селективность), так и гетерогенных (простота сепарации) катализаторов. В настоящее время очевидно стремление перехода от гомогенно- к гетерогенно-каталитическим процессам. В современной химической промышленности доля гомогенно-каталитических процессов составляет 10-15%.

Удельная каталитическая активность – отношение скорости реакции к поверхности катализатора. Удельная каталитическая активность сравнительно мало зависит от состояния поверхности и определяется в основном химическим составом катализатора и его химическим строением. Главное это химические свойства и природа катализатора.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-6];

дополнительная: [7-11].

Тема 5. Физическая и химическая адсорбция. Геометрическая структура катализаторов

Цели и задачи занятия: Изучить геометрическое строение пористых тел. Ознакомиться с вопросом измерения общей поверхности катализаторов (изотерма Ленгмюра, изотерма полимолекулярной адсорбции, полимолекулярная адсорбция, определение удельной поверхности пористых тел).

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Определение средних характеристик пористости;
2. Определение структуры пор методом капиллярной конденсации;
3. Определение структуры макропор.

Тезисы докладов, сообщений, эссе:

1. Теория Брауна, Эммета и Тейлора;
2. Теория Дубинина;
3. Современные сорбционные материалы;

Методические указания:

Мономолекулярная адсорбция. В виду малого радиуса действия химических сил химическое насыщение поверхности может произойти в результате адсорбции только 1 слоя адсорбированных молекул. Поэтому пределом хемосорбции является монослой. Фундаментальным уравнением изотермы монослойной адсорбции является уравнение (3) Ленгмюра:

$$\theta = \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (3)$$

где θ - степень покрытия адсорбата; b – отношение констант адсорбции и десорбции; c – концентрация адсорбтива.

По мере увеличения степени покрытия поверхности теплота адсорбции уменьшается.

Существуют адсорбционные системы 2^{ого} типа, для которых характерен резкий подъем количества адсорбтива с увеличением относительного давления $P/P_S \geq 0,2$, что связано с образованием второго и последующих слоев молекул на первом слое.

Брунауэр, Эммет и Теллер при обосновании полимолекулярной адсорбции приняли, что поведение каждого адсорбированного слоя в отдельности соответствует условиям мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, а именно:

- поверхность адсорбента однородна;
- отсутствует взаимодействие между адсорбированными молекулами;

Полимолекулярная адсорбция. Переход от мономолекулярной к полимолекулярной адсорбции, который отражается точкой перехода на изотерме, положен в основу измерения удельной поверхности твердых пористых тел. Определение проводят при использовании экспериментальной изотермы адсорбции в линейной форме (уравнение БЭТ) стандартного адсорбтива на исследуемом образце и пользуются уравнением (4):

$$\frac{P/P_S}{a(1-P/P_S)} = \frac{1}{a_m \cdot c} + \frac{c-1}{a_m \cdot c} \cdot P/P_S, \quad (4)$$

Величина a_m [моль/г] выражает емкость монослоя молекулы адсорбтива, покрывающего поверхность адсорбента. Константы a_m и C находят из наклона прямых линий $[(C-1)/a_m \cdot C]$ и отрезков, отсекаемых прямыми на оси ординат $(1/a_m \cdot C)$.

Удельная поверхность — усреднённая характеристика размеров внутренних полостей (каналов, пор) пористого тела или частиц раздробленной фазы дисперсной системы. Удельную поверхность выражают отношением общей поверхности пористого или диспергированного в данной среде тела к его объёму или массе. Удельная поверхность пропорциональна дисперсности или, что то же, обратно пропорциональна размеру частиц дисперсной фазы. От величины удельной поверхности зависит эффективность твёрдых катализаторов. Одно и то же вещество при сорбции крупных молекул имеет меньшую удельную поверхность, при сорбции мелких молекул имеет большую удельную поверхность. Для крупных молекул поверхность мелких пор, измеренная сорбцией мелких молекул, как бы и не существует. Поэтому, кроме удельной поверхности, важной характеристикой пористых тел является распределение поверхности пор по радиусам пор (распределение пор по радиусам).

Обычно при измерении удельной поверхности используют азот, адсорбцию которого проводят при температуре минус 196 °С. Величина площади одного моля N₂ составляет 0,162 нм². Удельную поверхность определяют из емкости монослоя, которую определяют до точки перегиба изотермы зависимости $a=f(P/P_s)$.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-6];

дополнительная: [7-11].

Тема 6. Научные основы получения носителей на основе оксида алюминия

Цели и задачи занятия: Изучить методы получения оксида и гидроксида алюминия, фазовые составы гидроксидалюминиевых продуктов и их фазовые переходы. Ознакомиться с идентификацией фазового состава по результатам термогравиметрии. Изучить методы формования катализатора и способы регулирования пористой структуры катализатора. Изучить свойства носителей катализаторов.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Катализаторы, получаемые методом экструзии;
2. Катализатора, получаемые методом таблетирования;
3. Катализаторы, получаемые методом распылительной сушки.

Тезисы докладов, сообщений, эссе:

1. Катализаторы крекинга нефтяного сырья;
2. Катализаторы гидроочистки бензиновой и дизельной фракции;
3. Катализаторы алкилирования;
4. Катализаторы риформинга.

Методические указания:

Дериватография — метод исследования химических и физико-химических процессов, происходящих в веществе в условиях изменения температурного режима. Одной из её функций является определение количества воды и гидроксидов в минералах. Кроме того, дериватография даёт возможность установить структуру тонких водных плёнок на минерале, в том числе на угле.

Фазовые составы гидроксидалюминиевых продуктов.

Последовательность превращений при прокаливании $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, температуры образования промежуточных и равновесной фаз, дисперсный состав зависят от ряда факторов. К таковым, прежде всего, относятся химический и дисперсный состав исходного гидроксида алюминия, наличие в нём примесей, дефектность структуры. Формированию равновесной фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ предшествует образование ряда промежуточных соединений, а обобщённую схему превращений можно представить следующим образом: существование двух направлений фазовых превращений (ФП) обусловлено тем, что наряду с фазой $\gamma\text{-AlOOH}$ (бемит) при термическом разложении $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ на воздухе всегда образуется рентгеноаморфный Al_2O_3 , дальнейшие ФП которого реализуются независимо от превращений бемита. Основной причиной такого сложного характера превращений, на наш взгляд, является полидисперсность прекурсора (в данном случае синтетического,

технического гидроксида алюминия, известного в литературе под названием «гидраргиллит» или «гиббсит»). Следствием этого является высокая полидисперсность конечного продукта превращений — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунда), что существенно снижает его механические, физические и химические свойства. Механохимическая активация гидратированных оксидов способствует формированию более монодисперсных порошков при прокатке.

Методы формирования катализатора.

Формование на диске (окатывание) – способ грануляции окатыванием состоит в том, что увлажненный порошкообразный материал подвергают обработке во вращающемся барабане или на тарельчатом (дисковом) грануляторе. В процессе грануляции при вращении рабочей части машины (барабана или тарелки) частицы порошка под влиянием центробежной силы отбрасываются к стенке. Гранулирование методом окатывания можно осуществлять как сухим, так и влажным методом.

Таблетирование – метода, идущий под влиянием давления, приложенного извне, за счет которого происходит уменьшение первоначального объема порошкообразного материала, сцепление между его частицами и, как следствие, образование прочного тела - таблетки. Важным недостатком способа грануляции прессованием является быстрое изнашивание дорогостоящего пресс-инструмента. Таблетирование проводят под давлением до 30 МПа, получают гранулы в виде цилиндров, колец, седел, звездочек и т. д. В качестве связующих материалов используют тальк, графит, жидкое стекло, некоторые органические кислоты и другие вещества.

Экструзия – технология получения катализатора путём продавливания вязкого расплава материала или густой пасты через формующее отверстие. Экструзия чаще всего применяют для формования алюмогелей, а также для получения носителей катализаторов гидроочистки в процессах нефтепереработки. Этот способ формования имеет, как правило, две стадии: стадию замешивания глиноземного состава и стадию экструзии. Условия

замешивания и экструзии оказывают большое влияние на текстурные и механические характеристики прокаленных экструдатов.

Метод формования в масле, называемого чаще масляно-капельным, состоит в создании с помощью распылителя капель водного золя глинозема. Эти капли падают в колонну, наполненную растворителем (масло), который не смешивается с водой. Поверхностное натяжение, создаваемое в этой колонне на каплях золя, приводит к образованию идеально сферических частицы, которые подвергают нейтрализации и, в случае необходимости, кристаллизации, а затем сушке и прокаливанию.

Гранулирование используют главным образом при изготовлении контактных масс механическим смешением компонентов.

Способы формовки влияют на удельную поверхность и пористую структуру контактных масс, определяют механическую прочность гранул, позволяя получать как очень прочные материалы (при коагуляции в капле, сушкой в распылительной сушилке), так и малопрочные (при таблетировании, экструзии и размоле).

Метод приготовления определяет степень дисперсности каталитического компонента, форму, пористую структуру и активность контактной массы.

Заданный тип пористой структуры и удельную поверхность получают различными приемами в зависимости от природы изготавливаемого катализатора. В осажденных контактных массах это во многом зависит от условий осаждения (рН среды, концентрации исходных растворов, температуры, скорости осаждения, времени созревания осадков), промывки и термообработки. Катализаторы, получаемые путем пропитки активными составляющими пористого носителя, сохраняют в основном его вторичную структуру. При сухом смешении компонентов пористость во многом определяется способом формовки, степенью измельчения исходной шихты, добавкой специальных веществ.

Механическая прочность гранул достигается способом формовки, условиями термообработки. Увеличению прочности способствует спекание первичных кристаллитов, цементация частиц под влиянием специальных добавок, использование износостойчивых носителей.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-6];

дополнительная: [7-11].

Тема 7. Научные основы производства катализаторов

Цели и задачи занятия: Изучить способ соосаждения – таблетирования, способ пропитки готовых носителей на полную влагоемкость, способ адсорбции из избытка раствора и способ смешения активных компонентов в системе твердое: жидкость. Ознакомиться со способами регулирования свойств катализатора (пористой структуры, распределения активного компонента в зерне катализатора, прочностных свойств и фазового состава).

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Приготовление катализатора при сухом и влажном способах формовки;
2. Приготовление оксидных катализаторов;
3. Приготовление цеолитсодержащих катализаторов;
4. Промоторы, используемые в современных катализаторах.

Тезисы докладов, сообщений, эссе:

1. Получение и применение цеолитсодержащих катализаторов;
2. Цеолиты в нефтепереработке;
3. Роль благородных металлов в катализе;

Методические указания:

Производство катализаторов включает следующие основные этапы:

1. Получение исходного твердого материала: при изготовлении Al_2O_3 —выделенный из раствора гель, например $Al(OH)_3$; при изготовлении оксидных и металлических катализаторов — соли кислоты (нитраты, карбонаты, ацетаты и др.).

2. Выделение катализатора в виде самостоятельной объемной фазы. Из исходного материала удаляют лишние вещества.

3. Изменение состава катализатора при взаимодействии с реагентами и под влиянием условий реакции.

Для приготовления катализаторов в промышленности используют различные способы:

1. осаждение (соосаждение);
2. пропитка;
3. адсорбционное нанесение;
4. ионный обмен;
5. смешение сплавление и др. с последующей сушкой катализатора, прокаливанием, восстановлением и активацией.

Метод пропитки (принудительная адсорбция) заключается в том, что пористый носитель пропитывают раствором легко разлагаемой соли переходного металла с последующей сушкой и прокаливанием. Так получают нанесенные металлические катализаторы. При этом обычно используют в качестве носителей Al_2O_3 , SiO_2 , $C_{акт}$, полимеры и др.; активные металлы Pt, Pd, Ni.

Метод осаждения состоит в осаждении гидроксида переходного металла на суспензию носителя в ходе гидролиза соли. В качестве гидролизующих соединений могут использоваться мочевины и аммиачная вода.

Метод соосаждения, предусматривает одновременное осаждение соединений переходного металла и материала носителя с последующей сушкой и прокаливанием.

Метод ионного обмена заключается в том, что имеющиеся на поверхности алюмосиликатов подвижные протоны обмениваются на другие катионы, например, в цеолитах.

Катализаторы, предназначенные для эксплуатации в кипящем слое, получают главным образом нанесением активных компонентов на прочные носители или сплавлением исходных составляющих. Из осажденных контактных масс для использования в условиях взвешивания наиболее пригодны алюмосиликаты, алюмогели, силикагели, в процессе приготовления которых происходит коагуляция геля в прочные, гладкие сферические гранулы.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-6];

дополнительная: [7-11].

Тема 8. Деграция катализатора

Цели и задачи занятия:

Изучить вопрос дезактивации катализаторов в результате спекания, в результате отравления и блокировки поверхности. Ознакомиться с регенерацией дезактивированных катализаторов.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Вещества, называемые ингибиторы;
2. Типы отравления катализаторов;
3. Факторы, влияющие на отравление катализаторов;
4. Механизмы отравления катализаторов.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Виды регенерации катализаторов и их аппаратное оформление;
2. Промоторы, препятствующие дезактивации катализаторов;
3. Извлечение ценных компонентов из отработанных катализаторов

Методические указания:

Отравление катализатора — это частичная или полная потеря активности под действием небольшого количества веществ, называемых

контактными ядами или ингибиторами. Яды полностью снижают активность катализатора.

Следовательно, молекулы яда при адсорбции их на поверхности катализатора покрывают не всю поверхность катализатора, а лишь активную ее часть, активные центры, тем самым, отравляя действие всего катализатора для химического процесса.

Устойчивость катализатора к действию контактных ядов является важнейшим критерием его применимости в производстве. Нередко из нескольких предложенных катализаторов принимают для эксплуатации менее активные, но более устойчивые к отравлению.

В случае адсорбционного отравления неоднородной поверхности энергия активации может возрастать постепенно. При этом возможно изменение порядка реакции. Адсорбционное отравление однородного катализатора не сопровождается изменением истинной энергии активации, а наблюдаемая активность линейно зависит от концентрации яда на поверхности катализатора.

Отравление может быть обратимым, необратимым, кумулятивным,

Обратимое отравление катализатора. При обратимом отравлении активность катализатора снижается до определенного уровня, соответствующего концентрации ядовитой примеси, а затем, при дальнейшем увеличении времени отравления, остается неизменной. При прекращении подачи отравляющего вещества в реакционную смесь и замене реакционной смеси свежим сырьем, не содержащим яд, происходит быстрое восстановление активности катализатора. Обратимое отравление катализатора ядами происходит при умеренном связывании молекул яда с активными центрами или молекулами катализатора.

Необратимое отравление катализаторов. Необратимое отравление катализаторов происходит при химическом взаимодействии молекул или ионов яда с активными центрами катализатора с образованием прочных неактивных соединений. Ядами металлической платины, используемой в

реакциях гидрирования циклогексена или разложения H_2O_2 , являются ртуть, свинец, висмут, олово. Токсичны для платины Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Co^{2+} , Fe^{2+} .

При необратимом отравлении резко снижается активность катализатора. Вещества, необратимо отравляющие катализатор, нельзя применять при его изготовлении. Особенно приходится опасаться таких типичных ядов (для ряда процессов), как соединения серы, фосфора, мышьяка и др. Катализаторы гидрирования типа Ni, Pt и Pd отравляются сернистыми соединениями.

Кумулятивное отравление. Кумулятивное (накапливающееся) отравление выражается в прогрессирующей дезактивации катализаторов под действием малых количеств ядов, содержащихся в реагентах.

Кумулятивное отравление катализаторов происходит при медленном накоплении отравляющего вещества на катализаторе (на внешней и внутренней поверхности) в ходе проведения соответствующих реакций. Молекулы яда могут накапливаться на катализаторе за счет протекания побочных реакций наряду с целевой реакцией или за счет постепенного извлечения молекул яда из реакционной смеси.

Активность катализатора может уменьшаться не только при истинном отравлении, но и вследствие изменения структурных характеристик, а также при механическом экранировании поверхности катализатора пылью или твердыми веществами, образующимися при катализе (блокировка).

Рекомендуемая литература:

основная: [1-6];

дополнительная: [7-11].

ЛИТЕРАТУРА КО ВСЕМ ТЕМАМ

1. Потехин, В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки [Электронный ресурс] : учебник / В.М. Потехин, В.В. Потехин. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2014. — 896 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/53687>. — Загл. с экрана.

2. Ильин, А.П. Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов [Электронный ресурс] / А.П. Ильин, В.Ю. Прокофьев. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2004. — 316 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4470>. — Загл. с экрана.

3. Адсорбенты и носители катализаторов. Научные основы регулирования пористой структуры: Монография / В.С. Комаров, С.В. Бесараб. — Электрон. дан. — М.: НИЦ ИНФРА-М, 2014. - 203 с. — Режим доступа: <http://znanium.com/bookread2.php?book=448449>. — Загл. с экрана.

4. Ильин, А.П. Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И.П.Кириллова [Электронный ресурс] : монография / А.П. Ильин ; под ред. А.П.Ильина. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2008. — 156 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4474>. — Загл. с экрана.

5. Романовский, Б.В. Основы катализа [Электронный ресурс] : учебное пособие / Б.В. Романовский. — Электрон. дан. — Москва : Издательство "Лаборатория знаний", 2017. — 175 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/94126>. — Загл. с экрана.

6. Ченская, В.В. Теоретические основы технологии неорганических веществ [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.В. Ченская, Т.Г. Черкасова, Е.В. Цалко. — Электрон. дан. — Кемерово : КузГТУ имени Т.Ф. Горбачева, 2010. — 203 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/6646>. — Загл. с экрана.

Дополнительная:

7. Ахметов, Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. Книга 1 [Электронный ресурс] : учебное пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Ахметова, Л.Г. Гайсин, Л.Т. Ахметова ; под ред. Т.Г. Ахметова. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2017. — 688 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/92998>. — Загл. с экрана.

8. Ахметов, Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. Книга 2 [Электронный ресурс] : учебное пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Ахметова, Л.Г. Гайсин, Л.Т. Ахметова ; под ред. Т. Г. Ахметова. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2017. — 536 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/89935>. — Загл. с экрана.

9. Современный катализ и химическая кинетика: Учебное пособие / Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х., - 2-е изд. — Электрон. дан. — Долгопрудный: Интеллект, 2013. - 504 с. — Режим доступа: <http://znanium.com/bookread2.php?book=516597>. — Загл. с экрана.

10. Нестерова, Е.В. Общая химическая технология: Кинетика химических процессов. Химические реакторы [Электронный ресурс] : учебное пособие / Е.В. Нестерова. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : СПбГЛТУ, 2013. — 92 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/45521>. — Загл. с экрана.

11. Пугачев, В.М. Химическая технология [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.М. Пугачев. — Электрон. дан. — Кемерово : КемГУ, 2014. — 108 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/61425>. — Загл. с экрана.