

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 read 'Konf'.

**Руководитель ОПОП ВО
профессор Н.К. Кондрашева**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО
ИЗУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ**

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 «Химия и технология катализаторов и сорбентов» и предназначены для самостоятельного изучения обучающимися.

Грамотный специалист для успешной работы в данной области должен обладать представлениями об основах подбора, методах и технологиях производства сорбентов и катализаторов, используемых в современных процессах нефтепереработки и нефтехимии.

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

**СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО
ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ
«ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ»**

Тема 1. Вводный раздел

Цели и задачи занятия:

Обозначить цели и задачи курса, и связь с другими дисциплинами. Гомогенные и гетерогенные системы. Изучить равновесие в технологических процессах. Ознакомиться с понятием скорость реакционного процесса и изучить способы ее увеличения.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Основные факторы, влияющие на равновесие в технологических процессах;
2. Принцип Ле-Шателье;
3. Константы скорости химической реакции;
4. Порядок химической реакции.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Гомогенные системы в нефтеперерабатывающей промышленности;
2. Гетерогенные системы в нефтеперерабатывающей промышленности;
3. Катализ в химической промышленности;
4. Экология и катализ.

Методические указания:

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.

Равновесие в химико-технологических процессах.

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.

Молекулярность – это минимальное число частиц, необходимых для реализации реакции (основная характеристика элементарных реакций). Если в элементарном акте участвует одна частица, то молекулярность равна

единице и такую элементарную стадию называют мономолекулярной. Если в элементарном акте участвует две частицы, то молекулярность равна двум и такую элементарную стадию называют бимолекулярной, если участвуют три частицы, то молекулярность равна трем, и реакция называется тримолекулярной.

В ходе химического превращения достигается некоторое промежуточное состояние, называемое переходным состоянием или активированным комплексом.

Энергия активации прямого или обратного процесса - превышение средней энергии активированного комплекса над средней энергией исходных веществ или продуктов реакции при данной температуре.

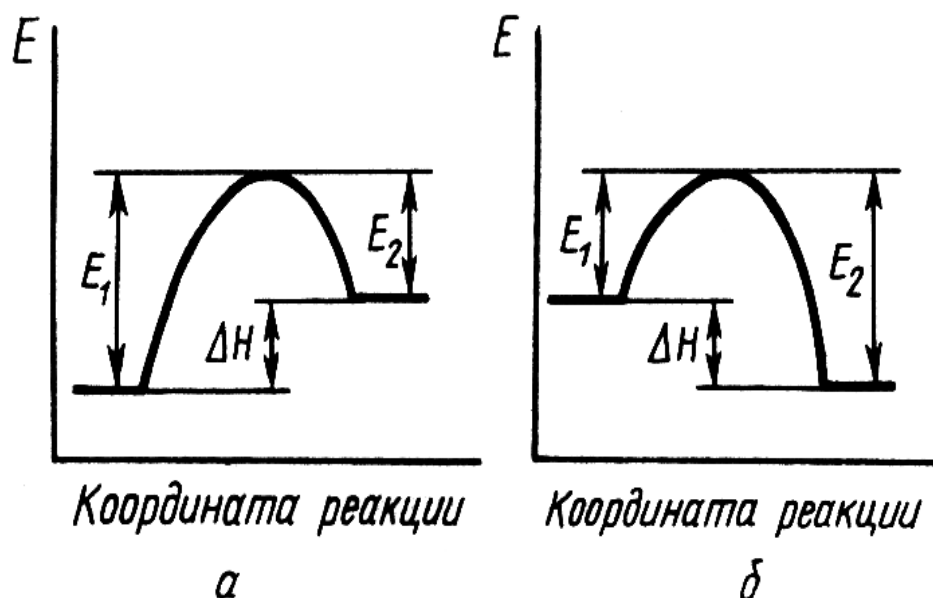


Рис.1. Схематическое изображение элементарной стадии химической реакции
 а) – эндотермическая реакция; б) – экзотермическая реакция.

На рисунке 1: E_1 – энергия активации прямой реакции; E_2 - энергия активации обратной реакции; ΔH – тепловой эффект химической реакции, равный разности между средней энергией продуктов реакции и средней энергией исходных веществ. ΔH – тепловой эффект химической реакции, равный разности между средней энергией исходных веществ.

Скорость химической реакции – это число элементарных актов химического взаимодействия, совершающихся за единицу времени в единице реакционного пространства.

Скорость химической реакции (v) – это изменение количества вещества (исходного или продукта) в единицу времени t в единице реакционного пространства, рассчитанного на единицу его стехиометрического коэффициента ν_i по уравнению (1).

$$v = \frac{1}{\nu_i} r_i = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{Rdt} \quad (1)$$

где R – величина реакционного пространства, n_i – изменение количества молей i -го.

Скорость реакционного процесса.

Скорость технологического процесса по целевому продукту – результирующая скоростей прямой, обратной и побочных реакций, а также турбулентной и молекулярной диффузии исходных веществ в зону реакции и продуктов из этой зоны. Скорость производственного процесса определяет производительность соответствующих аппаратов или размеры и число их.

Скорость процесса рассчитывают по степени превращения исходного вещества, по выходу продукта за определенный промежуток времени или через константу скорости процесса.

Степень превращения определяют по основному исходному веществу. Основным исходным веществом называется вещество, по которому ведется расчет. Это, как правило, наиболее дорогое из веществ, присутствующих в исходной смеси.

Увеличение движущей силы процесса может быть достигнуто: а) возрастанием концентраций взаимодействующих компонентов в исходных материалах (сырье); б) повышением давления; в) регулированием температуры процесса; г) отводом продуктов реакции из реакционного объема с целью сдвига равновесия в сторону продукта.

Увеличение концентрации взаимодействующих компонентов в исходном сырье повышает концентрацию и пропорционально увеличивает скорость процесса. Способ увеличения концентрации взаимодействующих компонентов в исходном сырье зависит от агрегатного состояния материала. Увеличение содержания полезного составляющего в твердом сырье называется обогащением, а в жидком и газообразном — концентрированием.

Повышение давления влияет на скорость процесса (скорость достижения равновесного состояния обратимых процессов) и состояние равновесия. Давление сильно влияет на скорость процессов, идущих в газовой фазе или же при взаимодействии газов с жидкостями и твердыми телами. В гомогенных процессах, протекающих в газовой фазе или в гетерогенных с участием газообразных компонентов, повышение давления уменьшает объем газовой фазы и соответственно увеличивает концентрации взаимодействующих веществ. Таким образом, повышение давления равносильно росту концентрации реагентов. Влияние давления определяется кинетическими уравнениями.

Регулирование температуры процесса как средство повышения движущей силы применяется главным образом в сорбционных и десорбционных процессах. Понижая температуру жидкой фазы, уменьшают парциальное давление паров газового (парового) компонента над ней, и соответственно увеличивают движущую силу и общую скорость процесса.

Отвод продуктов реакции из реакционной зоны увеличивает суммарную скорость обратимой реакции за счет уменьшения или увеличивает движущую силу гетерогенного процессов.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-8];

дополнительная: [9-14].

Тема 2 Катализ. Основные положения и определения 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. Определение катализа;
2. Классификация катализа в зависимости от фазового состояния;
3. Механизм гомогенного катализа;
4. Механизм гетерогенного катализа;
5. Ферментативный катализ.

Тезисы докладов, сообщений, эссе:

1. Комплексы металлов в катализе;
2. Роль радикалов в катализе;

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).

Группа реагирующих атомов в молекуле, между которыми осуществляется перераспределение связей и которые соприкасаются с атомами катализатора, называется индексной группой. Согласно мультиплетной теории наиболее простыми и часто встречающимися

являются реакции дублетного типа, осуществляемые двумя атомами поверхности катализатора:

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.

Мультиплетная теория считает, что в стадии образования мультиплетного комплекса реагирующие связи ослабляются и деформируются; только в предельном случае может наступить их полный разрыв на хемосорбированные атомы (или радикалы). В то же время образование новых связей начинается в мультиплетном активном комплексе еще до полного разрыва исходных связей. Оба фактора способствуют снижению энергетического барьера реакции.

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.

При ориентированной адсорбции части молекул, соприкасающиеся с решеткой адсорбента, могут находиться в кристаллографическом соответствии с последним. Активными центрами для катализа являются центры роста и кристаллические зародыши. С учетом структуры поверхности в мультиплетной теории вводится представление о возможности образования различных поверхностных соединений, различающихся энергетическими

характеристиками и строением. Связь реагирующей молекулы с одним атомом поверхности приводит только к адсорбции. Молекула недостаточно активирована для участия в реакции. Образование двухцентровых связей наиболее оптимально для последующего осуществления каталитической реакции.

Теория активных ансамблей Кобозева.

Теория активных ансамблей была сформулирована Н. И. Кобозевым в 1938 г. В ней впервые был поставлен вопрос о том, что состав и свойства активных центров металлических катализаторов можно установить не только рассмотрением элементов структуры кристалла, но и изучением каталитической активности отдельных атомов или их группировок, нанесенных на поверхность каталитически инертного носителя и не входящих в кристаллическую решетку.

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. При постепенном увеличении концентрации активной фазы на поверхности носителя растет вероятность образования многоатомных ансамблей и уменьшается число областей миграций, содержащих один атом. Поэтому для реакций, осуществляющихся на единичном ансамбле, удельная активность катализаторов максимальна при наименьших степенях заполнения и резко падает с увеличением степени заполнения.

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.

Исходя из немногих известных в то время экспериментальных данных, Тейлор предложил теорию активных центров, смысл которой состоит в том, что на поверхности катализатора заданного химического состава вследствие ее физической (структурной) неоднородности, связанной с наличием дефектов поверхности, выступов, ребер и т. п., каталитические свойства разных центров адсорбции могут сильно отличаться. В предельном случае активность может проявлять только небольшая часть из общего числа центров адсорбции на поверхности катализатора.

Электронная теория катализа на полупроводниках Ф.Ф. Волькенштейна

Основные положения теории:

- катализатор – ионный кристалл, часть электронов которого переходит при температуре выше 0 К 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: [1-8];

дополнительная: [9-14].

Тема 3. Теоретические основы процессов адсорбции

Цели и задачи занятия:

Ознакомиться с понятием адсорбционное равновесие. Вывести теоретические уравнения адсорбции. Рассмотреть особенности мономолекулярной адсорбции и уравнения Ленгмюра. Ознакомиться с понятием полимолекулярная адсорбция. Ознакомиться с определением удельной поверхности пористых тел.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Изотерма адсорбции Ленгмюра;
2. Уравнение БЭТ;

3. Классификация изотерм адсорбции;

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Природные и синтетические цеолиты;
2. Промышленное получение цеолитсодержащих катализаторов;
3. Влияние условий получения катализаторов на их удельную поверхность.

Методические указания:

Адсорбционное равновесие.

Адсорбция – процесс поглощения одного вещества поверхностью другого вследствие нескомпенсированности силовых полей частиц в поверхностном слое (на границе раздела фаз).

Вещества, частицы которого поглощаются (газ, жидкость, растворенный компонент), называют адсорбатом, а поглотитель – адсорбентом.

Взаимодействия между частицами адсорбата и адсорбента могут иметь различный характер. В зависимости от природы этого взаимодействия различают адсорбцию физическую и химическую (хемосорбцию).

При физической адсорбции частицы адсорбата и адсорбента связываются относительно непрочными межмолекулярными силами взаимодействия (силами Ван-дер-ваальса). Примером физической адсорбции является адсорбция газов или растворенных веществ активированным углем.

При хемосорбции частицы адсорбата и адсорбента связаны более прочными силами сцепления за счет возникающего химического взаимодействия, приводящего к образованию нового вещества. Примером хемосорбции может служить адсорбция кислорода металлами. Процесс отрыва частиц адсорбата от поверхности адсорбента, т.е. явление, обратное адсорбции, называют десорбцией. Если в системе «адсорбат - адсорбент» при заданных условиях скорость адсорбции равна скорости десорбции, состояние системы называют адсорбционным равновесием. Хемосорбция протекает необратимо.

Теоретические уравнения адсорбции.

Количественно адсорбцию выражают в молях адсорбата на единицу площади поверхности адсорбента (моль/м²) или в молях адсорбата на единицу массы адсорбента (моль/г).

Величина адсорбции зависит от природы адсорбента и адсорбата, температуры и концентрации (или давления) адсорбата. Кривую зависимости величины адсорбции от равновесных концентраций c или давлений p адсорбата при постоянной температуре T называют изотермой адсорбции: $\Gamma=f(c)$ или $\Gamma=f(p)$ при $T=\text{const}$.

Зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбента ($T=\text{const}$) выражается уравнением Лэнгмюра (при условии, что поверхность адсорбента однородна).

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (2)$$

где

Γ - величина адсорбции;

Γ_{\max} – максимальная величина адсорбции, обусловленная поверхностью адсорбента;

K – константа адсорбционного равновесия;

c – равновесная концентрация адсорбента

Любые гетерогенные процессы, например, разложение или образование химического соединения, растворение твердых тел, газов или жидкостей, испарение, возгонка и т.п., а также многие другие процессы проходят в присутствии поверхностей раздела фаз (твердое тело - газ, твердое тело - жидкость, газ – жидкость). Состояние вещества у поверхности раздела соприкасающихся фаз отличается от его состояния внутри этих фаз вследствие различия молекулярных взаимодействий в разных фазах. Это различие вызывает особые поверхностные явления на границе раздела фаз.

Представим себе поверхность твердого тела на границе с газом. Внутри твердого тела частицы (атомы, ионы или молекулы), образующие его

решетку, правильно чередуются в соответствии с кристаллической структурой, причем их взаимодействия уравновешены. Состояние же частицы, находящейся на поверхности, иное - взаимодействия таких частиц не уравновешены, и поэтому поверхность твердого тела притягивает молекулы вещества из соседней газовой фазы. В результате концентрация этого вещества на поверхности становится больше, чем в объеме газа, газ адсорбируется поверхностью твердого тела.

Таким образом, адсорбция представляет собой концентрирование вещества на поверхности раздела фаз. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция – адсорбент, а поглощаемое из объемной фазы вещество - адсорбат.

Адсорбент поглощает из объемной фазы тем больше вещества, чем больше развита его поверхность. Поверхность, приходящаяся на 1 г адсорбента, называют удельной поверхностью. Величина удельной поверхности у различных адсорбентов может быть весьма различной. Непористые тела имеют удельную поверхность от нескольких м²/г до сотен м²/г. Большое увеличение поверхности связано обычно с наличием в твердом теле узких пор. Примерами таких высокодисперсных пористых тел с удельной поверхностью до нескольких тысяч м²/г являются активированный уголь и силикагель.

Количественно адсорбция может быть выражена с помощью нескольких величин:

- величиною a , представляющей собой количество адсорбата, находящегося в объеме адсорбционного слоя, отвечающего единице массы адсорбента (моль/г).
- величиною Γ , представляющей собой избыток числа молей адсорбата в объеме поверхностного слоя площадью 1 см² по сравнению с числом его молей в том же объеме, если бы у межфазной границы не происходило изменение концентрации адсорбата ($\Gamma > 0$ - адсорбция, $\Gamma < 0$ – десорбция).

Различают физическую и химическую адсорбцию. В первом случае адсорбционные силы имеют ту же природу, что и межмолекулярные силы. Физическая адсорбция всегда обратима. При химической адсорбции адсорбционные силы имеют химическую природу. Хемосорбция обычно необратима. При химической адсорбции молекулы адсорбата, связанные с адсорбентом прочными химическими связями, не могут перемещаться по поверхности адсорбента. Это случай локализованной адсорбции. В отличие от этого при физической адсорбции могут иметь место как нелокализованная адсорбция, когда молекулы адсорбата способны передвигаться по поверхности адсорбента, так и локализованная. Локализованная физическая адсорбция объясняется тем, что поверхность адсорбента состоит из различных атомов, ионов или молекул, по-разному взаимодействующих с молекулами адсорбата. Т.е., для перемещения по поверхности молекулам адсорбата необходимо преодолевать различные потенциальные барьеры, что не всегда возможно.

Физическая адсорбция протекает самопроизвольно с выделением энергии. Адсорбат стремится занять всю поверхность адсорбента, но этому препятствует процесс, противоположный адсорбции - десорбция, вызванный стремлением к равномерному распределению вещества. Для каждой концентрации адсорбата в окружающей среде существует состояние адсорбционного равновесия, аналогичное равновесию между испарением и конденсацией. Адсорбционное равновесие — это динамическое равновесие, которое наступает тогда, когда скорость процесса адсорбции равна скорости обратного процесса десорбции. Чем выше концентрация адсорбата, тем больше адсорбция. Чем выше температура, тем меньше физическая адсорбция. Для каждой температуры существует свое адсорбционное равновесие.

Полимолекулярная адсорбция. Опыт показывает, что наряду с изотермами адсорбции, которые описываются уравнением Ленгмюра и о которых мы говорили, часто встречаются изотермы, не имеющие участка,

параллельного оси давлений и отвечающего насыщению поверхности адсорбента молекулами адсорбата. Такая изотерма - показана на рис 2. Это связано с явлением, при котором на активных центрах поверхности адсорбента образуются несколько слоев молекул или ионов адсорбата - полимолекулярная адсорбция.

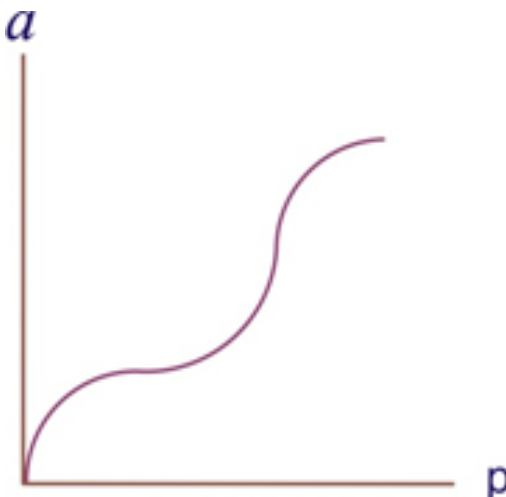


Рисунок 1 – Полимолекулярная адсорбция

Определение удельной поверхности пористых тел.

Визуальные методы определения удельной поверхности основаны на ее вычислении по гистограмме распределения размера частиц порошкообразных материалов, измеренных с помощью микроскопа. Этот метод очень трудоемок, у него низкая точность в случае исследования пористых или шероховатых частиц, а также частиц со сложной топологией.

Определение удельной поверхности по скорости растворения. Метод основан на сравнении скоростей растворения двух образцов твердого тела одинаковой химической природы. Предполагается, что скорость растворения прямо пропорциональна величине поверхности частиц, если все условия растворения одинаковы. Метод применим лишь к непористым частицам; если в исследуемом образце есть поры, то скорость растворения зависит также и от скорости диффузии растворителя и растворенного вещества в порах. Кроме того, скорость растворения должна зависеть от формы частиц, т.к. прочность связи частиц может зависеть от топологии поверхности.

В большинстве случаев величина площади поверхности твердых тел необходима для анализа процессов, происходящих на этой поверхности с участием молекул или атомов (адсорбция, катализ, гидратация, горение и т.д.). В этом случае молекулы должны быть инструментом, наилучшим способом, подходящим для ее измерения. Если измерять величину поверхности с помощью молекул или атомов, нужно уложить их на этой поверхности в один слой и подсчитать потом затраченное количество. Явление адсорбции может играть роль такого «укладчика».

Рекомендуемая литература:

основная: [1-8];

дополнительная: [9-14].

Тема 4. Основные виды пористых адсорбентов

Цели и задачи занятия:

Ознакомиться со свойствами синтетических адсорбентов. Рассмотреть практические методы получения: активных углей, силикагелей, цеолитов и активного оксида алюминия. Изучить основные природные и синтетические цеолиты. Рассмотреть процессы промышленного производства цеолитов и их роль в катализаторах нефтепереработки.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Недостатки синтетических адсорбентов;
2. Классификация систем пор: микропоры, мезопоры, макропоры;
3. Происхождение цеолитов;
4. Установки на нефтеперерабатывающих предприятиях, использующие цеолитные сорбенты.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Применение различных видов сорбентов в нефтехимической промышленности;
2. Применение сорбентов в металлургической промышленности;
3. Применение сорбентов в химической промышленности.

Методические указания:

Синтетические адсорбенты – реагенты, получаемые из сырья нефтехимической промышленности. Это может быть рулонный материал из полипропиленовых волокон, губчатый или гранулированный полиуретан, формованный полиэтилен или другие пластиковые материалы.

Активные угли — пористые углеродные тела (зерненные, порошко-образные и гранулированные), развивающие при контакте с газообразной или жидкой фазами значительную площадь поверхности, для протекания сорбционных явлений.

По своим структурным характеристикам активные угли относятся к группе микрокристаллических разновидностей углерода — это графитовые кристаллиты, состоящие из плоскостей протяженностью 2—3 нм, которые в свою очередь образованы гексагональными кольцами. Неоднородная масса, состоящая из кристаллитов графита и аморфного углерода, определяет своеобразную пористую структуру активных углей. Пористая структура активных углей характеризуется наличием развитой системы пор, которые классифицируют по размерам на микропоры, мезопоры и макропоры.

Силикагель — это высушенный гель кремниевой кислоты, представляющий собой серые, белые или бесцветные, прозрачные или матовые гранулы неправильной, сферической или овальной формы. Является твердым гидрофильным сорбентом.

Гранулы материала имеют пористую структуру и сильно развитую внутреннюю поверхность, благодаря чему обладают способностью сорбировать воду и другие жидкости, а также пары органических веществ (бензина, толуола, ацетона, бензола, эфира и др.) и газы из жидких и газовых сред.

Способы получения силикагеля:

- при подкислении водных растворов силикатов щелочных металлов с последующей промывкой от соли щелочного металла и высушиванием образовавшегося геля;

- обезвоживанием концентрированных золь коллоидного кремнезёма:
- гидролизом соединений кремния, например, тетраоксида кремния или разложением сложных эфиров ортокремниевой кислоты.

Цеолиты — большая группа близких по составу и свойствам минералов, водные алюмосиликаты кальция и натрия из подкласса каркасных силикатов, со стеклянным или перламутровым блеском, известных своей способностью отдавать и вновь поглощать воду в зависимости от температуры и влажности.

Промышленный синтез цеолитов осуществляется при относительно невысоких температурах (до 200 °С) и давлении насыщенных паров воды в щелочной среде (рН 14) из высокореакционного материала. Изменение свойств природных цеолитов производится путем их обработки различными кислотами, щелочами и солями. Так, кислотная обработка клиноптилолита может привести к его деалюминированию без разрушения каркаса, сопровождающемуся расширением входных окон, благодаря чему повышается адсорбция к парам воды и бензола.

Активный оксид алюминия – твердое гранулированное вещество белого или кремового цвета без запаха с пористой структурой и гладкой поверхностью. Не растворяется в воде и проявляет стойкость к капельной влаге. Инертен по отношению к большинству газообразных и жидких веществ.

Обладает механической прочностью, высокой износостойкостью, значительной удельной поверхностью, превосходными адсорбирующими и электроизоляционными свойствами. Устойчив к воздействию высоких температур и развитию коррозии. Имеет низкую плотность.

Применяется как осушитель природного газа, водорода, сжатого воздуха, гексана, циклогексана, азота и других газообразных веществ, так как обеспечивает глубокую степень осушки до точки росы (-60° С) и ниже.

Оксид алюминия получают термической активацией формованных частиц технической гидроокиси алюминия. На поверхности формованных

гранул окиси алюминия в результате недостаточной механической прочности этого адсорбента появляется пылевой слой. Чтобы предупредить вынос маслом мельчайших твердых частиц при перколяционном фильтровании, окись алюминия предварительно промывают маслом непосредственно в адсорбере и затем масло пропускают через фильтр-пресс, на фильтрующей перегородке которого задерживаются пылевидные частицы адсорбента.

Роль цеолитов в нефтепереработке.

Активным компонентом катализатора крекинга является цеолит. На сегодняшний день известен целый ряд цеолитов как природных, так и синтетических, но лишь некоторые из них находят применение в качестве компонентов катализаторов. В частности, для производства катализаторов наиболее часто используют цеолиты типа X, Y и ZSM-5. В качестве матрицы катализатора обычно используют оксид алюминия и аморфные алюмосиликаты. Активная матрица вносит свой вклад в общую производительность катализатора, поскольку поры цеолита могут иметь недостаточный размер для крекирования крупных молекул тяжелых углеводородов с температурой кипения выше 480 °С.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-8];

дополнительная: [9-14].

Тема 5. Роль оксида алюминия как промышленного носителя катализаторов

Цели и задачи занятия:

Ознакомиться с промышленным производством гидроксидов и оксидов алюминия и их применением. Рассмотреть фазовые равновесия гидроксидов алюминия, структурную классификацию оксидов алюминия, фазовые трансформации гидроксидов алюминия под действием температуры. Ознакомиться с разложением тригидроксидов и моногидроксидов.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Реакция гидролиза алкоксидных соединений алюминия;

2. Стадии термохимической активации тригидрата алюминия;
3. Метод дериватографии;
4. Основные физико-химические свойства носителей катализаторов.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Оксиды гидроксиды алюминия в катализе;
2. Современные промышленные методы получения гидроксида алюминия;
3. Современные промышленные методы получения оксида алюминия.

Методические указания:

Основным современным способом производства алюминия является электролитический способ, состоящий из двух стадий. Первая — это получение глинозема (Al_2O_3) из рудного сырья и вторая — получение жидкого алюминия из глинозема путем электролиза. Руды алюминия. Вследствие высокой химической активности алюминий встречается в природе только в связанном виде: корунд Al_2O_3 , гиббсит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, бемит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, кианит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, нефелин $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и другие. Основными используемыми в настоящее время алюминиевыми рудами являются бокситы, а также нефелины и алуниты. Бокситы, используемые для производства алюминия. Алюминий в бокситах находится главным образом в виде гидроксидов алюминия (гиббсита, бемита и др.), корунда и каолинита. Химический состав бокситов довольно сложен. Они часто содержат более 40 химических элементов. Содержание глинозема в них составляет 35—60%, кремнезема 2-20%, оксида Fe_2O_3 2-40%, окиси титана 0,01-10%. Важной характеристикой бокситов является отношение содержаний в них Al_2O_3 к SiO_2 по массе — так называемый кремневый модуль. Кремневый модуль бокситов, поступающих для получения глинозема, должен быть не ниже 2,6. Для бокситов среднего качества этот модуль составляет 5—7 при 46-48 %тном содержании Al_2O_3 , а модуль высококачественных — около 10 при 50 %-ном содержании Al_2O_3 . Бокситы с более высоким содержанием Al_2O_3 (52%) и модулем (10-12) идут

для производства электрокорунда. Нефелины служащие сырьем для производства алюминия входят в состав нефелиновых сиенитов и уртитов. Большое месторождение уртитов находится на Кольском полуострове. Основные компоненты уррита — нефелин и апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$. Их подвергают флотационному обогащению с выделением нефелинового и апатитового концентратов. Апатитовый концентрат идет для приготовления фосфорных удобрений, а нефелиновый - для получения глинозема. Нефелиновый концентрат содержит, %: 20-30 Al_2O_3 , 42-44 SiO_2 , 13-14 Na_2O , 6-7 K_2O , 3-4 Fe_2O_3 и 2-3 CaO . Алуныты представляют собой основной сульфат алюминия и калия (или натрия) $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$. Содержание Al_2O_3 в них невысокое (20-22%), но в них находятся другие ценные составляющие: серный ангидрид SO_3 (~20%) и щелочь $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O}$ (4-5 %). Таким образом, они, так же, как и нефелины, представляют собой комплексное сырье. Другие сырые материалы служащие сырьем для производства алюминия. При производстве глинозема применяют щелочь NaOH , иногда известняк CaCO_3 , при электролизе глинозема криолит Na_3AlF_6 ($3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$) и немного фтористого алюминия AlF_3 , а также CaF_2 и MgF_2 .

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.

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.

Способы формования.

Формование на диске представляет собой агломерацию в форме шариков после увлажнения порошка. Эту операцию проводят с использованием гранулятора, который вращается вокруг наклонной оси. Качество грануляции, а также свойства полученных гранул оксида алюминия зависят от большого числа факторов: физико-химических характеристик порошка глинозема, подвергаемого агломерации, скорости подачи порошка, зерен, воды, типа и количества связующего, скорости вращения и угла наклона гранулятора, расположения устройств подачи порошка и воды.

Метод дискового гранулирования предпочтителен для агломерации оксида алюминия, полученного быстрым прокаливанием. В самом деле, высокая скорость регидрации и кристаллизации этого оксида обеспечивает немедленное, непосредственно в момент грануляции, образование, как в случае цемента, очень дисперсного гидрата оксида алюминия. Получающиеся гранулы обладают значительной прочностью, которая на последующей стадии еще увеличивается.

Экструзию 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. Некоторые параметры, например, отношение глинозем: вода, количество пептизирующего агента, время перемешивания и тип смесителя для получения требуемых характеристик должны иметь некоторые оптимальные значения.

Принцип производства гранулированного глинозема с использованием метода 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.

Пористая структура катализатора характеризуется главным образом радиусом пор, их объемом и площадью поверхности. Согласно строению и физико-химическим свойствам пористые тела принято делить на два основных класса: губчатые и корпускулярные (ксерогели). Твердые тела губчатой структуры пронизаны конусными, цилиндрическими и бутылкообразными порами.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-8];

дополнительная: [9-14].

Тема 6. Технология производства катализаторов.

Цели и задачи занятия:

Ознакомление со способом соосаждения (таблетирование), адсорбцией из избытка раствора, смешения активных компонентов в системе твердое: жидкость. Изучение метода пропитки готовых носителей на полную влагоемкость. Установление способов регулирования свойств катализатора

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Схема процесса соосаждения;
2. Условия процессов получения катализаторов (температура, давление, время);
3. Основные свойства катализаторов.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Катализаторы получаемые методом соосаждения;
2. Катализаторы получаемые методом экструзии;
3. Катализаторы полученные методом распылительной сушки.

Методические указания:

Соосаждение - метод получения катализаторов и носителей из растворов получают (около 80%, оксидножелезные катализаторы конверсии CO, Al₂O₃. Осадок – гидроксид железа в смеси с гидроксидами промоторов - хрома). Процесс: растворение соли – осаждение (в виде гидроксидов) – фильтрация – промывка осадка – формовка катализатора - сушка гранул - прокалка катализатора. Одна из важнейших стадий – прокалка. При прокаливании, вследствие термической диссоциации получается собственно активное вещество катализатора. Условия прокаливании (температура, время, среда, скорость подъема температуры) в значительной степени определяют средний размер пор и размер поверхности катализатора. Смешанные контактные массы отличаются от промотированных тем, что добавки к основному компоненту вводятся в соизмеримых количествах и являются каталитически активными в отношении данной реакции.

Пропитка зернистого носителя в общем случае состоит из следующих стадий:

- 1) эвакуация газа;
- 2) обработка носителя раствором;
- 3) удаление избытка раствора;
- 4) сушка и прокаливание.

Пропитка может быть однократной и многократной. После пропитки обязательно проводят термообработку. Механическое смешение. У катализаторов этого типа на одной из начальных стадий производства компоненты смешиваются друг с другом.

При мокром способе смешивают суспензию одних компонентов с раствором других, далее осадок отжимают от раствора, сушат и формируют. Такое смешение позволяет получить достаточно однородную контактную массу, однако реализация его в промышленных условиях представляет известные трудности. Смешение сухих компонентов производят с одновременным увлажнением образовавшейся смеси, что необходимо для получения при формовке прочных гранул.

Тема 7. Дегградация катализатора

Цели и задачи занятия:

Ознакомиться с понятиями: отравление катализатора, истинное отравление катализатора, селективное отравление катализатора. Изучить вопрос дезактивации катализатора в результате блокировки и спекания.

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. Регенерация катализатора в каталитическом крекинге нефтяного сырья;

2. Регенерация катализатора в нефтеперерабатывающей промышленности;

3. Промоторы в структуре 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+} , Ti^{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: [1-8];

дополнительная: [9-14].

ЛИТЕРАТУРА КО ВСЕМ ТЕМАМ

Основная:

1. 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.

2. Улитин, М.В. Поверхностные явления. Адсорбция [Электронный ресурс] : учебное пособие / М.В. Улитин, Д.В. Филиппов, А.А. Федоров. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2014. — 206 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/96114>. — Загл. с экрана.

3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. Лыгина, Т.З. Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов [Электронный ресурс] : монография / Т.З. Лыгина, О.А. Михайлова, А.И. Хацринов, Т.П. Конюхова. — Электрон. дан. — Казань : КНИТУ, 2009. — 120 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/13339>. — Загл. с экрана.

7. 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.

8. 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:

9. 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.

10. 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.

11. Ягодовский, В.Д. Адсорбция [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.Д. Ягодовский. — Электрон. дан. — Москва : Издательство "Лаборатория знаний", 2015. — 219 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/66353>. — Загл. с экрана.

12. 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.

13. 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.

14. 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.